

# 目 录

<b>第一章 感耦等离子体的物理特性</b> .....	1
一、等离子体的形成和概念 .....	1
二、趋肤效应与感耦等离子体的环状结构 .....	3
三、感应耦合高频等离子体的光学结构 .....	4
四、电感耦合高频等离子体的温度及测量方法 .....	4
五、影响等离子体温度的因素 .....	17
六、电子密度 .....	27
七、激发机理 .....	29
<b>第二章 高频感耦等离子体所用的发生器</b> .....	32
一、振荡和基本振荡电路 .....	32
二、自激振荡的条件及频率理论 .....	36
三、高频振荡器 .....	39
四、振荡器的工作效率 .....	43
五、振荡器负载的匹配 .....	45
六、等离子体发生器 .....	47
七、几种感应耦合等离子体发生器 .....	51
八、高频的防护及接地 .....	54
九、发生器的调整 .....	55
<b>第三章 炬管与气流</b> .....	60
一、三管同轴式炬管 .....	60
二、装配式炬管 .....	64
三、小型炬管与水冷炬管 .....	65
四、非氩等离子体 .....	67
<b>第四章 进样系统</b> .....	69
一、雾化器 .....	69

二、雾化效率 .....	74
三、不去溶进样系统 .....	76
四、去溶进样系统 .....	77
五、粉末试样直接引入法 .....	79
六、其他进样方法 .....	80
<b>第五章 感耦等离子光源中的干扰问题 .....</b>	<b>83</b>
一、物理因素的干扰 .....	83
二、光谱干扰 .....	85
三、化学干扰 .....	86
四、电离干扰 .....	87
五、去溶干扰 .....	90
<b>第六章 感耦等离子光源发射光谱分析的应用 .....</b>	<b>92</b>
一、概述 .....	92
二、关于感耦等离子体发射光谱分析的检测限 .....	95
三、精密度和准确度 .....	102
四、实际应用举例 .....	103
五、关于样品的处理问题 .....	109
<b>附 录</b>	
1. 各种感耦等离子体光源光量计性能与规格简介 .....	112
2. 元素在感耦等离子体中发射的常用谱线 .....	116
3. 用于测温的 FeI 发射线的数据 .....	143
4. 用于测温的 ArI 辐射线数据 .....	144
5. 有关 FeI 谱线原子跃迁几率的资料 .....	145
6. 两线法的线对、高能级激发电位的能量差以及 根据许多文章的 Ag 值计算出来的 $\log(Ag)_2$ $\lambda_1/(Ag)_1\lambda_2$ .....	145
7. 用于测温的铁谱线能级以及 Ag 值与波长的对 数比值表 .....	146
<b>参考文献 .....</b>	<b>147</b>

# 第一章 感耦等离子体的物理特性

## 一、等离子体的形成和概念

等离子态系指物质处于高度电离的一种特殊状态，又称为物质的第四态。它是由电子、离子、原子、分子组成的混合体。在等离子体内，带正电和带负电的粒子数目几乎相等。从宏观上看，其空间电荷为零。整体呈电中性。本书主要介绍的电感耦合高频等离子体属于低温等离子的一种。

产生电感耦合高频等离子矩的设备是由一个石英管和环绕着它的通水冷却的几匝铜管线圈所组成。铜管线圈与高频发生器相接。从高频发生器输出的高频电流在线圈中流动。线圈的轴线方向上便产生一个强烈振荡的磁场。此时因管矩中的氩呈中性不形成放电。倘若用高频火花发生器（Tesla线圈）触发，则氩气发生部分电离，（或用碳棒插入石英管内，因为碳棒是导体，它在交变磁场中由于焦耳热效应而放出热电子，从而亦能引起氩气电离），电离后的氩气可看作为变压器的只有一匝闭路的次级线圈，工作线圈则相当于变压器初级线圈。于是工作线圈与氩气之间产生了耦合，氩气得以充分离解，便形成了火焰。同时，在导电的气体内部感应产生一股在垂直于管轴方向上流动的涡流，这股高频感应电流中的带电粒子在运动过程中引起了更多的原子电离，一直达到平衡状态为止。这个状态就是等离子态。此时气体由于焦耳热效应而被加热到9000 K—10000 K。

我们可以将电感耦合高频等离子体看作流体模型。在本书所研究的对象中作为流体的是气体。可用流体力学的方法来处理。

当冷却气体（氩气或氮气）沿着切向导入管子时，根据流体

力学理论，在等离子体的中心部分形成一个低压区，很象划船时桨端拨动水形成漩涡，于是产生了向轴的流体压力并在轴上形成了一个向下的速度—反向速度。该速度的大小与冷却气体的流速及管子的管径有关。

另一方面，等离子体的形成又是电磁相互作用的结果。因此可以用电动力学的理论加以描述。在感耦等离子体中存在的轴向高频交变磁场由感应线圈高频电流及等离子体本身的感应电流两部分组成。在该磁场中，等离子体的质点受到罗伦兹力的作用：

$$\vec{F} = \vec{j} \times \vec{B} \quad (1-1)$$

式中三个物理量均为矢量，具有方向性。其中  $\vec{j}$  是等离子体中  $M$  点的电流密度， $\vec{B}$  是该点的磁感应强度， $\vec{F}$  为  $M$  点单位面积上所受到的罗伦兹力，其方向从等离子表面指向轴心（见图1—1）。这就形成所谓“磁箍缩”（MHD pinch）。Chase<sup>[1]</sup>用高速摄影证实了等离子体中涡流的存在，测出了由磁压所引起的轴向速度。它的大小与线圈耦合所得的功率呈线性关系。见图（1—2）。从图（1—2）可得：当功率在2—10千瓦范围内变化时，轴向速度的变化为2—8米/秒。

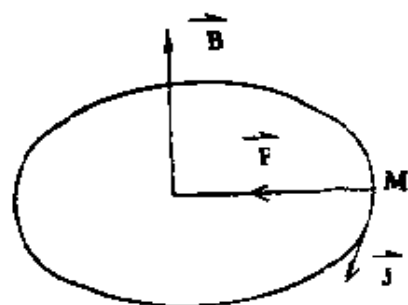


图 1—1 ICP在磁场中受力作用的示意图

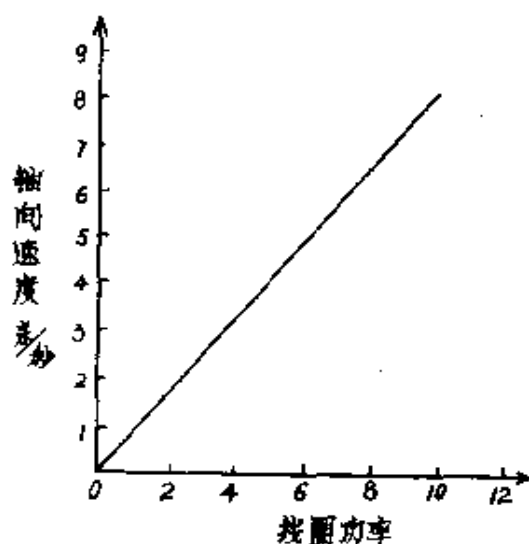


图 1—2 气体的轴向速度与线圈功率的关系（功率单位 KW）

气体在等离子体中受热膨胀，在膨胀的过程中会引起扩向两

头的轴向速度。Kirkbright<sup>[2]</sup>计算了热膨胀引起的轴向速度约为4.4米/秒。

## 二、趋肤效应与感耦等离子体的环状结构

在这里将引入“趋肤深度”这一术语，当高频电流传导时，导体边缘的电阻比导体中心的要小，因而表面传输的高频电流密度最大。若将导体表面传输的电流定为1，则所谓趋肤深度是指这样的深度即在该处所感应的电流密度为导体表面最大值的 $\frac{1}{e}$ （ $e$ 为自然对数的底）。从表面到 $\frac{1}{e}$ 处这一薄层所感应的高频电流占整体的63.2%，它所吸收的功率占总体积的86.5%，这种高频电流流经导体时有趋向于集中在导体外表层的现象，称为“趋肤效应”。趋肤深度可用下式表示：

$$S(\text{厘米}) = \frac{5030}{\sqrt{\mu \sigma f}} \quad (1-2)$$

式中 $S$ 为趋肤深度， $f$ 为频率， $\mu$ 为导磁率（对气体而言 $\mu \approx 1$ ）， $\sigma$ 为电导率，它是温度与压力的函数。由该式可知趋肤深度和频率的平方根成反比，因此频率增加时涡电流是在靠近等离子体外周的很有限的通路内流动。用这种方法可以形成一个环状等离子体。其轴部与外缘相比较要冷些，这个现象用肉眼就能观察到。趋肤效应使等离子体外围电流密度最大，这种结构形成了一个电学屏蔽筒，当试样注入等离子的通道时不会影响它的电学参数，从而改善了等离子的稳定性。Boumans指出环状与高频电流的趋肤效应及气体动力学因素有关。ICP的环状结构是能将它用于分析领域的最重要原因之一。关于这一点，我们将在以后的章节中较详细地予以论述。

### 三、感应耦合高频等离子体的光学结构

作为分析工作光源的 ICP，其外观为一个十分明亮的火焰。

如图1—3所示。它可被划分成三个区域：

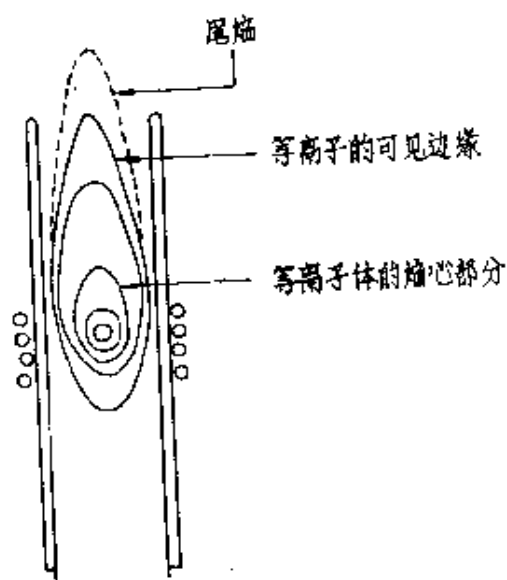


图 1—3 电感耦合等离子体的外观形状

1) 不透明的、温度很高的发光焰心。它绝大部分位于电感线圈的区间内，即在等离子核及高出线圈几个毫米的区域。这部分是等离子体辐射连续光谱最强烈的部分。分析工作很少用到它。这个连续光谱可能是离子的复合或韧致辐射所产生。

2) 在高出线圈 1 至 3 厘米为第二区。这一区域也很明亮，但稍透明。从该区域发出的连续

光谱的强度要比等离子核部分小几个数量级。通常在这个区域能获得被分析元素的最高的信噪比。当用氩气工作时背景主要是由氩线、OH发射带（位于260~325毫微米）及NO、NH、CN、C<sub>2</sub>等弱发射带组成。

3) 尾焰 这部分可延伸到焰心外几十厘米。该区在没有金属蒸气时是透明的（几乎不可见），但当气溶胶喷入时则呈现出典型的焰色。

### 四、电感耦合高频等离子体的温度及测量方法

#### 1. 感耦等离子体的激发形式

一般认为激发有二种方式：利用通过电流使原子激发发光的称为电激发；通过加热方法使原子激发发光的称为热激发。有关

这两种激发的区别以及严格的定义至今尚未十分确定。但可作以下理解：所谓激发，实际上就是用某种方式给原子以一定的能量使之由较低的能态过渡到较高能态的过程。能量的传递可以通过不同的方式。但主要的是将其他粒子的动能通过碰撞转化为原子的激发能。倘若激发主要是由电子引起的就属于电激发；倘若气体分子的平均动能很大而且碰撞激发的几率也较大，则原子的激发能可以由气体的热运动动能转化过来。这样由于发光体表现出一定的“热”性质故称之为热激发。鉴于这种理解，对感耦等离子而言，根据它的形成过程可以认为它主要属于热激发类型，其中虽然伴有电激发但并不占主要地位。

## 2. 热平衡和局部热平衡

既然认为感耦等离子属于热激发型光源，那末表征其“热”性质的首要物理量便是“温度”。

确切地说，温度是描写一个处于热力学平衡状态的体系的物理量。从统计物理的角度来看，温度，实际上是达到平衡分布的系统中微观粒子平均动能的量度。所谓一个体系达到热平衡系指该体系在宏观上达到一个稳定而平衡的状态，此时各种温度趋于一致，因而有一个统一的温度。这时系统中所进行的各种过程都和它的逆过程取得动态平衡，粒子间的碰撞足够频繁，能量交换足够充分以致各种粒子间能达到一个统一的能量分布，也就是说它必须满足下列条件：

- 1) 所有的粒子的速度分布服从Maxwell方程式；
- 2) 各激发态的粒子数服从Boltzmann方程式；
- 3) 分子及其分解产物由一般的化学平衡方程描写，即服从Guldberg 和 Waage 的质量作用定律；
- 4) 原子及其电离产物服从Saha—Eggert方程式；
- 5) 电磁辐射场的分布服从Planck定律。

必须指出，在一般的等离子体中各个区域的情况是不一样的。各点的温度及热力学性质也可能各不相同。各种粒子间的能量交换不很充分，何况放电的性质与条件也可能随时改变。再

者，等离子体的辐射并不能用普朗克函数来描述，这是因为等离子体在一个相当大的波长范围内是“明亮的”。而普朗克分布仅在黑体光源的辐射场中成立。总之，一般来说在等离子体中很难有一个统一的温度。因而在一般的等离子体中热力学平衡通常不成立。但若在光源的一个小空间，其中包含着大量的粒子并在一小段时间内它们有足够的碰撞次数，粒子间进行了充分的能量交换从而建立起热平衡。这时光源中各点的温度在各个时间可以不等。但在某一时刻，某一小范围内各种温度一致或者说热平衡建立在光源中的某一点，但允许在不同点温度可能不等，我们便称此状态为具有局部温度特征的局部热力学平衡状态，此体系达到局部热力学平衡 (Local Thermodynamic Equilibrium 简称为LTE)。

在我们目前研究的电感耦合高频等离子体系中已有越来越多的证据表明局部热平衡 (LTE) 不成立。有关这一点以后还会讲到。

### 3. 各种温度的定义

感耦等离子之所以获得迅速发展，一个重要的原因在于它能给试样提供很高的温度。温度增加使受激原子数目成倍地增长这一点已得到证实<sup>(3)</sup>。

光谱分析中光源的温度直接影响到分析的灵敏度和准确度。要提高光谱分析工作的水平必须研究光源激发机构的基本过程。这些基本过程的形式及某些定量概念则往往依赖于温度的值。只要知道光源的温度分布便可对这些基本过程的特性有所了解。因而就提出了感耦等离子体中温度的测试问题。

1) 动能温度：当体系达到热力学平衡时，体系中粒子按能量及速度的分布达到平衡。其分布由著名的Maxwell—Boltzmann定律描写。此时粒子的平均动能与温度之间有下列关系

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}KT \quad (1-3)$$

式中 $T$ 即为动能温度。它是反映粒子微观运动平均动能大小的物



理量。当粒子间的碰撞足够频繁，时间足够长时往往能建立起平衡分布，从而就有一个动能温度。在气体放电等离子体中往往包含着各种类型的粒子如电子、离子、原子、分子等。各类粒子自身间常能建立一平衡分布，因此能有各自的动能温度。通常所提到的电子温度 $T_e$ 、气体温度 $T_g$ 都是指它们的动能温度。放电中各种粒子的动能温度可以不相等。

2) 激发温度：粒子除了有动能以外，还有激发位能。动能的大小反映在温度上，表征出一定的“热”性质，位能则没有这种性质。但原子激发位能的高低与引起激发粒子的动能有关。因此激发态上原子的居留数与引起激发粒子的动能温度有关。某一能级 $i$ 上的激发原子的浓度 $N_i$ 与下列各种过程有关：(1) 电子碰撞激发 (2) 高于 $i$ 能级的原子串级跃迁 (3) 吸收光子 (4) 自发辐射 (5) 与其他粒子的第二类碰撞 (6) 感应辐射。前三种过程使 $N_i$ 增加，后三种则使 $N_i$ 减少。此外，电离复合等过程亦会影响 $N_i$ 的大小。由于在放电中各类过程出现的几率各异，情况复杂，一般很难得到关于受激原子浓度和温度之间的简单关系。但是我们有时可以控制放电条件，使得某些因素在放电过程中占主要地位，而另一些显得不很重要的可以忽略不计。当光源处于热平衡状态时，其中激发原子按能级的分布服从Boltzman定律，即：

$$N_i = N_0 \frac{g_i}{g_0} e^{-\frac{E_i}{K T_{ex}}} \quad (1-4)$$

式中 $N_i$ 为处于 $i$ 能级的原子数； $N_0$ 为基态原子数； $g_i$ 、 $g_0$ 分别为 $i$ 能级与基态的统计权重； $E_i$ 为 $i$ 能级所具有的能量； $K$ 为Boltzmann常数； $T_{ex}$ 即为激发温度。当光源不处于热平衡状态时，其中激发原子按照能级的分布不服从Boltzmann定律。但对每一个激发能级，如果它有一定量的激发态原子，我们总可以把它写成为Boltzmann定律的形式：

$$N_n = N_0 \frac{g_n}{g_0} e^{-\frac{W_n}{K T_n}} \quad (1-5)$$

式中的 $T_m$ 即可称为该能级的激发温度。它已完全没有热力学中所讨论的温度的意义。类似地，对于任意两个激发能级，假设在能级上均有一定量的激发原子，而且在能级间跃迁时发射一光谱线，那末我们也可以把这两个能级上的激发原子的浓度写成 Boltzmann 公式的形式：

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{g_m}{g_n} e^{-\frac{W_{mn}}{kT_m}} \quad (1-6)$$

式中 $T_m$ 称为该谱线的激发温度。同样地，它亦完全没有热力学温度的意义，而只仅仅反映激发该谱线难易程度的一个参量。只有当光源处于热平衡时各条谱线的激发温度才相等，而且等于气体温度及电子温度。

3) 电离温度：电离可以看作是激发的一种特殊形式。电离温度 $T$ 反映了光源等离子体中的电离程度。

4) 振动、转动温度：属于气体动力温度。如果等离子体由分子气体维持，那末在该等离子体中分子本身在不停地转动，而且其中的原子相对于键的平衡位置在不断地振动，分子处在一定的能态之下，根据量子力学原理，在分子能态发生变化时无论是振动能态还是转动能态都是按一定的规律跳跃式地变化，即分子的能级是量子化的。分子在振动和转动能级中的分布也遵守 Boltzmann 分配律。因此可以用分子的振动光谱的谱线强度比来测定温度。

#### 4. 温度的测量：

1) 电子温度的测量：测量电子温度常用的方法有连续光谱法和探针法。前者属光学测量法，后者则属电学测量法。下面简要地介绍这两种方法：

(a) 连续光谱法：连续光谱实质上是电子与离子复合过程的产物。复合是电离的逆过程，它可以是二体复合也可以是三体复合。复合后可以产生辐射也可以不带辐射。应用于电子温度的测量，我们仅考虑二体复合并产生辐射的情形。

复合光谱某二个波长 $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ 的强度 $I_1$ 、 $I_2$ 与电子能量 $U_e$ 之间

的关系为

$$\frac{U_2 - U_1}{\ln(\lambda_1 I_1) - \ln(\lambda_2 I_2)} = U_e \quad (1-7)$$

式中 $U_2$ 、 $U_1$ 分别为对应能级的能量。将 $eU_e = kT_e$ 代入(1-7)式，则得

$$\frac{U_2 - U_1}{\ln(\lambda_1 I_1) - \ln(\lambda_2 I_2)} = \frac{k}{e} T_e$$

因此，在用光学法则得 $I_1$ 、 $I_2$ 后就可计算出电子温度 $T_e$ 。

(b) 探针(头)法：探针(头)实质上是引入放电空间中的辅助电极，其体积与放电空间相比应很小以保证引进后不会导致放电状态的太大改变。测量简图如图1-4所示，探头电流 $i_p$ 与电压 $U_p$ 之间存在如下的关系：

$$\ln i_p = \text{常数} - \frac{eU_p}{kT_e} \quad (1-8)$$

式中 $T_e$ 即为电子温度。由实验可获得 $\ln i_p$ 与 $U_p$ 的关系图。从该直线的斜率即可求出电子温度 $T_e$ 。

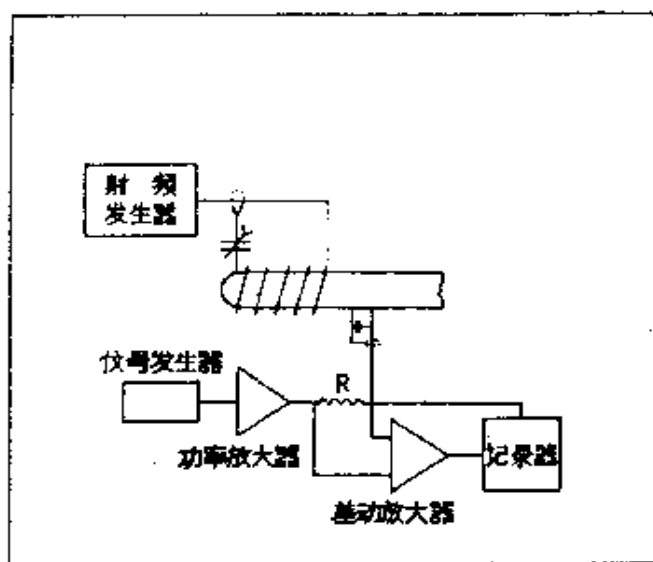


图 1-4 电探针法测量的方框图

2) 气体温度的测定：气体温度是由重粒子（原子、离子）的动能所决定的。气体粒子的杂乱的“热”运动将产生 Doppler

效应一引起谱线增宽。气体温度则可通过测量Doppler 轮廓的半宽度经过计算而求得:

$$\Delta\lambda_D = 7.16 \times 10^{-7} \lambda \sqrt{\frac{T_g}{m}} \quad (1-9)$$

式中 $\Delta\lambda_D$ 为多卜勒轮廓的半宽度,  $m$ 为重粒子的质量,  $T_g$ 即为气体温度。

Human<sup>[4]</sup>等人对27MH, 1 千瓦的ICP, 在线圈上方15毫米处测量CaI及ArI的谱线宽度, 分别获得5410K及6900K的值。

### 3) 激发温度的测量:

通常用分光技术来测量光源的激发温度, 因为应用这些方法进行测量时不会扰乱燃烧过程。在光源温度很高或探针难于接近光源体系时这是仅有的方法。在各种各样的分光技术中应用最广泛的是谱线反转法、发射—吸收法、斜率法和两线法。

对于具有热平衡特征的光源来说, 单位立体角单位面积的发射与吸收功率可用下面公式表达:

$$B_{(\lambda, \nu)} = \int_{\Delta\nu_{qp}} \int_0^l dx \left[ \frac{1}{4\pi} A_{qp} h\nu n_q P(\nu) \right] \exp \left[ - \int_0^x dx K(\nu) \right] \quad (1-10)$$

$$B_{(\lambda, \nu)} = \int_{\Delta\nu_{qp}} d\nu B^b(\nu, T_b) \left[ 1 - \exp \left( - \int_0^l dx K(\nu) \right) \right] \quad (1-11)$$

$$K(\nu) = \frac{h\nu}{c} (B_{pq} n_p - B_{qp} n_q) P(\nu) \quad (1-12)$$

式中:  $l$  为光路长度,  $A_{qp}$ 、 $B_{qp}$ 和 $B_{pq}$ 分别为自发辐射、感应辐射和感应吸收几率,  $n_q$ 、 $n_p$ 为参与跃迁的较高和较低量子态的粒子数密度。 $P(\nu)$  为谱线轮廓函数,  $B^b(\nu, T_b)$  为温度是 $T_b$ 、频率为 $\nu$ 的黑体源的光谱辐射,  $\Delta\nu_{qp}$ 为谱线的总宽度,  $T_b$ 为光源的亮温度,  $h$  为普朗克常数,  $c$  为光速。

以(1-10)、(1-11)两式为基础可有如下四种方法测量激发温度:

(a) 谱线反转法：装置如图(1—5) 所示

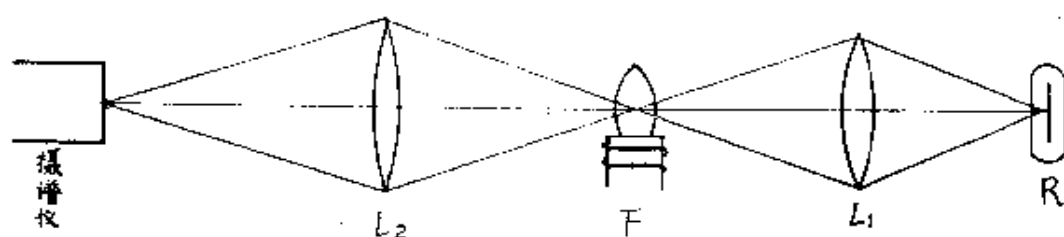


图 1—5 谱线反转法测温装置概图

R：标准光源（钨条灯或黑体），在已知温度下其辐射已知；F：待测光源，ICP中则为明亮的火焰， $L_1$ 、 $L_2$ 分别为二个聚光透镜；M：摄谱仪， $T_r$ 、 $T_f$ 分别代表标准光源和待测光源的温度

标准光源所发出的连续光通过待测光源后用摄谱仪拍摄其谱线。改变连续光源的温度 $T_r$ ，可得三种图象：当 $T_r < T_f$ 时将看到连续背景上出现发射线，当 $T_r > T_f$ 时出现吸收线，当 $T_r = T_f$ 时谱线隐没，如图1—6所示。

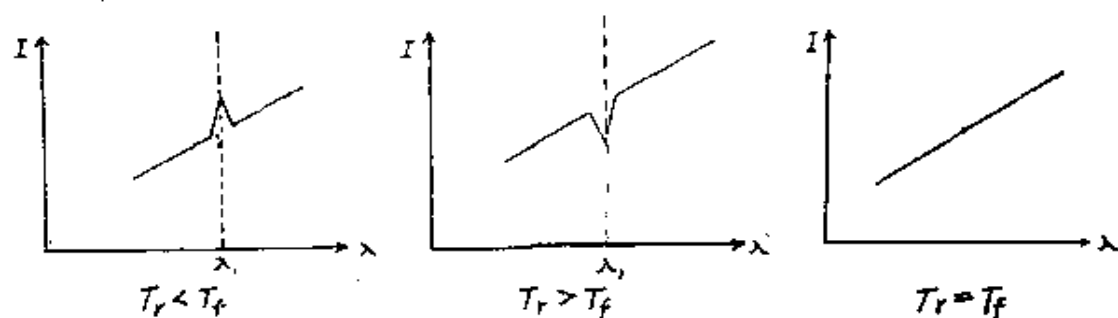


图 1—6 反转法测温原理图

这是因为待测光源发射某种谱线 $\lambda_1$ ，而标准连续光源中也有波长为 $\lambda_1$ 的光谱线。若火焰（待测光源）自身不发射则出现吸收线，若火焰发射较强则出现发射线，当火焰对连续光源辐射的吸收恰为自身所发射的辐射补充时谱线隐没。这时火焰自发辐射的光强加上其感应辐射光强等于它所吸收的光强。因此在反转点待测光源的温度等于标准光源的温度。这也可以从数学表式推导而得：

根据上述原理，在转换点 $B_{(发射)} = B_{(吸收)}$ ，为简单直观起见只

讨论均一火焰。在均一火焰中 $K(\nu)$ 与 $x$ 无关, 直接对(1-10)和(1-11)积分得

$$B_{(\text{发射})} = \int_{\Delta\nu_{qp}} d\nu \int_0^l dx \left[ \frac{1}{4\pi} A_{qp} h\nu n_q P(\nu) \right] \exp[-K(\nu)x] \quad (1-13)$$

$$B_{(\text{吸收})} = \int_{\Delta\nu_{qp}} d\nu B_{\nu}^{\dagger}(\nu, T_r) [1 - \exp(-K(\nu)l)] \quad (1-14)$$

$T_r$ 代表标准光源在转换点的温度。如果等式(1-13)相对于 $x$ 积分并且将等式(1-12)中表达式 $K(\nu)$ 代入则

$$B_{(\text{发射})} = \int_{\Delta\nu_{qp}} d\nu \frac{\frac{1}{4\pi} (A_{qp} h\nu n_q P(\nu))}{\frac{h\nu}{c} (B_{pq} n_p - B_{qp} n_q) P(\nu)} [1 - \exp(-K(\nu)l)] \quad (1-15)$$

该式可用跃迁几率之间的比例予以简化:

$$\frac{A_{qp}}{B_{qp}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}; \quad \frac{B_{qp}}{B_{pq}} = \frac{g_p}{g_q}$$

根据Boltzmann粒子分布:

$$\frac{n_q}{n_p} = \frac{g_q}{g_p} \exp\left[-\frac{(E_q - E_p)}{kT_r}\right]$$

(式中 $E_q$ 、 $g_q$ 和 $E_p$ 、 $g_p$ 分别代表较高和较低量子态的能量和简并度。 $T_r$ 为火焰温度。将上述关系式代入(1-15)式, 得到:

$$B_{(\text{发射})} = \int_{\Delta\nu_{qp}} d\nu \left( \frac{c}{4\pi} \cdot \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT_r}\right) - 1} \right) \times [1 - \exp(-K(\nu)l)]$$

这里 $(E_q - E_p)$ 已被 $h\nu$ 所代替。按普朗克定律

$$B_{\nu}^{\dagger}(\nu, T) = \frac{c}{4\pi} \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT_r}\right) - 1}$$

$$\therefore B_{(\text{发射})} = \int_{\Delta\nu_{qp}} d\nu B_{\nu}^{\dagger}(\nu, T_r) [1 - \exp(-K(\nu)l)] \quad (1-16)$$

在转换点  $B_{(\text{发射})} = B_{(\text{吸收})}$ ，那末式 (1—14) 与式 (1—16) 必须有  $T_r = T_f$  这样，这种谱线反转法对火焰温度的测定提供了一个适宜的方法。一般说来反转法具有较高的精密度和准确度。有人确认用此技术测定 2600 K 的温度时准确性为  $\pm 2$  K。此法也有不受自吸影响的优点。这是因为对于一个均匀火焰，发射线和吸收线轮廓都以同样的方式受影响。此法的优点是不需要跃迁几率的数据。而缺点是必须要一个参考光源——通常为一个钨灯，这个光源必须 (a) 精确地校正过，(b) 所能达到的温度必须大于待测光源的温度，否则反转点将不能达到。此外，还要满足几个光学条件：(a) 光谱仪的接收角必须被连续光源完全地充满；(b) 待测光源的辐射应不被连续光源反射回来进入光路。

(b) 发射—吸收法：对于一条合适的谱线，火焰的发射和吸收之比可由实验测定，与连续光源的亮温度数据相结合便可测定该火焰的温度。仍以均一火焰为例：

$$\frac{B_{(\text{发射})}}{B_{(\text{吸收})}} = \frac{\int_{\Delta\nu_{00}} d\nu B_b^0(\nu T_f) [1 - \exp(-K(\nu)l)]}{\int_{\Delta\nu_{00}} d\nu B_b^0(\nu T_b) [1 - \exp(-K(\nu)l)]}$$

$\nu$  的值在整个测量范围中基本上是常数，可定为  $\nu_0$ ——谱线中心的频率。因而有

$$\frac{B_{(\text{发射})}}{B_{(\text{吸收})}} = \frac{B_b^0(\nu_0 T_f)}{B_b^0(\nu_0 T_b)} = \frac{\exp\left(\frac{h\nu_0}{kT_b}\right) - 1}{\exp\left(\frac{h\nu_0}{kT_f}\right) - 1}$$

很明显，一旦知道  $T_b$  和  $\frac{B_{(\text{发射})}}{B_{(\text{吸收})}}$  的值，火焰温度  $T_f$  便能计算出。发

射—吸收法与谱线反转法非常相似，具有同样的优点和缺点。主要的区别在于辐射—吸收法对连续光源的亮温度未予以限制，但它的精密度和准确度不如谱线反转法。

(c) 斜率法：它基于对一系列跃迁的谱线强度积分的测

量。这些跃迁是在不存在自吸影响的测温物质的不同能级之间进行的。当自吸可略去时，(1—13) 式可重新组合为

$$\ln\left(\frac{g_q A_{qp} \nu_0}{B_{(跃迁)}}\right) = \frac{E_q}{kT_f} + \ln\left(\frac{4\pi g_0}{h n_0}\right) \quad (1-17)$$

脚标“零”代表基态。

$\ln\left(\frac{gA\nu}{B}\right) \sim E_q$  的图象将是一条斜率为  $\frac{1}{kT_f}$  的直线。火焰温度

便能从斜率求得。此法的优点是对所测的温度范围没有限制。只需要测量几根光谱线的辐射强度的积分值，不需要其他光源，但要求发射强度测量必须不受自吸的影响，并且应该与所积分的谱线辐射成比例，再者必须采用正确的相对跃迁几率。

(d) 两线法：两线法是斜率法的一种特殊情况，即测量限于两条线时的情况。根据 (1—17) 式，对应于  $q \rightarrow p$  及  $t \rightarrow s$  跃迁的两条谱线，下式成立：

$$T = \frac{0.6247(E_q - E_t)}{\left\{ \log \left[ \left( \frac{g_q A_{qp} \nu_{qp}}{g_t A_{ts} \nu_{ts}} \right) \cdot \frac{I_{ts}}{I_{pq}} \right] \right\}}$$

上式可简写为

$$T = \frac{5040(E_1 - E_2)}{\left[ \log \frac{(gA)_1}{(gA)_2} - \log \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right) - \log \left( \frac{I_1}{I_2} \right) \right]} \quad (1-18)$$

式中  $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$  分别对应于  $(q \rightarrow p)$ 、 $(t \rightarrow s)$  两条谱线的波长。E 用电子伏特表示。此法具有和斜率法相似的优点和不足。

4) 电离温度的测量：电离温度 T 是由两个方程式的组合来决定的。如前所述，可将其看成是激发的一种特殊情形。

电离常数 K 对于温度的依赖关系已有大众所熟知的 Saha 关系式来描述：

$$\begin{aligned} \log K &= \log \left( \frac{\alpha}{1-\alpha} \right) n_e = \log \frac{n_i n_e}{n_a} \\ &= \frac{3}{2} \log T - \frac{5040}{T} V + \log \frac{Z_i}{Z_a} + 21.683 \end{aligned} \quad (1-19)$$



式中  $\alpha = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{n_a + n_i}$  = 电离度。  $n_i$ 、 $n_a$ 、 $n_e$  分别表示一次电离的离子、原子和电子的浓度。(量纲为  $\text{米}^{-3}$ )  $V$  表示电离电位 (量纲为电子伏特),  $Z_i$ 、 $Z_a$  分别表示离子、原子的配分函数, 无量纲。

由离子—原子线对的强度比测定等离子体某一组分电离度的方程是

$$\log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = \log \frac{I^+}{I} - \log \left[ \frac{g^+ A^+ \lambda}{g A \lambda^+} \right] - \frac{5040}{T_i} (E^+ - E) + \log \frac{Z_i}{Z_a} \quad (1-20)$$

式中  $I^+$ 、 $I$  分别表示离子线和原子线的归一化的幅照强度、相对单位,  $E^+$ 、 $E$  分别表示离子线和原子线的高能态能量, 电子伏特。

合并 (1-19) 及 (1-20) 两式, 则得:

$$\frac{3}{2} \log T + \frac{5040}{T} (E^+ - E - V) = \log \frac{I^+}{I} - \log \left[ \frac{g^+ A^+ \lambda}{g A \lambda^+} \right] + \log n_e - 21.683 \quad (1-21)$$

假设从双探头获得  $n_e = n_i$  并且按照迭代法由任意的  $T$  值开始就能测定出电离温度。

已有很多的学者<sup>[9, 22-28]</sup>对等离子体的温度进行了测定。然而, 因为感耦等离子体的形式各不相同, 在测量过程中各种参数的数据正确性等也有差别, 所以测量的结果产生了幅度较大的变动。

关于在感耦等离子体中是否存在局部热平衡的问题, 许多学者对此作了研究。由 Stockes<sup>[5]</sup>、Eckert<sup>[6]</sup>等、Scholz<sup>[7]</sup>、Triche<sup>[8]</sup>等报告了各种各样的等离子体接近于局部热平衡。随着对感耦等离子体的深入了解, 表明在感耦等离子体中并不存在完全局部热平衡的征兆多起来了, Greenfield<sup>[9]</sup>等扼要地叙述了感耦等离子体的特征: “ICP 是这样的一个光源, 它不存在局部热平衡, 但是存在着激发温度并且是相当地高。”

Mermet<sup>[10]</sup>用ArI的谱线测得5.4MHz、6千瓦的ICP的温度。得到中心部位的温度为6200K，即使使用Fe I 及 Ti II 的线也得到同样的结果。然而，倘若将从ArI谱线的Stark宽度求得的电子密度的值代入Saha公式则求得电离温度 8600 K，和激发温度相差2000K以上。

Kornblum等<sup>[13b]</sup>也用谱线强度比法进行温度测定，使用谱线强度及用空心阴极灯测得的等离子中吸光度的比来计算温度，因此不需要跃迁几率的数据，但必须要有吸收线的有关数据。他们用这种方法测定了50兆赫0.53千瓦的 ICP 的温度。对Mg I 及Mg II 的测量得到激发温度为2200 K和3300 K的值。等离子OH 的旋转温度为1600 K。根据谱线强度比法而得的Ar 的激发温度为 4100 K，如使用从背景的绝对强度的测定求得的电子密度计算而得的Ar的电离温度8400K。这样，旋转温度（近似于气体温度）、激发温度、离子温度依次增高。后两者可认作激发能或电离能的函数，由此也可认为在这类ICP中局部热力学平衡不存在。

J. Robin<sup>[11]</sup>对40兆赫的ICP在线圈之上2毫米（轴上）的位置测得氩（等离子气体）的激发温度为 4800 K，电离温度为 6800K—7300 K，氮(N<sub>2</sub>第一级负的0—0带)的旋转温度为4500 K。三种温度数值不一，反映了在该系统中不存在局部热力学平衡。

P. E. Walters等<sup>[12]</sup>对压强在0.5至14毛之间的144兆周射频频电感耦合等离子体做了诊断性测量。所测量的参数包括由原子 Boltzmann曲线图和两线法测量激发温度，由Saha表达式测量电离温度，由双探头测量电子温度及离子密度。他们的测量结果显示电子温度比标志非局部热力学平衡的激发温度约高过十倍，即  $T_{\text{电子}} \gg T_{\text{激发}}$  或  $T_{\text{电离}}$ ，所以可以得出结论在0.5至14毛之间的144兆周射频频等离子中不存在局部热平衡。虽然当压力增加时特别是从  $T_{\text{激发}}$  和  $T_{\text{电离}}$  来考虑有一个向局部热平衡过渡的趋势。

从上述可知关于在ICP中热平衡或局部热平衡是否成立的问题，近年来占优势的看法是不存在局部热平衡。但是需要提出的是在进行温度计算时所用的公式都是基于热平衡（局部热平衡）

的理想状态而得到的，实际上却并非如此。非热力学平衡状态所遵从的规律十分复杂，往往需要大型计算机来进行计算，这在目前还不能达到，所以现在仍然用局部热平衡的概念来处理。

## 五、影响等离子体温度的因素

影响等离子体温度的因素很多，主要有：

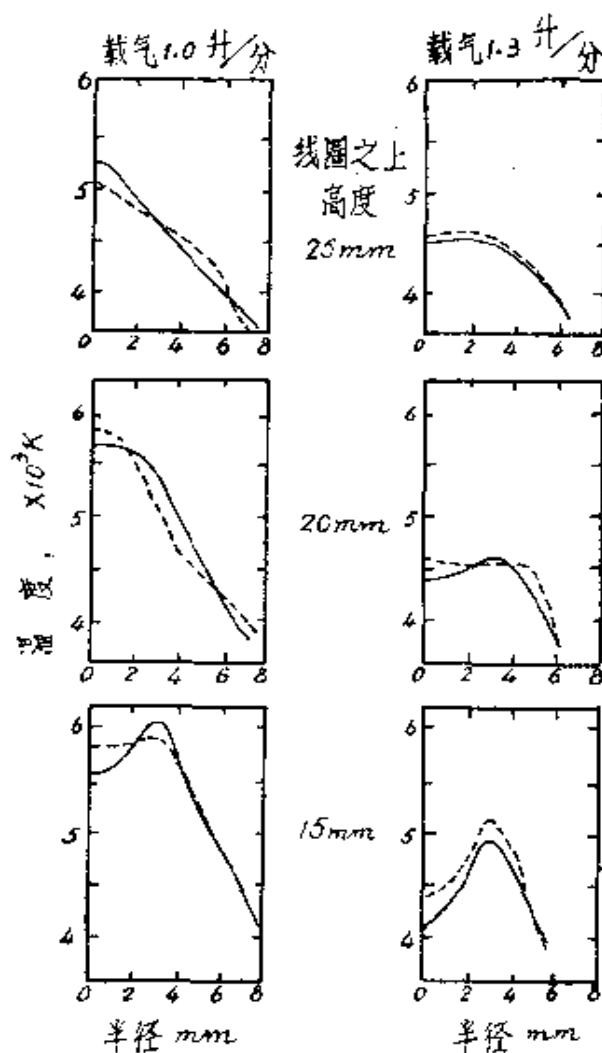


图 1—7 1千瓦ICP的温度

实线：150微克/毫升铁

点线：150微克/毫升铁 + 6900微克/毫升钠

### 1. 载气流量：

Kalnicky 等人<sup>[13][14]</sup>的实验证实了载气流量对温度有较大的

影响。他们用FeI的谱线对27MHz, 1千瓦的ICP的温度进行了测量, 部分结果示于图1—7<sup>[14]</sup>。在线圈上方15毫米高的位置的温度分布中显而易见中心部位是温度低的部分。这也说明了等离子体呈环形。当载气流量为1升/分时这部分的温度为5700 K, 同时用ArI的谱线所测得的结果约为5200 K。图1—7表明: 倘若载气流量从1升/分增加到1.3升/分时中心部位的温度就会有较大的下降。

Bourmans等<sup>[15]</sup>在他们的实验中也得出ICP的温度分布与载气流量有关的看法。如图1—8所示。该图表示在两种功率水平下对于“纯”水溶液和含有10毫克/毫升Cs的溶液的结果。观察高度为20毫米。

