

文章编号: 1005-5630(2011)01-0089-06

二维直读型 ICP 发射光谱技术发展状况综述*

王婷婷¹, 俞晓峰², 顾海涛^{1,2}, 马海斌², 王 健^{1,2}

(1. 杭州电子科技大学 电子信息学院, 浙江 杭州 310018; 2. 聚光科技(杭州)股份有限公司, 浙江 杭州 310052)

摘要: 电感耦合等离子体发射光谱技术是实验室内进行元素定量分析的重要方法之一。其应用范围从原来的冶金, 工矿扩展到生命科学, 环境保护, 有机物分析等领域。近年来 ICP 发射光谱仪的研究更加注重于细节上的改进, 如激光烧蚀技术, 进样装置小型化, 混合气体等离子体, 底向观测, 消色差器件等使得仪器性能得到进一步提升。

关键词: 电感耦合等离子体(ICP); 原子发射光谱技术; 底向观测; 中阶梯光栅; 激光烧蚀

中图分类号: O 657.3 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1005-5630.2011.01.020

Review on the development of two dimensional simultaneously detected ICP optical emission spectroscopy

WANG Tingting¹, YU Xiaofeng², GU Haitao^{1,2}, MA Haibin², WANG Jian^{1,2}

(1. Electronics and Information College, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China;

2. Focused Photonics, Inc., Hangzhou 310052, China)

Abstract: Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy is one of the most essential techniques for quantitatively detecting elements' concentrations in labs. The applications based on this technology have been extended from metallurgy, mining to such domains as life sciences, environmental reserving, organism analyzing. Nowadays, ICP-OES researchers pay more attentions to the details amelioration, the cases in point are laser ablation, the minimization of sample injecting apparatus, mixed-gas plasma, bottom-view, achromatic devices, etc.

Key words: inductively coupled plasma (ICP); atomic emission spectroscopy; bottom-view; echelle; laser ablation

引 言

随着社会各行业的高速发展, 在进行工业生产, 医疗诊断以及科学研究工作中, 往往需要对物质中的有益微量元素或有害杂质元素进行定量检测。面对种类繁多的元素, 一项解决方案就是对样品中存在的几十种元素同时进行精确检测, 而全谱直读的等离子体发射光谱技术正是一种理想选择。

采用等离子体光源的发射光谱法在 20 世纪 60 年代首次提出, 先后经历了摄谱法, 多道直读式, 单道扫描式, 目前国际上的发展趋势为全谱直读式的 ICP 发射光谱仪。很多研究者在光路系统^[1-4], 探测器^[5], 进样方式^[6,7], 算法^[8]等方面进行了很多创新性的探索和研究。中阶梯光栅和大面阵科

* 收稿日期: 2010-06-02

作者简介: 王婷婷(1986-), 女, 山东德州人, 硕士研究生, 主要从事光电检测及系统集成方面的研究。

研级光学探测器的研究和应用对 ICP 发射光谱仪的发展起到了至关重要的作用,然而一些细节上的改进,如改善进样条件,双向观测方式,等离子体截取装置,消色差器件,光谱采集方案等^[9],也大大改善了仪器的性能,使应用范围扩展。在使性能更加优化的同时,系统结构也更加紧凑,体积也尽量小。

国内在 20 世纪 70 年代开始对 ICP 光源进行研究开发,在 90 年代开始使用 ICP 发射光谱仪分析技术,目前国产的 ICP 发射光谱仪产品大都是单道扫描式或多道直读式,波长范围窄,并且不能覆盖紫外波段,导致很多常见元素,如 S, P, As 等的重要谱线都被迫放弃。但也在积极研究和开发全谱直读式的 ICP 发射光谱仪。

