doi:10, 3969/j. issn. 2095-1035, 2015, 02, 005

电感耦合等离子体原子光谱光源工作 气体的现状与发展

辛仁轩

(清华大学核能与新能源研究院,北京 100084)

摘 要 电感耦合等离子体(ICP)光源氩气用量通常超过 12 L/min,是 ICP 光谱仪运行分析的最主要 的消耗品,价格较贵。现介绍并评论多种低氩气耗量 ICP 光源,包括低气流炬管、水冷炬管、微型 ICP 炬 管、双原子分子气体光源及混合气体光源等。讨论了节省氩气 ICP 光源技术的最新发展。 关键词 电感耦合等离子体炬;节省氩气用量;低气流等离子体;现状;进展 中图分类号:O657.31;TH744.11 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2015)02-0023-07

Current Status and Latest Progress of Working Gases in Inductively Coupled Plasma Torches

XIN Renxuan

(Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Argon is one of the major consumables employed as an operating gas for ICP instrument. It is well recognized that the consumption of argon exceeds 12 L/min for most ICP instruments, which leading to increase the detection cost. In the paper, ways to reduce argon consumption of ICP torches had been summarized and reviewed. These toches, such as low-gas-flow torches, water-cooled torches, miniature inductively coupled plasma torches, molecular-gas torches, mixed gas toches, etc, were briefly introduced. The prospects for development of ICP torches with reduction argon consumption were presented in the end.

Keywords inductively coupled plasma torch; reduction argon consumption; low-gas-flow plasmas; status; progress

0 前言

从 1974年出现第一台商用 ICP 光谱仪器至今 恰好 40年,在原子发射光谱技术中其发展和普及速 度是较快的,这是由于该技术有某些明显特点:检出 限较好,基体效应较低,可进行多元素同时测量;它 的缺点也很显著:氩气用量过大,运行成本高。从 ICP 技术诞生开始就一直为解决氩气耗量问题进行 不懈的努力^[1-3]。ICP 光谱技术创始人之一的英国 Greenfild 就采用氮气作等离子体冷却气,但广泛应 用是 Fassel 炬管,长期使用 15~20 L/min 氩气作 为工作气体。为了降低氩气用量,其后曾试验了多 种节省氩气技术^[4-9],主要有:低功率分子气体等离 子体技术、小直径炬管技术、水冷炬管技术、低气流 炬管技术及混合气流炬管。采用上述几种技术确实 可以明显降低工作氩气用量,也能形成稳定的等离 子体焰炬,并可进行 ICP 光谱的定量测定。但是, 与 Ar-ICP 光源相比它们存在某些不足,到目前还 未能取代 Ar-ICP 光源。无疑这些技术各有其创意 和特色,有的技术已有良好的应用前景^[10-13]。

作者简介:辛仁轩,男,教授,主要从事原子光谱技术研究和应用,是我国最早开展 ICP 光谱仪器和技术研究者之一。

收稿日期:2014-12-22 修回日期:2015-01-14

1 分子气体用作 ICP 的工作气体

分子气体又叫双原子气体,是相对于单原子的 惰性气体而言。在 ICP 光源已经试验过的分子气 体有氮气、氧气、空气、二氧化碳等^[14-16]。用氮气代 替氩气形成等离子体是研究最多,也是被认为最有 希望的一种分子气体。ICP 光谱技术创始人之一的 英国 Greenfild 就采用氮气作等离子体冷却气,高频 功率 $3 \sim 4 \text{ kW}$,直径炬管(28 mm),用大量氮气 (40 L/min)冷却炬管,还需要 $10 \sim 20 \text{ L/min}$ 的氩气 作为等离子体气(中管气流),虽然元素检出限接近 Ar-ICP 光源,并且对湿气溶胶的承受能力也较高。 但需要高达 $10 \sim 20 \text{ L/min}$ 中间管氩气,并未节省氩 气用量,这种 ICP 光谱仪商品化后未能被推广使用。

低功率(<2 kW)试验较多,Barnes^[17-18]则以 1.3 kW 的发生器产生全部使用氮气的 ICP 放电, 证实了低功率氮冷 ICP 的可行性。使用通用 Fassel 炬管,20 L/min 以下的氮冷却气,正向高频功率 1~ 2 kW 条件运行,由于低功率氮气形成稳定的等离 子体比较困难,还需用少量氩气作中间管气体,这类 ICP 光源又称氮-Ar-ICP 光源(N₂-Ar-ICP),它有别 于混合气体光源,所形成焰炬的外观也与纯 Ar-ICP 不同,体积缩小,中心通道变窄,有利于增加样品与 等离子的相互作用,又可能降低溶质蒸发干扰效应。 这种 ICP 对激发能中等或较低的元素(如 Cr,Co, Ni,Mo,Tl 等)原子谱线同 Ar-ICP 光源相比有较好 或相近的检出限,而较高激发能的原子线及离子线 检出限比 Ar-ICP 光源要差 1~2 个数量级。