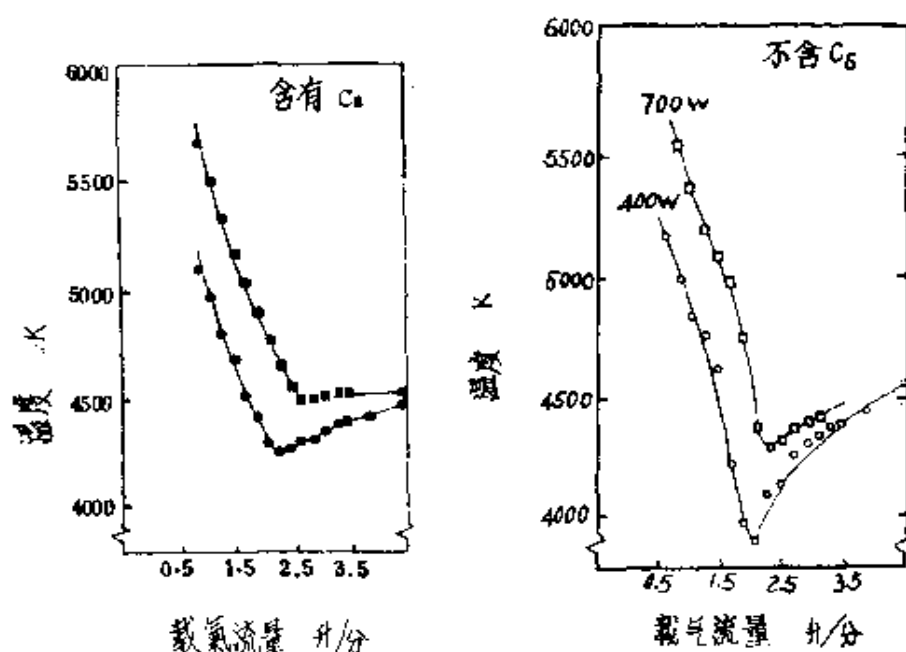


图 1—8 温度与载气流量的关系  
温度值 T 是采用ZnI谱线根据双线法测量的

Barnes等<sup>[16]</sup>作了关于在ICP内气体流动的数学模式。把改变载气流量和高频功率、频率时的等离子体的温度分布用计算机算出。为了便于计算必须给定管壁和气体入口的温度。然而壁温实际上并不是固定的, 除非外加冷却。壁温的选择对最后的温度分布的改进较小, 在所有的计算中假定壁温固定在1000 K。同样,

气体入口的温度固定在500 K。图1—9给出了 Scott<sup>[16]</sup>装置在不同的载气流量时的温度分布。载气流量以 0.5 升/分 间隔从 0 增加

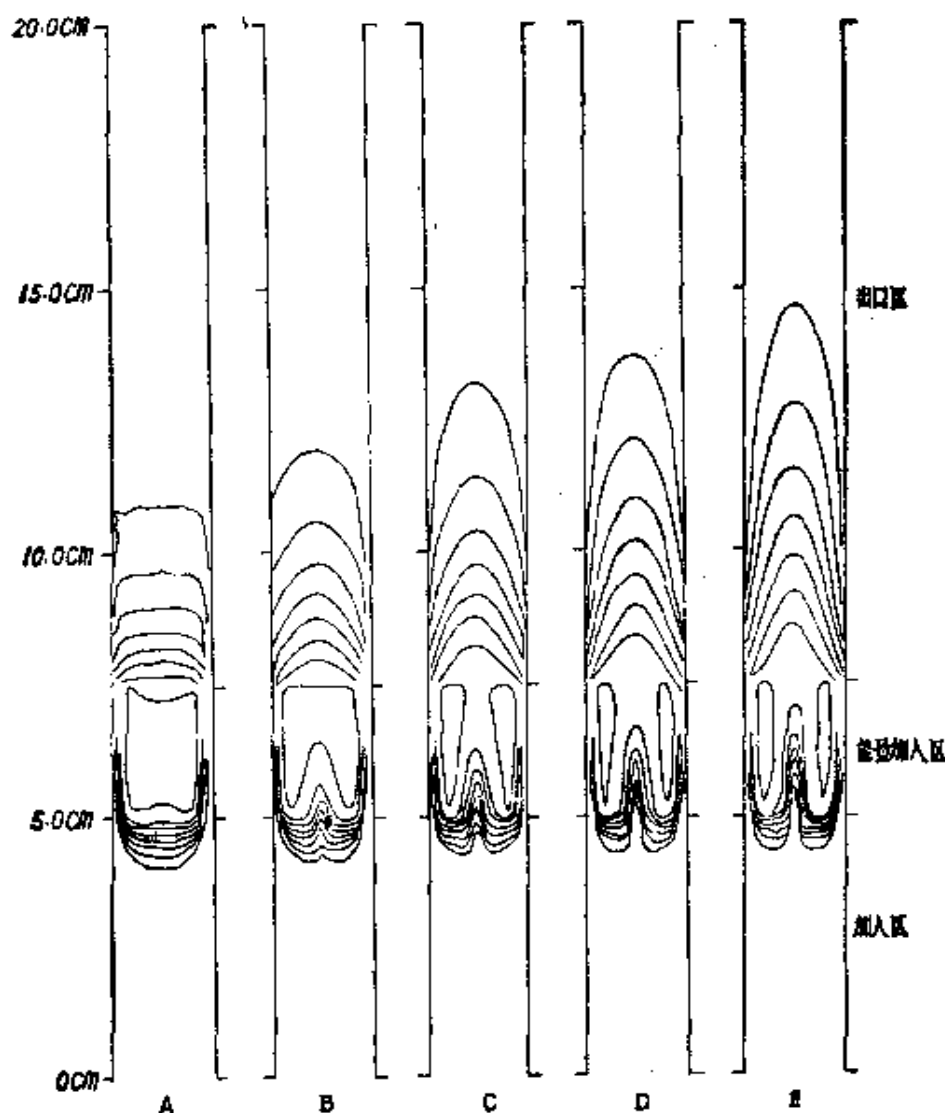


图 1—9 按 Scott 等人<sup>[4]</sup>所用的 27 兆赫和 1.7 千瓦输入功率的装置计算出来的温度分布

$$T_{\text{壁}} = 1000\text{K} \quad T_{\text{入口}} = 500\text{K} \quad \text{能量加入区} = 2.5\text{cm}$$

至 2 升/分 (A—E)。当载气流量增加时, 由于在能量加入区径向和轴向温度下降而使温度分布改变, 其结果就形成环状放电。此外, 当气体流量增加时, 较高温的等温线扩展到出口区。

## 2. 气体种类和压强:

V. M. Gol'dfarb<sup>[20]</sup>等发现氩等离子体与局部热平衡有差

别，而氧等离子体则没有差别。在他们的实验条件下（10 Mc/sec, 12千瓦—15千瓦, 30升/分）确定焰心部分的温度对氩等离子体来说为10,000 K, 氧为8000 K, 氮与空气为7000 K。图1—10所示的是Ar和O<sub>2</sub>等离子体不同温度（以1000 K为单位）的等温线

P. E. Waltevs 等<sup>[12]</sup>测定了 Ar 和 Ne 的激发温度随压强的变化。也证明了不同的气体种类的行径的不同。他们得出激发温度随着Ar或 Ne等离子体中的压强的降低而增加, 并且有一个极大值, 这个极大值对Ar达6700 K, 对Ne达 9000 K。他们还试图测定电离温度随压强的变化, 他们选用Ti元素作为测温物质。用两对离子—原子线对的强度比即  $\frac{\text{Ti(II)}3349}{\text{Ti(I)}3948}$  和  $\frac{\text{Ti(II)}3361}{\text{Ti(I)}3948}$ , 与用双探头

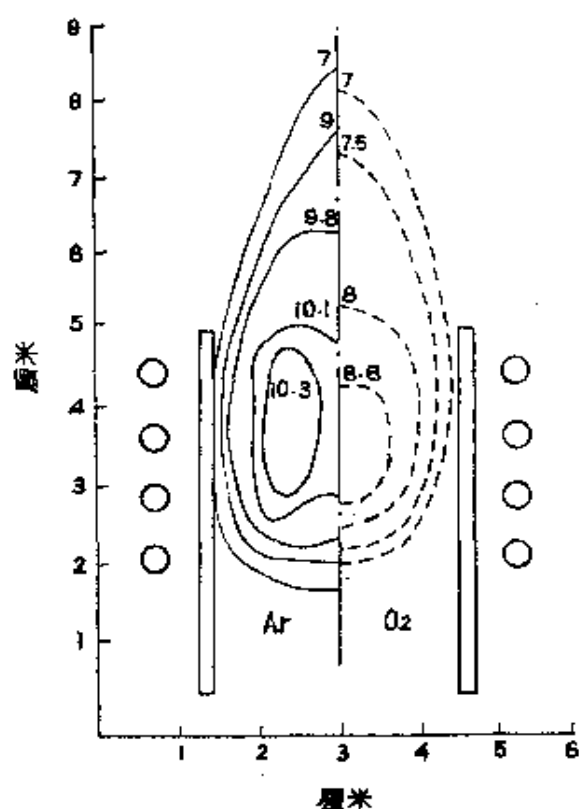


图 1—10 不同气体的电感耦合  
等离子炬的温度分布  
虚线: O<sub>2</sub> 实线: Ar

所得的  $n_e = n_i$  ( $n_e$ 、 $n_i$  分别代表电子密度与离子密度) 一起来确定电离温度的数值。由这两种等离子体所得的温度值大致是一样的, 只是在 Ne 中稍高一些。而加了 Ti 以后所得的激发温度与未加时的趋势相同, 只不过在 Ar 等离子体中温度稍高一点。同时, Ar 或 Ne 等离子体当压强为 4 托以上时, 电离温度与激发温度差不多, 在小于 4 托的范围中电离温度比激发温度低。此外, 他们还计算了电子温度—压强的关系示于图1—11。从图1—11可知, 氮等离子体与氩等离子体中电子温度随压强变化的行径是一样的, 只是氩等离子体的电

子温度比氮等离子体的显著地低一点。

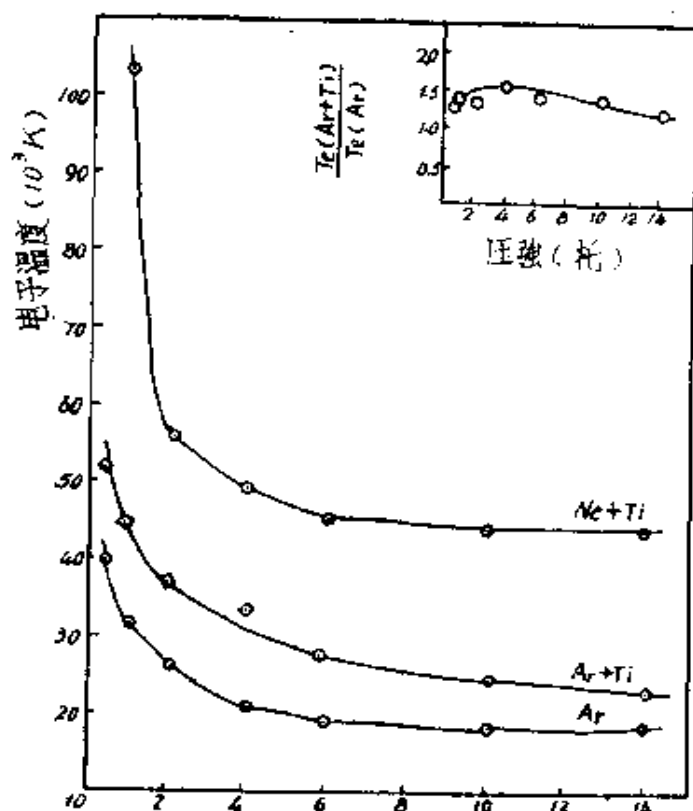


图 1—11 电子温度随压强的变化关系图 (压强单位: 托)

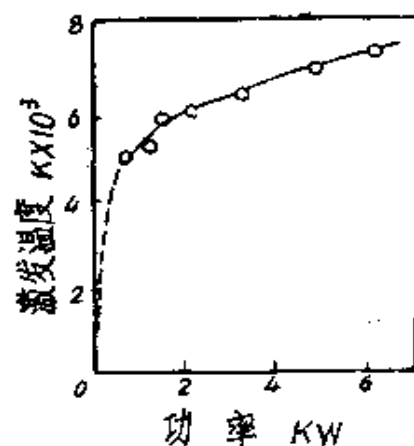


图 1—12 测出的有效激发温度为功率的函数

### 3. 频率和输入功率的影响:

Greenfield<sup>[17]</sup>指出真正与温度有关系的是功率。他应用两线法 ( $Z_n$ ) 测量了激发温度随功率的变化。如图1—12所示。在大于0.8千瓦时激发温度随功率而增高并且是近似线性关系。

Scott等<sup>[18]</sup>认为在涡流区中温度是输入射频功率和气体流动特性的函数。Barnes等<sup>[16]</sup>对此作了较详细的研究,结果示于图1—13和图1—14比较图1—9和图1—13。对于功率输入较低的放电来说整个温度比较低,放电面积也比较小,在能量加入区,温差是最明显的。在低功率条件下,10000K等温线的面积是比较小的,并且当载气流量增加时就消失。0.87千瓦放电的等温线比1.7千瓦放电的等温线沿着等离子体轴对称地变宽,并更多地伸展进能量加入区。放电区最外边的等温线,在低功率时离出口区较远。

比较图1—9与图1—14,可看出在相同输入功率时发生器频

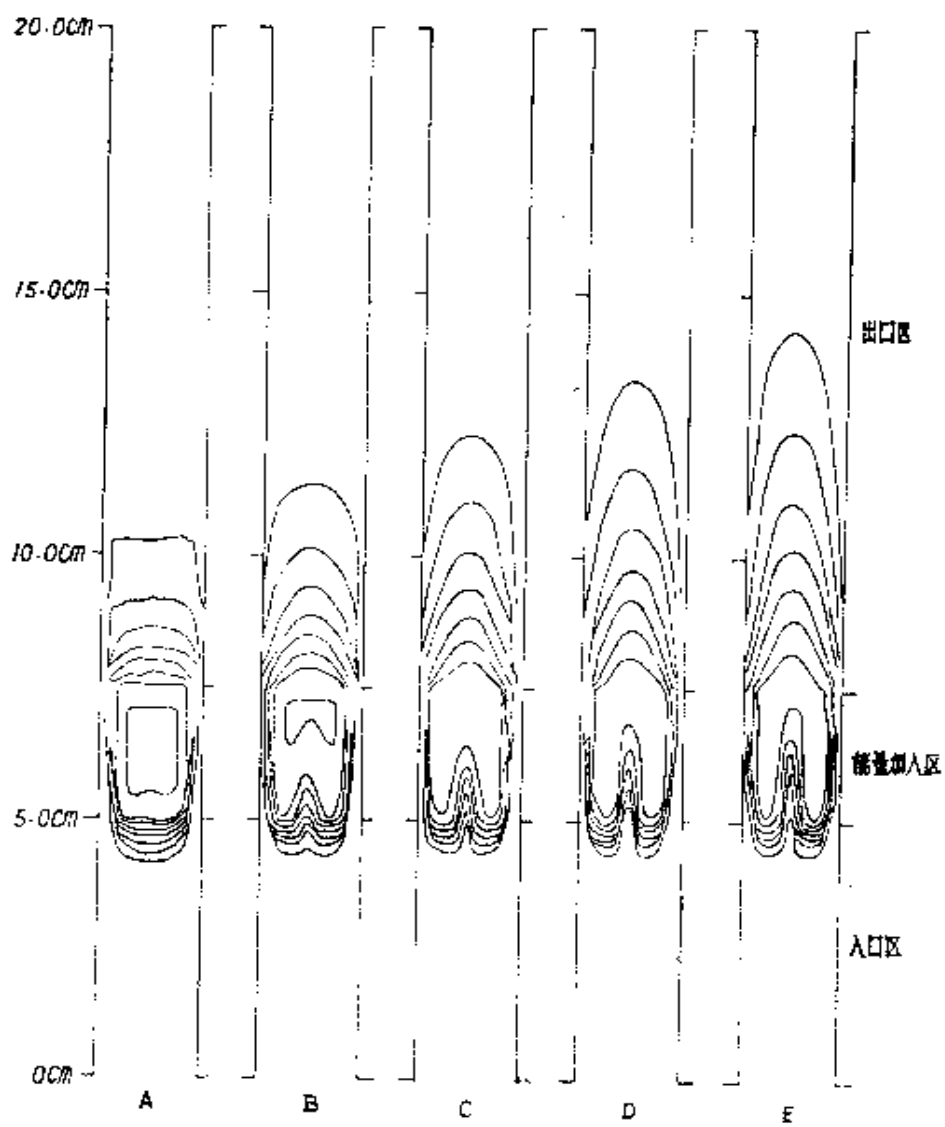


图 1—13 输入总功率为0.87千瓦，其它条件与图 1—9 相同的温度分布



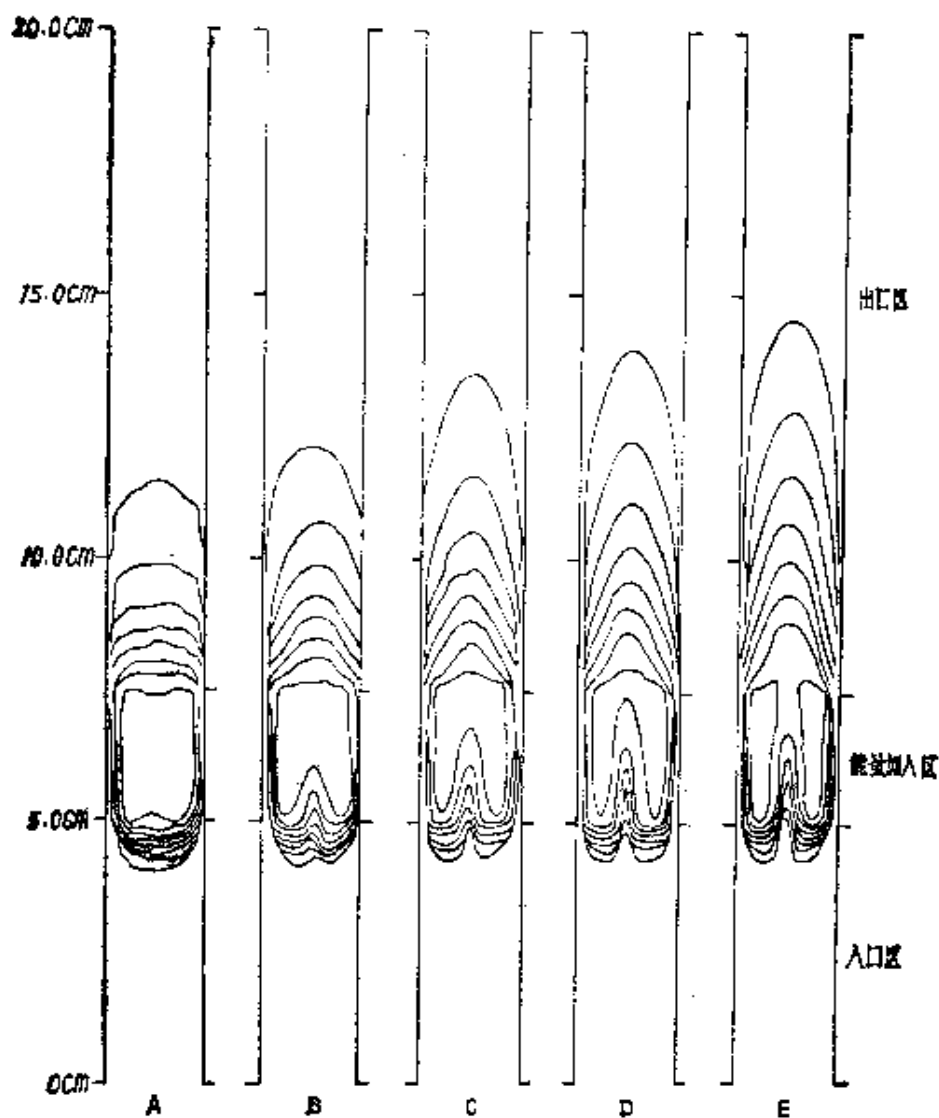


图 1—14 频率50兆赫、其它条件与图1—9相同的温度分布

率从27兆到50兆变化的影响。在其他条件相同时，增加频率会引起放电温度降低，然而对于固定的载气流速来说，中心等温线改变的程度随频率增加而增加。

#### 4. 第三元素引入对温度的影响：

Walter等<sup>[12]</sup>以3.5毫米的探头间距分别测量纯氩和加入Tl的等离子体的电子温度示于图1—15。由图看出引入Tl(具有低电离电位的释放剂)的等离子体导致电子温度增加将近二倍。在较低的压强(~2托)时温度就达到一个平稳值。图1—15中两条曲线

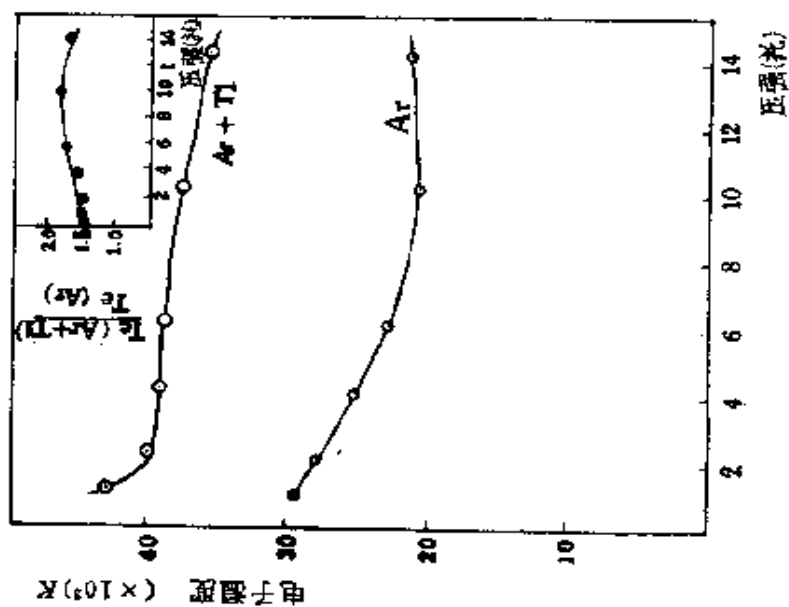


图 1-15 在不同压强下含Tl 与不含 Tl 的氩等离子体中电子温度的变化

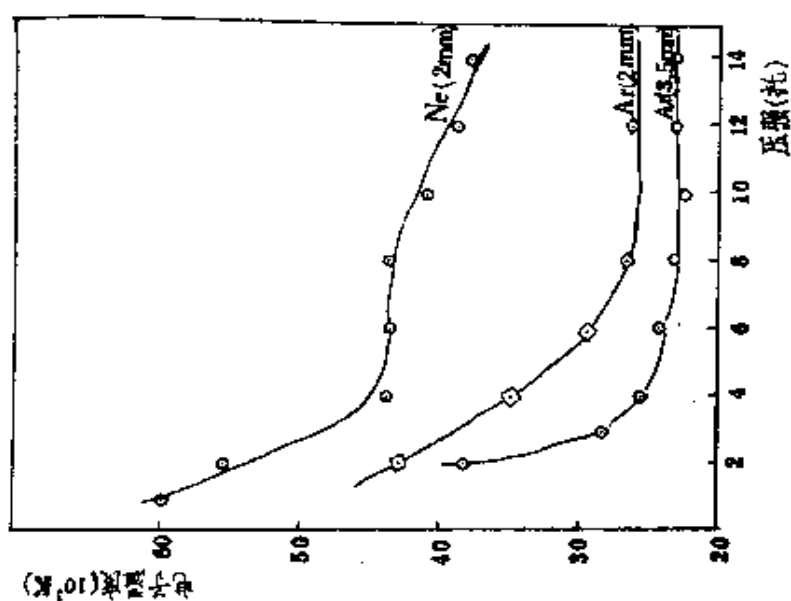


图 1-16 不同压强下Ar (双探头间距为2mm和3.5mm)和Ne(双探头间距为2mm) 等离子体中的电子温度的变化

的这种差异可能是由于Tl的电离电位很低（电离电位 6.106eV）而产生的带电粒子浓度较高从而改善了耦合效率和向等离子体的能量传递。

在纯Ar等离子体和带有一小块金属钛的Ar和Ne的等离子体中进行探头测定电子温度。探头间距为3.5毫米，所得结果示于图1—11。

分别对有Tl和Ti存在时的电子温度的比值随压力变化的情况（绘在图1—11及1—15的右上角）进行比较，得出了下面的重要结论：以金属形式引入到放电管里的金属钛的影响与以易挥发的碘化物引入铯的作用有大致相同的效果。

### 5. Abel 变换

因为ICP中温度的分布具有很大的空间不均匀性，而在目前的实验条件下所测得的仅仅是侧向分布 $I(x)$ 。通过数学的计算方法可将侧向分布转换成径向分布 $J(r)$ 以反映ICP中温度的空间分布，这项技术就称为Abel变换。因为它是从Abel积分转换方程的解求得的。

$$J(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{\left(-\frac{dI}{dx}\right) dx}{\sqrt{(x^2 - r^2)}} \quad (1-22)$$

Kornblum等<sup>[18,19,21]</sup>较详细的讨论了这个问题，读者如有兴趣可以参阅文献<sup>[18,19,21]</sup>。但要实现上述转换，测量系统应符合严格的条件。

如首先要准确测量侧向光强分布，无论是由一系列连续的逐步取样或者对等离子体的整个宽度进行连续扫描都要求每一步的宽度要小于侧向强度变化的大致距离。因为在上述的公式中包含着侧向分布的一阶导数。为达到此目的，对于任何实际类型的等离子体，至少要分成10—20段才能准确地描述强度分布。例如在没有带试样的氩气流情况下，可以允许取样于2毫米的侧向观测宽度。这样就可以把曲线画得足够光滑。然而存在带试样的气流时由于在放电的边缘地带光强度急剧增加，此时每一段的大小应

减少到1毫米。目前使用的装置可以使每一段的大小减到0.25毫米。

其次是准确确定强度分布中心点的位置,即 $x=r=0$ 。如果这一点的位置定不准,则在靠近放电中心附近的径向辐射将引入很大的误差,甚至在 $r=0$ 处会出现负的辐射。这对于抛物线型的侧向分布(在 $x=0$ 处强度最大)也是真实的。进一步的要求是分布应该是准确对称的。对于不对称的分布,Goldfarb与Dresvin<sup>[20]</sup>曾经报导过,Alder和Mermet也曾对此作过评论。

最后一个问题是Abel方程式的解,文献中采用了各种不同的方法。Cremers与Birkebak<sup>[21]</sup>根据所得到的精密度、噪音的灵敏度及所需的数据点的数目讨论了解这个方程的多至14种不同的方法。第一种也是最简单的办法,是把光源的圆截面在侧向分段尺寸上分成具有相等宽度圆环。假定每一个圆环中的径向辐射相等,那末Abel积分可以通过求积得到这一系列的结果。

第二种办法是假定 $I(x)$ 是侧向每一段 $x^2$ 的线性函数。Nestor与Olsen<sup>[40]</sup>建议采用这个方法,其结果与其他许多技术相比是令人满意的。

另一种方法是倾向于把整个侧向光强度分布用一个多项式来代表(或其他更合适的函数),并按解析法解方程式。Freeman和Katz<sup>[22]</sup>就是采用这个方法的。Cremers和Birkebak的建议是对这种技术的一种改进。他们把整个侧向分布分成五个部分,每个部分用一个多项式来代表用以计算所需的一阶导数。积分是按解析法求得的。Mermet与Robin将该法用于感耦等离子,取得了很好的结果。Savitsky与Golay用连续的多项式适应这个积分式,可以得到更好的改进。必须指出,在各种类型的多项式近似中允许把噪音作某种光滑处理。

Kornblum等将此应用于温度与电子密度的分布。总结出分布的整体形状以及关于量方面的数量级。

河口広司<sup>[23]</sup>认为ICP具有立体构造,所以在研究半径方向的温度分布的场合有必要作Abel变换。

Jarosz等<sup>[24]</sup>用线强度比法测定40兆赫、1.3千瓦的ICP的温度,还讨论了有关ICP的温度测定中Abel变换是否必要的问题。

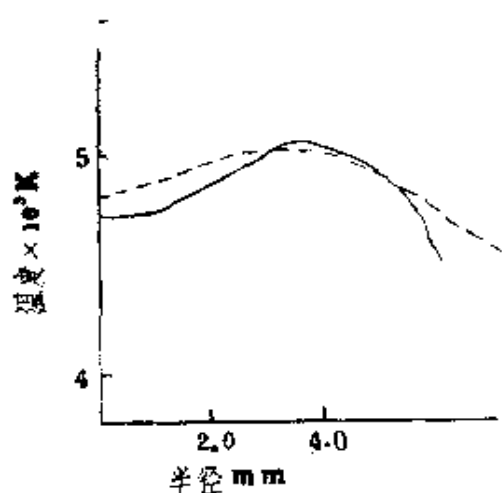


图 1—17 1.3千瓦ICP的温度

实线: Abel变换  
点线: 未作Abel变换

如图1—17所示。作了 Abel 变换与未作 Abel 变换中心轴上的温度相差不到100 K。这就得出一个结论: 当试样仅仅引入到 ICP的中心狭范围中那样的等离子体时, 中心温度的测定, 用与不用 Abel 变换都可以。

然而, Boumans<sup>[15]</sup>等指出, 采用空间分辨作为基础的研究(即需用Abel变换)将会揭示等离子体干扰的机理。主要的问题是要足够精密地测量

空间分布, 以便能充分解释在一个用于分析的 ICP 中相当小的效应, 这显然是更为困难的。因为ICP的轮廓和对称性的轻微变化以及它相对于光轴的位置对于由 Abel 变换技术得到的结果有较大的影响。

## 六、电 子 密 度

“电子密度”是继“温度”之后的又一个表征等离子体的物理特性的重要参量。它可以被直接用来评价该体系中局部热力学平衡存在的程度而不需要依赖旋转、振动和电子激发温度的测量。

有各种方法来测定ICP光源中的电子密度。常用的方法有依据Saha公式、Stark宽度和复合连续光谱的绝对强度来进行测量。原则上这些方法是很可靠的。理论上的不确定因子 $<10\%$ , 但在实验的过程中和将所得的数据进行Abel变换的过程中将有可能带进较大的误差。

## 1. 从Saha 公式计算:

假定体系处于热力学平衡状态。电离平衡的Saha公式是

$$\frac{n_i n_e}{n_a} = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} = \frac{2Z_i}{Z_a} \exp\left(\frac{-V_i}{kT}\right) \quad (1-23)$$

式中 $n_i$ 、 $n_e$ 和 $n_a$ 分别为离子密度、电子密度和原子密度。 $Z_i$ 和 $Z_a$ 是离子和原子的配分函数。 $V_i$ 是电离电位, $k$ 是Boltzmann常数, $h$ 是Planck常数, $m$ 是电子质量, $T$ 是电离温度。当电离温度已知或选择了时,电子密度即可从上式求得。有人<sup>[25][26]</sup>假定上式中 $n_i = n_e = n_a - n_a$ 以及 $T_{\text{电离}}$ 与由氩线推得的激发温度 $T_{\text{ex}}$ 相等时,他们得到的结果为 $1 \times 10^{15} \sim 4 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 。倘若 $n_i$ 和 $n_a$ 从相应的离子线和原子线的强度推导出,那么上式也可应用于与载气一起导入等离子体的元素。以这种方法所得的结果<sup>[34]</sup>有一个较宽的范围(作为最大值 Mermet 为 $2 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ , Boumans 等为 $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ , Kornblum 等为 $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ ),无疑地,由于所假定的 $T_{\text{电离}}$ 的不同和原子—离子线强度比的不确定性反过来影响实际上的原子—离子数密度之比。

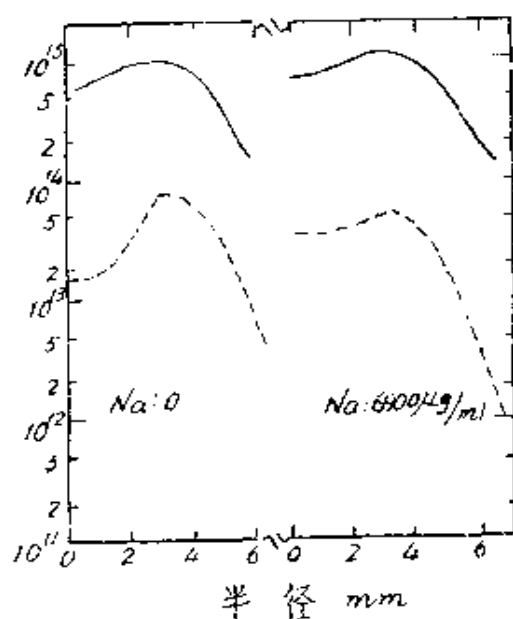


图 1-18 电子密度的分布

实线: 由斯塔克宽度测定

点线: 由萨哈公式计算

纵坐标为电子密度 $n_e/\text{cm}^3$

定的 $T_{\text{电离}}$ 的不同和原子—离子线强度比的不确定性反过来影响实际上的原子—离子数密度之比。

Kalnicky 等<sup>[27]</sup>使用钙、镁、铁、镉及锌的光谱线〔它们的一次电离电位自 6.11eV (Ca)—9.39eV (ZnI)] 来用作原子/离子发射线强度的测量。他们用本法求得的电子密度的平均值也示于图 1-18。

## 2. Stark增宽法

发光原子在电场的作用下其能级会发生分裂。这个现象称为Stark效应。

由于带电粒子在发光原子处所产生的电场具有统计的分布,

因此Stark效应所产生的谱线宽度也是电场作用的结果。

Stark对氢原子线常被用于Stark增宽法对等离子体中的电子密度进行测定。 $H_\beta$  (486.13nm) 通常被选来对电子密度  $n_e$  进行计算。这是因为：①克服了由于等离子体的组成而引起的光谱干扰②预估的半宽度和所观察到的相对强度的范围足够大，这样就允许在等离子体的各种观察高度都能较精确地测量。③通常结合 Stark 计算用  $H_\beta$  线比其他的氢原子线具有更大的准确性。

Kalnicky等<sup>[27]</sup>测定27MHz, 1千瓦的ICP中 $H_\beta$ 线的Stark宽度来求得电子密度的径向分布。结果亦在图1—18示出。中心部位为  $6 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 。这个结果与由Saha公式求得的值相比高一个数量级以上。由于用本法进行测定与热平衡存在与否无关，所以这一结果也表明了有关热平衡的假定是错的。

### 3. 连续光谱强度法

等离子体中电子密度可从430nm附近的绝对强度求得  $\epsilon_\lambda = 8.058 \times 10^{-31} n_e^2 T_e^{-1/2}$ 。式中 $\epsilon_\lambda$ 是连续光谱绝对强度。 $n_e$ 为电子密度， $T_e$ 为电子温度。Medgyesi—Mitschang<sup>[28]</sup>发现随着压力的变化(0—650 torr)和功率的变化(12—60千瓦)以这种方法所测得的电子密度的值在  $7 \times 10^{15} - 1.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  之间变化。

## 七、激 发 机 理

Boumans等<sup>[29]</sup>测定50兆赫、1千瓦的ICP中各种元素的离子线和中性原子线的强度比。将这个值与假定热力学平衡时由计算所得的值进行比较。对于原子线和离子线，在处于热力学平衡的等离子体中下列表式成立：

$$\left( \frac{I_i}{I_a} \right)_{\text{LTE}} = \frac{4.83 \times 10^{15}}{n_e} \left( \frac{g_A}{\lambda} \right)_i \left( \frac{\lambda}{g_A} \right)_a \times T^{3/2} \times 10^{-5040(V_i + U_i - E_{Ai})/T} \quad (1-24)$$

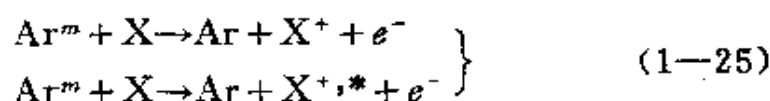
式中  $i$  及  $a$  各自为离子线和中性原子线的值。温度  $T$ ，采用由  $Z_{nI}$  谱线所求得的值 5850 K，电子密度可参考 Kolnblum 等所取

得的值 $10^{16}\text{cm}^{-3}$ 。由该式计算所得的值与实测值示于下表<sup>[29]</sup>

表 1—1 离子线和原子线强度比

元 素	谱线 (波长) Å		强 度 比 $\left(\frac{I_f}{I_a}\right)$		比 $\frac{\text{EXP}}{\text{LTE}}$
	离子线	原子线	实测值 (exp)	计算值 (LTE)	
Ba	4554	5535	$5.6 \times 10^2$	1.5	$3.8 \times 10^2$
La	4087	5212	$3.8 \times 10^2$	1.6	$2.4 \times 10^2$
V	3093	4373	$1.1 \times 10$	$1.7 \times 10^{-1}$	$6.5 \times 10$
Mn	2576	4031	$1.3 \times 10$	$2.4 \times 10^{-1}$	$5.5 \times 10$
Mg	2795	2852	$1.1 \times 10$	$3.5 \times 10^{-2}$	$3.1 \times 10^2$
Pd	2489	3610	$2.7 \times 10^{-1}$	$1.4 \times 10^{-4}$	$1.9 \times 10^3$
Cd	2265	2288	$8.7 \times 10^{-1}$	$2.9 \times 10^{-2}$	$3.0 \times 10$
Be	3131	2349	$9.4 \times 10^{-1}$	$2.9 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^2$

结果是，无论是哪个元素实测值比计算值都要大2—3个数量级，并且表明了离子线的强度比理论值来得大。这个事实意味着离子的数目比假定热平衡的情况远远地过剩。这就间接地否定了局部热平衡的存在。同样，对于同一元素的不同激发能的谱线，同样得出激发能高的谱线强度计算值比实测值大2—400倍。有关上述那样的非热平衡的ICP内的激发机理，Mermet<sup>[30]</sup>认为这种非热平衡的ICP内的激发机理与氩的亚稳态有关的 Penning 电离有关，也即



这里 $\text{Ar}^m$ 表示氩的亚稳态，X表示分析元素的原子， $\text{X}^{+,*}$ 表示它的激发态。

Boumans等<sup>[29]</sup>更用速度论来进行考察并推断了ICP中的激发机理。氩有如图1—19所示的11.55eV及11.72eV二个亚稳态。他们认为在高温的等离子中一送入冷的氩，就生成大量的 $\text{Ar}^m$ ，倘若 $\text{Ar}^m$ 的生成速度十分大，那末氩的电离主要是由



这个反应引起的。基态的氩直接被电离的比例很小，其结果是产



生出与激发温度无关的、很高的电子密度并且生成非平衡的等离子体。

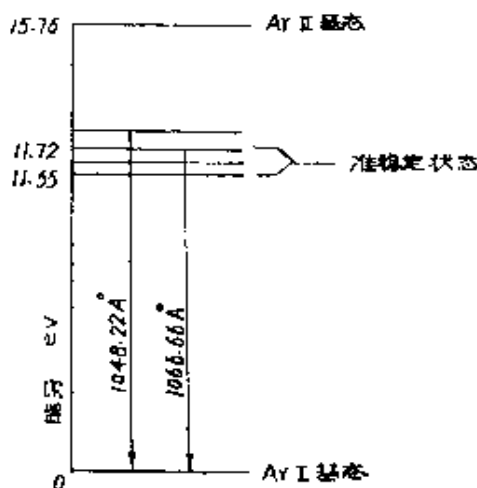


图 1—19 Ar I 的激发能级

例如将10毫克/毫升浓度的钾溶液以 2.1 毫升/分提升入等离子体，倘若导入的效率为3.5%，那末进入等离子体的钾即使全部被电离，它的电子密度也只是  $4 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ ，以此值与  $10^{16} \text{cm}^{-3}$  相比，显然是个可忽略不计的量。

作为  $\text{Ar}^m$ ，无论是具有使其他原子电离还是使 Ar 电离，都可认为它起了光谱缓冲剂的作用。这时  $\text{Ar}^m$  的电离电位从图 1—19 变成  $4.21 \text{eV}$  ( $= 15.76 \text{eV} - 11.55 \text{eV}$ ) 那样低的值。

Boumans 等人的研究方法，可定性地说说明 ICP 中离子线的强度增大及电离能小的元素干扰小的理由。

## 第二章 高频感耦等离子体 所用的发生器

### 一、振荡和基本振荡电路

振荡是指当能量在两种储能器中周期地交换时，产生了能量的动荡过程。

把任何具有反相性质的储能元件，例如电感 $L$ 和电容 $C$ ，联接在一起，就构成了振荡器。当然，如果用相同的储能元件来构成振荡器，就需要把其中一个元件用人为的方法使它产生性质相反的变化。

所有大功率振荡器都是电子管振荡器。这是一种把稳定的直流电流变换成具有一定周期的交变电流。这种振荡器也有一定的放大作用，但不像放大器那样，它不需要外加交变信号控制就能产生交变输出。因此有人把它叫自激振荡器。而把要外加控制信号的放大器就称为他激振荡器。

自激振荡器都是具有正反馈的放大器，即是说反馈电压与输入电压的相位一致。这可以是人为的通过放大器本身的电路来获得，也可以用特别设计的一些电路来完成。但电路不良也可以引起寄生反馈，这有导致放大器工作不良的恶果，应尽力消除。只要反馈的大小和相位满足振荡条件，振荡便可持续不断的进行下去。

基本振荡电路有串联谐振回路、并联谐振回路和复合谐振回路等几种。兹简单分述如下。

#### 1. 串联谐振回路

图2—1是 $L-C-R$ 串联电路。总阻抗 $Z$ 为

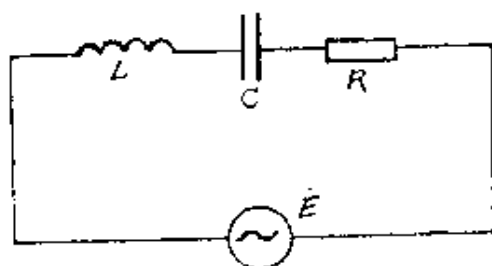


图 2—1 串联谐振回路

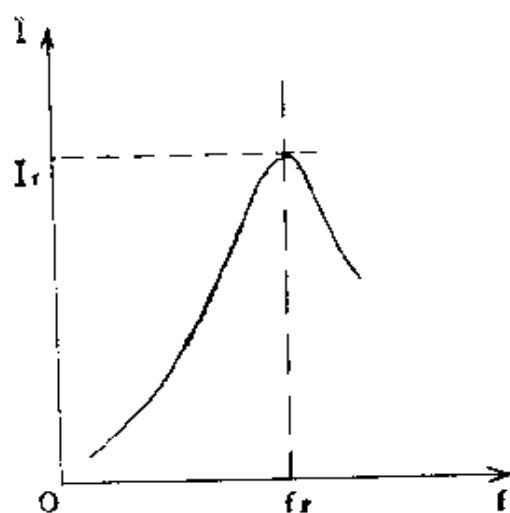


图 2—2 串联谐振电路的电流

$$\dot{Z} = R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} = R + j\left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right) \quad (2-1)$$

