



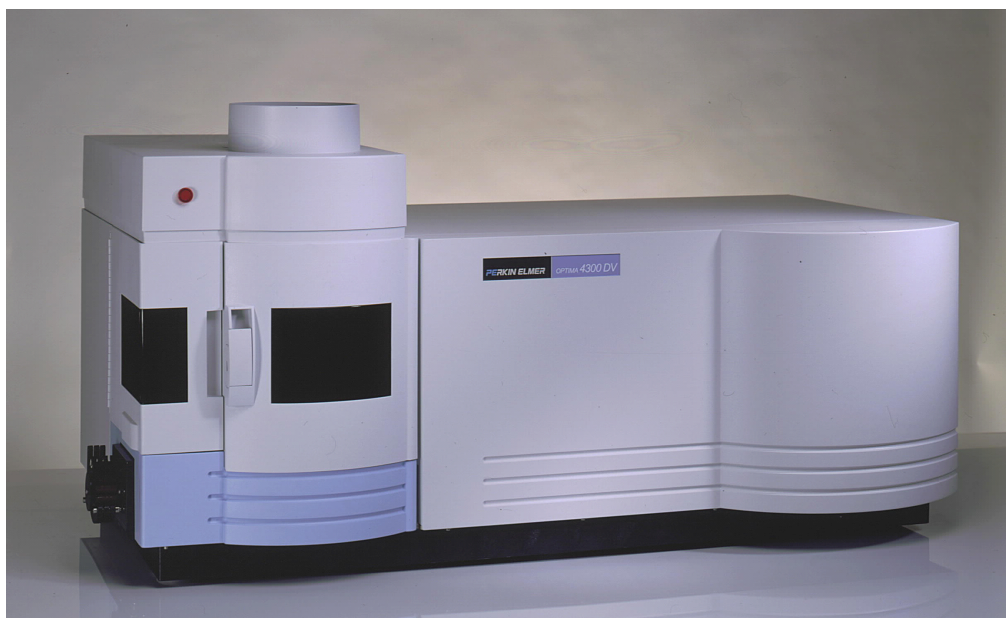
博精儀器股份有限公司

廣州辦事處

Tel: 020-82903202

Fax: 020-82903201

ICP/OES 原理概論



博精儀器股份有限公司

A & B Analytical & Bio Science instruments Co.,Ltd

www.AandB.com



博精儀器股份有限公司

廣州辦事處

Tel: 020-82903202

Fax: 020-82903201

- 一、ICP/OES 分析的特點
- 二、電漿簡介
- 三、ICP 的產生
- 四、進樣系統
- 五、石英炬管
- 六、高頻發生器
- 七、光學系統

博精儀器股份有限公司

A & B Analytical & Bio Science instruments Co.,Ltd

www.AandB.com



一、ICP/OES 分析特點

ICP 光譜法是以 ICP 為發射光源的光譜分析法，其全稱為感應耦合電漿發射光譜儀(inductively couple plasma optical emission spectrometry，簡稱 ICP/OES)。由於 ICP/OES 具有良好的偵測極限和分析精度，基質干擾小，線性動態範圍寬，分析者可以用標準物質配置一系列的標準，以及樣品處理簡單快捷等優點，因此它被廣泛運用於地質、冶金、機械制造、環境保護、生物醫學等領域。

ICP/OES 分析的特點

- (1) 測定元素範圍廣。從原理上講它可以用於測定除氫以外所有已知光譜的元素。
- (2) 線性分析範圍廣。工作曲線的直線範圍可達到 5~6 個數量級，待測元素的含量在 1ppm 以下一般都呈現良好的線性關係。
- (3) 大多數元素都有良好的偵測極限。電漿的高溫和環形結構，使分析物在一個直徑約 1~3mm 狹窄的中間通道內充分的預熱去溶，揮發，原子化，電離和激發；致使元素周期表內大部分元素在水溶液中的偵測極限達到 0.01~10ppm。
- (4) 可供選擇的波長多。每個元素都有好幾個靈敏度不同的波長供測定，因此 ICP/OES 適用於超微量成分分析到常量成分的測定。
- (5) 分析的精度高。分析物由載氣帶入中間通道內，相當於在一個靜

博精儀器股份有限公司

A & B Analytical & Bio Science instruments Co.,Ltd
www.AandB.com



電屏蔽區內進行原子化，電離和激發，分析物組分的變化不會影響到電漿能量的變化，保證了其具有較高的分析精度。當分析物濃度大於等於偵測極限的 100 倍時，測定的標準偏差(RSD)一般在 1~3%的範圍內。在相同情況下，其精度高於其它儀器。

(6)干擾較少。在氬氣電漿光源中，分析物原子化，激發，基本上沒有什麼化學干擾和電離干擾，基質干擾也較小，因此，一般不使用內標法來確保儀器測試的精度。低的干擾水平和高的分析準確度，是 ICP/OES 最主要的優點之一。