用空气冷却 ICP 光源是一个更有吸引力的节 省氩气的途径,正向高频功率 1 200 W,冷却气 15 L/min(空气),辅助气 3 L/min(氩气),雾化气 0 7 L/min。实验数据表明,分析线波长>300 nm 激发 能低于 4 eV 的原子线,空气冷却的 ICP 光源优于 Ar-ICP 光源,分析线波长<300 nm 及激发能>5 1 eV 的 原子线和离子线检出限均比 Ar-ICP 光源差 1.5~2 个数量级。分子气体光源在形成等离子体时,由于 氮等离子体阻抗不同于氩等离子体,其反射功率较 高,当回路失配时易损坏高频发生器。温度测量显 示,与 Ar-ICP 光源相比,氮-ICP 温度要低 1 000 K, 等离子体更接近局部热力学平衡状态,缺少亚稳态 Ar 参加的 Penning 电离和激发过程,因而不存在 Ar-ICP 中许多元素离子谱线较强的规律。

Meyer^[19]用 40. 68 MHz 的频率,功率 1. 5~ 2 kW,空气冷却气流 22 L/min,中管气 2. 8 L/min,雾

化气 0.7 L/min 实现全部空气运行,其检出限见表 1。

表 1 空气-ICP 光源检出限与氩-ICP 的比较

Table 1Comparsion of the detection limitsfor various elements in an air ICP

	波长/nm	激发电位 <i>E</i> /eV	全 Ar-ICP	全空气 ICP
元素			检出限/	检出限/
			$(\mu g \bullet L^{-1})$	$(\mu g \bullet L^{-1})$
K(I)	766.49	1. 6	0.41	0.96
Li(I)	670.78	1.8	0.16	0.16
Na(I)	588.995	2.1	0.065	0.059
Ca(I)	422.67	2.9	0.017	0.023
Al(I)	396.15	5.2	0.057	0.012
Cd(I)	470.99	6.3	7.7	120
Mg(I)	383.83	5.9	0.081	0.78
Zn(I)	213.85	5.8	0.065	0.071
Mn(I)	280.10	-	0.22	0.55
Mn(II)	257.61	12.2	0.0037	0.41
Mg(II)	285.21	4. 3	0.0057	0.61
Ca(II)	393.36	9.2	0.0003	0.0008
Ba(II)	455.40	7.9	0.0012	0.012
Ti(II)	334.94	11.1	0.017	0.11
Mg(II)	279.55	12.0	0.0007	0.40
Cd(II)	226.50	14.4	0.11	36.6
Be(II)	313.04	13.2	0.0027	0.052

表1数据显示,易激发的原子线 Ar-ICP 和空 气-ICP 有相近的检出限;而激发电位较高的原子线 空气-ICP 检出限较差;而空气-ICP 中离子线检出限 比 Ar-ICP 光源差很多,可差 $1\sim 2$ 个数量级。与空 气类似,用氮气及氧气作为 ICP 的工作气体也可以 形成等离子体,分析性能与空气-ICP 类似。我国光 谱分析研究者对于分子气体用于 ICP 光谱分析做 过许多工作,何志壮等^[20-21]用自制的改进型 Fassel 炬管,1.2 kW 高频功率,外管气氮气 7 L/min,中间 管氯气 2.5 L/min,雾化气氯气 1 L/min,用干测定 钛合金中多种金属元素。朱世盛等[22-23]用商品顺序 扫描等离子体光谱仪及通用 Fassel 炬管,1.1 kW 高频功率,空气冷却炬管测定了 20 多种元素的检出 限并与氩-ICP 光源进行实验比较。李义久等^[24]用类 似仪器和参数空气冷却 ICP-AES 测定硅、锗、锡、铅、 磷、砷、锑、铋的检出限。实验表明,在低功率空气冷 却 ICP 光源中具有较低激发电位原子线的检出限优 于全 Ar-ICP 光源,并测定了实际样品。但这些非 Ar-ICP 光源光谱分析技术并未能推广应用。

2 气体的物理化学参数与 ICP 光源 的分析性能

从大量实验结果可以得出这样结论:用 Fassel 炬管,1.2 kW 高频功率,用不高于 20 L/min 氮气 或空气作外管气体(冷却气)可以维持稳定的等离子体,并能用于实际样品的测定。但为什么至今商品 ICP 光谱仪不用价廉且来源方便的氮气及空气作工 作气体?原因如下:

(1)分子气体 ICP 光源的检出限不如 Ar-ICP 光源,虽然对易激发元素的原子谱线与 Ar-ICP 光 源检出限相近,但较高激发能的原子谱线和离子谱 线则差 1~2 个数量级,激发温度较低及激发能不足 是分子气体 ICP 光源的重要缺点。

(2)形成等离子体较难(点火难),欲直接用氮气 及空气点火生成 ICP 需要在很高的高频功率或强 电场下才有可能,在 2 kW 以下的高频功率很难直 接形成稳定 ICP。通常需用氩气点火生成稳定等离 子体后再逐渐转换成分子气体,同时在运行时还要 用氩气作中间管气体(辅助气)及雾化进样气。

(3)分子气体 ICP 光源紫外光谱区有较强的背景 辐射,它们是氮、氧的分子光谱和谱线,影响分析元素 的谱线与背景比值,有些还可能干扰分析线的测定。

造成分子气体与 Ar-ICP 性能不同的原因在干气 体的物理化学性质的差别。计算机模拟计算表明,在 频率 50 MHz, 炬管直径 18 mm, 冷却气 10 L/min, 中 心管载气 1.5 L/min 条件下,输入到等离子体的能 量主要为加热流动状态工作气体与炬管壁散热损 失,用于激发发光的能量及分解试样用得能量不到 5%~10%。ICP 的能量平衡与工作气体的物理化 学性质直接相关^[25]。与单原子气体的氩气不同,氮 气要电离形成等离子体必须首先吸收能量原子化,再 吸收能量电离,才能形成部分电离的弱等离子体, H-H,N-N,O-O 化学键能分别是 435 kJ/moL,159 kJ/ moL D 138 kJ/moL, m 氯气在生成等离子体不需要这部分能量,分子气体所形成的等离子体的组成也比 Ar-ICP 复杂,其组成取决于气体分子的离解平衡和 原子电离平衡,消耗高频电源的较多能量。据认为, 当将高频功率增加到 3~4 kW 时才能使等离子体具 有低功率 Ar-ICP 光源类似的检出能力和稳定性。表 2 是一些 ICP 光源用气体的物理化学参数。

主っ	生体的	州勿耳田	12 単す	14 1
বহ 4	- 14 町	初理	11.子系	₹¥Χ

Table 2 Parameters of physics-chemistry

for	various	gase
		5

			8	
与休	原子量	第一电离能/	导热系数 /	定容热容/
ιæ		eV	$[\times 10^5 \mathrm{J} \cdot (\mathrm{cm} \cdot \mathrm{s} \cdot \mathrm{^{\circ}C})^{-1}]$	$\left[J \cdot (g \cdot \mathbb{C})^{-1} \right]$
H_2	10	13 59	49 94	19 2
O_2	16	14 53	7.43	Q 65
N_2	14 0	13 62	7. 18	0.74
Ar	39.9	15 76	5 09	0.31
He	4.0	24 59	39 85	3 14

高频电源供给等离子体的能量消耗在 4 个方面:

(1)用于工作气体的电离及原子化;

(2)激发原子及分子产生发射光谱;

(3) 炬管壁及焰炬的热辐射损失;

(4)工作气体流动带走的热能损失。

这些能量的消耗都与气体的物理化学性质有 关。分别比较各种工作气体生成等离子体所需 能量。

(1)氢气:H-H 键能 435 kJ/moL,导热系数最 大,比热也最大,氢气形成 ICP 所需能源最多,是最 难形成稳定等离子体的气体。

(2)氦气,单原子气体,不需要离解能,但其导热 系数仅次于氢气,比氩气、氮气、氧气高很多,电离电 位较高,也是一种能较难形成等离子体的气体。并 且其价格较高,氦气不在分析 ICP 用工作气体考虑 范围内。但它可在低功率微波等离子体光源中用于 检测有高的激发电位的非金属元素^[26-27]。

(3)在氩气、氮气、氧气三种气体的导热系数及 比热值中,氩气最低,它们的第一电离电位相近,并 且单原子气体氩气并不需要原子化过程,Ar-ICP 较 氮气、氧气更容易形成稳定 ICP。

(4)Ar-ICP 作为光谱光源还有另一特点^[28-29], Ar(I)有两个亚稳态能级,其激发电位分别是 11.55 eV 和 11.76 eV,当亚稳态氩原子返回基态时其能量用 于激发和电离分析物原子,因而在 Ar-ICP 光谱光 源中有较强的电离和激发能力,有比局部热力学平 衡状态(计算值)更强的离子线,通常认为Ar-ICP是 非局部热力学平衡等离子体,氮-ICP 及其它分子气 体 ICP 光源中是不具有这种性质的。表 3 是 Ar-ICP 发射光谱中离子谱线增强的情况。

