

电感耦合等离子体发射光谱和石墨炉 原子吸收光谱的新进展

单 孝 全

(中国科学院环境化学所)

第九届国际原子光谱学会议和第二十二届国际光谱学讨论会于一九八一年九月四日至八日在东京召开。会上口头宣读了四百多篇论文,另有 50 篇论文以大字报的形式进行交流,内容涉及分析光谱学的各个方面。现根据会议论文摘要集,将电感耦合等离子体发射光谱和石墨炉原子吸收光谱的新进展综述如下。

电感耦合等离子体发射光谱

为了解释 ICP 偏离 LTE 的现象,人们对 non-LTE 机理的研究很感兴趣,并且认为亚稳态氩在 Penning 电离过程中发挥关键作用。有关 non-LTE 的假设是否准确,最有效的办法是直接测定亚稳态氩原子浓度。Blades 和 Uchide 等首先求得氩激发温度和电子密度,等离子体中央通道的激发温度为 7000K,由 H_{β} 谱线求得电子密度为 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 。同时还研究了喷入 3% 钾溶液对电子密度的影响。假如所有钾都电离,相应的电子密度为 $10^{15}/\text{cm}^3$ 数量级。但实际上电子密度仅增加 4%。然后用大气压氩微波等离子体作光源,测量 $\text{ArI}811.5\text{nm}$ 的径向吸光度分布。结果证明,等离子体中央通道的亚稳态氩原子密度估计为 $2 \times 10^{12} - 3 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ 。根据 Saha 方程计算的亚稳态氩原子密度也在这一范围内。所以可以得出结论,当激发条件在亚稳态与电离态之间,ICP 很可能处于 LTE 状态。

Furute 等为了解释等离子体性质,设计

了一种特殊的方法以得到等离子体发射的空间分布模型,将等离子体成象在摄谱仪的入射狭缝平面上,从而使谱“线”在干板上成为等离子体的完整图象。实验证明中央通道的图象是由两个结构不同的部分组成,接近工作线圈较低部位的结构命名为“弹丸结构”,较高部位为“羽状结构”。原子发射(I)主要在弹丸结构区,离子发射(II)主要在羽状结构区。同时弹丸结构的位置随等离子体操作条件的改变而明显改变,而羽状结构的位置则较少改变。所以原子发射的空间位置比离子发射的空间位置更受等离子体操作条件的影响,但离子发射的强度比原子发射的强度与操作条件有更密切的联系。

人们普遍同意可以找到小功率等离子体的某种实验条件以得到最佳信背比 SBR。但不很清楚实验条件对背景信号 X_B 的相对标准偏差 $(\text{RSD})_B$ 的影响。Boumans 等认为影响 $(\text{RSD})_B$ 的噪音为:光源闪变效应噪音、散粒效应噪音和/或检出器噪音。 X_B 为光电倍增管的输出信号,应用 1 米单色仪在 190—320nm 范围内对 36 条常用谱线测量 $(\text{RSD})_B$ 值。 $(\text{RSD})_B$ 值随下列公式变化:

$$(\text{RSD})_B = (P_B^2 + gq/X_B)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

P_B 为稳定光源闪变效应噪音, g 为光电倍增管增益, q 为噪音通带宽度比例常数。如辐射通量为 F_B , 光电倍增管的灵敏度为 S , 则散粒效应噪音为 q/SF_B 。作者应用 36 条常用谱线测定检出限与 SBR_s , 并且研究 SBR 、 P_B 和 q/SF_B 对检出限的影响。最后得出结