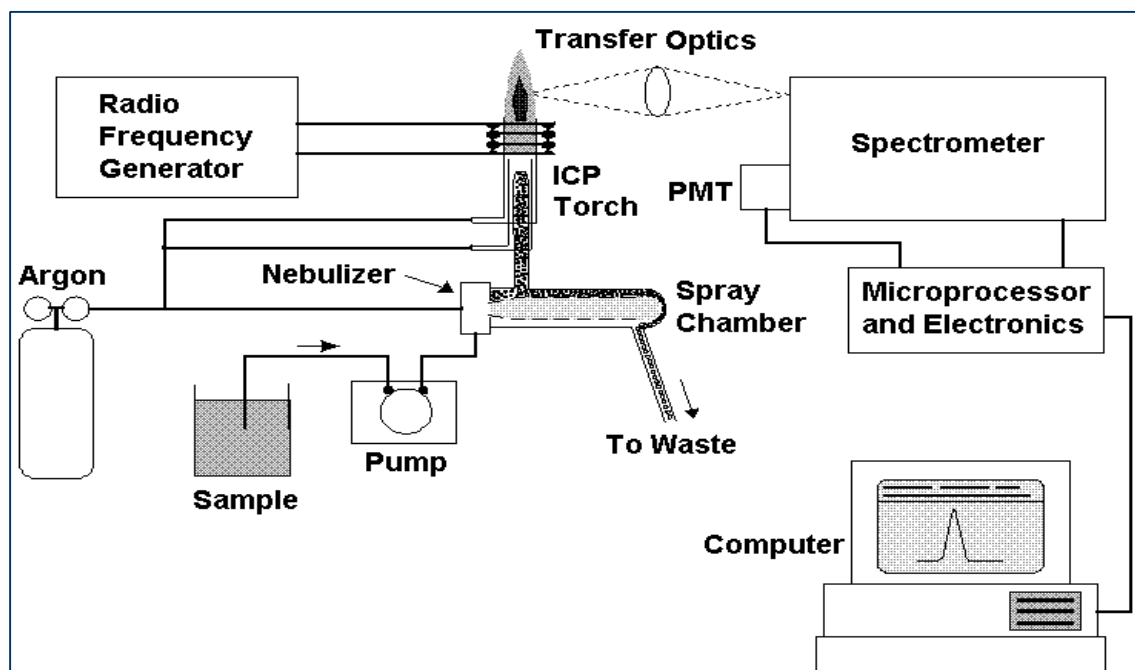
(7)同時和順序多元素分析的能力強。同時多元素測定能力是發射光譜法的共同特點，非 ICP 發射法特有。但是由於 ICP 具有低干擾和時間分布的高度穩定性以及寬的線性分析範圍，因而可以更好的進行同時或順序多元素分析。

ICP/OES 的局限性和不足之處是，設備費用和操作費用較高，一般需要轉化為溶液，有的放射性元素以及人造元素的測試不是很適用，基質干擾仍然存在，光譜干擾不可避免，氬氣消耗量大。



二、電漿簡介

電漿是一種原子或分子大部分已經電離的氣體。是電的良導體，因其中的正、負電荷密度幾乎相等，所以從整體上來看它是電中性的。ICP 屬高溫等離子體，溫度可高達 5000k~10000k。被測定的溶液首先進入霧化系統，並在其中轉化為氣溶膠，一部分細微顆粒被氬氣載入電漿的環形中心，另一部分顆粒較大的則被排出。進入電漿的氣溶膠在高溫的作用下，經過蒸發、乾燥、分解、原子化和電離的過程，所產生的原子和離子被激發，並發射出各種特定波長的光，這些經光學系統讓我們需要的波長的光照射到探測器上，產生電信號到電腦中，電腦將其與標準電信號相比較，從而計算溶液的濃度(如圖示)。ICP 產生的離子通過采樣錐被引入四極桿質譜儀，進行質譜分析，則為 ICP/MS。



博精儀器股份有限公司

A & B Analytical & Bio Science instruments Co.,Ltd
www.AandB.com



博精儀器股份有限公司

廣州辦事處

Tel: 020-82903202

Fax: 020-82903201

等離子體光源是六十年代發展的一類新型光譜分析用光源。除 ICP 外，還有直流等離子體(direct current plasma，簡稱 DCP)，微波感因等離子體(microwave induced plasma，簡稱 MIP)，其中 ICP 因其突出的優點而在分析中獲得廣泛應用。

