

DOI:10.3969/j.issn.2095-1035.2011.04.0001

电感耦合等离子体光谱仪器技术进展与现状

辛仁轩

(清华大学核能与新能源技术研究院,北京 100084)

摘要 介绍了电感耦合等离子体光谱分析仪器技术的发展历程及主要技术特点,并分别评述了目前三种典型 ICP 光谱仪器及其技术现状和新进展,它们分别是:顺序扫描型 ICP 光谱仪、同时型 ICP 光谱仪及顺序-同时型 ICP 光谱仪。最后介绍了几种有较好应用前景的光谱新光源:静态高灵敏 ICP(SHIP)光源,高功率微波等离子体光源,电容耦合等离子体光源,炬内进样短炬管等。

关键词 进展;ICP-AES;光谱光源

中图分类号:O657.3;TH744.1 文献标识码:A 文章编号:2095-1035(2011)04-0001-08

Progress and Status of Inductively Coupled Plasma (ICP) Spectrometry

XIN Renxuan

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

Abstract Inductively coupled plasma (ICP) spectrometry is one of the most commonly used technique for inorganic elemental analysis. In this paper, the development history and main characteristics of ICP instruments were introduced. Some comments were made on the status of the ICP technology and some new developments for three commercial available ICP-AES instruments, including simultaneous ICP spectrometer, sequential scanning ICP spectrometer and sequential-simultaneous ICP with CCD spectrometer. A few novel spectrometer optical sources which have good application outlook, including static high sensitivity ICP(SHIP)optical source, high power microwave plasma source, capacitively coupled plasma source, and short length torch for sample injection inside the torch, were described.

Keywords progress and status; ICP-AES; plasma source

1 前言

电感耦合等离子体(ICP)光谱仪器具有灵敏、准确,动态线性范围宽及多元素同时测定的能力,已在冶金,化工,环境,农业等领域得到广泛应用,成为重要的无机元素分析工具^[1]。ICP 光谱仪器和技术的发展大致可分三个阶段,从 1962 年美国阿华州立大学 Fassel 实验室研究 ICP 光源开始到 1975 年第一台商用 ICP 光谱仪器,是 ICP 光谱技术初期阶段,这一时期完成了 ICP 焰炬的产生,进样系统设

计,分析条件的优化以及各类型试样的应用可行性,具备了推广应用的初步条件,开始商品化生产^[2]。第二阶段:1975 年开始的商品化,初期商品 ICP 光谱仪器多是利用火花光源光电直读光谱的分光系统,与 ICP 光源和雾化进样系统组合,称为“多道 ICP 光谱仪”,与传统光源的电弧光源和化学火焰相比,尽管使用还不够方便,但 ICP 焰炬表现出较好稳定性和很强的激发能力,对周期表中多数元素也有较好的激发能力和检出限,但固定检测通道的光谱分析线改变困难,灵活性较差限制了在某些分析

收稿日期:2011-07-26 修回日期:2011-09-29

作者简介:辛仁轩,男,教授,主要从事光谱分析研究。E-mail: xin@mail. tsinghua. edu. cn

领域中的应用。由于微型计算机技术的发展,1980年前后研制出顺序扫描 ICP 光谱仪^[3],将 ICP 光源,扫描单色器与微机控制技术相结合,可顺序检测任何波长的光谱线和背景,具有良好的灵活性,显著促进了 ICP 光谱仪器和技术在各分析领域的应用,名符其实地成为无机元素的通用分析仪器。第三阶段:在 ICP 光谱技术广泛应用时显现出新矛盾,即灵活性与效率的矛盾,顺序型光谱仪有灵活性,但顺序测量降低分析效率,于是就出现联合型 ICP 光谱系统,将顺序扫描单色器和多道光谱仪结合,共用一个 ICP 光源,这套系统具有灵活及效率高的特点,但仪器购置成本增加,分光系统利用率降低。为了克服上述矛盾催生了电视型检测器在 ICP 光谱技术中应用:为了兼顾分析效率和分析质量,利用电视摄像机的光电转换器件,可摄取整段光谱,同时记录多条分析线和光谱背景。曾经试验过各种摄像器件:增强型硅靶管(SIT),析像管,光敏二极管阵列,光电二极管阵列(PDA),1990年加拿大的 PRA 公司和 LECO 公司推出 Plasmarray ICP 光谱仪,以 PDA 为检测器,但由于在紫外光区灵敏度欠佳,其紫外区元素检出限较光电倍增管光谱仪差,在 ICP 光谱仪中应用不多^[4-5]。经过多年探索实验研究,证明 CID 和 CCD 适合 ICP 光谱仪检测器要求。1991年美国 TJA 公司将亚利桑那大学研究的以 CID 作检测器的 ICP 光谱仪商品化生产^[6-7],1993年,Perkin Eemer 推出以 CCD 作检测器的 ICP 光谱仪^[8],与此同时,轴向观测光源也在商品 ICP 仪器中开始应用,检出限也有明显改进。经过数年实际应用证明,固态检测器在 ICP 光谱仪中应用极大地改进了光谱仪器性能,提高分析数据质量,在实际应用中,固态检测器 ICP 光谱仪逐渐成为主流 ICP 光谱仪器。