仅当  $\omega L - \frac{1}{\omega C} = 0$  时，总阻抗最小，呈纯电阻性质， $\dot{Z} = R$ 。这时

流过回路的电流  $\dot{i} = \frac{\dot{E}}{R}$  达到最大。如图 2—2 所示。这时称为串联谐振。谐振时的频率为

$$\omega_r = \sqrt{\frac{1}{LC}} \quad (2-2)$$

$$f_r = \frac{\omega_r}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (2-3)$$

图2—3画出了电抗随频率  $f$  变化的曲线。从曲线可以看出，频率大于谐振频率  $f_r$  时，回路呈感性，而小于谐振频率  $f_r$  时回路呈容性。

谐振时，电感  $L$  和电容  $C$  上的电压  $E_L$  和  $E_C$  分别为：

$$\dot{E}_L = \dot{i} \cdot j\omega L = j\omega L \cdot \frac{\dot{E}}{R} \quad (2-4)$$

$$\dot{E}_C = \frac{\dot{i}}{j\omega C} = -j \frac{\dot{E}}{\omega CR} \quad (2-5)$$

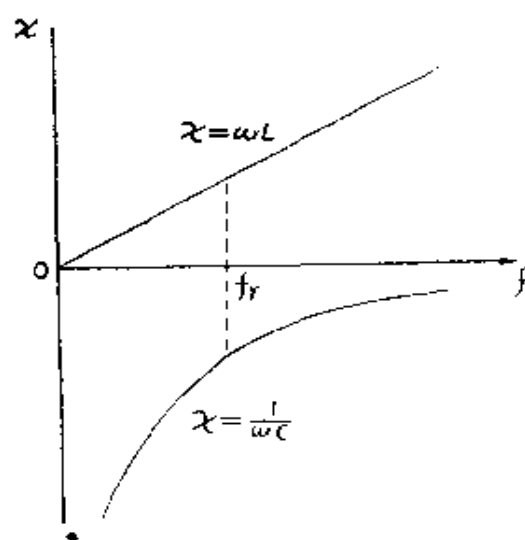


图 2—3 感抗和容抗随频率的变化

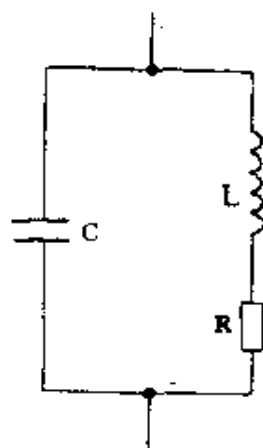


图 2—4 LC 并联谐振回路

从而可见  $\dot{E}_L$  超前电源电压  $\dot{E}$  的相角为  $\frac{\pi}{2}$ ，而  $\dot{E}_C$  却落后电源电压

$\frac{\pi}{2}$ 。

## 2. 并联谐振回路

并联谐振回路如图2—4所示。回路阻抗  $\dot{Z}$  为

$$\begin{aligned}\dot{Z} &= \frac{(R + j\omega L) \left( \frac{1}{j\omega C} \right)}{(R + j\omega L) + \frac{1}{j\omega C}} = \frac{R + j\omega L}{(1 - \omega^2 LC) + jR\omega C} \\ &= \frac{R - j\omega(R^2 C + \omega^2 L^2 C - L)}{(1 - \omega^2 LC)^2 + R^2 \omega^2 C^2}\end{aligned}\quad (2-6)$$

谐振时阻抗虚部等于零，即

$$R^2 C + \omega^2 L^2 C - L = 0$$

因此谐振时频率为

$$\omega_r = \omega = \sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{R^2}{L^2}}\quad (2-7)$$

通常情况下  $R$  很小，可以忽略。则 (2—7) 式变为

$$\omega_r \approx \sqrt{\frac{1}{LC}}$$

谐振时的阻抗为

$$Z_r = \frac{R}{(1 - \omega^2 LC)^2 + R^2 \omega^2 C^2} \approx \frac{L}{R \cdot C} = Q \cdot \omega_r \cdot L$$

$$= Q \frac{1}{\omega_r \cdot C} \quad (2-8)$$

(2-8) 式忽略了  $R^2$  这一项。其中  $Q = \frac{\omega_r \cdot L}{R}$  称为回路的品质因数。

谐振时回路的总电流  $I$  为

$$i = \frac{\dot{U}}{Z_r} = \frac{\dot{U}}{Q} \cdot \omega_r C = \frac{U}{Q \omega_r L} \quad (2-9)$$

从上两式可以看到，谐振时的总阻抗为每一支路阻抗的  $Q$  倍，达到最大值，并且表现为电阻性的。而各支路的电流都为总电流的  $Q$  倍，也就是说在谐振时，回路的总电流最小。

如果我们固定  $L$  和  $C$  的值不变，而改变  $L$  支路的电阻  $R$ ，画出图2-4回路的总阻抗  $Z$  与频率  $f$  的关系曲线，如图2-5所示。就可以清楚的看到在这种回路中，对于不同频率的电流有不同的

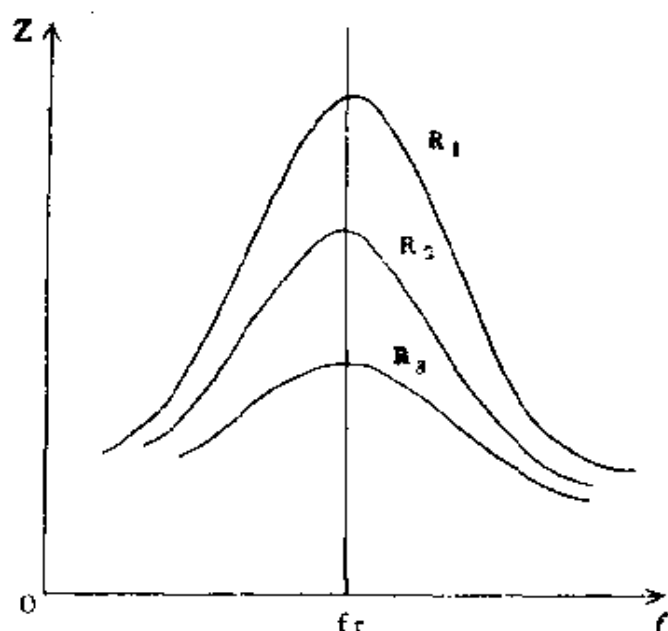


图 2-5 阻抗  $Z$  与频率  $f$  的关系

$$R_1 < R_2 < R_3$$

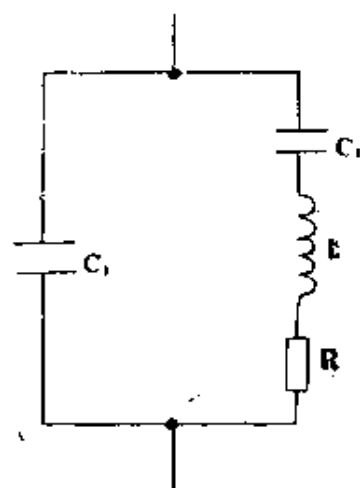


图 2-6 简单的复合振荡回路

阻抗, 而且R愈小, 回路阻抗的频率特性就愈尖锐。也就是说, LC回路具有选择性, 回路的Q值愈大, 选择性就愈好。这种回路两端的电压基本是正弦波。

### 3. 复合振荡电路

在并联谐振回路中的某一支路中存在着由电容、电感等元件组成的电路, 如图2—6所示。这种电路叫复合谐振电路。多用在由于功率输出过小的情况下, 在电感电路中串接电容器, 以抵销电感分量。特别在短波的情况下更是如此。

## 二、自激振荡的条件及频率理论

严格说来, 自激振荡系统中所发生的过程应该用非线性微分方程来描述。但为简单讨论起见, 可以把系统线性化而用线性微分方程来描述。

图2—7所示的振荡回路中电容器C放电产生的自由振荡可以用直线微分方程来描述<sup>[53]</sup>:

$$\frac{d^2 i}{dt^2} + 2\delta \frac{di}{dt} + \omega_0^2 i = 0 \quad (2-10)$$

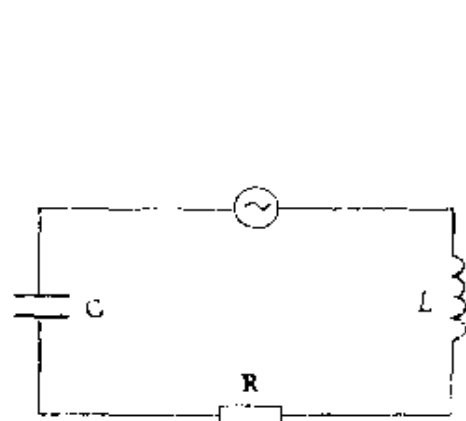


图 2—7

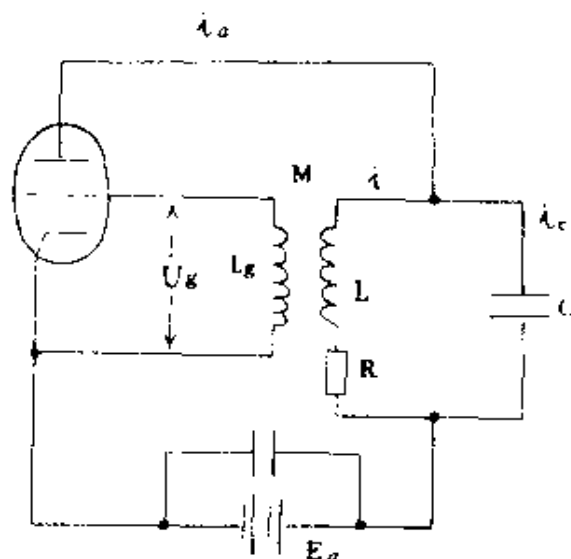


图 2—8 电子管振荡电路

对于图2—8所示的电路，其线路的方程积分得

$$i = A e^{-\delta t} \sin(\omega t + \varphi) \quad (2-11)$$

从(2—11)式可知，要得到连续等幅振荡，必须有  $e^{-\delta t} = 1$ ，即  $\delta = 0$ 。这就是连续等幅存在的条件。 $\delta$ 称为衰减系数。

再看图2—8，根据 Kirchhoff 第一定律有：

$$i_a = i + i_c \quad (2-12)$$

式中  $i_a$  为板流， $i$  为 LC 回路电感支路的电流， $i_c$  为 LC 回路中电容器支路的电流。

如果将电子管线性化，则板流  $i_a$  可近似表示为：

$$i_a = S U_g + \frac{1}{R_i} U_a = S(U_g + D U_a) \quad (2-13)$$

式中  $S$  是电子管的跨导， $R_i$  是电子管的内阻， $\mu$  为电子管的放大倍数， $D = \frac{1}{S R_i} = \frac{1}{\mu}$  是电子管的渗透率。方程(2—13)是一个直线方程。

下面是一些显见的关系：

$$U_a = i R + L \frac{di}{dt} \quad (2-14)$$

$$U_g = -M \frac{di}{dt} \quad (2-15)$$

$$i_g = -C \frac{dU_a}{dt} \quad (2-16)$$

式中  $M$  为  $L$  和  $L_g$  之间的互感量。将(2—13)，(2—14)和(2—15)式代入(2—12)式得：

$$i + i_c = -S M \frac{di}{dt} - \frac{R}{R_i} i - \frac{L}{R_i} \cdot \frac{di}{dt}$$

最后利用(2—16)式和(2—11)式的关系，整理后得：

$$\frac{d^2 i}{dt^2} + \frac{S M - C R + \frac{L}{R_i}}{L C} \frac{di}{dt} + \frac{1 + \frac{R}{R_i}}{L C} i = 0 \quad (2-17)$$

我们注意到这个振荡器的直线微分方程的系数，不仅决定于振荡器回路的参量，同时也和联接到回路的电子管的参数有关。对照（2—8）式，并根据前面求出的自激振荡存在的条件 $\delta=0$ ，那么（2—17）式中一次微商的系数等于零，即得到振荡器自激振荡条件：

$$SM + CR + \frac{L}{R_i} = 0 \quad (2-18)$$

根据（2—18）式，我们可以改变电子管的跨导 $S$ ，电容 $C$ 和电感 $L$ 等来满足自激振荡的条件。但是控制和装置自激线路的最方便的方式是变更振荡器回路的线圈 $L$ 和栅极反馈线圈 $L_k$ 之间的互感量 $M$ ，可从（2—18）式求得 $M$ 为

$$-M = \frac{\left(C \cdot R + \frac{L}{R_i}\right)}{S}$$

电子管的内部方程 $S \cdot R_i = \mu$ 代入上式得

$$-M = \frac{(C \cdot R \cdot R_i + L)}{\mu} \quad (2-19)$$

（2—19）式不但给出了获得自激所必须的互感量的数值，同时也给出了这个互感量的符号，亦即反馈线圈所绕的方向。

现在来求图2—8线路所产生的频率。对照（2—10）式及（2—17）式，很容易得出振荡频率为

$$\omega^2 = \frac{\left(1 + \frac{R}{R_i}\right)}{L \cdot C}$$

令 
$$\omega_0^2 = \frac{1}{L \cdot C}$$

则得 
$$\omega = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{R}{R_i}} \quad (2-20)$$

从（2—20）式中我们看到，振荡器的振荡频率不但和振荡回路的参量 $L$ 、 $C$ 、 $R$ 等有关，而且也和电子管的内阻 $R_i$ 有关。这就指明了振荡器的频率还决定于电子管的工作情况的变化。



当电子管的工作状态改变时，电子管的内阻 $R_i$ 即发生变化，这时振荡器的频率也发生了变化，其稳定度可以用频率对电子管内阻的偏微商 $\frac{\partial \omega}{\partial R_i}$ 来描述，从（2—20）式得到：

$$\begin{aligned}\frac{\partial \omega}{\partial R_i} &= \frac{-\frac{1}{2} \omega_0 R}{\left(R_i^2 \sqrt{1 + \frac{R}{R_i}}\right)} = -\frac{1}{2} \frac{\omega_0 R \omega_0 L}{R_i^2 \sqrt{1 + \frac{R}{R_i}} \cdot \omega_0 L} \\ &= \frac{-\omega_0^2 L \cdot R}{2R_i^2 \sqrt{1 + \frac{R}{R_i}} \cdot \omega_0 L} = \frac{-\frac{1}{C}}{2R_i^2 \sqrt{1 + \frac{R}{R_i}}} \cdot \frac{R}{\omega_0 L} \\ &= -\frac{d}{2CR_i^2 \sqrt{1 + \frac{R}{R_i}}}\end{aligned}\quad (2-21)$$

其中 $Q = \frac{1}{d} = \frac{\omega_0 L}{R}$ 是电路的品质因数。（2—21）式表明（1）振荡回路的电容量 $C$ ，（2）电子管的内阻 $R_i$ ，和（3）品质因数 $Q$ ，这三个数值愈大，则频率稳定度愈高。在实用上是在板路上增加一个电阻和内阻 $R_i$ 串联，来增加电子管的等效内阻，从而提高振荡频率的稳定度。

### 三、高频振荡器

图2—9是广泛使用的三端振荡电路。板极、栅极及阴极分别接至主回路的三点，其中 $Z_{ag}$ 、 $Z_{gk}$ 和 $Z_{ak}$ 分别相应于三点间的每段阻抗。这些阻抗可以是电感、电容或它们的组合，有时也采用闭合的振荡回路。

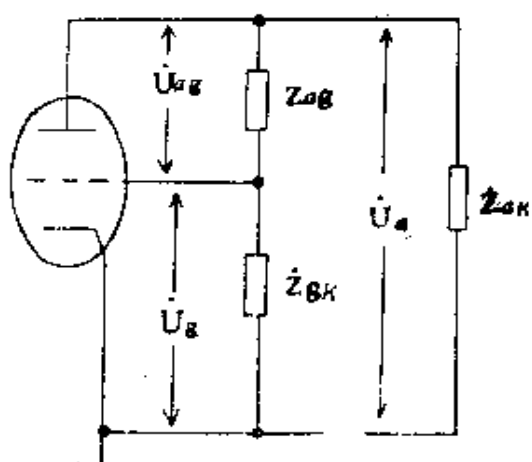


图 2—9 三端振荡电路

从物理过程可知, 这样的振荡器必须满足 $Z_{ak}$ 和 $Z_{gk}$ 是性质相同的阻抗, 而与 $Z_{ag}$ 的性质相反<sup>①</sup>才能满足自激振荡条件, 即

$$\dot{Z}_{ag} + \dot{Z}_{ak} + \dot{Z}_{gk} = 0 \quad (2-22)$$

由于电路中的电阻分量通常是不大的, 可以忽略, 因此这些阻抗可以用电抗来表示, 因此有

$$X_{ag} + X_{ak} + X_{gk} = 0 \quad (2-23)$$

(2-23) 就是三端振荡电路发生振荡的相位条件, 违反了这些条件, 电路就不能起振。

根据组成电路的电抗性质, 有如下三种典型的电路: Hartley式, Colpitts式和调板调栅式。

### 1. Hartley式振荡电路

电路形式如图 2-10 所示, 阳—阴回路和栅—阴回路呈电感性, 阳—栅回路呈电容性质。 $L_1$ 和 $L_2$ 构成分压器, 阴极在线圈上的位置可以移动, 使 $L_2$ 的电压大约要比 $L_1$ 上的电压大 2 至 5 倍。由于板极和栅极分别接于回路的相对两端, 因此, 对阴极而言, 两者的相位相差 $180^\circ$ 。

当回路电阻不大时, 振荡频率近似等于回路的共振频率。

$$\omega \approx \omega_0 = \frac{1}{\sqrt{C(L_1 + L_2 + 2M)}} \quad (2-24)$$

其中 $M$ 为 $L_1$ 和 $L_2$ 之间的互感。这个振荡器的优点是容易起振, 调节也容易。但当电子管工作在丙类情况时, 由于板流为脉冲形状, 谐波甚多, 使得振荡器的波形变坏。

### 2. Colpitts 振荡电路

电路形式如图 2-11 所示。这种电路和 Hartley 式相似, 只是用 $C_1$ 和 $C_2$ 代替 Hartley 式线路中的 $L_1$ 和 $L_2$ 。这时阳—阴间和栅—

① 事实上, 当回路内有高频电流流通时, 板极、栅极上的电压分别可以写为:

$$\begin{cases} \dot{U}_g = i_k \cdot \dot{Z}_{gk} \\ \dot{U}_a = i_k \cdot \dot{Z}_{ak} \end{cases}$$

要使电路自激, 必须这两个电压反相。所以 $Z_{ak}$ 和 $Z_{gk}$ 应是性质相反的阻抗。

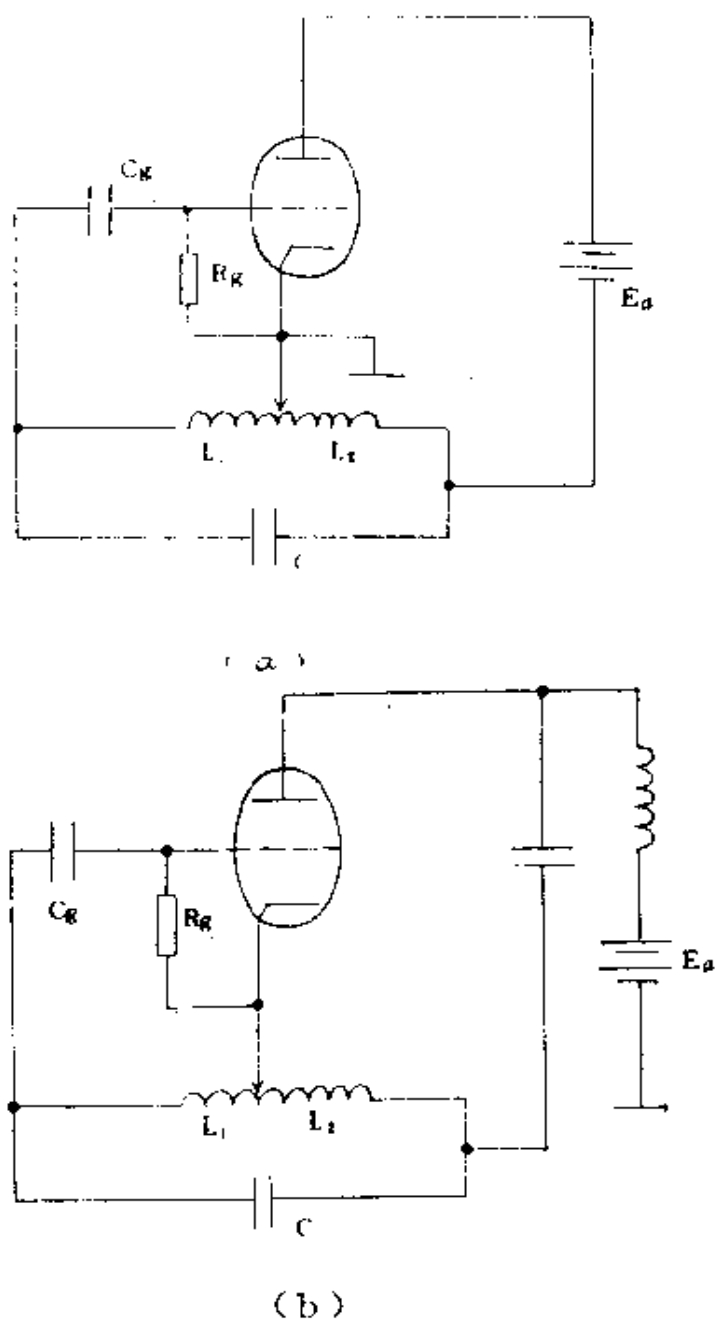


图 2—10 哈脱莱式振荡器  
(a) 为串联供电 (b) 为并联供电

阴间回路的阻抗呈电容性质而阳—栅间回路阻抗呈电感性质。调节 $C_1$ 和 $C_2$ 的比值，即可改变栅极激励电压反馈的大小。从 $C_2$ 上取得的激励电压，由 $C_g$ 耦合到栅极实现正反馈。有时可由 $C_2$ 代替 $C_g$ ，

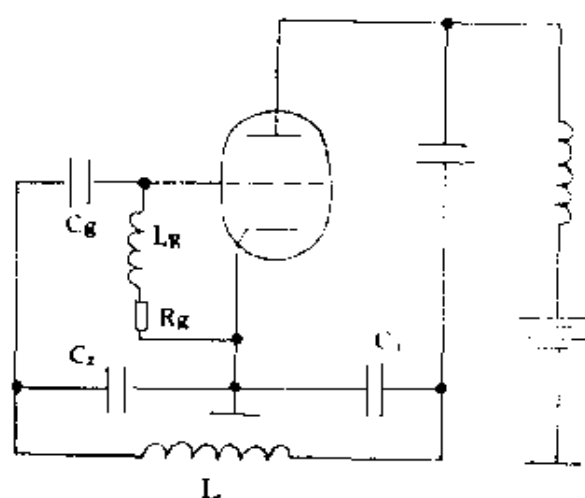


图 2-11 柯耳匹兹振荡电路

用栅漏电阻  $R_g$  来获得栅偏压。这种电路只有并联馈电供给。

当忽略回路内阻时，振荡频率近似等于回路的谐振频率

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{L \cdot \frac{C_1 \cdot C_2}{C_1 + C_2}}}$$

(2-25)

本电路由于板路内电流的谐波部分有低阻抗回路返至阴极，因此，振荡波形较 Hartley 式好，但它却比 Hartley 式难以调整。因为要改变频率的话，必须同时改变  $C_1$  和  $C_2$ 。实用上是把  $C_1$  和  $C_2$  固定，在回路两旁跨接一个可变电容器，调节它来改变频率。图 2-12 所示的电路应用很多，这一电路既有电感反馈，也有电容反馈。反馈电压由  $C_2$  上的和  $L_2$  上的电压相加而成。

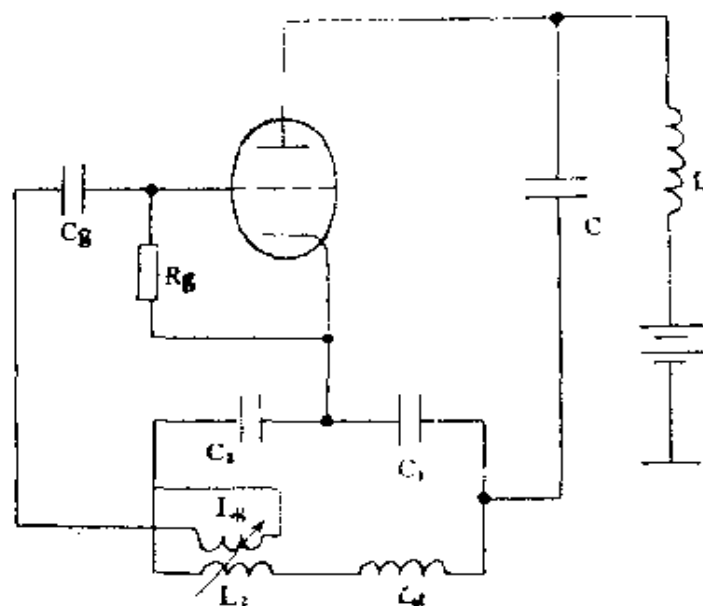


图 2-12

### 3. 调板调栅振荡器

电路形式如图 2—13 所示。这种电路是在阳极和栅极上各有一个调谐回路，而这两个回路的公共点都在阴极上，所以又叫共阴极电路。电路中板极—

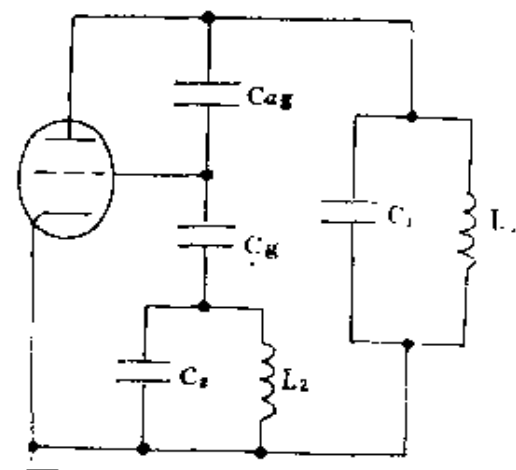


图 2—13 调板调栅振荡电路

一个调谐回路，而这两个回路的公共点都在阴极上，所以又叫共阴极电路。电路中板极—栅极回路呈容性，而板极—阴极回路和栅极—阴极回路却是呈感性的。 $L_1$ 和 $L_2$ 之间没有互感存在。频率很高时，一般来说，反馈电容  $C_{ag}$  由电子管内部的极间电容担任；频率很低时， $C_{ag}$  必须外接。在工作频率上，阳极负载回路必须呈感性，因此， $C_1$  和  $L_1$  的共振频率应稍高于工作频率， $C_2$  和  $L_2$  的共振频率也应稍高于工作频率。所以本电路的工作原理实际上和 Hartley 式相似。但对于谐波来说， $C_1$  及  $C_2$  起近似短路作用，又与 Colpitts 电路相似，因此，输出波形很接近于正弦波，又比 Hartley 式电路的振荡波形要好。

### 四、振荡器的工作效率

一般电子管振荡器的输出效率为 50~60% 左右，而电子管的阳极输出效率却比整机输出效率要高得多，在丙类工作状态下可达 80% 左右，但实际上却常在 70% 以下。而且，自激振荡器的输出功率还有一部分要回授到栅极上作为栅极激励电压，所以其效率还要低些。因此，为了提高振荡器的输出效率，通常可以采取以下几个措施。

1) 提高阳极效率，这可以用提高阳极直流电压来实现。提高阳极电压以提高到电子管的阳极电压为限。作为振荡器使用，工作电压应尽量接近或等于电子管的阳极电压，这不但

可以提高阳极输出效率，并且还可以减轻栅极和灯丝的负担。

2) 改进栅极电路。可以减小栅极隔直电容器的电压降或采取某些措施干脆去掉栅极隔直电容器，但这在高频段上不容易做到，这时就应尽量减少隔直电容器的容抗。

另外，为了提高振荡器的效率，必须让振荡器工作在丙类状态下。这时应有直流栅偏压，这一偏压可以是独立电源供给，也可以用栅漏电阻来获得，栅极电压也应有足够大的数值。对应于大的栅偏压，振荡器是处于硬激励状态，当激励开始时，平均跨导是如此之小，以至振荡器的自激难于实现。当用自给栅偏压时，如图2—14中的  $E_g$ ，就可以得到较满意的结果。在振荡开始时，相当于栅偏压  $E_g = 0$ ，没有栅流，此时振荡很容易被激励起

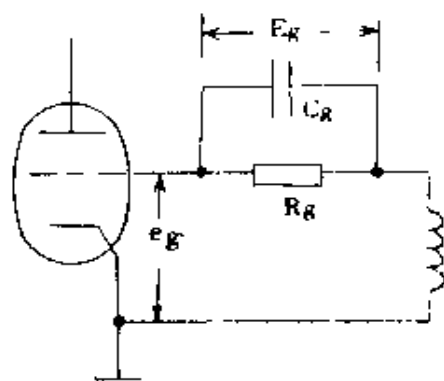


图 2—14

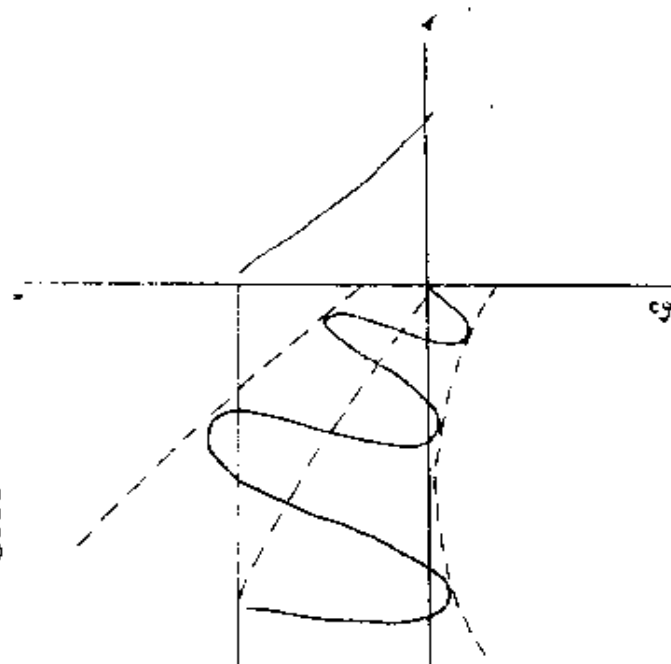


图 2—15

来，并逐渐增长而加大，如图2—15所示，直到振荡振幅不再增加时的稳定状态为止，但用独立电源作偏压时则有可能不会起振。

利用自给栅偏压时，还能自动调节振荡器的工作点，使振荡器的振幅近于常数。因为当振荡加强时，栅极射频电压加大，使

栅流增大，增加了栅偏压，从而减少了板流，结果振荡趋于减弱。反之，当振荡变弱时，栅流减少，使栅压减小，又使板流加大，结果振荡又变增强。

3) 提高输出回路的输出阻抗。输出阻抗最大不能超过电子管的最佳负载阻抗 $R_{oe}$ ， $R_{oe}$ 越小，阳极效率也越低。

$$R_{oe} = \frac{L_0}{C_0 \cdot R} \quad (2-26)$$

其中 $L_0$ 和 $C_0$ 分别为阳极负载电路中的电感和电容； $R$ 为阳极负载电路中的直流电阻和负载反射电阻。将电路的品质因数 $Q = \frac{\omega L_0}{C_0}$

代入(2-26)则

$$R_{oe} = \frac{Q}{\omega C_0} \quad (2-26')$$

从上式可以看到，为要提高电子管的负载阻抗，可以提高负载回路品质因数 $Q$ 值，同时应注意到 $R_{oe}$ 将随着频率 $\omega$ 的升高而降低，使阳极效率大大下降，加大了阳极损耗。

4) 对于用钨丝作灯丝的电子管振荡器，可以提高灯丝的电压来增大阴极电流 $I_c$ ，提高阳极的输出功率。但灯丝电压以提高到电子管的额定值为限，提得过高将有烧坏电子管的危险。

## 五、振荡器负载的匹配

为了使振荡器的输出功率最大且有较高的效率，就必须使负载的等效阻抗等于振荡器的等效内阻，但这两者之间往往是不相等的，因此就必须用“匹配”来实现。实现匹配的方法可以用改变振荡器的等效内阻，使等于负载的等效阻抗或者反过来改变后者使之等于前者。前一种方法可以改变振荡器回路的有关电感器，电容器或可调空心变压器的互感，也可以改变振荡电子管的栅漏电阻，从而改变振荡器的内阻；后一种方法主要是改变负载的电感量来实现。此外也可以在输出端与负载之间插入一个所谓

“匹配电路”来实现。典型的匹配电路有L型，T型， $\pi$ 型及变压器耦合等电路。下面就这几种电路作简要的描述。

### 1. L型电路

L型电路如图2—16所示有两种情形，当 $X_1$ 是电感而 $X_2$ 为电

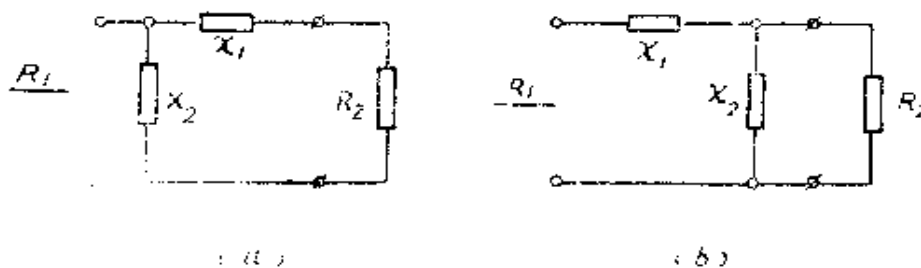


图 2—16 L型匹配电路

容时，图2—16(a)，为串联谐振电路，图2—16(b)，为并联谐振电路。图中 $R_2$ 是负载阻抗。这种电路可以改变负载阻抗。图2—16中的(a)图适用于 $R_1 > R_2$ ，而(b)图却适用于 $R_1 < R_2$ 。但当 $X_2$ 为感性元件时，则对谐波的滤波不好，且匹配范围也不

宽。可以把其中一个元件做成可调式的，以适应负载的变化。

### 2. T型电路

如图2—17所示的T型电路中， $X_1$ 和 $X_2$ 为性质相同的电抗，而 $X_3$ 具有性质相反的电抗。这种电路只要改变 $X_1$ 和 $X_2$ 的比值，即可达到改变阻抗的目的。

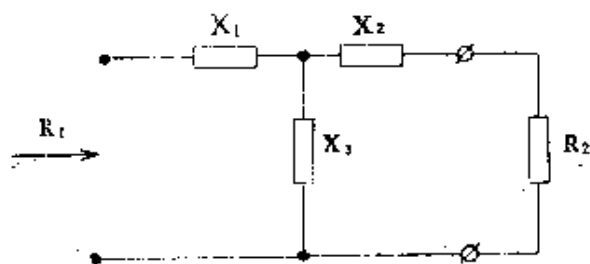


图 2—17 T型电路

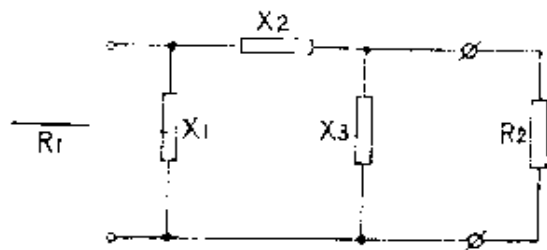


图 2—18  $\pi$ -型电路

一般的 $X_1$ 和 $X_3$ 为容性而 $X_2$ 为感性，只要改变 $X_1$ 和 $X_3$ 的比值，就可以改变输入电压与负载电



压的比值。因此用这个电路可以代替高频变压器。另外， $\pi$ 型电路对高次谐波滤波性好，可以减少高次谐波的空间辐射。

#### 4. 电磁耦合调谐电路

图 2—19 所示的电磁耦合电路的初次级均是串联谐振电路。可以只调整初级和次级电路，或同时都调整都可以在次级电阻上获得最大功率。

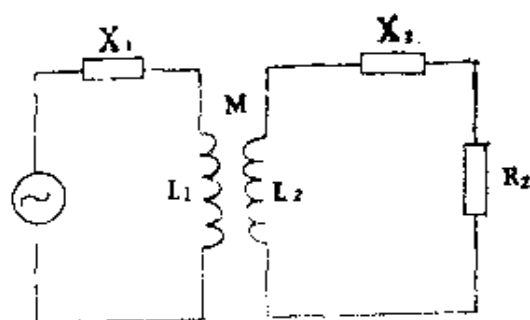


图 2—19 电磁耦合电路

## 六、等离子体发生器

要获得稳定的等离子体炬，就必须要有—台性能良好的高频发生器。目前国内外用于高频等离子体的高频发生器，多是用电子管作振荡器和输出，也有用石英晶体作为频率控制的。工作频率从数兆周至50兆周，功率从几千瓦至数十千瓦。表2—1列出了目前国内外使用的部分高频发生器的装置<sup>[31]</sup>。

从表2—1我们可以看到，用于发射光谱的感耦高频等离子体的高频发生器，对功率和频率没有特别的要求。但从发射光谱的角度来看，为要获得温度高而且稳定的等离子体炬，就必须要求消耗在等离子体上的功率应该有一定的值且很稳定，否则，发射强度将有很大的波动。除了发生器本身的各元、部件因在工作过程中的热效应引起输出射频功率的波动外，等离子体本身也会因为偶然的因素，特别是注入分析试样的微粒，而使等离子体的阻抗改变，这一改变将导致等离子体炬性质的变化，例如由正常的核

表 2—1 目前国内外使用的部分高频发生器

发 生 器 类 型	额定功率 (千瓦)	频 率 (兆周)	备 注
GP3.5—D	3.5	30—40	
GP6—DL <sub>2</sub>	6	27.12	
Radyne, C. 15	2.5	36	
Lepel T—5—3—MC—J—S	5.0	3.1	
Radyne	25.0	6	
Taylor—Winfield	5.0	4.3	
Lepel T—2.5—1—MC—J—B	2.5	30	频率可调
Radyne R. D. 150	15	7	
STEl	6.6	5.4	
Phillips 131202/01	2	50—70	
Radyne H30/p	5	36	
LGI	4	40	
国际等离子体公司 Model NO. 120~127	2.0	27	晶体控制

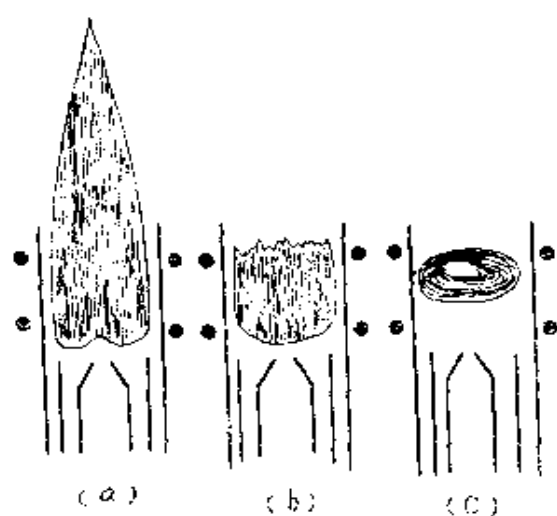


图 2—20 等离子体炬

(a) 正常放电；(b) 杂乱放电；  
(c) 环形放电

桃状(图2—20(a))变为不正常的环形或杂乱放电(图2—20(b)(c))甚至完全熄灭。因此要求发生器或其匹配电路必须能迅速有效的进行阻抗调整。

我们可以认为射频发生器的输出工作线圈为变压器的初级，那么等离子体炬就是变压器的次级，当未点燃等离子体炬时，认为次级的阻抗是无穷大的，一旦形成等离子体炬，它就有自己的

电感且被认为是相当于一匝的线圈。这时其电阻为<sup>(32)</sup>

$$R_c = \frac{\rho \pi d}{(h \delta)} \quad (2-27)$$

其中 $\rho$ 为等离子体的电阻率,  $d$ 为等离子体的直径,  $\delta = 5030\sqrt{\mu f \rho}$ 为趋肤深度,  $h$ 为等离子体炬的壁高。从式中我们可以看到, 只要保持频率 $f$ 的稳定, 等离子体炬的阻抗 $R_p$ 就只是 $\rho$ 的函数。

传递给等离子体炬的功率为<sup>[33]</sup>:

$$P_p = AI^2 a^2 \omega Q \quad (2-27')$$

式中 $P_p$ 是每单位长度消耗的功率,  $A$ 为常数,  $I$ 是工作线圈中的电流,  $a$ 为等离子体的半径,  $Q$ 是按 $K$ 的函数计算出来的磁通积分;  $K$ 为耦合参数,  $K = a(\mu_0 \sigma \omega)^{1/2}$ ,  $\sigma$ 是电导率,  $\mu_0$ 是自由空间的导磁率, 等于 $4\pi \cdot 10^{-9}$ 。从(2-27')式清楚地看到传递功率是频率 $\omega$ 的函数。由于频率 $\omega$ 或许会随等离子体的电导率 $\sigma$ 的变化而变化, 所以在等离子半径 $a$ 和工作线圈电流 $I$ 是常数的情况下, 代入 $K = a(\mu_0 \sigma \omega)^{1/2}$ 及 $dK$ 值, 则功率的稳定度

$$\begin{aligned} \frac{dP}{P} &= \frac{d\omega}{\omega} + \frac{dQ}{Q} = \frac{d\omega}{\omega} \left( 1 + \frac{\omega}{Q} \frac{dK}{d\omega} \frac{dQ}{dK} \right) \\ &= \frac{d\omega}{\omega} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{K}{Q} \frac{dQ}{dK} \right) = \frac{S d\omega}{\omega} \end{aligned} \quad (2-28)$$