博精儀器股份有限公司

A & B Analytical & Bio Science instruments Co.,Ltd

www.AandB.com

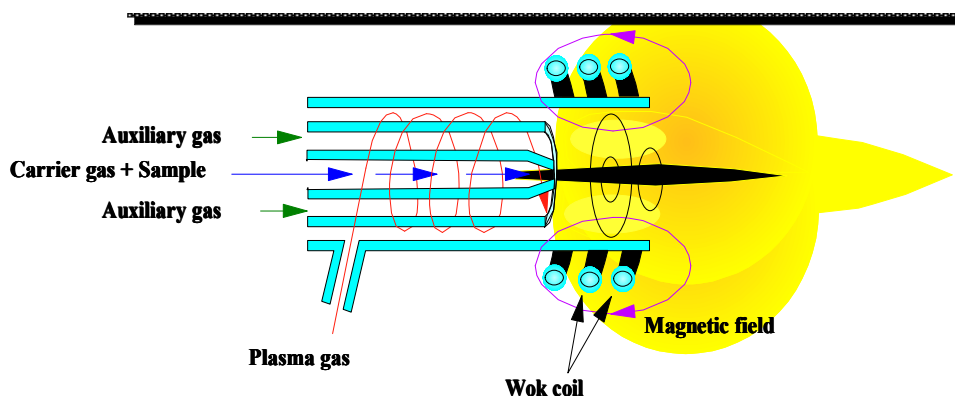


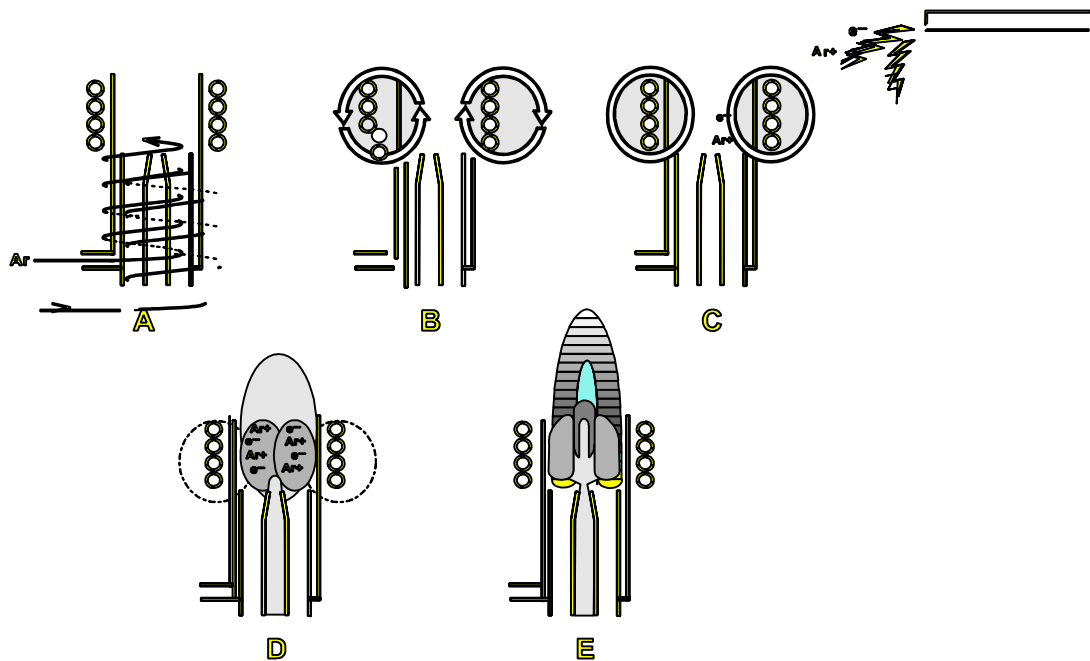
三、ICP 的產生

ICP 光源是由高頻感應電流產生的類似火焰的激發光源。儀器主要由高頻產生器、電漿炬管、霧化器等三部分組成。高頻產生器的作用是產生高頻電磁場供給電漿能量。頻率多為 27~50MHz，最大輸出功率通常是 2~4kW。

ICP 的主體部分是高頻線圈內的炬管，是一個層同心的石英炬管，感應線圈 S 為 2~5 匝空心銅管。

石英炬管分為三層。最外層通氬氣作為保護氣體，沿切線方向吹入，流量一般為 10~15L/min，它的作用是把等離子體和石英炬管隔離開，可保護石英炬管不被燒毀。由於它的保護作用使電漿的擴大受到抑制而被“包裹”在炬管內。中層管通入輔助氣體，用於點燃電漿。中心層以氬氣為載氣，把經過霧化的樣品以氣溶膠的形式引入到電漿中，流量一般為 1.0~1.5L/min。





高頻產生器接通電源後，高頻電流通過線圈，即在炬管中產生變化的電磁場，炬管中若有導體就會產生感應電流。這種電流的流線呈閉合的渦旋狀即渦電流。它的電阻很小，電流很大(可達幾百安培)，釋放出大量的熱能(達 10000k)。電流接通後，石英炬管中內為氬氣，它不導電，用高壓火花點燃使炬管內氣體電離。由於電磁感應和高頻磁場，在時間變化上成正比例的電場在石英炬管中隨之產生。電子和離子被電場加速，同時和氣體分子、原子等碰撞，使更多的氣體電離，電子和離

博精儀器股份有限公司

A & B Analytical & Bio Science instruments Co.,Ltd

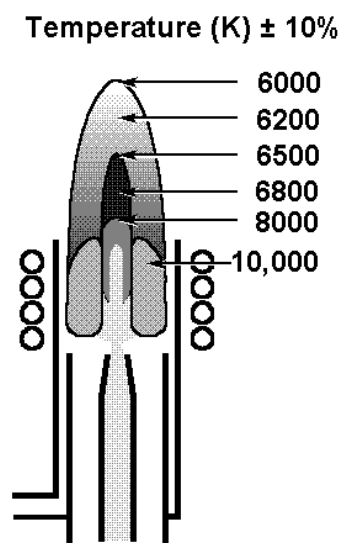
www.AandB.com



子各在相反的方向上在炬管內沿閉合回路流動，形成渦流，在管口形成火炬狀的穩定的電漿。

電漿外觀象火焰，但它不是化學燃燒火焰而是氣體放電。它分為 3 個區域：

- a. 焰心區。感應線圈區域內，白色不透明的焰心，高頻電流形



成的渦流區，溫度最高達 10000k，電子密度也高。它發射很強的連續光譜，光譜分析應避開這個區域。樣品在這裡被預熱，蒸發，又稱預熱區

b. 內焰區。在感應圈上 10~20mm 左右處，淡藍色半透明的炬焰，溫度約為 6000~8000k。樣品在此停留約 0.002s，經歷原子化、激發、電離過程，然後發射很強的原子線和離子線。這是光譜分析所利用的區域，稱為觀測區。觀光時在感應線圈上的高度稱為觀測高度。這區間光譜背景低，分析元素時可獲得最高的信背比。