2 各类 ICP 光谱仪器技术特点

进入本世纪后,由于固态光电检测器的快速发展,ICP 光谱仪器面貌明显改观,呈现新的特点:(1)由初期的多道 ICP 光谱仪,顺序扫描型光谱仪与同时型固态检测器 ICP 光谱仪(俗称全谱直读 ICP 光谱仪^①)三类仪器共存转变为同时型 ICP 光谱仪主

导地位;(2)顺序扫描 ICP 光谱仪使用范围逐渐减少,但由于其较高的光谱分辨率和色散率随波长变化较小等优点,在多谱线元素的检测中有较好的线背比和低的光谱干扰,在多谱线元素及基体复杂样品分析中得到应用;(3)多道 ICP 光谱仪由于性价比较低,已近淡出无机元素分析领域;(4)以固态光电器件为检测器的仪器呈现多样化,各种固态检测器与各类分光系统组合构成性能各异的 ICP 光谱仪,如凹面光栅-线阵 CCD 组合,CCD 与顺序扫描分光器组合,CCD 与串联双单色器组合等,所构成的 ICP 系统各有特色,为分析实验室提供各种性能及价格的 ICP 光谱仪器。ICP 光谱仪器和技术进入多种类型并存,各具特色,互相补充,给各类样品分析提供更宽的选择余地。

3 ICP 光谱仪器分类及特性

ICP 光谱仪按照仪器结构和技术性能分为三类。

3.1 同时型固态检测器 ICP 光谱仪

由中阶梯光栅交叉色散分光系统与二维固态检测器组合构成同时型 ICP 光谱仪,或者由 Pascher-Runge 分光器(凹面光栅)与线阵 CCD 组成同时型仪器,其结构及参数见表 1。

这类仪器的主要优点是可同时测量多条分析线及其相邻光谱背景,分析效率高;由于同时测量分析线和背景,可以抵消因光源和雾化进样系统产生的闪烁噪音;可以使用实时内标测量;没有移动部件,装置的重复性易保证,应当指出,同一类型仪器也有不同档次之分。

3.2 顺序-同时型 CCD-ICP 光谱仪

这类仪器是由顺序扫描检测分光装置与 CCD 检测器组成的 ICP 光谱仪,具体参数见表 2。该类仪器利用顺序扫描仪器的波长驱动装置,配合 CCD 检测器,可按顺序逐段摄取光谱。它兼有同时型和顺序扫描型两类仪器的优点。可同时测量分析线和光谱背景,能够实时扣除光谱背景,这个特点是一般扫描型仪器不具备的,故称这类仪器为顺序-同时型 ICP 光谱仪。如果采用平面光栅分光装置,该型仪器在全波段内分辨率接近均匀。亦即在可见光光区

^① “全谱直读 ICP 光谱仪”的名称欠准确,容易引起争论,有人认为顺序扫描 ICP 光谱仪也能得到全谱,也属于全谱直读型,但它们和同时型仪器之间结构和性能有显著差别,应分属于不同类型。为了避免引起误解和争执,应当按仪器结构和性能划分。本文中把 ICP 光谱仪中能同时获得主要光谱及其相邻背景的仪器称为同时型 ICP 光谱仪,用扫描单色器分时获得光谱及背景的称为顺序扫描 ICP 光谱仪,用多光通道及光电倍增管的光谱仪称为多道光电直读 ICP 光谱仪,或多道直读 ICP 光谱仪。把采用固态检测器与扫描分光系统组成的仪器称为分段扫描 ICP 光谱仪,或称顺序-同时型 ICP 光谱仪。

也有高的色散率。另一特点是可利用较高狭缝高度,有效利用光源能量,提高谱线强度。

表 1 同时型固态检测器 ICP 光谱仪结构及参数

Table 1 Components and parameters of simultaneous solid state detector ICP spectrometers

