

电感耦合等离子体发射光谱

主讲人：冯先进

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

目录 CONTENTS

- 01 电感耦合等离子体原子发射光谱概况
- 02 电感耦合等离子体光源及发射光谱基础知识
- 03 电感耦合等离子体发射光谱基本原理及干扰
- 04 电感耦合等离子体发射光谱仪器结构
- 05 电感耦合等离子体发射光谱仪器的主要类型
- 06 电感耦合等离子体发射光谱仪器工作参数的设定
- 07 电感耦合等离子体发射光谱仪器的使用与维护
- 08 电感耦合等离子体发射光谱分析技术与应用
- 09 电感耦合等离子体发射光谱法分析结果的数据处理

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

01

电感耦合等离子体发射光谱概述



1. 等离子体的基础知识



2. ICP-OES分析技术的发展



3. ICP-OES法的分析特性和应用范围

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

01

电感耦合等离子体发射光谱（ICP-OES，Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry）是以电感耦合等离子炬为激发光源，以光谱仪进行分光检测的无机多元素分析技术。

该技术自20世纪60年代问世以来，便因其具有的检出限低、基体效应小、精密度好、灵敏度高、线性范围宽以及多元素同时分析等诸多优点而得以广泛应用。目前已作为实验室的常规分析仪器在国内外基本得到普及。我国分析化学工作者以ICP-OES为分析方法制定了很多领域的国际标准、国家标准和行业标准，在金属材料、地矿、冶金、水质、环境、食品、化工、生物、医药等不同领域得到广泛应用和深入研究。

近些年我国广大的仪器研发工作者也在国家重大科学仪器研发专项等的支持下，在ICP-OES仪器制造和核心部件研究方面也取得了较好的成绩。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

1. 等离子体的基础知识

等离子体在近代物理学中是一个很普通的概念。是一种在一定程度上被电离(电离度大于0.1%)的气体,其导电能力达到充分电离气体的程度,而其中电子和阳离子的浓度处于平衡状态,宏观上呈电中性,是**物质的第四种状态**。

因为,当电离度在0.1%时,这种气体的导电能力即达到最大导电能力的1/2,而当电离度达到1%时,其导电能力已接近充分电离的气体。在高频电磁场的作用下,这种等离子体可以达到很高的温度,成为一个具有良好的**蒸发—原子化—激发—电离性能的光谱光源**。

1928年,美国科学家**欧文·朗缪尔**和**汤克斯**首次将“等离子体”(plasma)一词引入物理学,用来描述气体放电管里的物质形态。等离子态是一种由自由电子和带电离子为主要成分的物质形态,是一种在一定程度上被电离了的气体,其导电能力达到充分电离气体的程度,而其中电子和阳离子的浓度处于平衡状态,宏观上呈电中性,故称为等离子态,或称“超气态”。

内部培训教材,禁止转发及上传网络,违必究

等离子体按其温度可以分为**高温等离子体**和**低温等离子体**。当等离子体的温度达到 $10^6\sim 10^8\text{K}$ 时,气体中的所有分子、原子完全离解和电离,这种等离子体称为高温等离子体。当温度低于 10^5K 时气体仅部分电离,称为低温等离子体,此时气体的电离度约为0.1%,其最高温度不超过 10^5K 。

低温等离子体又分为**低温热等离子体**和**低温冷等离子体**:

低温热等离子体 当气体压力在常压时,粒子密度较大,电子浓度高,平均自由程小,电子和重粒子之间碰撞频繁,各种粒子的热运动动能趋于接近,整个气体接近或达到热力学平衡状态,气体的温度和电子温度相等,温度约为数千度到数万度,这种等离子体称为热等离子体。

低温冷等离子体 当在气体放电系统中,气体的压力和电子浓度低,则电子与重粒子碰撞的机会少,电子与重粒子之间的动能相差较大,即气体的温度较低,这样的等离子体处于非热力学平衡状态,叫做冷等离子体。

内部培训教材,禁止转发及上传网络,违必究

现代光谱分析上所指的等离子体光源，可分为下列类型：

直流等离子体 — 直流等离子体喷焰（Direct Current Plasma Jet, DCP）

高频等离子体 — 电容耦合等离子体（Capacitive Coupled Plasma, CCP）

— 电感耦合等离子体（Inductively Coupled Plasma, ICP）

微波等离子体 — 电容耦合微波等离子体（Capacitive Coupled Microwave Plasma, CMP）

— 微波感生等离子体（Microwave Induced Plasma, MIP）

这些等离子体光源均可以用于光谱分析上，都有自身的特点和局限性—DCP、ICP具有较大体积的光源，约几个 cm^3 ，功率在 $0.5\sim x\text{kw}$ ；MIP是小体积光源，一般 $<0.1\text{cm}^3$ ，功率在千瓦内—但均不及ICP光源应用得普遍。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