- c. 尾焰區。在內焰區前方，溫度低於 6000k，只能發射激發電位較低的譜線。

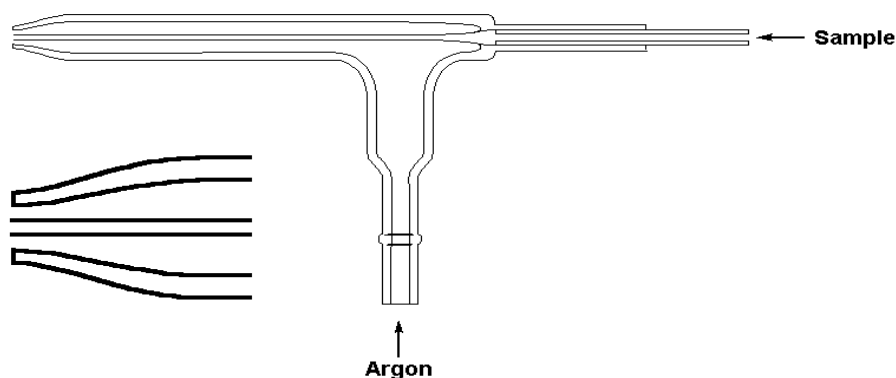


四、進樣系統

進樣系統的作用是利用載氣流將液體樣品霧化成細微的氣溶膠狀態並輸入到電漿中。進樣系統由霧化器、混合腔和注入管組成。

1、霧化裝置 最常用的霧化器有氣動霧化器和超音波霧化器

(1) 同心氣動霧化器 又叫麥恩哈德(Meinhard) 霧化器(如圖示)，它由硼硅酸鹽玻璃吹制而成的，該霧化器利用通過小孔的高



速氣流產生的低壓提升液體，並將其粉碎成細微的霧滴。這種霧化器的氣體約為 1L/min，線性壓力比大氣壓高 300kPa，水的提升量為 1.6mL/min(指不接毛細管且沒有水頭壓力下工作)，霧化率(已提升的液體注入電漿的比例)為 1~3%。

同心氣動霧化器是一種常用的霧化器。液體的提升可以直接自吸噴霧，也可以利用蠕動泵輸入。用此霧化器噴霧陽離子質量濃度小於 4mg/mL 的稀水溶液，可以長期保持穩定。但

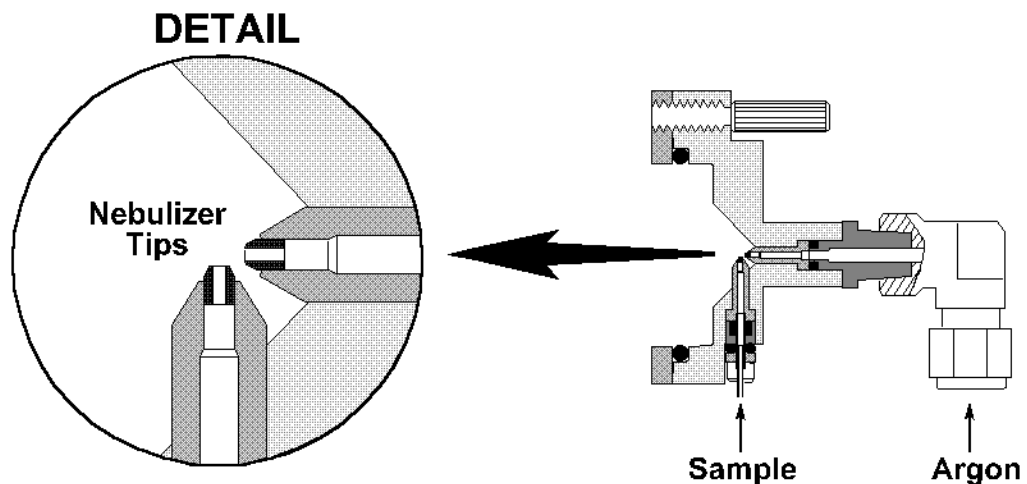
博精儀器股份有限公司

A & B Analytical & Bio Science instruments Co.,Ltd
www.AandB.com



溶液鹽類濃度過大時易產生“鹽析”而導致部分堵塞。為避免“鹽析”可採取兩個措施，一是以水濕潤氬氣載氣，二是每個樣品噴霧 10~20s 的 1mol/L HCl 溶液。待測溶液一定要經過過濾才能測定。耐氫氟酸腐蝕的霧化器系由聚三氟氯化乙烯制成外管，由鉑-鈦合金制成毛細管，霧化器裝在聚四氟乙烯制的霧室中。

- (2) 交叉式氣動霧化器(如圖示) 其成霧機理與同心氣動霧化器原理相同。對於玻璃同心霧化器，毛細管與外管之間的間隙不應大於 0.1mm；而交叉式霧化器，兩個噴嘴之間的垂直距離不應大於 0.1mm。