型号及生产商	分光系统类型	分光系统参数	检测器	高频发生器
iCAP6300 (赛默飞世尔)	中阶梯交叉色散分光器	焦距:F=381 mm 光栅刻线:52.91 g/mm 波长范围:166~847 nm 恒温:38 °C	检测器类型:RACID 像素:291.600 工作温度:-45 °C	自激型 频率:27.12 MHz 功率:750~1500 W
Optima7000 (Perkin Elmer)	中阶梯光栅交叉色散分光器	焦距:F=504 mm 光栅刻线:79 g/mm 波长范围:165~850 nm 恒温:38 °C	检测器类型:SCD,235 段 像素:6334 工作温度:-38 °C	自激型 频率:40.68 MHz 功率:700~1500 W
700 型 (AGILENT)	中阶梯光栅交叉色散分光器	焦距:F=400 mm 光栅刻线:97.48 g/mm 波长范围:175~785 nm 恒温:35 °C	检测器类型:CCD 像素:70000 ~ 1024 × 1024 工作温度:-35 °C	自激型 频率:40.68 MHz 功率:700~1700 W
Prodigy (LEEMAN LABS)	中阶梯光栅交叉色散分光器	焦距:F=800 mm 光栅刻线:52.13 g/mm 波长范围:165~1100 nm 恒温:38 °C	检测器类型:CID L- PADC TD 像素:1026×1026 自激型	频率:40.68 MHz 功率:700~2000 W
ICPe9000 (SHIMADZU)	真空中阶梯光栅交叉色散分光器	焦距:F=580 mm 光栅刻线:79 g/mm 波长范围:167~800 nm 控温:38 °C ± 0.1 °C 真空 ≤ 10 Pa	检测器类型:CCD 像素:1024×1024 工作温度:-15 °C	固态电路,晶体控制型 频率:27.12 MHz 功率:0.8~1.6 kw
ARCOS (SPECTRO)	Paschen-Runge 多色仪	焦距:F=750 mm 光栅刻线:3600 g/mm 波长范围:130~770 nm 恒温:15 °C	32 块线性阵列 3648 pixel/CCD	自激振荡器 频率:27.12 MHz 功率:750~1700 W
GENESIS (SPECTRO)	Paschen-Runge 分光器	焦距:F=750 mm 波长范围:175~770 nm 加 Li,Na,K 工作温度:15 °C	15 块线性阵列 CCD	自激振荡器 频率:27.12 MHz 功率:750~1700 W

表 2 顺序-同时型 CCD-ICP 光谱仪结构与参数

Table 2 Components and parameters of sequential-simultaneous CCD-ICP spectrometers

型号	分光系统	系统参数	检测器	高频电源
ACTIVA-M (HJY) 2008	双平面光栅	焦距:F=640 mm 双光栅刻线:4343 g/mm 和 2400 g/mm 波长范围:120~800 nm 光谱视窗(WAV)8 nm 及 16 nm	检测器类型:CCD 像素:2048×512 工作温度:-30 °C	固态自激电路 频率:40.68 MHz 功率:750~1550 W
ACTIVA-S (HJY)	双平面光栅	焦距:F=640 mm 双光栅刻线:4343 g/mm 和 2400 g/mm 波长范围:160~800 nm 光谱视窗(WAV)8 nm 及 16 nm	检测器类型:CCD 像素:2048×256 工作温度:-30 °C 167 nm 处窗宽 0.436 nm 800 nm 处窗宽 2.09 nm	固态自激电路 频率:40.68 MHz 功率:750~1550 W
OPTIMA-2000 (Perkin Elmer)	中阶梯光栅-棱镜分光系统	光栅刻线:79 g/mm 波长范围:160~900 nm 动态波长校正系统	二维背照射双阵列 CCD 像素:176×128 工作温度:-8 °C	固态自激式电路 功率 750~1500 W

3.3 顺序扫描 ICP 光谱仪

顺序扫描 ICP 光谱仪虽然早已商品化,但还在

不断改进提高,采用高刻线大面积光栅,长焦距,提高光学分辨率,并且长波波段有比中阶梯光栅交叉

色散系统等好的色散率,在一些分析领域已得到较好应用,其具体结构和参数见表 3。

表 3 顺序扫描 ICP 光谱仪结构与参数
Table 3 Components and parameters of sequential scan ICP spectrometers

