

ICP-AES仪器装置的新进展^①

王小如 杨芃原 袁东星 黄本立^②
厦门大学化学系, 厦门, 361005

摘要 本综述回顾了近年来ICP-AES仪器装置的新进展, 介绍了电荷转移成像器件和中阶梯光栅光谱仪联用、傅里叶变换光谱的应用、样品处理和进样装置的研制及ICP-AES仪器智能化等方面的近期成就。

近年来 ICP-AES 的仪器装置有不少进展。有些比较成熟, 如超声波雾化器^[1,2]和自激射频发生器^[3,4]的“复兴”以及射频发生器向更高频率转移(如由 27.12 转向 40.68MHz)^[2-5]等, 已在不同程度上为人们所接受并已商品化。一些虽已有个别商品仪器, 但还处于发展和改进阶段, 或仍处于实验阶段, 例如中阶梯光栅、电荷转移成像器件和傅里叶变换等技术的应用。各种联用技术如 ICP-AES 与 FIA, ETV, HPLC 及 EAC 等联用^[6-9]也正方兴未艾。ICP-AES 仪器智能化的研究也刚刚起步。本文将就这些方面的发展作一简单介绍。

一、中阶梯光栅光谱仪

中阶梯光栅光谱仪比较适合于各种成像检测器的应用, 而光谱成像仪器又代表了 ICP-AES 仪器发展的一个方向, 有必要先介绍一下中阶梯光栅光谱仪的发展。

中阶梯光栅由美国麻省理工学院教授 Harrison 在 1949 年提出^[10,11], 1970 年美国 Spectra Metrics 公司首先推出一台商品中阶梯光谱仪——Spectra Span^[12-15]。这类仪器几经改进几经易主, 目前由 ARL 产销。近年来典型的应用是采用三电极倒 Y 型的 DCP 为光源的光谱仪^[1,6], 但配用 ICP 的也可供应。

Leeman-Labs 公司^[17]为了避免在改变波长时微动光栅和棱镜所要求的高机械精

度, 以及要降低杂散光, 推出了一种所有光学部件都是固定的中阶梯光谱仪——Plasma-Spec, 又称 ICP/Echelle (图 1)。其特点是在焦面上的出射狭缝板上, 预开有数以千计の出射孔(6)。在进行多元同时测定时, 在出射孔板上放一元素档板(未示出),

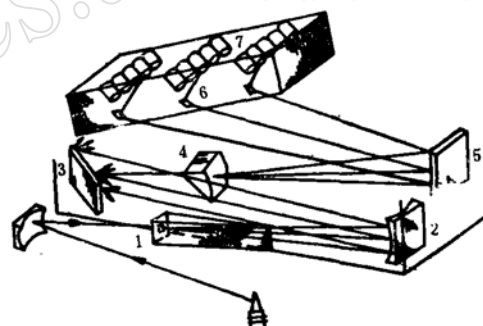


图 1 Plasma-Spec 光学示意图
1—入射孔 2—准直镜 3—中阶梯光栅 4—棱镜/透镜 5—平面镜 6—出射孔反射镜组 7—光电倍增管阵列

档板上的孔多达让 45 条谱线同时通过。通过汞灯自动对准装置和计算机程序来保证各出射孔对准相应的谱。

PRA 公司^[18-20]还推出了一种以线性光敏二极管阵列(PDA)为检测器的中阶梯光谱仪。为了在只有 25mm 长的 PDA 上实现高分辨率和宽波长范围的要求, 仪器由三个部份组成: 一个预选谱线用的预色散多色仪, 一个将预选过的预色散光束复合的系统和一

① 本文为“原子光谱分析学术报告会的”特邀报告, 1989, 12, 广州。

② 通讯联系人。

个中阶梯光谱仪。示意图见图2,重要部件是在光栅G1焦平面上的可以迅速调换的槽孔板(Mask)。预设的各个宽约 $100\mu\text{m}$ 的槽孔将所需的分析线连同与它们相邻的 $0.3\sim 0.5\text{nm}$ 一小段光谱预选出来(对不同分析任务要用不同的槽孔板)。