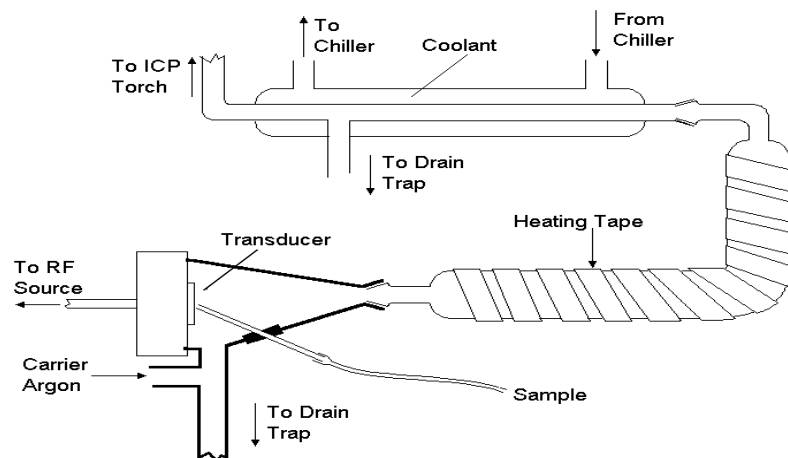


毛細管容易被堵塞，這是各類氣動霧化器存在的主要問題，特別對於高鹽分溶液或懸浮液霧化時更是如此。一般認為交



叉式霧化器相對具有較強的抗高鹽分和懸浮體溶液的能力。

- (3) 超音波霧化器(如圖示) 由超音頻電發生器、進樣器和混合室三部分組成，頻電發生器的電磁震蕩通過高頻電纜與混合室中的換能器相連接。晶片在高頻電壓作用下產生同頻率的機械震動，將電磁能轉換為機械能而產生超聲波。當超聲波連續到液體中時，將產生周期性的壓縮相位和稀疏相位。在稀疏相位時，液體被拉伸而出現細小的空穴，形成氣泡；而在壓縮相位時，空穴將受到迅速的沖擊而閉合，氣泡附近因而形成強烈的激波。超聲波霧化就是利用這種液體與空氣界面間的空化作用，使液體形成氣溶膠。



與氣動霧化器相比，超聲波霧化器具有許多誘人的優點，其一是換能器上氣溶膠產生速率與載氣流量無關，因而氣溶膠產生速率及載氣可以獨立選擇，以便 ICP 性能更優化；其二是所得氣溶膠數量較氣動霧化器約大 10 倍，且霧化效果更



加理想；其三是氣溶膠顆粒的平均大小與超聲波頻率有關，增大頻率可產生較細的霧滴，因而分析物運輸效率將提高，去溶和原子化將更容易進行；其四是可用於高鹽分 and 懸浮液的霧化。但是超聲波霧化器記憶效應大，精密度降低，這是超聲波霧化器不及氣動霧化器應用廣泛的重要原因。

2、混合腔

混合腔的作用是將較大的霧滴(直徑 $>10\mu\text{m}$)從細微的霧滴中分離出來，且阻止它們進入電漿中。各種氣動霧化器產生的霧滴，其直徑在 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ 的範圍內，較大液滴進入電漿會使電漿發射信號的噪音非常大，並且引入過多的水分將降低電漿的溫度。混合腔可以使載氣突然改變方向，讓比較小的液滴跟隨載氣進入電漿中，而較大液滴由於慣性的作用，不能迅速轉向而撞擊到混合室壁上，聚集在一起向下流，通過最低點的管道排出。有以下幾種不同類型的混合腔。



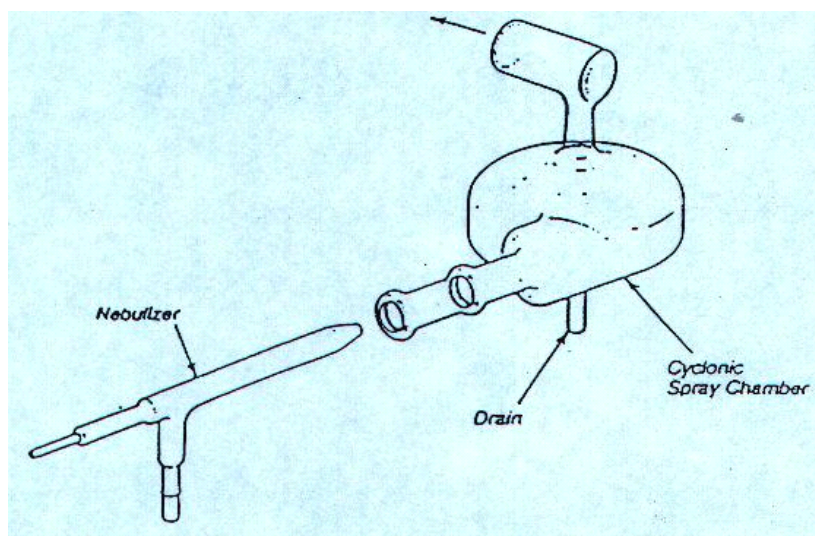
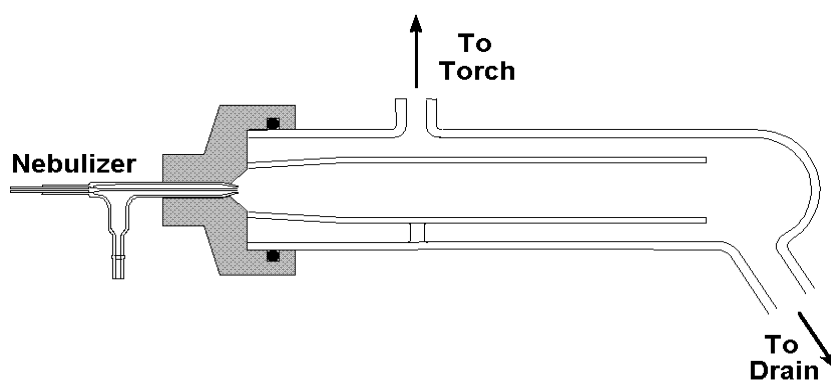


