

电感耦合等离子体
光谱仪分析技术与应用

张宏志

电感耦合等离子体光谱分析仪技术与应用

1 光谱分析的概述

1.1 光谱法

1.2 原子发射光谱法

2 电感耦合等离子体光谱分析技术起源、发展

2.1 电感耦合等离子体光谱简介

2.2 电感耦合等离子体光谱发展

3 电感耦合等离子体光谱仪工作原理与仪器结构

3.1 仪器的工作原理

3.2 分析方法

3.2 仪器的组成

4 仪器应用

4.1 样品的前处理技术

4.2 仪器的操作方法

4.3 仪器的操作

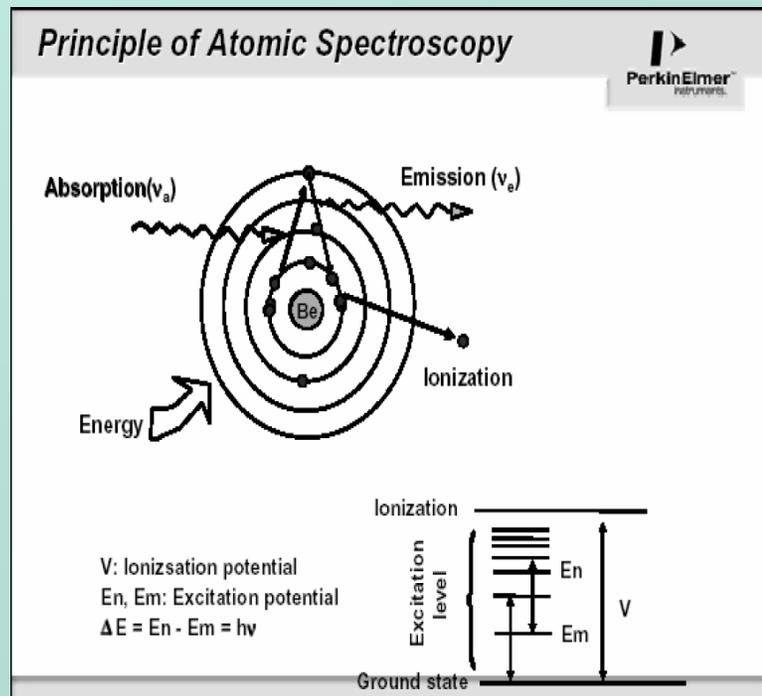
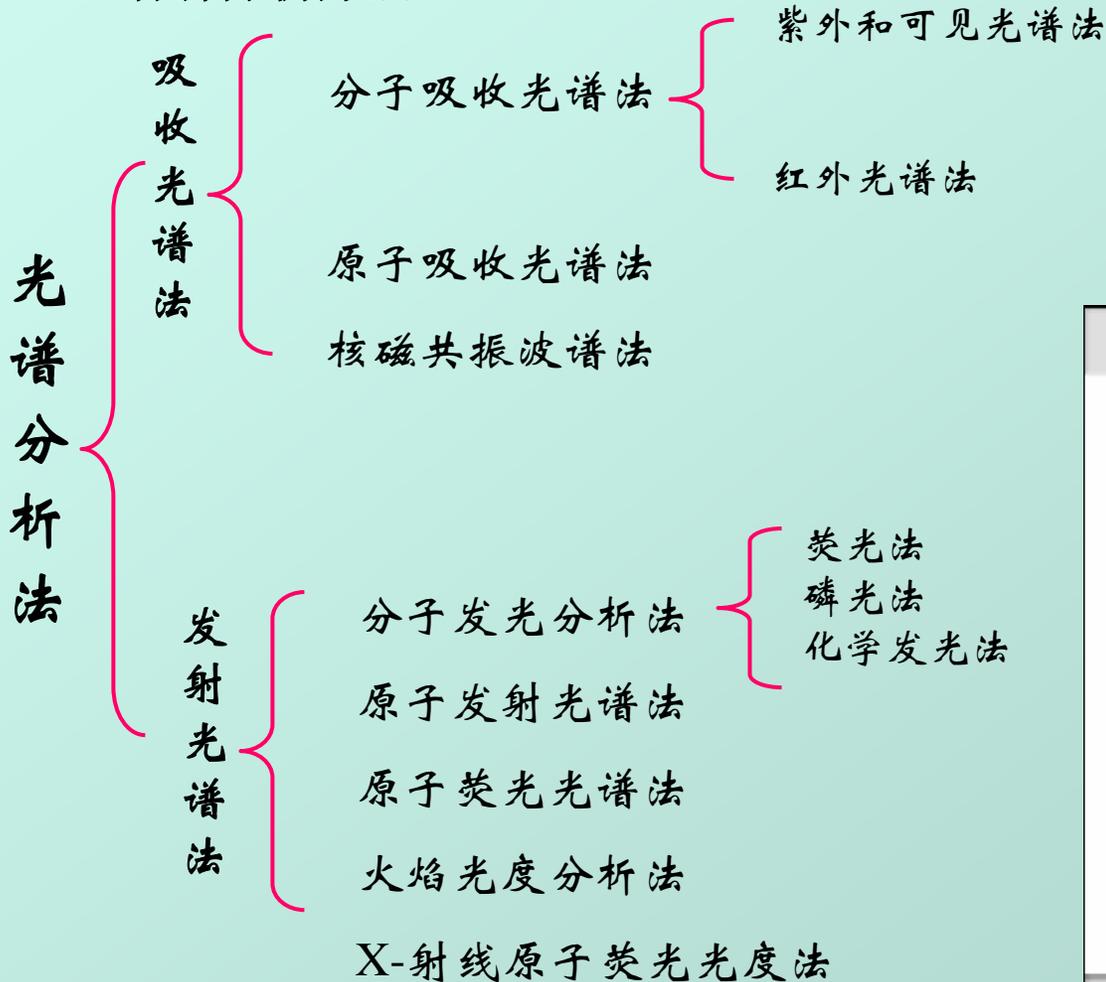
4.4 仪器的应用

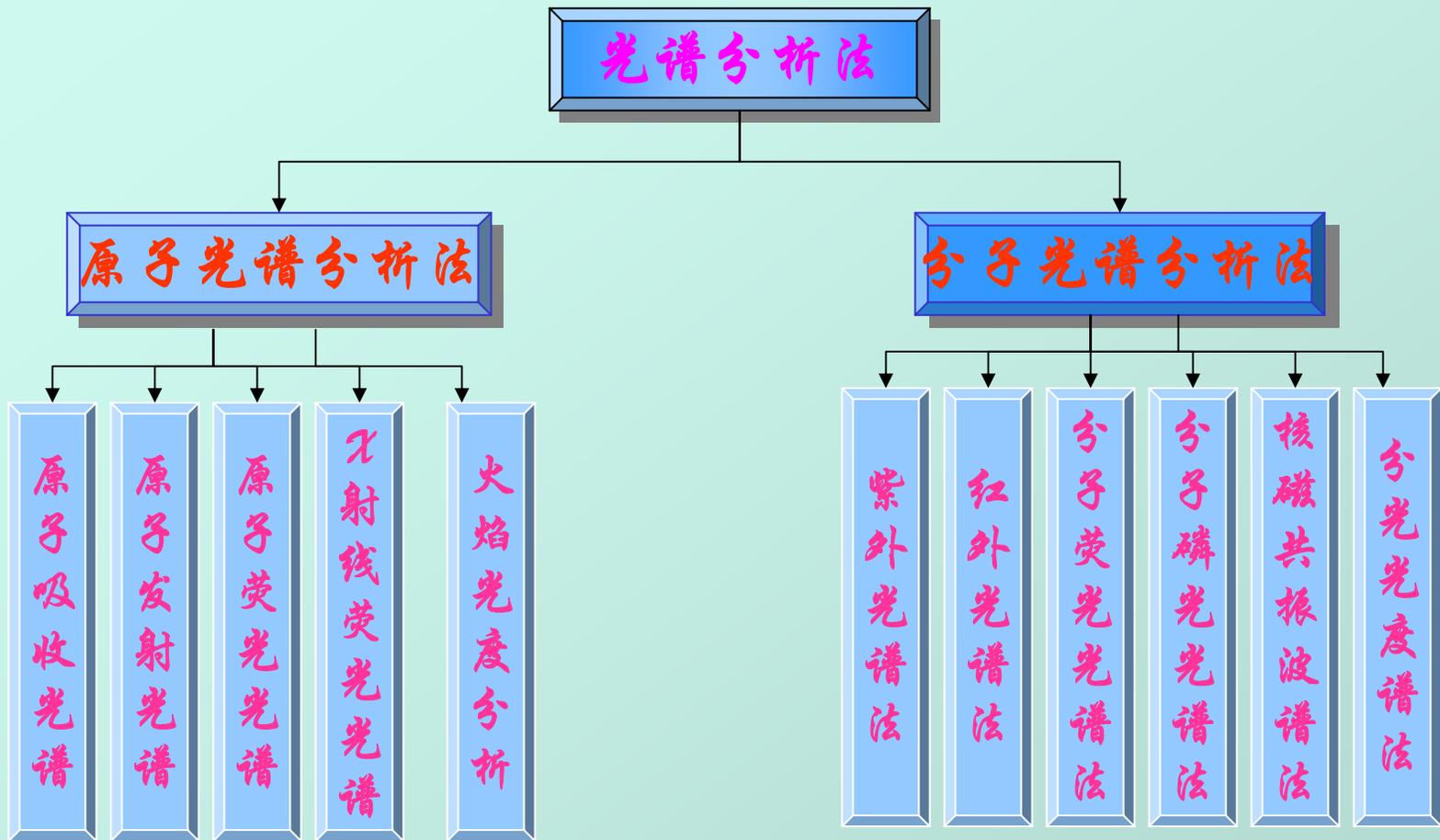
5 其他

1 光谱分析的概述

1.1 光谱法

基于物质与辐射能作用时，物质的分子、原子及电子等发生能级跃迁，而根据对光具有吸收、散射的物理特性和发射光的物理特性，在分析化学领域中建立各种分析方法。





仪器发展趋势

——仪器的小型化、自动化、快速。

1.2 原子发射光谱法 Atomic Emission spectroscopy

一般情况下，原子处于基态，通过电致激发、热致激发或光致激发等激发光源作用下，原子获得能量，外层电子从基态跃迁到较高能态变为激发态，约经 10^{-8} s，外层电子就从高能级向较低能级或基态跃迁，多余的能量发射可得到光谱线。

原子发射光谱法，是依据各种元素的原子或离子在热激发或电激发下，原子的外层电子由高能级向低能级跃迁，能量以电磁辐射的形式发射出去，得到发射光谱，对元素的线状谱线特点而进行元素的定性与定量分析的方法。

原子发射光谱的产生：

原子由激发态回到基态（或跃迁到较低能级）时，若此以光的形式放出能量，就得到了发射光谱。其谱线的波长决定于跃迁时的两个能级的能量差，即： $\Delta E = E_2 - E_1 = hc / \lambda = h\nu$ 或 $\lambda = hc / \Delta E$ 式中 E_2 为较高能级的能量； E_1 较低能级的能量； h 为普朗克常数 ($6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$)； λ 为谱线的波长； ν 为谱线的频率； c 为光速 ($3 \times 10^{10} \text{cm/s}$)

概念：

激发电位（或激发能）：原子由基态跃迁到激发态时所需要的能量。

主共振线：具有最低激发电位的谱线叫主共振线。主共振线一般是由最低激发态回到基态时发射的谱线。

原子线：原子外层电子的跃迁所发射的谱线，**I** 表示原子发射的谱线；**II** 表示一次电离离子发射的谱线；**III** 表示二次电离离子发射的谱线；如 **Mg: I 285.21 nm ; II 280.27 nm;**

明确如下几个问题：

(1) 原子中外层电子（称为价电子或光电子）的能量分布是量子化的，所以 ΔE 的值不是连续的，原子光谱是线光谱；同一原子中，电子能级很多，有各种不同的能级跃迁，即可以发射出许多不同或的辐射线。但跃迁要遵循“光谱选律”，不是任何能级之间都能发生跃迁。

(2) 不同元素的原子具有不同的能级构成， ΔE 不一样，各种元素都有其特征的光谱线，从识别各元素的特征光谱线可以鉴定样品中元素的存在，这就是光谱定性分析。

(3) 元素特征谱线的强度与样品中该元素的含量有确定的关系，所以可通过测定谱线的强度确定元素在样品中的含量，这就是光谱定量分析。

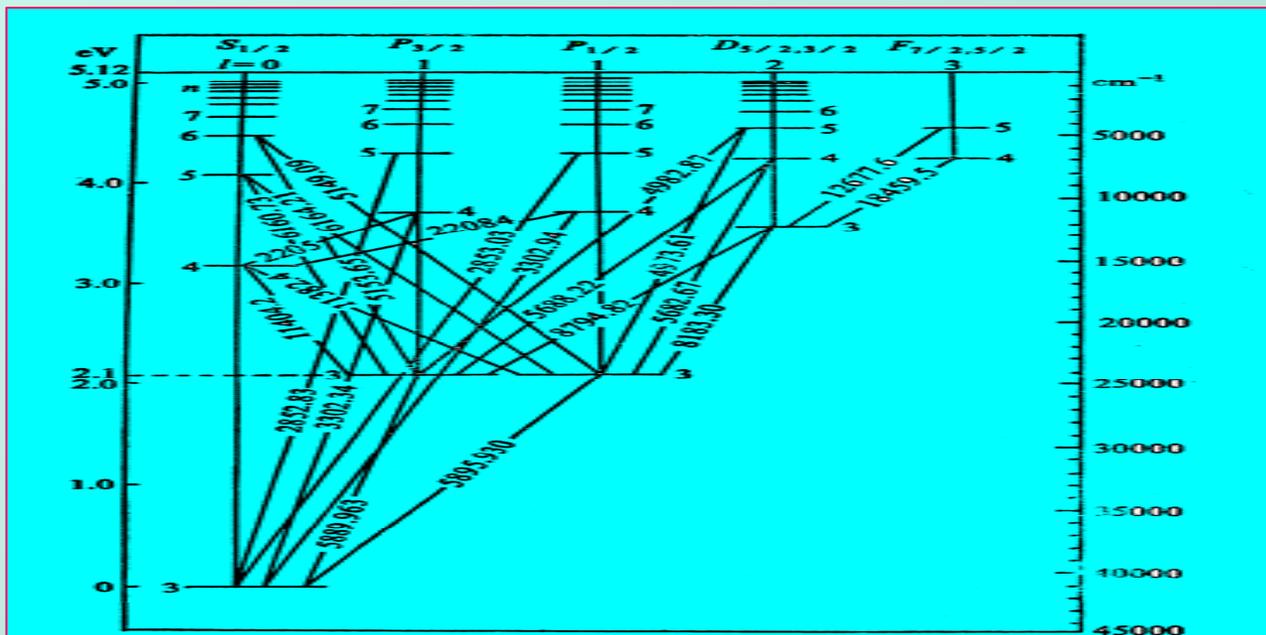


图 4.1 钠原子的能级图

谱线强度

设*i*、*j*两能级之间的跃迁所产生的谱线强度 I_{ij} 表示，则 $I_{ij} = N_i A_{ij} h \nu_{ij}$ 式中 N_i 为单位体积内处于高能级*i*的原子数， A_{ij} 为*i*、*j*两能级间的跃迁几率， h 为普朗克常数， ν_{ij} 为发射谱线的频率。