型号	分光系统	光栅刻线(条/mm)	高频电源	生产商
ICPS-8100	双分光器平面光栅分光系统 焦距:F=1000 mm 波长范围:160~850 nm 分辨率:0.0045 nm	4960,4320,1800	高频电源 频率:27.12 MHz 功率:1.8 kW(MAX)	日本岛津
ICPS-7510	焦距:F=1000 mm 波长范围:160~850 nm	3600,1800	高频电源 频率:27.12 MHz 功率:1.8 kW(MAX)	日本岛津
ULTIMA2	焦距:F=1000 mm 波长范围:120~800 nm, 实际分辨率<0.005 nm	2400	固态自激型 频率:40.68 MHz 功率:600~1500 W	HORIBA-JY
Integra -XL	焦距:F=750 mm 波长范围:160~800 nm	1800 或 2400	自激型 频率:40.68 MHz 功率:600~1500 W	澳大利亚 GBC 公司
SPS8000	双分光系统 波长范围:175~800 nm	第一分光:凹面光栅,F=20 cm 第二分光:中阶梯光栅,F=30 cm	晶体控制 频率:40.68 MHz	北京科创海光公司
FWS-1000	焦距:F=1000 mm	3600/2400	自激型 频率:40 MHz 功率:800~1200 W	北京豪威量科技公司
Plasma1000	焦距:F=1000 mm	3600/2400	自激型 频率:40 MHz 功率:800~1200 W	北京纳克仪器公司
FWS-1000/ FWS-2000	焦距:F=1000 mm	3600/2400	自激型 频率:40 MHz 功率:800~1200 W	江苏天瑞公司
HKYT-2000	焦距:F=1000 mm	3600/2400	自激型 频率:40 MHz 功率:800~1200 W	北京华科易通公司
WIYII	焦距:F=1050 mm 波长范围:200~800 nm	3600/2400	它激型 频率:40.68 MHz 功率:800~1500 W	北京海光公司
DCS-iii	焦距:F=1000 mm 波长范围:190~520 nm	3600	自激型 频率:40.68 MHz 功率:600~1200 W	北京浩天晖科贸公司

4 ICP 光谱技术的进展

近年来,ICP 光谱仪器技术虽无重大技术变革,但还有许多改进,技术也有发展,设计更合理,分析性能有明显提高,使用更方便,稳定更好,工作效率也有提高。具体有下述方面。

4.1 固态检测器方面

在固态检测器原子发射光谱仪广泛应用的同时,有许多重要改进:CCD 背照射技术及基片减薄的应用,明显提高光电转换效率(量子效率),其有效应用波长范围,在真空紫外区(UVU)扩展到 125 nm^[9],在

近红外区扩展到 1100 nm。防溢出技术的成功应用是 ICP 光谱仪检测器的关键。为了解决溢出问题,除了应用分段、分区加溢出通道外,将 CRS(Clocked Recombination System)技术有效地应用到百万像素的 CCD 检测器上,紫外区的荧光涂层增敏的实验已经证明是有效的,并可长期使用而不会失效。线阵 CCD 在发射光谱仪上的应用,简化了控制及数据系统,降低造价,提高了 ICP 光谱技术的竞争能力。

4.2 分光系统改进

ICP 光源发射谱线宽度很窄,一般为 pm 级,为了避光谱线峰飘逸,并能测定光谱峰值强度,采用对

分光系统进行恒温,一般恒温至 35~38 °C,为了加热至恒定温度,需要较长时间,大大降低工作效率和仪器的有效利用率。Optima 2000 ICP 光谱仪首次采用氙线动态波长校正的技术,用氙灯发出的谱线在测量分析线的时候,对仪器波长进行同步校正,保证了波长的重复性,节省仪器开机预热时间。

4.3 形态分析的应用

重金属污染对生态和人们生活的影响日益显现,从粮食、食品、蔬菜、水果、饮用水、药材、空气、土壤到日用品及儿童玩具等均受到重金属污染的威胁,但同一元素的不同形态和价态的毒理作用不同,如六价铬有毒,而三价铬无毒。为了测定不同形态及不同价态的元素化合物,要用色层装置与 ICP 光谱仪联用,仪器原有的积分式数据装置改为瞬时测量,目前有些仪器具有时序分析 (TRA) 功能,可实现元素形态分析测试^[10-12]。

4.4 软件功能的扩展

ICP 光源中光谱干扰是影响分析质量的主要原因之一。在解决光谱干扰方面,软件功能也有多方面的改进和新技术。

4.4.1 智能化自动判别测量数据的合理性

用同一元素的多条分析线同时测定,有时几条分析线之间数据差别很大,ICPE 9000 ICP 光谱仪利用数据库存储的谱图及数据,能够判别测量数据是否有干扰,并自动剔除有干扰的数据。

4.4.2 多谱拟合扣除光谱干扰

Optima 型光谱仪,分析复杂基体样品时利用化学计量学和多元线性回归法,将分析线从干扰光谱中剥离出,消除光谱重叠造成的干扰。Vista-MPX 光谱仪的 FACT (Fast Automated Curve Fitting Technique) 软件具有类似功能,可以在分析谱线附近存在其它谱线干扰的情况下,自动拟合出一条背景基线,扣除它对分析谱线的干扰^[13-14]。