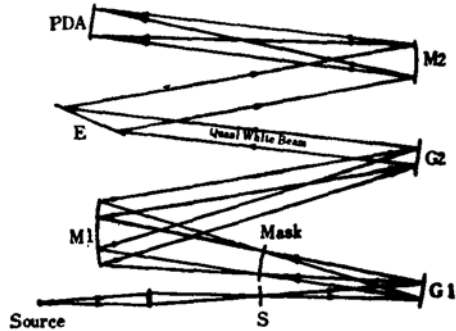


图2 Plasmararray光学示意图

Source-ICP光源 S—入射狭缝 G1—预色散凹面光栅 Mask—预选槽孔挡板 M1—准直镜 G2—复合平面光栅 Quasi-White Beam—复合光束 E—中阶梯光栅 M2—成像物镜 PDA—光敏二极管阵列

在接近PDA前面有一柱面透镜(未示出),将谱线长度压缩到 2.5mm ,与PDA宽度匹配。由于该仪器不用交叉色散,在PDA焦面上测到的是许多谱级混合在一起的光谱,各谱线也不按波长排列,只能按PDA的二极管号码来标识。但是这些光谱只含预色散多色仪槽孔板所预选的若干段光谱,所以光谱大大简化,再加上中阶梯光栅的高分辨率,谱线干扰的可能性大大减小^[20]。

二、中阶梯光栅-固体成像器件光谱仪

此类仪器早期曾应用摄象管或析象管等器件,但效果均不理想。最近,Denton的研究小组^[21-24]致力于研究电荷转移固体成像器件,结果是非常令人鼓舞的。

电荷转移器件分为两大类:电荷耦合器件(CCD)和电荷注入器件(CID),两者各有特色。图3是电荷转移器件的示意图。由图可知由于光致电离而产生的离子受到绝缘层外加电压的吸引,被累积在负电极下,而

电子却被排斥到P型导电区。CCD器件以测累积电荷为主,而CID器件以测泄放电子流为主。

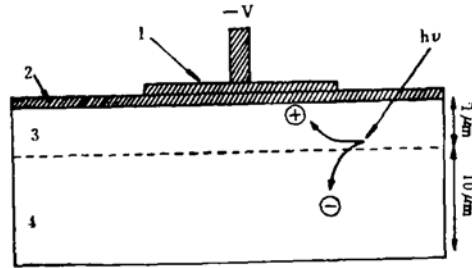


图3 电荷转移元件工作原理

1—负电极 2— SiO_2 绝缘层 3—N型Si
4—P型Si

图4给出了CCD和CID器件的温度特性曲线。当器件冷却到足够低的温度时,如 -90°C ,暗电流才有每秒一个电子。而该类器件的光量子效率极高接近于1,因此理论上的信噪比极高^[21]。如图5所示,从图中可

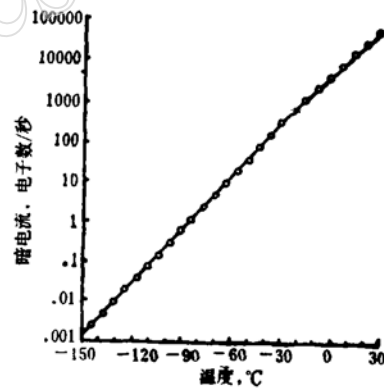


图4 CCD暗电流与温度的关系

知,CCD的信噪比与理论的极限值接近,CID的虽略差一些,但仍比PDA的要好得多。遗憾的是,CCD在大信号时会发生严重的象散现象,因此在光谱应用上不如CID可靠^[25]。

Denton等人^[24]设计的中阶梯光栅——CCD(CID)光谱仪的光路图可见图6。从图6可知光学设计与普通的中阶梯光栅光谱仪雷同,主要的改进是在出射光路上加了一套

