

等离子体光谱光源技术的研究进展

辛仁轩

(清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要 光谱光源是光谱仪器和光谱技术的核心, 等离子体光源是原子发射光谱技术的活跃领域之一, 电感耦合等离子体(ICP)已成功地应用于原子发射光谱和无机质谱仪器。由于 ICP 光源采用氩气作为工作气体, 耗量较大, 降低氩气用量成为近些年来原子光谱技术研究和改进的重要目标。为此目的, 已研究过各种低耗氩 ICP 光源, 非氩气 ICP 光源, 微波等离子体光源, 射频电容耦合等离子体光源等。综述了近年这些等离子体发射光谱光源的结构, 分析性能及特点, 以及它们所用工作气体情况。并归纳总结出, 评价各种等离子体发射光谱光源应包括: 等离子体温度(激发温度, 气体温度), 电子密度, 工作气体种类及用量, 元素检出限, 光源的稳健性及经济方面等。

关键词 等离子体光源; ICP-AES; 高功率微波等离子体光源(MWP); 射频电容耦合等离子体(rf-CCP)

中图分类号: O657.31; TH744.11 **文献标志码**: A **文章编号**: 2095-1035(2019)01-0017-10

The Research Progress in Plasma Spectral Light Source Technology for Atomic Emission Spectroscopy

XIN Renxuan

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

Abstract The spectral light source is the center of spectral instrument and spectral technology, the plasma light source is one of the active fields of atomic emission spectroscopy technology, inductively coupled plasma(ICP) light source has been successfully applied to atomic emission spectrometry and inorganic mass spectrometry. Because use argon as working gas at Ar-ICP source and the argon consumption is larger, so reduce the dosage of argon become the important goals of research and improvement of the atomic spectrum technology in recent years. For this purpose, a variety of spectral light sources were studied, included the argon ICP source of various low argon ICP source, the microwave plasma source (MIP, MPT) and radio frequency (rf) capacitively coupled plasma source(CCP) etc. In this paper, the structures, properties and characteristics of these plasma emission light sources were reviewed. It is also to generalize and summarize that the evaluation of various plasma emission spectral light sources should include the plasma temperature (excitation temperature T_{exc} , gas temperature T_g), electron density, the type of working gas and amounts of gas, detection limits of elements, robustness of light sources and economical aspects etc.

Keywords plasma light source; ICP-AES; high power microwave plasma light source (MWP); Rf capacitor coupled plasma (rf-CCP)

收稿日期: 2018-09-04 修回日期: 2018-11-26

作者简介: 辛仁轩, 男, 教授, 主要从事仪器分析的教学和科学研究。E-mail: Xin@mail. tsinghua. edu. cn

本文引用格式: 辛仁轩. 等离子体光谱光源技术的研究进展[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(1): 17-26.

XIN Renxuan. The Research Progress in Plasma Spectral Light Source Technology for Atomic Emission Spectroscopy[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(1): 17-26.

前言

光谱光源是发射光谱仪器和技术的核心,它决定了光谱仪技术性能及结构。用于无机元素分析的等离子体发射光谱光源技术主要有:直流等离子体发射光谱,低功率微波光谱技术,高功率微波光谱技术,高功率微波等离子炬光谱技术,射频电容耦合等离子体光谱及射频电感耦合光谱技术等。其中有些已经有商品化,并在一定化学分析领域得到应用的,也有些属于正在研发过程尚有待商品化推广应用,等离子体光源正处于百花齐放及竞争发展的阶段。电感耦合等离子体(ICP)光源目前是应用较多的等离子体光源,高功率微波光谱光源及射频电容耦合等离子体光谱技术近些年成功商品化并得到应用。而高功率微波等离子炬(MPT)光谱技术是正在研发和推广道路上前进的技术之一。总体而言,各种等离子体光谱技术及其应用领域各有特点,在无机分析领域应用较早比较成熟的等离子体光源是直流等离子体(DCP)光源和 ICP 光谱技术,DCP 光源在与 ICP 光源市场竞争中已逐渐退出试样分析应用领域。ICP 光源技术虽然在不断改进和提高分析性能,但还存在某些明显不足。等离子体光谱光源的最明显不足是工作气体氩气耗量过大,以 Fassel 炬管为基础的 ICP 光源自 1974 年商品化以来,40 多年来未曾有根本改变,尽管曾经研究了多种降低氩气用量技术或非氩光谱技术^[1-2]。氩 ICP 光源的运行成本较高问题,在一定程度限制该技术的广泛应用,开展节省氩气用量及取代氩气的等离子体光谱技术成为原子光谱技术研究的重要目标,也为各种等离子体光源的研发提供目标和机遇。下面介绍近些年等离子体光源研发和改进取得的某些进展,这些技术在不同程度降低氩气用量,或者从根本上取代 Ar-ICP 光谱光源,研发出新型等离子体光谱光源^[3]。按照节省氩气用量的技术途径它们可分为三类,一种是用改进等离子体炬管结构来降低氩气用量;第二类是改变供电电源频率,即用微波电源;第三种是改变电能传输方式,即形成等离子体方式来生成稳定等离子体。

1 降低氩气用量

1.1 采用降低炬管结构因子

降低氩气用量的最简单途径是改变炬管结构因子。炬管结构因子用中间管外径与外管内径的比值表示,实际是表示外管和中间管间的缝隙大小,它影

响冷却气的流速,小的缝隙通过的气体流速快,可用较低流量维持等离子体炬焰稳定,而不烧融炬管外管。通常标准炬管的外管内径 18 mm,中间管外径 16 mm,两管间缝隙是 1 mm,结构因子是 0.89,为了节省氩气缝隙可降低到 0.5 mm,结构因子是 0.94,较大的结构因子或更低的缝隙将导致炬焰不够稳定,气流噪音大,并且易烧坏炬管,何志壮等^[4]实验表明结构因子 0.93 比较合理,此时外管与中间管缝隙是 0.64 mm。实验已经证明,炬管外径不变(20 mm),采用合理的结构因子,冷却气切向入口喷嘴,喇叭形中间管等综合措施,特别是冷却气切向进气,形成螺旋式上升气流很重要,用上述结构改进设计的炬管,冷却气氩气用量可降低至 6~7 L/min 测定常见元素 13 种,有 11 种元素的测定下限均与通用炬管相近,但这种大结构因子的省气炬管要求精心操作,容易烧坏炬管。近年研究者和光谱仪器制造厂家努力改进方向有两个,一是也不断改进仪器结构及性能降低氩气用量,另一方向试图用新型等离子体光源从根本上取代氩-ICP 光源。