$S = 1 + \frac{1}{2} \frac{K}{Q} \frac{dQ}{dK}$ 是随 $K$ 值变化的。S. Greenfield还指出, 在通常条件下, 当频率变化约0.1%时, 如果等离子体半径和线圈电流保持不变, 则功率波动预计不会超过0.02%。

当等离子体炬的半径 $a$ 改变<sup>①</sup>而保持 $I$ 不变时, 将引起电感的变化, 因而频率将改变, 又导致 $K$ 和 $Q$ 的变化。其稳定度为

$$\frac{dP}{P} = \frac{2da}{a} + \frac{d\omega}{\omega} + \frac{dQ}{Q}$$

如果采用 $\omega = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ ,  $L = L_0 + L_1 \left( 1 - \frac{a^2}{b^2} \right)$ 的话, 则

① 要改变等离子体炬的半径, 必须改变等离子灯具的半径, 因此又必须改变工作线圈的半径(甚至改变其匝数!), 这样就又导致工作线圈电感 $L_0$ 的改变, 所以感抗 $X_0 = j\omega L_0$ 也改变, 当然流过工作线圈的电流也要改变。但是如果改变振荡器的工作状态或输出阻抗的话, 保持流过工作线圈的电流不变, 还是可以办到的。

$$\begin{aligned}\frac{dP}{P} &= \left[ 2 + \frac{1}{\left(\frac{b^2}{a^2}\right)\left(\frac{L_0}{L_1} + 1\right) - 1} \right] \cdot S \cdot \frac{da}{a} \\ &= t \cdot \frac{da}{a}\end{aligned}\quad (2-29)$$

式中  $t = \left[ 2 + \frac{1}{\left(\frac{b^2}{a^2}\right)\left(\frac{L_0}{L_1} + 1\right) - 1} \right] \cdot S$ ,  $b$  为工作线圈的半径,

$a$  为屏蔽体即等离子体炬管的半径,  $L_1$  为工作线圈的电感,  $L_0$  是剩余电感。从 (2-29) 式可知, 当给定一个等离子体炬管的大小时, 那么, 等离子体炬的半径即有一定, 传递到等离子体上的功率一定, 但当注入样品负载气体和试样微粒时, 则有可能改变等离子体炬的半径, 甚至使等离子体炬的半径越来越小至完全熄灭, 也就是说工作线圈耦合到等离子体的功率是不断减小的。

Boumans 等<sup>[33]</sup>做出了在  $Q$  (负载线圈  $L_1$  的品质因数) 和  $\lambda$  ( $\lambda = \frac{L_1}{L}$ ,  $L$  为振荡器阳极振荡线圈) 平面上, 以功率消耗作参数的一组曲线 (图2-21), 认为只要工作点保持在同一曲线上, 等

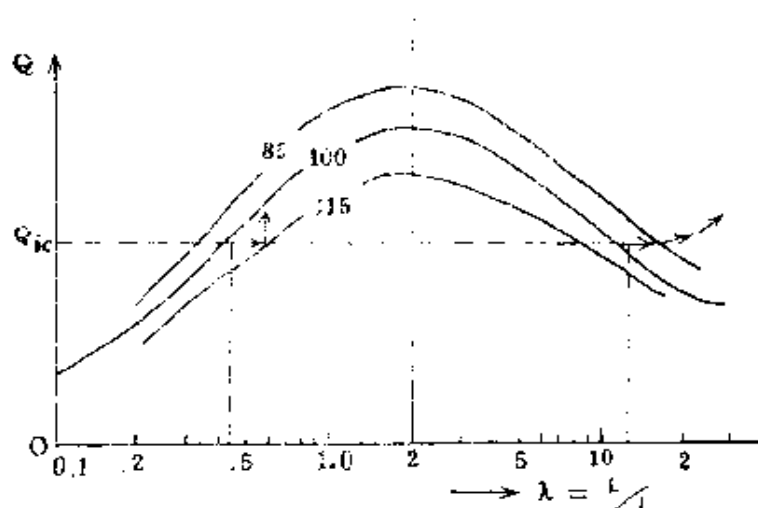


图 2-21 负载射频线圈的  $Q$  值为比值  $\frac{L_1}{L}$  的函数以功率消耗作参数的曲线  
(单位是任意的)

离子体的功率消耗是稳定的。当 $\lambda=2$ 时，消耗功率最大。并进一步指出，只有当 $\lambda<2$ 时的工作点才是稳定的。

要直接准确测定消耗在等离子体上的功率是困难的，但是可以用假负载来模拟进行测量得出近似的结果。具体的方法是用灰铁做一个跟等离子体炬管大小相等、长度相当的水罐，放置于发生器的输出工作线圈中，内部通水，把发生器调整到通常工作时的参数。工作稳定时，测量出水与进水的温度差 $\Delta T=T_2-T_1$ ，以及水的流量 $Q$ 千克/分钟，则水罐吸收的功率为：

$$P=0.07 \cdot Q \cdot \Delta T \text{ (千瓦)} \quad (2-30)$$

## 七、几种感应耦合等离子体发生器

### 1. GP6—DL<sub>2</sub>型高频等离子发生器

这种发生器是铁岭地区电子设备厂的产品。振荡输出电路如图2—22所示。这一高频振荡器由风冷电子管FU—89F 构成共阳极式双回路振荡器。阳—栅回路由电感线圈 $L_2$ 及电子管极间电容 $C_{ag}$ 构成，工作时呈感性。阳—阴回路由板极负载线圈 $L_1$ 、真空可

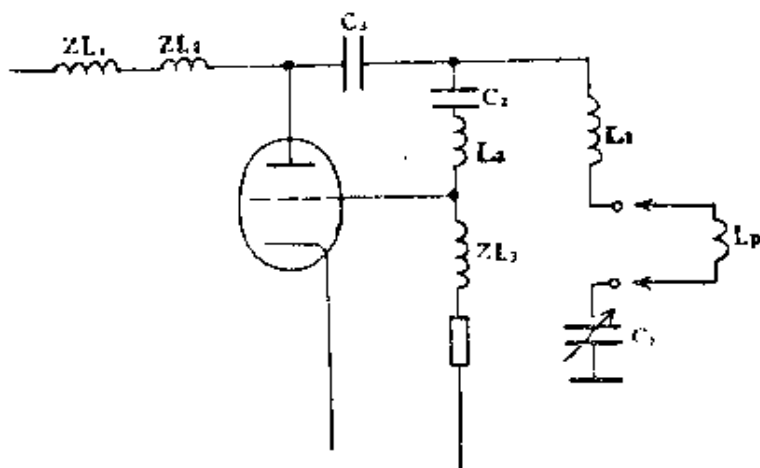


图 2—22 GP6—DL<sub>2</sub>型高频等离子体发生器的振荡输出电路

变电容 $C_1$ 串联后与电子管极间电容 $C_{ag}$ 构成。由于极间电容在这个振荡器中略嫌小了一些，所以最好在阳—阴间再并联上一个约

12Pf左右的电容器。反馈电容利用了极间电容  $C_{gk}$ 。本电路等效于电容三点式振荡器，阳—阴回路与栅—阴回路性质相同，都呈容性，而阳—栅回路必须与之相反，呈感性。改变阳—栅回路的  $L_2$  可以显著的改变频率的大小，但对反馈的影响甚小；而改变板极电路的  $L_1$  对频率影响小但对反馈的影响较大。 $ZL_3$  是栅极阻流圈，以防止高频电流窜入栅极电路中； $ZL_1$  和  $ZL_2$  是阳极阻流圈，以防止高频电流回窜到高压整流电源之中； $C_3$  为阳极隔直电容，以防止高压直流电流至负载中； $C_2$  为栅极隔直电容，以防止高压流进栅极中。其他各穿心电容均起滤波作用。工作线圈  $L_p$  在如图所示的地方接入电路，用调节真空可变电容的大小来实现振荡器输出阻抗与负载相匹配，但调整不太容易。

本发生器的额定输出功率为 6 千瓦（可以调节电子管的灯丝电压大小适当调整输出功率的大小），频率为 27.12 兆周，输出等效阻抗为 50 欧姆，阳—栅电流的最佳比值为 6~10。

根据趋肤深度计算等离子体的半径可知，月本仪器作为等离子体发生器的话，等离子体灯管的最佳直径为 18~20 毫米，工作线圈为 3.5 匝至 4.5 匝，工作线圈与灯管间采用紧耦合，即线圈与灯管间的空隙在 1 毫米左右为宜。

## 2. GP3.5—D<sub>1</sub> 高频等离子体发生器

本发生器额定功率为 3.5 千瓦，工作频率为 30~40 兆周，振荡器采用调阳调栅自激式，其振荡输出部分的电路如图 2—23 所示。 $ZUL_1$  和  $ZUL_2$  为阳极阻流圈， $C_2$  为阳极隔直电容， $R_x$  为自激振荡产生负偏压电阻。阳极和栅极回路的振荡频率稍高于振荡器的振荡频率。调节  $L_x$  可以改变反馈量。 $C_1$ （半可变平板电容）和  $C_4$  对谐波起近似短路作用。此电路等效于电感三点式振荡器，频率和反馈系数都依赖于阳—阴回路及栅—阴回路这两个回路的参量，所以改变任一参量均会引起频率和反馈系数的改变，因此要分别调整频率或反馈而又不相互牵连较困难，输出波形接近于正弦波。

发生器使用的振荡管为陶瓷发射三极管 FU—724 S，阴极是

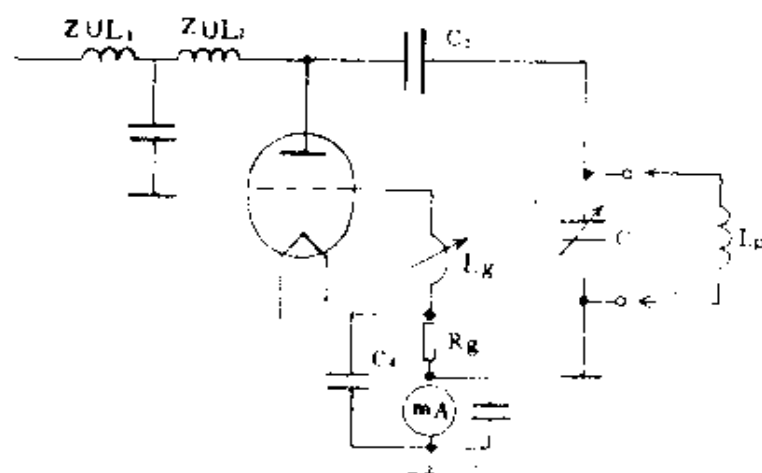


图 2—23 GP3.5—1D 型高频等离子发生器的振荡输出电路

$L_p$  为工作线圈

碳化涂钽钨丝，阳极水冷。灯丝供电采用定压法，由可控硅调压器进行电压调整。用这种电子管不能用调节灯丝电压来调节输出功率，只能依靠调节加到振荡管阳极上的电压来均匀地增减其输出功率。阳极电流将随阳极电压的增减而增减，但不管情况如何，阳极电流都不允许超过1.5安培。栅极电流的大小将直接影响着振荡器的工作状况，栅流的大小调节是借助于栅极激励输入，栅极激励输入过大将使振荡器输出效率降低，而激励输入过小又会造成工作不稳定，甚至有停振的危险。一般正常工作取阳极电流的  $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{3}$  为宜，最大不得超过500毫安。

本发生器是上海新兴机械厂的产品，用内径为18毫米左右的等离子体灯管，2匝的工作线圈相配合，便能容易地点燃稳定的等离子体。

### 3. RD150/H型发生器

图2—24是RD150/H型发生器的电路原理图，工作频率为7兆周，额定输出功率为15千瓦，振荡形式是自由振荡。图2—25是图2—24电路的输出部分的等效电路，其谐振频率为

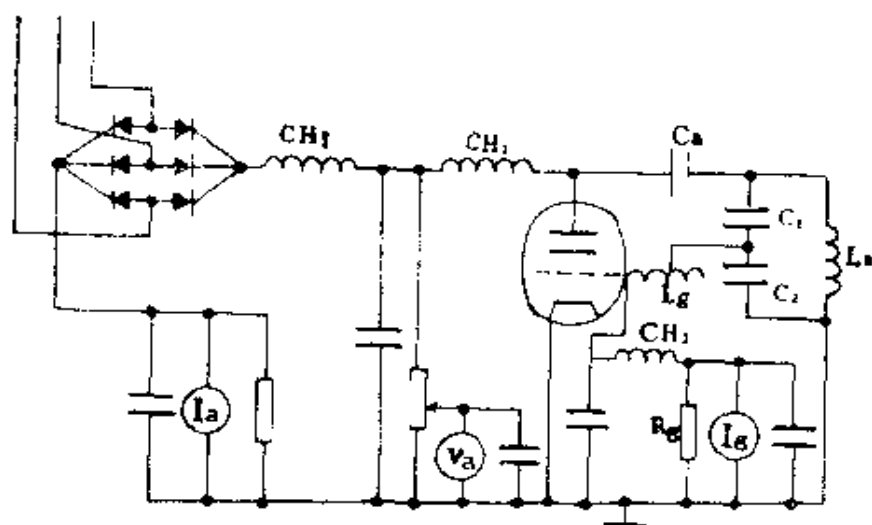


图 2-24 RD150/H型发生器的线路图由饱和扼流圈三相供电

$$\omega_r^2 = \frac{1}{LC} - \frac{R^2}{L^2}$$

其中  $L = L_1 + L_0$ 。  $L_1$  为工作线圈电感，  $L_0$  为剩余电感。由于  $R$  很

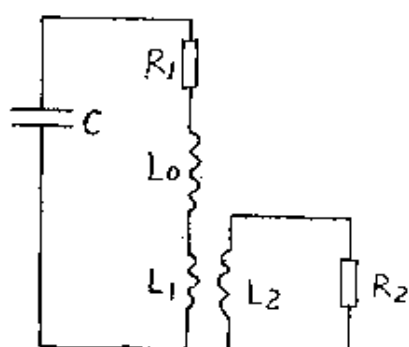


图 2-25 简化了的阳极电路

小，所以  $\frac{R^2}{L^2}$  项可以忽略，因此，共振频率为

$$\omega_r^2 = \frac{1}{LC} \quad (2-31)$$

本发生器电路等效于电容三点式振荡器，频率和输出功率分别由两个回路调节，所以负载变化不会使频率发生显著的改变。电路特点

跟 GP6—LD<sub>2</sub> 发生器基本相同，就不再赘述了。

## 八、高频的防护及接地

对于振荡器本身不管那一点接地，振荡器都能正常工作；但从电路的稳定性，振荡器对环境的污染以及安全的角度来说，接地问题又变得十分重要。高频电路的公共点应该和直流接地点相



重合，如果不相重合就会出现诱发电流，从而增加电磁场的杂散耦合，降低电路的稳定性。整个机器的接地点必须直接进入大地，接地电阻越小越好，一般以不超过 4 欧姆为宜。这是为了减少发生器对周围空间的电磁辐射而造成的污染及对工作人员和仪器的伤害，对于电磁场的辐射量，目前国内尚无标准，只能参考国外标准，其电场强度为 20 伏/米，磁场强度为 5 A/米。只要接地良好，调整负载与发生器的输出相匹配，这一标准是容易达到的。

为了减少工作线圈对周围空间的电磁辐射，应该把工作线圈连同输出引线（若限于技术条件，引线应尽可能短一些）放进适当大小的金属屏蔽罩内，并将屏蔽罩良好的接地。

## 九、发生器的调整

发生器元件的数据决定振荡器的频率，线路的特性决定振荡的波谱。因此，可以根据等离子光源来选择发生器，或根据发生器来选择等离子体炬管以及工作线圈的大小及匝数。下面主要来谈谈第二种选择。

对于等离子炬管的大小，主要取决于发生器的工作频率，一般工作频率小，炬管的直径大些；而频率高时，炬管的直径小些。从理论上讲，炬管的直径为趋肤深度的 4 倍左右（参看第三章）。

一旦灯管的直径决定以后，工作线圈的直径也即可以定下来，工作线圈与炬管应采取紧耦合为好，即工作线圈的内径比炬管的外径约大 2 毫米左右，若大得太多，可能耦合太松而不利于功率传递。工作线圈的匝数可由发生器的输出阻抗算出，根据 (2—24) 式：

$$R_p = \frac{L_1}{C_1(r_1 + r_2)} \quad (2-32)$$

式中  $R_p$  是负载等效电阻； $C_1$  是调谐电路的电容； $r_1$  是工作线圈及引线的直流电阻； $r_2$  是工作线圈有负载后引入的反射电阻，即工

作线圈与炬管的耦合间隙； $L_1$  为工作线圈的电感，可由下式计算：

$$L_1 = \frac{n^2 d^2}{(102l + 45d)} \quad [\mu\text{H}] \quad (2-33)$$

或 
$$L_1 = \frac{(\pi n d)^2}{l} \times 10^{-9} \quad [\text{亨}] \quad (2-34)$$

式中  $n$  为线圈的匝数； $d$  为线圈的直径； $l$  为线圈的长度。(2-33) 式适用于  $\frac{d}{l} > 4$  时的情况。根据(2-32)，(2-33)和(2-34)式就可以求出线圈的匝数。

更简单的方法是直接利用发生器的工作频率  $f$  来求出，即把工作线圈看作全部负载来粗略的进行计算：

$$Z_p = \omega L_1 = 2\pi f L_1 \quad (2-35)$$

由(2-35)式求出  $L_1$ ，然后再用(2-33)式或(2-34)式来求出其匝数。

以上的计算都不是精确的数值，因为对于高频来说，所用引线材料的质量、形状、以及有关的各元件的相互位置都会有不同程度的影响，在实际工作中要进行调整有关元件，如真空可变电容、工作线圈的参数等。根据发生器的特性，工作线圈的匝数从1.5匝到6匝，单层的或双层的均可。绕制工作线圈的材料一般是用中空的紫铜管，也有人用截面为25平方毫米的方形铜管，并在铜管的外层镀上金属银，以降低高频电阻损耗，提高Q值。铜管太小，绕制出的工作线圈的Q值较低，不利于提高输出功率。但铜管的口径又受到等离子体炬管长度的限制，所以用外径5至6毫米，壁厚0.5毫米左右为宜。

等离子体炬点火的调整。点火开始时，炬管被冷却氩气流所充满，高频电流被馈送到工作线圈中。一旦在管中“种植”离子之后，电场就将沿着气流方向维持电离。由于氩气是由切线方向引进管子的，所以离子流必定是螺旋状的。

图2-26的电路中， $L_1$  为阳极振荡线圈， $L_2$  为工作线圈， $C_1$

为与工作线圈串联的真空可变电容。这是用调节 $C_1$ 来达到电路匹配的。

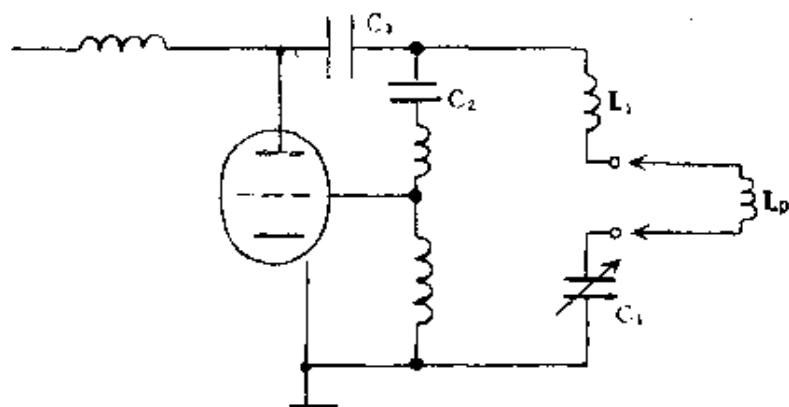


图 2—26 工作线圈与可变电容串联

当 $C_1$ 较大时，功率反射系数 $\rho = \frac{p_r}{p_i}$ （ $p_r$ —反射功率， $p_i$ —入射功率）较大，栅流较大，使得阳极输出效率降低，因此，这时点燃的等离子体是细丝螺旋状的“火苗”，存在于中间管与外管之间。如果继续增大 $C_1$ ，那么功率反射系数急剧增大，栅流迅速增加，阳极输出效率进一步降低，导致细丝螺旋状的“火苗”熄灭。相反，如果减小 $C_1$ ，功率反射系数 $\rho$ 将下降，栅流减小，阳极输出效率提高，细丝螺旋状的等离子体的“条数”将增加，继续减小 $C_1$ 到某一值时，这一点称为匹配点，（参看图 2—27<sup>(59)</sup>）细丝螺旋状的“火苗”增加到连成一片，形成闭合的等离子体喷焰，并迅速上升到中间管顶端上面，火焰长度超过十几厘米。此时成为正常的等离子体炬，它等效于一匝的环形线圈，阻抗迅速下降，又导致匹配电路的负载阻抗急剧降低，输出功率下降。由于栅流也急剧下降，因此，阳极输出效率增高，故仍然可以维持住等离子体炬，虽然如此，但负载阻抗与电路输出阻抗是极不匹配的，所以必须重新调整电容器 $C_1$ ，以得到正确的匹配。一般调整到使栅流与阳流的比值为 $\frac{1}{6}$ 至 $\frac{1}{10}$ 时，即认为是基本匹配的。为了指

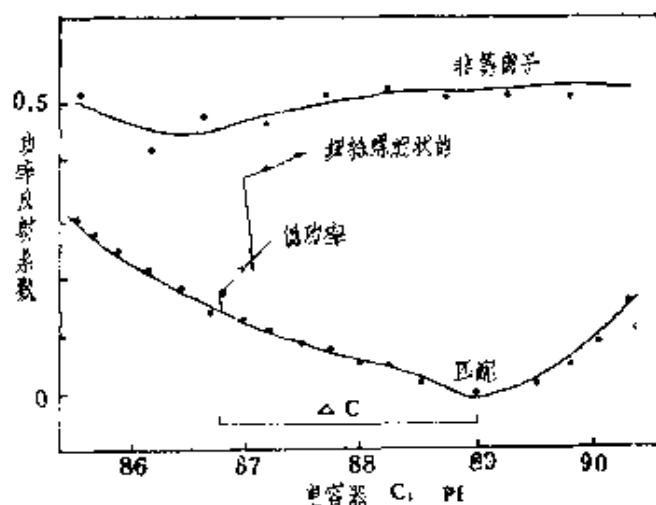


图 2—27 在三种点火状态期间的功率反射系数作为串联电容 $C_1$ 的函数的曲线

示发生器的调谐状况，某些国外的仪器还装有功率指示表头，以判定输出功率及反射功率，在匹配的情况下，反射功率指向零值。

对于图2—28所示的调谐电路， $L_p$ 为工作线圈， $C_1$ 为真空可变电容，调节 $C_1$ 以实现匹配。这个电路实际上是T型匹配电路。调整 $C_1$ ，使 $C_1$ 与 $L_p$ 回路共振，这时流过 $L_p$ 的电流达到最大值。

设流过 $C_1$ 的电流为 $i_1$ ，流过 $L_p$ 的电流为 $i_2$ ，总电流为 $i_1$ 。下面关系式成立：

$$i_1 = i_2 + i_c$$

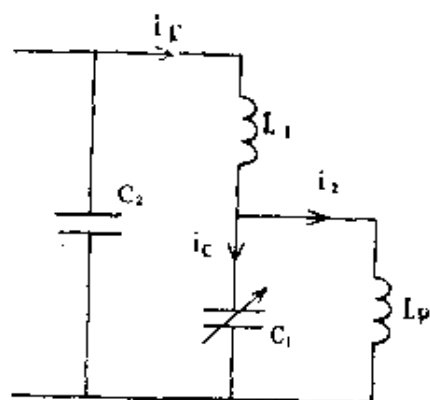


图 2—28 工作线圈与可变电容并联

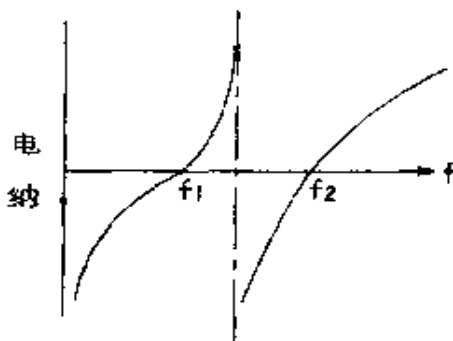


图 2—29

$$X_{L_p} \cdot \dot{I}_2 = -X_{C_1} \cdot \dot{I}_C \quad X_{L_p} = \omega L_p \quad X_{C_1} = \frac{1}{\omega C_1}$$

所以

$$\frac{\dot{I}_2}{\dot{I}_1} = \frac{1}{1 - \frac{X_{L_p}}{X_{C_1}}}$$

当  $C_1 \rightarrow 0$  时  $X_{C_1} \rightarrow \infty$ , 因此  $\left| \frac{\dot{I}_2}{\dot{I}_1} \right| = 1$ 。随着  $C_1$  增大到  $X_{C_1} = X_{L_p}$  时,

$\left| \frac{\dot{I}_2}{\dot{I}_1} \right| \rightarrow \infty$ , 若再继续增大  $C_1$ ,  $L_p C_1$  回路就将呈负阻抗性质, 而频率就产生跳变, 如图2—29所示, 回路呈电纳特性, 频率从  $f_1$  跳到  $f_2$ 。可以从电流表上清楚看到板流和栅流都发生了急剧的变化, 振荡器将向空间辐射出大量的电磁能量, 威胁着附近工作人员和仪器的安全, 特别是对带有电感线圈的仪器更危险。因此必须特别加以注意。在高板极阻抗与低的负载阻抗进行匹配时, 一定要注意调整  $C_1$  到与振荡频率谐振, 才能输出最大功率。

---

有关高频电磁场对人体的影响及防护问题请参看文献[194,195], ICP所用为一般高频, 而对人体危害较大的是甚高频与超高频(微波)波段。一般情况下这种影响是可恢复的, 只要停止接触一段时间各项生理机能即可恢复, 所以在加强防护的条件下, 消除思想顾虑是十分必要的。

## 第三章 炬管与气流

### 一、三管同轴式炬管

高频感耦等离子光源实质上是一种在大气压下气体的高频放电状态，在一定形状与结构的石英管内，藉助电离的氩气从工作线圈上将高频电能耦合到等离子体中。炬管可以说是高频等离子系统的核心，对这个关键性的部件的设计制作有一定的要求。里德<sup>[35,36]</sup>第一次能成功地点燃高频感耦等离子体就在于使流过炬管的工作气体（一般为氩气或氮气）形成一个旋涡。在旋涡中间形成一个低压区，使等离子体能在管端形成并稳住，使试样能顺利通过等离子体中央的低压区形成通道。自那时以来炬管的形状基本定了，但大小及结构的细节方面尚在不断地研究中<sup>[37,38]</sup>。三管

同轴式炬管是其中之一，其结构示意图见图3—1。

#### 1. 三管同轴式炬管的技术要求

1) 三管必须保持同轴，否则等离子焰的形状不对称，火焰甚至点不起来，而畸形火焰能很快烧穿外管。

2) 冷却气进气管要保持切线方向，如图3—1截面图所示。这样，气流被迫旋转在管内形成稳定

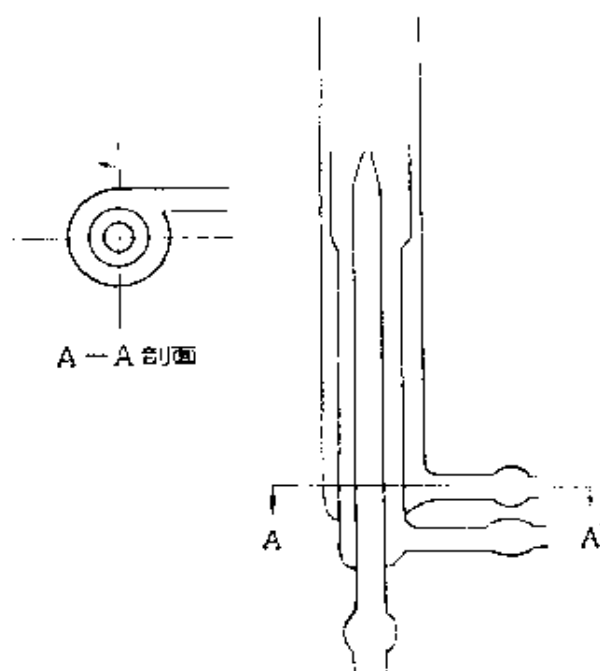


图 3—1 高频感耦等离子炬管结构图

的旋涡，有利于等离子的点燃和保持稳定状态。同时它使等离子体与管壁隔离，起冷却管壁和等离子体外缘的作用，以防止炬管因等离子体的高温而烧融。早期，这股气流称为冷却气，但它又是维持等离子体的主要气源，故不少文献又称它为等离子气。冷却气流量视所用功率的大小而增减。根据上海冶金所与我们的实验<sup>[39,40]</sup>在一定范围内冷却气的流量对谱线强度基本上无影响。图 3—2 表明了这种情况。进气管的内径也有一定的要求<sup>[41]</sup>如小于 2 毫米时，则流速太急不利于旋涡的稳定，有人<sup>[38]</sup>曾以 900 毫升/分的水流代替气体从冷却气入口管沿切线方向注入炬管，可

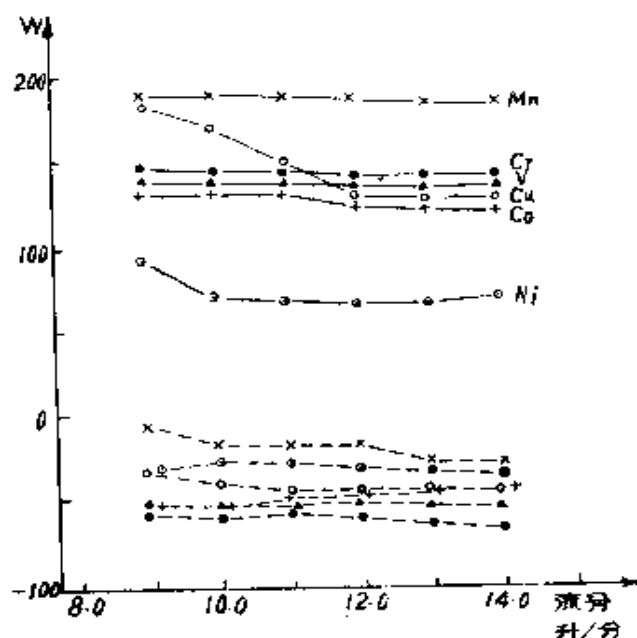


图 3—2 冷却气流量对谱线强度影响的曲线。

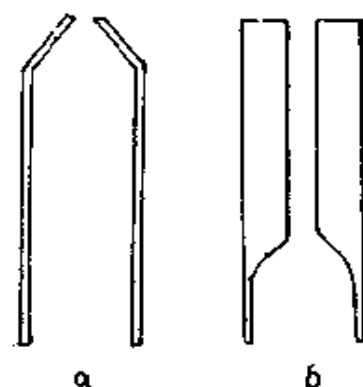


图 3—3 注入孔的形状

在小型炬管（内径14毫米）上端看到十分明显的水流旋涡，中间凹陷成漏斗状，漏斗的底部正好是注入孔。水从炬管顶上象雨伞甩水似地飘洒开去。用这办法可以很方便地帮助人们构制、改进或修复 ICP 系统中最重要的心脏部份——炬管。

3) 注入管顶端的注入孔内径要适中，一般在1.2—1.5毫米之间，太小气溶胶的微粒容易沉积在圆孔的四周，使载气流变得不规则并影响通道正常工作。太大则载气流扩散变粗不利于通道

的形成，甚至将等离子焰吹灭。图3—3(a)(b)示出两种类型的注入孔其中以(b)型为佳，特别是含有机溶剂的气溶胶<sup>[40]</sup>，通过(a)型孔后，有机物蒸气展成扇形，使通道的条件及信号强度变得复杂，火焰变得不稳定；灵敏度下降。

在安装炬管时应注意使它处于线圈的正中，注入孔则应较线圈的下缘低约3—5毫米，以防注入孔受热熔化。点燃之前应先以氩气将进样系统中的空气赶尽，否则ICP不易点燃，或燃点后很快熄灭，工作过程中还应经常用稀盐酸或洗液将沉积在注入孔周围的盐类溶解掉以防堵塞。上述要求要严格遵守，否则影响测定。

携带气溶胶的载气通过注入孔进入等离子体，其流量随雾化器的性能不同而异，一般在0.5—2升/分之间。载气流量与注入孔的直径大致决定了气溶胶在等离子体中停留的时间，它可以按(3—1)式计算：

$$t = \frac{60 \cdot \pi R^2 \cdot L}{V} \quad (3-1)$$

式中 $L$ 是等离子体（即通道）的长度（厘米）， $V$ 是载气的流量（厘米的立方/分）， $R$ 是注入孔的半径（厘米）。作者曾以载气流量2升/分，等离子焰长度为5厘米为例代入上式算出的停留时间约为2毫秒。其他许多文献计算的停留时间也均为几个毫秒。实际停留时间要略小于计算值，因为冷却气也以很大的速度向上流动，热的对流也起着加速的作用，但不致有很大的误差。这个停留时间比样品在电弧中要长近三个数量级。因此试样的微粒可以得到更充分的蒸发，解离和激发。这也是ICP为什么具有较好的检测限的重要原因之一。

4) 第二层石英管，又称等离子管，如图3—1所示管下部直径小，上部直径大形成杯形。它与冷却管内壁之间应保持较窄的间距（约一毫米）。使冷却气通过这一段狭窄的区间时流速加快、旋转加剧，提高了冷却效果并使旋涡中心的负压更下降而有利于形成通道。上部扩张部分的长度以10毫米左右为宜。这个第二层石英管子中一般通入1升/分以下的氩气，以辅助等离子体的形成。



通常把这股气流称作等离子气或辅助气。据我们观察这股气通入与否对等离子体的位置有些影响,例如通入时白色的等离子焰将略有抬升。使其底部与等离子管及注入管内的距离有所加大,有利于它们的冷却,但相应地曝光高度也要随这股气流的大小而有所改变。

上述炬管的形状是目前国内外普遍采用的。Allemand 等<sup>[37]</sup>曾对各种形状的炬管是否易于点燃,所需的气流量及试样通道的控制情况等因素进行试验,并应用电子计算机计算了直径 7—18 毫米炬管的正常工作条件。他们认为等离子管与外管的直径之比为 0.6 时,所需的总功率为最小,但气流控制在靠近外管的很窄的环形区内则气体获得的功率较多。热平衡状态中的高频等离子体的温度与速度的分布,磁通密度的分布以及传递给气体的功率,辐射损失功率,管壁所吸收的功率与传递给放电过程的总功率均可按修正的 Miller 数学模型借助于电子计算机来计算。

一般炬管都是由石英管吹制或组装而成,其质量不易保证而且价格昂贵。最近采用氮化硼炬管。这种炬管加工精度高,能耐高温,热传导率高而导电率低,所以能在较高的管温和有效的冷却条件下工作。和石英管比较,氮化硼炬管的功率为 900 瓦时与石英炬管 1.2 千瓦工作时的温度相当。冷却气消耗只有石英炬的一半,但取样的数量为石英炬的两倍,所以其检测限也比石英炬的略低。

## 2. 炬管的直径

根据文献介绍各家采用的炬管直径大小各异,究竟多大比较合适,除了从实验来确定外还可从理论上推导,为了模拟的方便一般将 ICP 设想为相当于一个具有固定电学特性的金属圆筒状导体<sup>[39]</sup>。工作线圈相当于变压器的初级,等离子体相当与一个单匝的变压器次级线圈。根据高频加热的原理,等离子体所吸收的功率与  $d/s$  比值的关系,可用 Bessel 函数来表示<sup>[39]</sup>,  $d$  代表等离子体的直径,  $s$  表示感应的高频电流的趋肤深度。可由 1—2 式求得,在大气压下,求得的趋肤深度约为 0.38 厘米。根据 Bessel 函

数所绘的曲线（如图3—4）可以看出当等离子体的直径为趋肤深度的4倍左右时，被加热的物体从

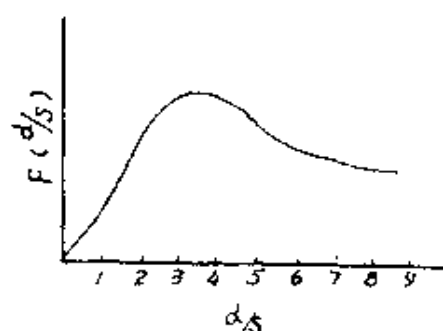


图 3—4 Bessel 函数的曲线

工作线圈所吸收的功率为最大。因为按4倍计算，等离子体的直径约为1.52厘米。所以炬管直径取1.8厘米是比较合适的，因为管壁与等离子体之间尚应保持一定的冷却间隙。这种尺寸的管型为绝大多数工作者所接受成为通用型式了。

Greenfield 采用直径较大的炬管，可能与其所用的发生器频率较低，趋肤深度较厚有关。

3. 炬管的修复，整体吹制的炬管，吹制困难，成本高。若损坏后即弃掉，甚为浪费。可采取下列办法修复使用。一般说来，大多是炬管的外管较易烧坏，此时可将外管从根部截断，取一段尺寸相同的石英管重新接上，调好管轴位置，套上一节套管，使用环氧树脂等粘接剂粘牢即可复用。若注入管熔化，可用金刚砂重磨，只要孔径不超过一定数值均可使用。

## 二、装 配 式 炬 管

Fassel 采用两段组装的炬管<sup>[18]</sup>如图 3—5 所示，内管通过磨口与外层炬管联接在一起，取消中管的辅助气体入口管，图3—6则是作者所采用的装配式炬管的示意图。各管之间的相对位置均可调整以保持同轴，基座是聚四氟乙烯加工而成，基座与基座及石英管与基座之间靠相应尺寸的○形橡皮垫圈固定并密封，三层基座的位置在调好同轴后靠上下两块夹板及四角的螺丝紧紧固定住，进气侧管则按切线方向加工。这种炬管的优点是可以根据损坏的情况，随时更换损坏的管子，因而比较节约。

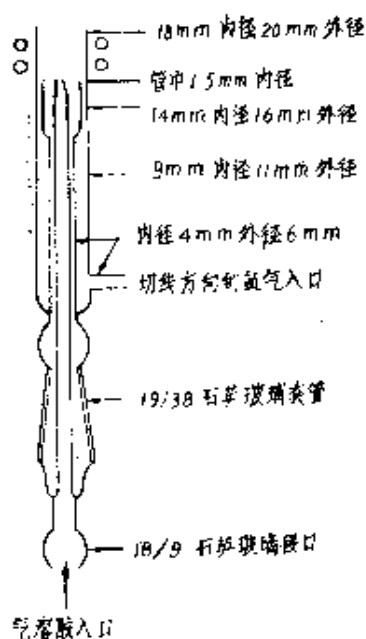


图 3—5 两段组装炬管

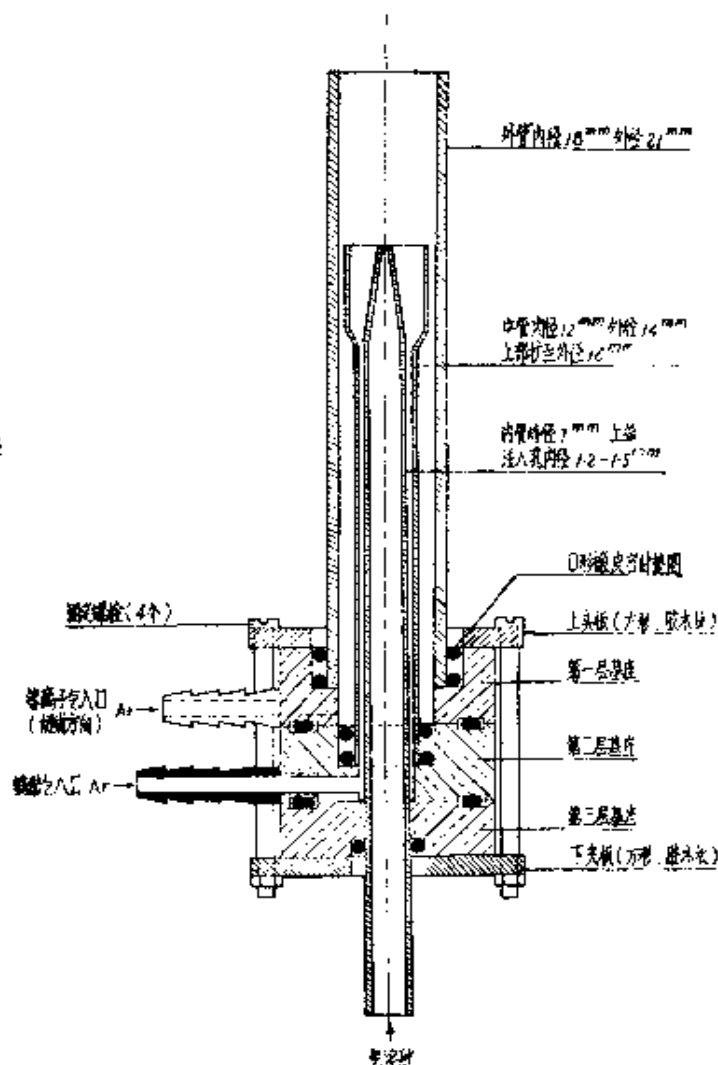


图 3—6 装配式炬管

### 三、小型炬管与水冷炬管

近年来人们为了节省高频等离子光源的操作费用，不断地研制小型的或水冷的炬管，以减少氩气消耗量及降低维持放电所需的功率。如 Savage<sup>[38,42]</sup>等与 Allemend<sup>[37]</sup>等采用外径 14 毫米的炬管。在功率为 0.8 千瓦。氩气流量降到 8 升/分的条件下工作时所取得的检测限与通常 20 毫米炬管，1—2 千瓦时的数据是可以比拟的，见表 3—1。小型炬管径虽然缩小，但等离子体的体积也相

表 3—1 小型炬管检测限的比较 (毫微克/毫升)

元 素	谱 线 Å	常 规 ICP 炬	小 型 ICP 炬
Al	3961.5	5	3
Ca <sup>II</sup>	3933.9	0.01	0.07
Cd	2288.0	13	42
Cu	3247	2	8
Fe	3719	12	10
Mg	2852	2	6
Na	5889.9	0.2	0.7
Ni	3524.5	15	4
Pb	4057.8	40	33
Zn	2138.6	23	71

