

# ICP-OES分析原理及应用

邢志

清华大学分析中心

地址：清华大学理科楼4205

电话:62781687

Email: [xingz@chem.tsinghua.edu.cn](mailto:xingz@chem.tsinghua.edu.cn)  
[xingz@mail.tsinghua.edu.cn](mailto:xingz@mail.tsinghua.edu.cn)

2006-5-16

- ☺ 原子发射光谱发展概况
- ☺ ICP-OES的基本原理及仪器结构
- ☺ ICP-OES中样品的分解、制备
- ☺ 应用



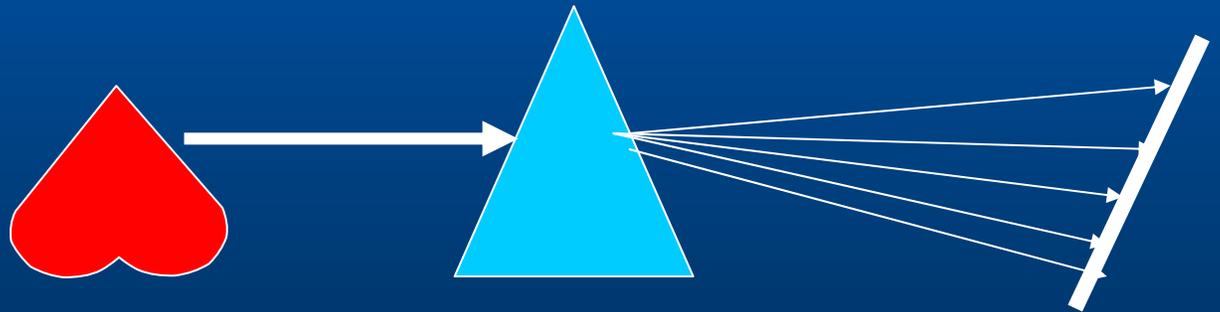
# 原子光谱发展概况

1860年

Kirchhoff

利用分光镜发现物质组成与光谱之间关系

Bunsen



两个观点理论

- 一、每个元素被激发时,就产生自己特有的光谱;
- 二、一种元素可以根据它的光谱线的存在而肯定它的存在。

根据元素的上述特性,发现了周期表中许多元素:

铯(1860)	铷(1861)	铊(1861)	铟(1863)	镓(1875)	铟(1879)
镆(1885)	钕(1885)	铋(1878)	铥(1879)	钇(1879)	镨(1886)
铕(1879)	钐(1886)	铊(1906)	铈(1886)	氦(1895)	氩(1894)
氙(1894)	氙(1894)	氩(1894)			

## 二十世纪初期，结束了发现新元素的时期

1925年吉拉赫（Gerlach）首先提出了谱线的相对强度的概念，即用内标法来进行分析。提高了光谱分析的精密度和准确度，为光谱定量分析奠定了基础。

经验公式： 1930-1931, Lomakin-Schiebe (罗马金-塞伯)公式

$$I = ac^b$$

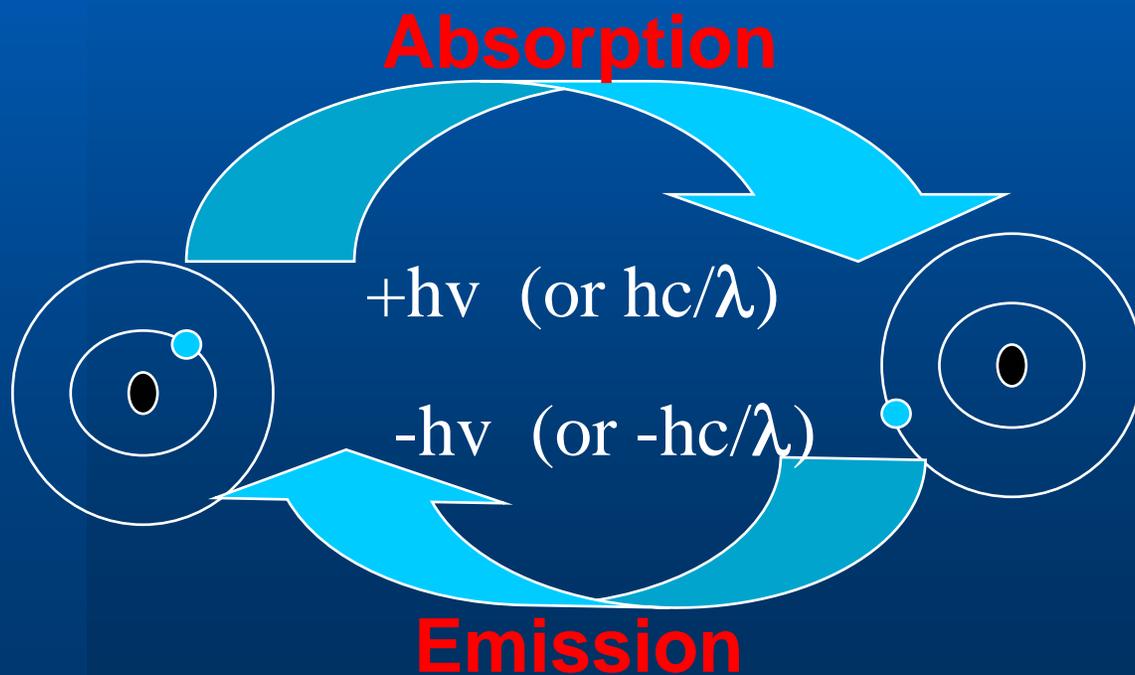
二十世纪70-80年代, 直流电弧, 交流电弧、电火花为光源以及计算机联用, 进一步提高了光谱分析的精密度和准确度, 实现了自动化。使光谱定量分析在现代分析化学中占有极其重要的地位。

# 原子发射光谱仪的基本原理

原子光谱是原子内部运动的一种客观反映, 原子光谱的产生与原子的结构密切相关。在原子光谱分析时, 最被关心的是光谱线波长的选择, 以及所选光谱线的强度, 而谱线的波长以及影响谱线强度的因素与原子结构密切相关。因此, 一个光谱分析工作者有必要对原子结构及辐射跃迁过程有所了解。

早在19世纪中, 人们已积累了一些原子光谱的实践知识。Bunsen及Kirchhoff最先将分光镜应用于元素的鉴定及分析, 并将元素与特征谱线相联系, 认识到线光谱是原子发射的。

原子发射光谱分析是根据试样物质中气态原子（或离子）被激发以后，其外层电子辐射跃迁所发射的特征辐射能（不同的光谱），来研究物质化学组成的一种方法。常称为光谱化学分析，也简称为光谱分析。



# 1913年Bohr提出了原子结构学说，其要点如下：

1、电子绕核作圆周运行，可以有若干个分立的圆形轨道，在不同轨道上运行的电子处于不同的能量状态。在这些轨道上运行的电子不辐射能量，即处于定态。在多个可能的定态中，能量最低的态叫基态，其它称为激发态。

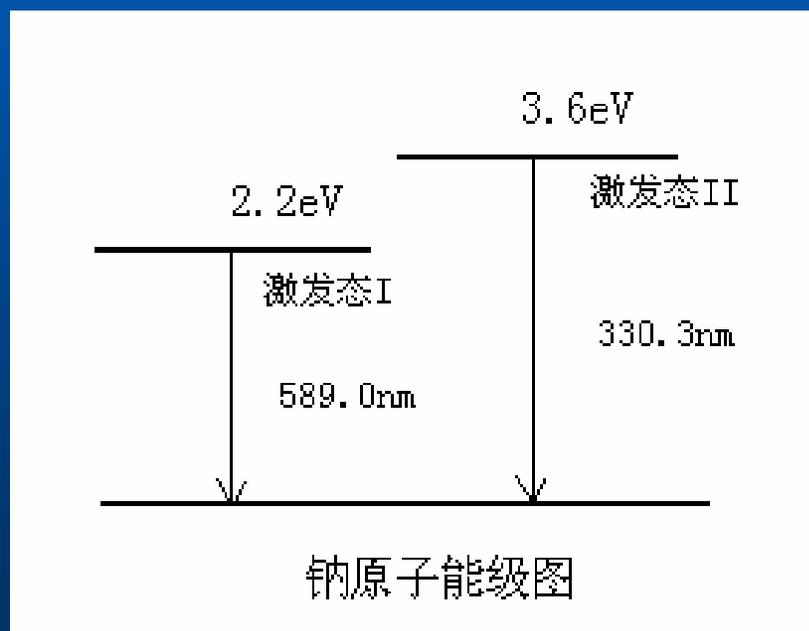
2、原子可以由某一定态跃迁至另一定态。在此过程中发射或吸收能量，两态之间的能量差等于发射或吸收一个光子所具有的能量，即

$$h\nu = E_2 - E_1$$

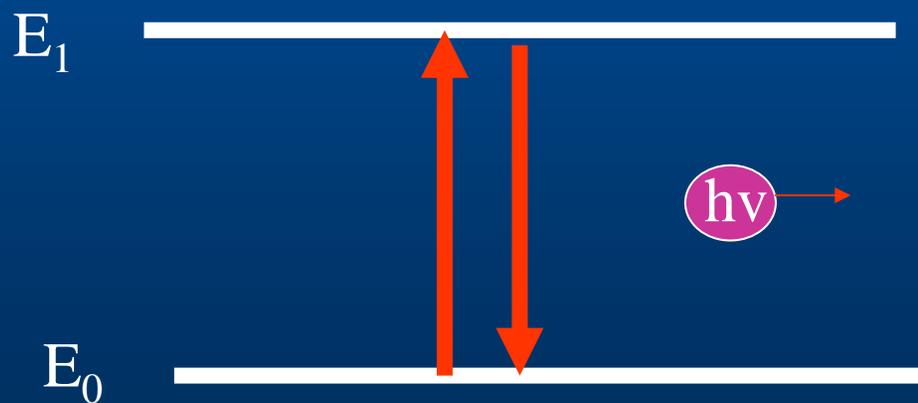
上式称为Bohr频率条件。式中， $E_2 > E_1$ 。如 $E_2$ 为起始态能量，则发射辐射；如 $E_2$ 为终止态能量，则吸收辐射。 $h$ 为planck常数（ $6.6262 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{S}$ ）。

3、原子可能存在的定态只能取一些不连续的状态，即电子只能沿着特定的轨道绕核旋转。

Bohr的原子结构学说以及以后的量子力学逐步完善了原子的结构理论。人们认识到：电子在能级间的跃迁时就产生谱线。若电子由低能级向高能级跃迁时就产生吸收光谱，电子由高能级向低能级跃迁时，就产生发射光谱。



核外电子从第一激发态返回基态时所发射的谱线称为第一共振发射线。由于基态与第一激发态之间的能级差异最小，电子跃迁几乎最大，故共振发射线最易产生，对多数元素来讲，它是所有发射谱线中最灵敏的（如钠的589.0nm），在原子发射光谱分析中通常以共振线为分析线。



# 原子的激发与电离

**激发能**是指气态原子或离子，由基态最低能级过渡到激发态所需的能量，这种过渡称激发；

**电离能**是指从气态原子基态最低能级移去电子至电离状态所需的能量，移去一个电子所需能量称第一电离能，移去二个、三个电子所需能量相应为第二电离能、第三电离能。

**激发能**和**电离能**的高低是原子、离子结构固有的特征，是衡量元素激发和电离难易的程度和谱线灵敏度及波长位置的一个重要标志，其高低取决于原子或离子中原子核对外层电子的作用力的大小。

在光谱分析常用光源中激发的光谱主要是原子谱线和一次电离的离子谱线，只有在个别情况下出现二次电离的离子谱线。在光谱分析中，对于原子光谱线通常在元素符号后加上罗马数字I，如Na I 589.593nm，Mg I 285.2nm来表示，而对于一级或二级离子光谱线，则常在元素符号加上罗马字II、III来表示。如Mg II 279.553nm、Ba II 455.403nm、La II 394.910nm，即为这些元素的一级离子光谱线。

在元素的光谱分析时，常选用灵敏的原子第一共振线作分析线，由于元素的第一共振线的激发能在1.5-20电子伏之间，碱金属及碱土金属由于第一共振态激发能很小（<3电子伏），因此这些元素第一共振线的波长处于可见及近红外区，例如：钾（K）的I 766.490nm、钠（Na）的I 589.953nm；对于那些非金属元素，由于其第一共振态激发能很高（>6电子伏），因此这些元素第一共振线的波长处于真空紫外区（10-200nm），例如：磷（P）的I 177.499nm、硫（S）的I 182.034nm；而对于大多数元素的第一共振态激发能在3-6电子伏之间，因而它们的第一共振线大多数处于近紫外区（200-380nm），例如：铁（Fe）的I 259.994nm、锌（Zn）的I 213.856nm。

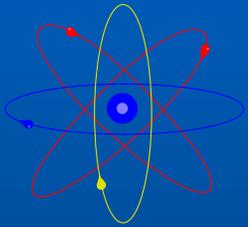
当用火花、等离子体等激发能量大的光源时，对碱土金属及过渡元素也常选用灵敏的一次离子的第一共振线作为分析线。这些谱线的规律如同原子一样，它们的第一共振线也大多数处于紫外、可见及近红外区，例如：钙（Ca）的II 393.366nm、钡（Ba）的II 455.403nm。

# 发射光谱分析的基本过程



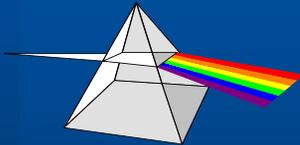
- 样品引入一个激发光源

- 样品中的元素被加热至气态产生自由原子



- 原子核外电子吸收能量并被激发至高能态(暂稳态)

- 激发了的电子从高能态返回低能态时, 发射出各自的特征光谱



- 发射出的光谱被分光成不同波长的谱线

- 不同波长的谱线的强度被定量测定并与标样谱线的强度相比较



- 给出样品中元素的含量

# 原子发射光谱仪的发展

中阶梯光栅+固体检测器(CID, CCD)