1.2 螺旋气流炬管

Masaki Ohata, 等人^[5]2013 年发表了称为螺旋气流炬管的低气流 ICP 光源,该光源的主要特征是炬管冷却气切向进气,冷却气炬管内强力螺旋上升,炬管开口采用渐缩式,管口内径由 18 mm 收缩到 10 mm,图 1 为螺旋气流炬管与标准 Fassel 炬管的对比图。等离子体焰炬形状也有改变,尾焰缩短。当高频功率 1.5 kW 时用氩气流速 9 L/min,而在标准炬管 1.5 kW 功率冷气流速要用 16 L/min。分析性能与标准炬管一样。图 2 为 Masaki Ohata 炬管与标准炬管信背比(S/B)与波长的关系,图 2 显示,该低气流光源的 S/B 与标准 Fassel 相近,低波长分析线稍优于标准 ICP 光源,该光源保持通用 ICP 光源优良分析性能同时节省约 40% 氩气。研发者认

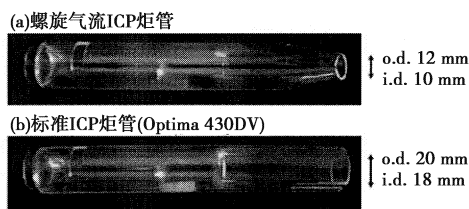


图 1 (a)螺旋气流炬管,(b)标准 ICP 炬管 (Optima 4300DV 光谱仪)

Figure 1 (a)Spiral flow ICP torch designed (b)standard ICP torch for Optima 4300DV ICP-OES.

为其主要特点是冷却气进气为螺旋气流,及收缩式

管口,该炬管已申请日本专利。目前各种商品炬管冷却气也多用切向进气。

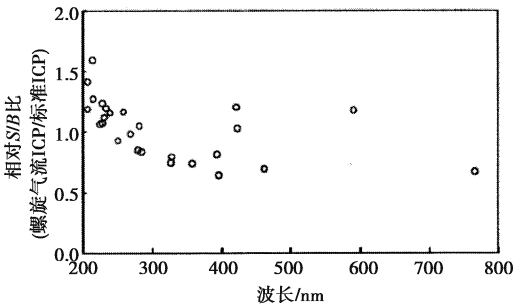


图 2 螺旋气流炬管与标准 ICP 炬管 S/B 比值
Figure 2 Relative S/B ratios of elements calculated by the S/B ratios for the spiral flow ICP divided by those for standard one.

2 空气外冷式 ICP-AES 光源

通用的 ICP 发射光源使用纯氩气作为工作气体,共有三股气流,中间管和外管之间的气流叫外管气流,俗称等离子体气,又称冷却气,用量多为 12~15 L/min,为了降低冷却气耗量,曾经实验过多种技术,如用分子气体氮气或空气,这些气体均可以形成稳定等离子体,但其分析性能却不如氩 ICP 光源^[6-7]。主要原因是外管气体(又称等离子体气)的功能不仅起冷却作用,而且是支持形成等离子体,没有外管气体无法形成稳定等离子体炬焰,因为分子气体和氩气物理化学性能的差异,所形成的等离子体分析性能也不同,用分子气体代替氩气的研究试验很多^[8],尽管也能形成稳定等离子体炬焰,但难于推广到实际分析领域。于是研究者就把工作气体的两个功能分开,把冷却功能置于石英炬管外侧,采用高流量空气吹扫石英炬管外管,使用较低流量氩气在管内形成等离子体,这样形成的等离子体是纯氩 ICP 炬焰。空气外冷式 ICP 光源也有几种类型,最初,Peter^[9]设计一个双流体炬管,外管直径 16 mm,进样中心管内径 0.48 mm,等离子体气流速 0.6~3.3 mL/min,雾化气流速 120 mL/min,高频功率 400 W,冷却气管垂直炬管外管吹扫高流量空气冷却炬管,流量 60 L/min。这种光源的检出限不如通用炬管 ICP 光源,开放式冷却气冷却效率很低,耗气量大,密封式气冷套冷却效率较高。下面介绍两种比较成功的外冷式节省氩气的 ICP 光源。

2.1 空气外冷式 Fassel 炬 ICP 光源

最初,Peter 设计开放式外冷炬管,冷却气管垂直于炬管外管吹扫高流量空气冷却炬管,流量

60 L/min。这种光源的分析性能不佳,开放式冷却气冷却效率很低,耗气量大。Hasan^[10]将通用 Fassel 炬管加冷却气套,如图 3 所示。炬管类似普通炬管机构,由三重石英管组成,外管有夹层,通冷却空气。外管直径 20 mm,气冷套的外径 24 mm,进样中心管孔 1.5 mm 光源。冷却用空气流量 20 L/min,这种封闭外冷式低气流 Ar-ICP 光源,外管氩气流量 7 L/min,载气流 0.9 L/min,高频功率 1.0 kW,取样锥取光,轴向观测。用 Optima3000 全谱直读光谱仪轴向观测测量。分析性能与通用光源性能相近,检出限见表 1,分析线检出限与标准 Fassel 炬管比较:总体看是相近的,200 nm 附近分析线标准 Fassel 炬管的检出限要好些,400 nm 分析线外冷炬管明显有优势。光源的稳健性(Robustness)及基体效应与标准炬管无差别。表 1 显示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,该光源等离子体气最低使用氩气流量是 6 L/min,约可节省 40%的氩气。

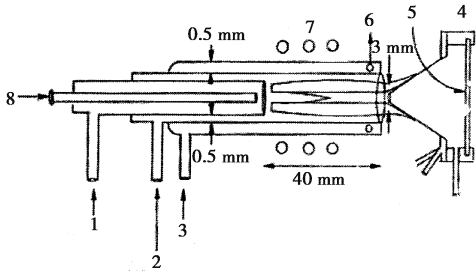


图 3 空气外冷低气流 Fassel 炬 ICP 光源
Figure 3 Schematic diagram of low flow and externally air cooled torch for inductively coupled plasma.