1 二维分光直读型发射光谱技术的基本原理

ICP 发射光谱仪的工作原理如图 1 所示。气路系统为等离子体提供冷却气,辅助气和雾化气,一般为氮气、氩气或混合气体;液体样品经过雾化装置成为气溶胶颗粒进入炬管;射频发生器作为等离子体的电源,先将等离子体气激发,激发温度达到 6000~10000K,产生火焰状的稳定等离子体。待测元素原子或离子接受等离子体能量而跃迁到激发态,当原子从较高能级跃迁到基态或其它较低的能级的过程中,将释放出多余的能量(δE),从而产生元素特定的一组发射光谱线,经分光系统分光后被探测器采集到光谱信号。

$$\delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc/\lambda \quad (1)$$

式(1)中, δE 为高能级 E_2 与低能级 E_1 的能级差, h 为普朗克常数, λ 为发射光波波长。在进行元素定量分析时,通常根据简化的罗马金公式进行计算:

$$I = aC^b \quad (2)$$

式(2)中,常数 a 是与试样的蒸发、激发过程和试样组成有关的参数,常数 b 称为自吸系数,自吸不明显时取 b 为 1,待测元素的浓度 C 与强度 I 成正比。根据此运算从而得到待测物中所含元素的种类及其含量。

1.1 二维分光的实现原理

基于 Paschen-Runge 结构的一维分光系统,其缺点在于单维度分光致使光学系统体积大,对光学系统实现恒温控制和降低紫外波段吸收等技术要求的难度增大。目前主流的二维分光系统具有体积紧凑,分辨力高的优点。此类系统基于 Czerny-Turner 的结构,通过中阶梯光栅加棱镜,或者中阶梯光栅加交叉色散光栅^[10]的二维分光系统来实现。

图 2 是中阶梯光栅加棱镜二维分光的系统原理图。入射光经过狭缝,将大部分杂散光阻隔掉,准直凹面镜将狭缝过来的光以平行光出射,棱镜第一次对光束进行一维分光,中阶梯光栅在正交的方向对光束进行二次分光。此时光束已经被分为二维排列的谱图。光束再次经过棱镜,以增加谱图的分辨力。成像凹面镜将分光完成后的光束聚焦到探测器表面,谱图中的光斑位置与谱线波长存在一一对应的关系。

根据棱镜的折射率公式,以及中阶梯光栅^[11]的衍射公式:

$$\sin\theta_i + \sin\theta_d = \frac{m\lambda}{d} \quad (3)$$

对此类光学系统进行谱图仿真。式(3)中 θ_i 和 θ_d 分别是入射角和衍射角, m 是衍射级次, λ 是入射波长, d 为光栅常数。取光栅的每毫米刻线数为 79,闪耀角为 63.25°,光栅镀 Al/MgF₂ 反射膜以保证紫外波段的探测,棱镜的材料为紫外熔融石英,顶角为 8.5°。在 165~840nm 波段内算得的谱图如图 3 所示。级次沿水平方向从左向右依次减小,每一条竖线代表一个级次的光谱范围。图 3 中三点从左至右分别是谱线 Zn 202.584nm, Al 308.215nm 和 Na 589.592nm 在探测器面上的位置。