应变小。所以尽管功率减少了，而单位体积内的功率密度并不相应减少，因此小型炬管的激发性能并未明显下降，而所需功率及耗氩量则可节约50%，所以近年来颇受重视。但基体成分对试样的蒸发和电离的干扰情况可能较正常炬管严重。对某些难激发元素如锌、镉等检测界限稍差。

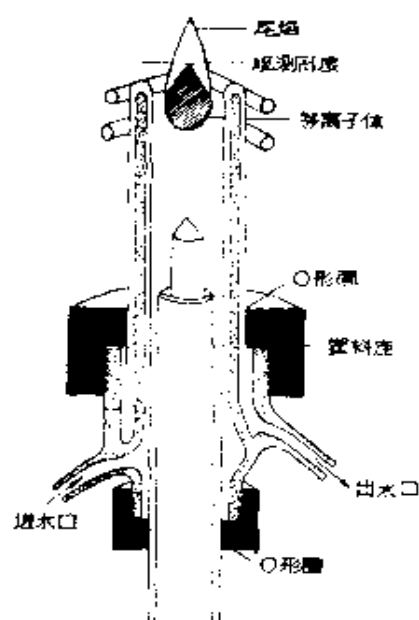


图 3—7 水冷炬管

节约氩气的另一途径则是采用水冷炬管，Kornblum<sup>[43]</sup>与Бричке<sup>[44]</sup>均设计了不同类型的水冷炬管，图 3—7 介绍了其中的一种。其耗氩量据称最低的只要2升/分冷却气就行了。但Kornblum的水冷炬管检测限比常规炬管要差多了，而且基体效应的干扰也比较严重。

在计算气体流量时，实验室常用的流量计一般均按氧气或空气来标定刻度，但不适宜于氩气，因氩气比重较大，所以当温度与压力相同的

的条件下衡量氩气流量应按下式校正。

$$Q = Q_N \sqrt{\frac{D}{D_0}} \quad (3-2)$$

式中 $Q_N$ 为原刻度值， $Q$ 为校正后的体积， $D_0$ 为该温度、压力下氧气或空气的比重， $D$ 为氩气的比重。在室温及大气压力下经计算 $Q \approx 0.9Q_N$ 。

#### 四、非氩等离子体

除氩气外其他气体也可用于维持感耦高频等离子体。Bourmans<sup>[17]</sup>曾指出，氮、氧或空气也可形成ICP，Greenfield曾以氮气作为工作气体。也有人应用混合气体，但这些气体的应用不广。目前应用较广的为氩气等离子体，它除了检测极限较好外，还因为氩气是一种惰性气体，光源在这样的气氛中，可以减少化学反应及化学干扰；氩的光谱比较简单，对大多数元素的分析线不形成严重的光谱干扰；氩气不自燃，又无毒使用起来较安全，又不污染试样与环境，这些都是它得到推广的原因。主要是因为在这些气体中氩的电离电位最低（15.76电子伏），其他气体如氮为21.565电子伏，氧为14.53+9.76=24.29电子伏。特别是分子气体如氧、氮等双原子气体在电离之前，还须消耗一部分能量先将分子解离为原子。这样两者所需的总能量就比氩原子的电离能大多了，见表3—2。因此发生器的功率，冷却气流量以及维持ICP运行的电费都要增加，这显然也是很很不经济的。我国有些单位也均曾试用氮气点燃高频感耦等离子体均获成功，但亦未推广。

在利用石墨电热管作为难熔元素的原子化器时，在载气中加入少量的氟里昂（~0.1%）可使检测限及再现性大大改进。表3—3说明了检测限改进的情况。如锆的检测限下降了 $2 \times 10^4$ 倍。钨也下降了近三个数量级。这是由形成卤化物所致。在纯氩载气时，这些元素往往形成碳化物，所以使检测能力变差。加 $\text{CFCl}_3$ 后不但提高了检测能力，记忆效应基本消除了，而且再现性由纯氩时的相对标准偏差0.65%改进为0.062%，石墨雾化器将在下章中

表 3—2 气体的解离能与电离能<sup>(74)</sup> (电子伏)

气 体	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Co	OH	Ar	Ne	He	Kr	Xe	HCl
解离能	4.478	9.760	5.115	11.09	4.39						4.4333
电离能	13.599	14.53	13.618			15.76	21.565	24.588	14.00	12.13	

讨论。这项工作是 Kirkbright<sup>[45]</sup>等所做的，下表是他所取得的检测限。

表 3—3 加氟里昂 (CFCl<sub>3</sub>) 后检测限的改进

元 素	纯 Ar 载气 (ng)	加 0.1% (CFCl <sub>3</sub> ) Ar <sup>(ng)</sup>
Zr 343.8nm	200	0.01
B 249.7nm	1	0.05
Mo 313.3nm	1	0.1
Cr 357.9nm	0.5	0.05
W 276.4nm	5.0	0.06
Ag 328.1nm	0.01	0.01

Jassl 等<sup>[46]</sup>提出以液态氙来代替一般的气态氙。一个钢筒的液氙 200 公斤 (相当于气态氙 122 立方米) 约为气态氙的 17.5 倍 (一钢筒气态氙约 7 立方米)。可在更长的时间内保持压力的稳定，只要钢筒中尚剩有液体，所释放出来的气体压力就可保持稳定，这对分析无疑是有好处的。按每天八小时连续工作计算，一筒就可维持 15 天。用 2—3 个钢筒的液氙并联使用，通过二级到三级调压阀稳压，提高了雾化器的稳定性。我国地域辽阔，钢管与气体供应比较紧张，若能组织液氙生产，则可节约不少钢筒与运输力量。

## 第四章 进 样 系 统

高频感耦等离子体中样品的激发主要是在“中空”的等离子体通道中进行。因此如何将试样均匀、稳定而有效地引入等离子体是进行分析工作极重要的一环。目前大部分工作都是以溶液试样为基础，所以本章着重介绍液体气溶胶的产生和传送为主。

### 一、雾 化 器

雾化器的作用是将溶液转化为颗粒极细的微粒悬浮在载气中，即所谓气溶胶状态。这种气溶胶随载气进入等离子体中。雾化器的加工质量，工作参数，对溶液提升，雾化效率及雾粒大小的影响极大，因而也就直接影响到分析结果的稳定性。目前常用的雾化器主要分气动式与超声波两大类，气动式又有同轴玻璃雾化器，交叉式雾化器及V形槽雾化器等不同型式。现分别介绍如下：

#### 1. 气动式同轴玻璃雾化器

这种雾化器（亦称喷嘴）结构简单，制作较易，目前应用最广。它是由二支同轴安装的玻璃管组成，如图4—1所示。毛细管顶端的内径在0.15—0.30毫米之间，其壁厚度约为0.02—0.05毫米，两管的缝隙在0.03—0.05毫米之间。两管要严格地保持同轴。当气流从环绕毛细管四周的缝隙喷射而出时，由于射流的效应，在毛细管顶端形成负压，使溶液被提升并被击碎成粒径为几个微米的细雾。在这种雾化器中气流（一般称为载气，多用氩气）既是溶液提升与雾化的动力，又起承载，携带气溶胶进入等离子体的传输作用。气流的压力与流量的大小决定雾粒的直径和它在等离子体通道中停留时间。前者影响试样的蒸发过程，后者则影

响激发过程。由于气流同时起着上述的两种功能，因此无法对这两种过程分别选取最佳值。这是气动式雾化器存在的普遍问题。

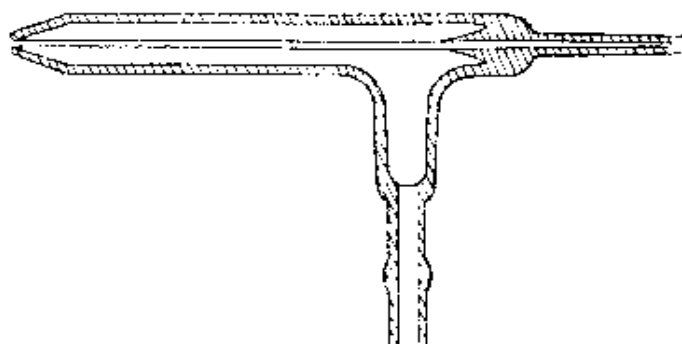


图 4—1 同轴式玻璃气动雾化器

其次同轴式气动玻璃雾化器不能用于含盐量较高的溶液，一般浓度在 10 毫克/毫升以下，如果在去溶的情况，雾化器靠近高温的加热室，即使 5 毫克/毫升的溶液也很容易堵塞。因此有的人采用水蒸气饱和的氩气流以防止堵塞，但也只能解决部分的问题。每当出现这种情况，各种工作就需要重新开始。(如重新确立工作条件，校正标准曲线读数等)。高频耦合等离子光谱分析所用的雾化器要求载气流量为 $\sim 1$ 升/分，提升率 1—3 毫升/分左右，压力在 1.5—2 公斤/平方厘米之间，气动雾化器的雾化率一般为 3% 左右，粒径 1—10 微米之间。吴廷照，顾国英，潘复兴等研究并试制成功质量优良的雾化器，其质量达到国际水平，这种雾化器又分为 A 型与 B 型两种。A 型毛细管与外管端面看齐在同一平面上。B 型的毛细管端面收缩  $\sim 1$  毫米，据称这样可以防止溶质沉积在喷嘴处。有的还在两管之间再接入一个毛细管以备吸入适当的水分使沉积在喷嘴处的溶质溶解。

关于雾滴粒径的测量可用扫描电子显微镜观察去溶后过滤在有机材料上的微粒大小<sup>[16]</sup>或用激光雾粒测径仪的专用设备进行测定。在一般实验室条件下，可按下述的简易办法大致地观测粒径大小。先在一平板玻璃上均匀涂布一层油膜，然后在一定距离处 (15—20 毫米) 均速垂直通过雾化器喷射的气流，雾粒就在油



膜上凝聚成小水珠，迅速将其置于带有刻度标尺目镜的显微镜下观测，就可以大体了解雾粒的直径及其分布情况，为便于观测，可采用有色的溶液<sup>[50]</sup>。

还有一个影响分析质量的因素，就是要注意保持试样及标准溶液液面的一致，变动不要超过 5 厘米，否则影响溶液的提升量、雾化效果及分析的稳定性，为了消除这一干扰，可将蠕动泵串接在试样溶液与雾化器之间，靠这个微型的水泵来提升溶液输送给雾化器以保证提升率一致，它还可以消除由于溶液的物理性质与温度变化等因素而引起的误差（见下章）。

## 2. 交叉式气动雾化器

这种型式的雾化器有多种不同的设计。图4—2所示是 Donohue 等<sup>[48]</sup>提出的一种类型。两个毛细管以  $90^\circ$  角垂直交叉安装在雾化室的端盖上，水平毛细管通入一定压力与流量的氩气，对着垂直毛细管的顶端吹去，飞速的气流将溶液吹成细雾，这种雾化器雾化效率较高，最高可达10%左右，但同样存在容易受溶液中粒子或盐类堵塞的问题。对高浓度的试液的适应性比同轴式雾化器稍强，但问题并未彻底解决。

制作此雾化室时要注意选择适当直径的毛细管并保证两管顶端对准，保持适当的距离。调整时最好在显微镜下进行。

交叉式雾化器与同轴式一样也有现成的商品，如美国 SMI 公司在 Spectra Span 系列的产品上均配置有陶瓷的交叉式雾化器，试液由蠕动泵输送到陶瓷的雾化器上转化为气溶胶。这种产品加工精度较高，不会因调整不当而引起参数的变化，由于是氧化铝陶瓷制品配上塑料管道，氟橡胶管及氟塑料雾化室等，故可在氟氢酸介质下工作。

另一种交叉式雾化器是 Suddendorf<sup>[52]</sup>等研制的，形状如图4—3所示，它是在一块不锈钢的长条上刻一个V形槽，槽的正中钻一个直径为0.23毫米的雾化气流喷射小孔，溶液由蠕动泵通过毛细管输送到V形槽的上端，顺着V形槽向下流动，当通过小气孔时被气孔内喷射而出的强劲气流所吹散而成细雾。整个不锈

钢条加工后镀金，并安装在塑料的雾化室内，当载气流量为1升/

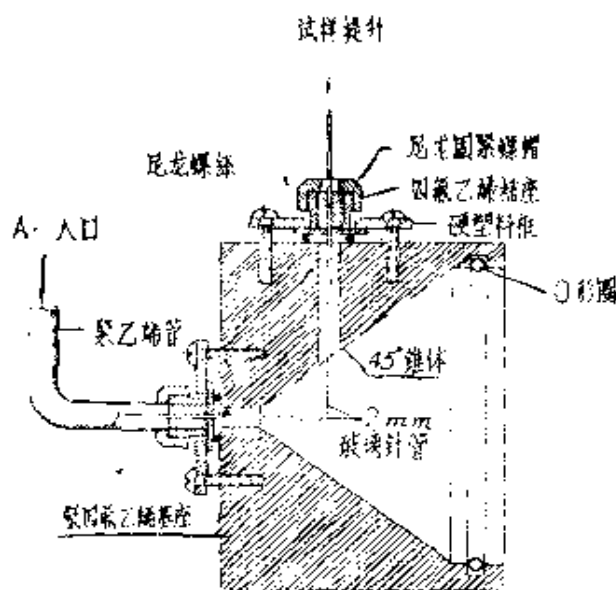


图 4—2 交叉式雾化器

分时，提升率约5毫升/分，雾化率为5%，实验情况表明这种形式的雾化器稳定性较好，与前述交叉式相比连续12次读数相对标准偏差要小2—3倍，这种雾化器的最大特点是在很高的盐类浓度下持续稳定地工作，盐类浓度高达30—40毫克/毫升也不易发生堵塞。

### 3. 超声波雾化器

大部分气动雾化器的效率只有3—5%大约有95%的雾珠由于颗粒大，不能悬浮于载气流中，而从迴流液中排出雾室之外，但超声波雾化器却能产生颗粒较细的（一般为0.1—1微米）粒度分布比较均匀，密度较大的气溶胶。其雾化率可达20%，比气动雾化效率高近一个数量级。其检测限一般也比气动式雾化器高近一个数量级，表4—1是在相同的条件下，进行试验所取得的检测限对比数据，因此，超声波雾化器在高频感耦等离子光谱分析中被广泛采用。

超声波雾化器是依靠超声波能量使溶液雾化，其雾珠的直径与超声波的频率有关，目前常用的均在1兆周左右。过去曾用过多种形式的超声波雾化器，其中一种是将超声换能器埋在水槽里，利用水作为介质将超声能量耦合或聚焦到放在聚酯薄膜上的试样溶液中<sup>[18]</sup>，使溶液雾化。这种装置比较复杂，记忆效应比较严重，更换样品与清洗都比较困难，Boumans<sup>[51]</sup>与Olson<sup>[47]</sup>等则设计成功将溶液直接与换能器接触进化雾化的装置，雾化效率有所提高，清洗也方便，但是含盐量高时，盐类会沉淀在换能器上，而且与高酸碱度溶液长期接触换能器会遭到腐蚀，Olson等在这

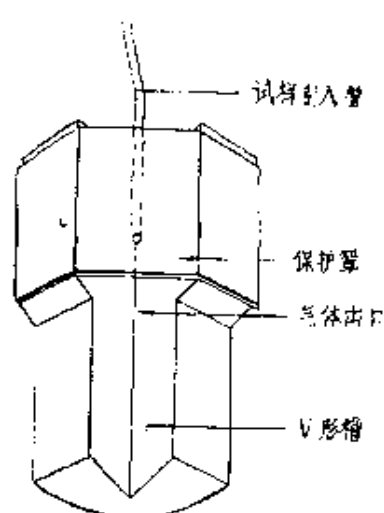


图 4—3 带V槽的交叉式气动雾化器

个基础上研制了抗化学腐蚀的超声雾化器，其换能器及雾化室由硼硅玻璃或石英制成，能防止溶液腐蚀，如图4—4所示。它具有换样迅速，清洗方便，工作稳定等优点。

由于超声波雾化器雾化效率较高，因此进入等离子体的气溶胶份额也较多，这样气溶胶中大量水分被引入等离子体，将影响等离子体的稳定性，甚至将火焰熄灭。所以必须加去溶系统，除掉气溶胶中所带的水分。

#### 4. 砂心圆盘气动雾化器

这是一种到目前为止还正在研究之中的雾化器型式。尚未进入实用阶段，它是将布氏砂心漏斗改装而成，将15毫升的布氏漏斗

表 4—1① 气动与超声波雾化器在ICP多元素同时测定时的检测限(微克/升)

雾化方式		Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	V	Zn
气动式	不去溶	7	30	1	2	2	2	7	0.2	5	10	20	20	2	2
	去溶	4	20	2	2	0.9	0.8	4	0.1	4	8	10	10	2	3
超声波	去溶	0.4	2	0.07	0.1	0.08	0.04	0.5	0.01	0.3	0.3	1	1	0.09	0.1
	去溶*	0.2	6	0.2	—	0.1	0.06	0.09	0.02	0.5	0.2	2	—	0.3	0.1

① 本表引自文献[47]，数据是Boumans 1975年测得的<sup>(51)</sup>

沿高出砂心表面2毫米处截断，砂心圆盘与垂直方向成45°位置安装起来作为雾化室的一部分，试液导管借助于Gilson式蠕动泵将溶液输送到砂心圆盘的上端，氩气从漏斗的下方输入将砂心

表面的液体吹成细雾，如图4—5所示。

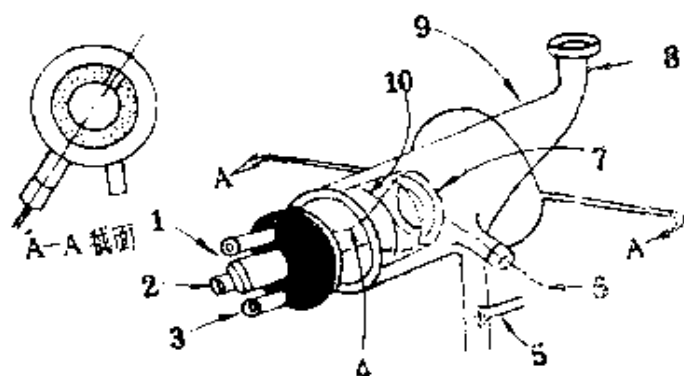


图 4—4 超声波雾化器

1—水出口；2—高频输入；3—水入口；4—弹簧夹引线；5—Ar气入口；6—样品输入；7—换能器；8—气溶胶出口；9—雾室；10—O形环

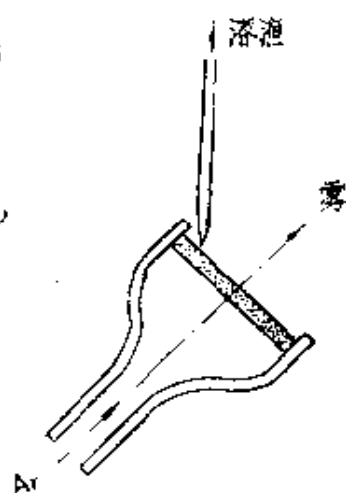


图 4—5 砂心圆盘式雾化器

据称这种雾化器可产生很细的雾，雾化效率达60%，如果真是如此则是很可观的了。但这种雾化器只适用于体积很小的提升量（ $\sim 0.2$ 毫升/分）稳定性较差，清洗也较困难。目前正努力研究解决这类问题。

## 二、雾 化 效 率

雾化器的效率决定了高频等离子光谱分析的检测限。测定雾化效率的方法很多。作为考察雾化器的性能来说。简单的办法就是在一定的时间内收集雾化室迴流的废液体积与试液提升体积。其差值即为雾化率。较准确的方法是收集迴流的废液与进样系统管道中清洗出的溶液合并，用分析方法测定其中某些元素的浓度，根据试样提升体积及该元素的已知浓度计算出雾化率。此法要将整个管道拆开清洗，既不易清洗彻底又容易玷污。作者<sup>[63]</sup>模拟气溶胶通入等离子体的状态，在炬管中心注入管上接一段拉细的塑料管，将炬管倒过来插入一杯去离子交换水中。然后将已知浓度的易溶物质（如碱金属或碱土金属的卤化物）的标准溶液，按

例行分析时的工作条件进行雾化，气溶胶经炬管中心注入交换水中，易溶物质很快被吸收溶于水中。

测定该溶液中分析元素的浓度，可由下式计算雾化率

$$\epsilon = \frac{N_2 \cdot V_2}{N_1 \cdot V_1} \times 100\% \quad (4-1)$$

式中  $N_1$ ,  $N_2$  为标准液的已知浓度与吸收液中测得的该元素浓度。 $V_1$  为被提升的标准溶液的体积， $V_2$  为吸收溶液的最后体积。这样计算的雾化率比较接近实际，我们在去溶状态下实测的雾化率为 3.4%。

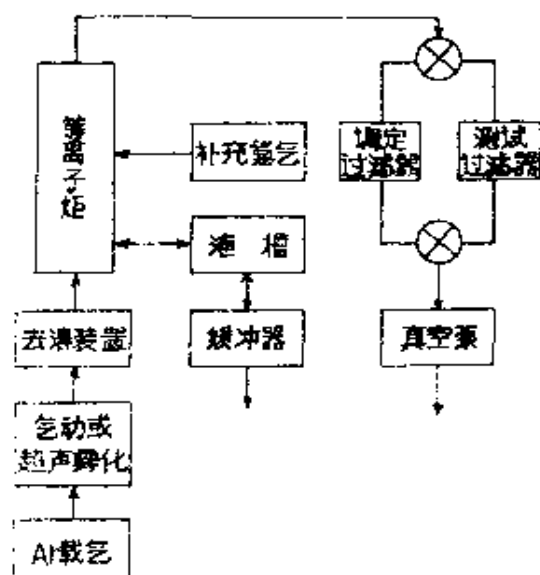


图 4-6 气溶胶收集装置

雾化率与所用的雾化器有关。Olson<sup>[47]</sup> 设计了一个气溶胶收集系统（如图 4-5）在炬管的出口端用管道把气溶胶引向过滤器。过滤器中装有 0.4 微米的聚酯薄膜。炬管中通入约 4 升/分的附加氦气，另一端则用真空泵将气溶胶抽吸到过滤器上，直到获得足够进行分析的量为止。将过滤器及被收集的分析物质用硝酸与高氯酸溶解稀释到 25 毫升，

用高频感耦等离子光谱分析其中的六个元素，按上式计算雾化率。他们测得超声雾化器的雾化率为  $11.0 \pm 0.4\%$ ；而气动的雾化率仅  $1.08 \pm 0.13\%$ ，前者比后者大 10 倍。这些数据与两种雾化器在检测限上所出现的差别是成比例的，表 4-2 是两种雾化器的检测限的比较。

雾化效率除与所采用的雾化器类型有关外还与环境及溶液的物理因素有关，这些将作为等离子光源的干扰问题，在下一章中讨论。

表 4—2 ICP 发射光谱多元素同时测定的检测限 (微克/升) (4)

*参考文献	气 动 雾 化							超 声 雾 化	
	[本文]	[本文]	[18]	[23]	[24]	[16]	[25]	[本文]	[11]
元 素	不去溶	去溶	不去溶	不去溶	不去溶	不去溶	不去溶	去溶	去溶
Al	7	4	2	7	20	—	5	0.4	0.2
As	30	20	—	—	40	30	40	2	6
Cd	1	2	15	2	5	2	3	0.07	0.2
Co	2	2	5	4	—	—	3	0.1	—
Cr	2	0.9	11	1	6	4	3	0.08	0.1
Cu	2	0.8	5	1	3	0.2	0.5	0.04	0.06
Fe	7	4	3.6	2	3	0.2	1	0.5	0.09
Mn	0.2	0.1	5.2	1	3	0.2	0.2	0.01	0.02
Mo	5	4	34	5	—	20	6	0.3	0.5
Ni	10	8	7	15	40	4	7	0.3	0.2
Pb	20	10	38	12	50	30	20	1	2
Se	20	10	—	—	80	—	60	1	—
V	2	2	1.8	1	5	—	2	0.09	0.06
Zn	2	3	9	1	7	—	4	0.1	0.1

\* 本表引自文献[47], 表中所列文献号系按原文顺序。

### 三、不去溶进样系统

不去溶进样系统雾化器直接安装在雾化室一端, 雾化室的出口则直接连到炬管。雾化室有单层, 双层, 圆柱形和锥形等各种

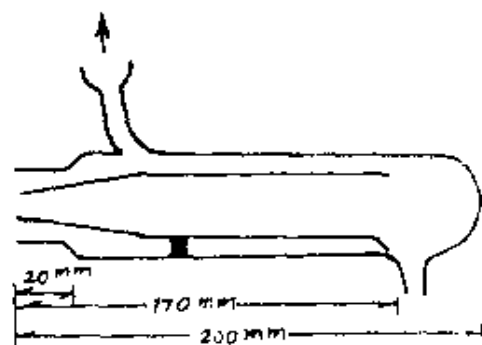


图 4—7 双层雾化室结构

设计。比较著名的是 Fassel 等所设计的双层雾化室 (图 4—7), 一些定型的等离子光谱计, 如岛津 ICPQ-100, 美国 Jarrell-Ash 公司的产品均配置这种雾化室国内引用的单位也较多。使用这种雾化室可在排液管之后加一个缓冲瓶收

集废液，使其液面与雾室的排液管液面一致。缓冲瓶引出废液的侧管里安有带节的塑料线，使废液缓慢渗出而不致一泻而下，以免引起雾室内压力的波动。

不去溶进样系统装置，设备简单，气溶胶经过的路程较短，管道空间小，容易清洗，记忆效应小，工作效率高。此外，由于雾化器置于冷却的环境中不易发生堵塞现象，所以能在较高的总盐量下稳定地工作。在酸溶情况下样品浓度为10毫克/毫升，有人甚至采用15—20毫克/毫升。而去溶系统的试样溶液浓度一般为1—5毫克/毫升。虽然不去溶的检测限一般要比去溶系统的要差1—2数量级，但由于样品浓度较高，所以相对检测限并不受多大影响。表4—1列举了去溶与不去溶情况下所测得的检测限的比较。

表 4—3 折衷条件下各元素的检测限①

元 素	波 长 A	检测限 ng/ml		元 素	波 长 A	检测限 ng/ml	
		去溶时	不去溶时			去溶时	不去溶时
Al I	3961.53	3	30	Mn II	2593.73	0.3	3
Ba II	4554.04	0.3	<1	Ni I	3524.54	10	—
Be II	3131.07	0.1	3	Sr II	4077.71	0.1	0.3
Co I	3453.51	10	—	Ti II	3256.57	1	10
Cr II	2835.63	1	10	V II	2924.03	3	10
Cu I	3247.54	0.3	10	Y II	3710.29	1	—
Fe II	2599.40	1	10	Yb II	3694.20	0.3	—
Mg I	2852.13	<1	1	Zr II	3438.23	1	—

① 表列数据系摄谱法黑度超过背景值，谱线清晰可辨认为准。

#### 四、去溶进样系统

在湿的气溶胶进入等离子体之前，先通过加热管加热到150℃左右，然后通入冷凝器将溶剂（水或含有有机溶剂的溶液）冷凝下来排除掉，而只让干的气溶胶进入等离子体。图4—8是这种去溶进样系统装置示意图。由于除掉水分将使紫外光谱区域中的带头

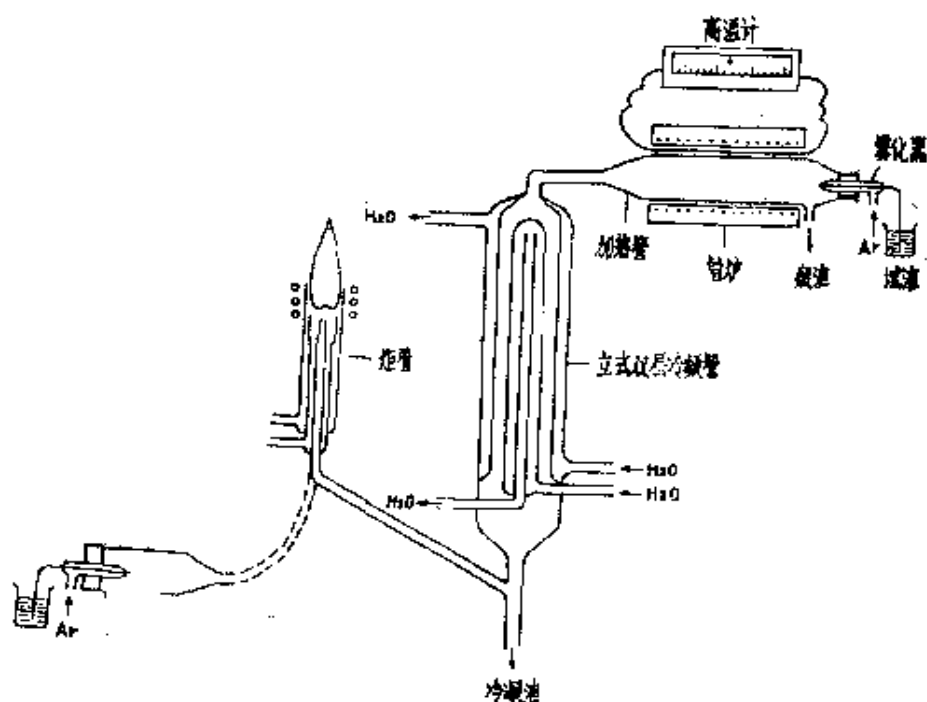


图 4—8 去溶与不去溶进样系统示意图

在  $3064\text{Å}$  的 OH 分子带状光谱的强度受到很大的削弱。减少它对许多元素分析线的光谱干扰。有的实验室提出用冰水 ( $0^\circ\text{C}$ ) 来进行冷却，但用冰水去溶效果有限。因为在  $0^\circ\text{C}$  时，水的蒸气压为  $4.581$  毫米汞柱，而自来水的温度在  $15\text{—}20^\circ\text{C}$  之间，相应的蒸气压为  $12.788\text{—}17.535$  毫米汞柱相差约  $2\text{—}3$  倍。所以在零度时依然有足够的水分子进入光源，产生一定强度的分子光谱。有人在冷凝之后再加一个用干冰冷却的冷阱 ( $-57^\circ\text{C}$ ) 来提高去溶效果。但这样就增加了设备的复杂性，也多不采用。其实有些盐类吸湿性能很强，不可能完全除净气溶胶的水份，也无此必要。在一米平面光栅一级光谱所达到的色散率条件下，除  $\text{Bi}3067\text{Å}$  受 OH 带光谱严重干扰外，在这光域的其他元素的常用谱线，并未发现受严重的干扰。

去溶时加热管的温度 Boumans 认为应保持在  $140^\circ\text{C}$  左右，我们的经验当在  $120^\circ\text{C}$  左右较好。温度过高，将容易导致盐类堵塞同轴玻璃雾化器。



去溶装置设计应尽量减少管道内的死角与拐弯处,使载气流畅通以利清洗。而且对环保分析,地球化学探矿等分析来说,大部分待测元素的含量不高,接近检测限或略高1—2数量级。这样的浓度水平,稍加清洗就不难把残留的试样清除干净,因此记忆效应问题的影响也并不严重。

## 五、粉末试样直接引入法

将粉末样品引入 ICP 的问题,至今尚无定论。这方面的文献也少,我国地质部昆明、成都等实验室。用的方法是先将粉样均匀地在一个可以转动的铝质圆片上撒一圈(约 70 毫克),用一倒置的小型漏斗罩住样品圆环的某一段,漏斗与圆盘之间留有约一毫米的缝隙,漏斗上焊接两对钨电极,分别接到两个高频放电的感应线圈上。整个装置放在一个密闭的小盒内,用一侧管通入氩气。当圆盘转动时,漏斗上两对钨电极的高频放电火花将漏斗下的粉末试样溅射飞扬起来,载气从漏斗边缘进入把飞扬的粉末通过漏斗管子带到等离子体中去。这套装置已设计成自动换样品及操作程序自动控制的系统,并有专门的工厂批量生产。这种装置引入试样的粒度一般为 200 目筛,在高频火花的冲击下试样受到进一步的破碎。经测定被载气带入等离子体的可达样品的 70 以上。由于样品引入量大大增加,检出限进一步降低,曝光时间可缩短到十秒以下。按相对浓度计算,许多元素的测定下限可达  $0.0 \times \text{ppm}$ ,比溶液方法的要降低一到二个数量级。但是按实际引入试样的量来计算,其分析的潜力并未充分发挥。如某元素在溶液中雾化后引入等离子体,其检测限为  $1 \times 10^{-9}$  克/毫升,那末某元素在 15 秒(0.25 分)曝光时间内引入等离子体的绝对量  $M$  应为提升量  $V$  ( $\sim 1$  毫升/分),雾化率  $\epsilon$  (3%),曝光时间  $t$  (分),溶液的检测浓度  $D_L$  (克/毫升)的乘积,即

$$M = V \cdot \epsilon \cdot t \cdot D_L$$

以上述数据代入上式,则  $M = 7.5 \times 10^{-12}$  克,而粉末进样的情况

下, 50毫克试样中可检测0.01ppm则该元素的绝对检测量为 $M' = 0.05 \text{克} \times 10^{-8} = 5 \cdot 10^{-10} \text{克}$ 。所以不难看出, 要达到高于背景强度相对标准偏差两倍的光强度, 该元素进入等离子体的绝对量在粉末进样的情况下, 要比溶液雾化大二个数量级左右。这除了粉末进样的光谱中背景强度较深而且变动较大外, 主要是由于粉末样品通过等离子体时, 仍然没有被完全熔化, 蒸发并原子化。尽管高频感耦等离子体的通道中温度较高, 试样微粒通过的时间较长(约数毫秒)这主要由于粉末颗粒较大, 在短促的时间里仍来不及完全气化。因此Boumans曾提到[17,]粉末粒径要求在几个微米才能充分激发。沈阳实验室陈学智同志在粉末粒度问题上也做过不少实验, 他也证明粒度应在几个微米时, 难熔元素的分析值才比较接近于湿法分析。但这增加了样品加工的困难。不过元素达到完全蒸发的粒径也与物质的挥发性有关, 如重晶石中的钡, 小于20微米即可完全蒸发, 而绿柱石中的铍, 只有在小于5微米时才能完全蒸发。

当试样粒度小到若干微米时, 可将粉末样品制成水的悬浮液, (一般1微米的微粒需30多小时才能完全沉淀下来。)用一般的雾化器将粉末引入等离子体。对具较大颗粒的物质, 可采用粘度大的液体如甘油等制成较为持久的悬浮液。

当然, 直接加入粉末试样, 也还存在一些问题, 例如基体成分的干扰及背景幅射的影响比气溶胶引入更严重。难挥发元素存在系统误差以及矿物比重影响样品微粒均匀进入等离子体等这些都有待更进一步的研究。

## 六、其他进样方法

还有许多方法能把样品中的某些成分或所有成分转化为挥发性气体引入等离子体中。

有些元素不能在较低的温度直接气化, 可通过化学反应转化为容易挥发的化合物, 随载气从溶液中分离出来。某些在一般条

件下检测限较差的元素，如砷、铋、铊、镉、硒、碲、锗、锡等元素可用氢化法<sup>[53,64]</sup>。

在无火焰原子吸收光谱分析中所用高温石墨炉、钨舟等原子化装置在高频感耦等离子光谱分析中也获得广泛的应用。Kirkbright等人<sup>[55,56]</sup>曾对这两种进样方法做过详细的研究，他们的实验证实在这种系统中，许多元素具有很高的灵敏度与准确度。这些电热原子化法可在同一套工作条件下使许多元素在很小的取样体积的情况下（10—100微升），使许多元素的检测限达到几个或零点几个纳克。这就为高频等离子光源开展微量分析开辟了前景。

与此相似的方法是将试液在滴钨丝炭丝或钨丝上<sup>[55,57,68]</sup>气化。

美国Bausch & Lomb公司与Baird公司及英国gunu等<sup>[99]</sup>还发展了一种称为取样枪的装置。它实质上是把金属试样作为阴极，枪口内有一环形的阳极。当枪口与材料密封接触的情况下，通过电弧放电从被测材料中蒸发出少量的试样蒸气，由载气从四周将蒸气通过环形电极的中心管道引入光源进行分析。这种手提式的取进器可在20米之内的现场直接对试样进行分析，而不需切割或加工试样。

一般光谱分析上使用的光源，如电弧与火花，被单纯地用为蒸发手段与高频等离子激发光源相结合使用。Human<sup>[59,61]</sup>等曾研究用通用的高压火花放电在一个专门设计的雾化室内将金属试样直接雾化。Ohles等<sup>[60]</sup>则将粉末样品放在石墨杯形电极中，在一个简单的雾化室内以间歇电弧蒸发试样形成的，气溶胶被载气带入等离子体。Langmyhr等<sup>[62-64]</sup>曾研究过固态样品的直接雾化问题。这种雾化方法也可取得很好检测限，并且省略了溶解试样手续，所以引起人们的注意。

另一种固体样品直接雾化的办法是将脉冲激光聚焦在样品上，激光能量所蒸发的蒸气被带到等离子体中受到激发。

直接进样方法中还有人把少量的粉末，固体或去溶剂后的液

---

体放在杯形的石墨电极孔穴中插入等离子体的中心去。这时需要将炬管稍作改动以利于电极借助于简单的机械插入装置沿通常的气溶胶管道插入等离子体。这样的进样方式无疑是十分方便的，但是电弧等光源激发固体或粉末试样时所出现的弊病又会在某种程度上重现。

## 第五章 感耦等离子光源 中的干扰问题

高频感耦等离子体是由一个高温光源及一个高效能雾化器（去溶或不去溶）组成的激发光源系统。正如其他光源一样，感耦等离子光源也存在各种不同类型的干扰，只不过就目前言，这些干扰的总和比之传统的激发方式要轻得多而已。根据现有的材料综合，感耦等离子体中存在的干扰问题有：

### 一、物理因素的干扰

由于感耦等离子体当前分析的试样主要为溶液状态，因此溶液的性质，如溶液的粘度，表面张力和密度等对雾化过程、气溶胶的传输以及溶剂和溶质的蒸发等都有影响。

溶液粘度的影响：粘度较大的溶液由于流动困难通过喷嘴雾化成气溶胶微粒也较难，所以试样的提升率及雾化率均较低，谱线强度削弱。而粘度又取决于溶液的组成温度及酸的种类与浓度等条件。

溶液中含有有机溶剂（如乙醇、丙酮、甲醇、正丙醇等）时，粘度与表面张力均会降低。提高雾化率和提升率，气溶胶的平均粒径变小了，引入火焰的数量增加，并且有机溶剂溶液比水溶液更容易挥发。有机溶剂大部分可燃，其燃烧热提高了尾焰区的温度；使水对火焰的冷却效应被抑制或消除了。结果使谱线强度有所增强，检测限下降，分析的灵敏度提高。适当提高输出功率可抑制有机试剂中碳化物的分子光谱的强度。关于有机溶剂对雾化过程的影响在火焰分光光度的教科书中已有详细的论述。对

等离子光谱分析的影响也类似。温度对溶液粘度的影响则是温度越高粘度越小。酸的种类与浓度对粘度的影响，也很明显。

几种无机酸的粘度在相同浓度情况下，HCl 和HNO<sub>3</sub> 粘度较小，H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 及H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>粘度较大，所以同一浓度的某元素的各种酸溶液，在相同的工作参数的等离子光源中激发时，其提升率按下列顺序递降 HCl ≥ HNO<sub>3</sub> > HClO<sub>4</sub> > H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ≥ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。至于浓度则酸的浓度越高粘度越大，其提升率则减少。试样的提升率也受提升溶液的毛细管的直径影响，Dahlquist 用11个元素已知浓度的各种酸溶液，在相同的 ICP 操作 参数下，用两种内径 不同的提升管接在雾化器上进行试验。结果见表 5—1。从表 5—1 可

表 5—1 两种提升管内径11个元素平均测定数据的比值  
(1.0mm/2.4mm)

	10% HCl	35% HNO <sub>3</sub>	35% HClO <sub>4</sub>	48% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
雾化器的相对提升率（对纯H <sub>2</sub> O而言的%）	92/88	73/73	72/71	31/27	100
1mm比 2.4mm 的管子雾化器提升量增加的%	15	21	18	7.5	20
1mm比 2.4mm 的管子平均净强度变化的%	+ 9	+ 22	- 1.0	+ 4	...
对纯水而言测得的%的平均值	77/86	63/79	63/64	33/36	98/98
对纯水而言测得的%的平均值用提升量作归一化处理后					
Dahlquist <sup>[114]</sup>	84/98	87/108	88/91	107/132	98/98
Greenfield <sup>[65]</sup>	92	91	88	103	...
用 Co 作内标对纯水而言 测得%的平均值	100/101	96/98	101/101	102/104	100/100

以看出：（1）各种酸溶液相对于纯水而言，提升率均下降了，硫酸溶液下降最多，（2）1毫米比 2.4 毫米管子提升量平均增加百分之十几，（3）测定值比纯水均下降了，（4）用提升量作归一化处理后，情况有所改进，（5）用Co 作内标后，各元素的测

定值与纯水相比变化不大，提升管径的影响也近于消除，因此内标在一定场合下，还是有用的。

## 二、光谱干扰

许多光源由于光谱仪的色散率和分辨力的不足，使某些共存元素的谱线重迭在分析线上。但感耦等离子体光源因为激发区温度较高，许多原子谱线因电离度的增加而被减弱。其次引入光源中的试样总量很少，基体元素的光谱相对简化，所以谱线干扰一般比交、直流电弧或火花光源少些。

感耦等离子光源是在大气压力下的氩气氛中的高频放电现象，没有电极也就没有电极材料玷污现象及其产生的光谱。例如不再出现碳电弧光谱分析的氰(CN)分子光谱，使落在3500—4200 Å的谱线可加以利用。但是氩气本身的谱线，以及混入雾化室内的氮或氧的谱线，使用有机试剂时碳分子或碳化物的分子光谱都可能出现。至于气溶胶引入等离子体时带入少量的水分，带头在3064 Å的OH分子光谱即使在去溶的情况下也无法完全消除。不过，总的情况并不是很严重的，如OH分子光谱带范围内，在一米平面光栅摄谱仪上只有Bi 3067 Å受干扰而无法使用，其他元素的灵敏线还照常可以采用。尽管如此，在选线时必须注意检查这类干扰。