论,单纯 SBR 不是比较不同等离子体检出限的标准,而 SBR 对 $(RSD)_B$ 值的光源闪变效应噪音成份 (P_B) 的比值才代表等离子体的特性。

以往有关等离子体激发温度和谱线强度空间分布的报道多为径向分布,Kamaguchi 等应用垂直可动的水平狭缝直接接入单色仪的人射狭缝的前面,并以光电倍增管作为检出器,测量等离子体谱线强度的轴向分布曲线。在观察高度 0—35mm 的范围内扫描 MnI、CrI 和 FeI,结果证明,各元素的谱线强度-观察高度曲线的形状很不相同。激发能较低的谱线在较低观察高度出峰,激发能较高的谱线在较高的观察高度出峰,中等激发能的谱线在两个观察高度出两个峰。

对各种不同气体的等离子体的研究引起越来越多的注意。Nickel 等比较了 N_2/Ar (2—5kW, 27MHz) 和 Ar/Ar (1.5—2.5kW, 27MHz) 等离子体的某些激发特性和分析应用后指出,这两种等离子体, ZnI 的激发温度随功率的增加而增加,但随观察高度的增加而降低。对 N_2/Ar 等离子体而言,当观察高度为 10—30mm,功率为 2—5kW 时, ZnI 激发温度的径向分布不呈环形。两种等离子体的离子线的检出限均较低。但其机理不同, N_2/Ar 等离子体是由于较高的 LTE 激发温度,而 Ar/Ar 等离子体是由于 non-LTE 激发。

Barnes 等研究了分子气体等离子体,如空气、氮和氧等离子体。当频率为 27MHz,功率为 2—4kW,或频率为 41MHz,功率为 0.8—1.5kW,均可得到稳定的空气、氮和氧等离子体。并且研究了氩等离子体、空气等离子体和氩等离子体以空气作载气时颗粒物的分解效率。结果证明,氩等离子体以空气作为载气时能比以氩气作载气时更有效地将样品颗粒物分解。如果分子气体等离子体的研究取得新的进展,将可能应用空气等离子体分析大气飘尘中的痕量元素。

Robin 认为目前广泛应用的 N_2/Ar 和 Ar/Ar 等离子体不能分析高电离能的元素,也不能分析高激发能的离子线。为了分析周期表中的所有元素,而不是目前所局限的约 70 个元素,他建议应用氦等离子体。

围绕 ICP 研究的另一个较活跃的领域是样品引入方法和技术的研究,但似无重大进展。应用激光、电弧或火花放电激发固体样品的优点是可以远距离取样,避免溶样过程中的沾污和没有记忆效应。微升量液体样品进样技术在会上也有所介绍。Kamaguchi 等设计了一种半自动小体积进样装置,应用气动喷雾器一次进样 40 微升。Kitazume 将 10 微升样品置于直径为 0.25—0.30mm 的铂丝环或钨丝环上,环置于体积为 4.5 毫升的石英蒸发室内。样品用小电流干燥后用电容放电脉冲加热蒸发样品送入等离子体。

等离子体应用的主要发展趋势是与其它分析技术联用,如 ICP-AFS, ICP-MS 等。由于 ICP 不能达到复杂基体样品中痕量元素测定所需要的灵敏度, Barnes 等有关应用聚二硫代氨基甲酸酯和聚丙烯胺脒螯合树脂分离富集血液、尿和海水中的痕量元素的研究具有一定价值。真空紫外测定磷、硼、硫和锡的工作主要应用于钢铁分析。

石墨炉原子吸收光谱

如何降低和消除基体干燥是石墨炉原子吸收研究工作的一个十分重要的课题。目前的研究工作主要是两个方面,一是尽可能提高升温速率,二是应用现有的最大功率升温甚至慢速升温石墨炉结合简单易行的其它技术达到上述目的,满足样品分析的需要。与此同时,进行有关减少干扰机理的研究。

Chakrabarti 介绍了电容放电技术以获得很高的升温速率,从而可以应用公式 $A = \beta M$ 测定未知样品中的痕量元素。此处 A 为峰值吸光度, β 为比例常数,可用超纯水中已知标准的特定谱线求出。然后根据峰值吸光