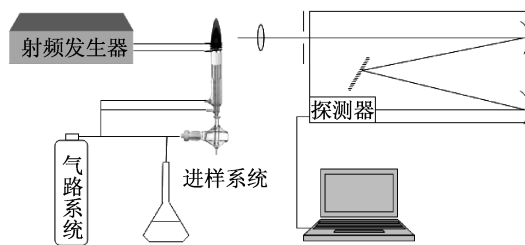


图 1 电感耦合等离子体发射光谱仪的系统结构

Fig. 1 The systemic architecture of ICP optical emission spectrometer

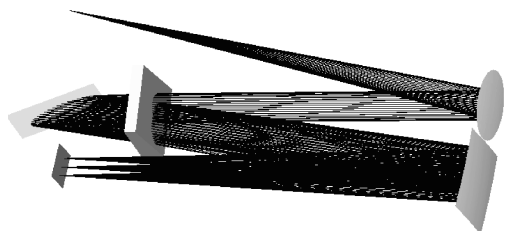


图2 棱镜/中阶梯光栅/棱镜二维结构图

Fig. 2 Two dimensional dispersion architecture of prism/echelle/prism

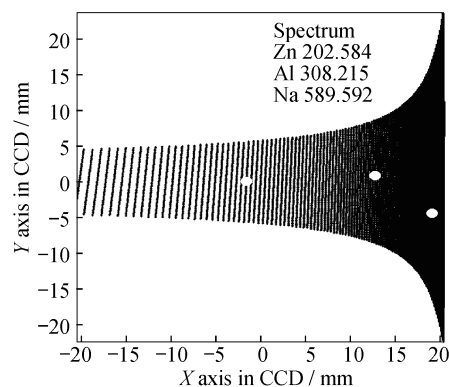


图3 在探测器面上的光谱图

Fig. 3 Spectrum plot on the detecting surface

1.2 全谱直读的实现

进入光谱仪的光束被光路系统分光,最后聚焦到面阵探测器表面成像。面阵探测器可选电荷耦合器件(CCD)^[12,13],电荷注入器件(CID)^[14,15],分段 CCD(SCD),以及可编程阵列探测器(PAD)等。理想状态下,探测器的面积足够大,像素足够多,以至于能一次性采到整幅图像。

根据实际检测要求,部分仪器将紫外波段与可见波段分开曝光成像,因此探测器成像表面只要能单独覆盖紫外部分或可见部分即可。为最大程度地降低暗电流造成的干扰以及保持对紫外波段敏感,探测器通常处于深制冷状态。为增强紫外波段的灵敏度,常镀以紫外荧光膜^[16];为解决像素粒子势阱中电荷过饱和溢出而污染邻近像素的现象,需要对探测器进行防溢出(anti-blooming)方面的设计。

2 发展趋势

当前国际上该类仪器的技术指标为:采用气动雾化法进样;27.12MHz或40.68MHz自激或它激式射频电源;一维或二维直读分光系统,分辨力可以做到在200nm处最小为6pm;探测器多采用背照式,加镀紫外膜,部分探测器带有防溢出功能。从仪器性能来看,提高检测灵敏度,达到更低的检出限和实现更好的稳定性始终是光谱仪器追求的目标。为提高仪器综合性能,实现上述检测要求,在进样设备,观测方式,光学系统和探测器等方面均有改善的可能。

2.1 在进样设备和进样方式方面

(1)采用小型炬管^[17]和微量雾化器^[18]。可以将进样速度控制在低于1mL/min,降低了样品的消耗量,在检测某些剧毒物质或稀缺样品时尤为重要,同时可以提高雾化效率,降低背景水平。

(2)采用化学气化发生装置可以直接将待测元素以气体方式进样。Tyburska A等人^[6]的氢化物发生实验证明了此方式的优越性。他们使用径向观测方式检测家庭饮用水和矿物质水中硒,锑,砷3种痕量元素及7种常量元素的含量时,采用超声波雾化器来代替原来的普通气动雾化器,使Se 196.03nm的检出限分别从10ppb降低至5ppb;采用氢化物发生器制作Se的标准溶液,使检出限又降低至0.7ppb,同时信背比提高,证明了超声波雾化器可以带来更低的检出限,对于ppb级的超痕量检测很有帮助。

为简化进样装置,经酸化的样品溶液与硼氢化物同时通过同心雾化器喷入雾化室,Benzo Z等人^[7]的实验证明,此方法灵敏度更高,检出限和长期稳定性也均能达到检测要求。

(3)传统的液体进样方式需要较长的样品前处理时间而且有些样品则难于溶解或消解,而激光烧蚀^[19]技术和电热气化^[20,21]技术可以将固体粉末,如有机物样品,合金样品,玻璃样品等,直接引入等离子体,使工作效率提高。

另有一种激光烧蚀法进行样品制备^[22]的方式,将待烧蚀的固体样品放入蒸馏水中,激光透过水聚焦到样品表面完成样品的烧蚀。被气化的样品粒子分布到水中形成胶体状的样品液体。然后通过传统的气动雾化装置将样品气化并激发,完成检测。此方法提高了制备样品的速度,有效防止了酸效应,而且此种烧蚀方式得到的样品粒子直径达到十几个纳米,粒子均匀度高,提升量好。