全谱直读

单道扫描; 单道+多通道

平面光栅+光电倍增管

多通道

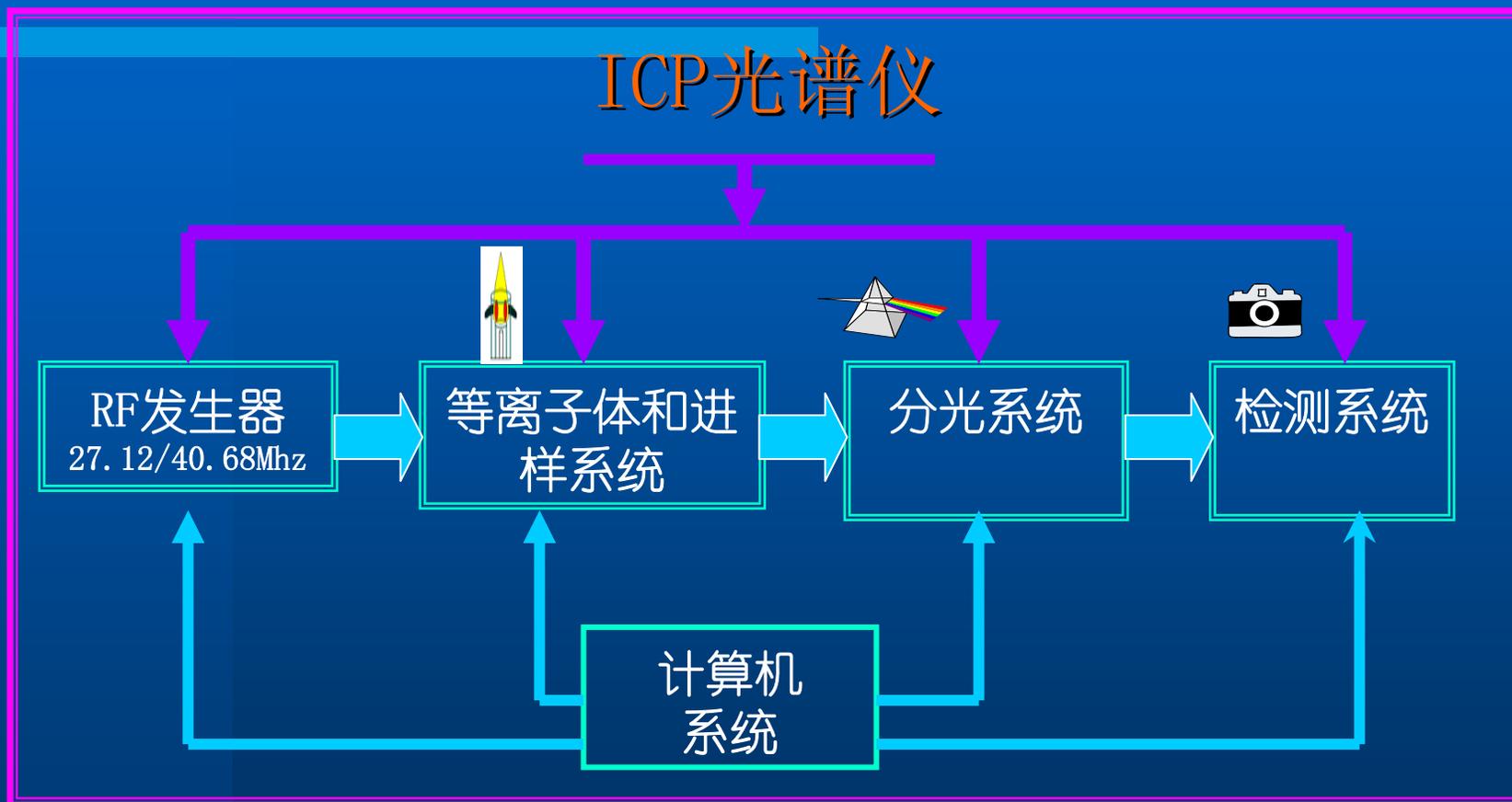
凹面光栅+光电倍增管

摄谱仪



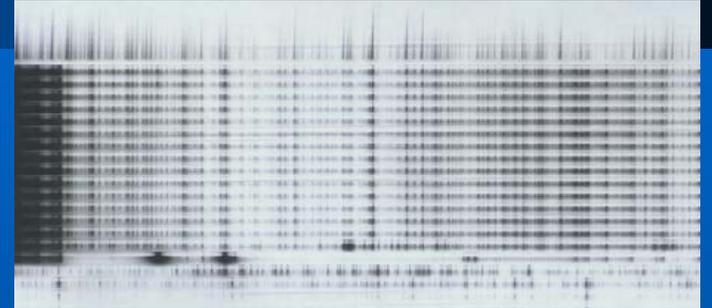
平面光栅+相板

# ICP光谱仪装置原理图



# 摄谱仪

— 为照相干板，拍摄下光谱谱线



## 优点:

- 具有同时观察整个发射光谱的能力
- 定性分析、定量分析
- 可日后再分析

## 缺点:

- 定性、定量分析需要很长时间
- 精度很差，重复性不好

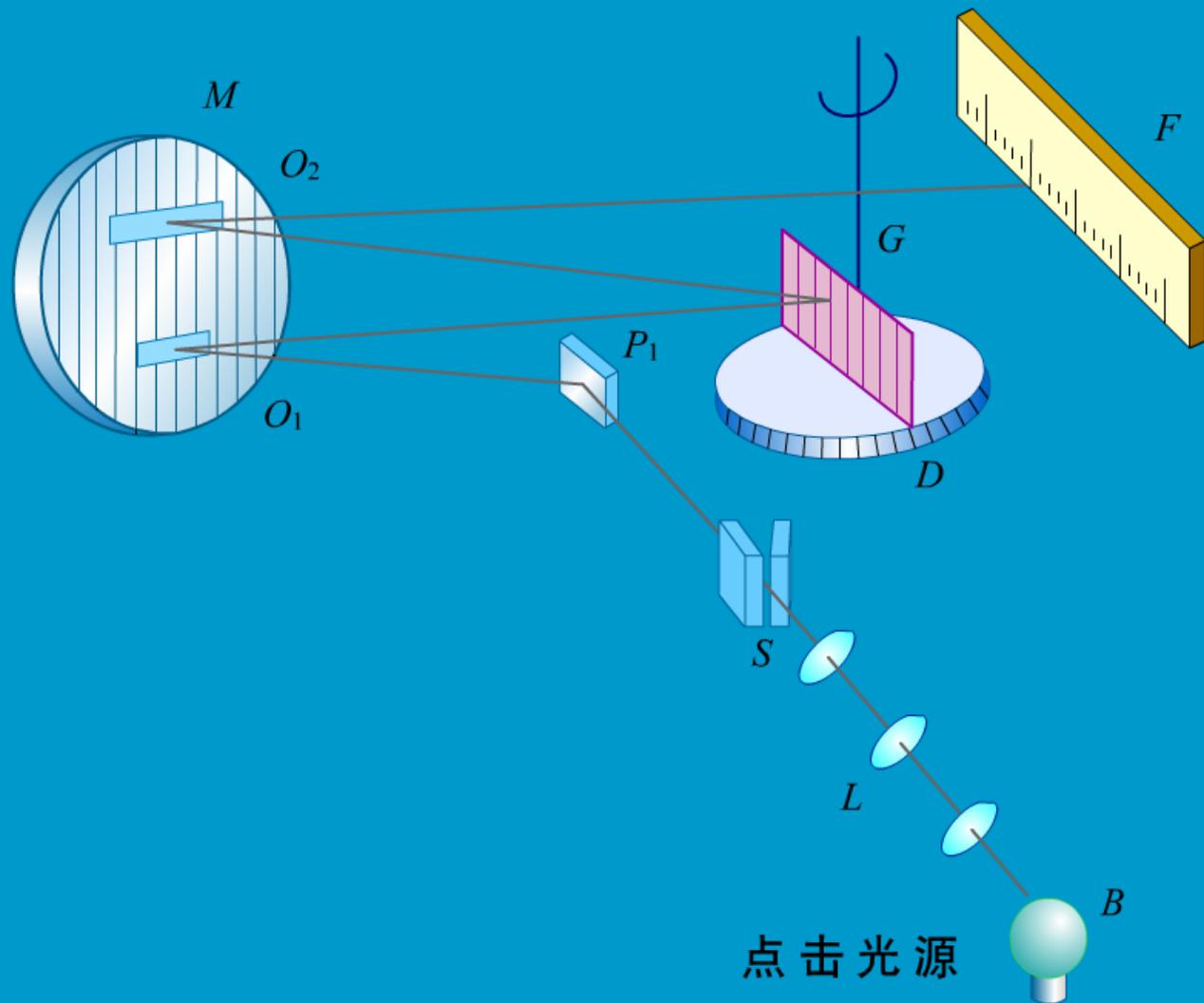


图 2. 17 国产 WSP-1 型平面光栅摄谱仪

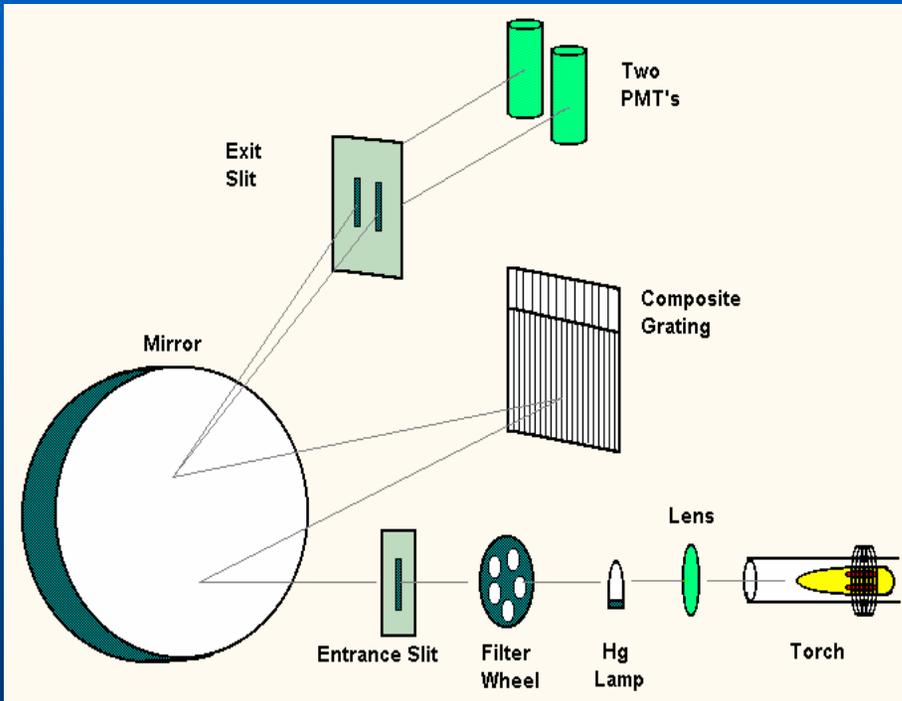
# 单道扫描型

## 优点:

- 谱线选择灵活，可测定任意一条谱线
- 可定性和半定量分析
- 仪器价格低

## 缺点:

- 扫描顺序检测，分析速度慢，精度和重复性较差
- 需要样品量较多
- 耗气量较大



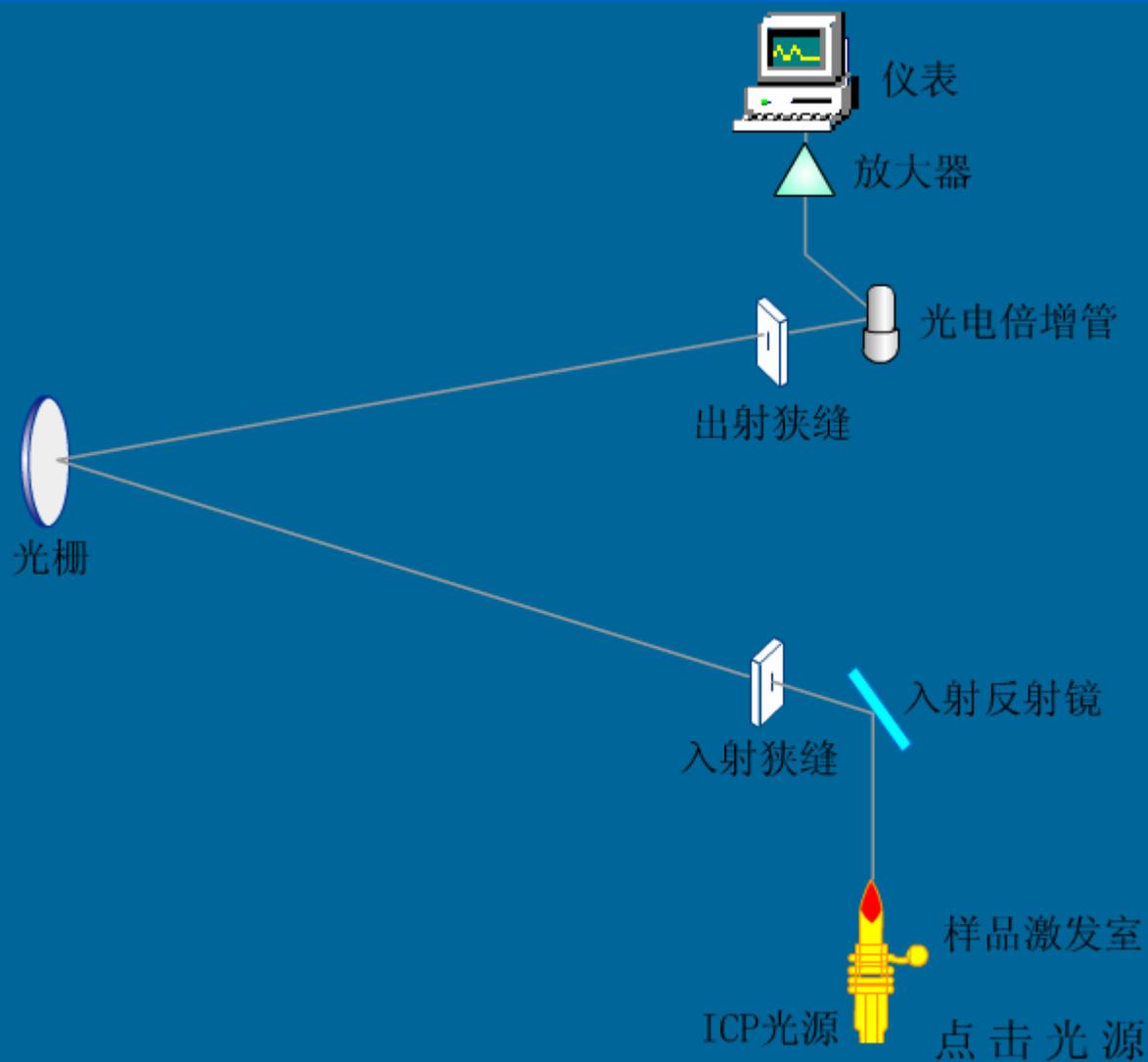


图 2. 19 单道扫描光谱仪简化光路图

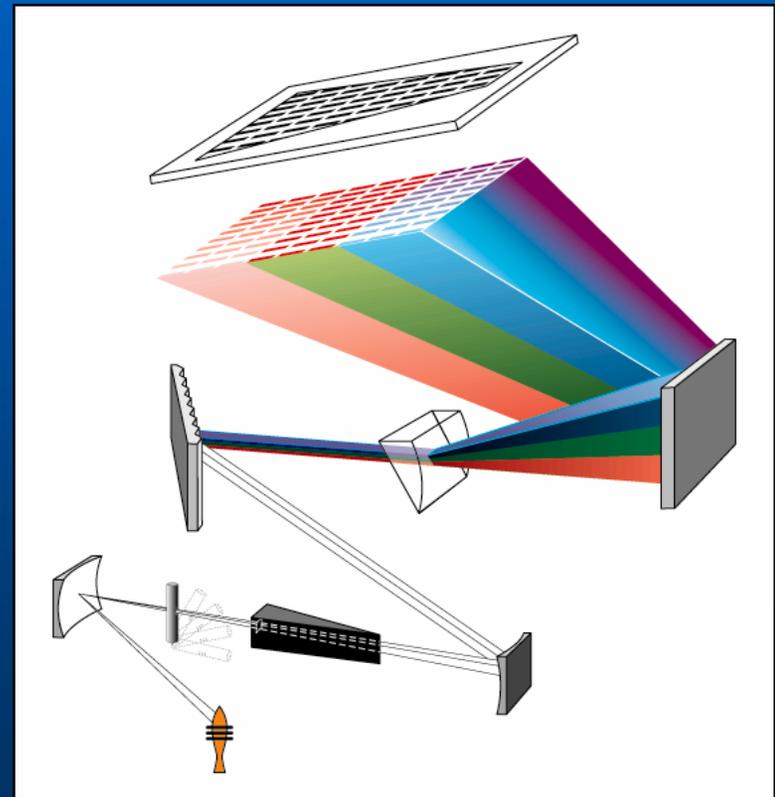
# 光电倍增管的特点

## 优点：

- 线性、重复、快速地用电信号读出
- 使光谱仪向自动化迈进了一大步
- 定性分析和定量分析

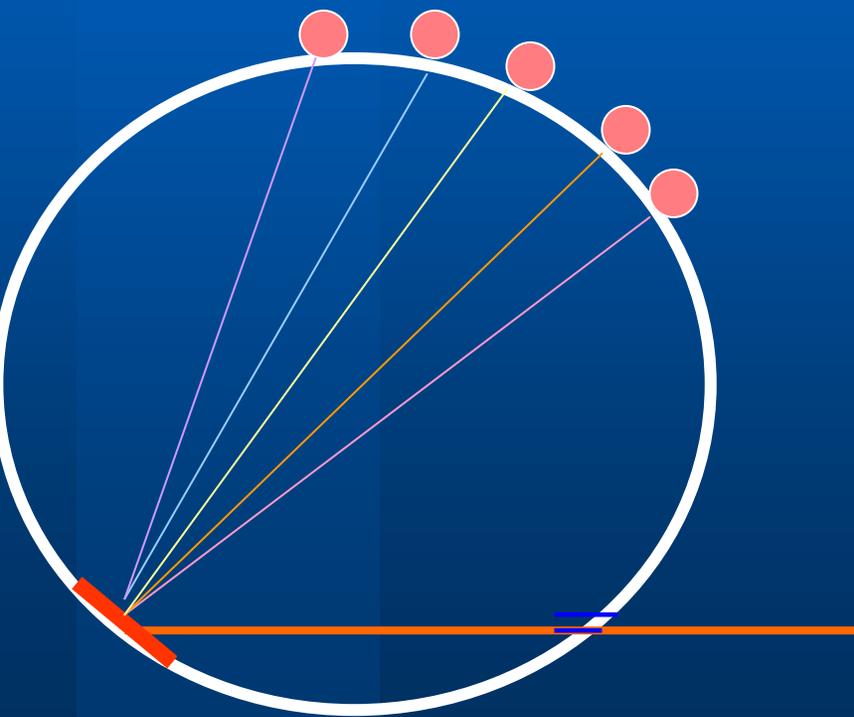
## 缺点：

- PMT是一维单点信号测量，无法摄谱
- 必须扫描测量才能获得谱线谱图信息，背景校正为非实时校正
- 无法实现分析结果再处理



# 固定通道型光谱仪

必须根据用户需求预先排定PMT和出射狭缝



## 优点:

- 多元素同时测定，分析速度快
- 分析精度高、稳定性好
- 操作简单，消耗少

## 缺点:

- 最多只能设定63个通道
- 分析通道根据用户要求而定，一旦选定，谱线无法选择，灵活性差
- 无法定性分析，价格昂贵

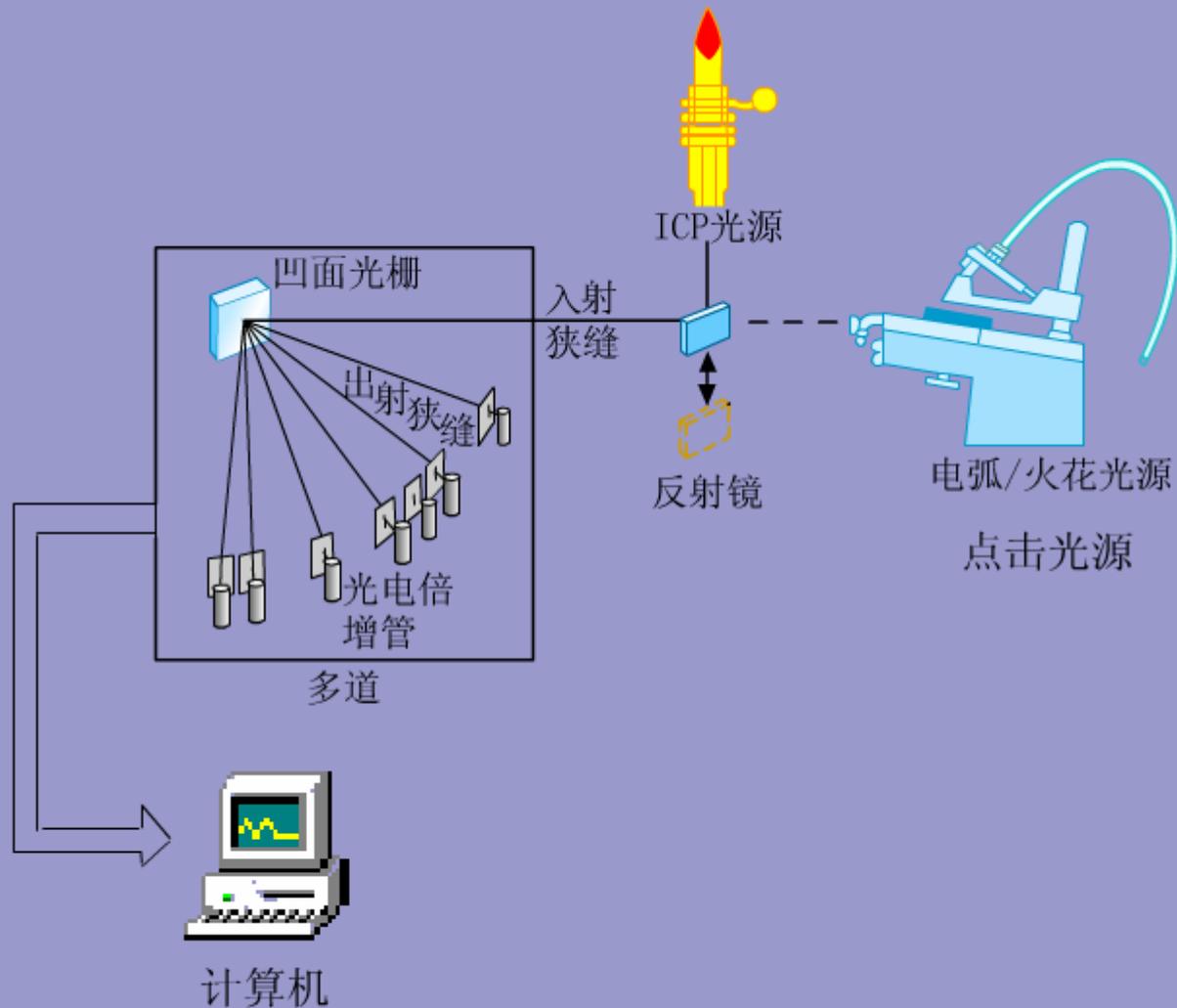
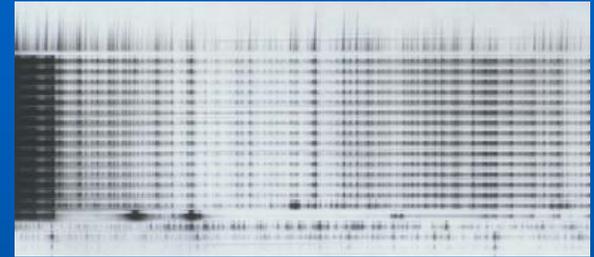


图2.18 多道直读光谱仪示意图

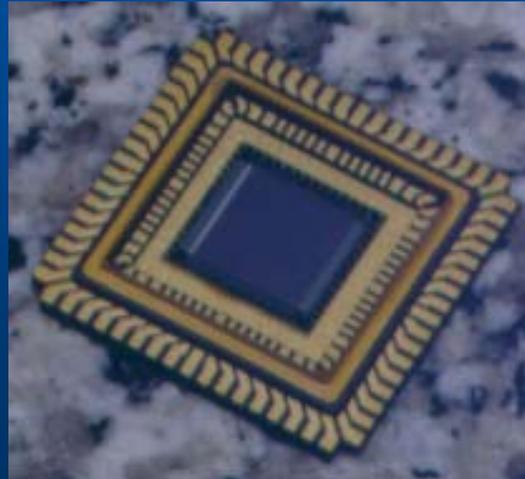
# 理想的光谱仪?