度和比例常数 β 求得未知样品中待测元素的量。这一新技术不需要作校正曲线, 只要作单点校正。虽然还不能说是分析的绝对方法, 但似乎是向绝对分析方法迈出了一步。

Riandy 研究了快速升温 (2000°C/秒) 对易挥发元素和难熔元素的影响, 并与慢速升温比较。实验结果证明, 在所有条件下, 待测元素的最佳原子化温度向低温方向移动。温度降低的量取决于待测元素的挥发性。例如镉、铅、铜、铝和硅可分别降低 1000, 750, 600, 250 和 150°C。基于这项研究就有可能测定难熔基体中的易挥发成份, 而当应用慢速升温时, 即使应用塞曼效应也不能扣除背景。

为了进一步了解 L'vov 石墨平台减少干扰的机理, Koirttyohann 等认为应当研究真正的原子化曲线。实验结果证实, 一般原子吸收仪器 (P-E 703) 的原子化曲线失真相当严重。作者将所有电子学线路接入旁路, 光电倍增管输出接入示波器, 观察真正的原子化峰形。例如铅的信号持续 0.2 秒, 但用通常的仪器时, 相同的原子化却持续 0.6 秒, 从而表观吸收信号只有三分之一。作者指出, 对持续时间小于 0.4 秒的原子化信号, 普通仪器输出的峰高近似正比于真正的峰面积, 持续时间长于 1 秒的原子化信号, 峰高才代表原子化过程。作者还研究了石墨管壁、平台和石墨管内气体的升温速率。在通常情况下, 石墨管壁比石墨管内气体早 0.2 秒, 比石墨平台早 0.8 秒达到某一给定温度。所以, 基体成份更完全地分解, 从而减少了分子吸收所引起的干扰, 同时待测元素又在比较等温的条件下从石墨平台原子化。上述两种作用结合, 大大减少了氯化物的干扰。

除石墨平台可以减少干扰外, Molcombe 等介绍了第二表面原子化技术, 即将一个石墨“冷凝块”与普通石墨管结合起来。样品首先按一般方法引入石墨炉壁, 然后用很高的灰化温度, 将待测元素以游离原子或分子形式转移到冷凝块的表面上。冷凝块的温度比

管壁温度低数百度, 这种低温是靠导热损失而实现的。一旦待测元素转移到第二表面以后, 石墨管以脉冲加热至最高温度, 使待测元素从第二表面原子化。

Sotera 等将样品以气溶胶形式直接喷雾到石墨小舟上, 这个小舟插入温度已经达到 125°C 左右的石墨管内。气溶胶进样的优点可以避免样品流失和渗入石墨层。又因为以干燥气溶胶形式加入, 就不会生成大颗粒晶体, 而石墨小舟又具有类似石墨平台的作用。这两种技术的结合就能更有效地减少基体干扰。

本文作者和倪哲明同志介绍了应用基体改进效应减少石墨炉基体干扰的研究工作。当微克量铂或钨存在时, 铅的原子化出现温度从纯铅的 1030K 上升为 1530K。水溶液、APDC-CHCl₃ 螯合物和尿中铅的允许灰化温度分别为 800、800 和 600°C, 当基体改进剂存在时, 允许灰化温度为 1200°C。并且研究了氯化钠和氯化镁对铅干扰的机理。由于可以应用较高的灰化温度, 大大减少了基体的干扰。所以就能克服以往石墨炉测定尿铅出现双峰、校正曲线线性范围很窄和检出限高的缺点, 从而可以准确测定尿中 0.002—0.238ppm 的铅。

Ishibashi 等认为吸光度的倒数与惰性保护气体的流量有关。这种关系可以分为氩气型和氮气型。氮气属于氩气型。氩气型和氮气型的差别在于气体的扩散系数的不同所致。氢-氩中铅的吸光度与氢的浓度有关: $[A] = K/[H]^{0.52}$, 其中 K 为常数。