影响谱线强度的因素：

(1) 统计权重

谱线强度与激发态和基态的统计权重之比成正比。

(2) 跃迁几率

谱线强度与跃迁几率成正比。跃迁几率是一个原子在单位时间内两个能级之间跃迁的几率，可通过实验数据计算。

(3) 激发电位

谱线强度与激发电位成负指数关系。在温度一定时，激发电位越高，处于该能量状态的原子数越少，谱线强度越小。激发电位最低的共振线通常是强度最大的线。

(4) 激发温度

温度升高，谱线强度增大。但温度升高，电离的原子数目也会增多，而相应的原子数减少，致使原子谱线强度减弱，离子的谱线强度增大。

(5) 基态原子数

谱线强度与基态原子数成正比。在一定的条件下，基态原子数与试样中该元素浓度成正比。因此，在一定的条件下谱线强度与被测元素浓度成正比，这是光谱定量分析的依据。

浓度越大，基态原子数 N_0 也越大，基态原子数 N_0 大，激发态原子数 N_i 也大，激发态原子数 N_i 大，光强度 I 也大。

1.2.1 定性分析阶段

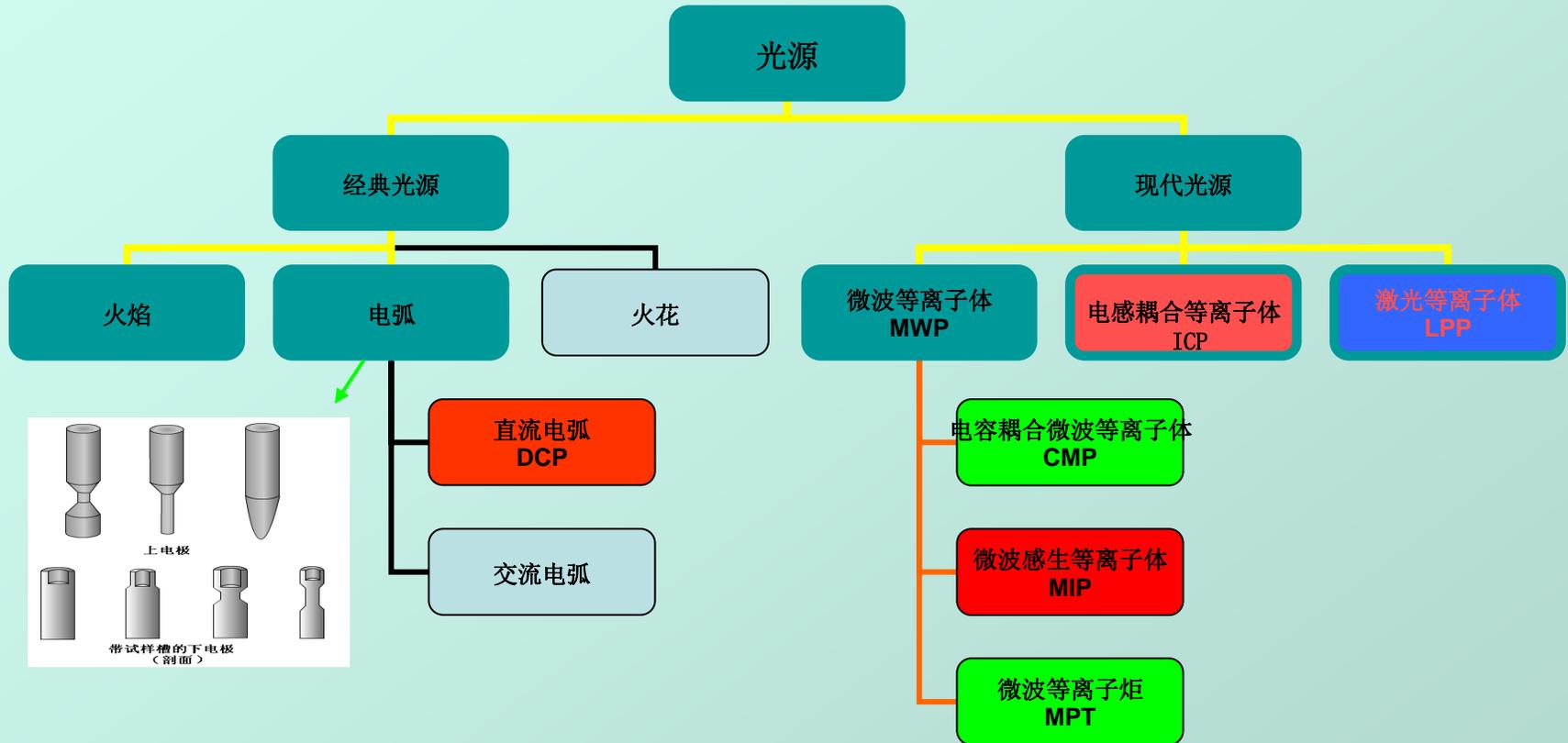
- 1826年泰尔博 (Talbot) 说明某些波长的光线是表征某些元素的特征，原子发射光谱就为人们所注视。
- 1860年德国学者基尔霍夫 (Kirchhoff GR) 和本生 (Bunsen RW) 利用分光镜研究盐和盐溶液在火焰中加热时所产生的特征光辐射，从而发现了Rb和Cs两元素。
- 1861年-1907年发现In、Ga、Ho、Sm、Tm、Pr、Nd、Lu及稀有气体元素。

1.2.2 定量分析阶段

- 1925年盖拉赫 (Gerlach) 提出定量分析的内标原理。
- 1930年罗马金 (Lomakin) 和1931年塞伯 (Scherbe) 分别提出定量分析的经验公式，确定谱线发射强度与浓度之间的关系。
- 1940s军事工业发展，拓展光谱分析应用。
- 1950s电弧光源和火花光源发射光谱。
- 1960s-70s衰退，原子吸收光谱发展。
- 1971年法西尔 (Fassel) 在19届国际光谱会议上的专题报告，系统总结各种等离子体发展和技术现状，标志原子光谱进入等离子体时代。

2 等离子体光谱分析技术起源、发展

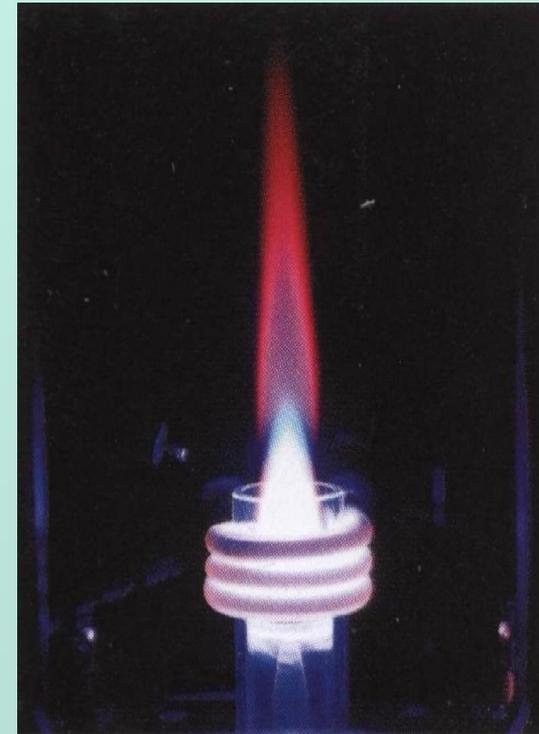
2.1 等离子体光谱简介

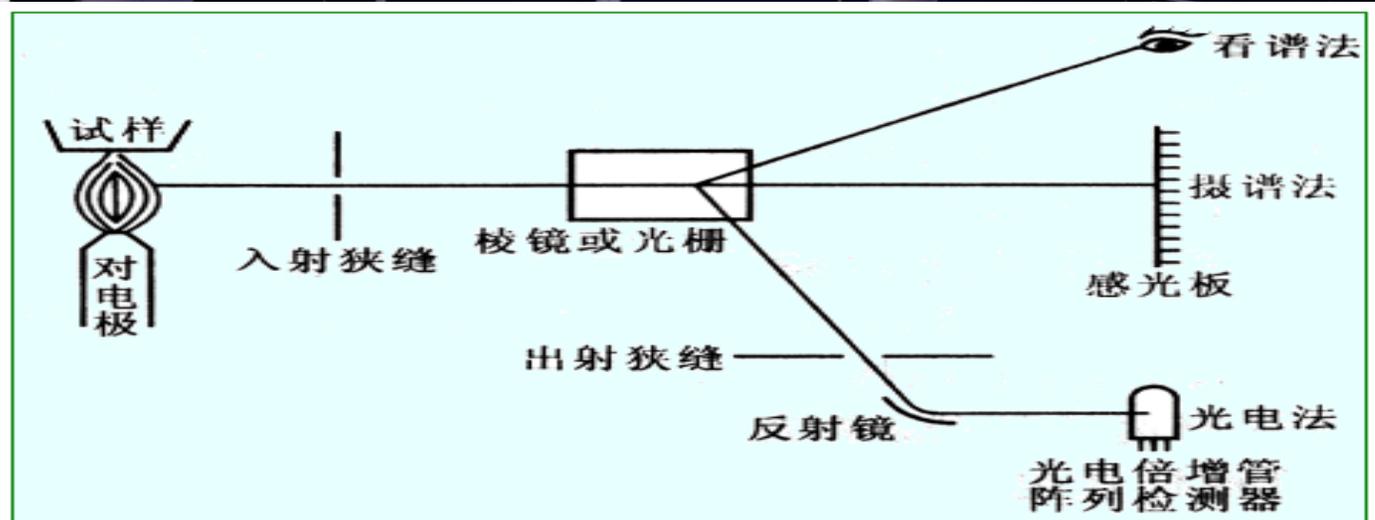


DCP——氩气、气体用量小；功率小；线性低、3-4数量级；基体干扰；维护成本低（几千台1960s-1970s）；
MWP——氩气、氦气、氮气，气体用量小；可检测金属与非金属，功率小，线性差，基体干扰（1950s—至今）
ICP——快速多元素测定、灵敏度高、基体干扰小、线性宽、良好的精密度和重复性（1975年——至今）。
氩气用量大、维护成本高、气动雾化器的雾化效率低。

2.2 电感耦合等离子体光谱发展

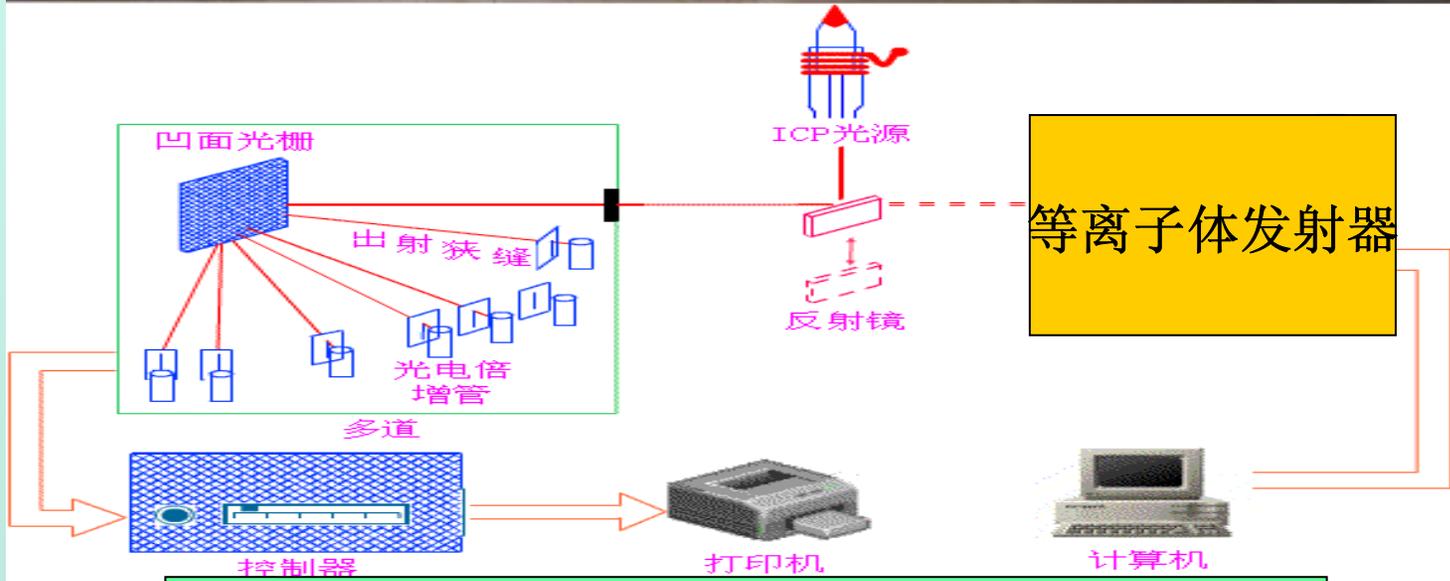
- 1950s开始应用，但等离子体的稳定性没有解决，摄谱仪。
- 1961、1962年美国材料物理学家Reed设计了切向气流稳定的三重同心炬管，ICP等离子焰可长期稳定运行，预示等离子体可以作为光谱分析源。
- 1964年英国格林菲尔德(Greenfield)、美国的法西尔Tassel发表ICP光谱分析论文。
- 1975年出现商品的ICP仪器；ARL公司生产的多道光谱仪。
- 1978-1979年Fassel研究组成功研制顺序扫描ICP光谱，促进ICP光谱技术发展。
- 1980s末-1990s初，研制二极管整列检测器、电荷耦合检测器和电荷注入检测器，取代光电倍增管ICP光谱仪；分光系统由中阶光栅代替传统的光栅分光器。



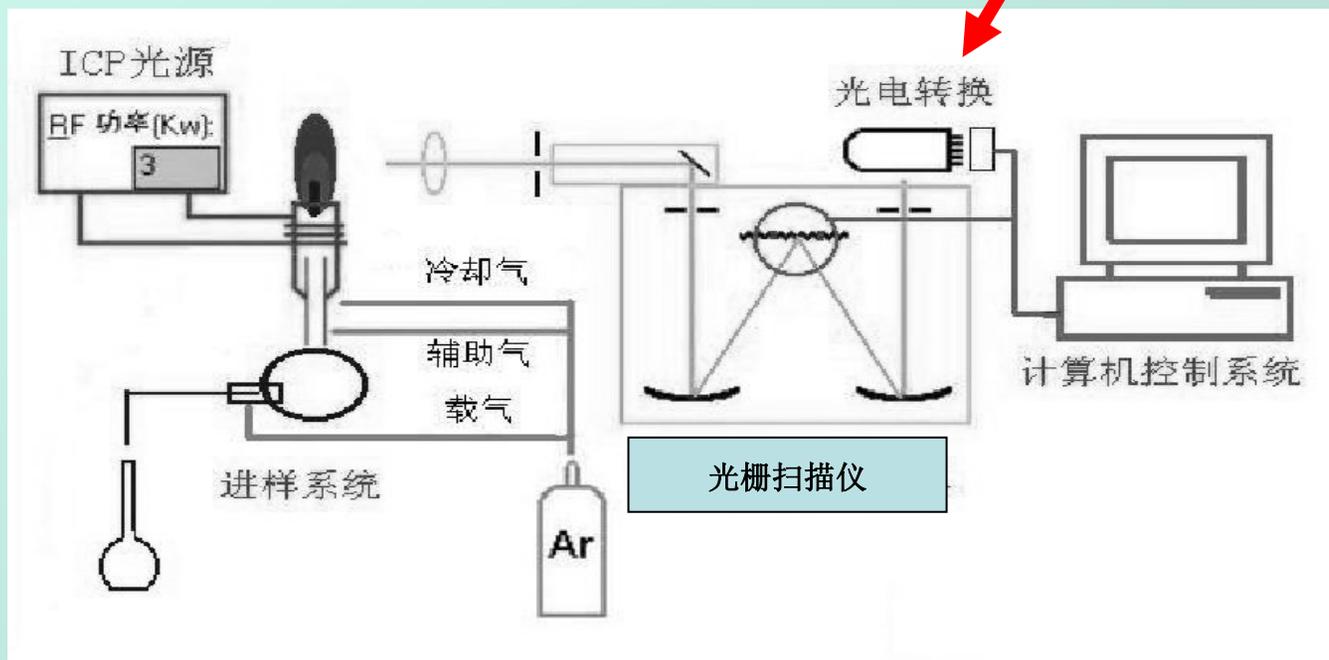
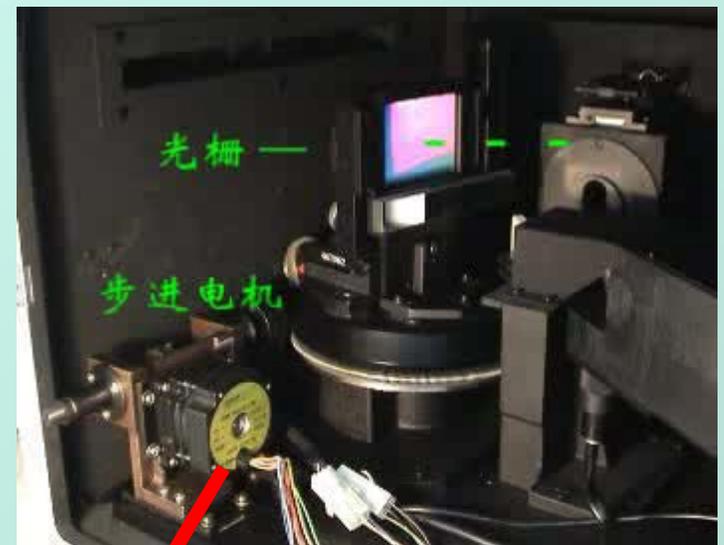