1—辅助气(Ar);2—外管气(Ar);3—空气;4—光谱仪取样锥;
5—石英窗;6—空气出口;7—感应圈;8—试液

表 1 空气外冷 ICP 光源的检出限
Table 1 Detection limits of externally air cooled torch for inductively coupled plasma

元素	分析线/nm	低气流检出限/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
V	309.311(II)	0.2
Zn	213.856(II)	0.8
Co	238.892(II)	1.1
Mn	257.610(II)	0.2
Ba	455.403(II)	0.02
Mg	279.553(II)	0.02
Ca	393.366(II)	0.009
Fe	259.940(II)	0.8
Ti	334.941(II)	0.1

2.2 空气外冷式球形炬管 Ar-ICP 光源

Andre 等人^[11]设计一种用空气冷却的球形炬管,外观见图 4^[12],炬管材料为透明石英,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。点火用氩辅助气流速 1 L/min,功率 1 400 W,工作时雾化气流速 0.4 L/min,辅助气流速 0.2 L/min,氩气总流量 0.6 L/min,载气流量 0.4 L/min,轴向观测,设计者命名为“静态高灵敏度 ICP 光源(Static High-Sensitivity ICP)”,简称 SHIP 炬。在分析样品运行时用功率 1 100 W,在全谱直读 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。

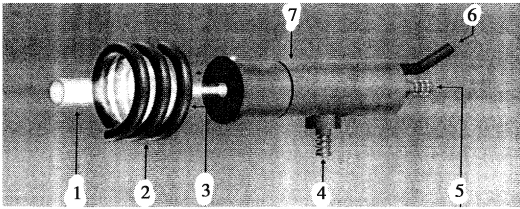


图 4 低气流球形 ICP 光源外形图

Figure 4 Schematic sketch of the demountable low-flow inductively coupled plasmaspherical torch.

1—石英炬管;2—负载感应圈,3—氧化铝管;4—辅助气流(Ar);
5—试样载气(Ar);6—冷却空气

对球形低气流等离子体的物理参数进行了实验测量显示^[13],分析通道的激发温度和转动温度分别是 5 400~6 000 K 及 3 100~4 000 K,电子温度高达 8 500~9 000 K,电离温度 6 250~7 750 K,在高频功率 1.1 kW 时电子密度范围 $5\times 10^{15}\sim 8\times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ 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 光源的检出限与通用 ICP 光源的比较列于表 2^[14]。Engelhard 用 Mg(II)280.270 nm/Mg(I)285.213 nm 强度比评价 SHIP 光源的稳健性,稳健性是衡量 ICP 光源抗非光谱基体效应的重要指标,实验显示在 1 100 W 高频功率条件下,载气流量 0.3 L/mL 时 Mg(II)/Mg(I)的比值可大 6.4,表明 SHIP 光源的稳健性较好。SHIP 光源的线性动态范围是多数元素分析线在 4~5 数量级。目前 SHIP 光源分析性能较好,还有几个需要改进的方面,一是长期运行功率只有 1 100 W,另一是最适宜的载气流量偏低(0.3~0.4 L/min),第三个问题是,炬管的冷却效果有待改善,石英管部分区域温度过高,石英管的寿命,还需考察,显然 SHIP 炬欲商品化需要改进。

表 2 SHIP 光源检出限与光谱背景

Table 2 Detection limits and background equivalent concentrations for low-flow and conventional ICP-OES

元素	分析线/ nm	SHIP 炬管检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	SHIP 炬管背景等效 浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	通用炬管检出 限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	通用炬管背景等效 浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Al(I)	167.078	0.55	5.0	0.02	0.7
Al(II)	396.152	0.51	25.8	0.10	17.4
As(I)	189.042	0.79	28.5	0.67	38.7
As(I)	193.042	1.3	39.9	0.61	47.5
Cd(II)	214.438	0.04	1.6	0.02	2.0
Cd(I)	228.802	0.07	3.8	0.03	2.6
Cr(II)	205.552	0.07	3.0	0.05	3.5
Cr(II)	206.149	0.10	3.9	0.07	4.7
Cr(II)	267.716	0.04	4.0	0.05	6.4
Co(II)	228.616	0.05	4.3	0.06	5.1
Cu(I)	324.754	0.13	3.3	0.06	4.6
Cu(I)	327.396	0.39	9.6	0.12	8.8
Fe(II)	238.204	0.06	3.0	0.07	4.7
Fe(II)	259.94	0.05	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	0.006	0.3
Mg(I)	285.213	0.07	2.6	0.03	1.9
Mn(II)	257.611	0.009	0.7	0.003	0.5
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	0.004	0.2	0.004	0.2
Zn(II)	202.548	0.04	2.7	0.03	2.1
Zn(II)	206.191	0.06	4.4	0.05	3.5
Zn(II)	213.856	0.07	3.2	0.03	1.8