另一种光谱干扰是背景干扰。这类干扰除了与仪器的设计制造性能有关外，还与基体的组成杂散光的影响有关。如分析含铁量高的样品，铁谱线既多，强度又大，使整个背景值提高了。又如在Mg 2975 Å，2802 Å，2852 Å附近，由于镁的检测限很低，即使溶液中镁的浓度不很大，也会有影响，故需考虑扣除背景校正。近年来许多以感耦等离子体作为激发光源的光电直读仪器均设计了专门扣除背景的光学装置及计算机程序，使扣除背景的工作大大简化。

如何降低仪器内部杂散光强度，也是一个值得考虑的问题。

许多分析工作者相沿采用大孔径的单透镜 1:1 成象在狭缝上的照明办法来曝光。这种做法如不经适当的设计充分利用光谱仪的有效孔径,则会增加仪器内部的杂散光强度。

### 三、化学干扰

在感耦等离子体发射光谱分析中的化学干扰,比起火焰原子吸收光谱或火焰原子发射光谱分析来要轻微得多,与电弧、火花光源或其他等离子光源,如直流或微波等离子光源相比,也具有明显的优越性。例如在火焰原子吸收光谱分析中最典型的 $\text{Ca}-\text{PO}_4^=$ 系统和 $\text{Ca}-\text{Al}$ 系统的干扰问题。(在火焰中形成 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 或 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 以及 $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ 或 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 等稳定的难熔化合物)而在感耦等离子体中的由于通道温度高( $\sim 6000\text{K}$ ),分析物质在通道中停留的时间长(约数毫秒)又处于惰性气体的包围之中,上述稳定化合物很难维持或无法形成。这类干扰十分轻微。当然在功率小的时候这类干扰则会明显些。如Kornblum与Galan<sup>[65]</sup>在0.5千瓦的低功率,载气流量很高(4.5升/分)的条件下工作时,就明显地观察到这类干扰。但他们认为这是蒸发干扰,激发温度的改变以及电离平衡的漂移三种效应联合所引起的。所以Greenfield<sup>[33]</sup>曾明确指出功率大可以消除化学干扰,并促使分子解离,抑制了分子光谱的强度。Veillon等<sup>[66]</sup>则认为 $\text{PO}_4^=$ 和Al对Ca的发射是有影响的。而更多的分析家通过比较系统地研究后指出,当 $\text{PO}_4^=$ 与 $\text{Ca}^{++}$ 的克分子比为1000倍时,对Ca I与Ca II的谱线发射强度的干扰是可以忽略不计的。当Al与Ca的克分子比为100时,对Ca I与Ca II谱线强度仅稍有抑制作用,而且在加入钠后这种干扰就被抵消。因此他们认为Veillon的结论是由于在他的工作条件下,气溶胶没有进入等离子体的通道,而是沿着水滴状的等离子体的边缘失散的缘故。总之这类干扰的机理尚待深入研究。此外还需注意玷污问题,随时用空白试样校正仪器和分析结果。



据称有些元素（如银、铅等）若使用聚氯乙烯塑料管道则会吸附银离子，从而降低了溶液中银离子的浓度。因此应采用聚乙烯管为宜，溶液应配成硝酸溶液。

#### 四、电 离 干 扰

易电离元素引入各种光源后，使电子密度增加，从而使电离平衡  $M^0 \rightleftharpoons M^+ + e^-$  向中性原子移动，结果离子数目减少，相应的谱线强度亦受影响。但由于在感耦等离子体中，试样在通道中进行蒸发，分解和激发，试样成分的变化对于高频感应的趋肤电学参数影响极小，离子或原子谱线的变化都比较小，（相对于其他光源。）Larson 等与 Boumans 等的研究指出，在感耦等离子体光源中，易电离元素的电离干扰是很弱的，即使对于电离能较低的分析元素如钙（6.11电子伏特）也是如此。尽管如此，但实验证明等离子体的工作参数对电离干扰效应的大小有明显的影响，因此仍要认真检查其干扰的程度并设法加以控制，适当选择功率、曝光截取高度，载气流量等工作参数即使没有加入光谱缓冲剂也可将电离干扰抑制到较小的程度。此外，保持分析溶液与标准溶液具有大致相同的组分也是十分必要的。例如在分析岩石矿物时，常用碱熔法或偏硼酸锂熔矿，给溶液中带来了大量的碱金属盐类。此时标准溶液也应加入相应量的碱金属盐类，我们发现特别是锂盐对许多元素的谱线强度有抑制作用。

在基体成分中引入易电离元素影响了电离平衡，同时也改变了光源中原子和离子的浓度，这就相应地改变了光源中的电子密度、电子温度、气体温度及有效激发温度等。有关这方面的研究还是不多的。

由于基体成分变化使分析元素受到干扰，不同谱线表现也不一样。黄金鯤等同志曾发现溶液中含有铁、铝、钙、镁、钠等元素时，分析元素的原子线一般为正向增强，而离子线则为负向抑制。如某一谱线在波长表中所列的电弧与火花强度比  $I_{\text{电弧}}/I_{\text{火花}} \rightleftharpoons 1$

时, 则受基体的干扰就比较小。例如Ba II 4934 Å 与Sr I 4607 Å, 前者  $I_{\text{电弧}}/I_{\text{火花}}=1$ , 受基体的干扰很小, 而后者  $I_{\text{电弧}}/I_{\text{火花}}=20$ , 基体干扰的影响就较大。

此外, 受干扰的程度还与谱线的激发电位有关。一般情况下激发电位较高的被干扰的程度要小些, 而激发电位较低的, 受干扰的程度要严重些。如Ni I 3414 Å 与Sr I 4607 Å, 它们的  $I_{\text{电弧}}/I_{\text{火花}}$  均为 20, 但前者的激发电位为 3.65 电子伏特, 比Sr—2.69 电子伏特大, 所以镍比锶受干扰要轻些。而Ba II 4934 Å (3.51 电子伏特) 与Sr II 3464 Å (6.62 电子伏特), 虽然两者的  $I_{\text{电弧}}/I_{\text{火花}}$  都是 1, 但由于钡线的激发电位低, 所以受干扰较大, 而且是负的干扰; 而锶则为正干扰。各元素之间干扰的情况也不一样, 如镁的干扰较小, 而钾则较大, 而且都是正干扰, 锂则表现为负的抑制干扰。

Boumans等<sup>[67]</sup>曾在KCl, CsCl, NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, 的基体溶液中观察它们对Ba, Li, Cu, Al, V, MnI, MnII, Mg, Cu, Zn, 等谱线的干扰情况; 发现这些基体成分引起的抑制程度只相当于0.05M HCl的纯水溶液的强度的百分之几而已, 在特殊情况下最大也不超过20%。这样的基体效应, 尽管还不能完全忽略不计, 但与其他光源如直流等离子体, 微波电容和感生等离子体等光源相比要小多了。特别是感耦等离子光源具有良好的检测能力, 分析溶液可以适当稀释, 使总盐量保持在1毫克/毫升左右。在稀溶液中基体干扰往往是无足轻重的。只有在基体物质的浓度超过一定限度, 如达每毫升若干毫克时, 则不能对基体效应完全置之不顾。

Larson等曾研究易电离元素钠对钙、铬、镉的干扰情况得出: 当钠的浓度提高时, 原子谱线相对增强而离子谱线相对减弱。在曝光高度较高处 (如 25 毫米), 这种干扰现象更为明显; 而在曝光高度较低处 (如 15 毫米), 则原子线与离子线的强度变化均较小 (见图5—1, a, b, c)。对于电离电位低的元素, 如Ca6.11 电子伏特, 由于电子密度的增加使电离平衡向左移动, 抑制了被测

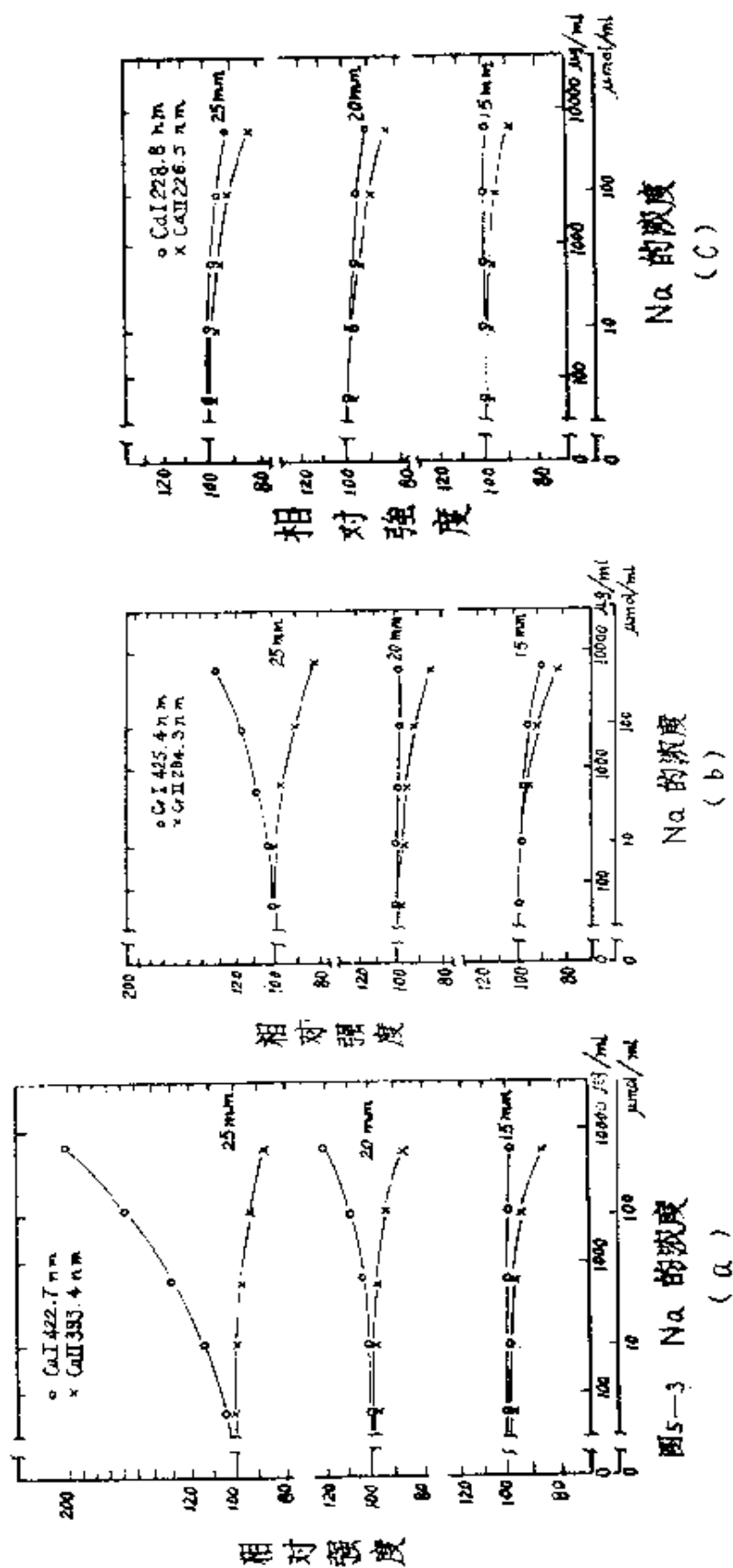


图 5-1 钠的浓度变化对不同电离电位的原子线与离子线的影响。相对强度以纯水为基准

元素的电离，所以受钠的影响较大，铬次之。电离电位较高的元素，如镉为8.99电子伏特，则其原子线与离子谱线受钠的干扰就比较小。Dahlquist 等也曾对铯与钾的电离干扰作过一系列的试验；他的结论认为基本上没有什么影响，置信度可在95%以上；易电离元素加入溶液即使对背景的干扰也是可以忽略的。

通过测定，人们发现氩感耦等离子体中的电子密度比根据所测到的激发温度( $\sim 5000-6000\text{K}$ )以及按局部热平衡(LTE)的假设所推算的电子密度要高的多。这样高的电子密度可能与亚稳态的氩原子的数目过多有关，它将起容易电离粒子的作用，而对电离平衡起着缓冲的作用。这类经验性的假设都还有待于证明。

## 五、去 溶 干 扰

去溶干扰是指气溶胶通过去溶装置时使一部分分析物质从冷凝器的废液中排出而遭受的损失，Bouman 等<sup>[51]</sup>曾报导 0.05M HCl 的含锂溶液在去溶装置损失约20%。分析物质和基体的性质对去溶损失有影响，如镓，锗，砷，锌，镉等元素在“纯”水溶液（即0.05M HCl溶液）和含有少量盐类（如200微克/毫升KCl）的溶液中的去溶损失是不相同的。不同的盐溶液，其去溶干扰也不同，以锌为例在 $\text{NH}_4\text{Cl}$ ， $\text{CsCl}$ ， $\text{KCl}$ ， $\text{BaCl}_2$ ， $\text{CdCl}_2$ ， $\text{MgCl}_2$ ， $\text{FeCl}_3$ 等不同类型的盐溶液中，其去溶干扰的程度可从0到12%。 $\text{CdCl}_2$ 与 $\text{FeCl}_3$ 的溶液去溶损失最大。某些盐类具有很强烈的吸水性是导致去溶损失的重要原因。一种是以经冷凝后残留的以饱和水蒸气压的形态，另一种则是吸附在盐颗粒上的“吸附水”。其次由于气溶胶中含水量的变化也会引起感耦等离子体激发条件的某些改变。据计算，当载气以1.3升/分的流速通过环形等离子体的通道时，从 $15^\circ\text{C}$  ( $\sim 288\text{K}$ ) 加热到 $6000\text{K}$ ，载气氩（比热为20.9焦耳/克分子）所消耗的功为107瓦。而在 $15^\circ\text{C}$ 时载气中所含的饱和水蒸气为0.013克/升，那么把这部分的水加热到 $6000\text{K}$ 所消耗的功为20瓦，约为所耗的功的20%。若加上吸附水，则所

占的比例将更大。所以除了上述分析物质的流失外，由于水分的变化还将导致温度分布和谱线强度的改变。超声波雾化器由于雾化率高，因此进入等离子体的水分也多，所以必须加去溶装置。由于存在去溶干扰，部分地抵消了超声雾化所具有的检测限低的优点。所以在引用这种装置时必须综合地权衡利弊以定取舍。

去溶干扰也与温度有关，如钾对锌的影响随温度的不同而显著改变，但也有例外，如钾对钡的影响则与去溶温度无关。Boumans确定的最佳去溶温度为 $140^{\circ}\text{C}$ ，大于 $140^{\circ}\text{C}$ 去溶损失随温度的增高而增加。去溶温度低于 $140^{\circ}\text{C}$ 太多，则去溶装置将失去效用，Boumans<sup>[15]</sup>与Issaq<sup>[69]</sup>均认为当盐的熔点(或沸点)与去溶温度之间的差较小时，去溶干扰较大。这是由于盐类在加热管和冷凝中的沉积所引起的。缓冲剂的加入是消除电离干扰、基体效应后去溶干扰的补救办法，它不仅在等离子体中起电离抑制剂的作用，还能控制去溶装置中的损失，并控制分析元素在等离子体中的迁移过程。但在感耦等离子光谱分析中，缓冲剂对主要或次要成分的测定可能有用，但对于痕量组分份的测定用处不大。这是因为等离子光源的干扰低，而且过量的缓冲剂所造成溶液的高盐度，将妨碍雾化效果。

总的说来，虽然关于感耦等离子光源的各种干扰问题的研究，现在还不很完善，有待于更进一步探讨。但就目前讲它的干扰还是不太严重的。这就是为什么它在新近发展起来的各种新光源中居于领先地位的原因之一。

## 第六章 感耦等离子光源发射 光谱分析的应用

### 一、概 述

近年来高频感耦等离子体光源与高性能的电子计算机控制的高度自动化多道或单道扫描式光电直读光谱仪相结合,使感耦等离子光源的特点与原子发射光谱能进行多元素同时分析的优点相得益彰。随着这类仪器的日益增多,其性能更好地为人们所掌握,更充分地发挥其应有的效能;它在分析化学中的地位也将越来越引人注目。下面列举感耦等离子光源对各种材料的多元素同时光谱分析的应用情况。

1. 水: 饮用水, 地表水, 地下水, 卤水及水质污染的 监控分析。
2. 生物体液: 尿, 汗, 全血, 血浆, 血清等生理与生化分析。
3. 油类: 滑润剂, 燃料油, 食用油的分析。
4. 土壤成分及土壤浸取液的分析。
5. 动物, 植物与人体的器官和组织的分析。
6. 金属与合金: 铁合金与非铁合金, 钢铁或合金中沉积物与包裹体的分析。
7. 矿石、岩石, 难溶氧化物, 陶瓷及窑业产品及其他各类地质物料的分析。
8. 食品与饮料的分析。
9. 空气尘埃的分析。
10. 电子工业中的薄膜材料及半导体超纯材料的分析。
11. 无机酸, 高纯试剂及各类化学制品的分析。

还可举出一些例子，总之其范围几乎包括工农业的各个领域。被分析的元素几乎包括了周期表中的所有金属元素和一部分非金属元素。

对于应用感耦等离子光谱分析，人们十分关心的是相对检测能力的问题。尽管感耦等离子体本身具有良好的检测限，一般元素均在 $10^{-8}$ — $10^{-9}$ 克/毫升之间；由于溶液所含的试样量一般为1毫克/毫升（即 $10^{-3}$ 克/毫升），所以对于固体试样而言，相对百分含量的测定下限为10—1ppm。这比电弧固体粉末法的测定下限略低或近似。因此如何进一步降低相对检测限，仍然是感耦等离子光谱分析的应用中有待解决的问题。但这个问题很复杂，涉及到雾化率、试样浓度以及是否去溶等问题，还需考虑其他影响测量的因素如基体效应等（见前各章）这些问题正在不断的研究改进中。

近年来 Demers<sup>(68)</sup> 等发展的端视法 (End-on View) 为降低感耦等离子体的检测限开阔了新途径。由于水平放置，通道与光轴重叠，通道各部分光辐射均可进入狭缝，因此具有较高的检测能力。一般端视法的检测限比侧视法的下降5—20倍，个别甚至达25倍。这是将感耦等离子炬管水平放置，沿光轴方向采集整个通道的辐射光照明入射狭缝。国内郭玉生等及陕西地质局西安实验室等单位也都以采用这样放置的感耦等离子体。图6—1是端视法的示意图。从图可看出，当水平放置炬管时，屏蔽罩内必需有较强烈的抽风；防止尾焰将照明透镜或屏蔽罩烧坏。必要时可加一股辅助的空气截止气流，迫使尾焰向上，藉以保护透镜和罩子。抽风或辅助气流均必需作适当选择，气流太强烈将影响等离子焰的稳定性。由于感耦等离子体内温度分布的特点，各元素有相应的最佳激发区。在垂直放置炬管的情况下只能截取一定的高度处曝光，因此在折衷的观测高度处曝光，很难兼顾不同元素所要求的最佳高度。这个问题在水平放置的情况下得到了妥善的解决，使各元素的最佳激发区均处在光轴上。另外实验证明通道中背景强度与氩线的强度均较低，而分析元素的谱线强度确较高，

从而提高了信噪比；如图6—2所示。端视法对有机溶剂中元素的测定，检测限并无改进，据称这是由于有机物的碳与空气截止流充分混合引起较深的氟分子辐射所致。

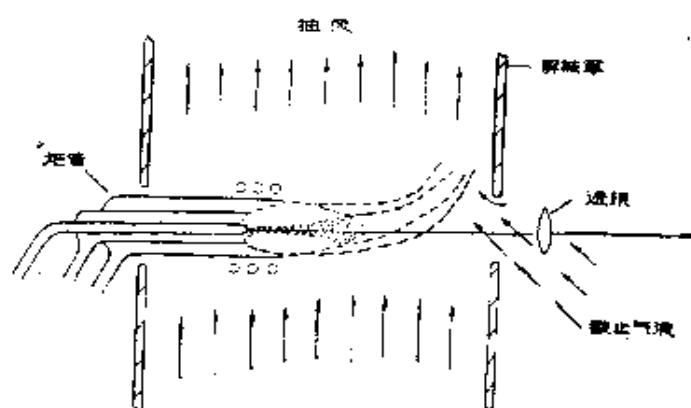


图 6—1 端视法水平放置炬管示意图

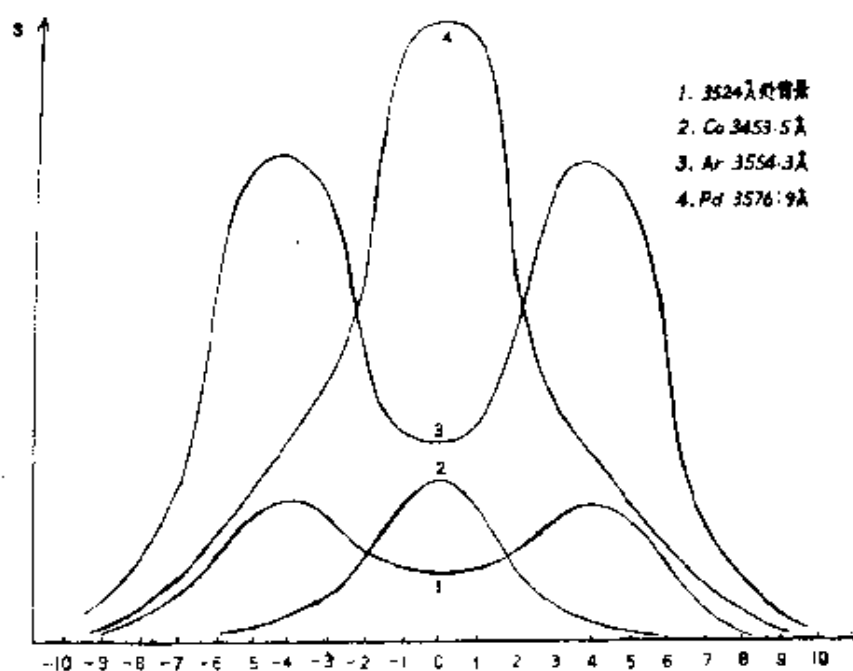


图 6—2 端视法谱线与背景强度分布

进一步降低检测限，是各种分析技术共同努力的方向，随着科学技术的发展这方面的要求也越来越高。特别是在地质部门长期面临地球化学找矿及填图这类庞大的扫面任务；样品的数量极



大，测定项目多达30—40个，而且检测限又要求非常低，低于或等于这些元素在地壳中或相应岩石类型中的克拉克值（即平均值）。环境保护部门及高纯物质的分析也存在类似的问题，因此对降低检测限的要求更为迫切。在这种情况下，单纯依靠一种技术方法较难呈效。若以不同的分析技术方法互相结合，则可使检测限成数量级地降低。这些问题将在以下几节里分别介绍。

## 二、关于感耦等离子体 发射光谱分析的检测限

从具体应用的观点出发，分析方法的检测能力无疑是个重要的指标。感耦等离子体光源之所以受重视，其优越的检测能力是个主要因素。因此在运用这一新的分析方法时，必须对其检测限并和其他分析方法的检测限的比较有所了解才能决定取舍。目前衡量分析方法的检测能力的标准均按被测元素所产生的谱线信号强度超过其背景强度信号标准偏差  $\sigma_b$  的两倍或三倍所对应的浓度，作为该元素的检测限。按二倍  $\sigma_b$  确定的检测限置信度为95%，按三倍  $\sigma_b$  则为99.7%。其具体的计算方法如下：假定我们得到了一条线性的标准曲线，按光谱定量分析的经典公式，这条曲线所代表的浓度与强度的关系可用下式表示

$$I_n = aC^b \quad (6-1)$$

式中  $I_n$  是谱线的净强度， $C$  是被测元素的浓度， $a$  是常数， $b$  是谱线的自吸系数。由于在感耦等离子光源中，气体处于高速流动的状态中，激发是在温度较低的通道中进行，通道被温度更高的白色等离子焰所包围，所以不存在自吸现象，因此可令  $b = 1$ 。这也是感耦等离子体的重要特点之一。因此6—1式可写成

$$I_n = aC \text{ 或 } C = \frac{I_n}{a} \quad (6-2)$$

根据检测限的定义，将信号的净强度 ( $I_n$ ) 规定为等于背景强度 ( $I_b$ ) 标准偏差 ( $\sigma_b$ ) 的三倍，此处  $\sigma_b$  为相对标准偏差，代入后则

$$C_{D.L.} = \frac{3\sigma_b \cdot I_b}{a} \quad (6-3)$$

合并 6—2 与 6—3 式则有

$$C_{D.L.} = \frac{3\sigma_b \cdot C}{\frac{I_n}{I_b}} \quad (6-4)$$

从 6—4 式就可具体计算每一个元素的检测限，办法是用一个浓度为  $C$  的待测元素的标准溶液，重复多次引入感耦等离子光源，分别记录每次测定的该元素谱线强度 ( $I_n$ ) 及其背景强度 ( $I_b$ )，并计算其背景强度的标准偏差 ( $\sigma_b$ ) 代入 (6—4) 式即可确定各该元素的检测限了。

Winge 与 Fassel 等<sup>[10]</sup>设计了一种专用的对数标尺来计算检测限。对数标尺上两数之差，实质上是两数之比的对数，而不是直线标尺上所表示的两个数的绝对值之差。所以 X—Y 记录仪所记录的峰值强度（即谱线与背景强度之和的总光强度） $I_x$  和背景强度  $I_b$  之间在对数标尺上的差值可写为

$$\log I_x - \log I_b = \log \frac{I_x}{I_b} \quad (6-5)$$

$$I_x = I_n + I_b \quad (6-6)$$

$$\log I_x - \log I_b = \log \frac{I_n + I_b}{I_b} = \log \left( \frac{I_n}{I_b} + 1 \right) \quad (6-7)$$

如果这把对数标尺刻度的分划与记录纸的标尺比例相同，把它放在谱线峰值强度曲线的旁边，如图 6—3 所示。设背景强度水平定为 1，则标尺上所指示的数值的反对数相当于  $\left( \frac{I_n}{I_b} + 1 \right)$ ，如图 6—3 中 Zn 213.86nm 峰值左侧的标尺读数所示那样。如将对数标尺上的读数扣除因数 1 进行调整后，则  $\frac{I_n}{I_b}$  的比值可直接从标尺上读出，如图 6—3 Zn 213.86nm 右侧的标尺所示。用这一把标尺对光电记录下来的任何谱线都可直接读出其  $\frac{I_n}{I_b}$  值。代入公式 6—4 即

可方便地计算检测限。Winge 等为计算的方便, 进一步把各个元素谱线附近的背景值的标准偏差  $\sigma_b$  规范化为 1% (即 0.01)。则 6—4 更简化为

$$C_{D.L.} = \frac{0.03 C}{\frac{I_n}{I_b}} \quad (6-8)$$

他们利用电子计算机按公式 6—8 对 70 个元素的近千条谱线逐一计算了它们的检测限, 编汇成表, (见附录二) 供广大光谱分析工

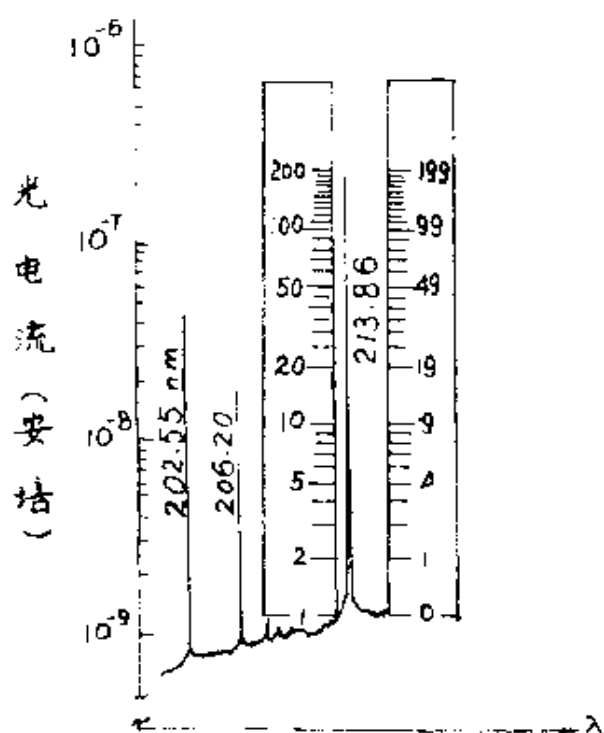


图 6—3 谱线信背比  $\left(\frac{I_n}{I_b}\right)$  可直接从按光强度的对数分划的标尺上直接读出。图中的标尺重叠在  $Zn213.86nm$  谱线上

作者参考。这无疑是很有价值的, 他们检查了把  $\sigma_b$  定为 0.01 所计算的检测限, 与常规方法按  $3\sigma_b$  所确定检测限基本上是一致的。Boumans 等<sup>[71]</sup> 也编制过类似的谱线检测限表。他是以二倍背景标准偏差作为计算的依据的。

关于感耦等离子体的检测限, 差不多每一个从事这一工作的分析家都作过测定。尽管各人所用的条件千差万别, 但所得到的数据却是大致相近的。国外这些数据都是在光电直读光谱仪上测得的, 有的还是真空光量计。而国内目前主要还是用

摄谱法, 因此对于灵敏线处于短紫外光域的某些元素, 检测限较低。此外铅、锌、锡、镉等元素摄谱法的检测也显得较差, 其原因亦有待查明。

表 6—1 是感耦等离子发射光谱分析的检测限的数据, 表中还

表 6—1 感耦等离子发射光谱分析的检测限与其他原子光谱分析法检测限的比较 (微克/毫升)①

元 素	火 焰		火焰原子荧光光谱		感耦等离子	无		
	原子发射光谱	原子吸收光谱	简单光源	激光激发		原子发射光谱	原子吸收光谱	原子荧光光谱
Ag	0.002	0.001	0.0001	0.004	0.004	0.014	0.00001	0.0004
Al	0.003	0.03	0.1	0.0006	0.0002	0.001	0.0001	
As	10	0.03	0.1		0.02		0.0008	0.5
Au	2.0	0.02	0.003		0.04	0.60	0.0001	0.004
B	0.05	2.5			0.005	0.0041	0.02	
Ba	0.001	0.02		0.008	(0.00001)		0.0006	
Be	1.0	0.002	0.1		0.0004	0.50	0.000003	0.03
Bi	20.0	0.05	0.005	0.003	0.05		0.0004	0.01
Ca	0.0001	0.001	0.002	0.00008	(0.00002)		0.00004	0.0001
Cd	0.8	0.001	0.000001	0.008	0.001	1.6	0.000008	0.00001
Ce	10.0			0.5	(0.002)			
Co	0.03	0.002	0.005	0.2	0.002	0.01	0.0002	0.001
Cr	0.002	0.002	0.005	0.001	0.0003	0.0021	0.0002	
Cs	0.6	0.05					0.00004	
Cu	0.001	0.001	0.0005	0.001	0.0001	0.0026	0.00004	
Dy	0.05	0.2		(0.3)	0.004			
Er	0.07	0.1		0.5	0.001			
Eu	0.0002	0.04		0.02	0.001		0.0005	

续表

元 素	火 焰		火焰原子荧光光谱		感耦等离子	无 火 焰		
	原子发射光谱	原子吸收光谱	简单光源	激光激发		原子发射光谱	原子吸收光谱	原子荧光光谱
Fe	0.005	0.004	0.008	0.03	0.0003	0.01	0.001	0.01
Ga	0.01	0.05	0.01	0.0009	0.0006		0.0001	
Gd	5.0	4.0		0.8	0.007			
Ge	0.4	0.1	0.1		0.004		0.003	
Hf	20.0			100.0	0.01			
Hg	10.0	0.5	0.0002		0.001		0.002	0.007
Ho	0.1	0.1		0.15	0.01			
In	0.0004	0.03	0.1	0.0002	0.03		0.00004	
Ir	(0.4)	1.0						
K	0.00005	0.003				0.000002	0.004	
La	0.01	2.0			(0.0004)			
Li	0.00002	0.001			0.0003	0.00009	0.0003	
Lu	1.0	3.0		3.0	0.008			
Mg	0.005	0.0001	0.0001	0.0002	(0.00005)	0.0011	0.000004	0.001
Mn	0.001	0.0008	0.001	0.00004	0.00006	0.0044	0.00002	0.005
Mo	0.2	0.03	0.5	0.012	0.0002		0.0003	
Na	0.0001	0.0008		0.0001	0.0002	0.000003		
Nb	1.0	3.0		1.5	0.002			

续表

元素	火焰		火焰原子荧光光谱		感烟等离子	无火焰		
	原子发射光谱	原子吸收光谱	简单光源	激光激发		原子发射光谱	原子吸收光谱	原子荧光光谱
Nd	0.7	2.0		2.0	0.01			
Ni	0.02	0.005	0.003	0.002	0.0004	0.023	0.0009	0.005
Os	2.0	0.4		150.0				
P	400	21	(80)		0.04		0.0003	
Pb	0.1	0.01	0.01	0.013	0.002		0.0002	0.003
Pd	0.05	0.01	0.04		0.002		0.0004	
Pr	0.07	4.0	(1.0)		0.03			
Pr	4.0	0.05			0.08		0.001	
Rb	0.008	0.005					0.0001	
Re	0.2	0.6						
Rh	0.03	0.02		0.15	0.003		0.0008	
Ru	0.3	0.06	3.0	0.5				
Sb	0.6	0.03	0.05		0.2		0.0005	1.0
Sc	0.8	0.1		0.01	0.003	0.014	0.006	
Sc	100	0.1	0.04		0.03		0.0009	
Si	3.0	0.1	0.6		0.01		0.000005	
Sm	0.2	0.6		(0.15)	0.02			
Sn	0.1	0.06	0.05		0.03		0.02	0.01

续表

元素	火焰		火焰原子荧光光谱		感耦等离子	无		焰
	原子发射光谱	原子吸收光谱	简单光源	激光激发		原子发射光谱	原子吸收光谱	
Sr	0.0002	0.005	0.03	0.0003	0.00002		0.0001	
Ta	4.0	3.0		(0.5)	0.03			
Tb	0.03	2.0			0.02			
Tc	2.0	0.05	0.005		0.08		0.0001	
Th	10.0				0.003			
Ti	0.03	0.09	4.0	0.002	(0.0002)		0.004	
Tl	0.02	0.02	0.008	0.004	0.2		0.001	0.02
Tm	0.004	0.01		0.1	0.007			
U	5.0	20.0			0.03			
V	0.007	0.02	0.07	0.03	0.0002		0.0003	
W	0.6	3.0			0.001			
Y	0.1	0.3			(0.00006)			
Yb	0.0002	0.02		0.01	(0.00004)			
Zn	10.0	0.001	0.00002		0.002		0.00007	
Zr	5.0	4.0			0.0004		0.00003	0.00002

① 本表引自原子荧光所编[119]

并列了各种其他原子光谱分析方法所达到的检测限。

从这份综合的比较表中可得到明确的概念，感耦等离子光谱分析的检测限是很好的；只有无火焰原子吸收光谱分析在某些元素上才比感耦等离子体的检测限稍低。由于发射光谱分析有多元素同时测定的特性所以综合的性能无疑比其他分析法优越。但如果仅对样品中个别或少数元素进行测定，则原子吸收光谱分析同样具有其优点的。

### 三、精密度和准确度

分析方法的精密度(Precision)是表示按同一套操作条件重复测定时，其分析结果的离散程度。用相对标准偏差表示分析方法的精密度最为方便。若各次测定的结果为 $X_1, X_2, \dots, X_n$ ，其平均值为

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \frac{\sum X_i}{n} \quad (6-9)$$

每一次测定与平均值之间的偏差为

$$\epsilon_i = \bar{X} - X_i \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (6-10)$$

对有限的测定次数 $n$ 而言，其标准偏差为

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \epsilon_i^2}{n-1}} \quad (6-11)$$

因此分析的相对标准偏差则为

$$\sigma\% = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100 \quad (6-12)$$

从上述的计算中可以看出，标准偏差的计算是以多次测定的平均值 $\bar{X}$ 为基础的。因此相对于分析结果平均值的称之为偏差。同一工作人员多次重复测定的分析结果计算的标准偏差称为再现性，不同工作人员用同一方法进行测定的标准偏差称为重现性。



多次分析结果的平均值并不等于样品中该元素的真实含量，特别是分析方法存在系统性的差别时，更是如此。因此分析结果与样品中真实含量之间的差别用误差来表示，误差的大小代表分析方法的准确度 (accuracy)；以示和偏差、精密度的区别。由于样品中某元素的真实含量是很难准确测定的，所以估价分析方法的准确度要比计算精密度困难得多。在感耦等离子光谱分析的文献中所介绍的相对标准偏差，一般是反映分析方法的精密度；有些文献对各种标准参考物质进行测试，其数据才反映分析方法的准确度。前述的相对标准偏差数据大多数是在光电直读的仪器上取得的，一般在  $\pm 1-2\%$  左右；某些最好的数据可  $\leq \pm 1\%$ 。这表明感耦等离子光源为原子发射光谱分析取得了某种突破。长期以来被部分光谱分析工作者视为“禁区”的高含量测定任务，由于光源的稳定性得到了提高，使样品中主要成分的测定成为可能。结合感耦等离子光源无自吸，动态范围宽，检测限低等特点，使它成为用一种工作条件可实现样品中主要组分到痕量元素分析的通用方法。所述的精密度是以含量超过检测限一个数量级的样品测定的，在检测限附近测定误差与偏差均大大增加。检测限附近的误差约为  $\pm 50\%$ ，测定限附近的误差约为  $\pm 10\%$ 。目前国内感耦等离子光谱分析的大量工作是靠摄谱仪完成的，由于相板乳剂的不均匀，显影、测光及计算等误差，所以目前尚难以达到很高的精度。从各方面实际应用的体验看，普遍认为感耦等离子体比传统的光源要好多了。从许多国际标准参考物质的感耦等离子光谱分析数据看，其分析结果与推荐值是十分接近的。这充分说明感耦等离子体光谱分析基体干扰很小，不存在严重的系统误差。

#### 四、实际应用举例

自感耦等离子体原子发射光谱分析问世以来，应用的范围越来越广，这方面的文献也日益增多；本书限于篇幅只能作某些典型实例的简单介绍。

## 1. 感耦等离子光源与其他分析技术的结合

上文已经谈到, 为了进一步提高分析方法的检测能力, 单纯依靠一种分析技术是较难呈效的, 因此不少分析家将待测元素事先用化学分析方法分离或富集后, 再用感耦等离子光源进行发射光谱测定, 取得了大幅度降低检测限的效果。例如岩石、矿物中稀土元素分量的个别测定, 可先用PMBP萃取或离子交换树脂分离稀土总量后, 再用等离子光源激发可测定矿石中0.00001—0.0001%以上的稀土元素分量<sup>[72]</sup>。Scott等<sup>[73]</sup>测定岩石中的铀也是用离子交换法分离富集以后再进行ICP光谱分析。Barnes<sup>[74]</sup>则用离子交换法分析尿中的As, Bi, Cd, Ca, Cu, Hg, Mg, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te与V等元素。

岩石、矿石中铂族元素及金、银等贵金属元素的测定也是一个著名的例子, 先用火试金法从大量取样的矿石中(~20—50克), 将贵金属先富集在一个铅扣或铋扣中, 再分离大量的捕集剂铅或镍, 最后再用ICP光谱分析法测定, 可检出0.0x—0.00x克/吨的贵金属元素。Wemyss<sup>[75]</sup>和Kirkbright<sup>[76]</sup>等均曾通过这个途径分析了矿石及选冶产物中的贵金属元素, 水溶液中测定的检测限如下, Au 10 ppb, Ir 34 ppb, Os 14 ppb, Pd 2 ppb, Pt 30 ppb, Rh 1.5 ppb, Ru 2 ppb。

许多稀有与分散元素可采用溶剂萃取的办法, 与基体或干扰的元素分离, 富集在小体积的有机溶剂中再进行ICP发射光谱分析。如Manzoori<sup>[77]</sup>Motooka<sup>[78]</sup>及方肇伦等均曾以浸提或萃取的办法测定土壤与地质试样中的许多元素, 达到了提高分析的灵敏度的目的。

共沉淀法也是化学分析中常用的分离富集方法之一, 将待测元素与共沉淀剂在一定的条件下一起沉淀下来, 然后再将过滤所得的沉淀溶解进行ICP光谱测定。如Masataka等<sup>[79]</sup>曾用In(OH)<sub>3</sub>为共沉淀剂与待测元素Cr(III), Mn, Co, Ni, Cu(II), Cd与Pb等在pH=9.5时共沉淀。水中加入有机浮选药剂, 在通入氮气细沫的情况下将沉淀浮选、收集起来, 再进行ICP光谱分析。

经这样处理, 水样中上述元素浓缩了 240 倍。

再一种众所周知的方法, 即氢化物转化的进样方式。在某些元素转化为挥发性的氢化物过程中, 即完成与基体元素分离过程。Thompson<sup>[80-82]</sup> 将水中的 As, Sb, Bi, Se, Te 等元素转化为氢化物引入等离子光源, Fricke 等则将层析分离和氢化物转化相结合以测定 Ge, As, Sn, Se, Sb 等元素, 他们均成功地改善了这些元素的检测限。

## 2. 感耦等离子光源作为其他分析方法的一种辅助手段

感耦等离子体激发光源由于具有许多优异的性能, 已经确立了它在原子发射光谱分析中不可动摇的地位。但是它作为一个辅助技术和其他分析技术相结合, 则是近年来才发展起来的事。其实 Veillon 等<sup>[70]</sup> 早在 1967 年就把感耦等离子光源作为一种高温的原子化器用于原子吸收光谱, 提高了原子化的效率。Ediger<sup>[72]</sup> 曾在最新型的 Perkin—Elmer 5000 型原子吸收光谱仪上配置感耦等离子体来代替空气—乙炔火焰作为原子化器, 几乎使所有元素的检测限都得到了改善。由于惰性气氛, 金属的化合物很难形成, 原子吸收光谱分析中常见的化学干扰与电离干扰均比火焰中小得多。为了增加吸收的光程, 可状等离子焰的两侧安装两个反射镜, 使光束在 ICP 中反复通过火焰以提高检测能力。也有人把感耦等离子光源代替空阴极灯。Pollard<sup>[83]</sup> 与 Montaser<sup>[84]</sup> 等则把感耦等离子体作为原子荧光光谱分析的原子化器, 用染料可调激光作为激发光源。Tallant<sup>[85]</sup> 等则在感耦等离子体中引入在指定的光域具有很强的发射谱线的元素, 作为分子荧光光谱分析的光源测定 CCl<sub>4</sub> 萃取液中铝的 8-羟基喹啉或甘氨酸衍生物的络合物。也有人用 36 兆周, 最大功率为 2.5 千瓦的 ICP 作原子荧光的激发光源, 在非屏蔽的空气—丙烷火焰原子化器中研究一些元素的荧光特性。以 1000—4000 微克/毫升的金属元素溶液作为光源物质, 这种线光源与单一型光源相比具有很好的灵活性。其检测限如表 7—3 所示。这样的应用方式, 目前还处于探索阶段, 要作出客观的评价是困难的。但是从仅有的材料看, 其检测限比原子发射光