4.4.3 分析参数优化智能化

建立分析方法需要选择无干扰分析线及优化参数,这需要有一定技术基础及实际经验,并有相当工作量。ICPE 9000 的方法诊断助手软件可以根据数据库,自动选择正确波长;共存元素信息自动生成,快速定性分析等功能,这些功能使操作更便捷。

4.5 检出限改善

由于仪器组件有多项改进,主要是固态检测器在 UVU 区量子效率的提高,导致 ICP 光源的检出限逐渐降低,精密度和稳定性提高,检出限显著改进的是难激发元素的短波分析线如 As 193 nm, Pb

220 nm 及 P 177 nm 等谱线。可见光及近红外光区的谱线检出限也有显著改善,主要是易激发元素碱金属分析线。

4.6 扩展波长范围

在真空紫外区 (UVU) 扩展到 125 nm,近红外区扩展到 1100 nm。非金属元素的灵敏线多在真空紫外区 (UVU),可测定微量氯、溴、碘、碳、氧、氮、磷等(表 4)^[15-16],此区还有某些金属元素的光谱干扰少的灵敏分析线:在近红外区,可用 Cs 的灵敏线 Cs 894.347 nm 测定低浓度铯,铯发射谱线 (Cs 894.347 nm) 检出限得到比原灵敏谱线 (Cs 455 nm) 检出限低 600 倍的优异灵敏度性能。

表 4 真空紫外区非金属及金属元素灵敏线及检出限

Table 4 Wavelengths of prominent lines in vacuum ultraviolet spectral region for metals and nonmetals and detection limits $\mu\text{g/L}$

元素及分析线	检出限	元素及分析线	检出限	元素及分析线	检出限
氯 134.724	19.0	氮 149.263	—	铝 167.080	0.07
碳 145.907	—	溴 154.065	9.0	铋 153.317	9.4
氧 130.486	—	碘 140.045	1.5	锡 140.045	1.5
硼 136.236	1.2	硒 153.039	19.0	铅 168.215	1.8
硫 142.510	10.0	硅 153.345	2.8	汞 164.993	2.7
砷 164.659	12.0	磷 177.499	1.0	金 174.047	3.1

4.7 同时型中阶梯交叉色散固态检测器 ICP 光谱仪

同时型中阶梯交叉色散固态检测器 ICP 光谱仪能够利用二维指纹图谱进行快速定性分析,一次测定未知样品中所有元素,也即元素“指纹”谱图。此技术在 QC 及仲裁方面也有用途^[17]。

4.8 提高分析速度

通用蠕动泵连续进样法需经过进样平衡-积分-清洗过程,每个样品溶液约需 90 s,1 h 完成 30 个试样溶液分析,如采用负压抽吸和六通阀定量装置每次进 μL 量样品(类似与离子色谱仪进样),每个样品分析时间在 7 s 内,1 h 可完成 500 个试样分析。

4.9 雾化进样技术的发展

由于通用 Meinhad 气动雾化器的进样雾化效率太低,一般不超过 5%,而超声雾化器记忆效应大且购置费用高,不适于例行样品分析。研发出多种由各种材质制作的雾化器:同心毛细管雾化器 (CCN)、气流聚焦气动雾化器 (FFPN)、PFA 制作中的微量雾化器 (PFA)、高效雾化器 (HEN) 及 MM、AM、MiM 等^[17-21],这些溶液雾化器各有特点,分别在雾化效率,容许高盐量,耐腐蚀,低耗样量方面性

能优异。但至今尚无各项性能均佳的溶液雾化器,使用最多的还是 Meinhad 雾化器,巴宾顿类雾化器(高盐雾化器)及交叉雾化器,进样系统还是 ICP 光谱仪器的薄弱环节。

4.10 分析条件优化原则

通常分析条件优化原则是通过试验,选用无干扰且线背比高及检出限低的分析线,按照这一原则所找到的条件一般是低高频功率和较高的载气流量,使用表明这一条件检出限好,但基体效应较高,对于评价仪器检出限是理想的,但对复杂基体的样品分析是不合适的,Mermet 提出 ICP 光源稳健性(Robust)的概念,利用 Mg(II)/Mg(I)谱线强度比作为光源激发性能的标度,强度比大,表明光源的激发能力强,基体效应较低。Mg(II)/Mg(I)谱线强度比高的分析参数相应与较高功率及较低载气流量^[22]。