2.2 在观测方式方面

(1)目前主要使用的是轴向、径向^[23]和双向观测方式,双向观测融合了轴向、径向的特点,具有一定的灵活性,增加了测定复杂样品的适应性。径向观测的分析性能在测定容易被易电离元素(如碱金属、碱土金属)干扰和基体效应影响的元素时要远远高于轴向观测。但由于发射信号的强度主要取决于光源通道的长度,而径向观测受狭缝高度的限制,其光源通道长度远比轴向观测的有限,从而造成其检出限相对于轴向观测的高数倍;同时采用径向观测时检测器不可避免地接受到火焰环形区较强的辐射背景,降低了测定时的信背比。因此提高径向观测的进光强度,同时减弱环形区背景干扰,可以进一步改善其检测性能。

(2)采用底向观测的装置在信背比和检出限方面的提升证明了此思路的有效性。香港大学 Tse T B 等人^[24]进行了底向观测 ICP-OES 的实验,将等离子体炬管的中心管更换为中空石英光导管,此光导管用作气溶胶进样管,同时用作底向观测的光导器件。实验证明,此方式使信背比与轴向相比提高了 2~5 倍。线性动态范围与径向观测接近,但检出限比径向观测时低 0.5~1 个数量级。

2.3 在光学系统方面

(1)目前基于 Paschen-Runge 结构的光学系统已将波长范围扩展至 120nm,而所有二维分光的光谱仪由于光学元件较多,紫外波段的光强损失严重,其波长范围均未达到 160nm 以下,失去对卤素的探测能力,因此通过改善光学系统或改进关键元件来实现远紫外波段的探测是研究的一个重点方面。

(2)金属和稀土元素中多数元素的灵敏线位于 300nm 附近,而目前 ICP-OES 仪器在此波段的光学分辨率尚不够高,因此有必要进一步改善光学系统在 300nm 处的分辨力。

(3)为了实现高分辨力,像差和色差是光学系统必须改善的问题。单色像差包括由球面镜引入的球差,视场偏移引起的彗差,正交方向光束会聚点位置差异引起的像散和像面弯曲等。色差是由不同波长的单色光带来的像差不平衡引起的。改善上述像差和色差的方法通常是对光路进行优化,使用非球面代替球面^[25],或加入像差补偿镜组^[10]等。

2.4 在光学探测器方面

(1)由于此项技术的探测波段大致在 160~1000nm,空气中的氧气和水蒸气对紫外谱线的吸收严重,而且通常光学探测器的敏感面对紫外波段的敏感度很差,因此提高光学探测器对紫外波段的探测灵敏度是当前研究的一项重点内容。为了提高探测器的紫外响应能力,通常采用镀膜的方式。随着膜材料和工艺的不断发展,可选的方案有在探测器表面镀紫外增透膜(如 MgF_2 等)或者紫外荧光膜(如 lumogen^[16], phosphor, 四苯基一丁二烯,六苯并苯^[26], $Zn_2SiO_4:Mn$ ^[27]等)。

(2)由于所测试的样品中,某些元素的激发谱线很强,以至于光学探测器对应像素粒子的电荷发生从势阱中溢出到相邻势阱的现象,从而对邻近的像素粒子造成污染。针对此问题而提出的一种解决方案是在电路方面的设计^[28,29],使其能精确控制曝光时间,不使探测器发生溢出现象;另一种解决方案是采用抗溢出的光学探测器微结构。抗溢出功能的实现是通过在探测器的像素粒子旁边增加一排或一列势阱更深的沟槽,通过该导电沟槽将多余的电荷排出。但是目前还没有针对单个像素设置导电沟槽的探测器,这种探测器在一维上具备防溢出的功能,另一维则不具备。

3 结 论

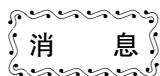
现主要从提高 ICP 发射光谱仪的性能出发,结合国内外研究热点,论述了二维直读型 ICP 发射光谱技术在进样装置、观测方式、光学系统和探测器方面的发展趋势。目前国内外研究的方向还有混合气体的等离子体装置,基体效应的纠源和消除,降低探测器散粒噪声的机理和方式,软件上实现完全意义上的

元素自动诊断等^[30]。

参考文献:

- [1] 李晓彤,岑兆丰. 光谱分析仪光学系统的优化设计方法[J]. 光电工程,2004,31(6):41-43.
- [2] 贾辉,姚勇. 微小型光栅光谱仪光学系统的特点与光谱分辨力的提高[J]. 光谱学与光谱分析,2007,27(8):1653-1656.
- [3] 吴雁,唐义,倪国强,等. 一种交叉的切尔尼-特纳型远紫外成像光谱仪[J]. 光电工程,2009,36(3):125-129.
- [4] 王晗,李水峰,刘秀英. 微型光谱仪光学结构研究[J]. 应用光学,2008,29(2):230-233.
- [5] HOUSEAUX J, MERMETB J M. Use of a charge-coupled device detector in the 120~190nm range in axially-viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *J Anal At Spectrom*,2000,15(7):979-982.
- [6] TYBURSKA A, JANKOWSKI K, RAMSZA A, et al. Feasibility study of the determination of selenium, antimony and arsenic in drinking and mineral water by ICP-OES using a dual-flow ultrasonic nebulizer and direct hydride generation[J]. *J Anal At Spectrom*,2010,25(11):210-214.
- [7] BENZO Z, MALDONADO D, CHIRINOS J, et al. Performance of a dual sample introduction system with conventional concentric nebulizers for simultaneous determination of hydride and non-hydride forming elements by ICP-OES[J]. *Instrumentation Science and Technology*,2008,36(6):598-610.
- [8] VAN VEEN E H, DE LOOS-VOLLEBREGT M T C. Application of mathematical procedures to background correction and multivariate analysis in inductively coupled plasma-optical emission spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B*,1998,53:639-669.
- [9] 胡安. 基于 CCD 的 ICP-AES 光谱仪光谱采集方案的设计与研究[D]. 长春:吉林大学,2005:23-41.
- [10] BARNARD W T, CROCKETT I M, IVALDI C J, et al. Design and evaluation of an echelle grating optical system for ICP-OES[J]. *Anal Chem*,1993,65(9):1225-1230.
- [11] ROSS H B, FLOREK S V. Echelle spectrometers and charge-coupled devices[J]. *Spectrochimica Acta Part B*,1997,52:1367-1375.
- [12] SWEDLER V J, JALKIAN D R, DENTON B M. A linear charge-coupled device detector system for spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*,1989,43(6):953-962.
- [13] ZANDER T A, CHIEN R L, COOPER B C, et al. An image-mapped detector for simultaneous ICP-AES[J]. *Anal Chem*,1999,71(16):3332-3340.
- [14] BILHORN B R, DENTON B M. Wide dynamic range detection with a charge injection device(CID) for quantitative plasma emission spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*,1990,44(9):1538-1546.
- [15] PILON J M, DENTON B M, SCHEICHER G R, et al. Evaluation of a new array detector atomic emission spectrometer for inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*,1990,44(10):1613-1620.
- [16] 张大伟,田鑫,黄元申,等. CCD 紫外敏感 Lumogen 薄膜制备与光谱表征[J]. 光谱学与光谱分析,2010,30(5):1171-1174.
- [17] HYUN H J, LIM B H, LIM H C. Application of slurry sample introduction to a low-power inductively coupled plasma atomic emission spectrometer incorporating a mini-torch[J]. *Analytica Chimica Acta*,1997,342(1):83-89.
- [18] SHEN S C, WANG Y J, CHEN Y Y. Design and fabrication of medical micro-nebulizer[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*,2008,144(1):135-143.
- [19] DENG W F, LIU Y, WEI G J, et al. High-precision analysis of Sr/Ca and Mg/Ca ratios in corals by laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. *J Anal At Spectrom*,2010,25(10):84-87.
- [20] Johanna Sabine Becker. Trace and ultratrace analysis in liquids by atomic spectrometry[J]. *Trends in Analytical Chemistry*,2005,24(3):243-254.
- [21] Ralf Matschat. Multielement trace determination in SiC powders: assessment of interlaboratory comparisons aimed at the validation and standardization of analytical procedures with direct solid sampling based on ETV ICP OES and DC arc OES[J]. *Anal Bioanal Chem*,2005,383:1060-1074.
- [22] MURAVITSKAYA E V, ROSANTSEV V A, BELKOV V M, et al. Laser ablation in liquids as a new technique of sampling in elemental analysis of solid materials[J]. *Spectrochimica Acta Part B*,2009,64:119-125.
- [23] BRENNER B I, ZANDER T A. Axially and radially viewed inductively coupled plasmas-a critical review[J]. *Spectrochimica Acta Part B*,2000,55:1195-1240.
- [24] TSE T B, CHAN W T. Development and characterization of bottom-viewed inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B*,2008,63:861-867.
- [25] 薛庆生,王淑荣,鲁凤芹. 星载车尔尼特纳型成像光谱仪像差校正的研究[J]. 光学学报,2008,29(1):35-39.
- [26] 王丽辉,王孝坤,陈波. 增强 CCD 紫外和极紫外成像的荧光物质的研究[J]. 光学技术,2006,32(suppl):479-481.