发射光谱分析的看谱法, 摄谱法, 光电法

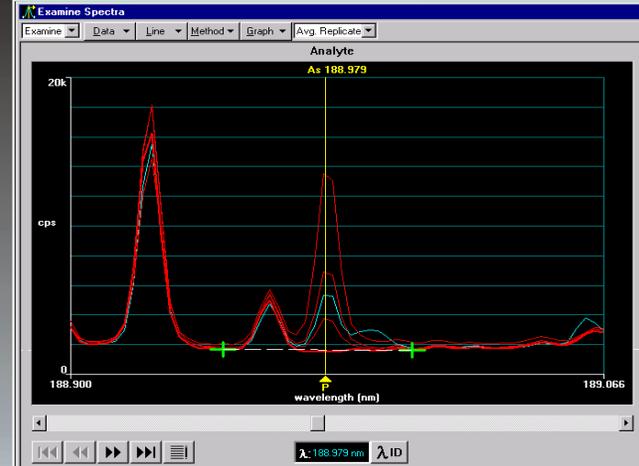
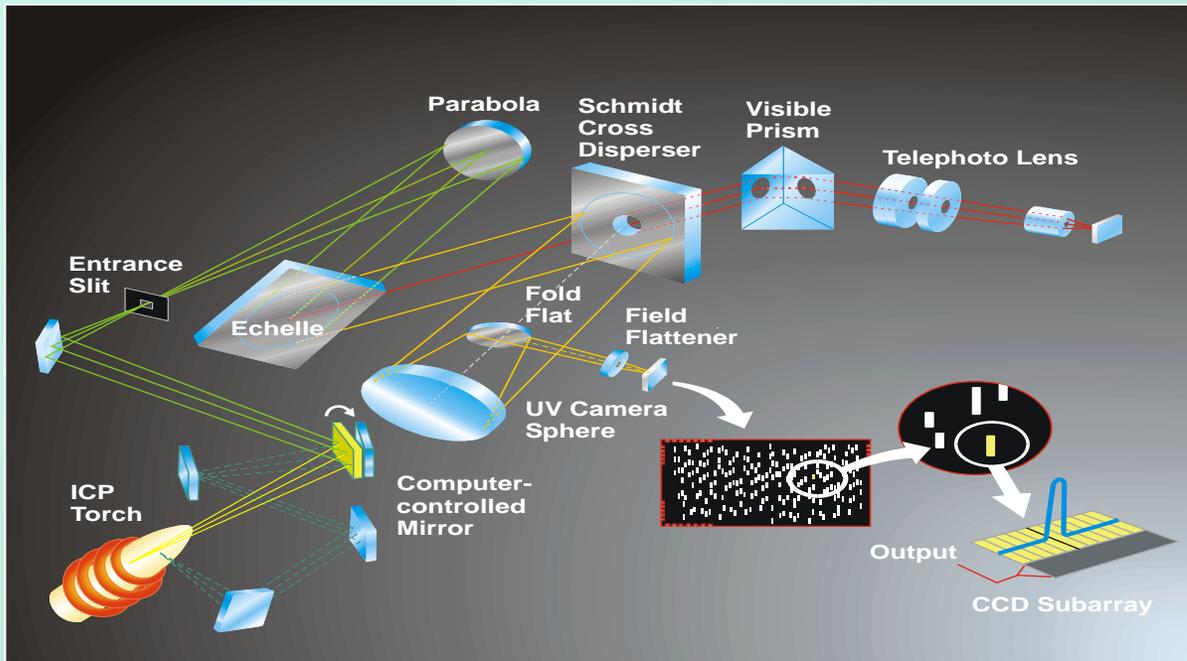
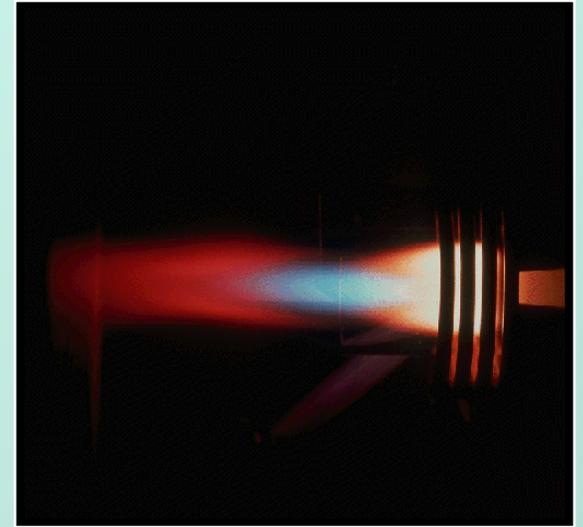
第一代：摄谱仪



第二代：多道直读 I C P — 光谱仪



第三代：单道扫描式 I C P - 光谱



第四代：中阶光栅+光栅二维分光系统+平面固体检测器，全谱直度 ICP-OES 光谱仪

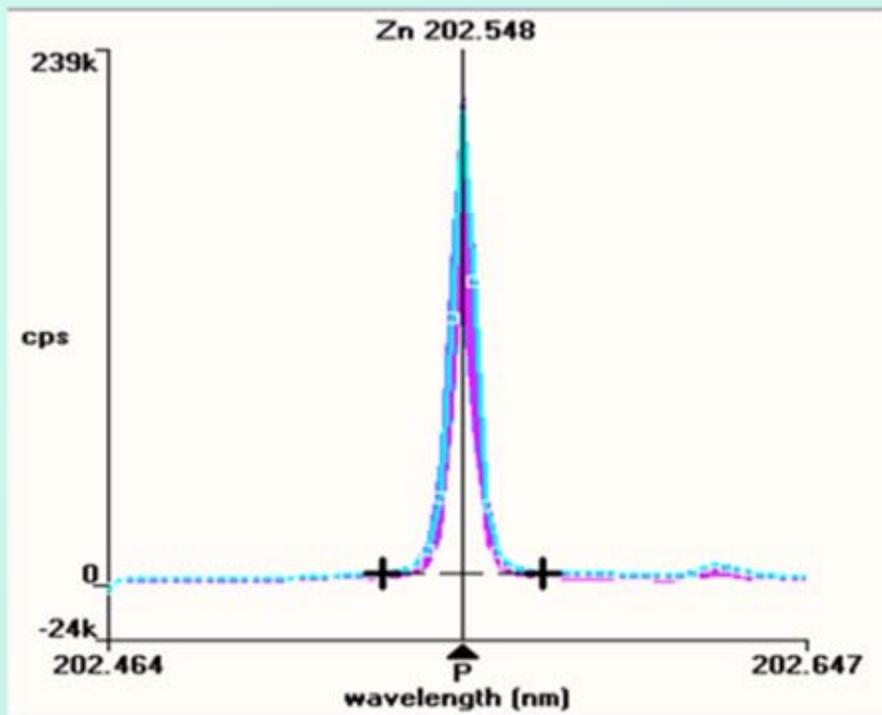
后光谱时代



全谱直读 PE ICP-OES 7000DV

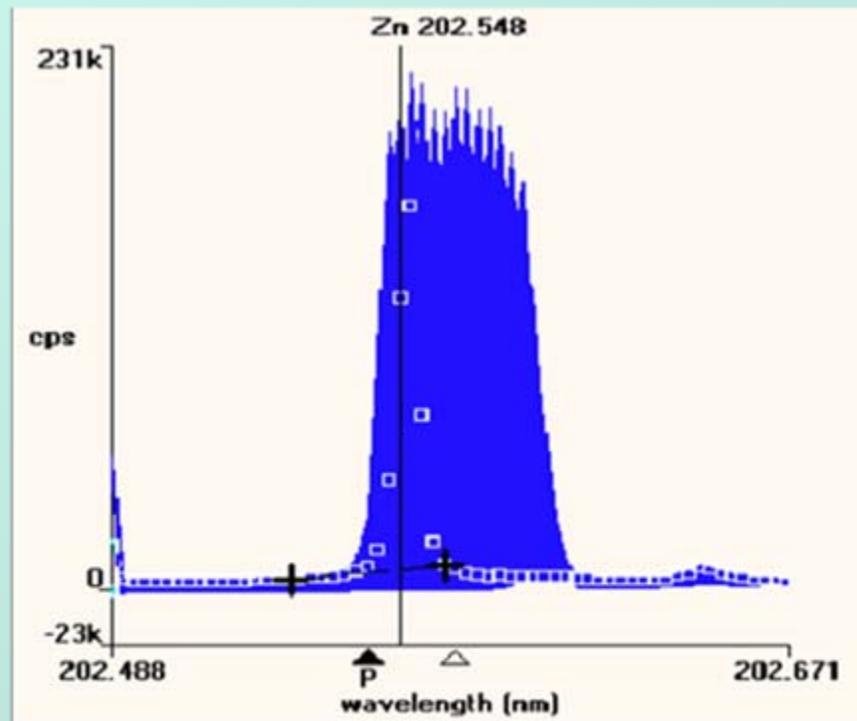
- 分析同时进行波长的氖灯实行校正，消除波长的漂移
- 不需要汞灯的再校正
- 彻底解决仪器预热问题，即开即用。

采用动态波长校正的效果



With: 20 hour run over a temperature range of 10-35C

采用动态波长校正的效果



Without: 20 hour run over a temperature range of 10-35 C

采用汞灯或者Ar谱线的校正

后光谱直度时代：PE7000/7300DV；热电6500；VARIAN 700系列等

后全谱直读时代

全谱直读
开机即用

全谱直读

中阶梯光栅+固体检测器

单道+多通道

凹面光栅+光电倍增管

多通道

直读，但不能同时测量背景，不是全谱

单道扫描

平面光栅+光电倍增管

直读，但不能同时测量背景，不是全谱

摄谱仪

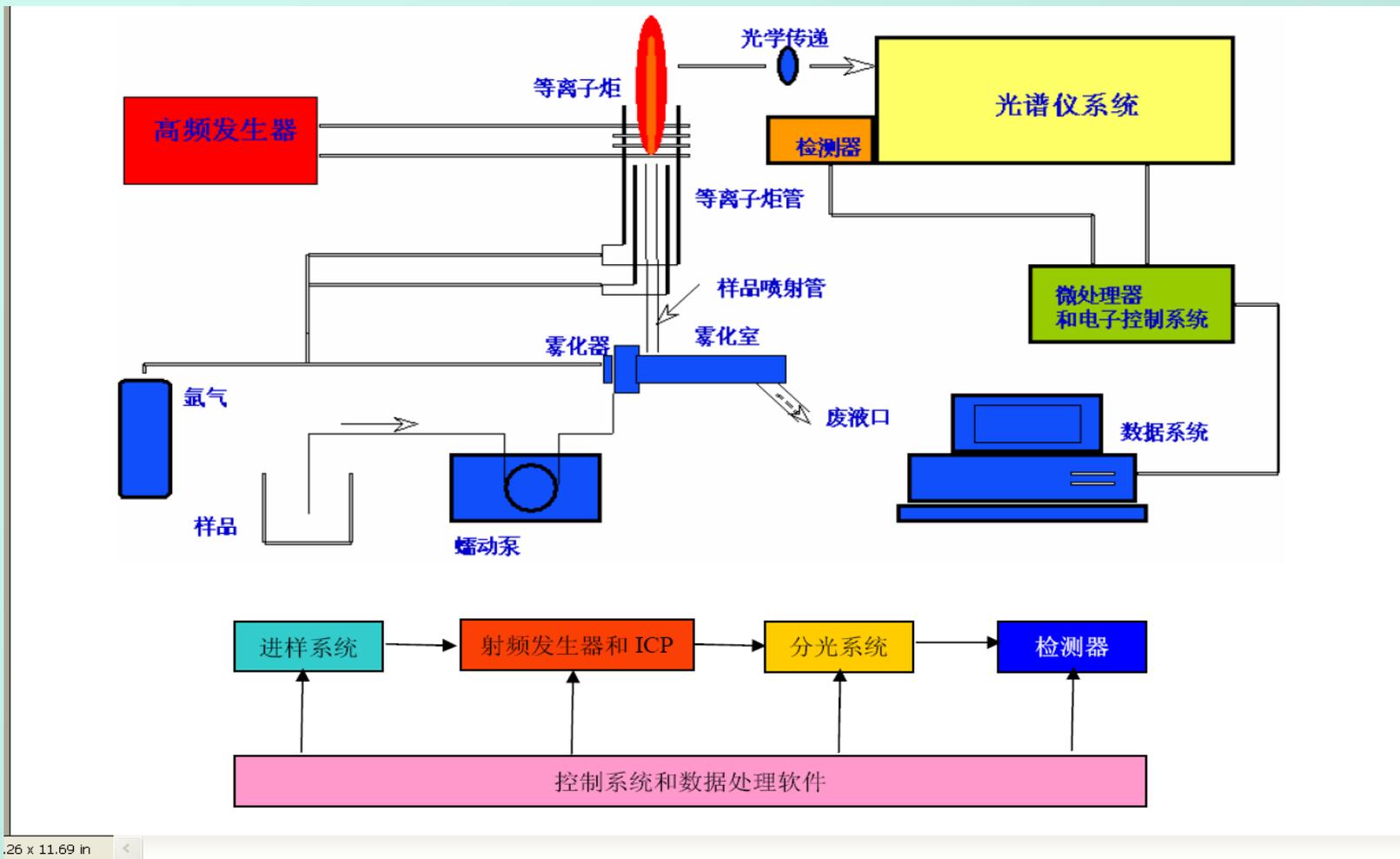


平面光栅+相板 (1970)

全谱，但不能直读

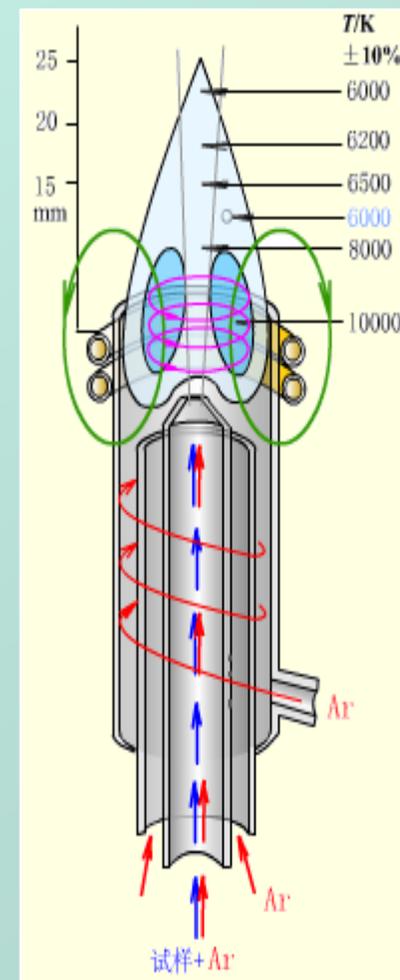
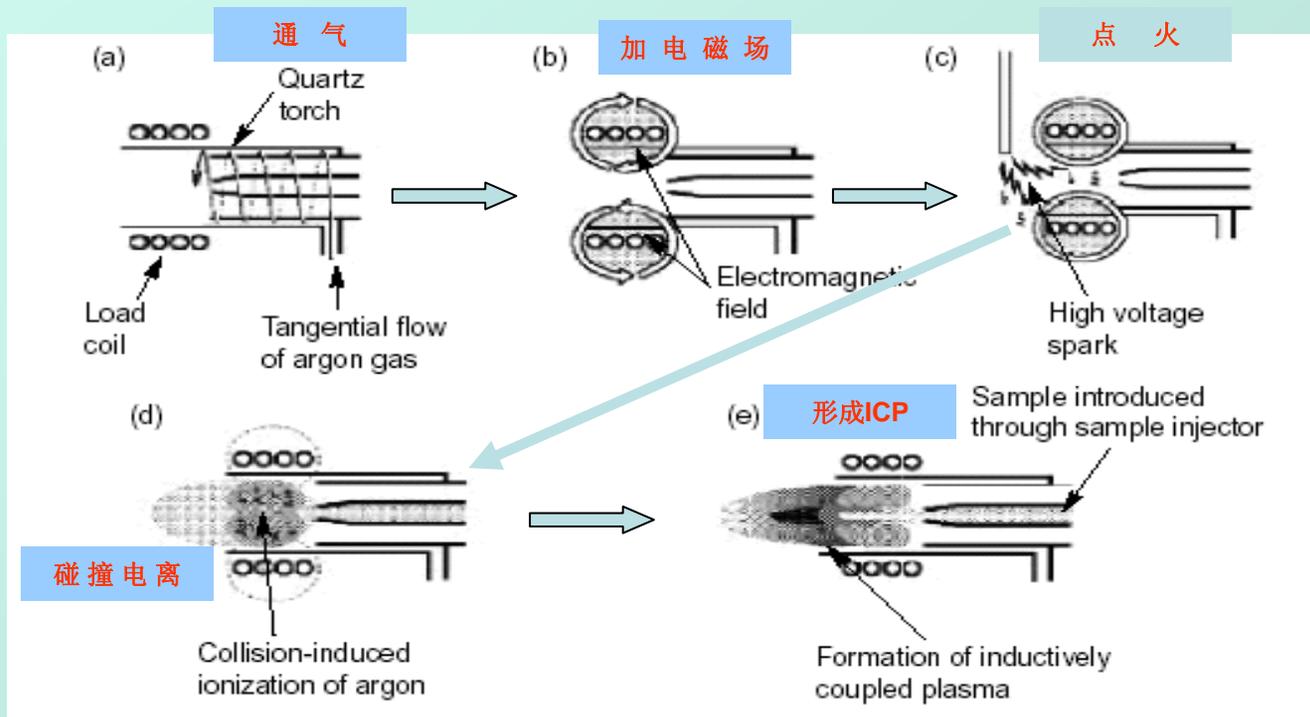
3 电感耦合等离子体光谱仪工作原理与仪器结构