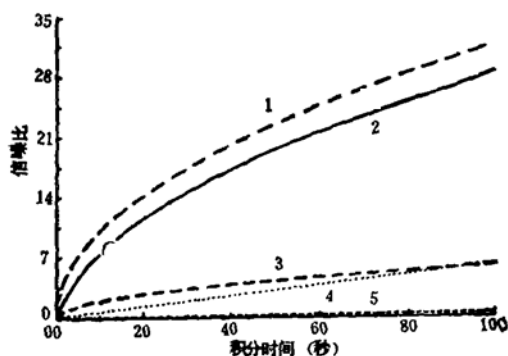


图5 各种光电器件信噪比与积分时间的关系

1—理想器件 2—CCD 3—光电倍增管
4—CID 5—PDA

Cassegrain成像系统,可使面积较大的焦面经成像系统缩小到与CID或CCD检出器的有效面积相匹配。

Denton比较了CID和CCD作为光谱检出器的性能^[25],认为从目前的生产工艺来看,CID的象散现象要小的多,比较适合于光谱分析的需要。目前,一块CID器件中最大的像素单元数是 1035×1320 ,因此足以记录 10^5 条以上的谱线。正由于这样,Denton研究小组化了很大的精力研究如何从如此宏大的谱线信息中找出与分析有关的部份并加以处理。

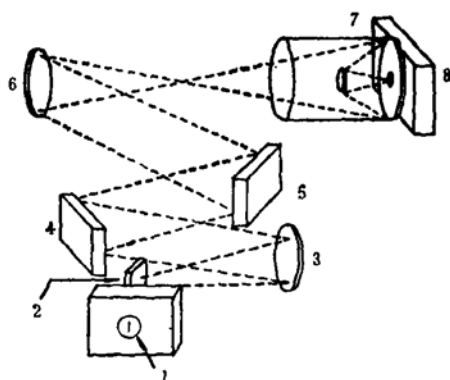


图6 中阶梯光栅-CID光谱仪光路示意图

1—入射狭缝 2—折射镜 3—准光镜 4—高级次中阶梯光栅 5—交叉色散光栅 6—聚光镜
7—成像望远镜 8—CID检出器

文献^[24]给出了用CID拍摄的铁元素在直流等离子体放电中的发射光谱。直流等离子体本身的背景发射已经从信号中扣除,因此在谱图上看不到背景发射的痕迹。铁的强大发射线和弱发射线的强度差别高达几个数量级,给摄谱造成了困难。但从其谱图来看,强信号只使亮度饱和,而未发现象散现象;弱信号也在谱图上清晰可辨,表明了CID检出器在光谱化学应用方面的优异性能。

三、傅里叶变换原子发射光谱仪

虽然此类仪器的研制费用和商品仪器价格昂贵,但傅里叶变换光谱仪的谱线分辨率是无以伦比的。因此,该仪器可以解决一些其他发射光谱仪不能解决的问题,如稀土谱线的分辨问题,谱线的超精细结构,光谱物理化学参数的测定。从我国的基础研究着想,少数院校和科研单位应当研制和购买傅里叶变换原子发射光谱仪。

傅里叶变换光谱仪的光路图见图7^[26]。由于波长范围在可见和紫外区域,光谱仪中活动臂的机械加工精度相当高,以保证活动反射镜的绝对平行移动和线性移动。光谱仪用He-Ne激光监视移动镜以保证波长的准确性。由英国Chelsea仪器公司生产的FT-500型傅里叶变换紫外可见光谱仪的分辨能力为1米光栅色散光谱仪的20倍,在200nm处分辨能力达 3.3×10^6 ,从175nm扫描到900nm只需400秒^[27]。该仪器的价格约为20万英镑。