2. ICP-OES分析技术的发展

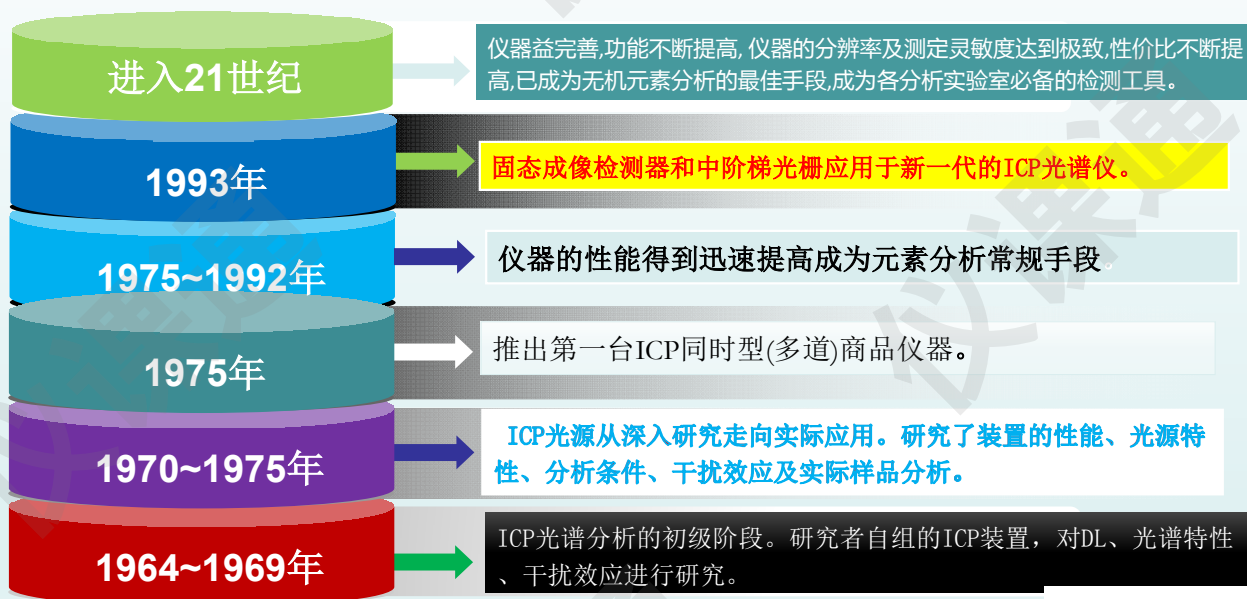
ICP-OES法是二十世纪60年代提出，70年代发展起来的一种分析技术，在90年代得到极大的发展。

- ◆ ICP光源的历史可追溯到100年前，以1884年 W. Hittorf 发现高频感应在真空管内产生的辉光开始。
- ◆ 1942年 Babat实现了在常压下的Ar-ICP放电。
- ◆ 1961年 T. B. Reed设计的三层同心石英管组成的等离子炬管装置和从切线方向通入冷却气产生涡流效应(Reed效应)，得到在大气压下类似火焰形状的高频无极放电装置。揭开了ICP光谱分析的序幕。
- ◆ 1962年美国V. A. Fassel和英国S. Greefield分别开始ICP-OES分析法的研究。
- ◆ 1964年 S. Greefield 1965年 V.A. Fassel分别发表了ICP在原子光谱分析上的应用报告，前者指出了ICP光源没有基体效应，后者指出ICP光源是一种有效的挥发—原子化—激发—电离器（VAEI）。但其时正值原子吸收光谱法蓬勃发展阶段，首先被用作为原子化器，至20世纪70年代出现了荷兰、法国、英国、美国4种流行的ICP仪器系统，才开始应用于OES。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