3.1 电感耦合等离子体光谱仪工作原理



3.1.1 电感耦合等离子体的形成

- 高频高强度的电磁场
- 工作气体（高纯度Ar99.99%以上，稳定性、背景低和高灵敏度。）
- 维持气体稳定放电的石英炬管
- 电子—离子源



样品溶液在ICP中的历程

Process in the ICP

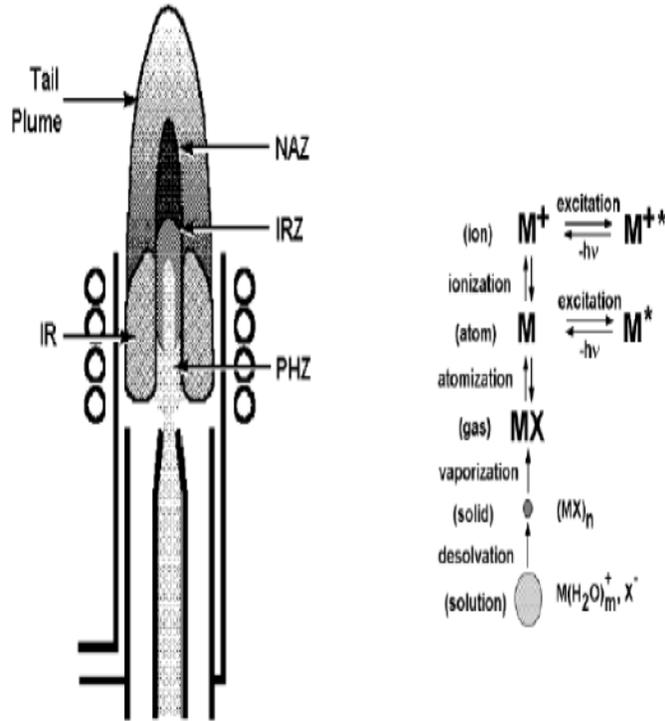
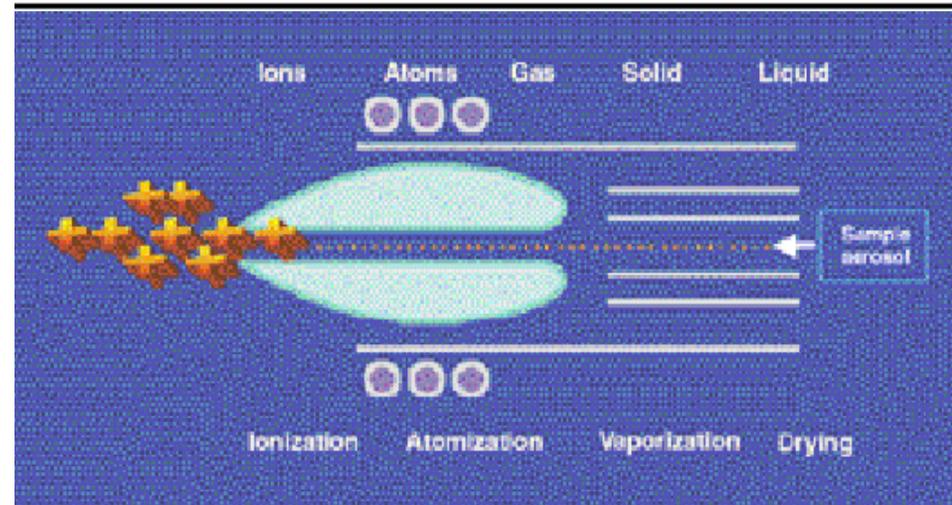
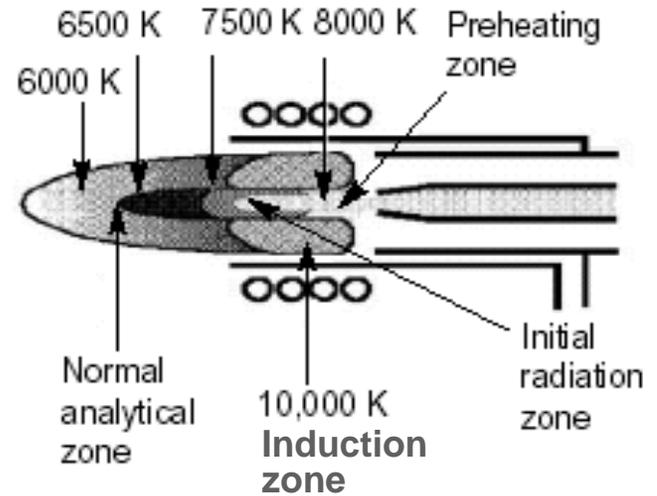


Figure 2-3. Zones of the ICP. IR - Induction Region, PHZ - Preheating Zone, IRZ - Initial Radiation Zone, NAZ - Normal Analytical Zone.

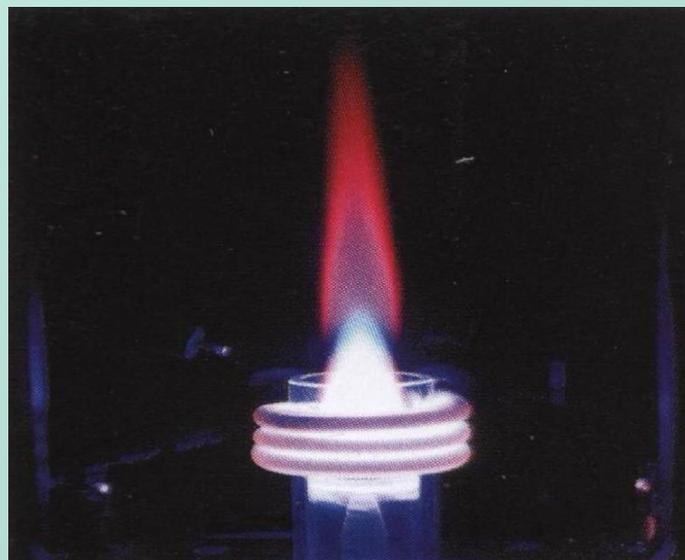
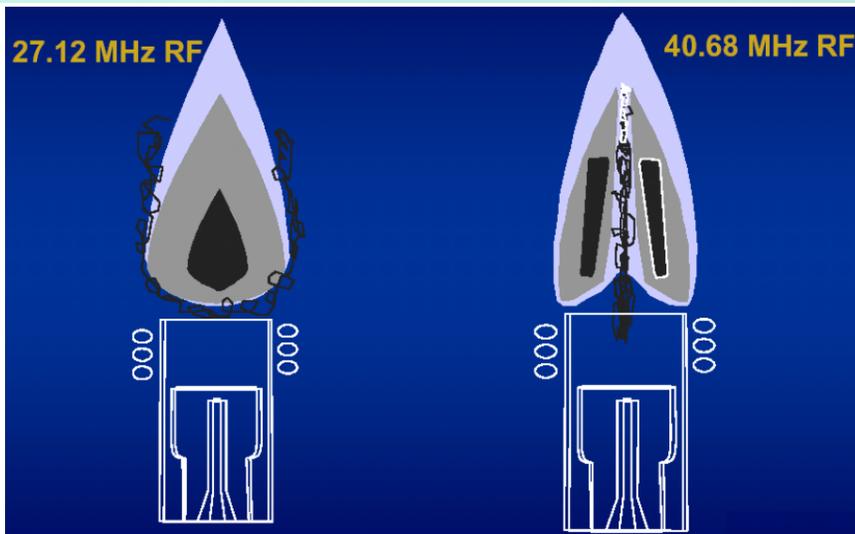
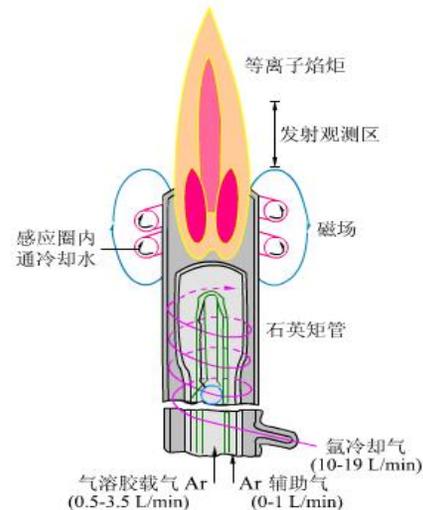


3.1.2 电感耦合等离子体的物理化学特性

——ICP的环状结构及趋肤效应

涡流主要集中在等离子体的表面层内，形成环状结构，造成一个环形加热区。环形的中心是一个进样中心通道，气溶胶能顺利进入到等离子体内，使得等离子体焰炬有很高的稳定性。

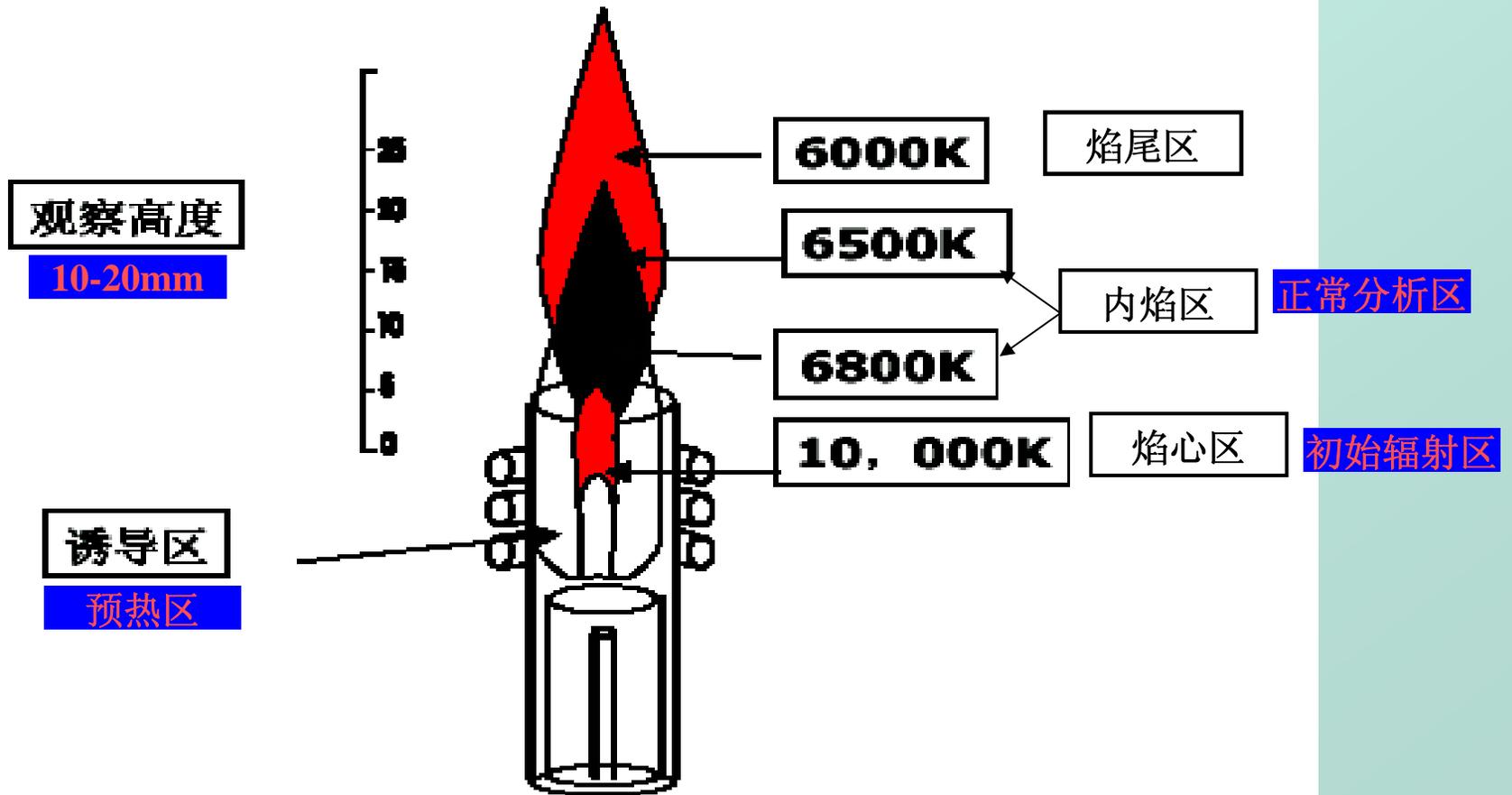
高频电流具有“趋肤效应”，ICP中高频感应电流绝大部分流经导体外围，越接近导体表面，电流密度就越大。



趋肤效应—改善ICP的稳定性
通道效应—高激发效率

——ICP温度分布的不均匀性及其分区

- (1) PHZ——预热区 IRZ——初始辐射区 NAZ——正常分析区
(2) 诱导区、焰心区、内焰区、尾焰区



3.1.3 ICP光源的光谱特性

——分析物的原子光谱特点

- (1) 光谱由许多谱线构成，谱图比较复杂，特别是过渡元素、镧系和锕系元素。
- (2) 离子谱线比较灵敏，强度较高。

——连续背景发射光谱

- (1) 黑体辐射——炽热物质发出的连续光谱辐射。
- (2) 韧致辐射——磁辐射的一种，泛指带电粒子在库仑场中碰撞发出的一种辐射。
- (3) 复合辐射——离子复合电子成为低电荷的离子或中性原子，电子在此过程中失去的能量，以辐射形式释放出来，形成复合辐射。
- (4) 高浓度基体元素产生的连续背景辐射——如试液中Ca、Mg、Al等。