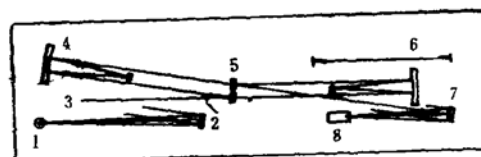


图7 FT-AES光路示意图

1—入射孔阑 2—准光镜 3—折射镜(未画出)
4—固定猫眼反射镜 5—分束器 6—移动猫眼反射镜 7—聚光镜 8—检出器

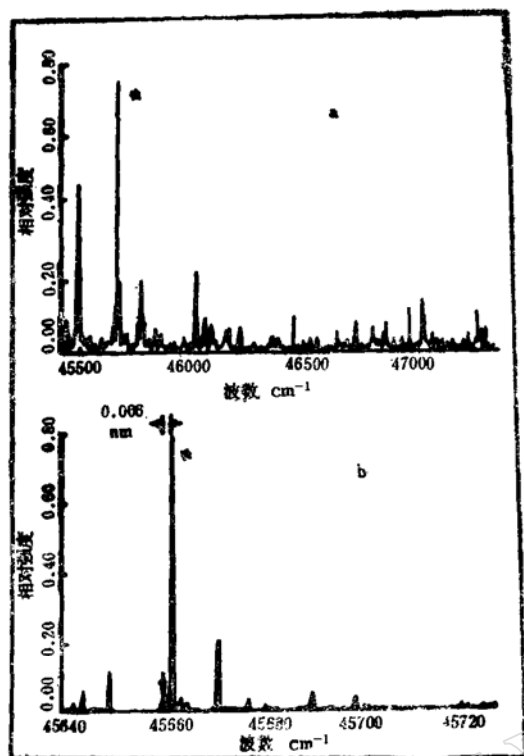


图8 FT-AES测定Mo的波谱图

*表示Mo 219.008nm线,箭头表示Mo 219.014nm线
a图,普通单色仪扫描结果,b图,FT-AES扫描结果。

ICP与傅里叶变换光谱仪的联机方面ICP-FT的研究工作已由Horlick^[28-30]研究小组和Faires研究小组^[31-33]及Thorne研究小组^[34,35]作了许多出色的报道。图8给出了一个谱线分辨的实例。图a为用普通单色仪记录的Mo谱(Mo线219.008nm附近)。在219.008nm左右各有一条干扰线,而Mo 219.014nm线被淹没在干扰线中。图b是用FT扫描的结果,Mo 219.014nm线可以清楚地被识别出来。ICP-FT为元素在等离子体中的跃迁行为提供了强有力的基础研究工具。

虽然如此,科学家经过研究之后,并不主张将ICP-FT作为常规分析工具。除了价格上的原因之外,主要是仪器的灵敏度比不上现在流行的ICP-AES仪器。

四、专家化ICP-AES发射光谱仪

与其他分子光谱、波谱及质谱的仪器比较,ICP-AES仪器至今尚未建立起专家系统或智能识别^[36]。主要的原因是分析家对ICP光源的物理化学性质尚不清楚,对元素的激发过程仍存在很大的分歧意见。其次是原子光谱要远比波谱、质谱和核磁共振谱复杂,一些基本的光谱物理化学参数至今尚不清楚。正因为如此,国际上对上述两方面的研究是相当活跃的。由于近来研究方面有了长足的进展,现在已有迹象表明美国的一些公司和大学正在建立ICP-AES的专家系统。根据1992年国际等离子体光谱化学会议的预告,ICP-AES的专家系统被列为前沿研究中第一个重要方向^[37]。

首先,专家系统的硬件基础是计算机的发展。最早的机器配有16位PDP-11/03、PDP-11/23型,容量价格比低;8位80系列型,速度低;以后又引入16位IBM系列PC/XT或PC/AT,最近又引入了32位IBM-486机,容量价格比高,速度也快。近来16位或32位Macintosh机也被引入ICP-AES体系。IBM的PS/2机也开始见诸于新型号的ICP-AES仪器上。这些计算机应用的特点是内存容量大(可高达16MB),硬盘储量从40—200MB,速度快(主频可达40MHz),接口多(包括AD、DA、TTL、通讯、时控等)。比如在主频20MHz的计算机上运用一次4096位矩阵的快速傅里叶变换,只需1s左右,这就给实现专家系统提供了硬件速度上的可能性。

其次,计算机软件发展也是专家系统开发的基础之一。比如目前ICP-AES仪器都采用窗口软件控制。操作人员只是按鼠标,删除了繁琐的人机对话。窗口软件另一优点是可将不同语言编写的程序连接在一起,数据在每一种软件中处理并自由地被另一种软件调用。

当然,对ICP-AES专家系统来说,另一

重要的基础是对 ICP-AES 过程的理论模型的计算。这包括三方面的工作: 模拟 ICP 放电; 模拟分析物在 ICP 中的蒸发、原子化、离子化和电子跃迁过程; 模拟光谱发射的过程。这三方面的模拟现在已有了惊人的进展^[38-41]。特别是在消除谱线相互干扰上, 模拟工作的成就已经成功地运用在常规分析中。

最后一方面的基础工作是信息库的建立, 国内外在这方面都做了大量的工作^[42, 43]。信息库的内容包括与 ICP-AES 分析技术有关的物理、化学、光谱、及应用分析方面的知识。信息的容量从理论上讲是无限的, 用户还可以随时加入信息和删除错误的信息。