SHIP 光源已用于多种实际样品的测定,如测定标准参考物质 CRM075C 及 CRM(黑麦草)的 Co, Cr, Mn, Zn 等微量元素;微波消解后食品测定(鱼类、蜂蜜)样品中微量元素(K、Na、Mg、Ca)及痕量元素(Co、Cu、Mn、Cd、Pb、Zn、Fe、Ni)^[15], SHIP 光源用于氟化钬中稀土元素测定^[16],测定参数为:高频功率 1 100 W,试样载气流量 0.4 L/min,辅助气流量 0.3 L/min,总氩气用量 0.7 L/min,冷却空气 40 m/s,试液进样量 0.27 mL/min。

3 高功率微波等离子体光源

用分子气体(氮气、空气)代替氩气作为工作气体曾经是很有吸引力的途径,但是大量实验及理论分析表明,分子气体 ICP 光源的分析性能并不理想,因而转向微波激发等离子体光源,微波电源的频率 2 450 MHz,高的电源频率更易形成等离子体。高频电源生成等离子体炬焰有两种方式,一种是通过电感耦合生成等离子体(Microwave Induced Plasma,简称 MIP),一类叫电容耦合微波等离子体(Capacitively Coupled Microwave Plasma,简称 CMP),是通过电容耦合形成等离子体炬焰,两种方式都能形成稳定等离子体光源焰炬,但许多试验表明^[17-18],低功率的微波等离子体光源的分析性能用于常见多元素分析并没有竞争力,于是近些年已经转向研发高功率微波等离子体光源。

3.1 高功率氮微波等离子体炬焰(N₂-MIP)

用于高功率微波等离子体光源的微波腔体是 Okamoto 微波腔,它所组成的微波等离子体光源如图 5^[21]所示,它是由微波电源、波导管、Okmako 微波腔、双气流石英炬管及供气系统构成^[19],微波源频率是 2.45 GHz,正向功率多为 1~1.3 kW,等离子体气用 13 L/min 高纯氮气,载气 1.0 L/min。所形成的等离子体与 ICP 光源类似,是环形等离子体,中心通道进样。测定了 17 种元素的 38 条不同的原子线和离子线,低激发电位的原子线有较好的检出限。在微波功率 1 000 W 时^[20],用 Boltzmann 图测定激发温度, $T_{exc}=5\,500\text{ K}$,气体温度为 5 000 K,电子密度 $n_e=3\times10^{13}\text{ cm}^{-3}$ 。用该系统也可用空气作工作气体,并对比了空气-MIP 及 N₂-MIP 的分析性能,显然空气-MIP 有助于消除有机试样分析时氰带光谱的影响。MASKI OHATA^[21]测定了在微波功率 1.3 kW 时 N₂-MIP 光源的温度空间分布并与 Ar-ICP 光源的物理参数进行比较,数据列于表 3,钙离子线与原子线强度比的较大差异表达了

对谱线激发能力的差异,Ar-ICP 的激发能力高于 N₂-MIP。MASKI OHATA 的结论认为高功率氮气 MIP 的激发温度比氩 ICP 光源低 1 500 K。从光源中各种粒子的温度来看,氮气-MIP 光源是一种接近热力学平衡的等离子体,而 Ar-ICP 光源基本是非热力学平衡等离子体,N₂-MIP 的分解试样和原子化的能力并不比 Ar-ICP 低,甚至可能还稍高些,但 N₂-MIP 激发能力要逊于 Ar-ICP。

表 3 N₂-MIP 与 Ar-ICP 的物理参数

Table3 Physical parameters for N₂-MIP and Ar-ICP

等离子体参数	N ₂ -MIP*	Ar-ICP**
激发温度(T_{exc})/K	5 000~5 500	5 000~7 000
气体温度(T_{rot})/K	3 500~4 500	3 000~5 000
CaII:CaI(线强度比)	50	180
电子密度 n_e/cm^{-3}	5×10^{13}	1×10^{15}

注:* MASKI OHATA 的数据,** 文献数据

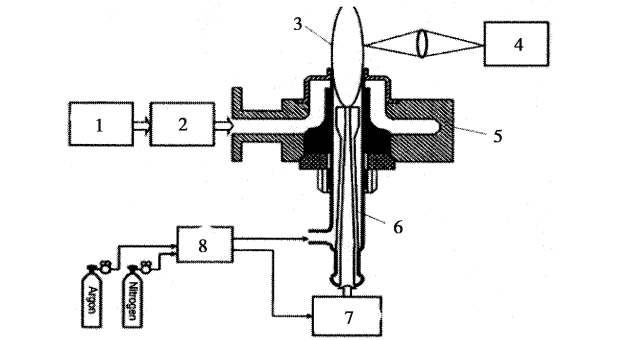


图 5 高功率 Okamoto 腔 N₂-MIP 光源

Figure 5 Schematic diagram of the high-powered Okamoto Microwave cavity N₂-MIP system.

1—微波发生器;2—波导管;3—等离子体炬焰;4—光谱仪;
5—Okamoto 微波腔;6—石英炬管;7—进样系统;8—供气系统

高功率 Okamoto 腔微波等离子体光源也可用其它工作气体,He-MIP 光源有更高的激发能力,可以激发难激发的非金属元素谱线,氮气更贵,难于推广应用。空气-MIP 的发射光谱背景更复杂,但测定有机类试样可降低氰带及碳分子谱带。

3.2 高功率磁激发微波等离子体光源

2008 年 瓦里安仪器公司在澳大利亚工厂的工程师 Hammer 研发出一种新的微波等离子体激发光源^[22],称为“磁激发微波等离子体光源(Magnetically Excited Microwave Plasma Source)”,属于微波感生等离子体(Microwave-Induced Plasma, MIP)光源,用 2 450 MHz 1 000 W 微波功率,氮气作为工作气体,与 ICP 光源类似,形成环形等离子体,中心通道进样,其检出限和分析性能接近 ICP 光谱光源的水平,等离子体炬焰类似于 ICP 炬焰。