表 6—2 以ICP为激发源的原子荧光分析的检测限

元 素 波 长 Å	ICP 中的浓度 μg/ml	功 率 千瓦	载 气 流 速 升/分	在丙烷火焰 中的检测限 μg/ml
Cd 2288.0	2000	2	4	0.08
Cd 4226.7	4000	2	4—6	0.1
Cu 3247.5	3000	2	5	0.05
Mg 2852.1	1000	2	4—6	0.005
Mn 2798.3	4000	2	5	0.1
Zn 2138	2000	2	4—6	0.08

谱分析并没有显著的改进，而装置却相对地复杂化，操作的难度及经济费用都有所提高，而多元素同时分析的特点却损失了。因此除非在检测限上有很大的进展，一般地说是不划算的。

另一种新的应用方式是将感耦等离子体作为气相或液相色谱分析的检测手段。众所周知色谱分析是测定气体或液体中痕量或超痕量有机或无机成分的一种十分有效的方法。经过气相或液相色谱分离后的成分用感耦等离子体进行测定取得了很好的效果。如Sommer<sup>[86]</sup>以感耦等离子体检测气相色谱分离后的燃料与汽油中的硅和铅，Windson<sup>[87,90]</sup>则用感耦等离子体作为气相色谱分离后的有机化合物中元素分析的手段，七种非金属元素（包括碳氢化合物与卤族元素）的检测限均可达纤克级的范围。Fraley<sup>[88,89]</sup>用感耦等离子体与液相色谱仪相结合作高性能的峰值检测，对25个金属元素进行测定。其检测限和原子吸收光谱及紫外分光光度法作了比较，均超过它们。而Barnes<sup>[91]</sup>则反过来用气相色谱法来研究被氮气屏蔽的氩等离子体放电中氩与氮的浓度及其相应的温度变化。这方面的研究与应用的兴趣将会逐渐增长。除了感耦等离子光源外，微波等离子体与气、液色谱法相结合的工作也不乏其例。两者的竞争取决于何者检测限更低这个主要因素。

### 3. 在地质工作上的应用

感耦等离子发射光谱分析问世以来，各个部门争相采用，地

质部门也不例外。在国内，地质部门对感耦等离子体的兴趣是很大的；现在许多省级地质实验室与研究所基本上都配备这种新光源，并完成了大批的测试任务。如北京三所在日本 ICPQ-100 的光电直读设备，新疆地质局实验室在自制的光电直读光谱仪上以及陕西 203 研究所均用感耦等离子光谱进行岩石中主要项目的全分析。三所还承担了数以万计的地球化学填图的扫面测试任务。湖北地质实验室，宜昌地质研究所，岩矿测试技术研究所分别用萃取和离子交换法分离富集稀土总量后再用 ICP 测定稀土分量。西安地质研究所，湖北地质实验室，北京地质所等许多单位已分别在不同的矿石中用感耦等离子光谱分析对 Ni, Cr, Co, V, Mn, Ti, Mo, Cu, Ga, Ge, Y, Sc, Zr, Sr, Ba, U, Nb 等许多元素进行测定。203 所与陕西地质实验室已成功地将端视法用于实际。昆明、成都、长沙、沈阳等地质实验室还采取双高频及直接吹样法把固体粉末状的岩矿样品引入感耦等离子体，使许多元素的测定下限达到  $0.1-0.01\text{ppm}$ ，能满足化探分析的要求。

在国外，感耦等离子光谱分析在地质部门也同样获得广泛的应用。美国地质调查所 (USGS)<sup>[65,97]</sup> 曾应用带感耦等离子光源的光量计对岩石的标准参考物质进行独立的分析，他们把感耦等离子光谱分析看作是同时测定地质物料中主要元素与微量元素丰度的快速简便的新方法。Dagnell 与 Greenfield 等<sup>[92]</sup> 在 1971 年就研究粉末样品直接引入感耦等离子体测定痕量杂质的问题。Walsh<sup>[93]</sup> 用感耦等离子光源测定硅酸盐中的大量、少量及微量元素，并经过和国际岩石标准参考物质的数据作对照，验证表明它比一般分析方法更具优越性。Fassel 等也曾一再探索把感耦等离子体用于地质勘探，采矿，选冶及其加工材料的分析。岩矿中锆、砷、硒、碲、铈、铋、锡等元素的氢化物转化后用感耦等离子测定。岩矿中贵金属元素以火试金浓缩，用感耦等离子测定。在放射性元素矿物原料水文地质勘探和环境地质的分析<sup>[138]</sup> 等方面感耦等离子光谱分析都发挥过良好的作用。Pinto<sup>[95]</sup> 与 Scott<sup>[96]</sup> 等把这种分析方法作为地球化学探矿分析的主要手段。在与地质有密切关系

的土壤分析上, Dalhquist<sup>[97]</sup> 曾用 ICP 测定过土壤中的主要元素及痕量元素, 国内外其他工作者也都做了不少工作。

#### 4. 其他方面的应用

感耦等离子在各个方面的应用是不胜枚举的。为简单起见, 列表7—4以供读者根据自己的需要检索原文献。

表 6—3 ICP发射光谱分析在各领域应用

类别	样 品	分 析 项 目	文 献	注
水	废水	Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, W, Zn, Cd	99, 100	共沉淀富集
	天然水	Ba, Be, Cd, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mn, Sr, Mo, V, Zn, Ca, Mg, M	101	
	硬、软、卤水	20个元素	46	
	水	Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Cd, Pb	79	
	水	P	102	
生物	尿	As, Bi, Cd, Ca, Cu, Hg, Mg, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te, V	74	离子交换也分析土壤
	生物器官	Ca, Mg, Na, K, P及Fe, Cu, Zn, Mn, Pb, Cd, Co, Cr, Ni, V	97	
		Ti, Al, Sr, Ba	100	
	牛奶	P	103	也分析饲料
	血、尿、粪	Si, Al	104	
	生物体及有机物	As, Se, Cr, Fe, Sn, Pb等	105	
油类	润滑油	Ag, Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn	98	端视法
	取汲用油	Al, Cr, Na, Ni, Pb, Sn, V	-68	
土壤	土壤	K, P, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, Pb, Cd, Co, Ni, V, Ti等	97, 100	林业土壤所氢化物也分析沉积岩
	土壤浸取液	Mo, Co, B	77	
	土壤浸取液	Cu, Fe, Mn, Mg		
	土壤	Se	53	
	土壤	As, Sb, B	106	

续表

类别	样 品	分 析 项 目	文 献	注
合金与金属	钢铁	As, Bi, Sb, Ge, Pb, Se, Te, Sn	54	氢化法
	钢铁	Si, Mn, Ni, Cr, Mo, Cu, V, Co, Ti, Al, Sn	107	
	钢铁	Al, Cr, Cu, Mn, Ni, Nb, W, Zr, Ce, La, Pr, As, Pb	108, 109	
	铝合金	Cu, Cr, Mn, Fe, Zn, Ti, Ni, Mg及Y	102	
	金属制品	Ru	77	
地质 矿石	钨铁矿	FeO, MnO, Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	110	计算分子式
	钼铁矿	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnO, MgO, CaO, Na <sub>2</sub> O及Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Sr, V, Zn, Zr等	93, 111	
	岩石标样		112, 113	
	地球化学样	Cu, Zn, Ni, Co, Pb等	94, 95, 96	
	硅酸盐	Si, Al, Fe, Ti, Mn, Ca, Mg, Na, K	114	萃取分离 分离, 富集
	矿样	Ag, Au, Bi, Cb, Cu, Pb, Zn	78	
	矿样	Pt族元素及Au	75, 76	
	矿样	稀土分馏	115, 116, 117	
	岩石	U	73	
	地球化学	50个元素	108	环保分析
其他	SiCl <sub>4</sub>	Fe, Cr, V, Ti, Cu, Ni, Co, Mn	119	真空紫外 液相色谱
	氯化硼	Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Ti, V, Al	120	
	有机物	O, N, C, Cl, Br, S	121	
	蛋白质	Co, Cu, Fe, Mn, P, Zn等	122	

## 五、关于样品的处理问题

感耦等离子发射光谱分析是基于把溶液转化为气溶胶的方式而将样品引入光源的通道中进行测定的。所以本身是液态的样品可直接进行分析而不需作额外处理, 其他样品都需将样品处理成溶液状态。本书仅就自然界存在的岩矿样品的溶矿问题作个简单的叙述。具体样品还应根据具体情况加以解决, 不能生搬硬套。

一般的硅酸盐类试样可用 $\text{HF}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HF}-\text{HNO}_3$ 或 $\text{HF}-\text{HClO}_4$ 溶解样品。氢氟酸溶矿的好处是可将样品中占50—70%的二氧化硅转化为挥发性的氟化硅从溶液中排除掉，从而降低了溶液中的总盐量。因此可以采用较大的取样量。我们在去溶的情况下，曾以5—10毫克/毫升的样品浓度测定岩石中的15项元素。有的单位在不去溶的情况下配制15—20毫克/毫升的样品浓度。这种溶矿方法简便易行，缺点是硅不能测定，而且要用铂坩埚或聚四氟乙烯坩埚。

有些岩石经氢氟酸处理后仍有不溶残渣，可采用增压溶矿的办法，将矿样放在严密的聚四氟乙烯坩埚内加一定量的 $\text{HF}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 或 $\text{HF}-\text{HClO}_4$ 。整个坩埚放在密封的不锈钢罐内，加热到250℃。可使许多难溶的矿石矿物完全打开，硅也仍然保留在溶液中可以进行测定。测定硅时，试样与标准溶液必须随用随配，不能放置太久；否则硅将从溶液中析出。增压溶矿也可在低温或常温中进行。低温为150℃，这样可简化塑料坩埚及不锈钢密封罐。而常温溶矿时则不需要密封罐，只要将矿样及酸放入密闭的聚四氟乙烯坩埚内放置24—48小时即可使矿样完全溶解。在操作上方便得多了。

有些矿石，矿物采用碱熔法是很方便的， $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ， $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaOH}$ ， $\text{Na}_2\text{O}_2$ ， $\text{Na}_2\text{O}_2-\text{NaOH}$ 等熔剂在高温炉中可使许多矿样分解。在我们实验室里，长期使用过氧化钠在铂坩埚中熔融一般熔剂难于分解的矿石。只要严格控制炉温，保持在 $520 \pm 10^\circ\text{C}$ ，熔矿时间20—25分钟，则铂的损耗可控制在0.1毫克上下。在用过氧化钠与氢氧化钠混合熔剂熔矿时，不宜用硅碳棒高温炉，因这种炉的炉膛温度不均匀，应采用电阻丝的高温炉，炉温必须经过严格的校正。总之炉温不能高，时间不能过长，否则铂的损耗将增加。

近年来偏硼酸锂熔矿很受欢迎，它分解矿石的能力很强，许多难熔的矿石均可迎刃而解。一般情况下偏硼酸锂与矿样按7—10比1的比例进行熔矿。这使溶液中引入了大量的锂盐。容易电



离的锂原子，影响了光源中的电离平衡，对许多元素的谱线强度有抑制作用，离子线下降的更为显著。Burman<sup>[123]</sup>等发现用50毫克 $\text{LiBO}_2$ 在 $1000^\circ\text{C}$ 的石墨坩埚中熔融30分钟，能使50毫克的硅酸盐样品完全分解。这样就大大降低了锂盐的浓度。样品分解后一般用8% $\text{HNO}_3$ （体积比）浸取熔块。

有些稀有元素的矿物如金红石（ $\text{TiO}_2$ ），锆英石（ $\text{ZrO}_2$ ），钛铁矿等，碱性熔剂也不易打开，必须用 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 或 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 熔融才能分解样品。

采用碱金属的熔剂，除了给溶液带来高浓度的易电离元素外，还由于溶液中盐类浓度的增加给雾化带来困难。特别是采用气动式同轴雾化器和去溶系统时，总盐度达10毫克/毫升以上时，简直无法工作。即使不去溶也容易造成雾化器的堵塞，所以有人建议采用水蒸气饱和的氩气进行雾化。大量的熔剂也给试剂污染带来可能。

有些地质样品，可以直接用盐酸、硝酸、磷酸或王水溶解，这类矿样的处理就简单多了。但这种情况是比较少见的，因为大多数地质样品多少总含有一些酸类不溶的硅酸盐。由于矿石不是均匀分布的体系，许多稀有的或含量甚微的元素往往集中在某些难溶的矿物中，因此溶矿时必须保证所有样品完全溶解，任何残渣都必须过滤出来，从新进行熔矿处理，否则痕量元素分析的精度将无法保证。

由于感耦等离子体光谱分析是一种检测能力很强的分析技术方法，因此从外源引入试样中的待测元素所引起的误差亦多。这些来源包括大气，实验室，试剂，所用器皿及操作人员本身，这些总称为玷污。分析的测定下限越低，这类玷污的控制越困难。所以操作中的每一步骤均应严格控制，努力降低玷污。有的单位配置超净实验室进行感耦等离子光谱分析，一般单位当然不易办到。通常采用从分析数据中扣除空白值的办法来校正玷污。但是如空白值大于分析值就没有意义了。所以要得到准确的分析结果，空白值应低于分析值一个数量级。

# 附录 1 各种感耦等离子体光源光量计性能与规格简介

厂 商	型 号	光 谱 仪	发生器及雾化系统	光电接收及数据处理系统	注
A. R. I. (美)	ICPQ-137	1米凹面光栅, 1920条/毫米,1850 —4600Å, 一级色 散5.2Å/mm	最大3千瓦,标准操作1.6 千瓦,27.12兆赫,晶体稳 频带闭环能量控制 ScOH型气动雾化器及固 体气溶胶发生器	48道,电子计算机控制	能同时分析液态 与固态样品
	ICP-34000	1米 Paschen- Runge 装置的四面 光栅,真空与空气 两用	2.5千瓦,27.12兆赫,功率 控制的稳定性在0.3%以内。 同轴式气动雾化及导电固体 样品直接雾化器	本机附 PDP-11 计算机,测量动 态范围为六个数量级,自动打印等 设备	附 1米 Czeny- Turner 单色仪供 多元素连续测定用
	ICP-35000	1米 Czeny- Turner 光栅 空气 与真空两用	同上	PDP-11 计算机控制积分及预燃 时间,检测电压,炬管垂直位置, 波长及样品的定位等分析参数,波 长的校正,周期性光强度的标定, 浓度校正,光谱干扰的扣除,试剂 杂质的扣除,浓度及统计的计算, 程序与数据的存贮等可自动地进行 控制	供连续扫描测定 用

续表

厂 商	型 号	光 谱 仪	发生器及雾化系统	光电接收及数据处理系统	注
Jarrell-Ash (美)	965ICAP Atom Comp	0.75米凹面光栅, 2400条/毫米,1900 ~5000 Å, 一级色 散5.4 Å/mm	2KW, 27.12兆赫, 气动 交叉式雾化	48道, PDP-8 电子计算机, 存 贮量8K, 能存贮5—6个典型的分析 程序, 自动扣除背景, 自动校正基 体干扰, 将2—4次测定值取平均, ASR—33 电传打字机能以%, ppm 或ppb打结果	955与970型性能 与965相近, 955为 30道
	1140或1160 ICP Atom Comp	同上	同上 附电子波形控制火花光 源, 该光源也可作为固体样 品直接雾化之用与ICP结合	1140配 PDP-11/04 电子计算机, 存贮量 28K, 1160 配 PDP-11/34 电子计算机存贮量32K, 可同时对分 析61个元素	
Kontron GmbH (西德)	Plasma Spec 1000	1米全息光栅, 2160条/mm, 一级 色散4.6 Å/mm	发生器功率0.5, 1.5, 2.0, 2.4, 4.0KW 可任选一种, 27.12±0.5兆赫, 最大功率 为7KW, 氩与氮气两用。 气动雾化	42道, CRT-1000B 电子计算机, 动态范围 10°, 自动扣除背景, 能 修正第二元素及基体干扰, 可累积 分时间, 自动平均多次测定	
	ICP PSS 1000	全息光栅, 2400 条/mm, 5 Å/mm, 单色仪	同上	扫描式连续测定, 5 分钟可测定 10个元素, 数字显示和打印输出, 可变检测器高压和积分时间, 自动 扣背景	

续表

厂 商	型 号	光 谱 仪	发生器及雾化系统	光电接收及数据处理系统	注
	Plasma Spec 2000		4KW或7KW发生器27.12兆赫, Ar或Na两用	同Plasma Spec1000	
	ICP-PPS 2000	是在Plasma Spec 2000之上加一个高分辨率的全息光栅单色仪	同上		
	ICP-ES 750	真空光学系统	2KW 27.12兆赫, 空气冷却自由振荡式发生器	48道	
	IL Plasma 100	1米凹面光栅加1台0.5米平面光栅单色仪	2KW 27.12兆赫	微处理机控制72个元素两台光栅并用, 一台作扫描连续测定	
Instrumentation Lab (美)	ICP 2100	1米全息光栅2160条/mm, 1875—4550Å, 一级色散4.6Å/mm	2KW 27.12兆赫, 气动雾化	带CRT-1000读数系统, 自动平均几次测定结果, 可变积分时间, 动态范围大于 $10^5$ , 数据可用阴极射线管显示	可带普通火花电极架。该厂还有Plasma Scan700型
Hilger Watts (英)	E-950	全息光栅, 2442条/mm, 5.46Å/mm, 焦距750mm, 1740—4477Å	3KW 27.12兆赫, Ar-N <sub>2</sub> 合用。光学系统处于0.2兆Ar气氛中, 真空与空气两用	多道, 有控温, 抗震装置	有Grimm光源与Ar 凝聚电弧供选择

续表

厂 商	型 号	光 谱 仪	发生器及雾化系统	光电接收及数据处理系统	注
岛津 (日)	ICPQ-100	1米凹面光栅1920 条/mm, 一级色散 5.2 Å/mm, 1850 —4600 Å	2.5KW, 标准输出1.6KW, 27.12兆赫, 晶体稳频, 气动 雾化Scott型	48道, RE-5A型测光装置、 Quantac 100 型数据处理器电传打 印结果及x-y记录器	
Jobin-Yvon (法)	Jy-48P	1米全息光栅, 2400条/mm, 1750 —7500 Å, 一级色 散4 Å/mm	2.5KW, 27.12兆赫, 气动 雾化采用聚四氟乙烯雾化器, Pt-Ir 针管, 可用于较高的 含盐量	48道, PDP-11 电子计算机, 带 8-28K16位存储器, ASR-33电传打 字机, 自动取样器等	
	Jy 38P	同上, Czerny- Tuner装置	1.5—2.5KW, 27.12兆 赫, 晶体稳频。其他同上	多速扫描单色仪 PDP-11/03电 子计算机, 其他同上	
Philips (荷)	PV-8490	PV8210型1.5米 凹面光栅1900— 7000 Å, 一级色散 5 Å/mm	0.7—2.0KW (可变), 50 ±1兆赫, 气动交叉式雾化器 和其他气溶胶发生器	60道, 并带一个可移动的出射缝 在波长范围内进行扫描检测。带小 型电子计算机及软设备	
Baird Atomic	PAS-2LP	全息光栅1400条 /mm, 一级6.6° /mm, 3450—7670 Å	特别炬管有利于有机溶剂 2.5KW, 27.12或40.78兆赫	计算机控制, 实时背景扣除	

## 附录 2

### 元素在感耦等离子体中发射的常用谱线

(按每个元素字母的顺序以 $I_n/I_b$ 递减的次序排列的)

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_n}{I_b}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检出限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注*
Ag	I	328.068	38.0	10.0	0.007	
	I	338.289	23.0	10.0	0.013	
	II	243.779	2.5	10.0	0.120	
	II	224.641	2.3	10.0	0.130	Zaidel
	II	241.318	1.5	10.0	0.200	
	II	211.383	0.9	10.0	0.333	Zaidel
	II	232.505	0.7	10.0	0.428	Zaidel
	II	224.874	0.6	10.0	0.500	Zaidel
	II	233.137	0.5	10.0	0.600	
Al	I	309.271	13.0	10.0	0.023	OH带, NR
	I	309.284	13.0	10.0	0.023	OH带, NR
	I	396.152	10.5	10.0	0.028	
	I	237.335	10.0	10.0	0.030	NR
	I	237.312	10.0	10.0	0.030	NR
	I	226.922	9.0	10.0	0.033	NR
	I	226.910	9.0	10.0	0.033	NR
	I	308.215	6.6	10.0	0.045	OH带
	I	394.401	6.3	10.0	0.047	
	I	236.705	5.8	10.0	0.051	
	I	226.346	5.0	10.0	0.060	Zaidel
	I	221.006	4.8	10.0	0.062	Zaidel
	I	257.510	4.0	10.0	0.075	
Ar	I	415.859	>50.0			Zaidel
	I	419.832	50.0			Zaidel
	I	420.068	50.0			Zaidel
	I	425.936	50.0			Zaidel

\* NR 表示不能分辨的谱线, OH 带表示由于OH分子光谱所产生的带状光谱的干扰Zaidel 系一本苏联出版的光谱谱线表的作者; MIT 为美国麻省理工学院所编的一份谱线表

续表

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_{\lambda}}{I_h}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检出限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注
Ar	I	427.217	43.0			Zaidel
	I	430.010	40.0			Zaidel
	I	433.356	38.0			Zaidel
	I	419.103	32.0			Zaidel NR
	I	419.071	32.0			Zaidel NR
	I	426.829	32.0			Zaidel
	I	404.442	31.0			Zaidel
	I	418.188	28.0			Zaidel
	I	394.898	27.0			Zaidel
	I	451.074	21.0			Zaidel
	I	355.431	18.0			Zaidel
	I	416.418	17.0			Zaidel
	I	433.524	11.0			Zaidel
	I	434.517	9.0			Zaidel
	I	360.652	8.7			Zaidel
	I	356.766	8.6			Zaidel
	I	394.759	8.0			Zaidel
	I	425.119	7.5			Zaidel
	I	470.232	7.2			Zaidel
	I	384.983	7.0			Zaidel
	I	452.232	6.2			Zaidel
	I	459.610	6.0			Zaidel
	I	383.468	6.0			Zaidel
	I	462.844	4.0			Zaidel
	I	363.446	3.9			Zaidel
	I	389.375	3.6			Zaidel
	I	346.108	3.5			Zaidel
	I	363.268	3.5			Zaidel
	I	436.836	3.2			MIT
	I	356.329	3.2			Zaidel
	I	331.935	3.1			Zaidel
	I	404.597	2.5			Zaidel
	I	367.067	2.4			Zaidel
	I	357.229	2.3			Zaidel

续表

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_n}{I_b}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检出限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注
Ar	II	356.434	2.1			Zaidel
	I	377.037	2.0			Zaidel
	I	350.649	2.0			Zaidel
	I	369.090	2.0			Zaidel
	I	339.278	1.8			Zaidel
	I	337.348	1.8			Zaidel
	I	355.601	1.7			Zaidel
	I	340.818	1.6			Zaidel
	I	405.453	1.5			Zaidel
	I	364.312	1.5			Zaidel
	I	389.466	1.4			Zaidel
	I	317.296	1.4			Zaidel OH带
	I	365.953	1.4			Zaidel
	I	378.136	1.3			Zaidel
	I	357.524	1.1			Zaidel
	I	332.550	1.1			Zaidel
	I	389.986	1.0			Zaidel
	I	436.379	1.0			Zaidel
	I	349.327	0.9			Zaidel
	I	320.039	0.8			Zaidel OH带
	I	323.449	0.8			Zaidel OH带
	I	325.758	0.7			Zaidel
	I	442.399	0.5			Zaidel
As	I	193.696	56.0	100.0	0.053	NRI
	I	197.197	39.0	100.0	0.076	
	I	228.812	36.0	100.0	0.083	
	I	200.334	25.0	100.0	0.120	
	I	189.042	22.0	100.0	0.136	
	I	234.984	21.0	100.0	0.142	
	I	198.970	16.0	100.0	0.187	
	I	200.919	6.1	100.0	0.491	
	I	278.022	5.7	100.0	0.526	
	I	199.048	5.5	100.0	0.545	



续表

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_a}{I_b}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检出限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注
Au	I	242.795	170.0	100.0	0.017	
	I	267.595	96.0	100.0	0.031	
	I	197.819	77.0	100.0	0.038	Zaidel
	II	208.209	70.0	100.0	0.042	Zaidel
	I	201.200	64.0	100.0	0.055	
	II	211.068	47.0	100.0	0.063	Zaidel
	II	191.893	35.0	100.0	0.085	Zaidel
	II	200.081	32.0	100.0	0.093	Zaidel
	II	198.963	20.0	100.0	0.150	Zaidel
	I	195.193	18.0	100.0	0.166	Zaidel
B	I	249.773	63.0	10.0	0.0048	
	I	249.678	53.0	10.0	0.0057	
	I	208.959	30.0	10.0	0.010	
	I	208.893	25.0	10.0	0.012	
Ba	II	455.403	230.0	10.0	0.0013	
	II	493.409	130.0	10.0	0.0023	
	II	233.527	75.0	10.0	0.0040	
	II	230.424	73.0	10.0	0.0041	
	II	413.066	9.1	10.0	0.032	
	II	234.758	7.8	10.0	0.038	
	II	389.178	5.2	10.0	0.057	H388.905
	II	489.997	3.7	10.0	0.081	
	II	225.473	2.0	10.0	0.150	Zaidel
	II	452.493	1.9	10.0	0.157	
Be	II	313.042	110.0	1.0	0.00027	OH带
	I	234.861	96.0	1.0	0.00031	
	II	313.167	41.0	1.0	0.00073	OH带
	I	249.473	8.0	1.0	0.0038	Group NR
	I	285.045	6.4	1.0	0.0047	Group NR
	I	217.510	2.5	1.0	0.012	NR
	I	217.499	2.5	1.0	0.012	NR
	I	332.134	1.4	1.0	0.021	Group NR
	I	205.590	0.7	1.0	0.042	Zaidel NR
	I	205.601	0.7	1.0	0.042	Zaidel NR

续表

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_{\lambda}}{I_b}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检出限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注
Bi	I	223.061	87.0	100.0	0.034	OH带
	I	306.772	40.0	100.0	0.075	
	I	222.825	36.0	100.0	0.083	
	I	206.170	35.0	100.0	0.085	
	I	195.389	14.0	100.0	0.214	
	I	227.658	12.0	100.0	0.250	Zaidel
	II	190.241	10.0	100.0	0.300	
	I	213.363	10.0	100.0	0.300	
	I	289.798	9.0	100.0	0.333	
	I	211.026	7.8	100.0	0.384	
C	I	193.091	67.0	100.0	0.044	NRL
	I	247.856	17.0	100.0	0.176	
	I	199.362	3.4	1000.0	8.823	NRL
Ca	II	393.366	89.0	0.5	0.00019	H397.007 OH带
	II	396.847	30.0	0.5	0.00050	
	II	317.933	1.5	0.5	0.010	
	I	422.673	1.5	0.5	0.010	
Cd	II	214.438	120.0	10.0	0.0025	
	I	228.802	110.0	10.0	0.0027	
	II	226.502	89.0	10.0	0.0034	
	I	361.051	1.3	10.0	0.230	
	I	326.106	0.9	10.0	0.333	
	I	346.620	0.7	10.0	0.428	
	I	231.284	0.5	10.0	0.600	
	I	479.992	0.5	10.0	0.600	
Ce	II	413.765	6.2	10.0	0.048	
	II	413.380	6.0	10.0	0.050	
	II	418.660	5.7	10.0	0.052	
	II	393.109	5.0	10.0	0.060	
	II	446.021	4.8	10.0	0.062	
	II	394.275	4.4	10.0	0.068	
	II	429.667	4.3	10.0	0.069	

续表

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_n}{I_b}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检出限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注
Ce	II	407.585	4.2	10.0	0.071	NR
	II	407.571	4.2	10.0	0.071	NR
	II	456.236	4.1	10.0	0.073	
	II	404.076	4.0	10.0	0.075	
	II	380.152	4.0	10.0	0.075	
	II	401.239	4.0	10.0	0.075	
Co	II	238.892	50.0	10.0	0.0060	
	II	228.616	43.0	10.0	0.0070	
	II	237.862	31.0	10.0	0.0097	
	II	230.786	31.0	10.0	0.0097	
	II	236.379	27.0	10.0	0.011	
	II	231.160	23.0	10.0	0.013	
	II	238.346	21.0	10.0	0.014	
	II	231.405	18.0	10.0	0.016	
	II	235.342	17.0	10.0	0.017	
	II	238.636	14.0	10.0	0.021	
	II	234.426	14.0	10.0	0.021	
	II	231.498	13.0	10.0	0.023	
	II	234.739	13.0	10.0	0.023	
Cr	II	205.552	49.0	10.0	0.0061	
	II	206.149	42.0	10.0	0.0071	
	II	267.716	42.0	10.0	0.0071	
	II	283.563	42.0	10.0	0.0071	
	II	284.325	35.0	10.0	0.0086	
	II	206.542	31.0	10.0	0.0097	
	II	276.654	22.0	10.0	0.013	
	II	284.984	21.0	10.0	0.014	
	II	285.568	16.0	10.0	0.018	
	II	276.259	15.0	10.0	0.020	
	II	286.257	15.0	10.0	0.020	
	II	266.602	14.0	10.0	0.021	
	II	286.511	14.0	10.0	0.021	
	II	286.674	13.0	10.0	0.023	
	I	357.869	13.0	10.0	0.023	

续表

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_n}{I_b}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检出限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注
Cs	II	452.673	0.7	1000.0	42.857	Zaidel
	I	455.531	0.3	1000.0	100.000	
Cu	I	324.754	56.0	10.0	0.0054	OH带        Zaidel
	II	224.700	39.0	10.0	0.0077	
	I	219.958	31.0	10.0	0.0097	
	I	327.396	31.0	10.0	0.0097	
	II	213.598	25.0	10.0	0.012	
	I	223.003	23.0	10.0	0.013	
	I	222.778	19.0	10.0	0.015	
	II	221.810	17.0	10.0	0.017	
	II	219.226	17.0	10.0	0.017	
	I	217.894	17.0	10.0	0.017	
	I	221.458	13.0	10.0	0.020	
Dy	II	353.170	30.0	10.0	0.010	H 397.007, Ca 396.847,
	II	364.540	13.0	10.0	0.023	
	II	340.780	11.0	10.0	0.027	
	II	353.602	10.0	10.0	0.030	
	II	394.468	9.5	10.0	0.031	
	II	396.839	9.5	10.0	0.031	
	II	338.502	9.0	10.0	0.033	
	II	400.045	8.4	10.0	0.035	
	II	387.211	8.2	10.0	0.036	
	II	407.796	7.5	10.0	0.040	
	II	352.398	7.4	10.0	0.040	
	II	353.853	6.6	10.0	0.045	
	II	357.624	6.4	10.0	0.046	
	II	389.852	6.0	10.0	0.050	
	II	238.736	5.8	10.0	0.051	
Er	II	337.271	29.0	10.0	0.010	OH带
	II	349.910	17.0	10.0	0.017	
	II	323.058	16.0	10.0	0.018	
	II	326.478	16.0	10.0	0.018	
	II	369.265	16.0	10.0	0.018	

续表

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_n}{I_b}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检出限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注
Er	II	390.631	14.0	10.0	0.021	H 388.905
	II	291.036	11.0	10.0	0.027	
	II	296.452	11.0	10.0	0.027	
	II	331.242	10.0	10.0	0.030	
	II	339.200	9.4	10.0	0.031	
	II	338.508	8.8	10.0	0.034	
	II	389.623	7.0	10.0	0.042	
Eu	II	381.967	110.0	10.0	0.0027	H 397.007
	II	412.970	70.0	10.0	0.0043	
	II	420.505	70.0	10.0	0.0043	
	II	393.048	53.0	10.0	0.0057	
	II	390.710	39.0	10.0	0.0077	
	II	272.778	37.0	10.0	0.0081	
	II	372.494	34.0	10.0	0.0088	
	II	397.196	32.0	10.0	0.0094	
	II	443.556	24.0	10.0	0.012	
	II	281.394	22.0	10.0	0.013	
Fe	II	238.204	65.0	10.0	0.0046	NR NR  NR NR
	II	239.562	59.0	10.0	0.0051	
	II	259.940	48.0	10.0	0.0062	
	II	234.349	29.0	10.0	0.010	
	II	240.488	27.0	10.0	0.011	
	II	259.837	24.0	10.0	0.012	
	II	261.187	24.0	10.0	0.012	
	II	234.810	23.0	10.0	0.013	
	II	234.830	23.0	10.0	0.013	
	II	258.588	20.0	10.0	0.015	
	II	238.863	20.0	10.0	0.015	
	II	263.105	19.0	10.0	0.015	
	II	263.132	19.0	10.0	0.015	
	II	274.932	19.0	10.0	0.015	
	II	275.574	16.0	10.0	0.018	
	II	233.280	15.0	10.0	0.020	
	II	273.955	15.0	10.0	0.020	

续表

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_a}{I_b}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检出限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注
Ga	I	294.364	64.0	100.0	0.046	MIT
	I	417.206	45.0	100.0	0.066	
	I	287.424	38.0	100.0	0.078	
	I	403.298	27.0	100.0	0.111	
	I	250.017	16.0	100.0	0.187	
	II	209.134	11.0	100.0	0.272	
	I	245.907	10.0	100.0	0.300	
	I	294.418	9.4	100.0	0.319	
	I	271.965	5.7	100.0	0.526	
	I	233.828	3.9	100.0	0.769	
	I	265.987	3.6	100.0	0.833	
Gd	II	342.247	21.0	10.0	0.014	OH带
	II	336.223	15.0	10.0	0.020	
	II	335.047	14.0	10.0	0.021	
	II	335.862	14.0	10.0	0.021	
	II	310.050	13.0	10.0	0.023	
	II	376.839	12.0	10.0	0.025	
	II	303.284	11.0	10.0	0.027	
	II	343.999	10.0	10.0	0.030	
	II	358.496	10.0	10.0	0.030	
	II	364.519	10.0	10.0	0.030	
	II	301.013	10.0	10.0	0.030	
	II	354.580	9.5	10.0	0.031	
	II	354.936	9.0	10.0	0.033	
	II	308.199	9.0	10.0	0.033	OH带
	II	303.405	8.8	10.0	0.034	
Ge	I	209.426	75.0	100.0	0.040	
	I	265.118	62.0	100.0	0.048	
	I	206.866	50.0	100.0	0.060	
	I	219.871	47.0	100.0	0.063	
	I	265.158	36.0	100.0	0.083	
	I	204.377	35.0	100.0	0.085	
	I	199.824	34.0	100.0	0.088	

续表

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_n}{I_b}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检出限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注
Ge	I	204.171	34.0	100.0	0.088	
	I	259.254	29.0	100.0	0.103	
	I	303.906	29.0	100.0	0.103	
	I	275.459	28.0	100.0	0.107	
	I	270.363	27.0	100.0	0.111	
H	I	486.133	17.0			Zaidel
	I	434.047	5.0			Zaidel
	I	410.174	1.5			Zaidel
	I	397.007	0.6			Zaidel
	I	388.905	0.3			Zaidel
	I	383.539	0.1			Zaidel
	I	379.790	0.1			Zaidel
Hf	II	277.336	190.0	100.0	0.015	
	II	273.876	180.0	100.0	0.016	
	II	264.141	160.0	100.0	0.018	
	II	232.247	160.0	100.0	0.018	
	II	263.871	160.0	100.0	0.018	
	II	282.022	160.0	100.0	0.018	
	II	251.269	150.0	100.0	0.020	NR
	II	251.303	150.0	100.0	0.020	NR
	II	257.167	150.0	100.0	0.020	
	II	196.382	150.0	100.0	0.020	Zaidel
	II	239.336	140.0	100.0	0.021	
	II	239.383	140.0	100.0	0.021	
	II	235.122	130.0	100.0	0.023	
	II	246.419	130.0	100.0	0.023	
Hg	II	194.227	120.0	100.0	0.025	Zaidel
	I	253.652	49.0	100.0	0.061	
	I	296.728	1.7	100.0	0.764	
	I	435.835	1.1	100.0	2.727	
	I	265.204	0.7	100.0	4.285	Zaidel
	I	302.150	0.6	100.0	5.000	
	I	365.483	0.3	100.0	10.000	

续表

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_a}{I_b}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检出限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注
Ho	II	345.600	53.0	10.0	0.0057	H 388.905
	II	339.898	23.0	10.0	0.013	
	II	389.102	18.0	10.0	0.016	
	II	347.426	16.0	10.0	0.018	
	II	341.646	16.0	10.0	0.018	
	II	361.073	15.0	10.0	0.020	
	II	348.484	15.0	10.0	0.020	H 379.790
	II	379.675	12.0	10.0	0.025	
	II	351.559	11.0	10.0	0.027	
	II	345.314	10.0	10.0	0.030	
Er	II	230.606	47.0	100.0	0.063	H 410.174
	I	325.609	25.0	100.0	0.120	
	I	303.986	20.0	100.0	0.150	
	I	451.131	16.0	100.0	0.187	
	I	410.176	6.4	100.0	0.468	
	I	271.026	5.4	100.0	0.555	
	I	325.866	5.0	100.0	0.600	Zaidel
	II	207.926	4.2	100.0	0.714	
	I	256.015	4.2	100.0	0.714	
	I	293.263	2.0	100.0	1.500	Zaidel
	II	197.745	1.7	100.0	1.764	
	I	275.388	1.6	100.0	1.875	
Ir	II	224.268	110.0	100.0	0.027	Zaidel
	II	212.681	100.0	100.0	0.030	
	I	205.222	49.0	100.0	0.061	
	II	215.268	44.0	100.0	0.068	
		204.419	30.0	100.0	0.100	
	I	209.263	28.0	100.0	0.107	
	I	208.882	28.0	100.0	0.107	
	II	236.804	24.0	100.0	0.125	
	I	254.397	19.0	100.0	0.157	
	I	215.805	17.0	100.0	0.176	
	I	263.971	17.0	100.0	0.176	



续表

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_n}{I_b}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检出限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注
Ir	II	216.942	13.0	100.0	0.230	
	I	266.479	13.0	100.0	0.230	
	I	237.277	12.0	100.0	0.250	
	I	238.162	12.0	100.0	0.250	
	I	250.298	12.0	100.0	0.250	
	I	269.423	11.0	100.0	0.272	
	I	284.972	10.0	100.0	0.300	
K	I	404.721	0.7	1000.0	42.857	Ar404.442
	I	404.414	NM	1000.0	0.0	
La	II	394.910	NM	10.0		Ar394.898
	II	379.478	30.0	10.0	0.010	
	II	333.749	30.0	10.0	0.010	
	II	408.672	30.0	10.0	0.010	
	II	412.323	29.0	10.0	0.010	
	II	398.852	27.0	10.0	0.011	
	II	379.083	26.0	10.0	0.011	
	II	399.575	22.0	10.0	0.013	
	II	407.735	21.0	10.0	0.014	
	II	375.908	20.0	10.0	0.015	
	II	387.164	20.0	10.0	0.015	
	II	404.291	19.0	10.0	0.015	
	II	403.169	19.0	10.0	0.015	
	II	338.091	17.0	10.0	0.017	
	II	412.990	13.0	10.0	0.023	
	II	392.922	12.0	10.0	0.025	
	II	384.902	12.0	10.0	0.025	
	II	492.098	12.0	10.0	0.025	
	II	492.179	12.0	10.0	0.025	
Li	I	460.286	3.5	100.0	0.857	OH带
	I	323.263	2.8	100.0	1.071	
	I	274.118	1.9	100.0	1.578	
	I	497.170	1.4	100.0	2.142	
	I	256.231	0.7	100.0	4.285	Zaidel

续表

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_a}{I_b}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检出限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注
Li	I	413.262	0.4	100.0	7.500	Zaidel NR
	I	413.255	0.4	100.0	7.500	Zaidel NR
Lu	II	261.542	150.0	5.0	0.0010	OH带
	II	291.139	24.0	5.0	0.0062	
	II	219.554	18.0	5.0	0.0083	
	II	307.760	17.0	5.0	0.0088	
	II	289.484	15.0	5.0	0.010	
	II	339.707	14.0	5.0	0.010	
	II	350.739	13.0	5.0	0.011	
	II	270.171	12.0	5.0	0.012	
	II	290.030	12.0	5.0	0.012	
	II	275.417	12.0	5.0	0.012	
	II	302.054	11.0	5.0	0.013	
	II	347.248	10.0	5.0	0.015	
Mg	II	279.553	195.0	1.0	0.00015	Zaidel
	II	280.270	100.0	1.0	0.00030	
	I	285.210		1.0	0.0016	
	II	279.806	2.0	1.0		
	I	202.582	1.3	1.0	0.023	
	II	279.079	1.0	1.0	0.030	
	I	383.826	0.9	1.0	0.033	
	I	383.231	0.7	1.0	0.042	
	I	277.983	0.6	1.0	0.052	
	II	293.654	0.5	1.0	0.060	
Mn	II	257.610	220.0	10.0	0.0014	
	II	259.373	190.0	10.0	0.0016	
	II	260.569	145.0	10.0	0.0021	
	II	294.920	39.0	10.0	0.0077	
	II	293.930	29.0	10.0	0.010	
	I	279.482	24.0	10.0	0.012	
	II	293.306	22.0	10.0	0.013	
	I	279.827	18.0	10.0	0.016	
	I	280.106	14.0	10.0	0.021	