虽然目前还没有一个厂家推出专家化的 ICP-AES 仪器, 但是根据预计, 此类仪器将在 3—5 年内见于仪器市场。

五、ICP-AES 仪和样品引入装置联用

目前, 样品引入装置大有成为 ICP-AES 仪器一种配件的趋势。首先是流动注射 (FIA) 与 ICP-AES 的联用^[44], 流动注射仪可以实现样品的稀释、标准加入、混合、在线富集和分离以及内标加入等等样品预处理和引入技术^[45]。图 9 给出了用 FIA 实现在线溶剂萃取的一个实例^[46]。运用微电脑控制的 FIA, 可以对萃取过程中的各项参数进行有效的控制, 比如两相流速之比, 萃取时间等。

氢化物发生器也可以与 ICP-AES 联用^[47], 包括用 FIA 装置产生的氢化物发生体系^[45]。众所周知, 采用氢化物发生的办法, 可以使氢化物组成元素在 ICP-AES 中的灵敏度提高近 2 个数量级。常用的气液分离器除玻璃质以外, 还有多孔式聚四氟乙烯管 (PTFE 管) 及膜 (PTFE 膜)^[49, 50]。

各种固体雾化器和 ICP-AES 的联用也引人注目。在一种商品直接雾化器装置

中^[51], 样品直接作为直流电弧的电极, 并快速移动阴极, 即可在一确定的面积内均匀取样, 然后将样品蒸气用一载气流送入 ICP。据报道^[52]用此法进行合金中金属元素分析时, 动态范围大、基体效应小。另一值得注意的动向是激光气化固体样品^[53], 商品化的仪器在不久也可问世。采用激光的好处是样品不局限于无机固体样品, 其他像生物样品也可直接用以分析。金属样品固体进样的另一种可能性是采用 FIA-电解的方法^[54], 在线技术将样品直接溶解为液体, 优越性是不言而喻的。

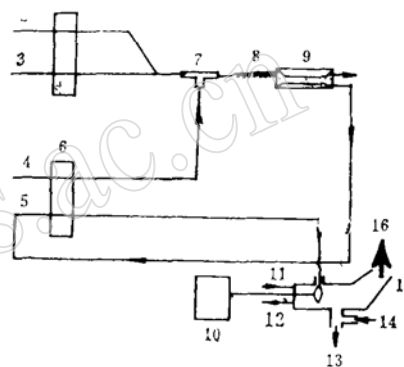


图 9 FIA-溶剂萃取-ICP-AES 装置图

1—FIA 2—样品 3—缓冲液 4—有机萃取液
5—萃取液 6—蠕动泵 7—混合器 8—萃取线圈
9—水相有机相分离器 10—发生器
11, 12—进出水 13—废水 14—氩气
15—超声雾化器 16—ICP-AES

电热石墨炉、石墨杯固体进样也已经和 ICP-AES 联机^[55]。值得注意的是石墨杯电极直接插入法^[56, 57], 方法是将待测样品置于石墨杯电极中, 待干燥灰化后将石墨杯电极直接插入到等离子体中心, 以代替原来作为气溶胶样品引入的中心管道。这一操作可以由计算机控制的升降台来完成^[58-61], 该装置的商品化也可在近年内见到。

六、单道 ICP-AES 仪器的发展

多道仪器价格昂贵, 等离子体操作条件不可能使各个测定元素均处于最佳状态, 因

此开发单道ICP-AES仪器已成为一种趋势。

单通道仪器的一个显著特点是扫描速度极快,并可任选灵敏线。计算机程序一般都包括自动背景扣除,快速辨认谱线干扰及进行校正^[62]。在工艺上有采用全息光栅的,仪器向小型化、高自动化发展。

几乎主要的ICP-AES仪器厂家均推出了单道扫描仪器。如岛津的ICPS-1000 II型,PE公司的Plasma-40, Baird公司的Plasmatest System, Jarrel Ash的Atomscan-25, 和JY公司的JY-38等仪器。单道仪器在完成分析任务方面并不亚于多道仪器,因此在国内很受欢迎。

单道扫描的另一潜在优点是仪器参数的最优化。在扫描间隙中,计算机对诸如样品提升量、等离子体功率、气流量等条件为下一个测定元素进行最优化设置,充分发挥单道仪器每次解决一个元素谱线的测定问题,这一方面的工作还有待于进一步的研究。

致谢 本综述的文献调研和撰写工作受到国家自然科学基金委员会、国家人事部博士后基金委员会和国家教委青年教师基金委员会的资助。

主 要 文 献

[1] D. Nygaard, Paper Presented at III BCEIA, Oct. 1989, Beijing.