应具有这样的一个检测系统

- 既象摄谱仪，可以同时观察到整个连续光谱
- 又象PMT，可以快速、线性、重复的用电信号读出



固体检测器



# 激发光源

激发光源是原子发射光谱仪中一个极为重要的组成部分，它的作用是给分析试样提供蒸发、原子化或激发的能量。在光谱分析时，试样的蒸发、原子化和激发之间没有明显的界限，这些过程几乎是同时进行的，而这一系列过程均直接影响谱线的发射以及光谱线的强度。

试样中组分元素的蒸发、离解、激发、电离、谱线的发射及光谱线强度与所使用的光源特性密切相关。要根据不同的分析对象，选择具有相应特性的激发光源。

原子发射光谱分析的误差，主要来源是光源，因此在选择光源时应尽量满足以下要求：

- 1、**高灵敏度**，随着样品中浓度微小变化，其检出的信号有较大的变化；
- 2、**低检出限**，能对微量和痕量成份进行检测；
- 3、**良好的稳定性**，试样能稳定地蒸发、原子化和激发，分析结果具有较高的精密度；
- 4、**谱线强度与背景强度之比大（信噪比大）**；
- 5、**分析速度快**；
- 6、**结构简单，容易操作，安全**；
- 7、**自吸收效应小，校准曲线的线性范围宽**。

原子发射光谱仪的类型，目前常用的光源有以下两种：一类是经典光源（电弧及火花），另一类是等离子体及辉光放电光源，其中以电感耦合等离子体光源（ICP）居多，在不同的领域中得到广泛的应用。

# 等离子体光源

- 直流等离子体光源 (DCP)
- 电感耦合等离子体光源 (ICP)
- 微波等离子体光源 (MWP)

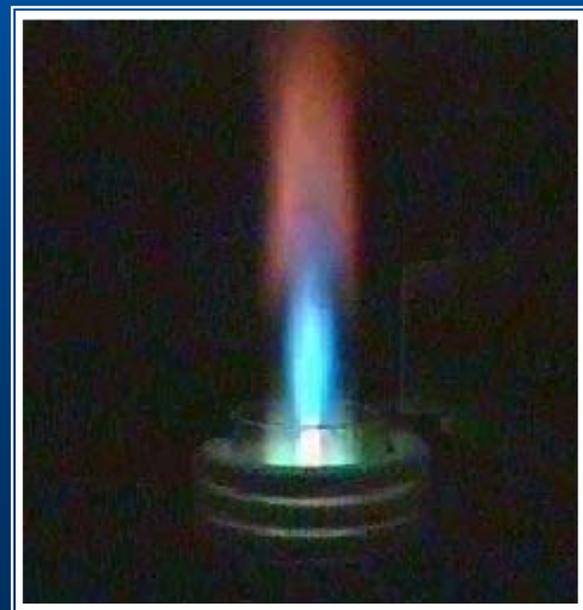


**等离子体 (Plasma)** 一词在1929年提出，目前一般指电离度超过0.1%被电离了的气体，这种气体不仅含有中性原子和分子，而且含有大量的电子和离子，且电子和正离子的浓度处于平衡状态，从整体来看是处于中性的。从广义上讲像火焰和电弧的高温部分、火花放电、太阳和恒星表面的电离层等都是等离子体。

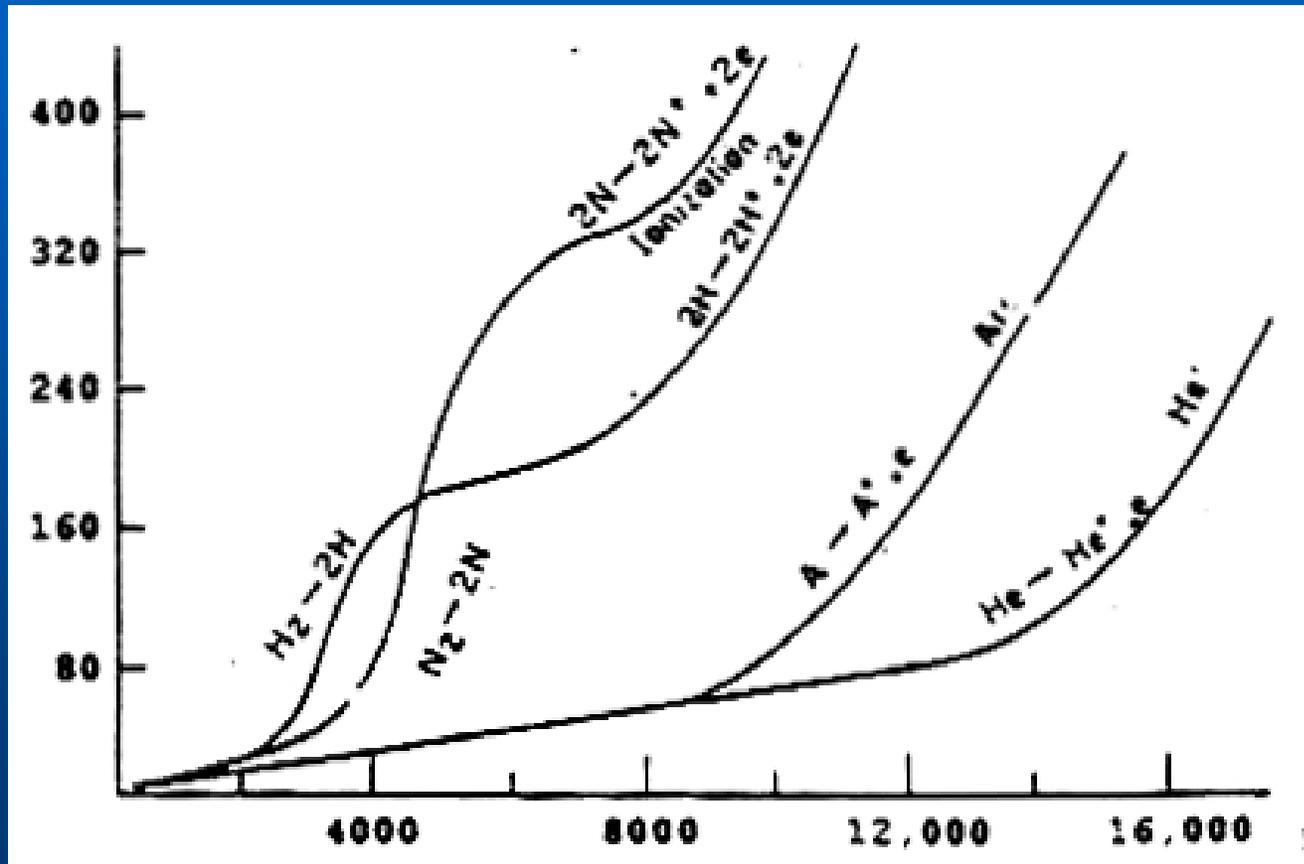
## 等离子体的基本概念

- 电离度0.1%以上的气体
- 高温等离子体和低温等离子体
- 热等离子体和冷等离子体

## 电感耦合等离子体的形成



# Ar气作为工作气体



# ICP火焰的温度分布及其测量

- 温度测量：多谱线斜率法

$$I_{pq} = N_0 \frac{g_p}{g_0} e^{\frac{E_p}{KT}} A_{pg} h \nu_{pq}$$

$$\lg\left(\frac{I\lambda}{gA}\right) = -\frac{5040E_p}{T_{exc}} + C$$

$I_{pg}$ : 谱线强度

$N_0$ : 原子浓度

$g$ : 统计权重

$E_p$ : 激发电位

$h$ : 普朗克常数

$T$ : 激发温度

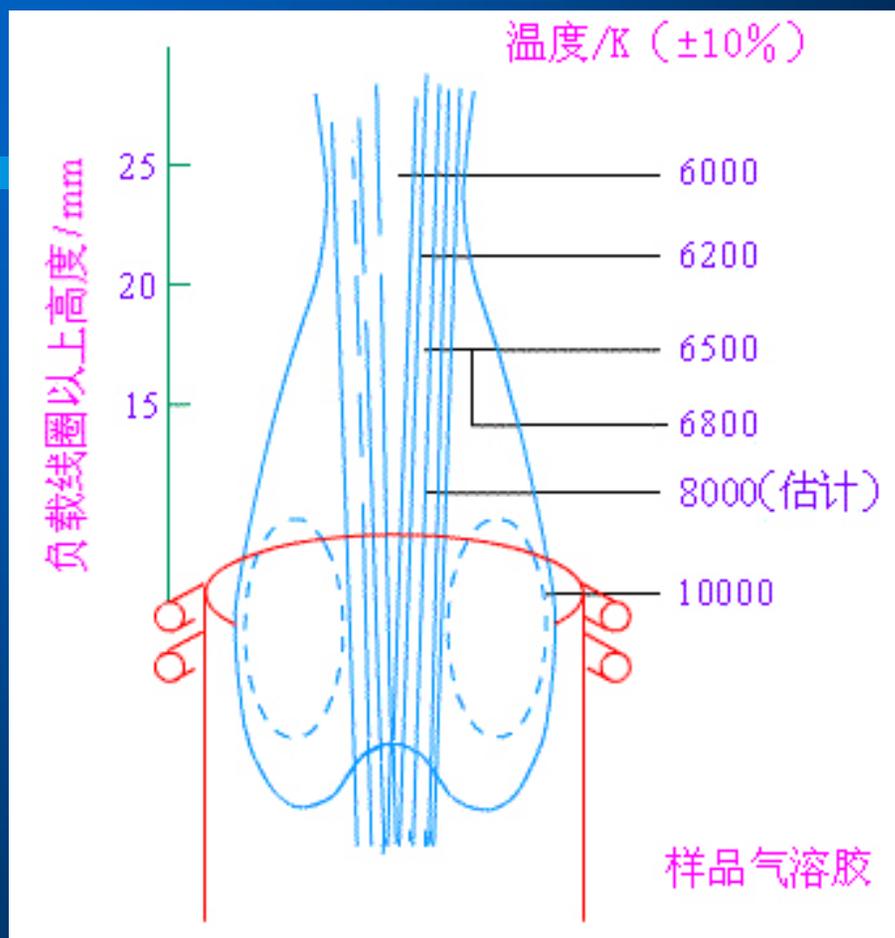
$A$ : 跃迁几率

$K$ : 波耳兹曼常熟

$\nu$ : 频率

$\lambda$ : 波长

$C$ : 常数



# 特点

- 检出限低
- 精密度好
- 基体效应低
- 动态线性范围宽，自吸收效应低
- 多元素同时测定
- 曝光时间短：一般只需10-30秒

# 检测限低（许多元素可达到 $1\mu\text{g}/\text{L}$ 的检测限）

- 0.01-0.1ppb Be,Mg,Ca,Sr,Ba,Cu,Zn
- 0.1-1.0 ppb Ag,Cd,Co,Cr,Fe,V
- 1.0-10 ppb  
Al,As,K,Na,Ni,Pb,Sb,Se,Tl,Ti,Zr,Sc,Y,La,Eu,Dy,Ho,Er,Yb  
,Lu,Na,Pd,Pt,Au,P,Si,S,C
- 10-100ppb I,U,Th,Ce,Pr,Nd,Sm,Gd,Tb,Ta,W,Hf

# 精密度好

- 无基体，浓度在检测限以上100倍时，RSD优于1%，有时可低于0.5%，
- 有基体，浓度在检测限以上100倍时，RSD优于2%，有时可达4%，视基体特性和分析元素而在较大范围内变化。
- 老旧仪器精密度可能更差
- 浓度降低，精密度急剧变坏

# 基体效应低

由于化学干扰和电离干扰产生的基体效应低

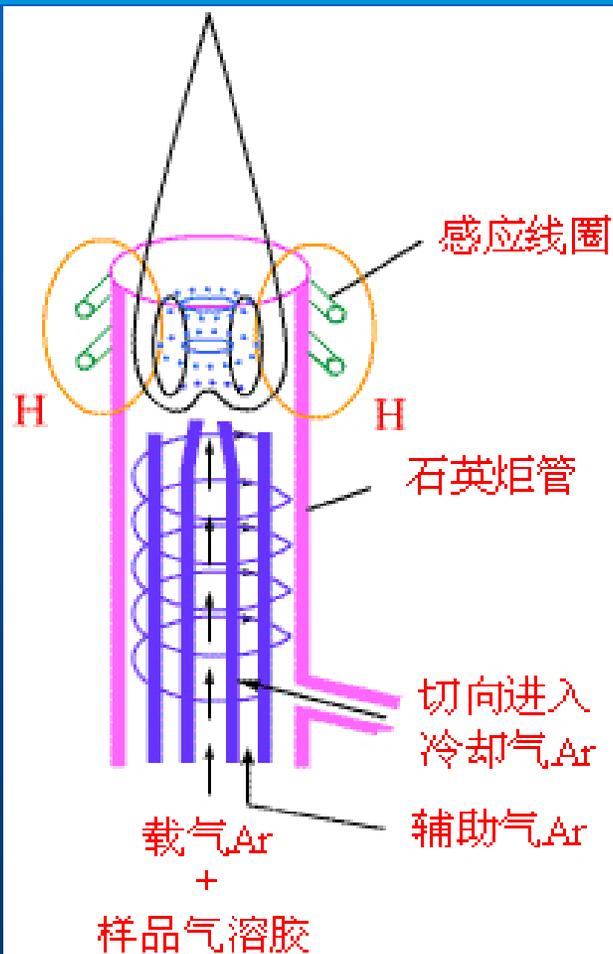
## 多元素同时测定

- 同时测定几十个微量元素, 纯度分析及少基体样品分析, 如发样及植物样品
- 样品的主要成分分析, 如合金钢的多元素分析

# 线性范围宽

- 检测器的线性范围可达6-8个数量级
- ICP光源的线性范围可达4-5个数量级
- 线性范围的大小与元素和分析谱线有关
- 实际应用的标样浓度范围不要太宽，有换样清洗的问题，空白问题，以及标准样品配置困难
- 为了得到好的准确度，一般多在1-2个数量级内

# ICP光源的装置及其形成



三层石英同心管  
冷却（等离子）氩气  
高频电流  
环形磁场  
高频火花放电

# ICP光源的特性

**趋肤效应：**高频电流在导体上传输时，由于导体的寄生分布电感的作用，使导线的电阻从中心向表面沿半径以指数的方式减少，因此高频电流的传导主要通过电阻较小的表面一层，这种现象称为趋肤效应。等离子体是电的良导体，它在高频磁场中所感应的环状涡流也主要分布在ICP的表层。从ICP的端部用肉眼即可观察到在白色圈环中有一亮度较暗的内核。这种结构提供一个电学的屏蔽筒，当试样注入ICP的通道时不会影响它的电学参数，从而改善了ICP的稳定性。

**通道效应:**由于切线气流所形成的旋涡使轴心部分的气体压力较外周略低，因此携带样品气溶胶的载气可以极容易地从圆锥形的ICP底部钻出一条通道穿过整个ICP。通道的宽度约2mm，长约5cm。样品的雾滴在这个约7000K的高温环境中很快蒸发、离解、原子化、电离并激发。即通道可使这四个过程同时完成。由于样品在通过通道的时间可达几个毫秒，因此被分析物质的原子可反复地受激发，故ICP光源的激发效率较高。

# ICP光源的气流

**冷却气：**沿切线方向引入外管，它主要起冷却作用，保护石英炬管免被高温所熔化，使等离子体的外表面冷却并与管壁保持一定的距离。其流量约为10-20L/min，视功率的大小以及炬管的大小、质量与冷却效果而定，冷却气也称等离子气。

**辅助气：**通入中心管与中层管之间，其流量在0-1.5L/min，其作用是“点燃”等离子体，并使高温的ICP底部与中心管、中层管保持一定的距离，保护中心管和中层管的顶端，尤其是中心管口不被烧熔或过热，减少气溶胶所带的盐分过多地沉积在中心管口上。另外它又起到抬升ICP，改变等离子体观察度的作用。

**雾化气：**作为动力在雾化器将样品的溶液转化为粒径只有1-10um的气溶胶；是作为载气将样品的气溶胶引入ICP；是对雾化器、雾化室、中心管起清洗作用。雾化气的流量一般在0.4-1.0L/min，或压力在15-45psi。

# 进样系统

进样系统是ICP仪器中极为重要的部分，也是ICP光谱分析研究中最活跃的领域，按试样状态不同可以分别用液体、气体或固体直接进样。

## ● 液体进样装置

- 气动雾化器：同心雾化器，交叉(直角)雾化器，高盐量雾化器
- 超声波雾化器
- 高压雾化器
- 微量雾化器
- 循环雾化器
- 耐氢氟酸雾化器

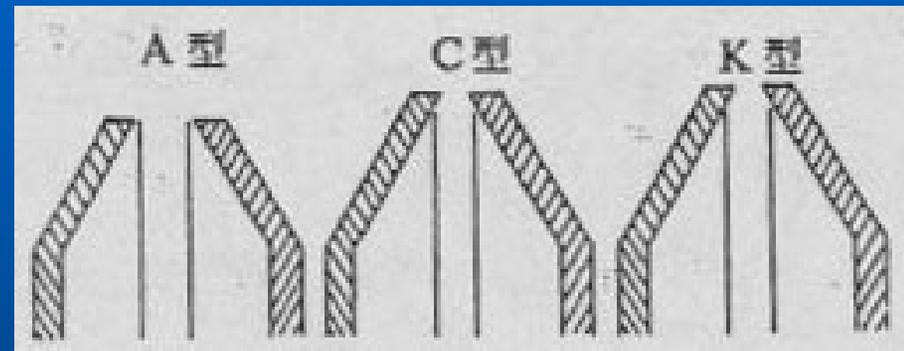
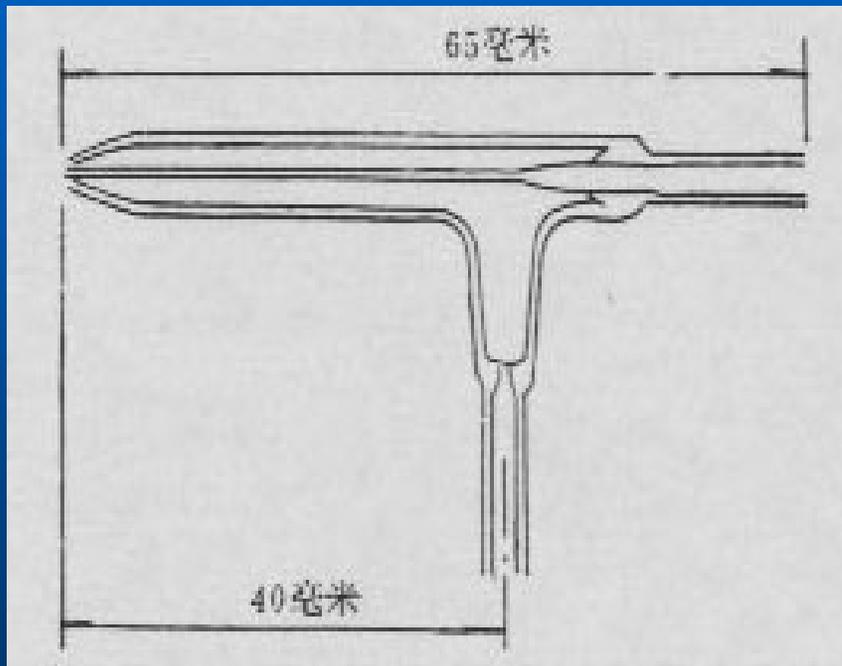
## ● 固体进样装置

- 电火花烧蚀进样器
- 激光烧蚀进样器
- 电热进样器
- 插入式石墨杯进样装置

## ● 气态进样装置

- 氢化物发生器
- 专用气体进样装置，碘离子氧化进样，气态硫化氢进样，CO<sub>2</sub>

# 玻璃同心雾化器



A型：标准型

C，K型：内混型，耐高盐，  
提高雾化效率

在同心型雾化器上，通入试样溶液的毛细管被一股高速的与毛细管轴相平行的氦气流所包围。采用固定式结构，具有不用调节、雾化效率较高、记忆效应小、雾化稳定性好、耐酸（HF除外）等优点，但制作时各参数不易准确控制且毛细管容易堵塞。