连续的背景光谱必须扣除。

——工作气体的发射光谱

对系统元素干扰。

——分子发生光谱

常见的OH、NO、N₂、NH等分子形成的干扰光谱。

3.2 分析方法

3.2.1 光谱定性分析

由于各种元素的原子结构不同，在光源的激发作用下，试样中每种元素都发射自己的特征光谱。

(1) 比较谱线法

进行分析时所使用的谱线称为 分析线。

检出某元素是否存在必须有两条以上不受干扰的最后线与灵敏线。

最后线是指当样品中某元素的含量逐渐减少时，最后仍能观察到的几条谱线。它也是该元素的最灵敏线。

(2) 标准光谱图（又称铁光谱比较法，摄谱仪）

(3) 标准试样光谱比较法（摄谱仪）

(4) 半自动定性分析

3.2.1 光谱半定量分析

光谱半定量分析可以给出试样中某元素的大致含量。

(1) 部分校准法（扫描谱图、部分参数）

(2) 持久曲线法（仪器稳定）

(3) 谱线强度比较法

(4) 谱线呈现法

3.2.3 光谱定量分析

光谱定量分析的关系式

光谱定量分析主要是根据谱线强度与被测元素浓度的关系来进行的。当温度一定时谱线强度 I 与被测元素浓度 c 成正比，即

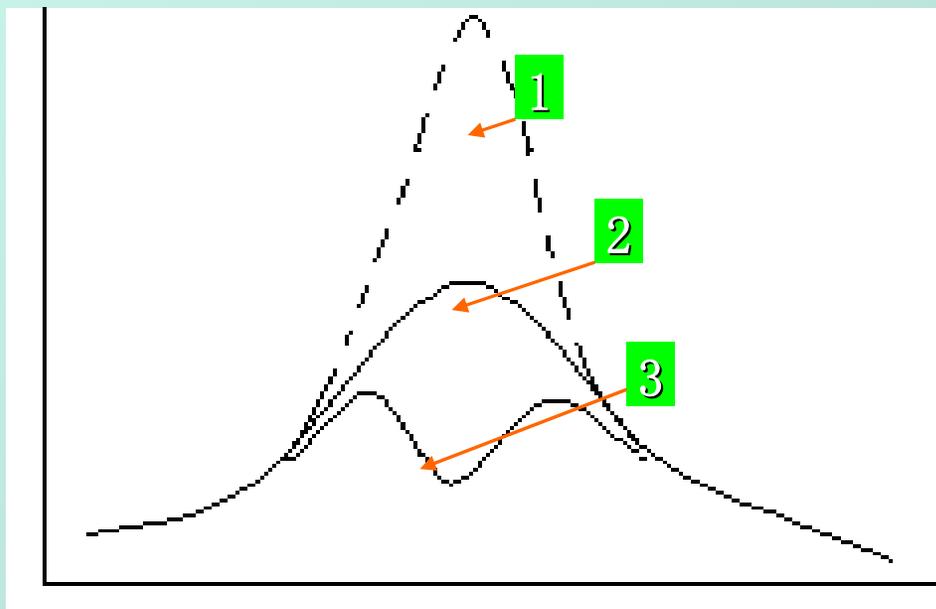
$$I = ac$$

当考虑到谱线自吸时，Lomakin-Scherbe关系式

$$I = a c^b$$

将上式取对数，得谱线强度的对数与被测元素浓度的对数具有线性关系。

$$\lg I = \lg a + b \lg c$$

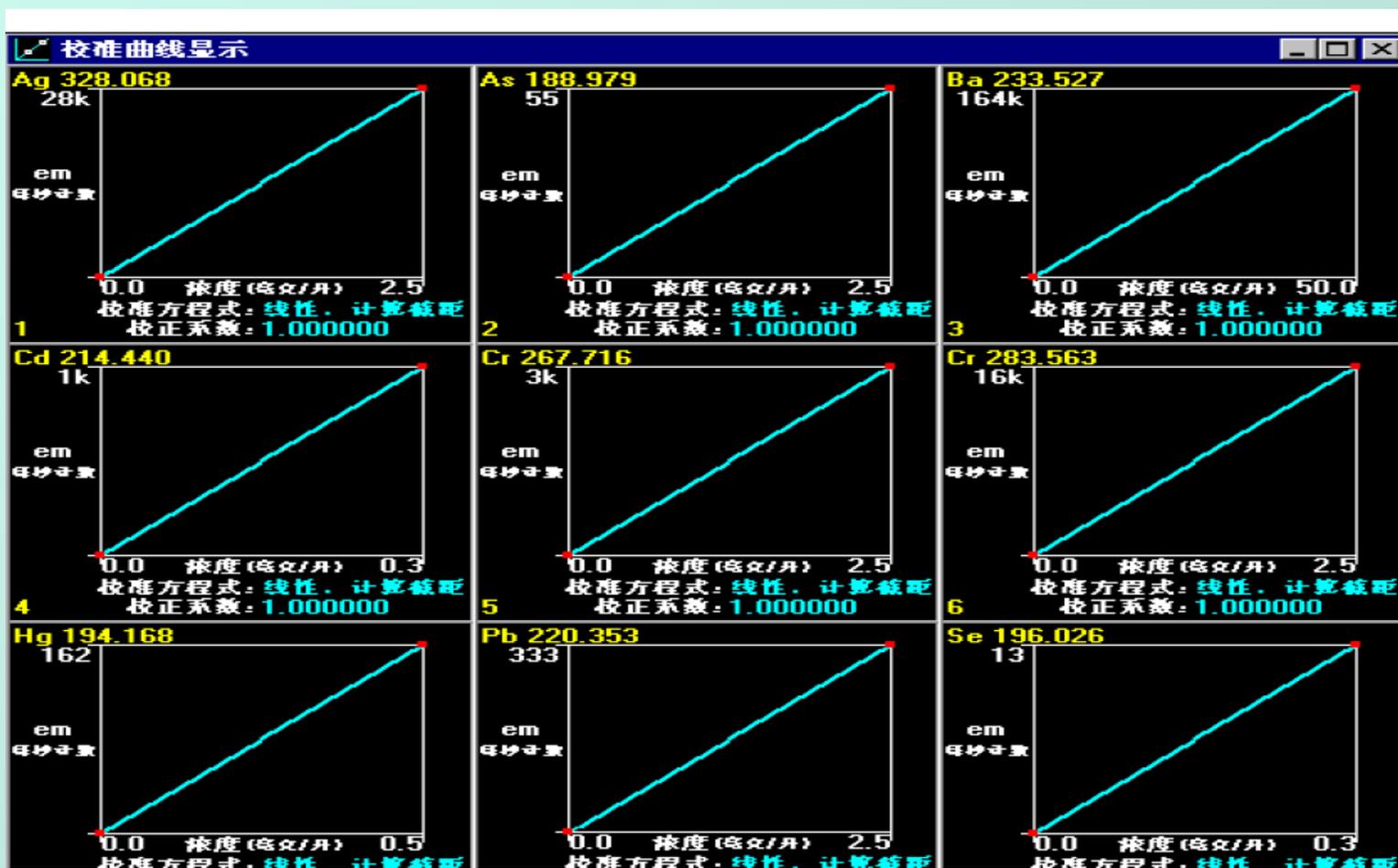


1, 无自吸; 2, 自吸; 3, 自蚀

3.2.3 光谱定量分析

(1) 校准曲线法

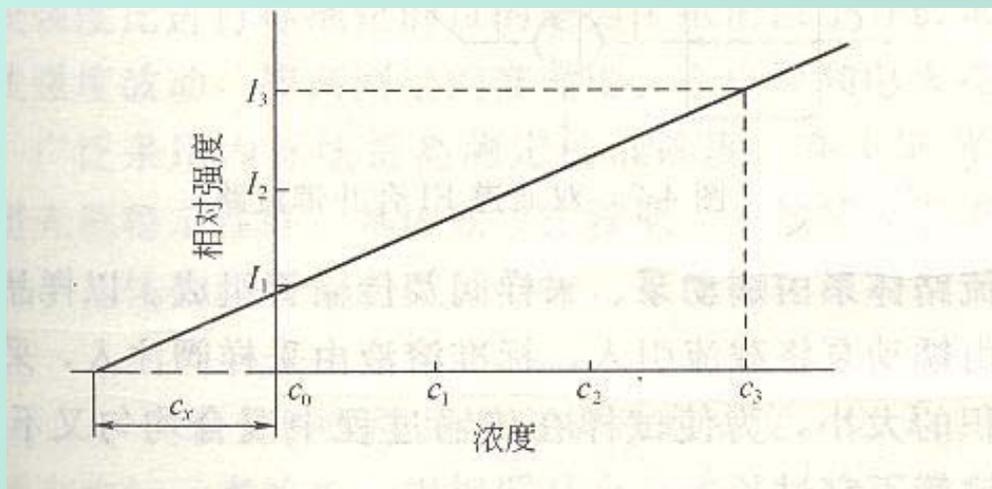
在确定的分析条件下，用2个或2个以上含有不同浓度被测元素的标准样品与试样在相同的条件下激发光谱，以分线强度 I 或内标分析线对强度比 R 或 $I_g R$ 对浓度 c 或 $I_g c$ 做校准曲线。再由校准曲线求得试样被测元素含量。



3.2.3 光谱定量分析

(2) 标准加入法

设试样中被测元素含量为 C_x ，在几份试样中分别加入不同浓度 C_1 、 C_2 、 C_3 ... 的被测元素；在同一实验条件下，激发光谱，然后测量试样与不同加入量样品分析线对的强度比 R 。在被测元素浓度低时，自吸系数 $b = 1$ ，分析线对强度 $R \propto c$ ， R - c 图为一一直线，将直线外推，横坐标相交截距的绝对值即为试样中待测元素含量 C_x 。



3.2.3 光谱定量分析

(3) 内标法

内标法是通过测量谱线相对强度来进行定量分析的方法。

具体做法：在分析元素的谱线中选一根谱线，称为分析线；再在基体元素（或加入定量的其它元素）的谱线中选一根谱线，作为内标线，这两条线组成分析线对。然后根据分析线对的相对强度与被分析元素含量的关系式进行定量分析。

设分析线强度 I ，内标线强度 I_0 ，被测元素浓度与内标元素浓度分别为 c 和 c_0 ， b 和 b_0 分别为分析线和内标线的自吸系数。

$$I = a c^b \quad I_0 = a_0 c_0^{b_0}$$

分析线与内标线强度之比 R 称为相对强度

$$R = I / I_0 = a c^b / a_0 c_0^{b_0}$$

式中内标元素 c_0 为常数，实验条件一定时， $A = a / a_0 c_0^{b_0}$ 为常数，则

$$R = I / I_0 = Ac^b$$

取对数，得内标法光谱定量分析的基本关系式。

$$\lg R = b \lg c + \lg A$$

内标元素符合下列几个条件：

- ①内标元素与被测元素在光源作用下应有相近的蒸发性质；
- ②内标元素若是外加的，必须是试样中不含或含量极少可以忽略的。
- ③分析线对选择需匹配；
- ④分析线对两条谱线的激发电位相近。
- ⑤分析线对波长应尽可能接近。
- ⑥内标元素含量一定的。

3.2.3 光谱定量分析

(4) 光电直读法

ICP光源稳定性好，一般可以不用内标法，但由于有时试液粘度等有差异而引起试样导入不稳定，也采用内标法。

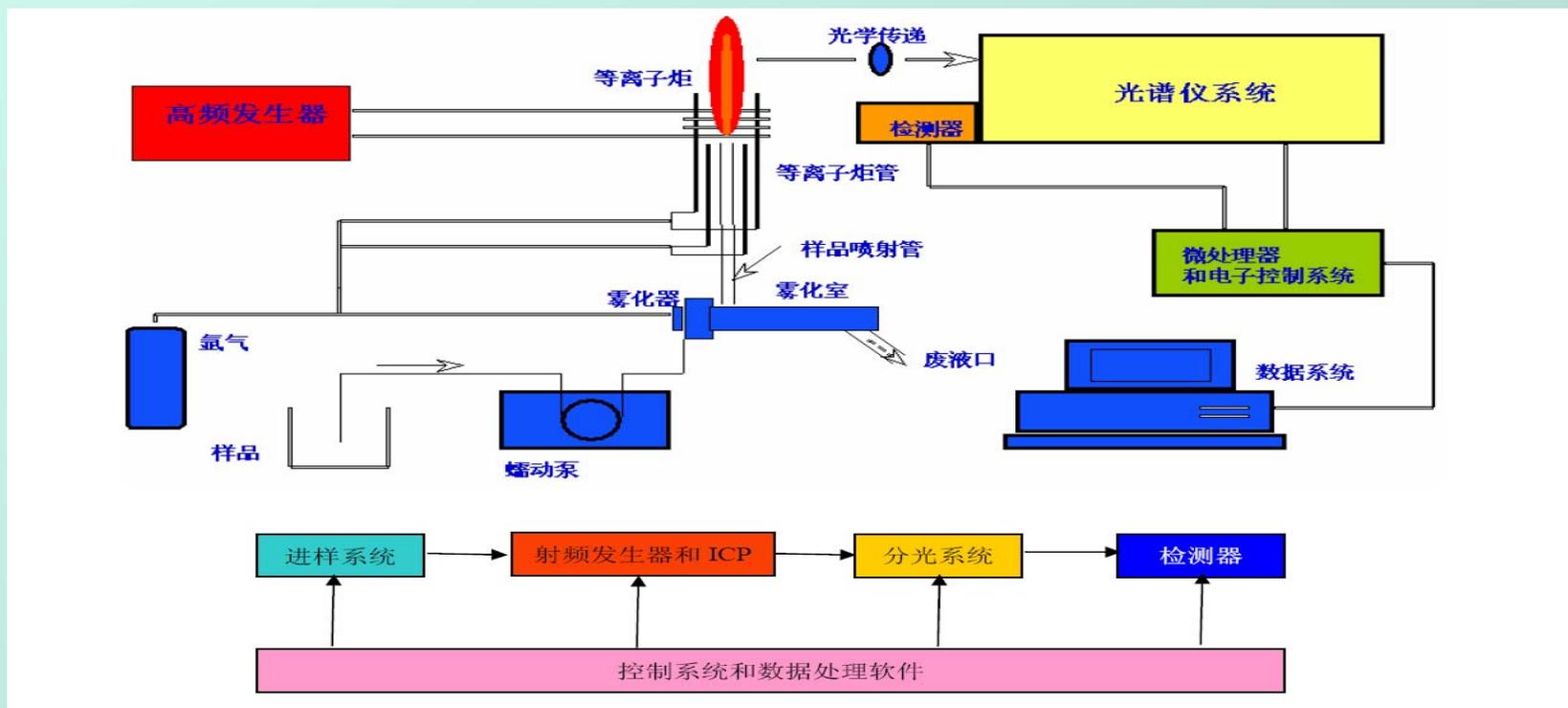
光电直读光谱仪商品仪器上带有内标通道，可自动进行内标法测定或进行仪器物理校准。

(5) 其他

- 浓度比法（百分比）
- 在线标准加入法
- 流动注射标准加入法

3.3 电感耦合等离子体光谱仪组成结构

- 进样系统
- 射频发生器和ICP炬管
- 分光系统
- 检测器
- 控制系统和数据处理系统



3.3.1 进样系统

—组成:

(1) 雾化器; (2) 雾室; (3) 供气管路

—功能: 液体试样转变成气溶胶

—分类

(1) 液体进样装置

气动雾化器 (同心、交叉、高盐、超声、高压、微量、耐HF等雾化器); 超声雾化器; 高压雾化器; 微量雾化器

(2) 固体进样装置

电火花烧熔进样器、激光进样器、电热进样器、悬浮物进样器等

(3) 气体进样装置

氢化物发生器、碘离子进样器等

玻璃同心雾化器

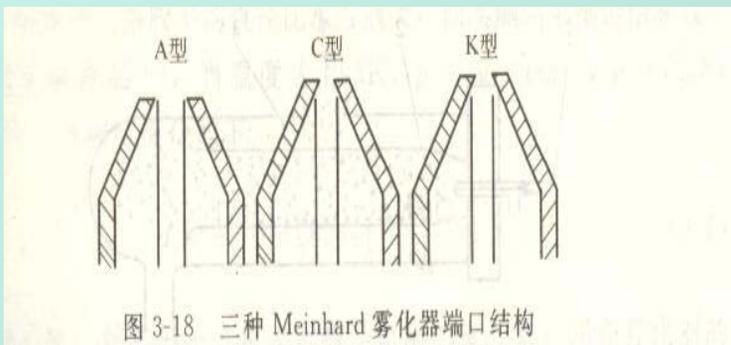
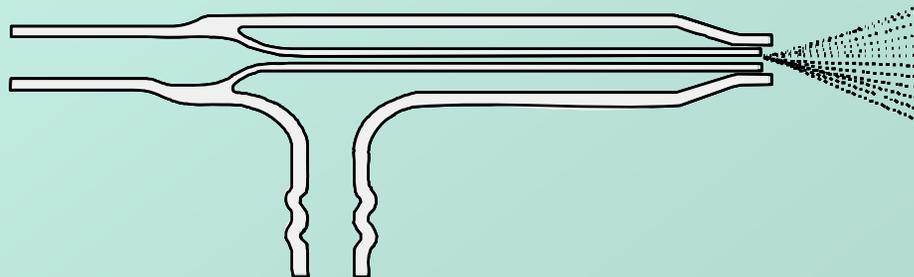


图 3-18 三种 Meinhard 雾化器端口结构

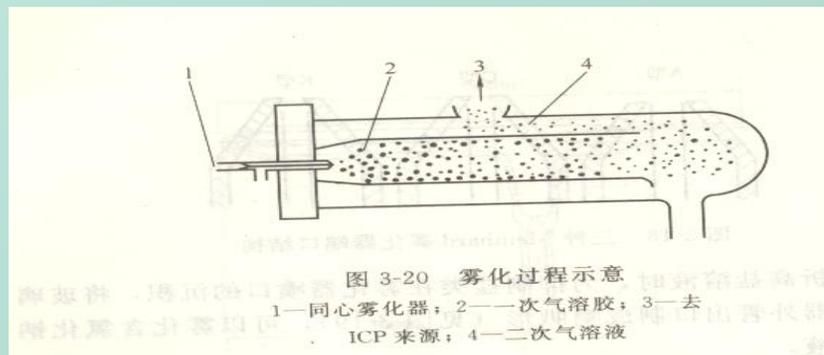
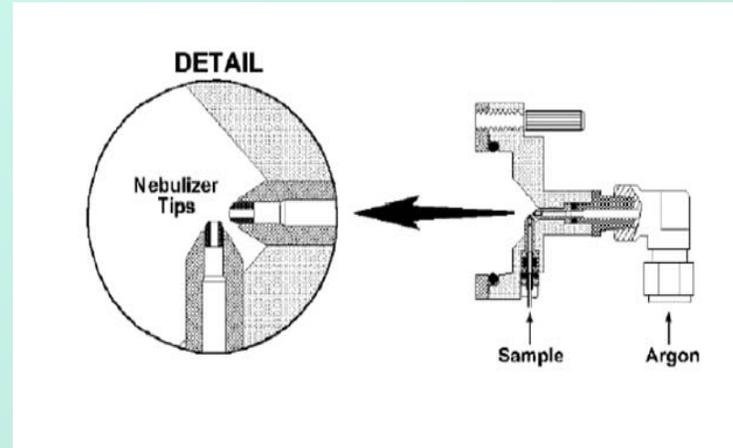
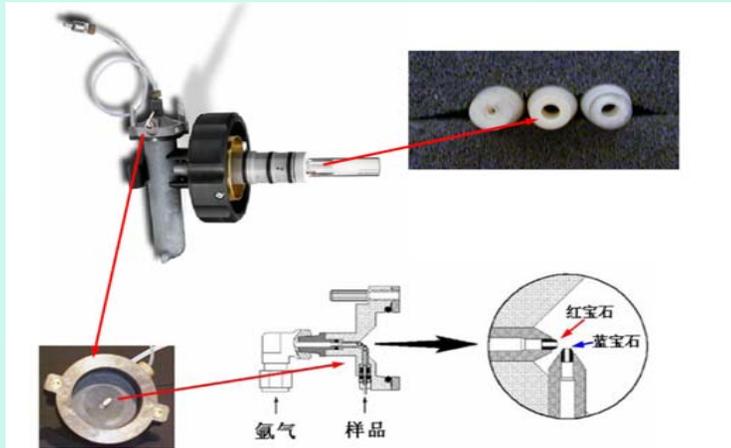


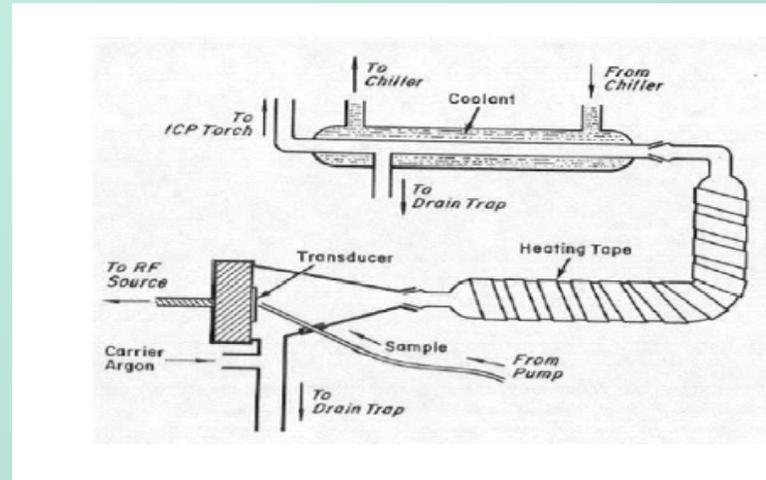
图 3-20 雾化过程示意

1—同心雾化器; 2—一次气溶胶; 3—去
ICP 来源; 4—二次气溶液

交叉雾化器



超声雾化器



雾化器及进样系统评价

- (1) 提升量 ml/min;
- (2) 雾化效率 %;
- (3) 质量传输速率 ug/min;ul/min;
- (4) 记忆效应
- (5) 耐盐性
- (6) 雾滴分布