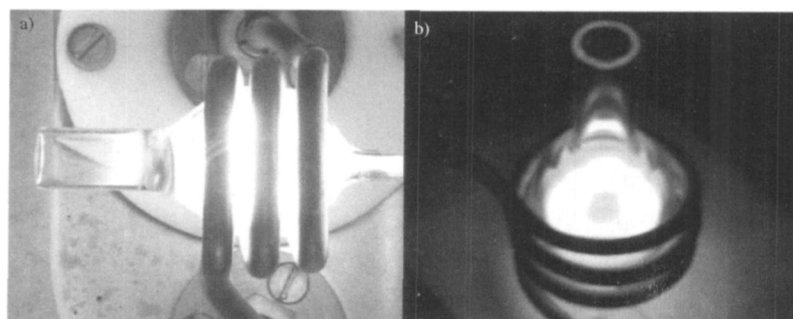
5 原子发射光谱分析光源的进展

自商品化推广使用以来,ICP 光谱仪器各关键组件有较大改进。分光系统由单色器到中阶梯光栅交叉色散多色仪,高频电源有真空电子管发展固体电路,光电转换由光电倍增管发展到固态检测器,进

样装置的改进虽不尽人意,但有越来越多的液体雾化器可供选用,唯一无显著改进的是等离子体炬管和光源,现在普遍使用的还是 50 年前定型的 Fassel 炬管。它最大问题是耗氩气量大,运行成本过高。多少年来研究者也想过多种方案进行改进,试验过水冷炬管^[23],低气流炬管,氮气等分子气体冷却技术^[24],但由于分析性能不能与氩 ICP 相比,无法推广应用。炬管及光源的技术还是有些改进方向的。

5.1 空气冷却 Ar-ICP 光源

Buscher 等人^[25]设计一种用空气冷却的球形炬管,炬管结构见图 1,炬管用透明石英,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,设计者命名静高灵敏度 ICP (static high-sensitivity ICP) 简称 SHIP 炬。在运行时用功率 1100 W,在 SPECTRO CIROS 光谱仪上得到的检出限和背景等效浓度(BEC 值)与通用 Fassel 炬相近。这是目前为止见到的检出限最好低氩耗量的非 Fassel ICP 光源。但显然 SHIP 炬欲商品化还有需要改进。



(a) 轴向观测;(b) 径向观测

(a) axial view; (b) radial view

图 1 SHIP 等离子体炬焰

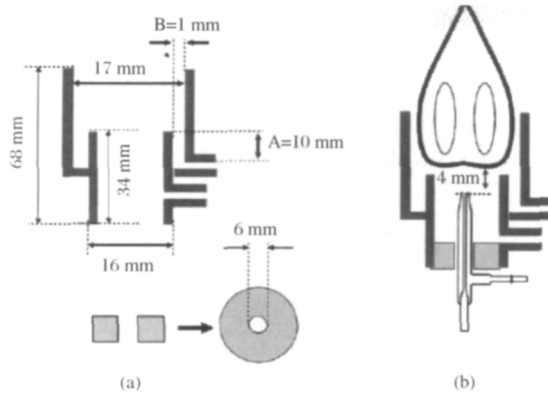
Figure 1. SHIP plasma torch flame.

5.2 炬内进样炬管

通用 ICP 炬管与雾化器是分开的,通过雾化室连接,当进样量较大时,雾室可起分离大雾滴及细化气溶胶的作用,但同时也加大进样系统的记忆效应,延长气溶胶流路,增加形态分析时色谱峰的横向扩散,降低进样系统的分辨能力。为了避免这些缺点,缩短炬管长度,将微量雾化器直接与炬管连接,组成炬内进样炬管^[26],普通炬管长度约为 100 mm 以上,改进后炬管缩短为 68 mm,其结构见图 2。

5.3 高功率微波等离子体光源

微波频率是指 1000 MHz 以上的电磁波,通常用 2450 MHz,上世纪中叶在 ICP 光源商业化生产前,微波等离子体作为发射光谱光源已经被光谱学家用来研究国内外商品仪器^[27-30],但在无机分析领域应用不多,当时主要用低功率,耗气量在 1 L/min 以下。用于检测金属元素灵敏性不如直流等离子体(DCP)光源和 ICP 光源。为了节省氩气,探讨取代 ICP 光源的可行性,用 2455 MHz 的微波发生器和



(a) 短炬管尺寸;(b) 微量雾化器与炬管的组件

(a) The dimensions of the torch tube with short length;

(b) An assembly of a micro-nebulizer and a short length torch.