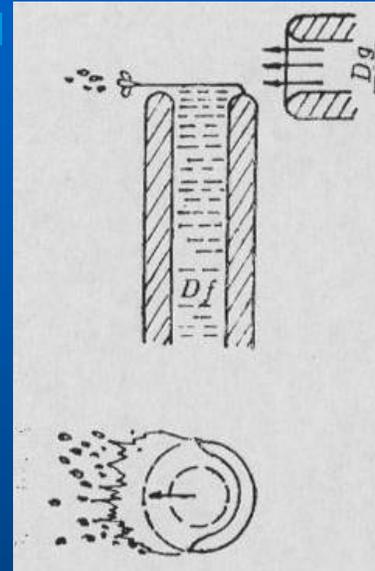
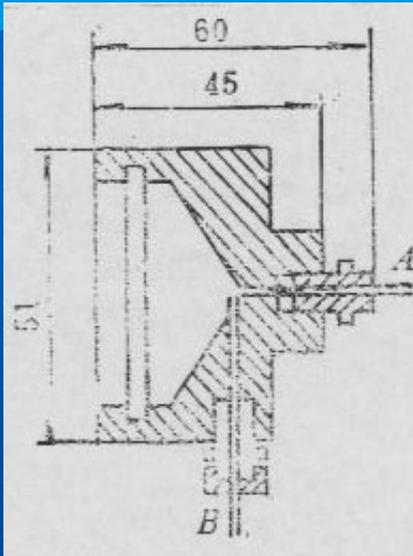
新型的同心雾化器可以用不同的材料制造，以用于不同的目的，同时对高盐量溶液的雾化性能也有较大的提高，例如：GE公司的海水雾化器能海水直接进样而不堵塞。

# 玻璃同心雾化器使用注意

- 新的玻璃同心雾化器有良好的检测限和精密度, 用过一段时间后性能会降低
- 使用一段时间后要清洗, 可以使其恢复性能
- 清洗方法有几种:
  - (1) 原位用酸清洗
  - (2) 拆卸用超声波清洗
- 要注意损坏喷口

# 交叉雾化器

- 结构和作用原理

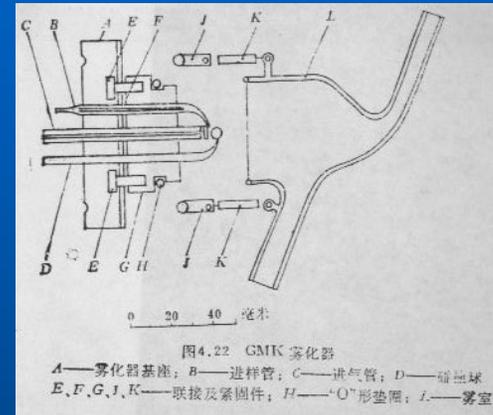
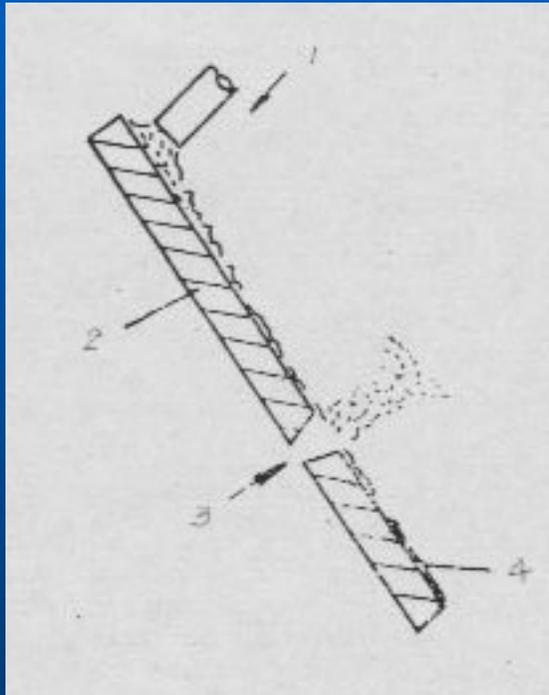


正交型（又称交叉型）气动雾化器的进液毛细管和雾化气毛细管成直角。过去常采用可调式结构，调节两毛细管之间的距离，以获得较好的雾化稳定性，但这种调节的人为因素很大，因此目前的正交型雾化器也大多采用固定式结构。相对同心型雾化器而言，它比较牢靠、耐盐性能较好，但雾化效率稍差。

# 交叉雾化器和同心雾化器的比较

- 提升量： 0.5–3.0ml/min, 均相同
- 载气流量： 0.3–1.2L/min, 相同
- 检出限：  $\mu\text{g/L}$ 级, 同心雾化器稍好
- 承受盐量能力： 交叉雾化器稍好
- 分析精密度： 同心雾化器稍好
- 坚固性： 交叉雾化器稍好

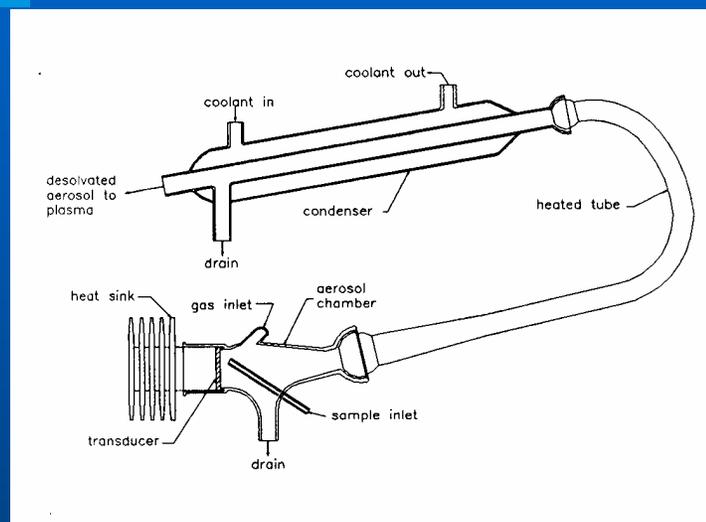
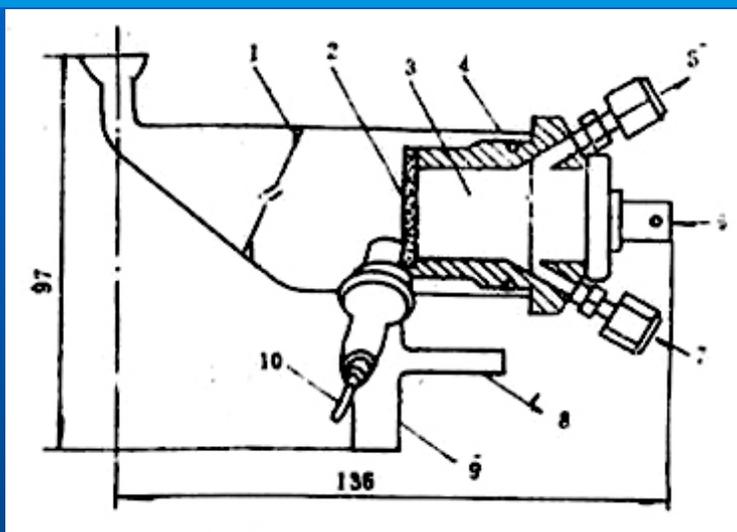
# Babington雾化器-高盐雾化器



# 高盐雾化器与同心雾化器比较

- 允许含盐量高，饱和盐水，粘度影响较小
- 检出限略有提高
- 精密度略有下降，雾化效率略有降低
- 试液提升量用蠕动泵控制，可灵活地改变
- 管路不易堵塞
- 试液消耗大

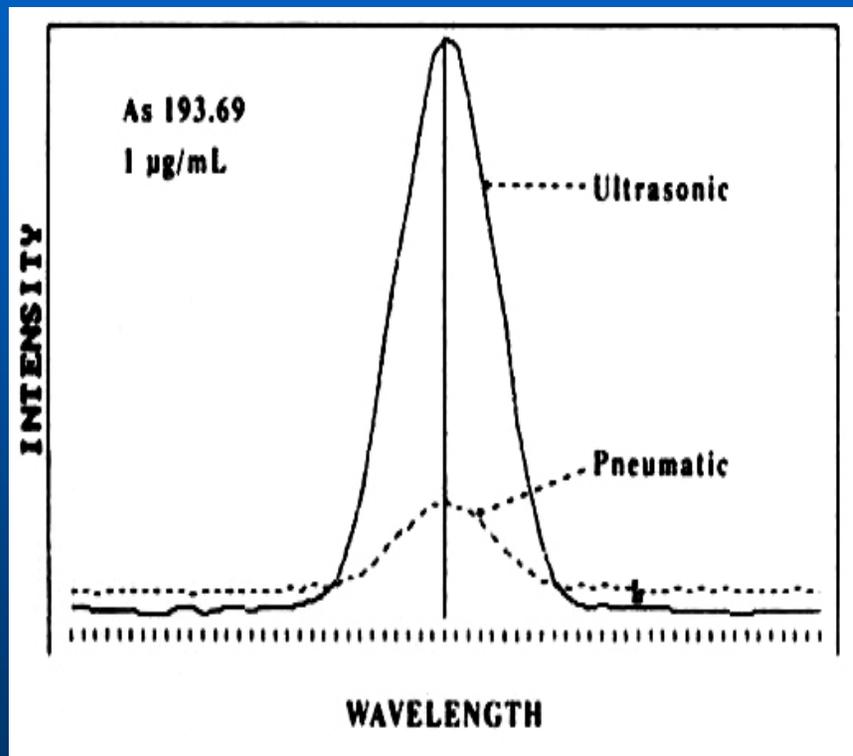
# 超声波雾化器



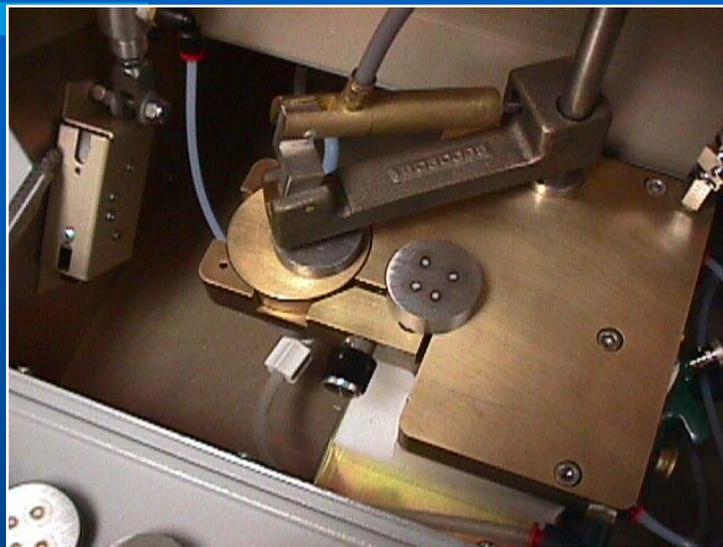
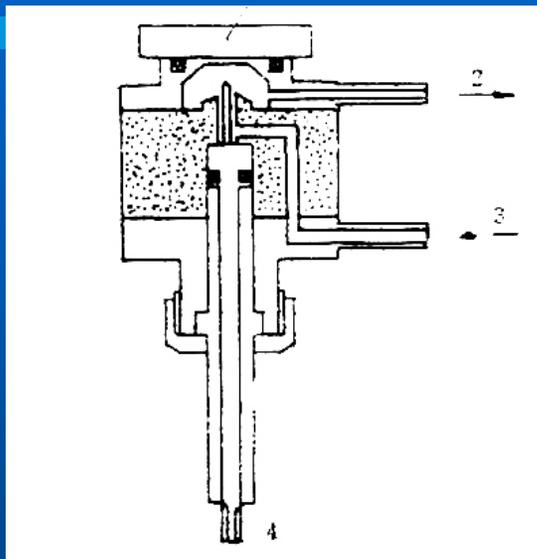
超声雾化器是用超声波振动的空化作用把溶液雾化成气溶胶。超声雾化器装置比气动雾化装置复杂，由超声波发生器、进样器、雾室、去溶装置几部分组成。

# 特点

- 检出限可改善约一个数量级(去溶剂)
- 无气动雾化器毛细管堵塞问题
- 记忆效应大
- 结构复杂, 造价高
- 雾滴细小

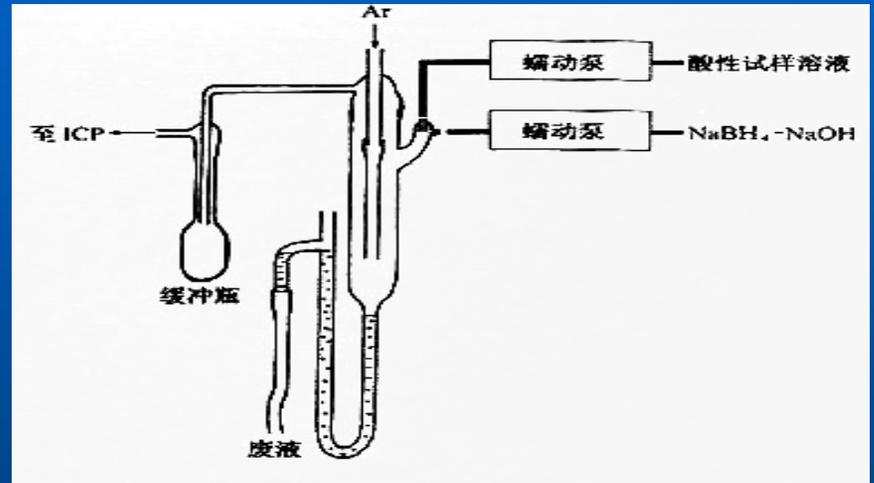
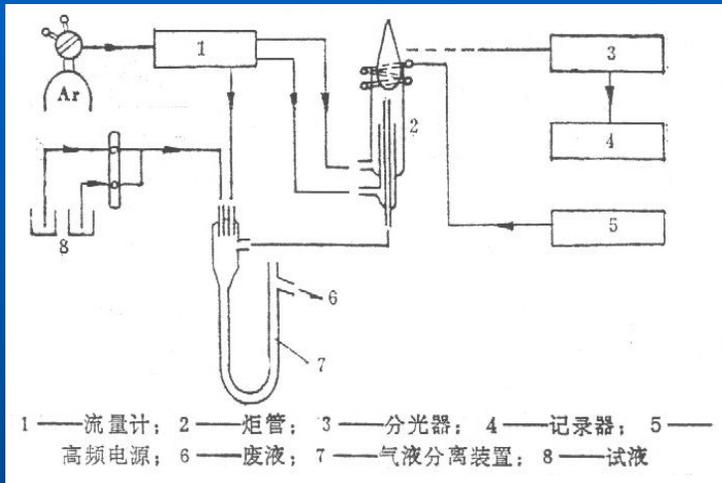


# 固体进样器



固体或粉末样品直接气化，将蒸气或固体气溶胶用载气引入等离子体，以及把固体或粉末样品直接送进或插进等离子体的方法。激光、控波火花、微电弧为采样装置。属于直接把固体和粉末送进或插进等离子体的方法主要有双高频进样法、射流展开法和样品直接插入进样法等。

# 氢化物发生器



应用于Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te和Hg九种元素，这些元素在酸性介质中，在还原剂NaBH<sub>4</sub>作用下，前八种元素形成相应的挥发性氢化物GeH<sub>4</sub>、SnH<sub>4</sub>、PbH<sub>4</sub>、AsH<sub>3</sub>、SbH<sub>3</sub>、BiH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>Se和H<sub>2</sub>Te。

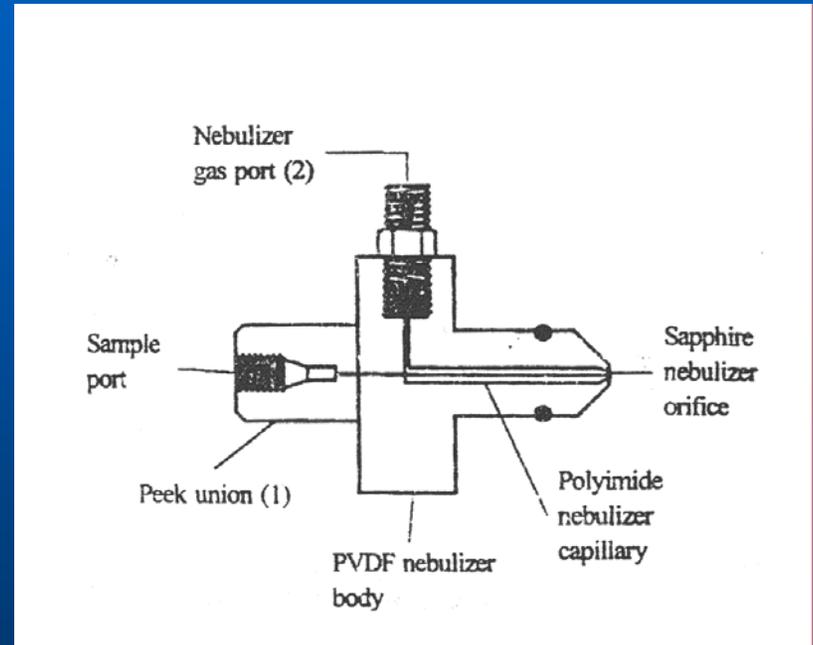
汞盐则被还原为金属汞而挥发，用载气把反应后生成的气态氢化物或汞蒸气引入ICP进行分析。

# 各类进样方法的比较

	气动雾化器	高盐量雾化器	超声雾化器	氢化物发生器	固体进样器
痕量分析	++	++	+++	+++	++
微量分析	+++	++	+++	+++	++
例行分析	+++	+++	++	++	+
高精密度分析	+++	++	++	++	+
高盐溶液	++	+++	++	++	

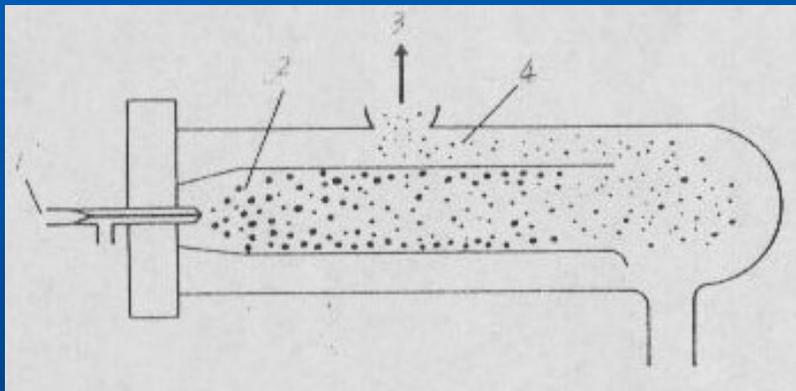
# 微量雾化器的特性

- 有很高的雾化效率
- 样品用量明显降低
- 检测限与气动雾化器接近
- 耐盐量不如通用气动雾化器
- 价格较高



# 雾室

- ICP光源对雾室的要求



较小的容积，低的记忆效应

载气平稳地进入ICP

排除废液

去除大于 $10\mu\text{m}$ 直径的雾滴

# 常用雾室的种类

常用的雾化室有筒型、梨型和旋流雾化室



**筒型雾化室**是利用雾化室内壁上的湍流沉降作用，或利用重力作用除去较大的雾滴。在早期的ICP中，筒型雾化室用得较为普遍。

**旋流雾化室**是圆锥形的，气溶胶以切线方向喷入雾化室并向下盘旋行进，这种运动产生了作用在雾滴上的离心力，从而将雾滴抛向器壁。在雾化室底部，气溶胶改变方向并与原来路线同轴地成更紧密的螺旋形向容器顶部移动。抛向器壁的大雾滴由底部的废液管排出，而小雾滴通入伸入容器顶部一小段管进入炬管。旋流雾化室具有高效、快速和记忆效应小的特点，在现代ICP中已得到广泛的应用。