——射频发生器和ICP炬管

物理构件：射频发生器（提供能量）、耦合负载线圈（2-3圈水冷细铜管）、石英炬管（Fassel型）

射频发生器

- (1) 射频发生器通过电磁耦合把能量传给氩的等离子体；ICP射频常用的频率：27.12 和 40.68 MHz，
- (2) 较高的工作频率可产生高强度的等离子体，尾焰厚度小，自吸较少，较宽的线性动态范围，等离子体背景较低，稳定。
- (3) 固态发生器 稳定性高、体积小、无散热。



Solid State RF Generator

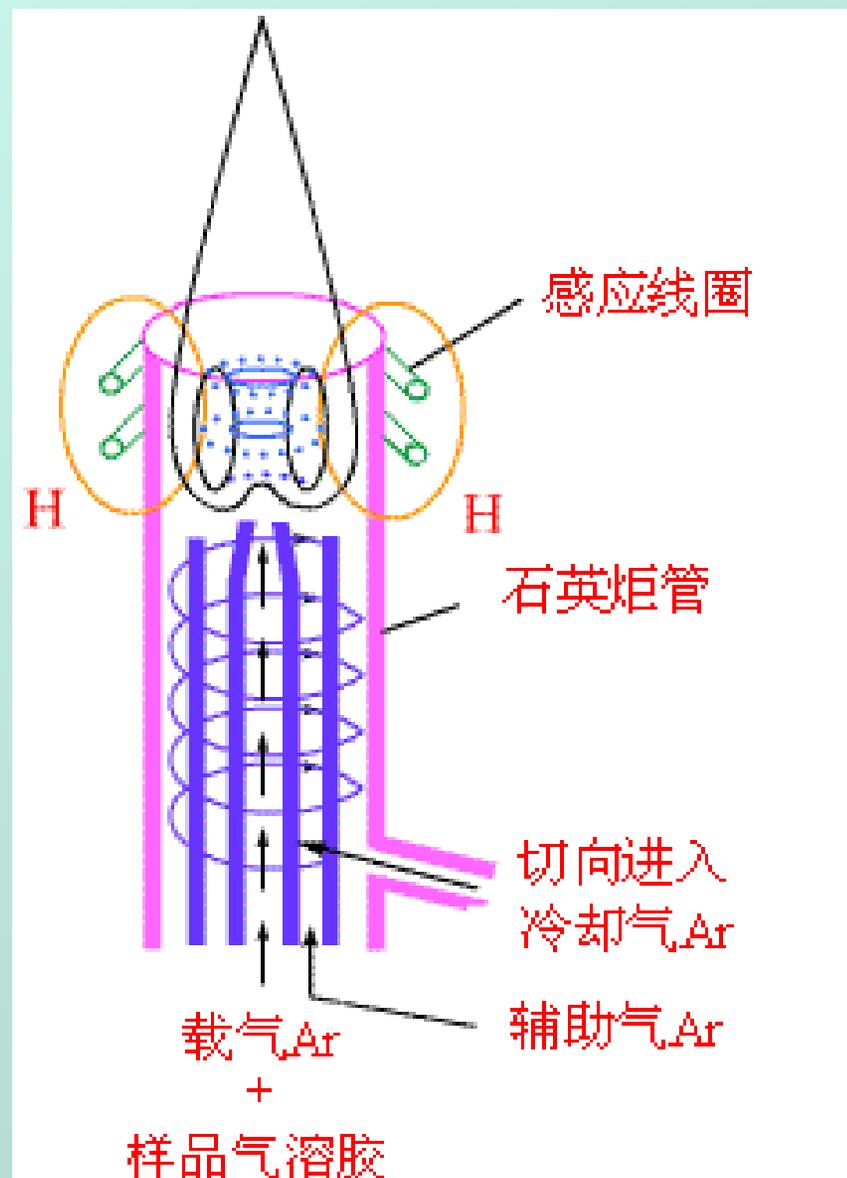
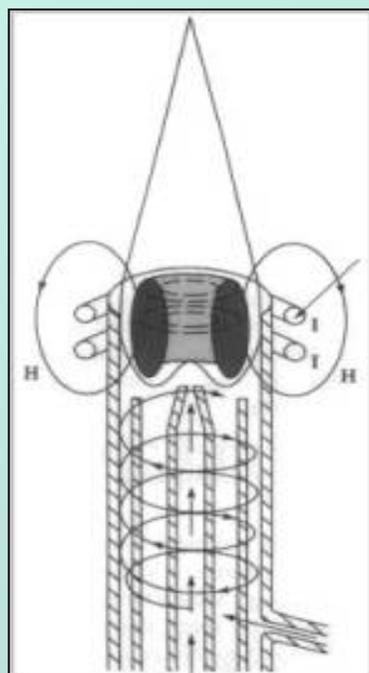
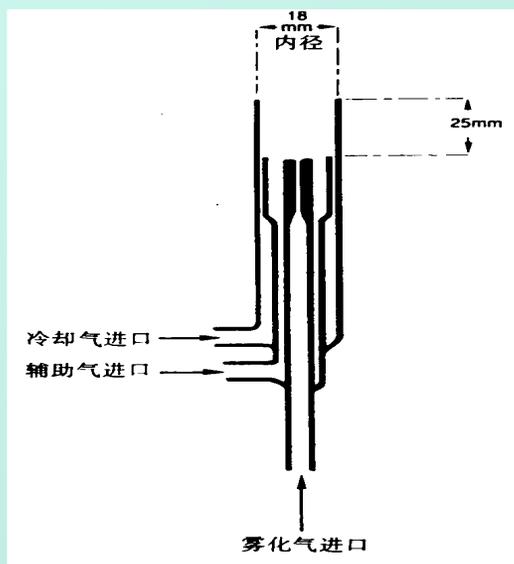
- Easily serviced with extensive built-in diagnostics
- Sample compartment heater system for greater stability
- Patented, State of the Art Solid State RF Source for higher reliability
- Faster nebulizer gas system
- Smaller, lower cost RF system
- 100% commonality between all versions of Optima 4000 and 2000 DV
- Patented Torch System allows dynamic torch adjustments and easier maintenance
- Built in peristaltic pump

ICP炬管

三个同心石英管组成，三股氩气流分别进入炬管。

- (1) 冷却气：等离子体支持气体，保护管壁
- (2) 辅助气：保护毛细管尖
- (3) 雾化气：进样并穿透等离子体中心

►炬管的组成三层石英同心管组成



ICP光源的气流

用Ar做工作气体的优点：

Ar为单原子惰性气体，不与试样组份形成难离解的稳定化合物，也不象分子那样因离解而消耗能量，有良好的激发性能，本身光谱简单。

---冷却气—起冷却作用，保护石英炬管免被高温融化

---辅助气—“点燃”等离子体

---雾化气—作用①形成样品气溶胶；作用②将样品气溶胶引入ICP；作用③对雾化器、雾化室、中心管起清洗作用。

要求：

1.纯度99.99%以上。

（氩气钢瓶，15MPa大气压，3-4小时/瓶，易于装卸，保存。）

2.液氩。

（需减压、有挥发，装卸不便，适用大量长期分析样品。）

——分光系统

(1) 光谱直读 (ICP-OES)

采用计算机最优化设计的集成化、中阶梯光栅光谱仪

◆ 光学系统

分辨率高

光室密封，减少杂散光，增加了系统的坚固程度

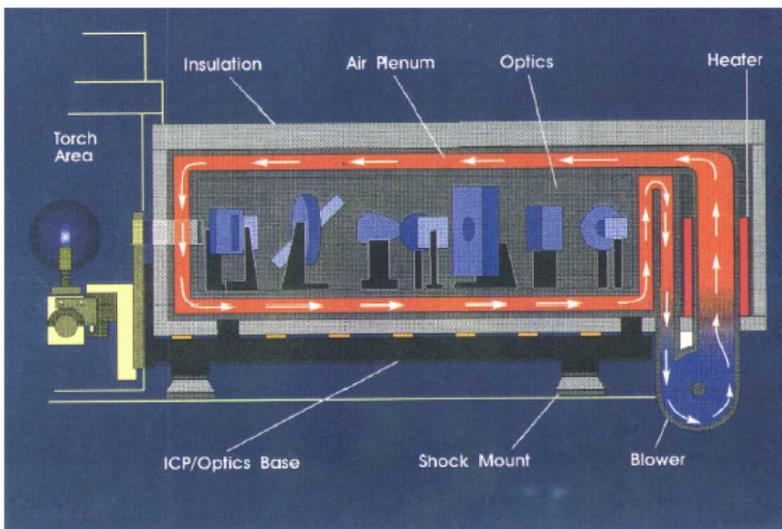
整个光学系统恒温在+35°C，增强了光路的稳定性

◆ 中阶梯光栅+棱镜

◆ 高速的电子快门

◆ 计算机控制的光路

Optics



PE: ICP-OES 5300DV

——中阶梯光栅二维色散分光系统

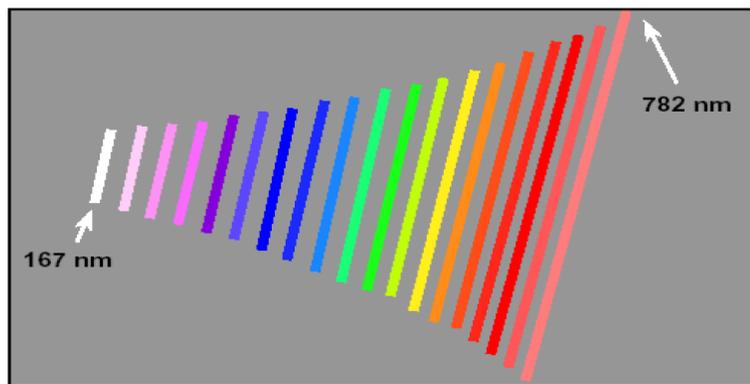
----165-782nm

----光室恒温

----微机控制光路及感光快门

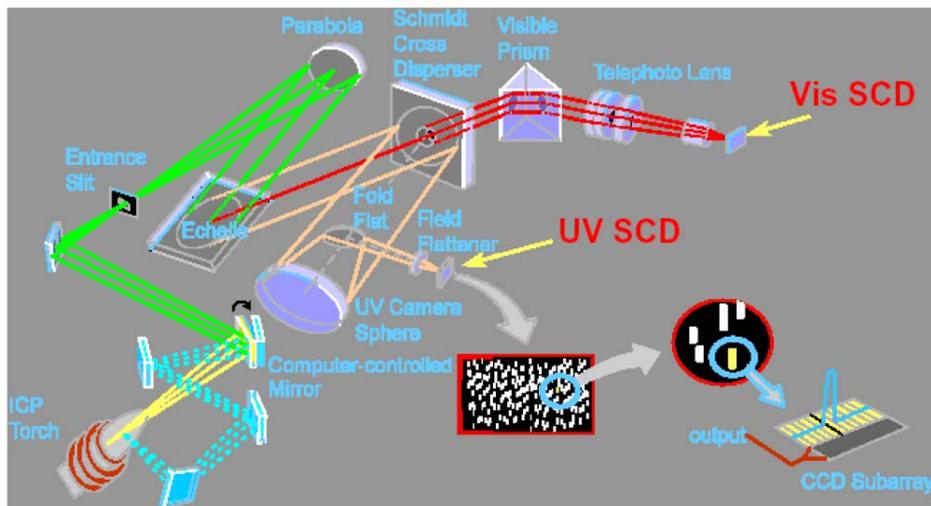
Echellogram

Continuous spectrum (white light)



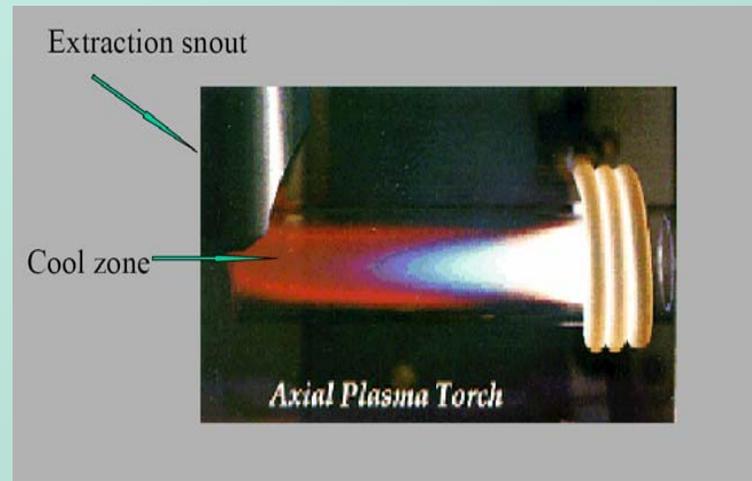
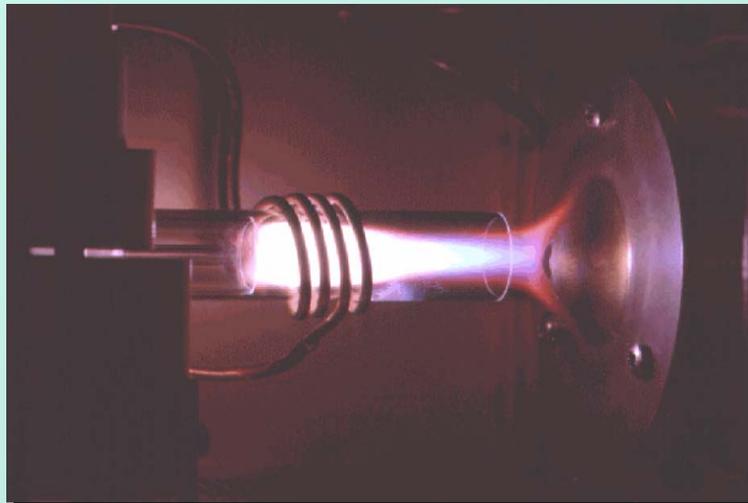
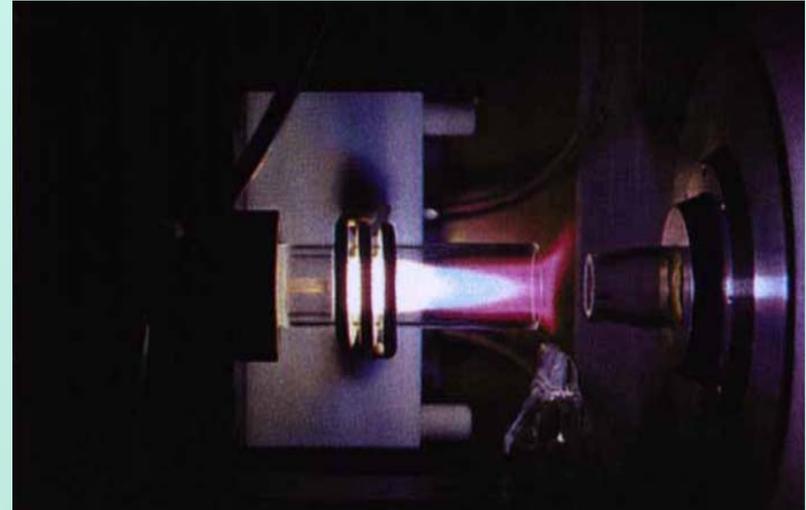
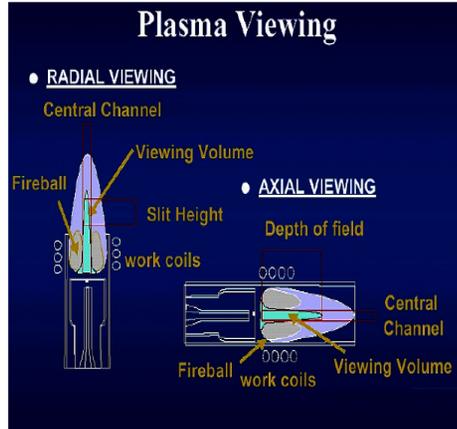
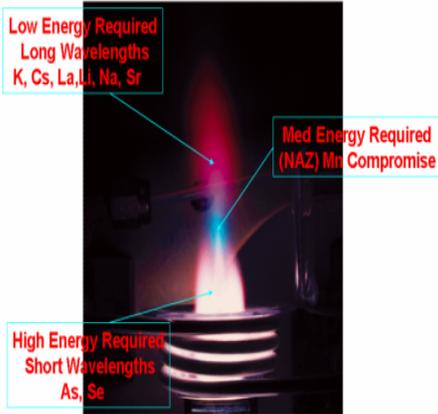
PerkinElmer
precisely.

Optima 5300 DV Optical Diagram



PerkinElmer
precisely.