图 2 短炬管结构示意图

Figure 2. Schematic diagram of the torch tube with shortlength.

Vista MPX ICP 光谱仪的分光仪,功率 1000 W,用氮气或空气作为工作气体,试验并比较了各种等离子体光源的检出限,数据见表 5,数据显示,高功率的微波等离子体光源虽能用分子气体(氮气),但检出限还较 ICP 光源高。

表 5 各类等离子体光源检出限的比较

Table 5 Comparison of the detection limits for various plasma optical sources $\mu\text{g/L}$

元素	高功率微波等离子体光源	微波等离子体炬 (MPT)	ICP 光源
Al	0.28	—	1.60
As	140.00	—	7.00
Ba	0.13	5.20	0.05
Cd	9.60	2.50	0.35
Co	5.90	—	0.70
Cr	0.77	2.40	0.90
Cu	1.30	3.30	1.60
Mn	4.20	—	0.20
Mo	2.00	4.10	0.90
Ni	2.40	11.00	1.20
Pb	5.00	16.90	2.60
Se	67.00	—	7.00
Sr	0.09	0.22	0.04
Zn	12.00	3.00	0.35

5.4 射频电容耦合等离子体光源

射频电源是频率在 10 到 100 MHz 的电源,ICP 光源是电感耦合传输射频能量的等离子体,通过射频电容耦合形成的等离子体称类似于微波等离子体,一般它也用 ICP 电源,频率 13.5、27.12 或 40.68 MHz,实验室研究也用过非标准的其它频率。近年引起仪器开发者的注意。它主要的特点是:(1)

可以用与 ICP 光谱仪现有电源频率及功率,分光系统也相同;(2)很容易形成稳定等离子体,在低功率也能稳定运行;(3)可以用各种气体,气体用量也可大幅度降低。它的弱点是等离子体温度和电子密度较 ICP 光源低,分解、电离、激发能力不如 ICP 光源,分析易激发元素检出限很好,但分析难激发元素就差些。这类光源的稳健性 ($\text{Mg II}/\text{Mg I}$) 比 ICP 光源低,增加功率可能改进分析性能。但可显著降低氦气用量是其最大特点。

6 结语

ICP 光谱仪技术经过近 20 年的快速发展,仪器和技术已近成熟,取得许多重要技术成果,并在不断地进行局部改进和革新。但总体而言,在现有技术条件下可以解决的重要问题基本已经解决,这并不说明 ICP 仪器和技术已经十分完善,不需要研究和改进,众所周知,有些久不克的技术难题,例如进样装置还基本使用 Meinhard,效率低下且承受可溶性固体量很低,光源氦气消耗量很大,光谱干扰限制了检出限和准确度的改善等。目前重要的是要新的有明显前景的重要技术思维;发射光谱技术的关键是激发光源,近期,LEEMAN LABS 推出直流电弧-中阶梯光栅-CID 光谱仪新产品,各分析仪器研发者也在积极研发其它类型等离子体光源,来代替高耗氦量的 ICP,如电容耦合等离子体光源。这些都是发射光谱领域的新趋势,如能顺利推广应用,将推动等离子体光谱技术进入发展的新阶段。

参考文献

- [1] 辛仁轩,著. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京:化学工业出版社,2005:11-46.
- [2] Scott R H, Fassel V A, Kniseley R N, et al. Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Analytical Spectrometry[J]. Anal. Chem., 1974, 46 (1): 75-80.
- [3] 辛仁轩. 顺序扫描等离子体光谱仪波长定位精度的实验研究[J]. 分析仪器, 1991(3): 12-15.
- [4] 李文冲, 铅浩雯, 黄颖晖, 等. PDA 光谱仪在 ICP-AES 中应用研究[J]. 光谱学与光谱分析, 1991, 11(6): 22-26.
- [5] Nimalasirz K, Solva D, Guevetmont, Direct powder introduction inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with a photodiode array spectrometer [J]. Spectrochimica Acta, 1991, 46B(11): 1499-1515.
- [6] Harnly J M, Fields R E. Solid-state array detectors for Analytical Spectrometry [J]. Applied Spectroscopy, 1997, 51(9): 334A-350A.