**梨型雾化室**的去溶剂能力较强，特别适用于有机（油样）进样系统。

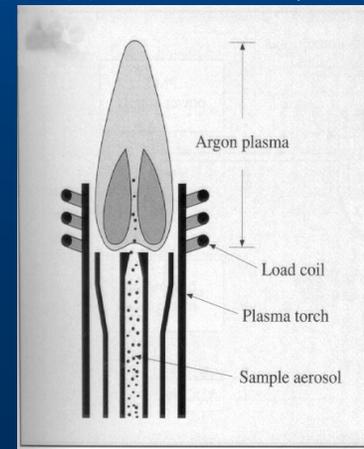
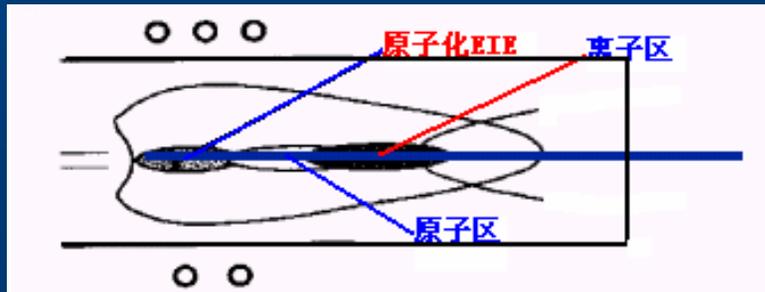
# ICP光源的重要工作参数

**RF功率：**几乎所有的谱线强度都随功率的增加而增加。但功率过大也会带来背景辐射增强，信背比变差，检出限反而不能降低。

**雾化气流量（压力）：**其大小直接影响雾化器提升量、雾化效率、雾滴粒径、气溶胶在通道中的停留时间等。因此要根据每个具体的雾化器精心选择并在分析过程中保持一致。

**观察高度：**观察高度是指工作线圈的顶部作为起点向上计算。

**频率：** 27.12MHz与40.68MHz



# RF发生器

RF发生器通过工作线圈给等离子体输送能量，维持ICP光源稳定放电，目前ICP的RF发生器主要有两种振荡类型，即自激式和它激式。

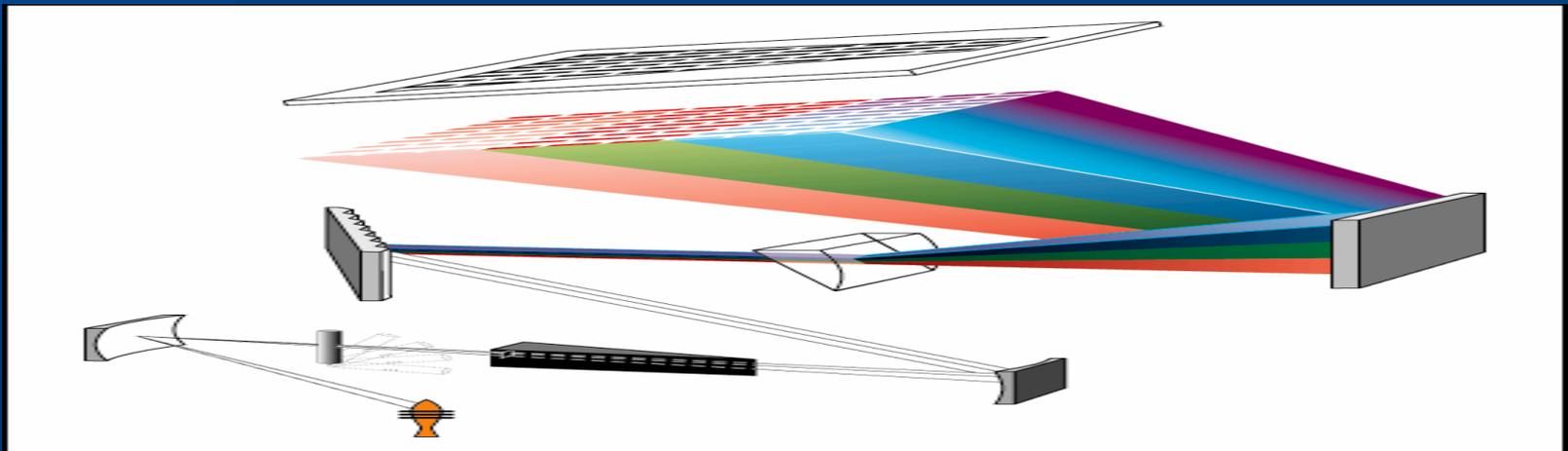
固态式RF发生器

# 光谱仪的分光（色散）系统

复合光经色散分光后，得到一条按波长顺序排列的光谱，能将复合光束分解为单色光，并进行观测记录的设备称为光谱仪。

## 要求：

- 有适当的波长范围和波长选择
- 能从被检测的辐射源的特定区域里采集尽可能多的光。



# 光栅类别

衍射光栅

平面反射光栅、闪耀光栅、中阶梯光栅

锯齿状  
闪耀  
能量集中在所需波长

凹面光栅

1882年罗兰提出  
具有色散和聚焦  
两种作用

狭缝  
凹面光栅  
检测器  
组成

全息光栅

杂散光极小  
衍射效率较低  
分辨率高

# 平面反射光栅

$$d(\sin \alpha + \sin \beta) = m\lambda \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2)$$

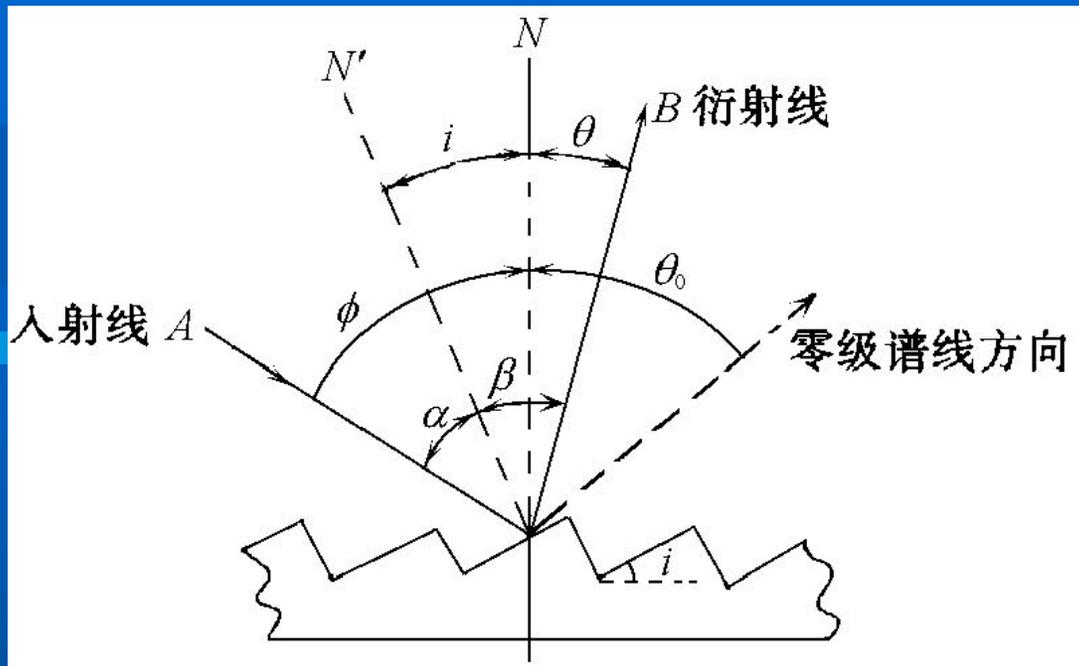
$d$ -光栅常数，即相邻两缝的间距；

$\alpha$ -入射角； $\beta$ -出射角； $m$ -衍射级次，或称为光谱级次；  
 $\lambda$ -衍射光的波长

当入射光与衍射光位于法线同侧时，括号中符号取“+”，异侧时取“-”号。可见，当 $m = 0$ 时，零级光谱，不分光，此时光栅为一反射镜，当 $m \neq 0$ 时，分光。

谱线重叠

# 闪耀光栅

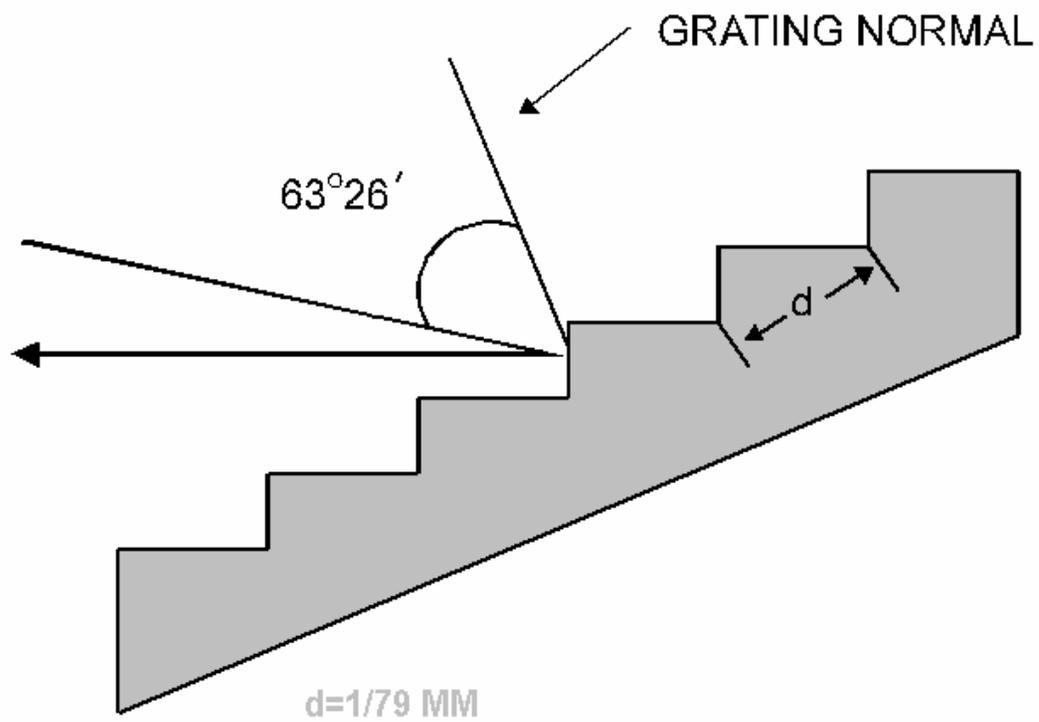


反射面与光栅平面夹角为  $i$  (即闪耀角  $i$ )，光栅法线为  $N$ ，槽面法线为  $N'$ 。衍射图形的最大值在  $\beta = -\alpha$  方向，与零级谱线的  $\theta_0 = -\phi$  方向不再重合，即光强最大值从零级光谱转移到某一级光谱上去了。也可以这样来理解，把每一个槽面看作一个小反射镜，它总是把入射光的大部分强度反射到遵守反射定律的方向  $\beta = -\alpha$  的方向上去，即图中所示的  $B$  方向。结果在  $B$  方向的谱线变强，称闪耀。  $\alpha$  和  $\beta$  分别为入射线  $A$  和衍射线  $B$  与  $N'$  的夹角。在  $B$  方向所对应的波长，即辐射能量最大的波长称闪耀波长。

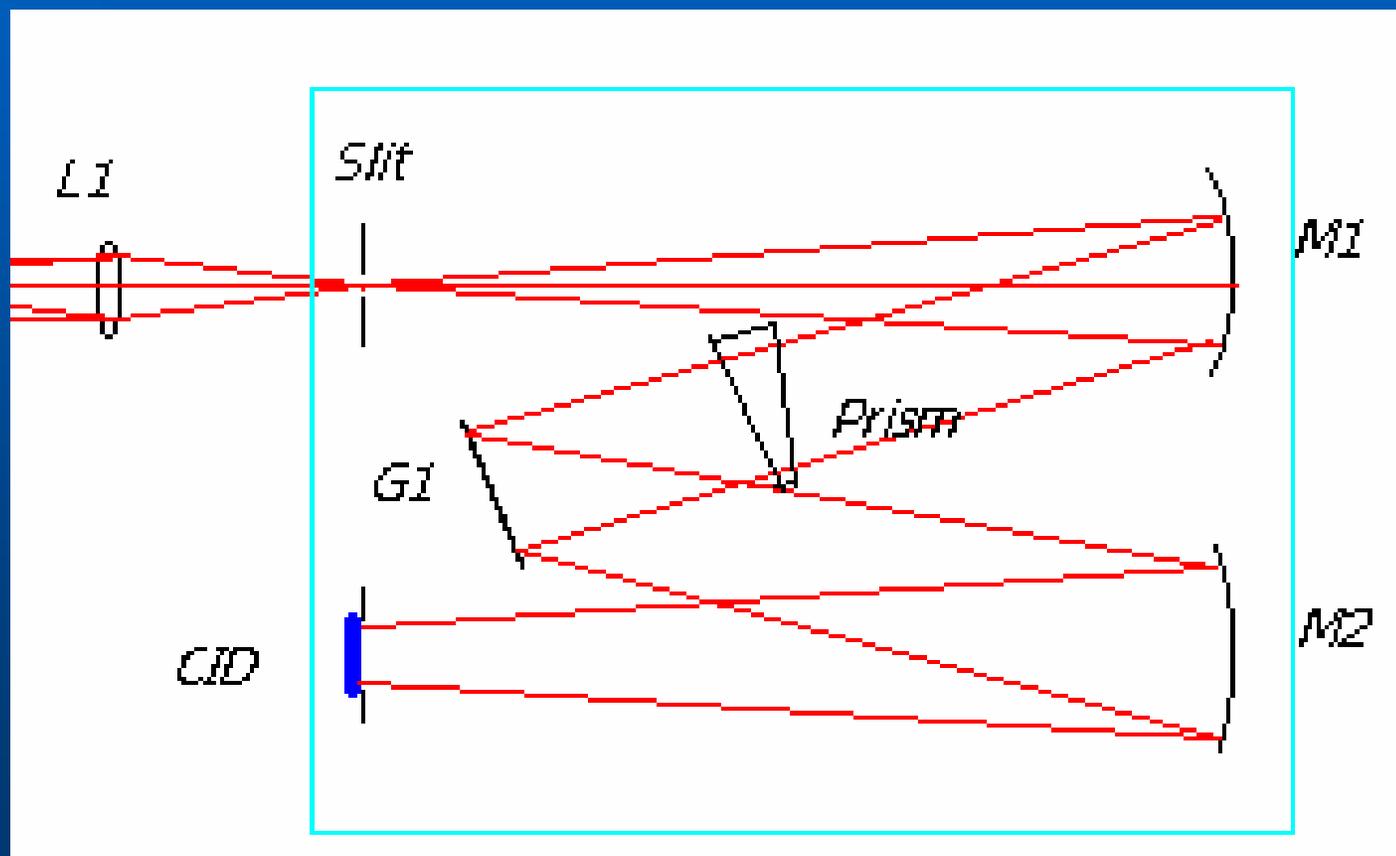
## 中阶梯光栅

1949年美国麻省理工学院的Harrison教授摆脱常规光栅的设计思路，从增加衍射角 $\beta$ ，利用“短槽面”获得高衍射级次 $m$ 着手，增加两刻线间距离 $d$ 的方法研制成中阶梯光栅（Echelle），这种光栅刻线数目较少（8-80条），使用的光谱级次高（ $m=28-200$ ），具有光谱范围宽、色散率大、分辨率好等突出优点。

中阶梯光栅不同于平面光栅，采用刻槽的“短边”进行衍射，即闪耀角 $\varepsilon$ 很大（ $60^\circ - 70^\circ$ ）；采用减少每毫米刻线数，即增大光栅常数 $d$ ，因此，光谱级次 $m$ 大大增加。

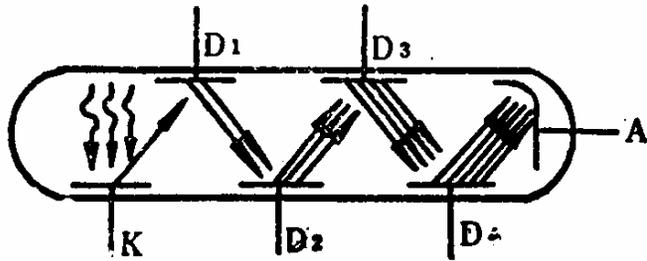


# 中阶梯光栅光谱仪



# 检测器—光电转换器件

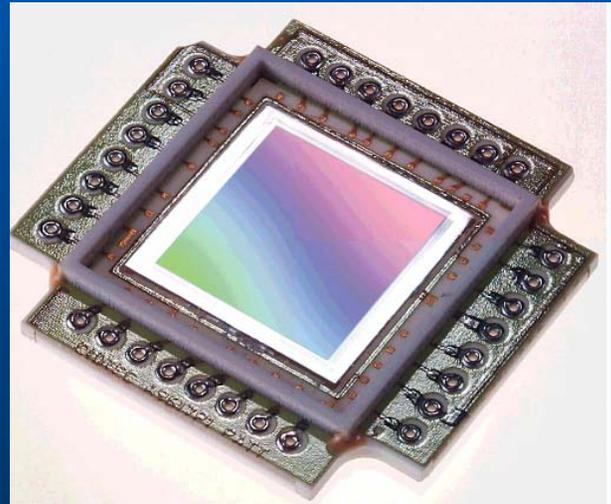
## 光电倍增管

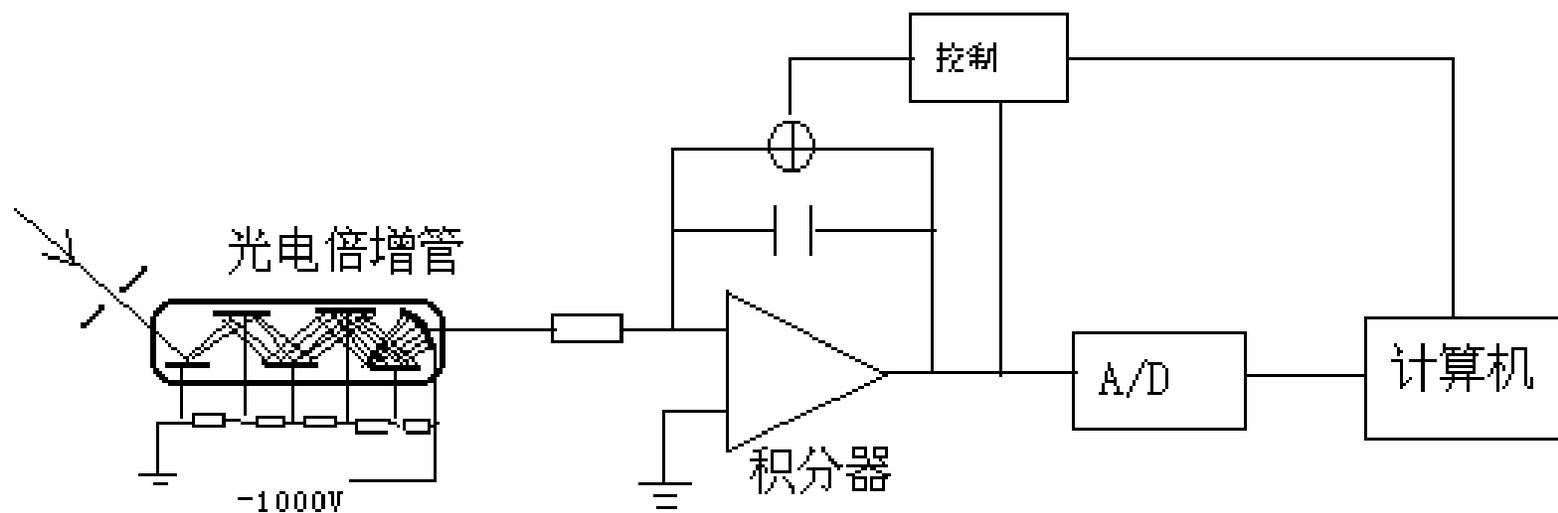


光电倍增管

K. 光阴极;  $D_1, D_2, D_3, D_4$ . 打拿极; A. 阳极

## 固态成像器件





光电测量系统框图

## 固体检测器(CTD)

一定强度的光照射到某个检测单元上后，产生一定量的电荷，并且储存在检测单元内，然后采用电荷转移的方式将其读出 ----光电转化

根据读出方式的不同，可分为：

- **CID(Charge Injection Device)**其读出方法是将电荷在检测单元内部移动，检测电压变化，即内部电荷转移
- **CCD(Charge Coupled Device)**其读出方法是将电荷在检测单元之间逐个转移，移到一个具有电荷感应放大器的检测单元上进行读出，即单元间电荷转移