垂直观测与水平观测（径向与轴向观测）



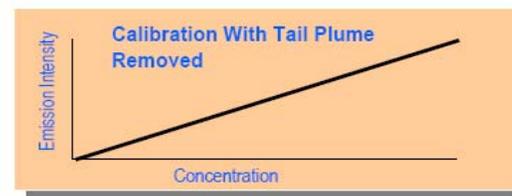
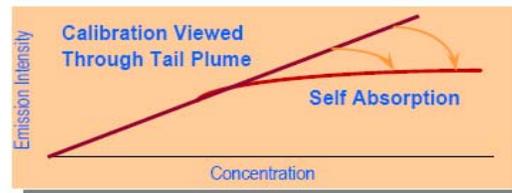
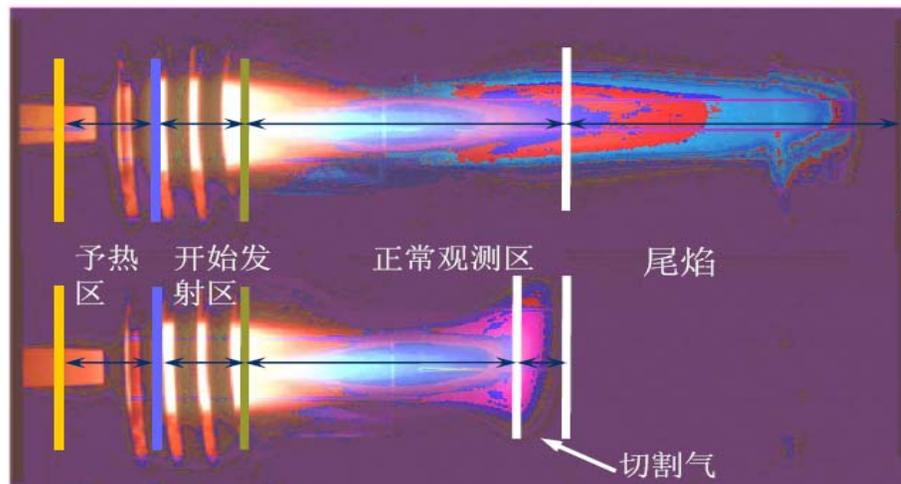
采用双向观测的原因

水平和垂直炬最大的也是主要差别就在高盐样品的进样问题上。双向观测采用的是水平炬，它并没有解决高盐样品进行的问题。以下两个方面是外加径向观测的原因：

- 1、由于轴向观测必须处理好的尾焰干扰，否则会导致背景增高，干扰增加以及线性范围变差。
- 2、由于检测器的象素少，缺少足够的灵活性。不论是对高浓度的样品还是痕量的样品，都只能采用1，2条谱线，故只有采用切换观测的位置来适应不同浓度的样品

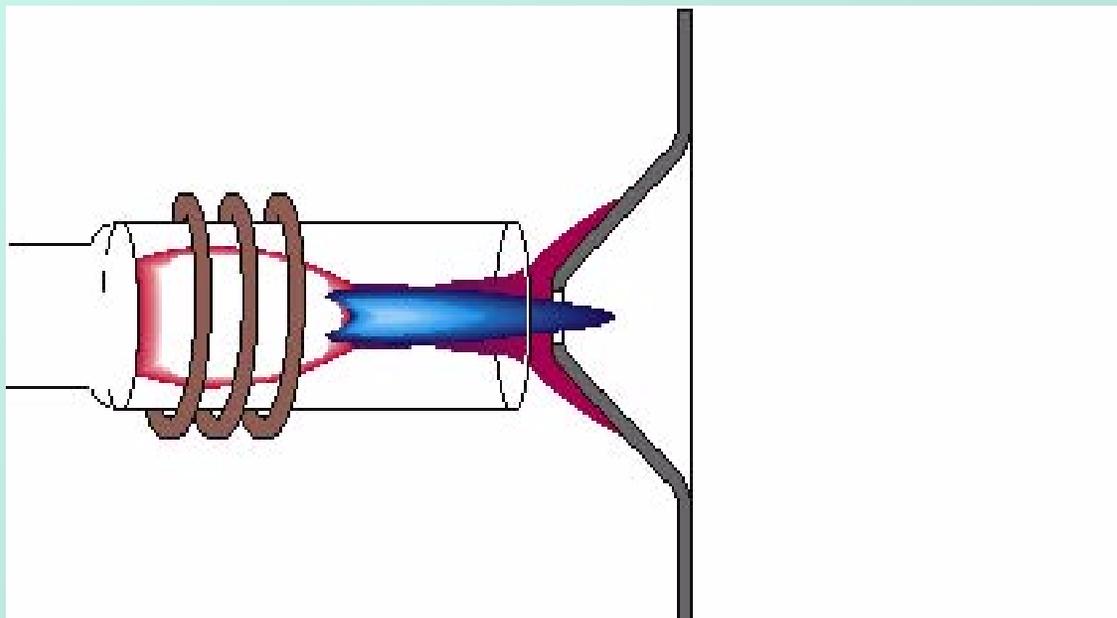
双向观测的缺点：

- 1、由于需要不断的切换反射镜（M），导致仪器将来的稳定性变差。
- 2、由于径向观测的需要，炬管侧面必须开口，导致炬管的寿命大大降低同时也改变了炬焰的形状。
- 3、炬管开口处必须严格与光路对准，否则炬管壁积盐将导致严重的错误结果；同时如果在开口出积盐也会导致错误结果，注意清洗。
- 4、增加曝光次数，降低分析速度，增加分析消耗。



PE公司的尾焰切割

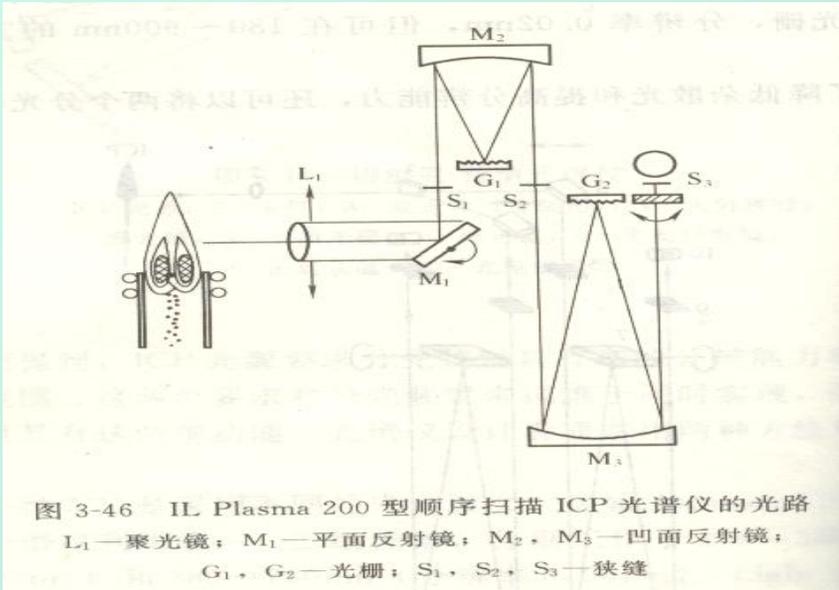
降低了自吸吸收带的产生及其影响
 控制分析光程的大小
 降低了基体的干扰



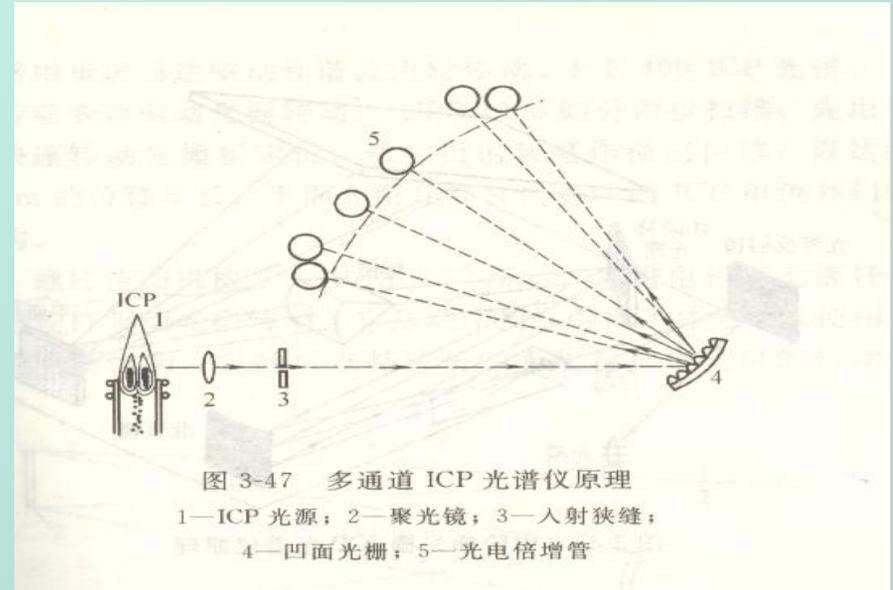
瓦里安公司的冷锥接口

——分光系统

(2) 顺序扫描 ICP-AES



(3) 多通道 ICP-AES

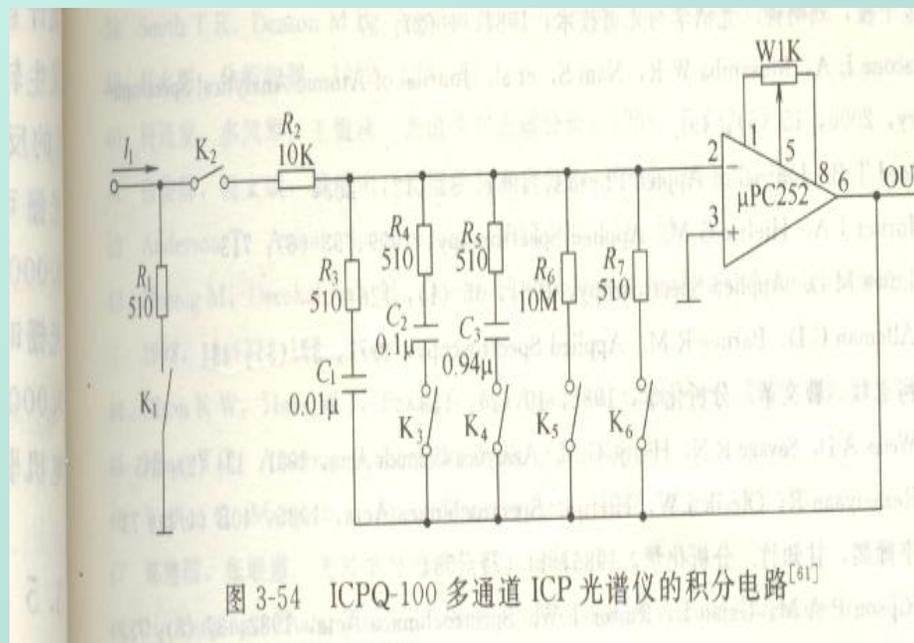
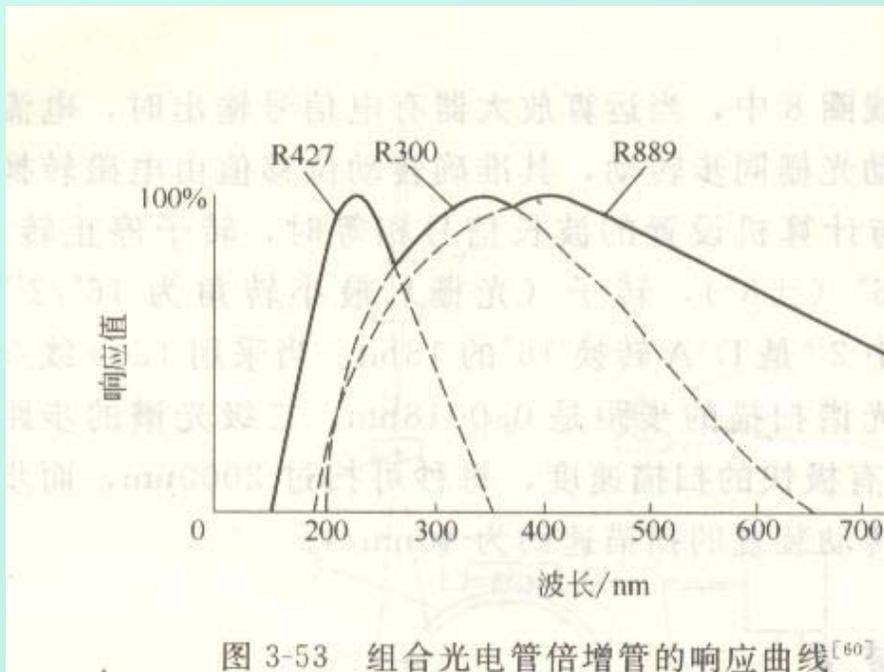


——检测器

光电转换器件： 光信号 \longrightarrow 电信号

(1) 光电倍增管 (1990s以前)

——光阴极、倍增极及阳极构成。



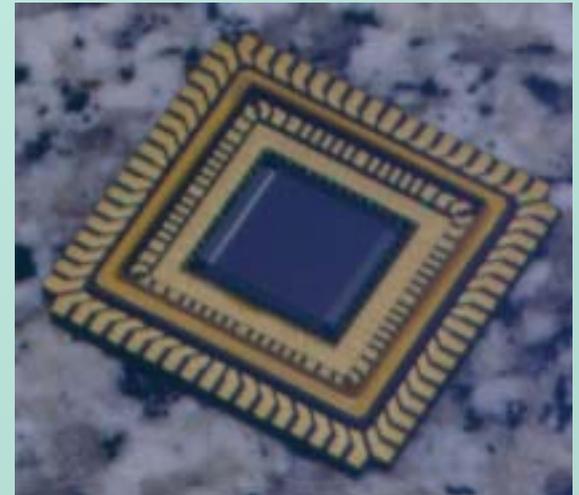
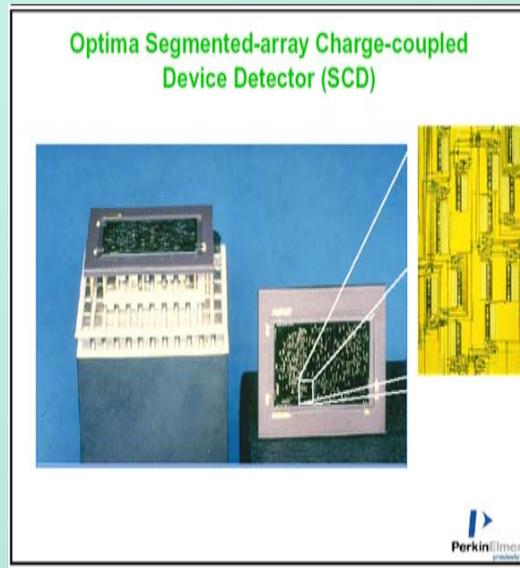
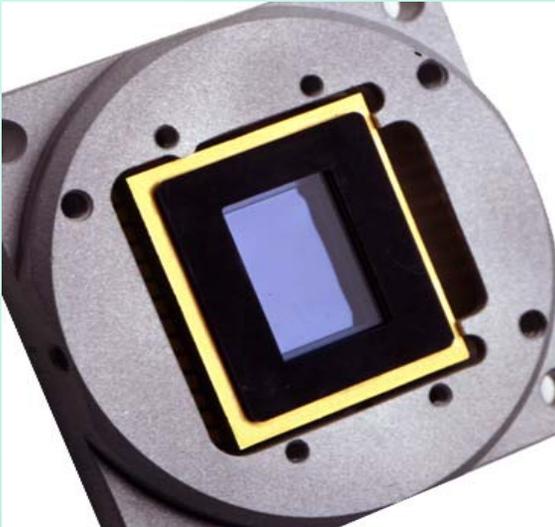
——体积大

——一次曝光只能读取一条谱线

——检测器

——电荷转移器件 (CTD, charge transfer devices, 半导体硅片集成电路式焦平面检测器)