- [27] 倪争技,刘 猛,张大伟,等. 基于 $Zn_2SiO_4:Mn$ 的成像器件紫外增强薄膜制备及表征[J]. 光学精密工程,2009,17(9):2106—2111.
- [28] XU J T, YANG Z X, ZHAO S B, *et al.* A global shutter CMOS image sensor with wide dynamic range pixel[J]. *SPIE*, 2009, 7384: 73842S-1—73842S-6.
- [29] WANG J B, GAO Y A, YANG Y, *et al.* Research of anti-blooming array CCD image sensor[J]. *SPIE*, 2007, 6829: 682912-1—682912-7.
- [30] MERMET J M. Is it still possible, necessary and beneficial to perform research in ICP-atomic emission spectrometry[J]. *J Anal At Spectrom*, 2005, 20(12): 11—16.



IBM 发布集光电纳米器件于一体的新芯片 为研发媲美人脑的亿亿次超级计算机开辟道路

据美国物理学家组织网和英国《新科学家》网站 12 月 2 日(北京时间)报道,IBM 公司当日在日本东京发布了其在芯片技术领域的最新突破——CMOS(互补金属氧化物半导体)集成硅纳米光子学技术,该芯片技术可将电子和光子纳米器件集成在一块硅芯片上,使计算机芯片之间通过光脉冲(而不是电子信号)进行通讯。科学家有望据此研制出比传统芯片更小、更快、能耗更低的芯片,为亿亿次超级计算机的研发开辟道路。

参与研究的 IBM 科学家威廉姆·格林表示,亿亿次超级计算机的运算速度是目前最快计算机的 1000 倍,甚至可以与人脑的运转速度相媲美。

格林指出,制造超级计算机面临的一个主要挑战是芯片之间能否很快传输大量数据。在这方面,光纤的表现优于铜缆,但将电子数据转化成光子的器件往往在另外的芯片上,因此光电设备进行集成一直是科学家努力突破的瓶颈。

IBM 历时 10 年研发的 CMOS 集成硅纳米光子学技术,通过将光电器件集成在一块芯片上,增加芯片之间传输数据的速度和芯片的性能,突破了这一瓶颈。IBM 主管科技的副总裁陈自强(音译)表示,硅纳米光子学技术创新让芯片上的光学互联更加接近现实。通过嵌入处理器芯片的光通信,建立亿亿次超级计算机的愿望将在不远的未来变成现实。

IBM 表示,新技术的另一个优势在于它可在一个标准的芯片制造生产线上生产,不需要新的或者特殊的工具。IBM 公司的科学家已经研发出一套集成超密集的硅纳米光子学器件。

IBM 公司硅纳米光学部门的负责人尤里·弗拉索夫介绍,只需要在一个标准的 CMOS 制造流程添加几个处理模块,该技术就能够制造出很多硅纳米光子学器件,如调制器、锗光电探测器和超密集的波分多路转换器等。借此,拥有所有光学和电学电路的单芯片光学互联交换服务器可在一个标准的 CMOS 工厂进行生产。另外,由于最新技术将芯片的集成密度提高了 10 倍,使用这种技术制造出的单芯片交换服务器大小仅为 0.5mm^2 ,是目前产品的十分之一。

IBM 希望使用这项技术于 5 年内研发出功能强大的亿亿次超级计算机。另外,随着科学家不断改进和优化该项技术,它或许也可用来制造高性能的游戏操作台,增加显卡和处理器之间的数据传输速度。

(摘自《科技日报》)