## CID检测器

- 最初发明用于天文学
  - 以解决在较长时间曝光时,亮的星体所引起的“逸出”问题
- 观察遥远星体的发射光
  - 通过天文望远镜采集光信号
  - 用光谱仪进行分光
  - 测定不同谱线的强度
  - 确定所观察星体的金属组成

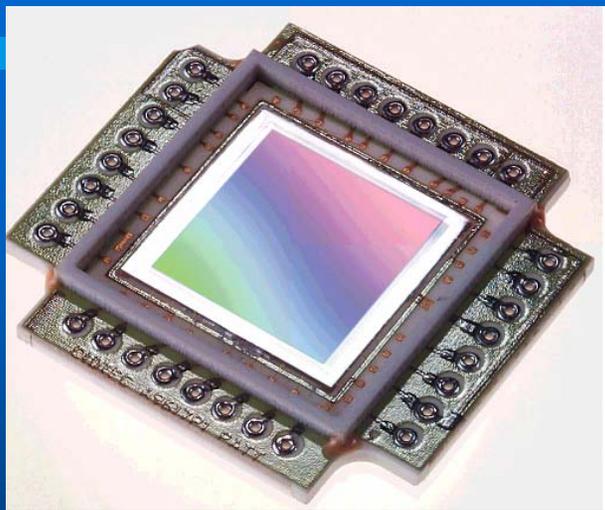


什么是CID检测器？

# The CID Detector

The Charge Injection Device

电荷注射器件



2-D检测器

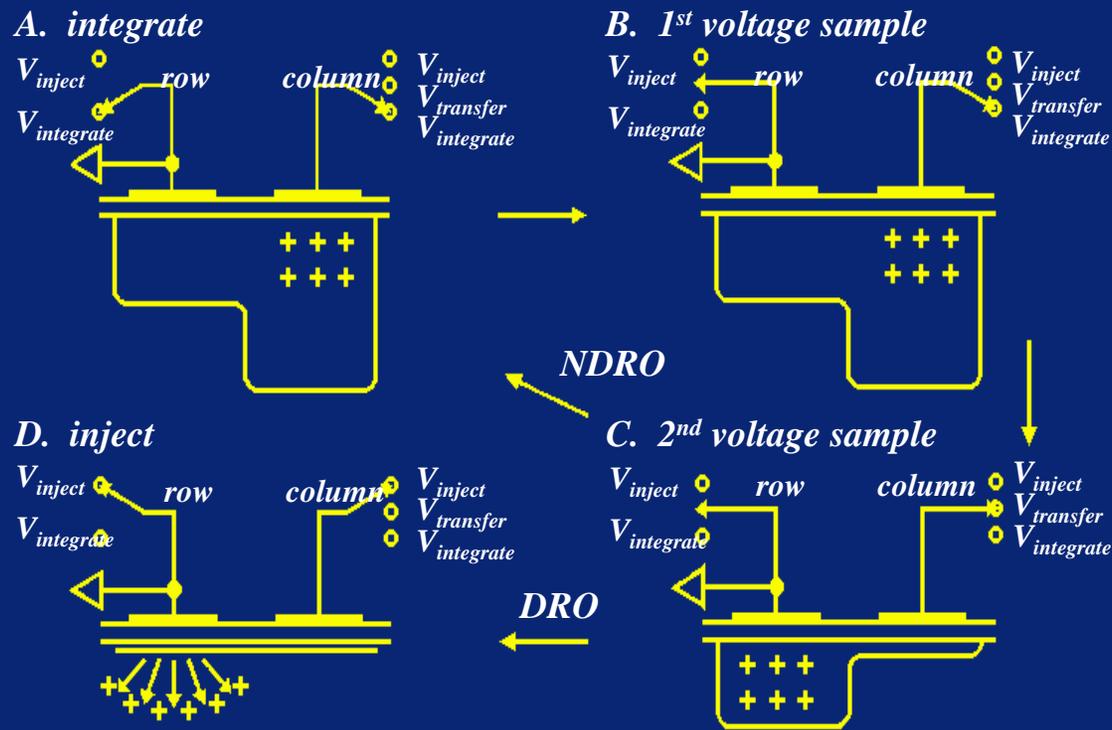
1024X1024=1048576检测  
单元 (PMT)

无“逸出”

随机存取积分方式

非破坏性读取

# CID--非破坏性读数



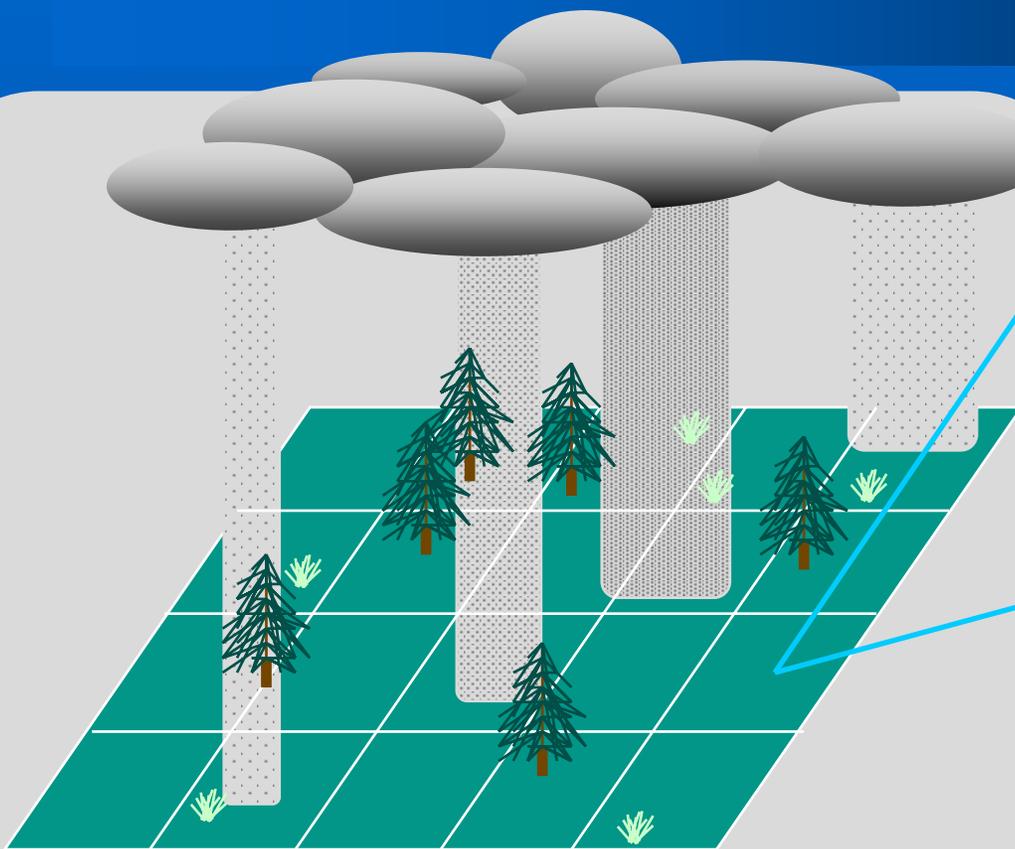
- 每个CID检测单元自动控制最佳暴光时间

- 无“溢出”

- 最佳信噪比

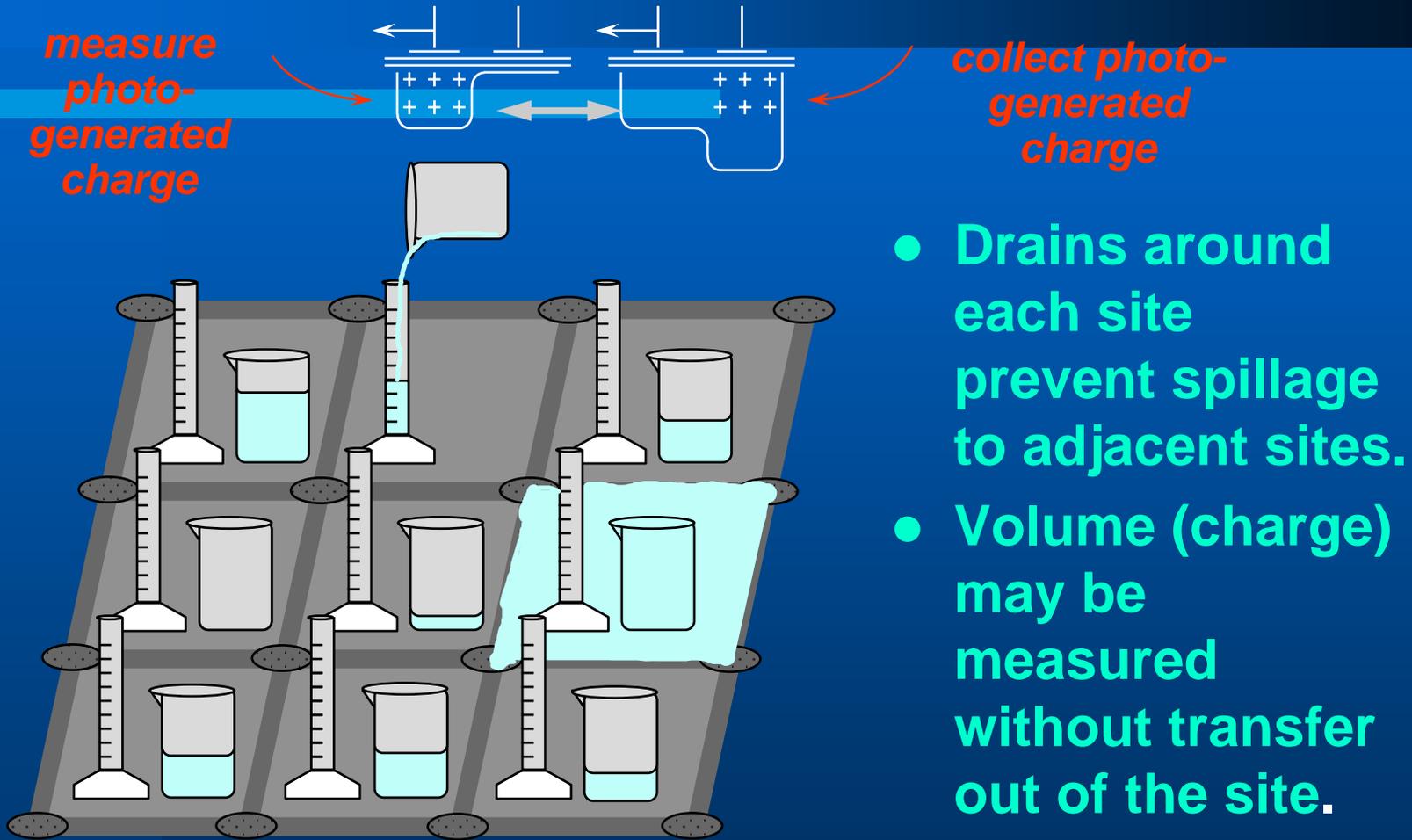
- 随机存取积分方式

# 类似水量的测量



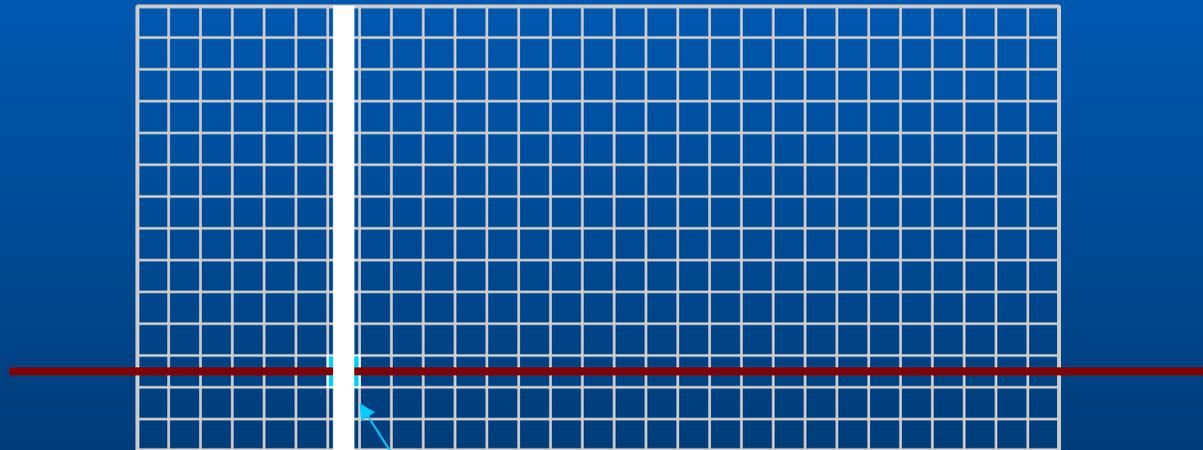
5 x 4 grid = 5 x 4 detector elements  
rain = photons  
beaker = detector element  
electrodes  
graduate cylinder = measurement  
electrode or amplifier  
water in beaker = photogenerated  
charge

# CID系统类似水量的测量



# CID Readout

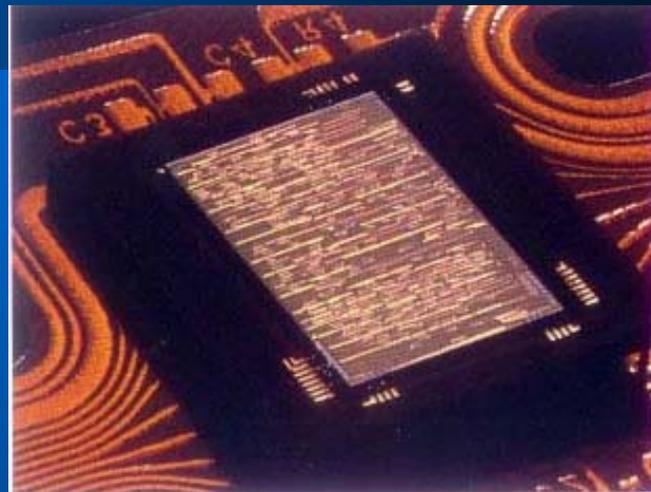
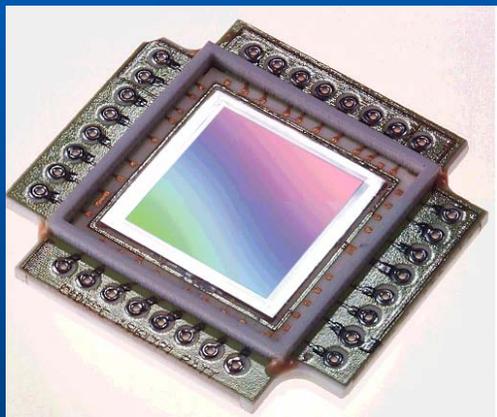
1. Row Voltage measure  $V_1$
2. Column storage
3. Row voltage measure  $V_2$
4. Report difference in row voltages



Intensity this pixel  
 $= V_1 - V_2$

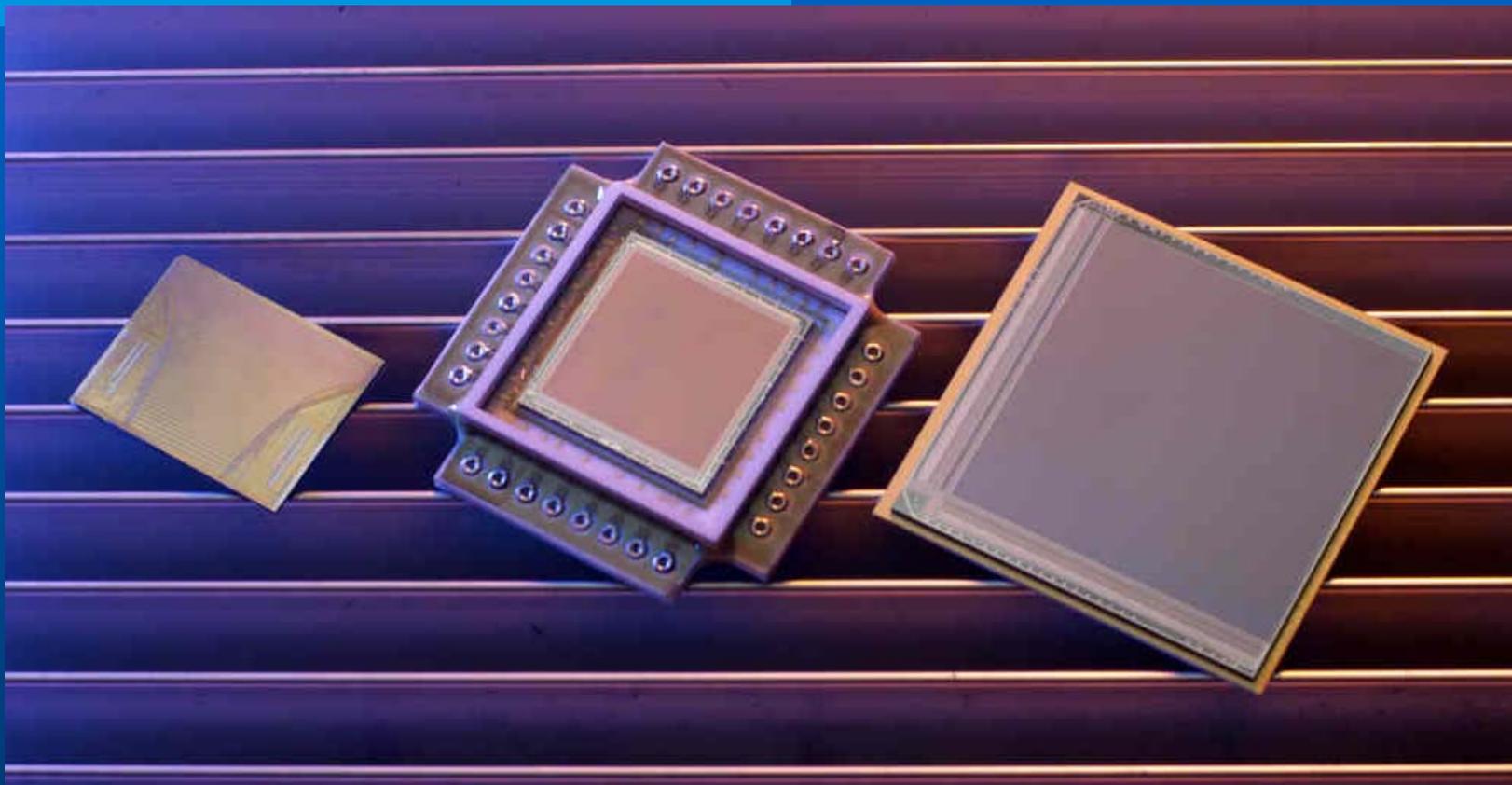
# 半导体探测器

PE-SCD



- 第三代CID Chip





# CID检测器

## 1. 有效提高信噪比

- 将多次测定的结果进行平均，可以有效的降低读出噪音，却不减小信号，因而可有效提高信噪比

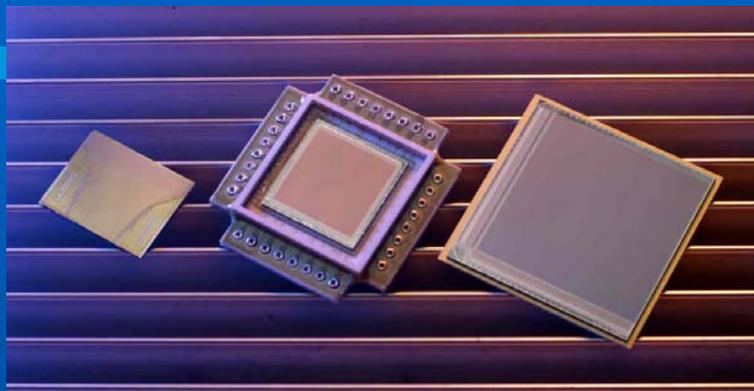
## 2. 防止检测器溢出

- 由于CID能够随时检查每一个检测单元的电荷数量，当某个检测单元上的电荷数量达到其预先设定的值时，将全部电荷注入基体，因而有效的防止了溢出的发生

## 3. 拓宽线性范围

- 由于CID具有随机存取积分方式(Random Access Integration)，即RAI功能，能够在积分的过程中随时检查每个检测单元的电荷数量，当某个检测单元达到最佳信噪比时，停止积分，根据当时的曝光时间计算其每秒钟的强度，而此时其它检测单元继续积分，直到达到最佳信噪比或曝光时间结束