[2] D. Demers, Baird Seminar at II BCEIA, Oct. 1987.

[3] A. Le Marchand and J. M. Obadia, Paper T21 at 1988 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, San Diego, CA, USA, Jan. 3-9, 1988.

[4] K. J. Fredeen, P. H. Gagne and P. J. Morrisroe, Paper B 7.6, XXV CSI, Toronto, Canada, June 1987.

[5] B. Cappelle, J. M. Mermet, and J. Robin, Appl. Spectrosc. 36, 102, 1982.

[6] M. E. Tatro, Spectroscopy 2(10), 18, 1987.

[7] J. Fish, H. Matusiewicz, T. Malinski, Spectroscopy 3(6), 21, 1988.

[8] Z. Fang(方肇伦), "Analytical Methods and Techniques," Chap. 4, in "Flow Injection Atomic Spectroscopy," J. L. Burguera, Ed., Marcel Dekker, New York, 1989.

[9] International Symposium on Detection in HPLC and FIA, Sept. 20-22, 1989, Córdoba, Spain; Plasma Spectrochemical Abstracts, ICP Inform. Newsl. 15(7), 381, 1989.

[10] G. R. Harrison, J. Opt. Soc. Am. 39, 522, 1949.

[11] G. R. Harrison, J. E. Archer, Jean Camus, ibid., 42, 706, 1952.

[12] W. G. Elliot, Am. Lab. 2(3), 67, 1970.

[13] G. J. Matz, ibid., 5(3), 75, 1973.

[14] P. N. Keliher, C. C. Wohlers, Anal. Chem. 48, 333A, 1976.

[15] Applied Research Laboratories, "ARL SpectraSpan V" brochure, 1987.

[16] J. Reednick, Am. Lab. 1979, March Issue.

[17] Leeman Labs, "ICP/ECHILLE-PLASMA-SPEC from Leeman Labs" brochure, 1986.

[18] G. M. Levy, A. Quaglia, R. Lazure, Paper 749, Pittsburgh Conf., New Orleans, 1985.

[19] V. Karanassios, G. Horlick, Appl. Spectrosc. 40, 813, 1986.

[20] PRA International, "PLASMARRAY—The Next Generation of ICP Instrumentation," Brochure.

[21] G. R. Sims, M. B. Denton, in "Multichannel Image Detectors" Y. Talmi, Ed., Am. Chem. Soc. Symposium Series 236, p. 117, 1983.

[22] J. V. Sweedler, R. B. Bilhorn, P. M. Epperson, G. R. Sims, M. B. Denton, Anal. Chem. 64(4), 282A, 1988.

[23] P. M. Epperson, J. V. Sweedler, R. B. Bilhorn, G. R. Sims, M. B. Denton, ibid., 64(5), 327A, 1988.

[24] R. B. Bilhorn, P. M. Epperson, J. V. Sweedler, M. B. Denton, Appl. Spectrosc. 41, 1125, 1987.

[25] J. V. Sweedler, R. D. Jakian, R. S. Pomeroy and M. B. Denton, Spectrochim. Acta, 44B, 683, 1989.