由于非金属的主要共振线在真空紫外区, 所以原子吸收测定非金属是十分困难的, 甚至是不可能的。Fuwa 研究和开发了分子吸收技术。石墨炉中产生的 AlX, GaX 和 InX 分子吸收受共存的碱金属、碱土金属和过渡金属离子的影响。作者应用快速响应测量装置, 测量石墨炉产生的原子吸收-时间曲

(下转第 64 页)

面中 0—10 厘米与 10—20 厘米土层的平均含汞量都没有显著差别。为此,在进一步用富集系数法鉴别土壤污染时,把 10—20 厘米土层排除。从十个剖面 30 个层次的分析结果和富集系数可见,每个剖面各个层次的二氧化钛含量大体相同,而十个剖面之间的二氧化钛含量也比较接近。十个剖面 30 个土层的二氧化钛含量范围较窄,为 0.56—0.70%,平均值为 0.63%,变异系数仅为 0.039,可见当地的近代沉积物上发育的土壤中二氧化钛的含量相当稳定。

十个剖面表土(0—10 厘米)中汞的富集系数低者大于 4, 高者在 20 以上, 尤其是营城大队土样几乎都在 20 以上。表明这两个大队的表土已普遍受到了汞的污染, 而且还有程度上的差别。十个剖面心土(20—40 厘米)中汞的富集系数。除 103、104、206 号剖面为 1 左右外, 其余的都在 2 以上, 高者接近 10, 表明汞的污染程度为表土高于心土, 即污染的汞主要累积在表土。

尽管方差分析证明营城大队土壤铬的平均含量和茶淀大队土壤中锂的平均含量在剖面不同层次间也有极显著差别,但是,十个剖

面表土和心土中 Li、Cr 的富集系数都在 1 左右,而且以低于 1 的居多,这与汞的情况完全不同,表明两个生产大队的土壤仅受到汞的污染,而没有受到 Li 和 Cr 的污染,这与当地污染源的存在情况也相吻合。

三、结 论

1. 方差分析证明, 汞在两个生产大队土壤剖面中的平均含量都有极显著差别, 而铬和铊分别在一个生产大队土壤剖面中的平均含量有极显著差别。

2. 用二氧化钛富集系数法鉴别出营城大队和茶淀大队仅受到汞的污染, 没有受到铬和锂的污染,

3. 二氧化钛富集系数法可用于鉴别近代沉积物发育的土壤是否受到金属元素的污染。

参考文献

- [1] Jackson, M. L., Hseung, Y. et al., *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **16**, 3—6 (1952).
- [2] McNeal, J. M. et al., *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **38**, 1759—1784 (1974).

(上接第 83 页)

线和/或分子吸收-时间曲线。阳离子对分子吸收的影响可以归类为：碱金属增加一卤化物的吸收信号；碱土金属使一卤化物出现第二个峰或使其出峰时间滞后；过渡金属离子减少或消除氧化物引起的背景吸收信号。

以螯合树脂悬浮液的方法进样的优点在于不需要干燥和称重树脂,也不需要淋洗树脂。Isozaki 等在含有低于 1.05 微克铜的 250 毫升溶液中,加入 0.1 克小于 400 目的树脂,搅拌 20 分钟,用膜过滤后,树脂用水洗涤后再加入 5 毫升水,制成螯合树脂悬浮液,然后进样 10 微升进行测定铜。

Sugimura 等应用大网状树脂分离富集以

后石墨炉原子吸收研究海水中痕量金属的化学形态。结果证明,表面海水中 70% 的铁、钴、铜和镉以金属有机物的形式存在,铝、钒、锰、镍、锌、钼、银和铀的金属有机物的含量低于 40%,而且都以大分子的形式存在,其分子量介于 $1 \times 10^3 - 3 \times 10^4$ 。

参考文献

- [1] Abstracts of the 9th International Conference on Atomic Spectroscopy and XXII Colloquium Spectroscopicum Internationale, September 4-8, 1981. Tokyo. The Japan Society for Analytical Chemistry.