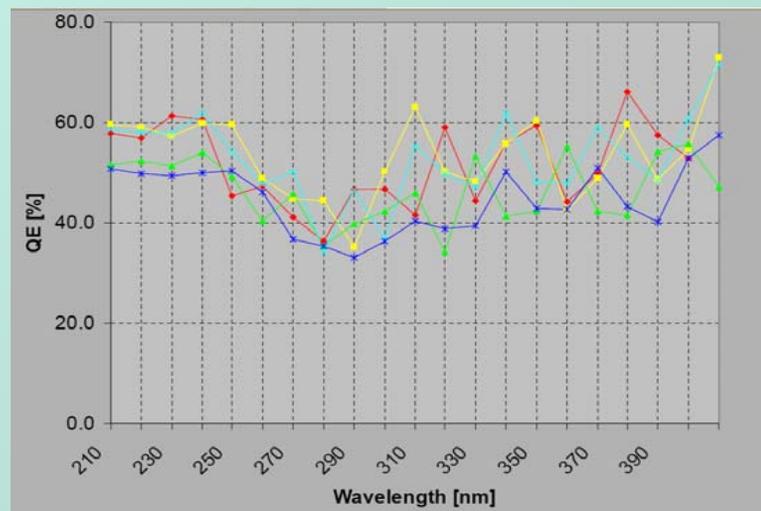
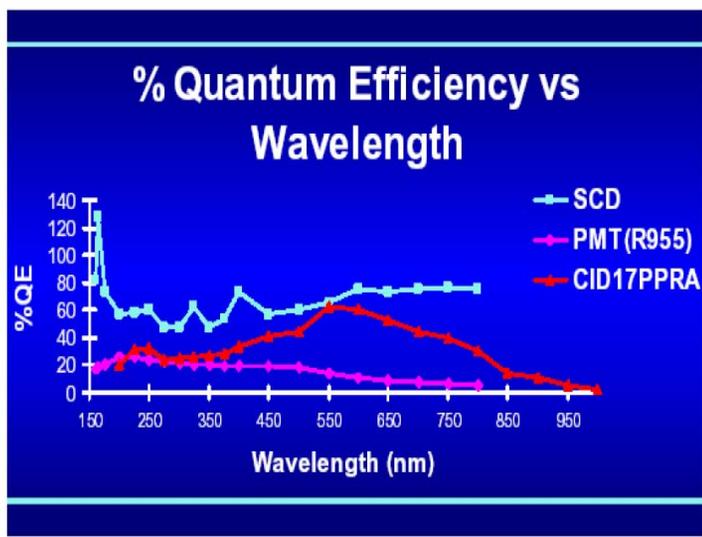
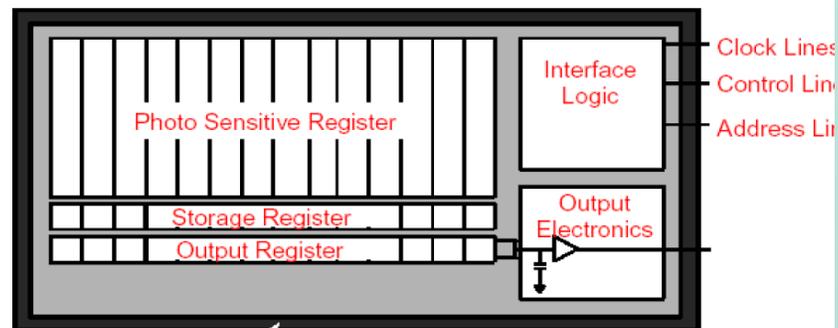
- (1) CCD (charge coupled devices)
- (2) SCD (charge segmented-array coupled devices)
- (3) CID (charge injection devices)



优点

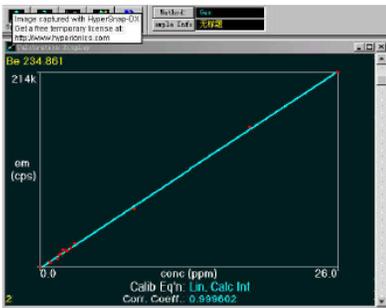
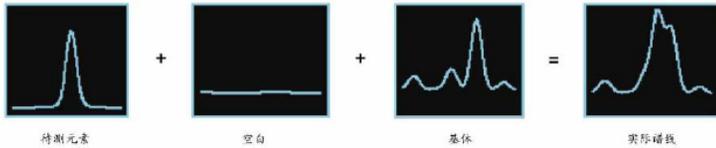
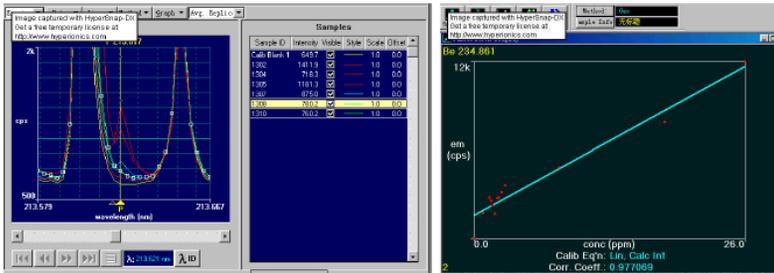
- 半导体制冷-40 °C左右；
- 连续光谱测定；
- 高保真信号，可存储和再现；
- 优异检测限与灵敏度；
- 冲氮或氩气吹扫。

SCD Subarray Drawing

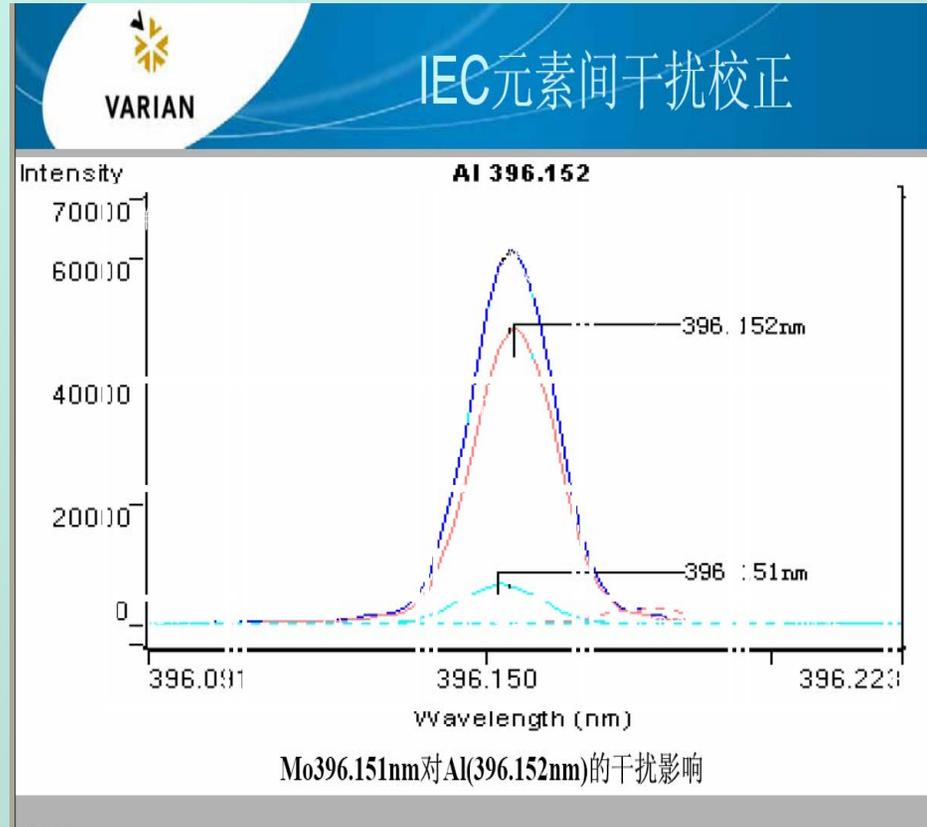


——控制系统和数据处理系统

- (1) 简易方便中文操作软件
- (2) 操作参数计算机控制
- (3) 数据处理软件与后处理功能
- (4) 仪器校准
- (5) 干扰校正功能



PE-多谱拟合技术
MSF



VARIAN-元素间干扰校正
IEC

4 仪器应用

4.1 样品的前处理技术

——处理器具及试剂要求

尼龙筛、玛瑙研钵；18-25M欧姆/厘米高纯水；光谱纯或高纯试剂；铂金坩埚、三角瓶等用分析纯稀硝酸浸泡24小时或煮沸数小时；实验室及消化间环境清洁。

——水样

- (1) 采样——位置与时间
- (2) 过滤——悬浮物
- (3) 酸化及储存——PH 5.5，聚乙烯瓶、低温储存。
- (4) 富集与分离——定含量元素

——环境试样

环境样品：土壤、水系沉积物、固体废物、地质样品、材料等。

(1) **酸溶法**——HF/HClO₄、HF/HNO₃，HF/HNO₃/HClO₄，HNO₃/HCl，H₂SO₄，HCl/H₂O₂

I **敞开式酸溶法**——最常用的一种样品分解方法。

优点：快速、简单、处理量大。

缺点：溶样不完全、易污染、损失元素、费试剂。

II **封闭压力酸溶法**——硬质玻璃/聚四氟乙烯/不锈钢外套。

优点：溶样完全、无污染、省试剂。 缺点：时间长。

(2) 熔融分解法

I 碱金属溶法——使用碳酸盐、氢氧化物、过氧化物或硼酸盐等

II 酸熔法——① 硫氰酸盐和焦硫酸盐熔融法，分解含氧化合物。

② 酸性氟化物和氟硼酸盐熔融法，分解氧化物、铈酸盐、钽酸盐和硅酸盐。

③ 硼酸盐和氧化硼熔融法，如常用的偏硼酸锂熔样法。

III 还原熔融法——主要适用贵重金属试金法。

优点：分解高效率。 缺点：引入易电离元素如K、Na、Li等产生干扰测定。

——生物试样

生物试样：生物、生物化学样品、食品及饮料等。

干燥方法：自然风干（形态元素损失）、冷冻干燥（损失小）、烘箱干燥（人发中Se和Cd损失）

(1) 高温灰化法： 碳化 \longrightarrow 灰化（580-600℃） \longrightarrow 溶样定容

优点：污染小。

缺点：Se、Cd、Mo等元素有损失。

(2) 等离子体灰化法（低温灰化法）：利用高频电场作用下的氧等离子体消化样品中有机物。

优点：污染小，Zn、Cd、Mo无损失。缺点：成本高、Se有损失。

——生物试样

(3) 湿法敞开酸消化:

$\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ 、 $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4/\text{HClO}_4$ ， $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{HClO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$ ， $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ 。

优点: 快、方便。

缺点: 污染大、元素损失。

(4) 微波消解法:

HNO_3 微波消解、 $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ 微波消解、 $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ 微波消解。

优点: 污染小，元素损失小，快速，前处理一种趋势。

缺点: 仪器成本高。



微波消解必须考虑的因素

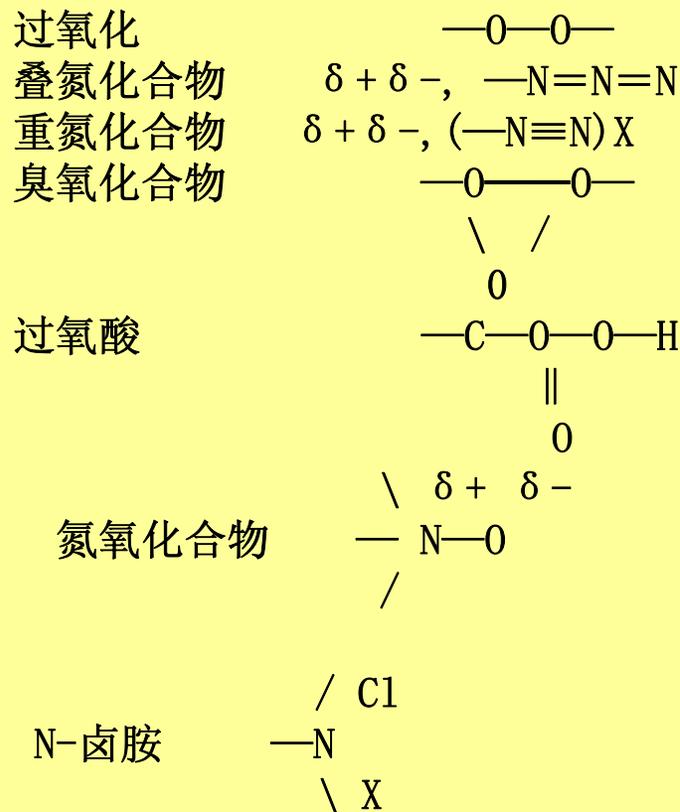
- ◆ 酸与容器间的化学作用，氢氟酸不应用于玻璃和石英容器。
- ◆ 酸沸点和容器熔点的矛盾，高沸点（339℃的硫酸能熔化大多数塑料制品，包括特氟隆 PFA）。
- ◆ 酸在微波场中的稳定性、其蒸气压。
- ◆ 混酸组合使用时，酸之间的相互作用。
- ◆ 挥发性，在盐酸中：As, Se, Sb, Sn, Ge, Te, Hg的氯化物
- ◆ 在其它酸中：Cr, V, Mo, Mn, Bi, Tl的氯化物
- ◆ 在稀酸中：B, P, Pb, Se, Sb, As, Te, Hg的氢化物
- ◆ 溶解性，溶解度常数，（伴随）氟化物沉淀酸和混合酸

——微波消解法

禁止随意在密闭系统中操作的物质

- 炸药 (TNT, 硝化纤维等)
- 推进剂 (肼, 高氯酸胺等)
- 引火化学品
- 二元醇 (乙二醇, 丙二醇等)
- 航空燃料 (JP-1等)
- 高氯酸盐 (高氯酸铵, 高氯酸钾等)
- 乙炔化合物
- 醚 (熔纤剂-乙二醇苯基醚等)
- 丙烯醛
- 酮 (丙酮, 甲基乙基酮等)
- 漆 (丁烷, 己烷等)
- 双组分混合物 (硝酸和苯酚, 硝酸)
- 动物脂 (硝酸甘油酯, 和三乙胺, 硝酸和丙酮等)
- 硝化甘油或其它有机硝化物)

爆炸物的特征原子集团



4.2 标准溶液的配制

4.2.1 单元素标准储备液配制原则

- (1) 所用金属、氧化物或盐类纯度达99.9%以上，达到光谱级为佳。
- (2) 避免用碱熔法配制标准液。
- (3) 用高纯的HCL、HNO₃、王水，避免用H₃PO₄、H₂SO₄。
- (4) 标准储备液存于塑料瓶，冷藏保存，应不定期检查其稳定性。

4.2.2 多元素混合标准溶液配制要求

- (1) 标准溶液的基体成分与分析样品的主成分相近。
- (2) 溶液的酸度应控制在0.1-1.0M；3-5%酸度。
- (3) 多元素测定时考虑用高、低搭配法配制标准系列。
- (4) 注意某些元素的特殊性，如Si、Mo、W、Zr、B等。
- (5) 注意元素在混合标液中变化和光谱干扰。

4.3 仪器操作——以PE-5300DV为例

(1) 开机

——打开通风系统，打开氩气、氮气（S）、切割气和循环水。

(2) 打开计算机和主机

——进入WinLab32工作界面。

——仪器自动检测系统，系统稳定30-70分钟。

——打开等离子控制，点火。

——优化工作参数，选择等离子体气、辅助气、雾化器、蠕动泵流量等。

(3) 分析方法编辑

——分析元素、确定分析谱线、曝光与读数次数。

——取样器条件

——处理，峰处理、光谱校正（MSF、IEC）、内标

——校准，校准空白、校准标样、校准试剂空白

——质控，质控样品

——选项，报告形式选项。

——保存

(4) 试样信息

——手动控制

——自动控制

(5) 样品分析

(6) 数据处理

(7) 关机

——关闭等离子火焰

——气、水、主机等。

WinLab32——演示

4.3 仪器的应用

- 无机样品分析各个领域，分析实验室的最常用分析工具。
- 水质样品分析
- 环境样品分析，包括土壤、固体废物、大气飘尘、水系沉积物等
- 地矿样品
- 钢铁及其合金
- 化学化工产品
- 动植物及生化样品
- 食品及其饮料产品
- 核工业产品

5 其他

5.1 ICP-OES、ICP-MS及AAS比较

项目	ICP-MS	ICP-AES	火焰AAS	石墨炉AAS
日常操作	容易	容易	容易	容易
方法学研究	技术要求高	技术要求高	简单	一般
自动化操作	可行	可行	不可行	可行
可燃气体	不需要	不需要	需要	不需要
实验费用	高	高	低	一般
设备费用	非常高	高	低	一般
线性范围	宽	宽	低	低
测定元素	多	多	少	少

检出限的比较 (μg/L)

Element	ICP-MS	ICP-AES	Flame AAS	GFAAS
As	<0.050	<20	<500	<1
Al	<0.010	<3	<50	<0.5
Ba	<0.005	<0.2	<50	<1.5
Be	<0.050	<0.5	<5	<0.05
Bi	<0.005	<20	<100	<1
Cd	<0.010	<3	<5	<0.03
Ce	<0.005	<15	<200000	ND
Co	<0.005	<10	<10	<0.5
Cr	<0.005	<10	<10	<0.15
Cu	<0.010	<5	<5	<0.5
Gd	<0.005	<5	<4000	ND
Ho	<0.005	<1	<80	ND
In	<0.010	<30	<80	<0.5
La	<0.005	<0.05	<4000	ND
Li	<0.020	<1	<5	<0.5
Mn	<0.005	<0.5	<5	<0.06
Ni	<0.005	<10	<20	<0.5
Pb	<0.005	<20	<20	<0.5
Se	<0.10	<50	<1000	<1.0
Tl	<0.010	<30	<40	<1.5
U	<0.010	<30	<100000	ND
Y	<0.005	<0.5	<500	ND
Zn	<0.02	<1.0	<2	<0.01

1-10ppt

1-10ppb

5.2.2 专用进样装置与ICP联用技术

- (1) 火化烧熔——金属、有色金属、粉末等样品。
- (2) 热电进样技术——石墨炉、石墨棒、耐高温金属片加热等。
- (3) 激光烧蚀技术——微区分析
- (4) 氢化物发生器——**As、Se、Ge、Pb**等元素
- (5) 生成挥发物进样技术——生成低沸点挥发物，如：碘、硅、锇等化合物。
- (6) 微量进样技术—循环进样、脉冲进样、
- (7) 浆液雾化进样技术

谢谢!