表 3 Ar-ICP 中实验与计算(LTE)离子线 与原子线强度的比

Table 3	Experimental	and Calculated	(LTE)	Values
of Inte	nsity Ratios of	Ionic (Zi) and	Atomic	• (1)

Lines for Ar-ICP

元素	波长/nm	$I_{ m inoic}/I_{ m atomic}$
Fe(II)	259.939	2.0
Fe(I)	302, 107	32
Mn(II)	257.610	00.01
Mn(I)	279.482	39. 31
Ti(II)	319.087	01.65
Ti(I)	319.199	31.65
Cr(II)	284. 321 nm	14.45
Cr(I)	302. 158 nm	14. 45

3 降低氩气用量的几项技术

3.1 小直径炬管^[30-34]

降低炬管直径,即减少等离子体体积就可减少 冷却 氩 气 用 量。通用 Fassel 炬 管 外 径 大 致 为 20 mm,冷却气氩气 12~18 L/min,小炬管外径降 低至 12~16 mm,氩气用量 8~12 L/min。有报道 炬管9 mm还能形成等离子体焰炬,但检出限很差。 在测定岩石中稀土岩石时,用 16 mm 内径炬管,外 管氩气 8.5 L/min,检出限明显比通用 ICP 光谱差。 用 14 mm 外径的小型炬管,7.9 L/min 冷却气,检 出限不如通用 ICP。美国 ARL 公司等两家公司生 产的 ICP 光谱仪配小型炬管选购件。

3.2 水冷炬管[35-36]

已有多种结构的水冷炬管,采用 Fassel 型炬管在 炬管外管加水冷套冷却外管,冷却水流量为 2 L/min, 冷却气降低至 1 L/min,辅助气 0.6 L/min,检出限不 如通用 Ar-ICP 光源,有明显的基体干扰效应。

3.3 改进炬管结构或材料^[37-39]

为了降低氩气用量,将 Fassel 炬管内部结构优 化,采用大结构因子(0.93),冷却气切向入口喷嘴, 喇叭形中间管,冷却气 11~20 L/min 降低至 6~7 L/min 测定常见元素 Ba,Fe,Mn,Ti,V,Be, Mo,Cu,Zn,Co,Ni, Sr,Cr 13 个元素,除 Cr,Mo 变坏 外,其余 11 个元素的测定下限均与通用炬管相近。

用氮化铝陶瓷材料制造炬管也可节省些氩气, 陶瓷比石英耐更高温度,且表面光滑,降低气流阻 力,但陶瓷材料加工困难。

3.4 混合气体作冷却气[40-46]

在氩气中混入一定比例空气或氮气作为冷却气。 采用通用 Fassel 炬管,正向高频功率 1.15 kW,空气-氩气混合气冷却 ICP,测定了空气-氩气中镁、铬、 镉、锰谱线强度和信背比随冷却气组成及观测高度 的变化,并估算了折衷条件下的检出限。结果表明 对于离子线及激发电位较高的原子线,当冷却气中 引入 5%~10%空气后,谱线强度最大并大于 Ar-ICP 中数值;对于激发电位较低的原子线,随着冷却 气中空气含量的增大其谱线强度逐渐减小。多数元 素谱线在空气比例超过 10%后谱线强度逐渐降低。 用混入空气的办法只能节省少量氩气,但在分析有 机试样时,混入空气或氧气可以降低氰分子谱带造 成的光谱背景,有利于光谱测量。

4 Ar-ICP 光源技术的新发展

在经过对各种分子气体 ICP 光源进行深入实

验研究后,认为用分子气体代替氩气在 Fassel 炬管 中生成等离子体,其分析性能很难与 Ar-ICP 光源 相匹敌,研究兴趣转移到降低 Ar-ICP 气体用量,具 体技术路线有几种。

4.1 外冷式 Ar-ICP 光源^[47-53]

以空气代替氩气的 ICP 光源不成功的原因在 于空气进入炬管改变了等离子体的组成,等离子体 的物理化学性质发生变化,改变了等离子体分析性 能。外冷式 Ar-ICP 光源是将冷却气流从炬管外吹 向炬管,管内是氩气气氛,形成的是 Ar-ICP。