- ◆ 1975年 ICP（Inductively Coupled Plasma）经国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)的推荐，成为专用术语。
- ◆ 在二十世纪80年代国际上出现ICP光谱分析热潮，出现了ICP-OES商品仪器。
 - ◆ 1975年出现了**第一台ICP-OES同时型(多道)商品仪器**。
 - ◆ 1977年出现了**顺序型(单道扫描)**商品仪器，随之 ICP-OES 仪器在分析实验室中的应用显著增多，迎来了ICP-OES法发展的高潮。
- ◆ 1993年，开始出现中阶梯(Echelle)光栅与光学多道检测器相结合的新一代ICP商品仪器，采用电荷注入器件(CID)或电荷耦合器件(CCD)检测器，代替传统的光电倍增管(PMT)，引入高配置计算机实时处理光谱信息，推出具有全谱直读功能的新型ICP-OES仪器，使发射光谱分析方法进入一个新的发展时期。
- ◆ 进入21世纪以来，ICP-OES光谱仪器，日益完善，仪器功能不断得到提高，仪器的分辨率及测定灵敏度达到极致，性价比不断提高，已经成为无机元素分析的最佳手段，成为各分析实验室必备的检测工具。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究



内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究



我国虽然也于20世纪70年代开始对ICP光源进行研究开发，但20世纪70年代正是我国分析界处于研制AAS热潮的时期，所以直至20世纪80年代，国内对ICP-OES的研究多限于自己组装ICP仪器，且多为ICP摄谱法，ICP-OES分析技术的发展滞后于国外。随着国外高性能ICP直读仪器的引进，国内ICP-OES分析技术在20世纪90年代得到迅速发展，并开始出现了国产的ICP-OES商品仪器。

进入21世纪以来，在国家重点研发专项等的支持下，国内也相继推出了全谱直读型ICP-OES仪器，仪器的性能与国外先进仪器的差距也在逐步缩小。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

3. ICP-OES法的分析特性

- ◆ 多元素同时、快速分析。
- ◆ 由于等离子体光源的异常高温，特别有利于难激发元素的测定。
- ◆ 动态线性范围宽，可跨越5~6个数量级。可分析样品中从微量至常量元素。
- ◆ 溶液进样技术，具有稳定性好和测定精度高的特点，其分析精度与湿式化学法相近，且检出限非常好。
- ◆ 基体干扰小。
- ◆ 理论上讲，可测定周期表上除He、Ne、Ar、Kr、Xe惰性气体外，自然界存在的所有元素。已有文献报导的可达78个。
- ◆ 可与多种仪器联用，直接进行固体样品的分析或元素形态分析。
- ◆ **光谱干扰相对较大。**

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

目录

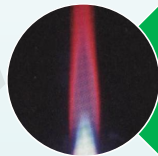
CONTENTS

- 01 电感耦合等离子体原子发射光谱概况
- 02 电感耦合等离子体光源及发射光谱基础知识
- 03 电感耦合等离子体发射光谱基本原理及干扰
- 04 电感耦合等离子体发射光谱仪器结构
- 05 电感耦合等离子体发射光谱仪器的主要类型
- 06 电感耦合等离子体发射光谱仪器工作参数的设定
- 07 电感耦合等离子体发射光谱仪器的使用与维护
- 08 电感耦合等离子体发射光谱分析技术与应用
- 09 电感耦合等离子体发射光谱法分析结果的数据处理

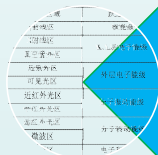
内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

02

ICP-OES光源及发射光谱基础知识



一、ICP光源



二、发射光谱基础知识

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

一、ICP光源

1. ICP炬焰的形成条件及过程

- ICP 是利用高频感应加热的原理，在高频电磁场的作用下，使流经石英炬管中的工作气体(Ar气)电离，而形成一种稳定的火焰状的等离子炬。ICP 炬焰的形成过程（见图2.1）就是ICP工作气体电离的过程。
- ICP 炬焰的形成必须具备四个条件：负载线圈、ICP炬管、工作气体、高压Tesla线圈。

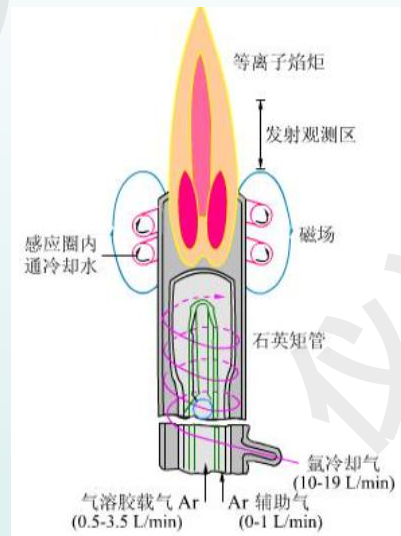


图2.1 ICP 炬焰的形成过程

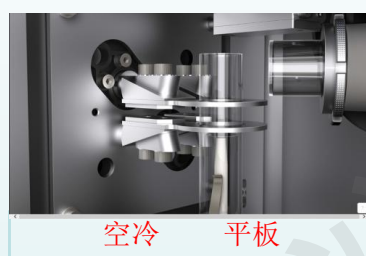
内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(1) 负载线圈