# CID检测器的发展



2002

CID84

量子化效率>80%, 线性:  $10^9$  工作温度-40°C

1997

CID38

量子化效率60-80%, 线性:  $10^7$  工作温度-40°C

1991

CID28

量子化效率40-50%. 工作温度-80°C

1989

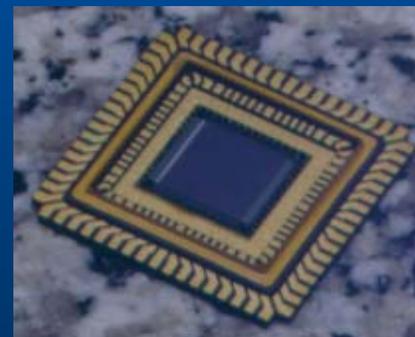
CID17B

量子化效率20-40%, 工作温度-80°C

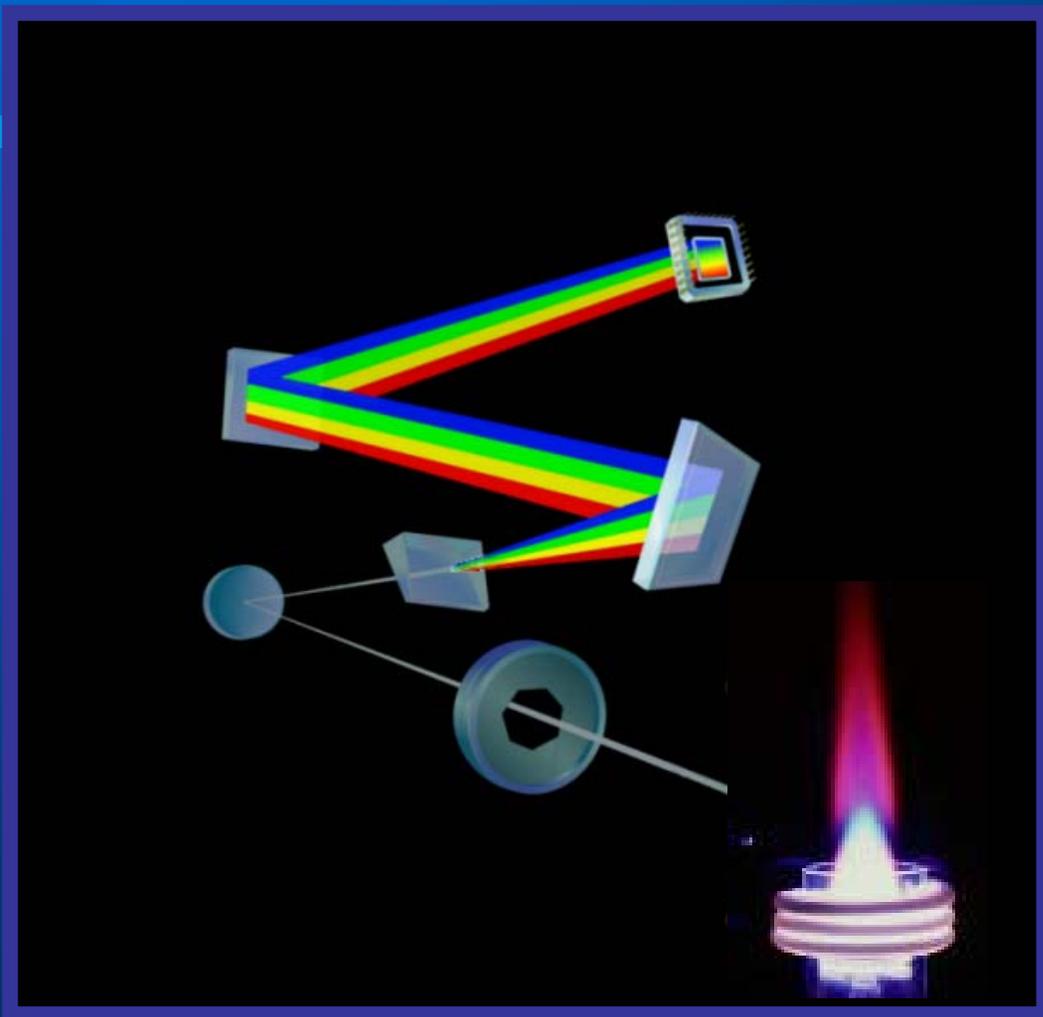
固体检测器

光电倍增管

感光相板



# 中阶梯光栅分光系统



二维分光系统：

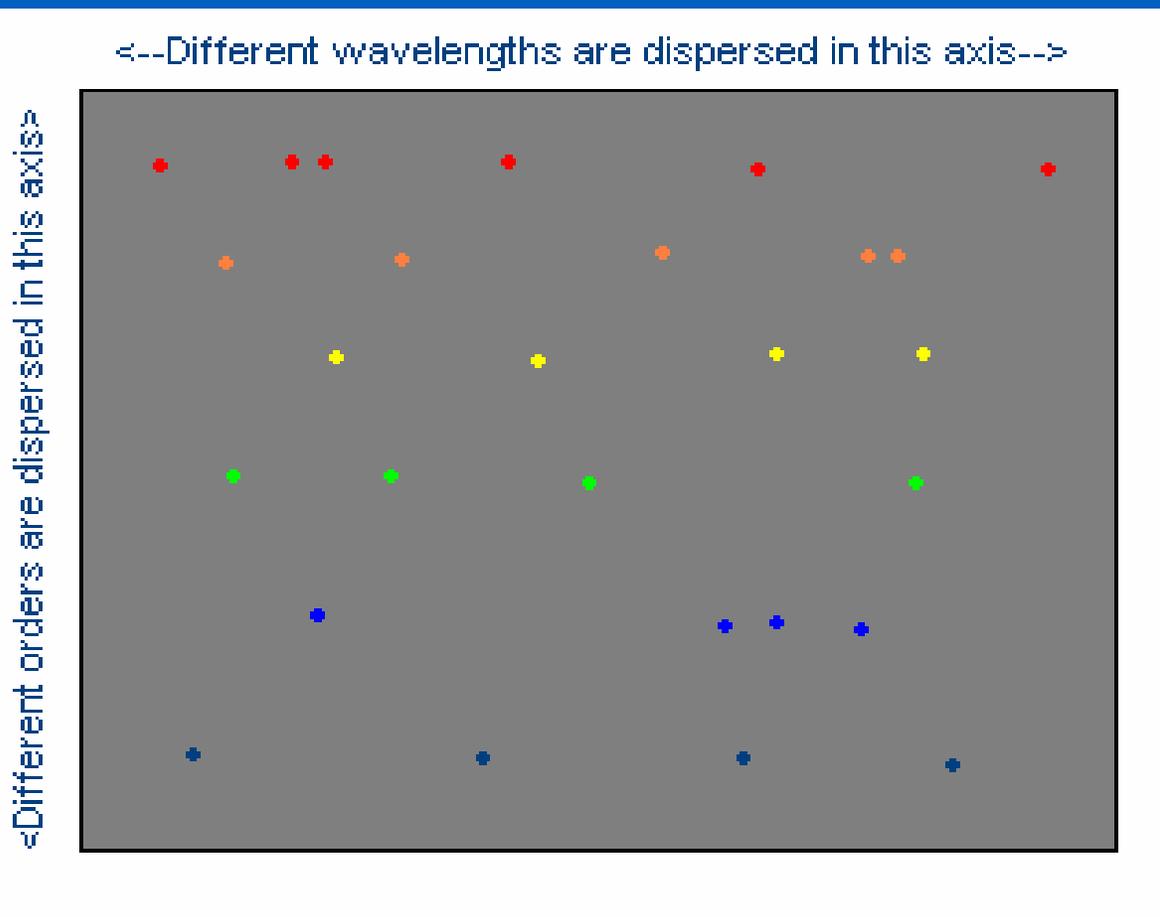
棱镜——分光成光谱

中阶梯光栅——分光谱成  
不同的级次

# 谱线在CID检测器上的分布

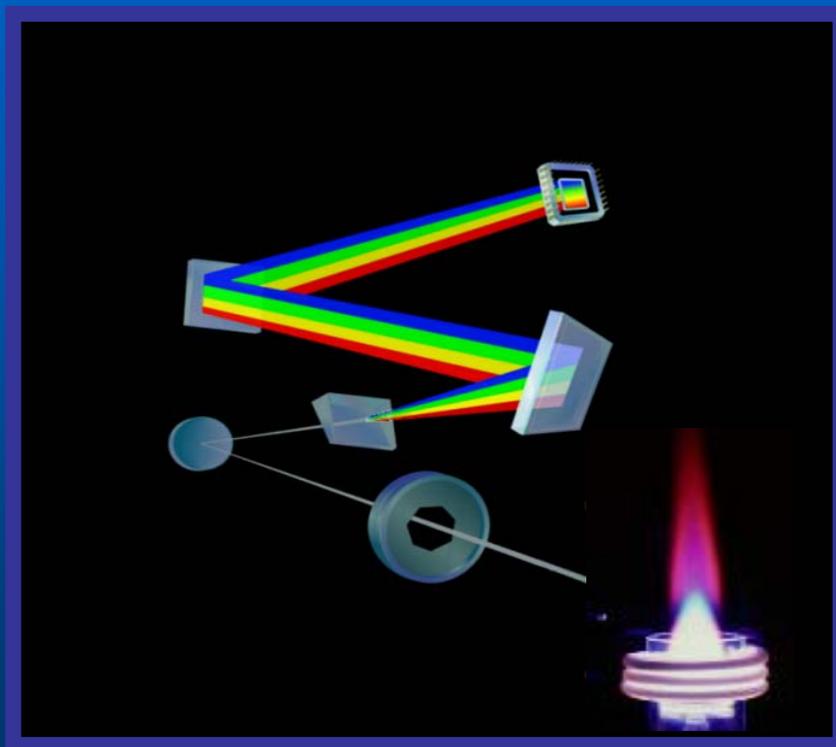
在二维分光方式，光谱谱线呈现光点形式。

Highest  
Wavelength

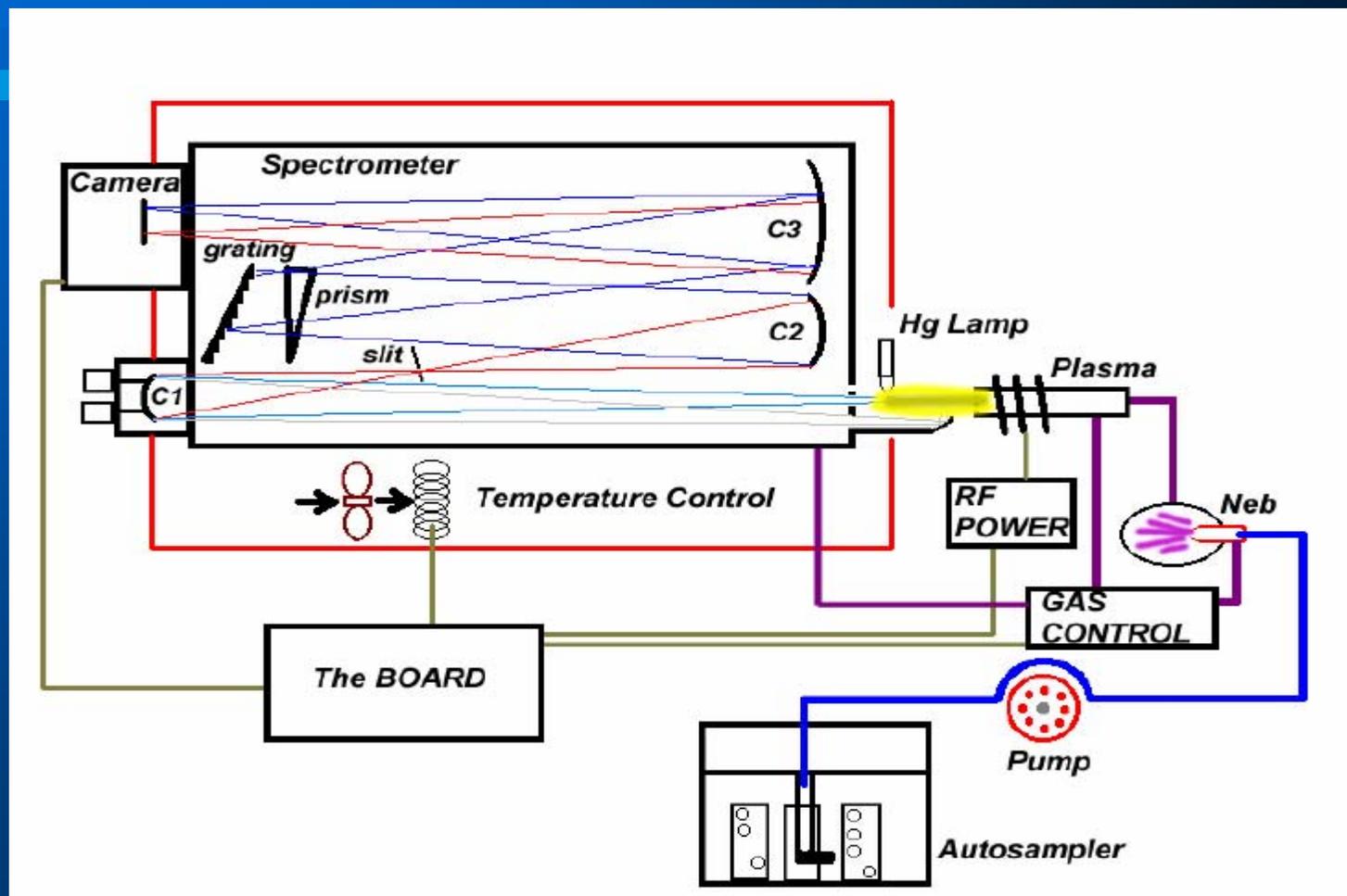


# 分光系统的性能

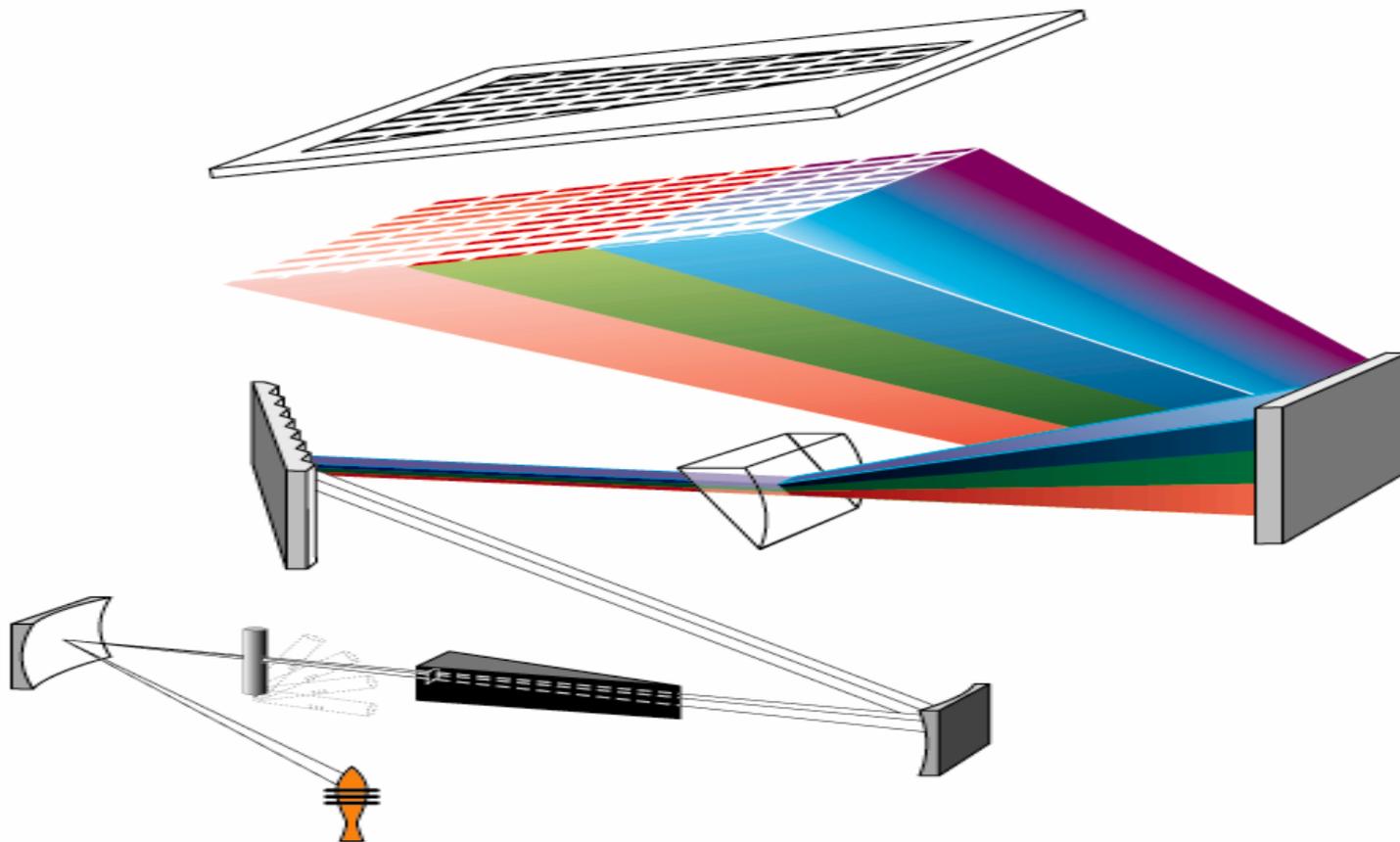
- 色散率大小——线色散率导数
- 分辨率高低
- 光强损失大小
- 移动部件多少
- 光学元件多少
- 杂散光大小
- 恒温效果好坏