在 Hammer 设计的基础上,安捷伦科技公司 2011 年推出世界第一台商品高功率磁场激发微波等离子体发射光谱仪,型号为 MP-4100、MP4200,用于金属及非金属元素的成分分析,从此,商品等离子体光谱仪家族增加一个新成员,高功率磁激发微波等离子体光谱仪用氮气作工作气体,降低运行费用。MP4200 产生的微波等离子体是一种接近局部热力学平衡的等离子体,用玻尔兹曼斜率法测定的 Cr(I)、Fe(I)、Ti(I)、Ti(II) 线激发温度分别为 5 100、5 095、5 150、5 375 K,雾化气流量 0.5、0.6、0.7 L/min 条件下电子密度分别是 2.7×10^{13} 、 2.01×10^{13} 、 $1.63 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$,该系列微波光谱仪的检出限见表 4。磁激发微波等离子体光谱技术已用于葡萄酒,食品,皮革和皮毛,米粉,地质等类样品^[23-28]。

表 4 高功率磁激发微波等离子体光源检出限

Table 4 Detection limits for magnetically excited microwave plasma source with high-powered

元素	分析/ nm	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	元素	分析线/ nm	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
Ag	328.068	0.3	Mo	379.825	0.8
Al	396.152	0.4	Na	588.995	0.1
As	193.695	57	Ni	352.454	1.1
Au	267.595	2.1	P	213.618	66
B	249.772	1.1	Pb	405.781	2.5
Ba	493.408	0.04	Pd	340.458	1.64
Ca	393.366	0.04	Pt	265.945	6.1
Cd	228.802	1.4	S	180.669	2700
Co	340.511	3.3	Se	196.021	77
Cr	425.433	0.3	Si	251.611	2.8
Cu	324.764	0.5	Sn	303.412	4.4
Fe	371.993	1.7	Ti	334.941	2.1
K	769.897	0.6	Tl	535.046	0.75
Li	670.784	0.007	U	409.013	4.2
Mg	285.213	0.1	V	309.311	2.9
Mn	403.076	0.2	Zn	213.857	3.1

3.3 高功率微波等离子体炬

1985 年金钦汉等^[29]设计了一种与上述两种微波等离子体光源完全不同微波光谱光源,命名为微波等离子体炬(Microwave Plasma Torch, MPT)属于 CMP 类型的等离子体,已有低功率商品 MPT 光谱仪,低功率 MPT 光源对液体试样的承受能力有限。2013 年,科技部公示“国家重大科学仪器设备开发专项 2013 年国家重大科学仪器设备开发项目:千瓦级微波等离子体炬光谱仪(MPT)的开发和应用^[30-31],低功率 MPT 光源的物理参数已有报道,但尚未见到高功率光源物理参数的具体数据。MPT 光源的原理图见图 6,它是由三管同轴结构组成,外

管为黄铜,中管用导电性更好的紫铜,内管用紫铜或石英管。图 7 为高功率氦-MPT 及氩-MPT 光源^[32-33]。优化的分析参数如下:微波输出功率 650~800 W,维持气流量(Ar)1~1.5 L/min 载气流量(Ar)0.18~0.38 L/min,护套气(氧气)1.9 L/min,进样量 0.1~0.9 mL/min。表 5 为高功率 MPT 光源在扫描型光谱仪的检出限。

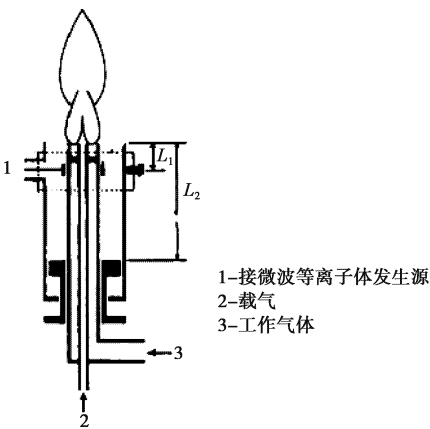
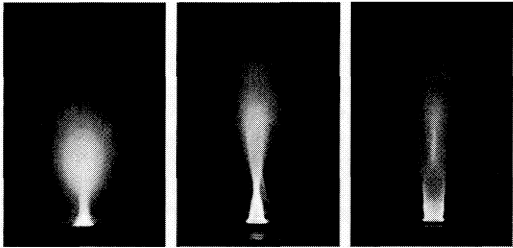


图 6 MPT 光源原理图

Figure 6 Schematic diagram of MPTS microwave light source.



(a) He-MPT; (b) Ar-MPT; (c) 进 waters 样时 Ar-MPT

图 7 千瓦级 MPT 光源

Figure 7 kW microwave plasma torch light source.

表 5 高功率 MPT 光源检出限与 ICP 光源的对比

Table 5 Comparison of detection limit between high power MPT light source and ICP light source

MPT 光源		ICP 光源	
元素及分 析线/nm	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	元素及分 析线/nm	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
Ag(I) 328.068	3.7	Ag(I) 328.068	1
Al(I) 396.152	8.7	Al(I) 308.215	3
Pd(I) 363.47	8.9	Pd(I) 340.458	3
Be(I) 234.861	1.1	Be(I) 234.861	0.1
Ca(II) 393.366	0.34	Ca(II) 315.887	0.02
Cr(I) 425.435	6.5	Cr(II) 267.716	2
Cu(I) 327.396	4.1	Cu(I) 224.7	0.4
Li(I) 670.784	0.2	Li(I) 610.362	0.3
Na(I) 588.995	0.8	Na(I) 588.995	3
Pb(I) 405.783	61	Pb(II) 220.353	10
Ga(I) 417.206	2.8	Ga(I) 287.424	4
In(I) 410.176	13.6	In(II) 239.606	9

从高功率 Ar-MPT 光源的分析性能及表 5 的数据来看,显示出以下基本信息:

1)高功率 MPT 光源与低功率 MPT 比较,显著提高了对液体试样的承受能力,可以直接雾化水液试样,而不必采用去溶剂装置进样,实现提高微波功率的重要目标。

2)MPT 光源提高微波功率而不必须显著增加工作气体氩气耗量,1020-MPT 型低功率微波等离子体光谱仪耗气量不超过 2 L/min,两者相近。氩气耗量远低于标准 ICP 光源的最低氩气耗量。

3)高功率 MPT 在炬管顶端形成,而非在炬管内形成,微波功率产生的热量直接散发于大气中,炬管处于低温区,不会烧损炬管。通用 ICP 和 MIP 光源炬管本身处在高温区,对炬管材料要求耐高温,并且也须大量气体冷却。MPT 光源炬焰浮在炬管以上,不影响炬管,降低了对炬管材料的要求。

4)表 5 所列 12 种元素分析线除 Ca 393.366 nm 是离子谱线外,其余均为波长较长的原子谱线,在等离子体光谱分析中称为“软线”,软线的激发能较低,显示该光源属于“软性光源”,其激发能力尚不理想,从分析性能考虑,高功率 MPT 光源的改进应设法提高光源的 Rebastnees,有助于测定较难激发的元素,并降低基体效应的影响。

4 射频电容耦合等离子体光源

4.1 低功率射频耦合等离子体光源

射频电容耦合等离子体(Radiofrequency Capacitively Coupled Plasma, RF-CCP 或 CCP)是用射频电源通过电容耦合到工作气体而形成的电感耦合等离子体,射频电源的频率与 ICP 光源相同,用 13.7、27.12 或 40.68 MHz 电源。RF-CCP 与 ICP 不同,不是利用电磁感应加热产生电流加热工作气体形成等离子体,是用高频电场电离工作气体形成等离子体,连接射频电源的电极置于炬管外,电极可用环形或平板形,环形电极可用单环电极(SRT-rf-CCP),双环电极(DRT-rf-CCP),平板形电极可以与炬管平行或垂直(平板套在炬管上)。射频功率 5~1 000 W 均可形成稳定等离子体。

与 ICP 光源不同,在很低的射频功率即可生成稳定等离子体,当然低功率只能生成微型等离子体。Frentiu 等^[34]用 13.56 MHz,20 W 电源,200 mL/min 的氩气生成 Ar-CCP 测定水中汞。Novosad 报告^[35],在 140 W,13.56 MHz 的射频功率,用双环状电极形

成的稳定电容耦合等离子体(见图 8),在载气及等离子体气流量 0.3 及 4 L/min 条件下形成稳定等离子体,测定 Ca、Cu、Mg、Zn、Li、Na 等元素。Rahman 等^[36]用并联版电容耦合等离子体(Parallel Plate Capacitively Coupled Plasma PP-CCP),200 W,等离子体气 10 L/min。Simon 等^[37]用 275 W,27.12 MHz 射频电源及 0.4 L/min 氩气的射频 CCP 分析高温超导材料中成分。

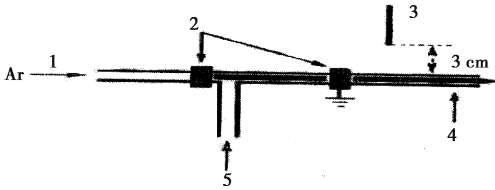


图 8 低功率射频 CCP 光源
Figure 8 Low power rf CCP light source.

1—等离子体气;2—金属环状电极;3—观测光缆;
4—石英管;5—试样气溶胶

图 9 是一种中功率的环形电极射频电容耦合等离子体光源^[38],射频功率 275 W,氩气流量 0.4 L/min,在大气环境下工作,雾化液体进样,单环电极及双环电极的 5 种元素的检出限见表 6。

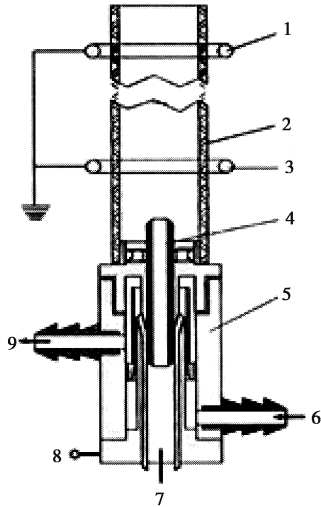


图 9 中功率射频电容耦合等离子体光源
Figure 9 Medium power rf CCP light source.

1—上环状电极;2—石英炬管;3—下环形电极;4—钨管电极;
5—铜基座;6—冷却水入口;7—氩气+试液气溶胶;
8—高频电源;9—冷却水出口

4.2 高功率射频耦合等离子体光源

表 6 检出限数据表明 275 W 的射频功率的 CCP 光源用双环电极有稍好检出限,但因射频功率较低,对于较难激发的元素检测能力还显不足,无法

获得与标准 ICP 光源相近的检出限。在图 9 的 CCP 光源中,由于射频功率较低,石英炬管较粗,等离子体呈泪滴状,试液气溶胶从等离子体外围流过,不能进入高温区,试样气溶胶未能充分原子化及激发,影响谱线强度,增加功率和改进炬管结构将能改进分析性能。

表 6 中功率射频 CCP 光源检出限

Table 6 Detection limit of medium power rf CCP light source

元素	分析线 波/nm	激发电 位/eV	SRT 检出限/ (ng · mL ⁻¹)	DRT 检出限/ (ng · mL ⁻¹)
Ca(I)	422. 673	2. 93	9	3
Sr(I)	460. 733	2. 69	16	5
Cu(I)	324. 754	3. 82	25	14
Pb(I)	405. 781	4. 38	110	80
Bi(I)	472. 252	4. 04	870	470