外冷式有两种,一种用垂直于炬管的空气吹管 冷却炬管外表面,另一种将是通用 Fassel 炬管加冷 却气套。炬管类似普通管结构,由三重石英管组成, 外管有夹层,通冷却空气,外管直径 20 mm,进样中 心管孔 1.5 mm。该封闭外冷式低气流 Ar-ICP 光 源,外管氩气 7 L/min,高频功率 1.0 kW,取样锥取 光,轴向观测。分析性能与通用光源相近性能,检出 限也与通用 ICP 光源相近,该光源较灵敏的谱线均 为离子线,说明光源有较高的激发能力,其最低使用 功率是 6 L/min。

另一种外冷式炬管设计,用空气从球形炬管外面 冷却石英炬管,炬管结构见图1,用透明石英加工,球 形外直径 24 mm,内径 22 mm,用空气从石英炬管外 侧吹扫冷却,流速为 40 m/s。点火用 1 L/min 氩辅助 气,功率1400 W,工作时雾化气0.4 L/min,辅助气 0.2 L/min, 氩气总流量 0.6 L/min。 轴向观测, 设计 者命名叫静态高灵敏度 ICP(static high-sensitivity ICP) 简称 SHIP 炬。在运行时用功率 1 100 W,在 SPECTRO CIROS 固体检测器光谱仪上得到的检 出限和背景等效浓度(BEC 值)与通用 Fasell 炬相 近(见表 4)。这是目前为止见到的检出限最好低氩 耗量的非 Fassel 炬 ICP 光源。对球形低气流等离 子体光源的物理参数进行了实验测量,分析通道的 激发温度和转动温度分别是 5 000~8 000 K 及 3 $100 \sim 4\ 000\ K$,电子温度高达 9 000 K,电离温度 6 250~7 750 K,在高频功率 1.1 kW 是电子密度范 围 $(5\sim8)\times10^{15}$ /cm³,这些物理参数与通用 ICP 光 谱光源相似。并且这些参数之间规律也与通用 ICP 光源相似。SHIP 有两个需要改进的问题,一个是 雾化气用量太低,仅 0.2 L/min,远低于通用气动同 心雾化器用气量,第二个问题是,炬管的冷却效果不 佳,将影响石英管的寿命,显然 SHIP 炬欲商品化还 需要改进。



Figure 1 Low flow, externally air cooled torch for inductively coupled plasma.
1一石英炬管;2一感应线圈;3一辅助气(Ar); 4-进样管;5-进试样;6-冷却气(空气)

表 4 SHIP 炬和通用炬 ICP-OES 的检出限 Table 4 Detection limits and background equivalent concentrations obtained by ICP-OES with the SHIP torch and the conventional torch

元素	分析线/	SHIP	SHIP	通用炬管	通用炬管
		炬管检出限/	炬管背景	检出限/	背景等效
	nm	$(\mu \mathbf{g} \bullet \mathbf{L}^{-1})$	等效浓度	$(\mu \mathbf{g} \bullet \mathbf{L}^{-1})$	浓度
Al(I)	167.078	Q 55	5.0	0.02	0.7
Al(II)	396 152	Q 51	25.8	Q 10	17.4
As(I)	189.042	Q 79	28 5	0.67	38 7
As(I)	193 042	1.3	39.9	0.61	47.5
Cd(II)	214. 438	Q 04	1.6	0.02	2 0
Cd(I)	228 802	Q 07	3.8	Q 03	2 6
Cr(II)	205.552	Q 07	3.0	Q 05	3, 5
Cr(II)	206 149	Q 10	3.9	0.07	4.7
Cr(II)	267.716	Q 04	4.0	0.05	6.4
Co(II)	228 616	Q 05	4.3	0.06	5.1
Cu(I)	324.754	0, 13	3, 3	0.06	4.6
Cu(I)	327.396	Q 39	9.6	0.12	8.8
Fe(II)	238 204	Q 06	3.0	0.07	4.7
Fe(II)	259.94	Q 05	3, 3	0.05	4.2
Pb(II)	220, 351	0.41	26.7	0.42	33.5
Mg(II)	280, 27	0.005	0.3	Q 006	0.3
Mg(I)	285, 213	0.07	2 6	Q 03	1, 9
Mn(II)	257.611	0.009	0.7	Q 003	Q 5
Ni(II)	231. 604	0.1	7.3	0.1	9.3
K(I)	766 491	0.43	20.8	0, 22	11.0
Ag(I)	328 068	0.15	9.0	0.12	8 2
Sr(II)	407.771	Q 004	0.2	Q 004	0.2
Zn(II)	202 548	Q 04	2 7	Q 03	2 1
Zn(II)	206 191	Q 06	4.4	Q 05	3, 5
Zn(II)	213 856	Q 07	3.2	Q 03	1.8