- [26] R. D. Snook, LAB, Practice October, 60, 1988.
- [27] Chelsea Instruments Ltd, "FT500 Vacuum Ultra Violet Fourier Transform Spectrometer", brochure, 1988.
- [28] S. Marra, G. Horlick, Appl. Spectrosc., 40, 804, 1986.
- [29] E. A. Stubble, G. Horlick, Appl. Spectrosc., 39, 805, 1985.
- [30] E. A. Stubble, G. Horlick, Appl. Spectrosc., 39, 811, 1985.
- [31] L. M. Fairs, Anal. Chem., 58, 1023A, 1986.
- [32] L. M. Fairs, ICP Inform. Newsl., 12, 64, 1986.
- [33] L. M. Fairs, B. A. Palmer, et al., Spectrochim. Acta, 39B, 819, 1984.
- [34] A. Thorne, Anal. Proc., 22, 63, 1985.
- [35] A. Thorne, et al., Unpublished Data.
- [36] K. J. Fredeen, M. L. Salit, D. A. Yates, Paper T16, 1988 Winter Conf. in Plasma Spectrochem. Anal., San Diego, 1988.
- [37] R. M. Barnes, ICP Inform. Newsletters, 15, 1, 1990.
- [38] M. Huang, P. Y. YANG, D. S. Hanseiman, C. A. Monnig and G. M. Hieftje, Spectrochim. Acta, 45B, 511, 1990.
- [39] Pengyuan Yang and R. M. Barnes, Spectrochim. Acta, 44B, 1081, 1989.
- [40] M. W. Blades, B. L. Caughlin, Z. H. Walker and L. L. Burton, Prog. Anal. Spectrosc., 10, 59, 1987.
- [41] P. W. J. M. Boumans, Z. Z. He, J. J. A. M. Varkking, J. A. Tieboog and F. J. M. J. Maessen, Spectrochim. Acta, 44B, 33, 1989.
- [42] 张惠湘, 赵新那, 《光谱学与光谱分析》, 9, 72, 1989.
- [43] Tech. Service LAB, ICP Inform. Newsletters, 15, 705, 1990.
- [44] S. Ollsen, L. C. R. Pessenda, J. Ruzicka, E. H. Hancu, Analyst, 108, 905, 1983.
- [45] 王小如, 杨芃原, 袁东星, 黄本立, 《国家教委分析化学前沿和教育研讨会会议录》, 148页, 北京, 1990.
- [46] X. R. Wang, R. M. Barnes, Fenxi Huaxue Shiyansi, 1989, in Press Presented at 25 CSI, June, 1987, Toronto, Canada.
- [47] M. Thompson, B. Pahlavanpour, et al., Analyst, 103, 568, 1978, and Analyst, 103, 705, 1978.
- [48] X. R. Wang, R. M. Barnes, Spectrochim. Acta, 42B(1/2), 139, 1987.
- [49] X. R. Wang, R. M. Barnes, J. Anal. Atom. Spectrom., 3, 1091, 1988.
- [50] R. M. Barnes, X. R. Wang, J. Anal. Atom. Spectrom., 3, 1083, 1988.
- [51] R. L. Dahlquist, ICP Inform. Newsl., 1, 148, 1975.
- [52] A. M. Gunn, D. L. Millard, G. F. Kirkbright, Analyst, 103, 1066, 1978.
- [53] W. E. Pettit, G. Horlick, Spectrochim. Acta, 41B, 999, 1986.
- [54] D. X. Yuan, P. Y. Yang, X. R. Wang and B. L. Huang, Anal. Chim. Acta, Submitted, 1990.
- [55] G. E. M. Hall, J. C. Pelchat, et al., J. Anal. Atom. Spectrom., 3, 791, 1989.
- [56] E. D. Salin, G. Horlick, Anal. Chem., 51, 2284, 1979.
- [57] D. Sommer, K. Ohls, Fresenius Z. Anal. Chem., 304, 97, 1980.
- [58] G. F. Kirkbright, Z. Lixing, Analyst 107, 617, 1982.
- [59] G. F. Kirkbright, S. J. Walton, Analyst, 107, 276, 1982.
- [60] Z. Lixing, G. F. Kirkbright, et al., Appl. Spectrosc., 37, 250, 1983.
- [61] N. W. Barnett, M. J. Cope, G. F. Kirkbright, et al., Spectrochim. Acta, 39, 343, 1980.
- [62] 唐朝碧, "国外分析仪器的技术进展综述", 北京分析仪器研究所, 1990.

〈收稿日期: 1990年1月19日〉

Recent Developments in ICP-AES Instrumentation

Wang Xiaoru, Yang Pengyuan, Yuan Dongxing and Huang Benli

(Department of Chemistry, Xiamen University, 361005)

This review gives a progressive and prospective highlight of the recent

developments in ICP-AES instrumentation. A discussion is given of the achievements in charge-transfer solid device hyphenated with an echelle grating spectrometer, Fourier-transform emission spectrometer, sample process and introduction devices, and the expert system for ICP-AES.

Key words: developments of ICP-AES, ICP-AES instrumentation