博精儀器股份有限公司

廣州辦事處

Tel: 020-82903202

Fax: 020-82903201



3、 注入管

經過混合腔的分離，小顆粒的液滴將通過注入管進到電漿裡，注入管的材質有陶瓷、石英其蘭寶石。

博精儀器股份有限公司

A & B Analytical & Bio Science instruments Co.,Ltd

www.AandB.com



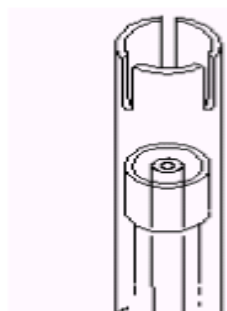
博精儀器股份有限公司

廣州辦事處
Tel: 020-82903202
Fax: 020-82903201

五、石英炬管

炬管的結構形狀對 ICP 光譜分析性能有直接的關係，炬管為三管同軸式石英管(如圖示)。

A & B Analytical



Co.,Ltd



博精儀器股份有限公司

廣州辦事處

Tel: 020-82903202

Fax: 020-82903201

炬管的主要作用是電漿與負載線圈隔離開，並借助通入的保護氣體帶走電漿的熱量和限制電漿大小。在 ICP 光譜法中，一般要求炬管易點燃、能夠獲得穩定的具有環狀結構的電漿、氬氣消耗少、功耗低以及具有良好的耦合效率，即功率轉換率高。

傳統的炬管是垂直安裝的，在側向進行光譜觀測(ICP 軸與觀測方向垂直，稱為垂直觀測)，這種垂直觀測主要局限於光程較短，檢出能力受到一定影響，但對較高濃度組分的測定有較高的準確性和精密度，有利於金屬樣品，高鹽分樣品，有機樣品或懸浮液樣品中主、次和痕量元素的測定。

採用軸向觀測裝置(即 ICP 軸與觀測方向水平，稱為軸向觀測或水平觀測)，是最近幾年推出的提高 ICP 靈敏度的新技術。觀測光程加大，偵測極限下降，適合測試痕量元素。但要用氣體將電漿的尾焰吹開，防止過高溫度對觀測設備的損壞。

博精儀器股份有限公司

A & B Analytical & Bio Science instruments Co.,Ltd

www.AandB.com

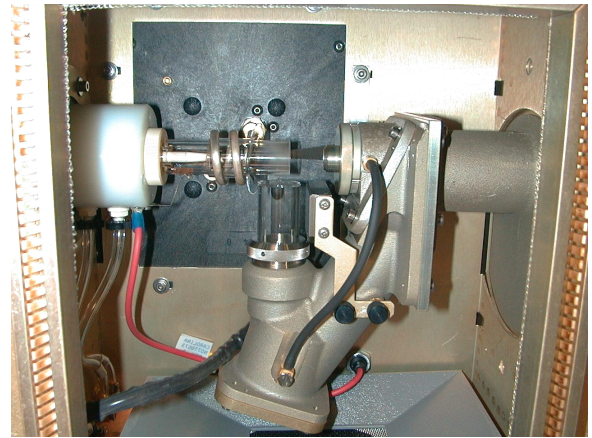
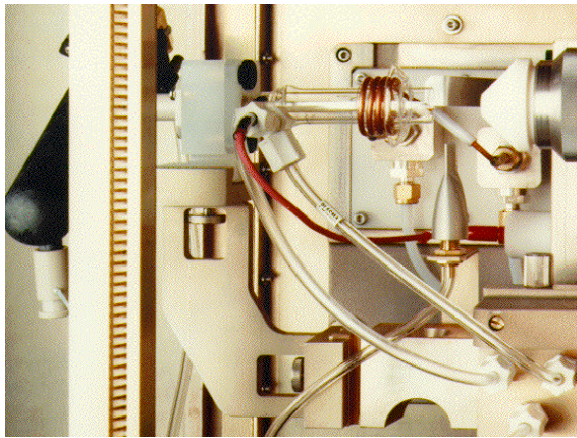