为 2~4匝铜管或铝质平板，中心通水或采用气体冷却。高频发生器为其提供高频能源。频率采用 27.12MHz 或 40.68MHz 工频，功率为 1~1.6kW。



水冷 线圈



空冷 平板



气冷 线圈

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(2) ICP 炬管

ICP炬管由三层同心石英管组成,放在感应线圈中,当高频电流通过线圈时,在炬管中产生轴向高频磁场,在气体垂直于磁场方向的截面上,就会产生一个呈闭合圆形回路的涡流来。这个涡流瞬间使气体(Ar气)形成一个很高温(达1万度)的等离子体火焰,即所谓的电感耦合等离子体-ICP。

(3) 工作气体

一般使用氩气,外管与中间管之间通入10~20L/min氩气,称为**等离子气**(通常称为冷却气),它是形成等离子体的主要气体,起到冷却炬管的作用。中间管与内管之间通入0.5~1.5L/min氩气,称为**辅助气**,它在等离子体焰炬的作用是**提高火焰高度,保护内管**。内管通入0.2~2L/min氩气,称为**载气**,它的作用是将样品气溶胶带入ICP火焰。

内部培训教材,禁止转发及上传网络,违必究

(4) 高压 Tesla 线圈

通过尖端放电引入火种,使氩气局部电离为导体,进而产生感应电流。当高频电流通过负载线圈时,其周围空间产生交变磁场 H ,这种交变磁场使空间气体电离,但此时它仍是非导体。炬管内虽有交变磁场却不能形成等离子体火焰。如果在管口处用Tesla线圈放电,引入几个火花,使少量氩气电离,产生电子和离子的“种子”。这时,交变磁场就立即感应这些“种子”,使其在相反的方向上加速并在炬管内沿闭合回路流动,形成涡流。这些电子和离子被高频场加速后,在运动中遭受气流的阻挡而发热,达到高温,同时发生电离,出现更多的电子和离子,而形成火焰状的等离子焰炬。此时,负载线圈像一个变压器的初级线圈,等离子体火焰是变压器的次级线圈,也是它的负载。**高频能量通过负载线圈耦合到等离子体上,而使ICP火焰维持不灭。**

内部培训教材,禁止转发及上传网络,违必究

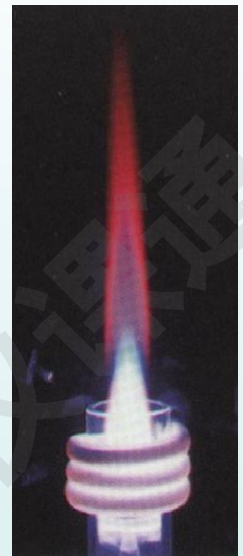
2. ICP炬焰的环状结构与趋肤效应

ICP炬焰与一般化学方式(化合、分解)产生的火焰截然不同。用于光谱分析的ICP焰炬呈环状结构,外围的温度高,中心的温度低。外围是个明亮的圆环,中心有较暗的通道(习惯上称之为中心通道或分析通道)。环状结构的形成,主要是高频电流的趋肤效应和载气冲击双重作用的结果。环状结构是 ICP 优越分析性能的主要原因。

趋肤效应是指高频电流在导体表面集聚的现象。等离子体具有很好的导电性,与通常的导体一样,也具有表面集聚的性能。趋肤效应的大小,常用趋肤深度 δ 表示,它相当于电流密度下降为导体表面电流密度 $1/e$ 时距离导体表面的距离。即离导体表面 δ 处,电流密度已降至表面电流密度的约 36.8%,大部分能量汇集在厚度为 δ 处的表面层内,使感应区呈现很高的能量密度。趋肤深度的大小,与高频电流的频率有如下关系:

$$\delta = \frac{5030}{\sqrt{\mu\sigma f}}$$

式中, f 为高频频率, Hz; μ 为相对磁导率(对气体而言, $\mu=1$); σ 为电导率。可以看出频率愈高,趋肤效应愈显著。



内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

实验发现,样品有效引进等离子炬与使用的高频频率有关。当所用频率过低(低于 7MHz)时,形成如图 2.2(a)所示泪滴状等离子体,炬焰呈泪滴状实心结构。这时,引入样品气溶胶由炬焰外侧滑过,样品无法引入 ICP 火炬的中心通道而不被激发。随着频率增高,趋肤效应增大,趋肤层变薄,当频率增大到 7MHz 以上时,形成具有环状结构和中心通道的 ICP 炬焰,见图 2.2(b)。样品被有效地带入中心通道而被激发,形成稳定的 ICP 焰炬,具有优越的分析性能。目前商品仪器的 ICP 光源频率采用 27.12MHz 和 40.68MHz 均可获得很好的分析性能。