这种外冷式低气流 Ar-ICP 光源已用于测定纳 米稀 土 发 光 材 料,稀 土 元 素 的 检 出 限 Eu 为 0.08 mg/L,Ho 为 0.18 mg/L,La 为 0.36 mg/L, Tb 为 0.56 mg/L,Ce 为 3.14 mg/L。相对标准偏 差(RSD)为 1%~2.2%,与通用 ICP 仪相近。

4.2 螺旋气流锥口 Ar-ICP 等离子体光源[54]

外管气流切向进入炬管螺旋上升的炬管机构 比层流炬管有明显优点,容易点火及改进冷却效 果并节省氩气。最近研究者设计的螺旋气流锥口 Ar-ICP等离子体光源,炬管气流出口内径 10 mm, 通用的 Fassel 炬管为内径 18 mm,高频功率 1.5 kW,等离子体气流 9 L/min,标准炬管用气为 16 L/min,同心雾化器进样 1 mL/min,在 Perkin-Elmer4300 全谱直读 ICP 光谱仪上与标准炬管在 同样条件下实验比对,结果见表 5,数据表明螺旋 气流锥口 Ar-ICP 等离子体光源信背比(1 mg/L 混 合多元素标准溶液)相近,说明该光源有良好激发 能力和检出限。



Table 5 Comparsion of the S/B for various elements in

P	oiral flow I	CP with sta	andard IC	P /($L \cdot min^{-1}$)
元素	旋流炬 9	标准炬 16	元素	旋流炬 9	标准炬 16
Ag	15	19	Sr(I)	11	15
Al	6.1	10	Zn(I)	38	30
B(I)	11	12	Ba(II)	71	59
Bi(I)	22	18	Ca(II)	580	720
Ca(I)	28	28	Cd(II)	45	28
Cd(I)	37	35	Co(II)	28	23
Cr(I)	10	14	Cr(II)	16	17
Cu(I)	13	18	Fe(II)	38	32
K(I)	6.5	10	Mg(II)	380	360
Mg(I)	57	68	Mn(II)	180	150
Mn(I)	14	16	Ni(II)	11	10
Na(I)	14	12	Sr(II)	420	350
Pb(I)	12	11	Zn(II)	22	16

4.3 改变能量传输方式降低冷却气用量[55-56]

在 2011 年 Perkin Elmer 研制出新型 ICP 光源 的商品 Optima 8000 等离子体光谱仪,以两块平行 平板等离子体光源代替传统的螺旋管感应圈向等离 子体传输能量,在 1.2 kW 的正向功率条件下氩气 用量 $8\sim10$ L/min,这种省气的新光源被称作平板 等离子体光源,有良好的稳定性和检出限。

在用分子气体取代氩气作 ICP 光源工作气体 的长期实验过程中,逐渐意识到前景并不乐观,分子 气体可用于 ICP,但分析性能不如 Ar-ICP,这是由 气体的物理化学性质所决定的,不以人的意志为转 移的。所以 ICP 光谱光源的研究者逐渐放弃"革氩 气命"想法,而是设法降低氩气用量,外冷低气流光 源,螺旋气流光源,平板等离子体光源等都是这种现 实主义思想的产物。严格而言,平板等离子体属于 电容 耦 合 高 频 等 离 子 体 (capacitively coupled plasma),电源频率可用 40.68 MHz,27.12 MHz, 13.5 MHz等,在很低功率即能形成稳定等离子体, 电容耦合能量转换效率比电感耦合传输高。

5 展望

降低 ICP 光源的氩气用量是 ICP 光谱技术的 一个重要改进方向,在众多节省氩气工作气体技术 中,用分子气体取代氩气作为冷却气的众多实验表 明,可以在较低功率下形成稳定的等离子体,并可用 于实际样品分析,但其分析性能不如 Ar-ICP 光源, 不易被用户接受,目前尚无有效技术措施能改进分 子气体 ICP 光源的分析性能。在 Ar-ICP 基础上采 用各种措施适当降低冷却气氩气用量是比较现实的 技术途径,期望本文第 4 节所述各项 Ar-ICP 光源 的改进技术能在商品仪器中得到推广应用。