- [7] Pilon M J, Denton M B, Schleicher R G. Evaluation of a New Array Detector Atomic Emission Spectrometer for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 1990, 44(10): 1613-1620.
- [8] Barnard T W, Crockett M I, Ivaldi J C, et al. Solid-state Detector for ICP-OES[J]. *Anal. Chem.*, 2003, 65(4): 1231-1239.
- [9] Wieberneit N, Heitland P. Application of ICP-OES with a new Argon-filled CCD spectrometer Using lines in the Vacuum Ultraviolet Spectral Range[J]. *Applied Spectroscopy*, 2001, 55(5): 598-603.
- [10] Jitmanee K, Oshima M, Motomizu S. Speciation of arsenic(III) and arsenic(V) by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry coupled with preconcentration system[J]. *Talanta*, 2005, 66(3): 529-533.
- [11] Tomohiro Narukawa, Riley K W, David French H, et al. Speciation of chromium in Australian fly ash[J]. *Talanta*, 2007, 73(1): 178-184.
- [12] Amauri A, Meneg'ario, Smichowski P, et al. On-line preconcentration and speciation analysis of Cr(III) and Cr(VI) using baker's yeast cells immobilised on controlled pore glass[J]. *Analytica Chimica Acta*. 2005, 546(2): 244-250.
- [13] 卞群洲, 彭速标, 贺柏龄, 等. ICP-AES 直接测定氯化稀土和轻稀土中稀土元素[J]. *光谱学与光谱分析*, 2000, 20(3): 357-360.
- [14] 赵朝辉. ICP-AES 法测定锆钨混合物中的钆及多重谱线拟合法的应用[J]. *矿产综合利用*, 2007(4): 47-49.
- [15] Naozuka J, Mesquita A, Veiga S, et al. Determination of chlorine, bromine and iodine in milk samples by ICP-OES [J]. *Anal. At. Spectrom.*, 2003, 18(8): 917-921.
- [16] Wieberneit N, Heitland P. Applications of ICP-OES with a New Argon-Filled CCD Spectrometer Using Spectral Lines in the Vacuum Ultraviolet Spectral Range[J]. *Applied Spectroscopy*, 2001, 55(5): 598-603.
- [17] 李勇, 等. 离子体光谱法指纹图谱技术在测试多目标地球化学样品中的应用[J]. *黄金*, 2009, 30(8): 46-50.
- [18] Todol J L, Mermet J M b. Evaluation of a direct injection high-efficiency nebulizer (DIHEN) by comparison with a high-efficiency nebulizer (HEN) coupled to a cyclonic spray chamber as a liquid sample introduction system for ICP-AES[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, 16(5): 514-520.
- [19] Almagro B M, Alfonso, Hidalgo M, et al. Behaviour of a flow focusing pneumatic nebulizer with high total dissolved solids solution on radially- and axially-viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, 21(10): 1072-1075.
- [20] Acon B W, McLean J A, Montaser A. A Large Bore-Direct Injection High Efficiency Nebulizer for Inductively Coupled Plasma Spectrometry[J]. *Anal. Chem.*, 2000, 72(8): 1885-1893.
- [21] Almagro B, Gan A M, Canals A. Preliminary characterization and fundamental properties of aerosols generated by a flow focusing pneumatic nebulizer[J]. *Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19(11): 1340-1346.
- [22] Larrea M T, Zald B, Farinet J C, et al. Matrix effect of aluminium, calcium and magnesium in axially viewing inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry, J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, 23(1): 145-151.
- [23] Dudnikov S Y, Kartasheva M A, Moshkovich. Spectro-analytical characteristics of low-flow, water-cooled torch inductively coupled plasma[J]. *ICP Information Newletter*, 1995, 20(8): 573-578.
- [24] 李义久, 曾新平, 王玫, 等. 空气-氩气混合气冷却 ICP 中镁、铬、钨、钼四种元素的谱线强度和信背比的测定[J]. *光谱学与光谱分析*, 1998, 18(3): 343-346.
- [25] Klostermeier A, Engelhard C, Evers S, et al. New torch design for inductively coupled plasma optical emission spectrometer, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, 20(4): 308-314.
- [26] Todol J L, Mermet J M. Study of direct injection in ICP-AES using a commercially available micronebulizer associated with a reduced length torch[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19(11): 1347-1353.
- [27] Jankowski K. Evaluation of analytical performance of low-power MIP-AES with direct solution nebulization for environmental analysis [J]. *Anal. At. Spectrom.*, 1999, 14(9): 1419-1423.
- [28] 刘晓晶, 于爱民, 张寒琦, 等. 低功率微波等离子体炬光源基本性质的初步研究[J]. *高等学校化学学报*, 1993, 113(3): 307-310.
- [29] Broekaert J A C, Jakubowski N. New plasma discharges for atomic spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem.*, 2007, 388(8): 1561-1563.
- [30] Hammer M R. Amagnetically excited microwave plasma source for atomic emission spectroscopy with performance approaching that of the inductively coupled plasma[J]. *Spectrochimica acta(B)*, 2008, 63(4): 456-464.