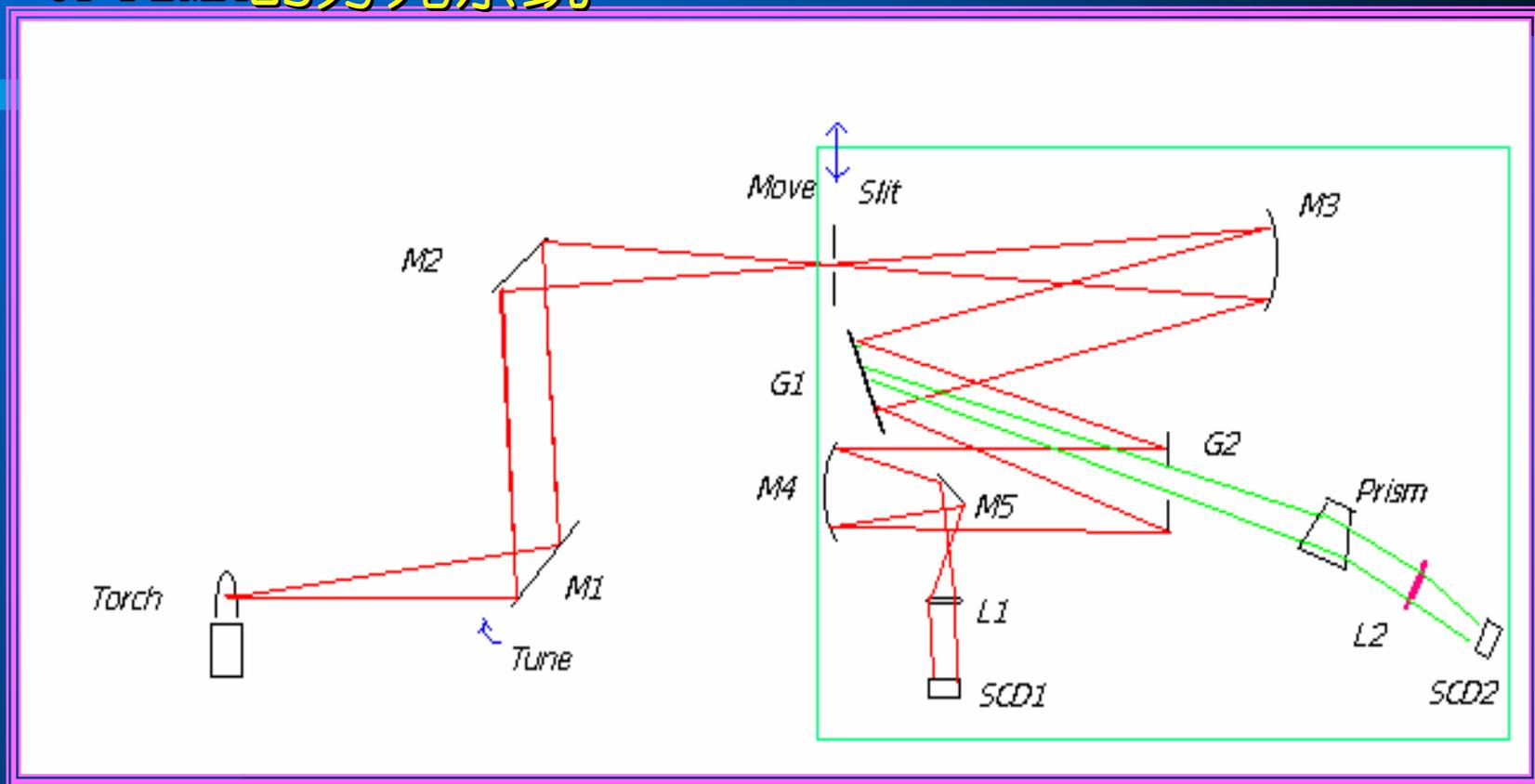
# Prodigy Function Diagram 功能图



# Prodigy中阶梯光栅光学系统

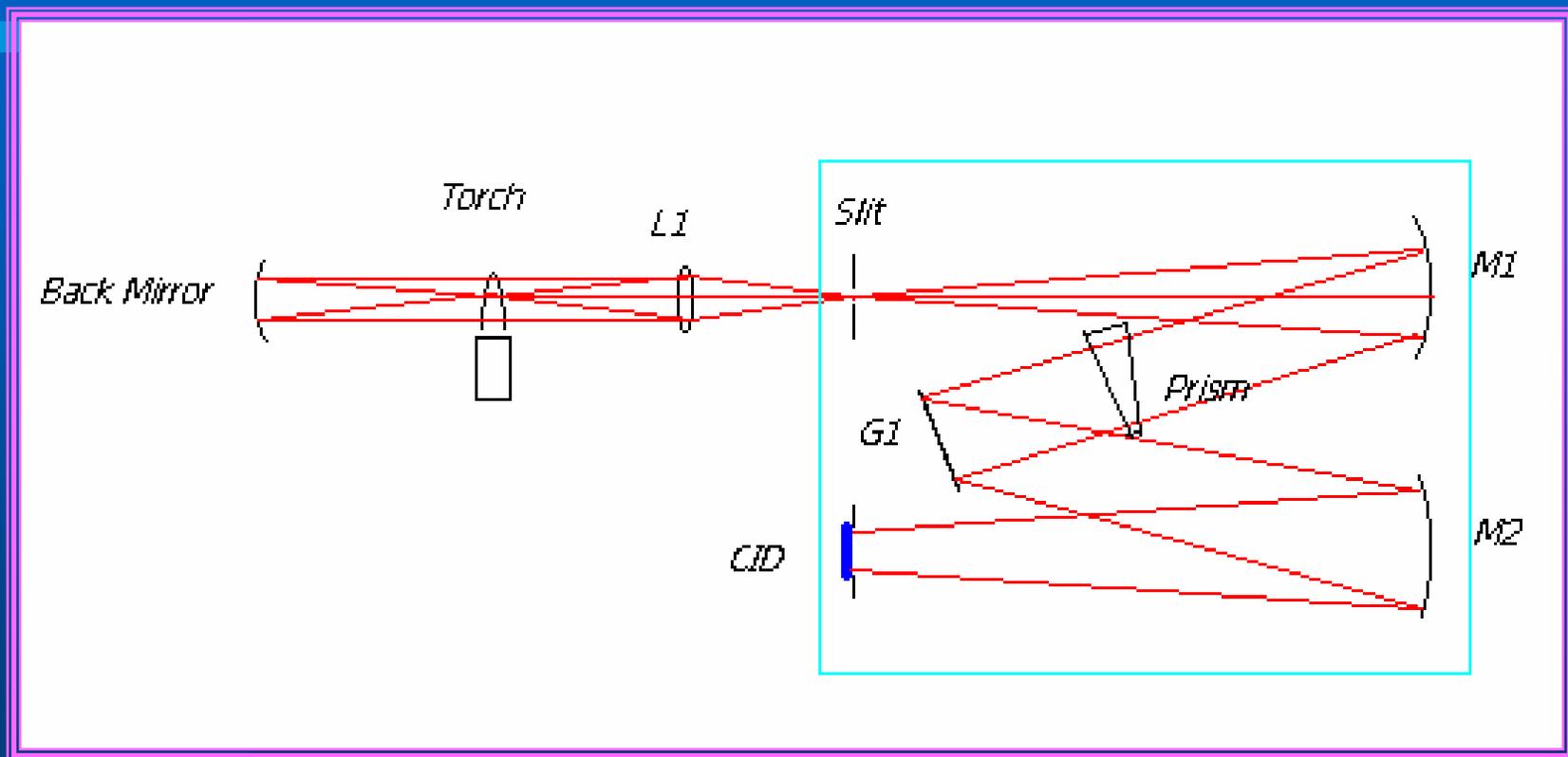


# OPTIMA的分光系统



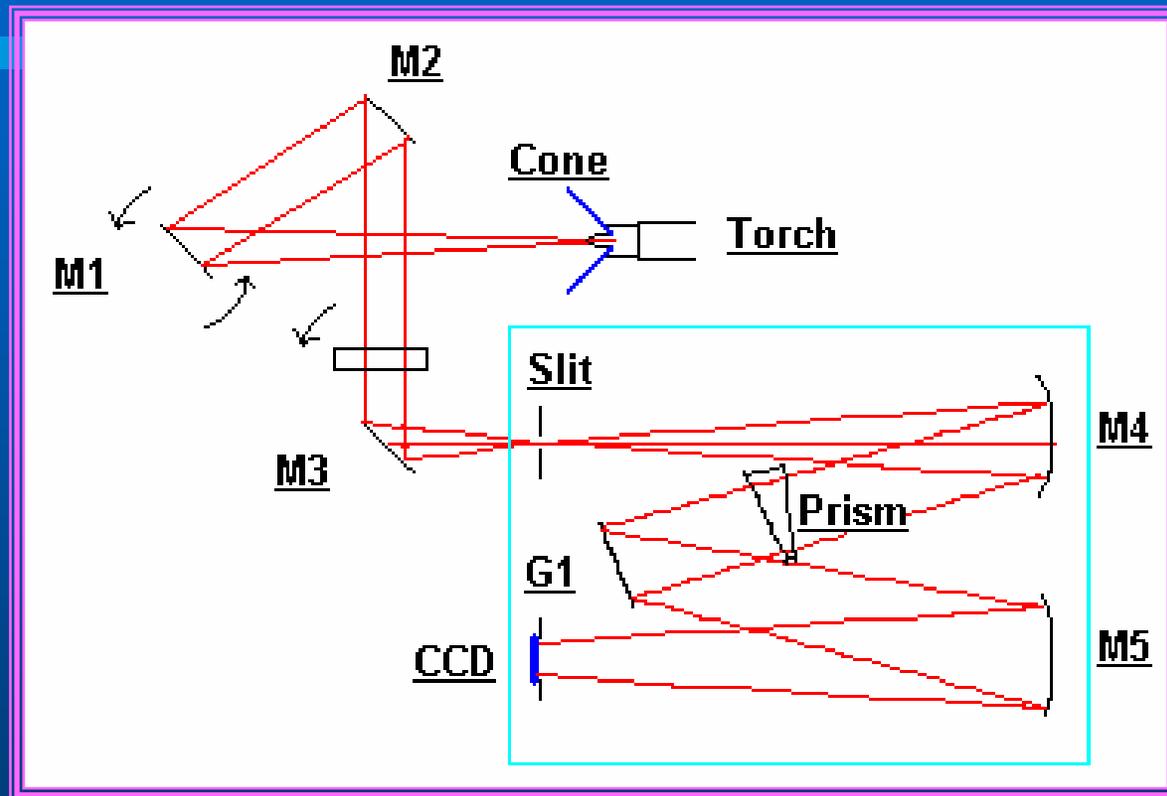
PEOPTIMA 光路图

# IRIS 的分光系统



IRIS 光路图

# VISITA的分光系统



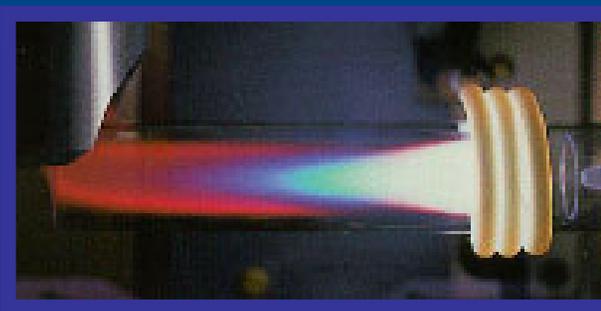
Varian Visita 光路图

# 垂直火炬与水平火炬

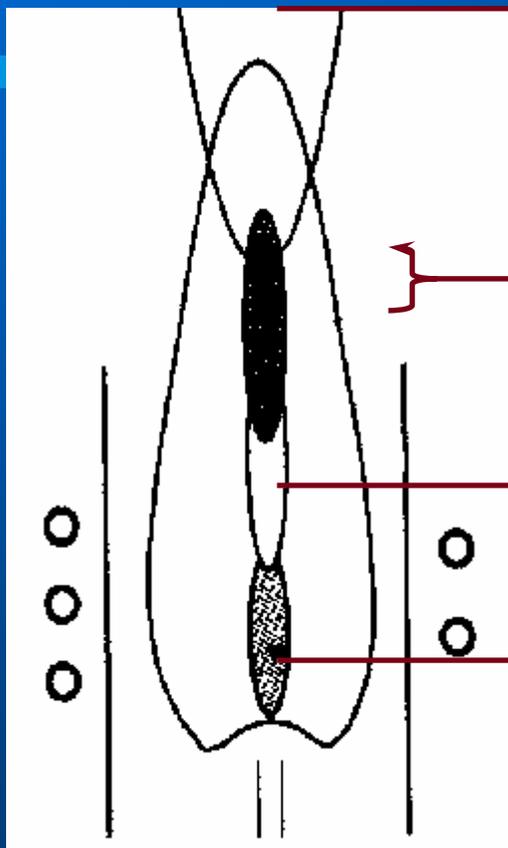
Prodigy有垂直、水平、双向观察方式可供选择



- 垂直观察背景干扰小
- 水平观察灵敏度高
- 双向观察可弥补水平观察的一些不足



# 垂直观测的观测区



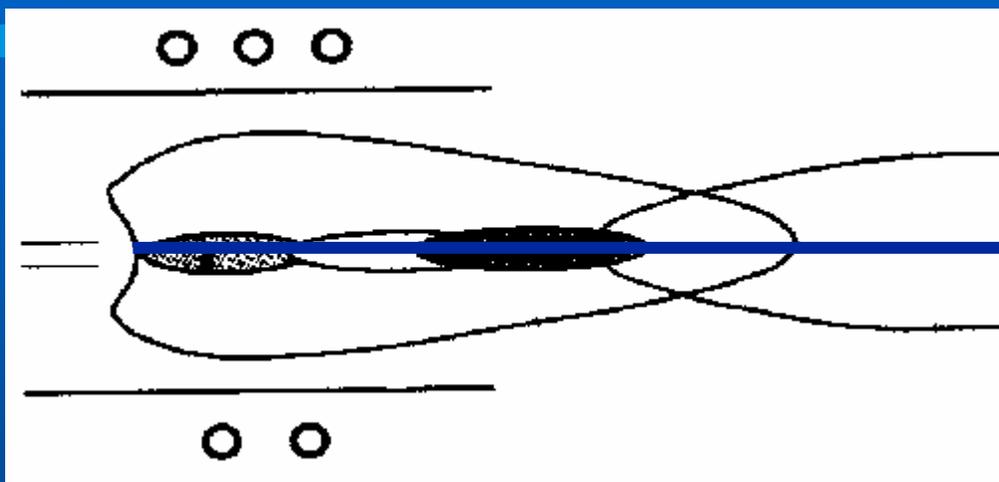
尾焰（自吸干扰）

离子谱线区（最佳分析区）

原子谱线区

原子化区（EIE干扰区）

## 水平观测的观测区



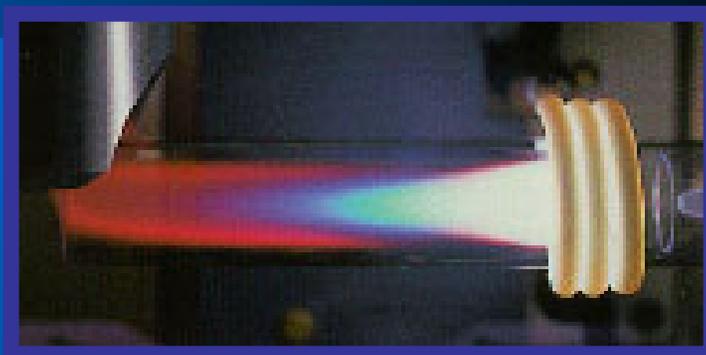
Instrument  
Optics

- 采集整个样品通道信号，灵敏度增加；但背景信号也会增加。信/噪比是否增加？----样品的基体是否复杂？
- 线性范围会有所下降，炬管易沾污。

# 水平观测

## 优点

- ✓ 灵敏度高，检出限低  
(基体简单的条件下)



## 不足

- 1) **Plasma Loading Effects** (基体效应)
- 2) **Easily Ionizable Element (EIE) effects**  
(易电离干扰)

## 适用:

环保、水质、医疗、防疫等基体简单的领域。

# ICP-OES中样品的分解、制备

## 试样引入ICP光源的方法

- 1) 液体样品引入ICP光源
- 2) 固体样品引入ICP光源
- 3) 气体样品引入ICP光源

# 样品引入ICP光源的通则

## 液体试样引入ICP光源

- 1、元素都以离子状存在于溶液中，消除了元素的赋存状态、物理特性所引起的测定误差。
- 2、在进行分析时，根据不同类型的样品，一般称取0.1—1g 固体样品进行化学处理，这就有较好的取样代表性。
- 3、基本上消除了各元素从固体样品中蒸发的分馏现象。
- 4、为多元素同时测定创造了有利条件。
- 5、容易配制各元素的标准溶液及基体元素匹配溶液。
- 6、有较好的稳定性，能获得良好的分析准确度和精密度。
- 7、各种化学预处理方法，适用于各种类型的样品。
- 8、方法容易掌握。

## 液体引入ICP光源首先需要将固体样品转化为溶液所带来的问题或缺点：

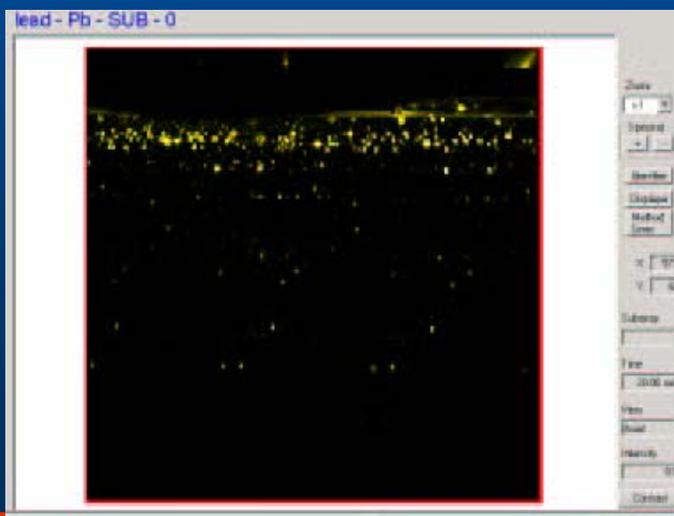
- 1、需要化学前处理，增加了人力、物力及费用。需要有化学实验室。
- 2、有的化学处理需要一定的专业知识。
- 3、样品分解后，相当稀释50倍以上，降低了元素在样品中的绝对测定灵敏度。
- 4、在化学处理过程中，有时会引入不利于测定的污染物质或盐类。

# 建立分析方法的一般过程

- 1 取样和样品保存方法
- 2 样品处理
- 3 选择分析谱线及内标
- 4 检查基体效应
- 5 准备标准系列
- 6 分析参数的优化
- 7 方法的精密度试验
- 8 检测
- 9 准确度试验

# 应用

## 指纹图谱技术应用



谢谢大家！

# 清华大学分析中心

邢志

邮编：100084

电话：010-62781687

电子邮件：[xingz@chem.tsinghua.edu.cn](mailto:xingz@chem.tsinghua.edu.cn)

[xingz@mail.tsinghua.edu.cn](mailto:xingz@mail.tsinghua.edu.cn)