参考文献

- [1] 何志壮. ICP-AES 等离子炬管的现状和发展[J]. 稀有 金属,1982(6):77-80.
- [2] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社,2011:56-63.
- [3] Angleys G, Mermet J M. Theoretical aspects and design of a low-power low-flow-rate torch in ICP-AES [J]. Applied Spectroscopy, 1984, 38(5):647-653.
- [4] Weiss A D.Savage R N , Hieftje G M. Development and characterization of a 9-mm inductively-coupled argon plasma source for atomic emission spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 1981, 124(2): 245-258.
- [5] Hieftje G M. Mini, micro.and high-efficiency torches for the ICP-toys or tools[J]. Spectrochimica Acta(B):t, 1983,38B(11/12):1465-148.
- [6] Savage R N. Vaporization and ionization interferences in a miniature inductively coupled plasma[J]. Analytical Chemistry, 1980, 52(8):1267-1270.
- [7] Savage R N , Hieftje G M. Characteristics of the background emission spectrum from a miniature inductivelycoupled plasma [J]. Analytica Chimica Acta, 1981, 123(1):319-324.
- [8] Pfeifer T, Janzen R, Steingrobe T. Development of a novel low-flow ion source/sampling cone geometry for inductively coupled plasma mass spectrometry and application in hyphenated techniques [J]. Spectrochimica Acta(B), 2012, 76(10):48-55.
- [9] Barnes R M, Nikdel S Computer simulation of ICP[J]. Applied Spectroscopy, 1976, 30(3): 310-318.
- [10] 辛仁轩. 电感耦合等离子体光谱仪器技术进展与 现状[J]. 中国无机分析化学,2011,1(4):1-8.
- [11] Plas P S C, Waaij A C , de Galan L. Analytical evalua-

tion of an air-cooled 1 L/min argon ICP [J]. Spectrochimica Acta(B),1985,40(10):1457-1466.

- [12] Rezaaiyaan R, Olesik J W, Hieftje G M. Interferences in a low-flow, low-power inductively coupled plasma [J]. Spectrochimica Acta(B),1985,40(1-2):73-83.
- [13] Montaser A. Huse G R, Wax R A. Analytical Performance of a low-gas-flow torch optimized for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Anal. Chem., 1984,56(2):283-288.
- [14] 何志壮,曹文革.低气流等离子体炬管的设计及其分析性能[J].分析化学,1981,10(2):113-116.
- [15] 何志壮.以 № 作冷却气的小功率低气流 ICP 光源[J].
 光谱学与光谱分析,1982,2(1):21-25.
- [16] 朱世盛,童心淳.小功率空气冷却 ICP-AES 研究(I)[J]. 分析化学,1988,16(1):980-985.
- [17] Barnes B A, Meyer G A. Low-power inductively coupled nitrogen plasma discharge fo spectrochemical analysis[J]. Anal. Chem. ,1980,52(10):1523-1525.
- [18] Yang Penyuan, Barnes R M, Vechiarelli J. Low-power nitrogen and carbon dioxide ICP for spectrochemical analysis[J]. Applied Spectroscopy, 1990, 44 (3): 533-535.
- [19] Meyer G A, Thomson M D. Detemination of trace element detection limits in air and oxygen inductively coupled plasma[J]. Spectrochimica Acta (B), 1985, 40 (1/2): 195-207.
- [20] 韩宝琦,谭保凤,何志壮.以N₂ 作冷却气的小功率 ICP 发射光谱法测定钛合金中钼、钒、铬、铝、铁,钇[J]. 分析化学,1983,12(1):42-47.
- [21] 何志壮.以氮气作冷却气的小功率低气流 ICP 光源性 能研究[J].分析化学,1983,11(3):181-186.
- [22] 朱世盛,俞璐.小功率空气冷却 ICP-AES 研究(III)[J]. 复旦学报,1990,29(1):58-61.
- [23] Praphaiaksit N, Wiedenn D R, Houk R S, An extennally air-cooled low-flow torch for inductively coupled plasma MS[J]. spectrochimica acta(B),2000,55(8):1279-1293.
- [24] 李义久,刘亚菲,曾新平. 空气冷却 ICP-AES 测定硅锗 锡铅磷砷锑秘的检出限[J]. 理化检验:化学分册, 1998,34(10):440-442.
- [25] 张向宇. 实用化学手册[M]. 第二版. 北京:国防工业 出版社,2011:464-465.
- [26] Montaser A, Golightly D W, 主编.感耦等离子体在原 子光谱分析法中的应用[M].陈隆懋,译.北京:人民 卫生出版社,1992:429-420.
- [27] 辛仁轩.微波等离子体光谱技术的发展(二)[J].中国 无机分析化学,2013,4(1):1-10.
- [28] 陈新坤. 电感耦合等离子体光普法原理和应用[M]. 天津:南开大学出版社,1987:152-155.
- [29] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京:化学工业 出版社,2005:42-47.