续表

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_a}{I_b}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检出限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注
Mn	I	403.076	6.8	10.0	0.044	NRL
	II	344.199	6.6	10.0	0.045	
	I	403.307	6.3	10.0	0.047	
	II	191.510	5.8	10.0	0.051	
Mo	II	202.030	38.0	10.0	0.0079	
	II	203.844	24.0	10.0	0.012	
	II	204.598	24.0	10.0	0.012	
	II	281.615	21.0	10.0	0.014	
	II	201.511	16.0	10.0	0.018	
	II	284.823	15.0	10.0	0.020	
	II	277.540	12.0	10.0	0.025	
	II	287.151	11.0	10.0	0.027	
	II	268.414	10.0	10.0	0.030	
	II	263.876	8.0	10.0	0.037	
	II	292.339	8.0	10.0	0.037	
Na	I	588.995	101.0	100.0	0.029	Ar588.859
	I	589.592	43.0	100.0	0.069	
	I	330.237	1.6	100.0	1.875	
	I	330.298	0.7	100.0	4.285	
	I	285.301	1.1	1000.0	27.272	NR.Zaidel
	I	285.281	1.1	1000.0	27.272	NR.Zaidel
	II	288.114	0.6	1000.0	50.000	Zaidel
Nb	II	309.418	83.0	100.0	0.036	OH带
	II	316.340	75.0	100.0	0.040	OH带
	II	313.079	60.0	100.0	0.050	OH带
	II	269.706	43.0	100.0	0.069	
	II	322.548	42.0	100.0	0.071	OH带
	II	319.498	41.0	100.0	0.073	OH带
	II	295.088	40.0	100.0	0.075	
	II	292.781	40.0	100.0	0.075	
	II	271.662	34.0	100.0	0.088	
	II	288.318	31.0	100.0	0.096	

续表

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_n}{I_b}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检出限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注
Nb	II	210.942	31.0	100.0	0.096	
	II	272.198	30.0	100.0	0.100	
	II	287.539	28.0	100.0	0.107	
Nd	II	401.225	59.0	100.0	0.050	
	II	430.358	40.0	100.0	0.075	
	II	496.109	31.0	100.0	0.096	
	II	415.608	28.0	100.0	0.107	
	II	410.946	26.0	100.0	0.115	
	II	386.333	23.0	100.0	0.130	NR
	II	386.340	23.0	100.0	0.130	NR
	II	404.080	23.0	100.0	0.130	
	II	417.732	22.0	100.0	0.136	
	II	385.174	19.0	100.0	0.157	NR
	II	385.166	19.0	100.0	0.157	NR
	II	394.151	19.0	100.0	0.157	
	II	445.157	19.0	100.0	0.157	
	II	424.738	17.0	100.0	0.176	
	II	395.116	17.0	100.0	0.176	
	II	396.312	17.0	100.0	0.176	
	II	384.824	16.0	100.0	0.187	NR
	II	384.852	16.0	100.0	0.187	NR
	II	380.536	16.0	100.0	0.187	
Ni	II	221.647	29.0	10.0	0.010	Zaidel
	I	232.003	20.0	10.0	0.015	
	II	231.604	19.0	10.0	0.015	
	II	216.556	17.0	10.0	0.017	Zaidel
	II	217.467	13.0	10.0	0.023	MIT
	II	230.300	13.0	10.0	0.023	MIT
	II	227.021	12.0	10.0	0.025	Zaidel
	II	225.386	12.0	10.0	0.025	Zaidel
	I	234.554	9.5	10.0	0.031	
	II	239.452	7.8	10.0	0.038	
	I	352.454	6.6	10.0	0.045	
	I	341.476	6.2	10.0	0.048	

续表

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_{\lambda}}{I_b}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检出限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注
Os	II	225.585	83.0	1.0	0.00036	近似波长
	II	228.226	48.0	1.0	0.00063	
		189.900	25.0	1.0	0.0012	
	II	233.680	24.0	1.0	0.0012	
	II	206.721	22.0	1.0	0.0014	
	II	219.439	18.0	1.0	0.0017	
	II	236.735	16.0	1.0	0.0019	
	II	207.067	14.0	1.0	0.0021	
	II	248.624	13.0	1.0	0.0023	
	I	222.798	11.0	1.0	0.0027	
P	I	213.618	39.0	100.0	0.076	MIT
	I	214.914	39.0	100.0	0.076	
	I	253.565	11.0	100.0	0.272	
	I	213.547	8.5	100.0	0.352	
	I	203.349	7.4	100.0	0.405	
	I	215.408	7.2	100.0	0.416	
	I	255.328	5.2	100.0	0.576	
	I	202.347	3.8	100.0	0.789	
	I	215.294	3.4	100.0	0.882	
	I	253.401	3.0	100.0	1.000	
Pb	II	220.353	70.0	100.0	0.042	
	I	216.999	33.0	100.0	0.092	
	I	261.418	23.0	100.0	0.130	
	I	283.306	21.0	100.0	0.142	
	I	280.199	19.0	100.0	0.157	
	I	405.783	11.0	100.0	0.272	
	I	224.688	9.0	100.0	0.333	
	I	368.348	8.6	100.0	0.348	
	I	266.916	7.7	100.0	0.389	
	I	239.379	6.3	100.0	0.476	
	I	383.958	5.2	100.0	0.576	
	I	247.638	5.1	100.0	0.588	

续表

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_a}{I_b}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检出限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注
Pd	I	340.458	68.0	100.0	0.044	Zaidel OH带
	I	363.470	55.0	100.0	0.054	
	II	229.651	44.0	100.0	0.068	
	I	324.270	39.0	100.0	0.076	
	I	360.955	35.0	100.0	0.085	
	I	342.124	30.0	100.0	0.100	
	II	248.892	29.0	100.0	0.103	
	II	223.159	25.0	100.0	0.120	
	I	244.791	23.0	100.0	0.130	
	I	351.694	22.0	100.0	0.136	
	I	355.308	22.0	100.0	0.136	
	I	247.642	18.0	100.0	0.166	
	I	348.115	18.0	100.0	0.166	
	II	244.618	18.0	100.0	0.166	
	II	235.134	17.0	100.0	0.176	Zaidel
	II	346.077	16.0	100.0	0.187	Zaidel
	II	236.796	15.0	100.0	0.200	Zaidel
	II	248.653	15.0	100.0	0.200	
Pr	II	390.844	8.1	10.0	0.037	
	II	414.311	8.0	10.0	0.037	
	II	417.939	7.2	10.0	0.041	
	II	422.535	7.0	10.0	0.042	
	II	422.293	6.3	10.0	0.047	
	II	406.281	6.3	10.0	0.047	
	II	411.846	6.0	10.0	0.050	
	II	418.948	5.0	10.0	0.060	
	II	440.882	4.9	10.0	0.061	
	II	400.869	4.6	10.0	0.065	
Pt	II	214.423	100.0	100.0	0.030	MIT
	II	203.646	54.0	100.0	0.055	
	I	204.937	42.0	100.0	0.071	
	I	265.945	37.0	100.0	0.081	MIT
	II	224.552	36.0	100.0	0.083	
	I	217.467	36.0	100.0	0.083	

续表

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_n}{I_b}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检测限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注
Pt	I	308.471	25.0	100.0	0.120	OH谱  近似波长
	I	212.861	24.0	100.0	0.125	
		193.700	22.0	100.0	0.136	
	I	210.333	20.0	100.0	0.150	
	I	273.396	20.0	100.0	0.150	
	I	248.717	20.0	100.0	0.150	
Rb	I	420.185	0.8	1000.0	37.500	Sr421.552
	I	421.556	NM	1000.0	0.0	
Re	II	197.313	49.0	10.0	0.006	Zaidel
	II	221.426	47.0	10.0	0.006	
	II	227.525	44.0	10.0	0.006	
	II	189.836	8.0	10.0	0.037	
	I	204.908	3.8	10.0	0.078	Zaidel
	I	228.751	3.8	10.0	0.078	
	I	229.449	3.6	10.0	0.083	
	II	202.364	3.2	10.0	0.093	
	II	209.241	3.2	10.0	0.093	Zaidel
	I	346.046	2.6	10.0	0.115	
	I	208.559	2.4	10.0	0.125	
Rh	II	233.477	67.0	100.0	0.044	
	II	249.077	52.0	100.0	0.057	
	I	343.489	50.0	100.0	0.060	
	II	252.053	39.0	100.0	0.076	
	I	369.236	35.0	100.0	0.085	
	II	246.104	28.0	100.0	0.107	
	I	339.682	24.0	100.0	0.125	
	II	251.103	24.0	100.0	0.125	
	I	352.802	24.0	100.0	0.125	
	II	242.711	24.0	100.0	0.125	
	II	241.584	23.0	100.0	0.130	
	I	228.857	21.0	100.0	0.142	
	I	365.799	20.0	100.0	0.150	
	I	350.252	20.0	100.0	0.150	





续表

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_n}{I_b}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检测限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注
Sc	II	364.279	110.0	10.0	0.0027	Ar356.766
	II	424.683	110.0	10.0	0.0027	
	II	357.635	82.0	10.0	0.0037	
	II	335.373	80.0	10.0	0.0038	
	II	337.215	68.0	10.0	0.0044	
	II	358.094	67.0	10.0	0.0045	
	II	255.237	65.0	10.0	0.0046	
	II	431.409	38.0	10.0	0.0079	
	II	256.025	37.0	10.0	0.0081	
	II	356.770	37.0	10.0	0.0081	
	II	364.531	35.0	10.0	0.0086	
	II	355.855	34.0	10.0	0.0088	
	II	336.895	32.0	10.0	0.0094	
	II	365.180	31.0	10.0	0.0097	
	II	432.074	31.0	10.0	0.0097	
	II	358.964	26.0	10.0	0.011	
	II	353.573	24.0	10.0	0.012	
	II	256.321	22.0	10.0	0.013	
	II	359.048	20.0	10.0	0.015	
	II	432.501	19.0	10.0	0.015	
	II	336.127	17.0	10.0	0.017	
	II	254.522	17.0	10.0	0.017	
	II	437.446	17.0	10.0	0.017	
Sc	I	196.026	40.0	100.0	0.075	NRL
	I	203.985	26.0	100.0	0.115	
	I	206.279	10.0	100.0	0.300	
	I	207.479	1.9	100.0	1.578	
	I	199.511	0.6	100.0	5.000	
Si	I	251.611	250.0	100.0	0.012	
	I	212.412	180.0	100.0	0.016	
	I	288.158	110.0	100.0	0.027	
	I	250.690	100.0	100.0	0.030	
	I	252.851	95.0	100.0	0.031	
	I	251.432	79.0	100.0	0.037	

续表

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_2}{I_1}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检测限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注
Si	I	252.411	75.0	100.0	0.040	NRL       NRI  Zaidel
	I	221.667	72.0	100.0	0.041	
	I	251.920	61.0	100.0	0.049	
	I	198.899	50.0	100.0	0.060	
	I	221.089	47.0	100.0	0.063	
	I	243.515	36.0	100.0	0.083	
	I	190.134	23.0	100.0	0.130	
	I	220.798	23.0	100.0	0.130	
	I	205.813	23.0	100.0	0.130	
Sm	II	359.260	69.0	100.0	0.043	
	II	442.434	55.0	100.0	0.054	
	II	360.949	52.0	100.0	0.057	
	II	363.429	45.0	100.0	0.066	
	II	428.079	43.0	100.0	0.069	
	II	446.734	41.0	100.0	0.073	
	II	367.084	40.0	100.0	0.075	
	II	356.827	39.0	100.0	0.076	
	II	373.126	38.0	100.0	0.078	
	II	443.432	36.0	100.0	0.083	
	II	388.529	36.0	100.0	0.083	
	II	330.639	33.0	100.0	0.090	
Sn	II	189.989	120.0	100.0	0.025	Zaidel          OH带
	I	235.484	31.0	100.0	0.096	
	I	242.949	31.0	100.0	0.096	
	I	283.999	27.0	100.0	0.111	
	I	226.891	25.0	100.0	0.120	
	I	224.605	25.0	100.0	0.120	
	I	242.170	19.0	100.0	0.157	
	I	270.651	18.0	100.0	0.166	
	I	220.965	16.0	100.0	0.187	
	I	286.333	14.0	100.0	0.214	
	I	317.505	14.0	100.0	0.214	

续表

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_{\lambda}}{I_b}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检测限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注
Sr	II	407.771	72.0	1.0	0.00042	MIT
	II	421.552	39.0	1.0	0.00077	
	II	216.596	33.0	10.0	0.0083	
	II	215.284	29.0	10.0	0.010	
	II	346.446	13.0	10.0	0.023	
	II	338.071	8.8	10.0	0.034	
	II	430.545	4.8	10.0	0.062	
	I	460.733	4.4	10.0	0.068	
	II	232.235	2.9	10.0	0.103	
	II	416.180	2.4	10.0	0.125	
Ta	II	226.230	120.0	100.0	0.025	MIT
	II	240.063	105.0	100.0	0.028	
	II	268.517	100.0	100.0	0.030	
	II	233.198	96.0	100.0	0.031	
	II	226.916	95.0	100.0	0.031	
	II	263.558	88.0	100.0	0.034	
	II	238.706	80.0	100.0	0.037	
	II	223.948	69.0	100.0	0.043	
	II	267.590	68.0	100.0	0.044	
		205.908	68.0	100.0	0.044	
	II	219.603	58.0	100.0	0.051	
	II	260.349	54.0	100.0	0.055	
	II	248.870	54.0	100.0	0.055	
	II	284.446	52.0	100.0	0.057	
	II	269.452	50.0	100.0	0.060	
	II	296.513	50.0	100.0	0.060	
Tb	II	350.917	130.0	100.0	0.023	
	II	384.873	54.0	100.0	0.055	
	II	367.635	50.0	100.0	0.060	
	II	387.417	48.0	100.0	0.062	
	II	356.174	47.0	100.0	0.063	
	II	356.852	46.0	100.0	0.065	
	II	370.286	46.0	100.0	0.065	
	II	332.440	35.0	100.0	0.085	

续表

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_a}{I_b}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检测限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注
Pb	II	389.920	31.0	100.0	0.096	NR NR
	II	374.734	30.0	100.0	0.100	
	II	374.717	30.0	100.0	0.100	
	II	370.392	29.0	100.0	0.103	
	II	329.307	29.0	100.0	0.103	
	II	345.406	27.0	100.0	0.111	
Fe	I	214.281	73.0	100.0	0.041	MIT MIT
	I	225.902	17.0	100.0	0.176	
	I	238.578	17.0	100.0	0.176	
	I	214.725	14.0	100.0	0.214	
	I	200.202	12.0	100.0	0.250	
	I	238.326	11.0	100.0	0.272	
	I	208.116	11.0	100.0	0.272	
	I	199.418	6.3	100.0	0.476	
	I	225.548	2.7	100.0	1.111	
	I	226.555	2.6	100.0	1.153	
Th	II	283.730	46.0	100.0	0.065	OH带 OH带             OH带
	II	283.231	42.0	100.0	0.071	
	II	274.716	36.0	100.0	0.083	
	II	401.913	36.0	100.0	0.083	
	II	318.020	34.0	100.0	0.088	
	II	318.823	32.0	100.0	0.093	
	II	374.118	31.0	100.0	0.096	
	II	294.286	31.0	100.0	0.096	
	II	353.959	30.0	100.0	0.100	
	II	269.242	30.0	100.0	0.100	
	II	339.204	30.0	100.0	0.100	
	II	332.512	28.0	100.0	0.107	
	II	360.944	27.0	100.0	0.111	
	II	311.953	26.0	100.0	0.115	
	II	284.281	23.0	100.0	0.130	
	II	287.041	23.0	100.0	0.130	
	II	256.559	23.0	100.0	0.130	
	II	275.217	23.0	100.0	0.130	

续表

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_n}{I_b}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检测限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注
Ti	II	334.941	79.0	10.0	0.0038	OH带
	II	336.121	57.0	10.0	0.0053	
	II	323.452	56.0	10.0	0.0054	
	II	337.280	45.0	10.0	0.0067	
	II	334.904	40.0	10.0	0.0075	
	II	308.802	39.0	10.0	0.0077	
	II	307.864	37.0	10.0	0.0081	
	II	338.373	37.0	10.0	0.0081	
	II	323.657	30.0	10.0	0.010	
	II	323.904	29.0	10.0	0.010	
	II	368.520	26.0	10.0	0.011	
Tl	II	190.864	74.0	100.0	0.040	OCR1
	I	276.787	25.0	100.0	0.120	
	I	351.924	15.0	100.0	0.200	
	I	377.572	13.0	100.0	0.230	
	I	237.969	7.0	100.0	0.428	
	I	291.832	2.9	100.0	1.034	
	I	223.785	2.2	100.0	1.363	
	I	352.943	1.7	100.0	1.764	
	I	258.014	1.7	100.0	1.764	
Tm	II	313.126	58.0	10.0	0.0052	OH带
	II	346.220	37.0	10.0	0.0081	
	II	384.802	31.0	10.0	0.0097	
	II	342.508	30.0	10.0	0.010	
	II	376.133	26.0	10.0	0.011	
	II	379.575	26.0	10.0	0.011	
	II	336.261	26.0	10.0	0.011	
	II	317.283	23.0	10.0	0.013	
	II	376.191	23.0	10.0	0.013	
	II	313.389	22.0	10.0	0.013	
	II	345.366	19.0	10.0	0.015	
	II	329.100	19.0	10.0	0.015	
	II	344.150	18.0	10.0	0.016	
	II	324.154	16.0	10.0	0.018	

续表

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_n}{I_b}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检测限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注
Tm	II	370.136	15.0	10.0	0.020	
	II	370.026	14.0	10.0	0.021	
	II	250.908	14.0	10.0	0.021	
	II	286.923	14.0	10.0	0.021	
U	II	385.958	12.0	100.0	0.250	
	II	367.007	10.0	100.0	0.300	
	II	263.553	9.0	100.0	0.333	
	II	409.014	8.9	100.0	0.337	
	II	393.203	8.2	100.0	0.365	
	II	424.167	6.5	100.0	0.461	
	II	294.192	6.2	100.0	0.483	
	II	385.466	6.2	100.0	0.483	
	II	290.828	6.0	100.0	0.500	
	II	288.963	6.0	100.0	0.500	
	II	288.274	5.8	100.0	0.517	
	II	256.541	5.7	100.0	0.526	
	II	279.394	5.6	100.0	0.535	
	II	311.935	5.6	100.0	0.535	OH带
	II	330.590	5.6	100.0	0.535	
V	II	309.311	60.0	10.0	0.0060	OH带
	II	310.230	47.0	10.0	0.0064	OH带
	II	292.402	40.0	10.0	0.0075	
	II	290.882	34.0	10.0	0.0088	
	II	311.071	30.0	10.0	0.010	OH带
	II	289.332	29.0	10.0	0.010	
	II	288.796	29.0	10.0	0.010	
	II	311.838	25.0	10.0	0.012	OH带
	II	214.009	20.0	10.0	0.015	MIT
	II	312.528	20.0	10.0	0.015	OH带
	II	327.612	19.0	10.0	0.015	
	II	292.464	18.0	10.0	0.016	
	II	270.094	17.0	10.0	0.017	

续表

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_n}{I_b}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检测限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注
W	II	207.911	100.0	100.0	0.030	MIT
	II	224.875	67.0	100.0	0.044	
	II	218.936	85.0	100.0	0.046	
	II	209.475	64.0	100.0	0.046	
	II	209.860	55.0	100.0	0.054	
	II	239.709	54.0	100.0	0.055	
	II	222.589	50.0	100.0	0.060	Zaidel
	II	220.448	49.0	100.0	0.061	
	II	200.807	42.0	100.0	0.071	
	II	208.819	41.0	100.0	0.073	
	II	248.923	41.0	100.0	0.073	Zaidel
	II	202.998	40.0	100.0	0.075	
	II	205.468	40.0	100.0	0.075	
	II	216.632	40.0	100.0	0.075	
	II	232.609	39.0	100.0	0.076	
	II	203.503	38.0	100.0	0.078	
Y	II	371.030	86.0	10.0	0.0035	OH带
	II	324.228	67.0	10.0	0.0045	
	II	360.073	63.0	10.0	0.0048	
	II	377.433	57.0	10.0	0.0053	
	II	437.494	46.0	10.0	0.0065	
	II	378.870	40.0	10.0	0.0075	
	II	361.105	40.0	10.0	0.0075	OH带
	II	321.669	38.0	10.0	0.0079	
	II	363.312	36.0	10.0	0.0083	
	II	224.303	33.0	10.0	0.0091	
	II	332.789	32.0	10.0	0.0094	
	II	360.192	30.0	10.0	0.010	
	II	417.754	26.0	10.0	0.011	OH带
	II	354.901	23.0	10.0	0.013	
	II	320.332	20.0	10.0	0.015	
	II	320.332	20.0	10.0	0.015	
Yb	II	328.937	170.0	10.0	0.0018	
	II	369.419	100.0	10.0	0.0030	
	II	289.138	35.0	10.0	0.0086	

续表

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_a}{I_b}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检测限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注
Yb	II	222.446	34.0	10.0	0.0088	
	II	211.667	32.0	10.0	0.0094	
	II	212.674	32.0	10.0	0.0094	
	II	218.571	22.0	10.0	0.013	
	II	275.048	17.0	10.0	0.017	
	II	297.056	17.0	10.0	0.017	
	II	265.375	14.0	10.0	0.021	
Zn	I	213.856	170.0	10.0	0.0018	
	II	202.548	75.0	10.0	0.0040	
	II	206.200	51.0	10.0	0.0059	
	I	334.502	2.2	10.0	0.136	
	I	330.269	1.3	10.0	0.230	
	I	481.053	1.3	10.0	0.230	
	I	472.216	0.7	10.0	0.428	
	I	328.233	0.6	10.0	0.500	
	I	334.557	0.4	10.0	0.750	
	I	280.106	0.4	10.0	0.750	NR
	I	280.087	0.4	10.0	0.750	NR
Zr	II	343.823	42.0	10.0	0.0071	
	II	339.198	39.0	10.0	0.0077	
	II	257.139	31.0	10.0	0.0097	
	II	349.621	30.0	10.0	0.010	
	II	357.247	30.0	10.0	0.010	
	II	327.305	25.0	10.0	0.012	
	II	256.887	22.0	10.0	0.013	
	II	327.926	21.0	10.0	0.014	
	II	267.863	20.0	10.0	0.015	
	II	272.261	16.0	10.0	0.018	
	II	273.486	14.0	10.0	0.021	
	II	274.256	14.0	10.0	0.021	
	II	270.013	12.0	10.0	0.025	
	II	350.567	12.0	10.0	0.025	
	II	355.660	12.0	10.0	0.025	



续表

元素	电离 状态	波 长 (nm)	$\frac{I_a}{I_b}$	浓 度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	计算的检测限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	注
Zr	II	348.115	12.0	10.0	0.025	OH带 OH带
	II	256.764	11.0	10.0	0.027	
	II	272.649	11.0	10.0	0.027	
	II	330.628	11.0	10.0	0.027	
	II	316.597	11.0	10.0	0.027	
	II	318.286	11.0	10.0	0.027	
	II	328.471	10.0	10.0	0.030	
	II	274.586	10.0	10.0	0.030	
	II	275.221	10.0	10.0	0.030	
	II	357.685	10.0	10.0	0.030	

### 附录 3 用于测温的FeI发射线的数据

所用的脚标:  $\lambda = g \rightarrow p$  跃迁的波长;  $E_g$  = 发射的激发能,  $g_g$  = 发射的统计数量

$\lambda$ (nm)	$E_g(\text{cm}^{-1})$	$g_g$	相 对 跃 迁 几 率 <sup>a</sup>		
			$R$	$BH$	$HP$
367.992	27167	9	0.0138	0.0151	0.0169
370.557	27395	7	0.0328	0.0341	0.0372
371.994	26875	11	0.163	0.163	0.163
372.256	27560	5	0.0505	0.0531	0.0580
373.487	33695	11	0.886	0.776	0.867
373.713	27167	9	0.143	0.140	0.143
374.826	27560	5	0.0904	0.0809	0.0994
374.949	34040	9	0.744	0.681	0.798
375.824	34329	7	0.611	0.611	0.674
376.379	34547	5	0.523	0.610	0.622

a. 相对跃迁几率被用来对FeI371.994nm线  $A_{371.994} = 0.163$ 归一化

$R = I.$  Reif "Spectroscopic Temperature Measurements of Flames and Their Physical Significance" Ph. D. Thesis Iowa state University Ames (1971)

$BH =$  Banfield和Huber F. P. Banfield and M. c. F. Huber Astrophys. J. 186, 335 (1973)

$HP =$  M. c. E Huber and W. H. Parkinson. Astrophys J 172 229 (1972)

## 附录 4

## 用于测温的ArI辐射线数据

所用脚标:  $\lambda = q \rightarrow p$  跃迁的波长  $E_q =$  发射级的激发能  $gq =$  发射级的统计权重

$\lambda$ (nm)	$E_q(\text{cm}^{-1})$	$gq$	$A_{qp} \times 10^{-7} \text{ (sec}^{-1})^a$					
			$A_p$	$M_c$	$CS$	$BTW$	$G$	$BW$
425.118	116660	3	0.0085	0.0089	0.00132	0.0075	0.0079	0.0076
425.936	118871	1	0.360	0.3665	0.450	0.3643	0.360	0.320
426.629	117184	5	0.028	0.0203	0.036	0.0294	0.028	0.023
427.217	117151	3	0.071	0.0688	0.090	0.0769	0.071	0.063
430.010	116999	5	0.034	0.0318	0.042	0.0366	0.034	0.031
433.356	118469	5	0.049	0.0506	0.074	0.0551	0.049	0.048
433.535	118459	3	0.0333	0.0308	0.044	0.0385	0.040	0.029
434.545	118408	3	0.028	0.0273	0.041	0.0278	0.028	0.022

绝对跃迁几率:  $A_p =$  Adcock and Plumtree, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 4 29 (1964)

$M_c =$  B. S. Malone and W. H. Corcoran, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 6 443 (1966)

$CS =$  C. S. Corliss and J. B. Shumaker, Jr. J. Res. Natl. Bur. Std. (U. S.) 71A 575 (1967)

$BTW =$  B. T. Wujec, Acta Phys. Polon. 36 269 (1969)

$G =$  W. E. Gericke, Z. Astrophys. 53 68 (1961)

$BW =$  B. Wende, Z. Phys. 213 341 (1968)

## 附录 5 有关FeI谱线原子跃迁几率的资料

摘自《分光研究》久保田正明 石田良平 vd24 No5 1975 P272—281

作者或编辑者	波长范围 (Å)	谱线 数目	书 编 号
H. M. Crosswhite	3506—5424	43*	Spectrochem Acta 4 122 (1950)
H. Kopfermann et al	3720—3737	2	Zeit. f. Physik 130.100 (1951)
J. Aarts et al	3815—5507	83	Physica 20 1250 (1954)
E. Hinnow et al	3581—3860	4	J. Opt Soc Amer 47 156 (1957)
K. Ziack	3705—3748	8	Zeit. f. Physik 147 99 (1957)
D. E. Gray	2851—5455	437	AIPH P7—90 (1957)
R. Hefferlin	3506—5424	45	J. Opt. Soc. Amer 49 948 (1959)
F. A. Korolev et al	2893—3075	10	Opt. Spectry 10.200 (1961)
R. R. Shrangiradze et al	3017—3030	3	同上 13.14 (1962)
C. H. Corliss et al	2084—8999	658	NBS Monograph 53 (1962) P. 95
D. E. Gray	2706—5663	538	AIPH (II) P7—92 (1963)

\* 该数值是Hefferlin 从 Crosswhite给出的相对强度计算出来的

## 附录 6 两线法的线对、高能级激发电位的能量差以及根据许多文章的Ag值 计算出来的 $\log (Ag)_2 \lambda_1 / (Ag)_1 \lambda_2$

线 对 $\lambda_1(\text{Å})/\lambda_2(\text{Å})$	$E_2 - E_1$ (ev)	$\log [(Ag)_2 \lambda_1 / (Ag)_1 \lambda_2]$		NBS	AIPH (II)
		AIPH (1)*	Shvangiradze		
FeI3017.83/FeI3030.15	2.305	2.36	1.66	2.03	1.88
FeI3025.03/FeI3030.15	2.314	2.36	1.58	1.93	1.73
FeI3024.03/FeI3031.22	2.333	2.30	—	1.93	1.66
FeI3708.57/FeI3709.25	0.859	0.842	—	0.882	0.842

\* AIPH—美国物理研究所手册(American Institute of Physics Handbook)的缩写

NBS—美国国家标准局(National Bureau of Standard)的缩写

**附录 7**      用于测温的铁谱线能级以及  
Ag值与波长的对数比值表

波 长 (Å)	能 级		log (Ag/λ)				邻 近 线 (Å)
	E <sub>低</sub>	E <sub>高</sub>	(ev)	AIPH (1)	AIPH (2)	NBS	
3008.14	888	34122	4.23	1.50	2.827	4.88	
3009.57	7377	40594	5.03	2.46	3.09	5.17	SnI3009.15

## 参 考 文 献

1. J. D. Chase, J. Appl. Phys. 42, 4870 (1971)
2. G. F. Kirkbright, et. al. Talanta, 21, 1145 (1974)
3. 武内次夫等 “原子吸收分光光度分析”
4. H. G. C. Human and R. H. Scott, Spectrochimica Acta, 31B, 459 (1976)
5. A. D. Stokes, Br. J. Phys., D. Appl. Phys., 1, 916 (1971)
6. H. O. Eckert and D. C. Pridmore-Brown, J. Appl. Phys. 42, 5051 (1971)
7. P. D. Scholz and T. P. Anderson, J. Quant Spect. Radiant, Trans. 8, 1411 (1968)
8. H. Triche, A. Saclate, B. Talayrash and J. Besombes-Vailhe, Analusis 1, 413 (1972)
9. S. Greenfield, S. McGeschin, H. McD. Smith, Talanta, 22, 1 (1975)
10. J. M. Mermet, Spectrochimica Acta, 30B, 383 (1975)
11. J. Robin, ICP Information Newsletter, 4, 11, 495 (1979)
12. P. E. Walters, T. L. Chester, J. D. Winefordner, Appl. Spect., 31, 40, (1977)
13. D. J. Kalnicky, R. N. Kniseley and V. A. Fassel, Spectrochimica Acta, 30B, 511, (1975)
14. K. Visser, F. M. Humm and P. B. Zeeman, Appl. Spect., 30, 34 (1976)
15. P. W. J. M. Boumans, Spect. Chim. Acta, 31B, 355 (1976)
16. R. M. Barnes and R. G. Schleicher, Spect. Chim. Acta, 30B, 109 (1975)
- 17a. S. Greenfield, Proc. Anal. Division of the Chem. Soc., 13, No. 9, 297 (1976)
- 17b. P. W. J. M. Boumans, “Analytical Emission Spectroscopy” Part II Vol. 2
- 18a. R. H. Scott, V. A. Fassel, R. N. Kniseley and D. E. Nixon, Anal. Chem. 46, 75 (1974)
- 18b. G. R. Kornblum and L. de Galan, Spectrochimica Acta, 29B, 249

(1974)

19. O. H. Nester and H. N. Olsen, *SIAN. Review*, 2, 200, (1960)
20. V. M. Gold'farb and S. V. Dreslin, "High Temperature" 3, 303

(1965)

21. C. J. Cremers and R. C. Birkebak, *Appl. Optics*, 5, 1057 (1966)
22. M. P. Freeman and S. Katz, *J. O. S. A.* 53, 1172 (1963)
23. 河口広司, 分光研究 (日) 27, 387 (1978)
24. J. Jarosz, J. M. Mermet and J. P. Robin, *Spect. Chim. Acta* 33B, 551 (1978)
25. V. M. Gold'farb and S. V. Dreslin, *Teplofiz. Vys. Temp.*, 3, 333, (1965)
26. S. V. Desai and W. H. Corcoran, *J. Quant. Spect. Radiant Transfer*, 9, 1377 (1969)
27. D. J. Kalnicky, V. A. Fassel and R. N. Kniseley, *Appl. Spect.*, 31, 137 (1977)
28. L. N. Medgyesi-Mitschang and R. A. Hefferlin, *J. Quant. Spect. Radiant Transfer*, 12, 1631 (1972)
29. P. W. J. M. Boumans et al. *Spect. Chim. Acta*, 32B, 365 (1977)
30. J. M. Mermet, *Compt. Rend. Acad. Sci. Ser.*, 13, 281, 271 (1975)
31. S. Greenfield et al., *Talanta*, 23, 1-14 (1976)
32. P. W. J. M. Boumans, F. J. de Boer and J. W. Ruiters, *Philips Tech. Review* 33, 50 (1973)
33. S. Greenfield, *Anal. Chim. Acta*, 74, 225 (1975)
34. R. H. Scott, V. A. Fassel, et al., *Anal. Chem.*, 46, 75 (1975)
35. T. B. Reed, *J. Appl. Phys.*, 32, 821, (1961)
36. T. B. Reed, *Intern. Sci. Tech.*, 6, 42, (1962)
37. C. D. Allemaud and R. N. Barnes, *Appl. Spect.*, 31, 434 (1977)
38. E. Sexton, R. N. Savage and G. M. Hieftje, *Appl. Spect.* 33, 643 (1979)
39. 陈隆懋、李如璧、吴达香, 地质实验 第七辑
40. S. Greenfield, H. McD. McGeachin and P. B. Smith, *Anal. Chem. Acta*, 84, 67 (1976)
41. R. M. Savage and G. M. Hieftje, *Anal. Chem.*, 51, 408 (1979)
42. R. M. Savage and G. M. Hieftje, *[ibid.]*, 52, 1267 (1980)
43. G. R. Kornblum, Wouter Vonder Waa and Leo de Galan, *Ibid.*, 51, 2378 (1979)

44. М. Э. Бридке, Ю. С. Сукач и Л. Н. Филимов, Ж. Прикл. Спек. 26, 5 (1976)
45. G. F. Kirkbright and R. D. Snook, Anal. Chem., 51, 1938 (1979)
46. R. K. Winge, V. A. Fassel, R. N. Kniseley and E. Dekalb, Spectrochimica Acta, 32B, 327 (1977)
47. K. W. Olson, W. J. Haas Jr and V. A. Fassel, Anal. Chem., 49, 632 (1977)
48. D. L. Donohue and J. A. Carter, Ibid, 50, 686 (1978)
49. 河口広司, ぶんせき 誌. 31 (1980)
50. M. S. Cresser and R. F. Browner, Spectrochimica Acta, 35B, 73 (1980)
51. P. W. J. M. Boumans and F. J. de Boer, Spectrochimica Acta 30B, 309 (1975)
52. R. F. Suddendorf and K. W. Boyer, Anal. Chem., 50, 1769 (1978)
53. B. Pahlavanpour, J. H. Pullen and M. Thompson, Analyst, 105, 274 (1980)
54. 中島 良三, 分析化学 (日) 25, 869 (1976)
55. A. M. Gumu, D. L. Millard and G. F. Kirkbright, Analyst, 103 (1231) 1066 (1978)
56. D. L. Millard, H. C. Shan and G. F. Kirkbright, Ibid., 105 (1250) 502 (1980)
57. D. E. Nixon, V. A. Fassel and R. N. Kniseley, Anal. Chem., 46, 210 (1974)
58. L. R. Layman and G. M. Hieftje, Ibid, 47, 194 (1975)
59. H. G. C. Human, R. H. Scott, A. R. Oakes and C. D. West, Analyst, 101, (1201) 265 (1976)
60. K. Ohles, D. Sommer, Z. Anal. Chim., 294 (1979)
61. R. H. Scott, Spectrochimica Acta, 33B, 123 (1978)
62. F. J. Langmyhr, R. Solberg and L. T. Wold, Anal. Chim. Acta, 69, 267 (1974)
63. F. J. Langmyhr, J. R. Stuber, Y. J. H. Hanssen and J. Dolezal, Ibid, 71, 35 (1974)
64. F. J. Langmyhr and Y. Thomassen, Z. Anal. Chim., 264, 122 (1973)
65. G. R. Kornblum and L. de Galan, Spectrochimica Acta, 32B, 455 (1977)
66. C. Viellon and M. Margoshes, Spectrochimica Acta, 23B, 503 (1968)

67. P. W. J. M. Boumans, I. C. Bastings, F. J. de Boer and L. W. J. Von
68. D. R. Demers, *Appl. Spectroscopy*, 33, 584 (1979)
69. H. J. Issaq and L. P. Morgenthaler, *Anal. Chem.*, 47, 1661 (1975)
70. R. K. Winge, V. J. Peterson and V. A. Fassel, *Appl. Spect.*, 33, 206 (1979)
71. P. W. J. M. Boumans and M. Bosveld, *Spectrochimica Acta*, 34B, 59 (1979)
72. R. D. Ediger, D. L. Wilson, P-E Co. (U. S. A.) A. A. Newsletter, 18, 41 (1979)
73. R. H. Scott, A. Strasheim and M. L. Kokot, *Anal. Chem. Acta*, 82, 67 (1976)
74. R. M. Barnes and J. S. Genna, *Anal. Chem.*, 51, 1065 (1979)
75. R. B. Wemyss and R. H. Scott, *Anal. Chem.*, 50, 1694 (1978)
76. G. F. Kirkbright and H. M. Tinsley, *Talanta*, 26, 4 (1979)
77. J. L. Manzoori, *Talanta*, 27, 682 (1980)
78. J. M. Motooka, E. L. Mosier, S. J. Stuley and J. G. Viets, *Appl. Spect.* 33, 456 (1979)
79. Masataka Hiraide, Tetsumasa Ho, Masofumi Baba, Hiroshi Kawagushi and Atsushi Mizuike, *Anal. Chem.*, 52, 804 (1980)
80. M. Thompson, B. Pahlavanpour, S. J. Waltson and G. F. Kirkbright, *Analyst*, 103, 568 (1978)
81. M. Thompson, B. Pahlavanpour, S. J. Waltson and G. F. Kirkbright, *Analyst* 103, 705 (1978)
82. M. Thompson et al., *Anal. Chem. Acta*, 109, 251 (1979)
83. B. D. Pollard, M. B. Blackblum, S. Nichel, M. Massoumi and J. D. Winefordner, *Appl. Spect.* 33, 5 (1979)
84. A. Montaser and V. A. Fassel, *Anal. Chem.*, 48, 1490 (1976)
85. D. R. Tallant, *ICP Information Newsletter*, 5, 171 (1979)
86. D. Sommer and K. Ohls, *Fresenius, Z. Anal. Chim.*, 295, 337 (1979)
87. D. L. Windsor and M. B. Denton, *Appl. Spect.*, 32, 366 (1978)
88. D. M. Fraley, D. Yates, S. R. Koiriyohann and S. E. Manahan, *ICP Information Newsletter*, 4, 353 (1979)
89. D. M. Fraley, D. Yates, and S. E. Manahan, *Anal. Chem.*, 51, 2226 (1979)
90. D. L. Windsor and M. B. Denton, *Anal. Chem.*, 51, 1116 (1979)



91. R. M. Barnes and S. Nikdel, *Appl. Spect.*, 29, 477 (1975)
92. R. M. Dagnall, D. J. Smith, T. S. West and S. Greenfield, *Anal. Chem. Acta*, 54, 397 (1971)
93. J. N. Walsh, *Spectrochimica Acta*, 35B, 107 (1980)
94. V. A. Fassel, *Pure and Appl. Chem.*, 49, 1533 (1977)
95. M. S. Pinto, *Comun. Sev. Geol. Part*, 62, 275 (1977)
96. R. H. Scott and M. I. Kokot, *Anal. Chim. Acta*, 75, 257 (1975)
97. R. L. Dahlquist and J. W. Knoll, *Appl. Spect.*, 32, 1 (1978)
98. V. A. Fassel, C. A. Peterson, F. M. Abercrombie and R. N. Kniseley, *Anal. Chem.*, 48, 516 (1976)
99. 内田 弘, 根岸 良吉, 山崎 龙一, 今井 雄一, *分析化学 (日)* 28, 244 (1979)
100. R. McQuacker, P. D. Kluckner, G. N. Chang, *Anal. Chem.*, 51, 888 (1979)
101. J. R. Garbarino and H. E. Tayler, *Appl. Spect.*, 33, 220 (1979)
102. 朱锦芳、曹秀琴、罗培卿、张雪金, *分析化学* 8, 557 (1980)
103. A. M. Gunn, G. F. Kirkbright and L. N. Ophelm, *Anal. Chem.*, 49, 1492 (1977)
104. F. E. Lichte, S. Hopper and T. W. Osborn, *Anal. Chem.*, 52, 120 (1980)
105. M. M. Schachter, K. W. Boyer, *Anal. Chem.*, 52, 360 (1980)
106. B. Pahlavapour, M. Thompson and L. Thorne, *Analyst*, 105, 766 (1980)
107. 田中 勇、田原 贞夫、大槻孝、佐藤 公隆、松本 龙太郎, *分析化学 (日)* 28, 371 (1979)
108. C. C. Butler, R. N. Kniseley and V. A. Fassel, *Anal. Chem.*, 47, 825 (1975)
109. C. C. Butler, R. N. Kniselev and V. A. Fassel, *Anal. Chem.*, 47, 825 (1975)
110. 长岛 弘三, 田中哲男, *分析化学 (日)* 19, 699 (1980)
111. J. O. Burman, and K. Boström, *Anal. Chem.*, 51, 516 (1979)
112. S. E. Church, 1977 Abs. of 28<sup>th</sup> Pittsburgh Conference of Anal. Chem. and Appl. Spect., No. 452.
113. S. E. Church, 1977a (Cabs. 424-1/7:11/9) *Abstr. Programs (Boulder)* 9, 7, 929
114. Hiroshi Uchida, *Anal. Chim. Acta*, 108, 87 (1979)

115. J. A. Broekaert, F. Leis and K. Laqua, *Spectrochimica Acta*, 34B, 73 (1979)
116. H. Toelle, *Mikrochimica Acta*, 1 (3—4) 335 (1977)
117. J. A. C. Broekaert, F. Leis and K. Laqua, *Spectrochimica Acta*, 34B, 167 (1979)
118. M. A. Floyd, V. A. Fassel and A. D. D' Silva, *Anal. Chem.*, 52, 2168 (1980)
119. 硅酸盐研究所光谱组, *分析化学* 8, 44 (1980)
120. 杉前 昭好, *分析化学 (日)* 29, 502 (1980)
121. D. R. Heine, J. S. Babis and M. B. Denton, *Spectrochimica Acta*, 35B, 595 (1980)
122. M. Morita, T. Uociro and K. F. Fuwa, *Anal. Chem.*, 52, 349 (1980)
123. J. O. Burman, C. Ponter and K. Boström, *Anal. Chem.*, 50, 679 (1978)