图 10 是一种专利的商品高功率射频电容耦合等离子体光源。通称为平板等离子体,射频电源频率 40. 68 MHz,功率 1 000 W,平板等离子体技术的氦气消耗只有螺旋负载线圈系统的一半,即可形成同样强度、同样耐高盐基体的等离子体,这种光源是近年等离子体发射光谱光源技术又一重要发展。

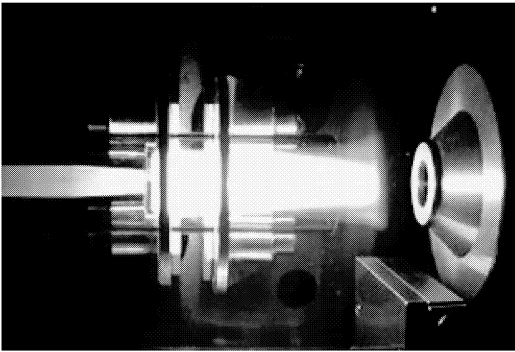


图 10 平板等离子体光源

Figure 10 Parallel plate plasma source.

同 Ar-ICP 光源相比,射频电容耦合等离子体光源在低功率低氦气流量就能形成稳定等离子体,这是明显优点,但要具有较强原子化及激发能力和较好检出限还需要较高射频功率和一定的氦气流量,但其氦气用量低于标准 Fassel 炬管,在能够节省些氦气用量。第二,从表 7 可见,千瓦级平板等离子体光源的检出限与通用 ICP 光源基本相同,第三,千瓦级平板等离子体光源显示出较强的激发和电离能力,非金属元素(硫、磷、硅)有较好检出限,表 7 所选用的分析线多为该元素的较短波长分析线,表明光源有良好的激发能力。

表 7 平板等离子体光源检出限(氦气 10 L/min)

Table 7 Detection limits of parallel plate plasma source

分析 线/nm	检出限/ (μg · mL ⁻¹)	分析 线/nm	检出限/ (μg · mL ⁻¹)
Al394. 401	0. 005 5	Mo202. 031	0. 001 9
Ca317. 933	0. 044 9	Ni231. 604	0. 002 2
Co228. 616	0. 001 5	P178. 221	0. 017 0
Cr206. 158	0. 003 4	Si181. 975	0. 003 6
Cu224. 700	0. 001 9	Si251. 611	0. 028 6
Fe239. 562	0. 017 9	Ti334. 940	0. 000 8
K766. 490	0. 167 1	V290. 880	0. 001 5
Mg279. 077	0. 036 7	Zn206. 200	0. 001 2
Mn257. 610	0. 001 0		

5 结语

综前所述,为了降低氦气用量所研发成功或接近实用的几项等离子体光源技术可以分成三类,第一类是在标准或通用 Fassel 光源的基础上对等离子体炬管进行改进,可以降低氦气用量,空气外冷 Fassel 光源及 Masaki Ohata 等人的螺旋气流炬管就是采用这一技术途径;第二类是用更高频率的激发源(微波源)用氮气或惰性气体作工作气体的高功率 MIP 及 MPT 光源,前者已经成功商品化 NP-4200,后者 2013 年已被科技部列为“国家重大科学仪器设备开发专项”;第三类属于改变能量的传输方式,由 ICP 光源的电感耦合改为电容耦合方式,平板等离子体是成功的一种,它们采用与通用 ICP 相同的高频电源频率。这三种技术途径均可达到节省工作气体氦气的目的,但在某些性能还有差别,其差别并不能在通常技术指标表现出来,各种光源的开发者均有自己的技术专利和特点。对于评价光谱仪性能已有一套通用程序,评价等离子体光源与评价等离子体光谱仪器有所不同,而不需考虑分光系统的分辨能力等与光源无直接关系的技术指标,相反,光谱光源是光谱仪器的核心,它的性能决定了仪器性能,它应有表征自己的技术参数,这些参数要能代表等离子体光源对试样原子化和激发能力;对基体效应影响的承受能力;对各类常见元素均有较好的分析能力,以及光源可操作性及经济性。综合评价光谱光源是,应考虑以下参数:1)等离子体温度,对于非热力学平衡等离子体来讲,有电子温度 T_e ,激发温度 T_{exc} ,电离温度 T_{ion} ,气体温度 T_g (重粒子温度),主要是 T_{exc} 和 T_g ,温度高低影响试样原子化及激发发光;2)电子密度对激发和抗干扰有影响;3)稳健性(Rebustnees);4)工作气体的种类和用量;5)检出限;6)运行费用。