- [30] Savage R N, Hieftje G M. Development and characterization of a miniature inductively coupled plasma source for atomic emission spectrometry [J]. Anal. Chem., 1979,51(3):408-413.
- [31] Allemand C D, Barnes R M, Experimental study of reduced size inductively coupled plasma torches[J]. Anal Chem., 1979,51(14):2392-2394.
- [32] 李师鹊,甘智行,戚玲.小型炬管 ICP-AES 研究(II)[J]. 分析化学,1986,14(7):534-538.
- [33] 李师鹊,甘智行,戚玲.小型炬管研究(III)—易电离元 素干扰研究[J].光谱学与光谱分析,1987,8(5):42-46.
- [34] Savage R N, Hieftje G M. Vaporization and ionization interferences in a miniature inductively coupled plasma [J]. Anal. Chem. ,1980,52(8):1267-1272.
- [35] Kornblum G R, Waa W V, Galan L D. Reduction of argon consumption by a water cooled torch in inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. Anal Chem. ,1979,51(14):2378-2381.
- [36] Hiroshi Kawaguchi, Tetsumasa Ito, Shue Rubi, Watercooled torch for inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. Anal. Chem., 1980, 52 (14): 2440-2442.
- [37] plas V D, Galan L. An evaluation of ceramic materials for use in non-cooled low-flow ICP torches [J]. Spectrochimica Acta(B),1987,42(11-12):1205-1216.
- [38] 何志壮,孔令仙. 电感耦合等离子光源的参数选择与 分析应用[J]. 分析化学,1981,9(1):1-5.
- [39] Allemand C D, Barnes R M. A sttudy of ICP torch configurations[J]. Applied Spectroscopy, 1977, 31(5):435-442.
- [40] Montaser A, Fassel V A, Zalewski J A. Critical comparison of Ar and Ar-N2 ICP as excition sources [J]. Applied Spectroscopy, 1981, 35(3): 292-301.
- [41] Montaser A, Mortazavi J. Optical emission spectrometry with an inductively plasma operated in argon-nitrogen atmosphere[J]. Anal. Chem. ,1980,52(2):255-259.
- [42] 杜一平,唐咏秋,朱明华. 有机溶液在空气-氩气 ICP 中 的光谱特性研究[J]. 光谱学与光谱分析,1991,11(6): 27-34.
- [43] 杜一平,唐泳秋,朱明华.空气-氩气冷却 ICP-AES 测 定环烷酸镍中的镍、铁、镁和钙[J].分析测试通报, 1992,11(1):83-85.
- [44] 李义久,曾新平,汪世龙,等.小功率空气-氩气混合气 冷却 ICP 中电子密度的测定[J].光谱学与光谱分析,

1999,19(3):360-363.

- [45] 杜一平,唐咏秋,邵济才.空气-氩气冷却 ICP-AES 法 测定渣油中金属元素[J].分析试验室,1992,11(1): 68-70.
- [46] 辛仁轩,林毓华,王国欣. 有机试液的 ICP 光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析,1952,2(3/4):214-216.
- [47] Ripson P A M, Jansen L B M, Galan L. Inductively coupled argon plasma atomic emission spectrometry with an externally cooled torch [J]. Anal. Chem., 1984,56(13):2329-2335.
- [48] Hasan T, Praphairaksit N, Houk R S Low flow externally air cooled torch for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with axial viewing [J]. Spectrochimica Acta(B),2001,56(2):409-418.
- [49] 辛仁轩,余正东,郑建明. 电感耦合等离子体发射光谱 仪原理及其应用[M].北京:冶金工业出版社,2012: 141-143.
- [50] Klostermeier A, Engelhard C, Evers S New torch design for inductively coupled plasma optical emission spectrometry with minimised gas consumption[J]. J. Anal. At. Spectrom. ,2005,20(2),308-314.
- [51] Engelhard C, Scheffer A, Nowak S Trace element determination using static high-sensitivity inductively coupled plasma optical emission spectrometry (SHIP-OES)[J]. Analytica Chimica Acta,2007,583,319-325.
- [52] Engelhard C, Vielhaber T, Scheffer A. Analysis of doped luminescent lanthanide fluoride nanoparticles by low gas flow inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry,2008,23(3):407-411.
- [53] Nowak S,Gesell M, Holtkamp M I Low gas flow ICP-AES for the analysis of food samples after microwave digestion[J]. Talanta,2014,129(1):575-578.
- [54] Genna J L, Barnes R M. Modified inductively coupled plasma arrangement for easy ignition and low gas consumption[J]. Anal. Chem. ,1977,49(9):1450-1453.
- [55] Simon A, Frentiu T, Anghela S D Investigation of a medium power radiofrequency capacitively coupled plasma and its application to high-temperature superconductor analysis via atomic emission spectrometry [J].
 J. Anal. At. Spectrom. ,2005,20(8):957-965.
- [56] 中国分析测试协会,编.分析测试仪器评议[M].北 京:中国标准出版社,2012:18-21.