博精儀器股份有限公司

廣州辦事處

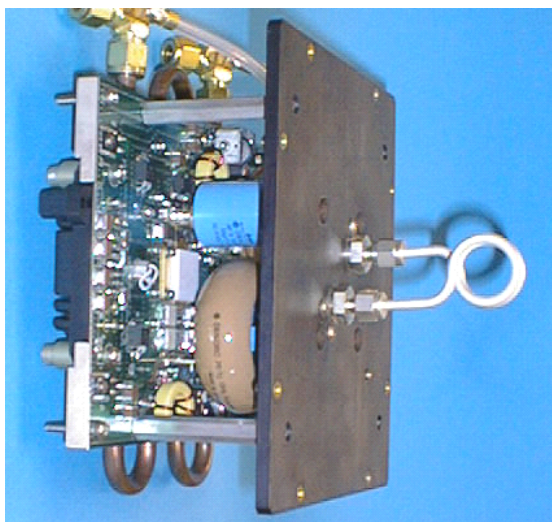
Tel: 020-82903202

Fax: 020-82903201



雙向觀測方式，具有同時進行垂直與水平觀測的能力，可實現樣品中痕量、低含量及主量元素的同時分析測試，且無須進行樣品稀釋，極大的擴展了測定的動態範圍。

六、高頻發生器



ICP 系統中的高頻發生器的功能
是向感應螺管提供高頻電流。

份有限公司

ience instruments Co.,Ltd

ndB.com



高頻發生器主要有兩類：(1) “自激”式發生器(電子管自激震蕩)。它能使震蕩電流的頻率隨電漿阻抗的變化而變化，(2) “它激”式石英穩頻發生器(晶體控制震蕩)。它是利用壓電晶體的震蕩來調節電流頻率，從而保持頻率的恆定。這種發生器的主要優點是震蕩頻率恆定，功率穩定，轉換效率高，抗干擾能力強。其結構比“自激”式發生器複雜，但在ICP商品儀器中的應用比“自激”式發生器廣泛。

在高頻發生器的螺管中產生的高頻電流為ICP的工作提供必不可少的震蕩磁場。螺管中產生的廢熱靠通水冷卻來散失。螺管是由銅或鍍銅的銀制成。高頻發生器的震蕩頻率一般為27.12MHz或40.86MHz，輸出功率一般在1~1.5kW，反射功率越小越好，一般要求在10W。要求高頻發生器的輸出功率有極好的穩定性，因為輸送到ICP的功率只要有0.1%的漂移，發射強度就會產生1%的變化。因此高頻發生器的功率變化必須小於±0.05%。

電漿的能量主要來源於高頻發生器。當電漿點燃後，負載線圈與電漿組成類同一個變壓器，負載線圈是這個變壓器的初級線圈，而電漿相當於一匝次級線圈。高頻功率便通過負載線圈耦合到電漿中，使電漿維持不滅。高頻發生器的輸出功率主要消耗在負載線圈發熱 維持電漿(入射功率)和部分地反射回來(反射功率)。

現在各廠家出品的高頻發生器都有良好的屏蔽，高頻磁場不會對人體造成傷害。高頻發生器應有良好的接地裝置。其接地電阻越小越好，



博精儀器股份有限公司

廣州辦事處

Tel: 020-82903202

Fax: 020-82903201

一般不小超過 4Ω 爲宜。

七、光學系統

ICP/OES 所用的光譜儀主要有兩種類型：(1)元素順序測定的掃描單色儀，(2)全譜直讀光譜儀。

順序掃描單色儀

博精儀器股份有限公司

A & B Analytical & Bio Science instruments Co.,Ltd

www.AandB.com



博精儀器股份有限公司

廣州辦事處
Tel: 020-82903202
Fax: 020-82903201

該單色儀依靠電腦來控制波長的移動。電腦控制的步進電動機能使儀器高速傳動到恰好比預選波長小的地方，然後，波長傳動裝置在一小步一小步的慢慢移動，跨越並超過預測的波峰位置，同時在每一點上進行短時間積分。再將擬合到峰形的特定數學模式中，即可算出波峰的真實位置和最大強度。在波峰兩側的預選波長處可估算出波峰下面的光譜背景值。測量完畢後，單色儀轉到下一個元素確定的波長處，重復上述動作。

目前應用最廣泛的光譜儀采用切爾厄-特爾納(Czerny-Turner)裝置的平面光柵。它是通過轉動光柵來實現波長的回轉和掃描，使需要掃描的光譜依次通過出射狹縫，而光柵的轉動是用步進電動機控制，這種電動機的運轉是極其精確的，但是由於不可避免的機械不穩定性和熱不穩定性，它還是不能足以精確到可以直接轉到波峰上立即進行強度測定。有的廠家的單色儀是采用固定光柵，用電腦控制光電倍增管在羅蘭圈上移動來實現波長掃描。精確控制檢測器到達每一選定波長位置，到達特定波長後，立即采集數據。直接峰值積分測量，無需旋轉尋峰。有的采用高速掃描技術，115s 內可采集從 160nm 到 800nm 範圍內全部譜線。