参考文献

- [1]辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 3版. 北京:化学工业出版社, 2018.
- [2]辛仁轩. 电感耦合等离子体光谱仪器技术进步与现状[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2011, 1(4): 1-8.
- [3]JANKOWSKI K, RESZKEB E. Recent developments in instrumentation of microwave plasma sources for optical emission and mass spectrometry [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, 28(9): 1196-1212.
- [4]何志壮, 曹文革. 低气流等离子炬管设计及其分析性能[J]. 分析化学(*Chinese Journal of Analytical Chemistry*), 1982, 10(2): 113-115.
- [5]MASAKI O, SATORU K, ISAO S. Development of a spiral flow ICP torch as a new low-gas-flow torch for axially viewing ICP optical emission spectrometry [J]. *Chem. Lett.*, 2013, 42(2): 347-349.
- [6]EDLUND M, VISSER H, HEITLAND P. Analysis of biodiesel by argon-oxygen mixed-gas inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. *Anal. At. Spectrom.*, 2002, 17(2): 232-235.
- [7]李义久, 刘亚菲, 曾新平, 等. 空气冷却 ICP-AES 测定硅锗锡铅磷砷铋的检出限[J]. 理化检验-化学分册(*Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*), 1998, 34(10): 440-444.
- [8]朱世盛, 俞璐. 小功率空气冷却 ICP-AES 研究[J]. 复旦学报(*Journal of Fudan University (Natural Science)*), 1990, 29(1): 58-63.
- [9]PETERA, RIPSON M, LIESBET H, et al. Inductively coupled argon plasma atomic emission spectrometry with an externally cooled torch [J]. *Analytical Chem.* 1984, 56(13): 2329-2335.
- [10]HASAN T, PRAPHAIRAKSIT N, HOUKR S. Low flow, externally air cooled torch for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with axial viewing [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, 56(5): 409-418.
- [11]ENGELHARD C, GAMEZ G, BUSCHER W, et al. Plasma diagnostic on a low-flow plasma for inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2008, 63(6): 619-629.
- [12]ENGELHARD C, ANDY SCHEFFER A, MAUET, et al. Application of infrared thermography for online monitoring of wall conventional and low-flow gas consumption [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2007, 62(7): 1161-1168.
- [13]KLOSTERMEIER A, ENGELHARD C, EVERS S, et al. New torch design for inductively coupled plasma optical emission spectrometry with minimised gas consumption [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, 20(3): 308-314.
- [14]ENGELHARD C, SCHEFFER A, NOWAK S, et al. Trace element determination using static high-sensitivity inductively coupled plasma optical emission spectrometry (SHIP-OES) [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 583(2): 319-325.
- [15]NOWAK S, GESELL M S N, HOLTKAMP M, et al. Low gas flow inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the analysis of food sample after microwave digestion [J]. *Talanta*, 2014, 110(3): 575-578.
- [16]ENGELHARD C, VIELHABER T, SCHEFFER T. Analysis of doped luminescent lanthanide fluoride nanoparticles by low gas flow inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, 23(4): 407-411.
- [17]辛仁轩. 微波等离子体光谱技术的发展(一)[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2012, 2(4): 1-9.
- [18]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(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2013, 3(1): 1-10.
- [19]ZHANG Z E, WAGATSUMA K. Comparison of the analytical performance of high-powered, microwave-induced air plasma and nitrogen plasma atomic emission spectrometry [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, 17(6): 699-703.
- [20]KENICHI O, HIROFUMI Y, YOSHITAKA S, et al. Excitation temperature in high-power nitrogen microwave-induced plasma at atmospheric pressure [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, 51(10): 1496-1499.
- [21]MASAKI O, NAOKI F. Spatial characterization of emission intensities and temperatures of a high power nitrogen microwave-induced plasma [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1997, 12(3): 341-347.
- [22]HAMMER R. A magnetically excited microwave plasma source for atomic emission spectroscopy with performance approaching that of the inductively coupled plasma [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2008, 63(6): 456-464.
- [23]郭鹏然, 潘佳钊, 雷永乾, 等. 微波等离子体原子发射光谱新技术同时测定环境水样中多种元素[J]. 分析化学(*Chinese Journal of Analytical Chemistry*), 2015, 43(5): 748-751.
- [24]于趁, 姚春毅, 马育松, 等. 微波等离子体-原子发射光谱仪(MP-AES)测定葡萄酒中10种金属元素方法[J]. 食品科技(*Food Science and Technology*), 2016, 41(3):

306-309.

- [25] 韩枫, 孟卓然, 刘轶群, 等. 微波等离子体发射光谱法同时测定食品中 13 种元素[J]. 卫生研究 (*Journal of Hygiene Research*), 2016, 45(1): 76-79.
- [26] ZHAO Yang, LI Zenghe, ASHDOWN Ross, et al, Determination of heavy metals in leather fur by microwave plasma-atomic emission spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta (B)*, 2015, 112(8): 6-8.
- [27] TERRANCEH, PHIL L. 微波等离子体光谱法测定地质样品中的常量和微量元素[J]. 中国无机分析化学 (*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2015, 5(1): 41-44.
- [28] CAUDURO John. 微波等离子体原子发射光谱法测定米粉中的常量、微量和痕量元素[J]. 中国无机分析化学 (*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2014, 4(3): 82-84.
- [29] 宁婉华, 李丽华, 张金生, 等. 微波等离子体炬的应用级研究进展[J]. 应用化工 (*Applied Chemical Industry*), 2017, 46(1): 184-187.
- [30] 金伟, 于丙文, 朱旦, 等. 一种原子光谱分析用新激发光源——千瓦级微波等离子体炬 (kW-MPT) [J]. 高等学校化学学报 (*Chemical Journal of Chinese Universities*), 2015, 36(11): 2157-2159.
- [31] 胡燕新, 王凯, 赵倩媛. 一种 MPT 光谱仪智能控制器的设计 [J]. 控制工程 (*Control Engineering*), 2016, 23(增刊): 23-25.
- [32] 于丙文. 微波等离子炬 (MPT) 技术基础理论研究及千瓦级 MPT 光谱仪的研制[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- [33] 朱旦. 千瓦级微波等离子体炬 (MPT) 原子发射光谱分析用激发光源的研制[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- [34] FRENTIU T, MIHALTAN A I, DARVAS E. A novel analytical system with a capacitively coupled plasma microtorch and a gold filament microcollector for the determination of total Hg in water by cold vapour atomic emission spectrometry [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, 27(12): 1753-1760.
- [35] NOVOSAD L, HRDLICKA A, SLAVICEK P, et al. Plasma pencil as an excitation source for atomic emission spectrometry [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, 27(3): 305-309.
- [36] RAHMAN M M, BLADES M W. Ionization of Mg and Cd in an atmospheric pressure parallel plate capacitively coupled plasma [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, 15(10): 1313-1319.
- [37] SIMON A, FRENTIU T, DAN S A et al. Investigation of a medium power radio frequency capacitively coupled plasma and its application to high-temperature superconductor analysis via atomic emission spectrometry [J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, 20(9): 957 - 965.
- [38] FRENTIU T, PONTA M, SORIN D A, et al. Investigation of medium power radiofrequency capacitively coupled plasmas and their application to atomic emission spectrometry for the determination of aluminium in water samples [J]. *Microchim. Acta*, 2004, 147(1): 93-103.