Czerny-Turner

博精儀器股份有限公司

A & B Analytical & Bio Science instruments Co.,Ltd
www.AandB.com

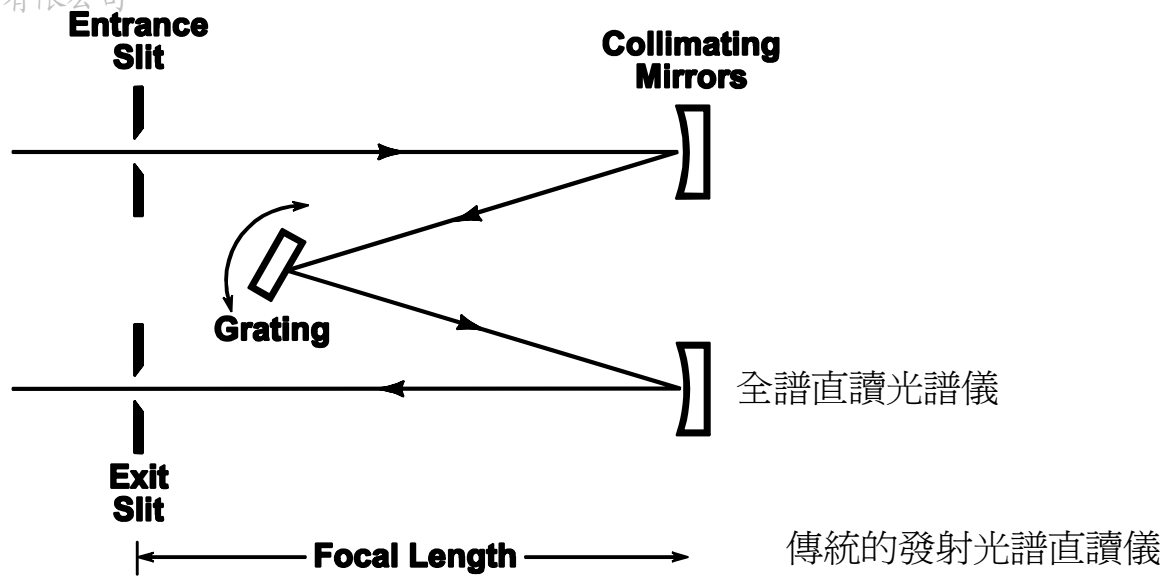


博精儀器股份有限公司

廣州辦事處

Tel: 020-82903202

Fax: 020-82903201



器採用衍射光柵，將不同波長的光色散並成像在各個出射狹縫上，光電倍增管(PMT)則安裝於出射狹縫後面。為了使光譜儀能裝上盡可能多的檢測器，儀器的分光系統必須將譜線盡量分開，即要求單色器的焦距要足夠長，最初的達3.2m。即使採用高刻度線光柵，也需要0.5m至1.0m長的焦距，才有滿意的分辨率和裝上足夠多的檢測器。而且所有這些光學器件均需要精確定位，誤差不得超過幾個毫米；並且要求整個系統有很高的機械穩定性和熱穩定性。由於震動的溫濕度的變化等環境因素導致光學原件的微小變化，將使光路偏離定位，造成測量結果波動。為減少這類影響，通常將光學系統架置在一塊長度至少為0.5m以上的鋼性合金基座上，整個單色系統必需恆溫恆濕。這就是傳統光譜儀龐大而笨重，使用條件要求高的原因。而且，由於傳統的光譜儀是使用多個獨立的PMT和電路測定被分析元素，分析一個元素至少要預先設置一個通道。新型的分光系統和固體檢測器的出現改變了這一個局面。

博精儀器股份有限公司

A & B Analytical & Bio Science instruments Co.,Ltd

www.AandB.com



1、 二維及三維光譜的產生。當僅僅使用光柵分光時，產生的是
一維光譜，在焦平面上形成線狀光譜；中階梯光柵與稜鏡組
合的色散系統，可產生二維光譜，即稜鏡產生的一維線狀光
譜又被中階梯光柵分光一次，在焦平面上形成二維的點狀光
譜，在經過一次分光就形成了三維的面狀光譜。

2、 固體檢測器 目前已採用的固體檢測器主要有：

CCD(Charge-Coupled Detector) 電荷耦合檢測器。二維檢
測器，每個 CCD 檢測器包含 2500 個像素，將 22 個 CCD
檢測器環形排列在羅蘭圓上，可同時分析 120nm-800nm 波
長範圍內的譜線。

CID(Charge-injection Detector) 電荷注入式檢測器，二維
陣列，28x28mm 的芯片共有 512x512(262, 144)個檢測單位，
覆蓋 167-1050nm 波長範圍。

SCD(Subsection Charge- Coupled Detector) 分段式電耦
合檢測器，面陣檢測器，面積：13x19mm，有 6000 個感光
點，有 5000 條譜線可供選擇。

CCD、CID 等固體檢測器，作為光電原件具有暗電流小、
靈敏度高、信噪比較高的特點，具有很高的量子效率，接近
理想器件的理論期限值。而且是超小型的、大規模集成的原
件，可以制成線陣式和面陣式的檢測器，能同時紀錄成千上

博精儀器股份有限公司

A & B Analytical & Bio Science instruments Co.,Ltd
www.AandB.com



博精儀器股份有限公司

廣州辦事處

Tel: 020-82903202

Fax: 020-82903201

萬條譜線，並大大縮短了光系統的焦距，使直讀光譜儀的多元素同時測定功能大為提高，而儀器體積又可大大縮小，焦距可縮短 0.4m 以下，正在成為 PMT 器件的換代產品。

中階梯光柵與稜鏡組合的色散系統採用 CCD、CID 一類面陣式檢測器，就組成了全譜(可以覆蓋全波長範圍)直讀光譜儀，兼且光電法與色譜法的優點，從而能更大限度的獲取光譜信息，便於進行光譜干擾和譜線強度空間分布同時測量，有利於多譜圖校正技術的採用，有效的消除光譜干擾，提高選擇性和靈敏度。而且儀器的體積結構更為緊湊。

博精儀器股份有限公司

A & B Analytical & Bio Science instruments Co.,Ltd

www.AandB.com