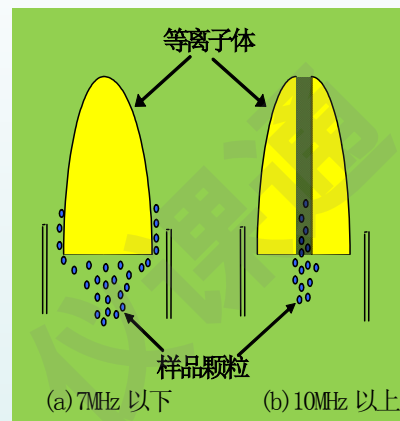


图2.2 等离子体焰炬形状

1969年 Dickinson 和 Fassel 报道实现了这种环状结构的 ICP 焰炬,多数元素的检出限达到 0.1~10ng/mL,从实验上实现了用 ICP 作为激发光源,成为 ICP 光谱分析发展过程中的一个重要阶段。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

3. ICP的工作气体

目前 ICP 光谱仪光源均采用氩气作为工作气体。当所用氩气纯度在 99.99% 以上时，易于形成稳定的 ICP，所需的高频功率也较低。用氩气作为等离子体气分析灵敏度高且光谱背景较低，用分子气体(氮气、空气、氧气、氩-氮混合气)作为工作气体，虽然在较高功率下也能形成等离子体，但点火困难，很难在低功率下形成稳定的等离子体焰炬，所形成的等离子体激发温度也较氩等离子体低。因而未采用氮气和空气等分子气体。这与单原子气体和分子气体的电离所需能量与气体温度有关。如图 2.3 所示，把气体加热到同样温度，分子气体氮气和氢气所消耗的热能远高于氩气和氦气。

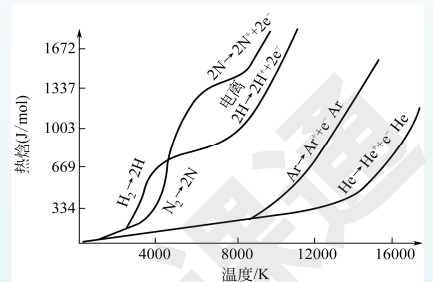


图2.3 气体热焓与温度的关系

分子气体形成离子的过程须将分子状态的气体离解为原子，再进一步电离，需要离解能与电离能，而以原子态存在的氩，只给予电离能即可（表 2-1）。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

表2-1 气体的电离能

气体	氢	氮	氩	氮	氧
电离能/(Kj/mol)	1304	1523	1509	1402	1314

工作气体的物理性质，如电阻率、比热容及热导率等也影响等离子体形成的稳定性。从表1-2可看出氩的电阻率、比热容和热导率都是最低的。据实验测试表明，当外管氩气流量为5L/min、10L/min、15L/min 时，石英炬管热传导损耗的总能量分别为 60%、43%、20%。氩气为工作气体，维持 ICP 的最低功率要大大低于用氮气时。提高高频频率可以相应降低维持ICP所需的功率，但用分子气体形成的等离子体，其温度仍要比Ar-ICP 和 He-ICP 低。

表2-2 气体的物理参数

气体类型	氢	氩	氮	氮	氧	空气
电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	5×10^3	2×10^4	5×10^4	10^5	10^5	10^5
比热容/[J/(g·°C)]	14.23	0.54	5.23	1.05	0.92	1.00
热导率/[104W/(cm·°C)]	18.2	1.77	15.1	2.61	2.68	2.60

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4. ICP光源的特性

(1) ICP 焰炬的温度分布

等离子体温度和温度分布是光源激发特性最重要的基本参数。ICP 焰炬具有很高的温度，感应涡流加热气体形成的等离子体火焰，高温区温度可达 10000K，而尾焰区在 5000K 以下，由下至上温度逐渐降低，温度分布见图 2.4，不同观察高度下电子密度的径向分布见图 2.5。

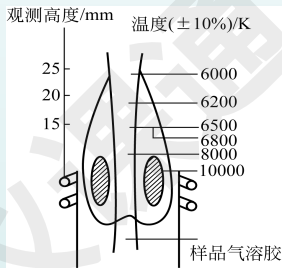


图2.4 ICP 火焰温度分布

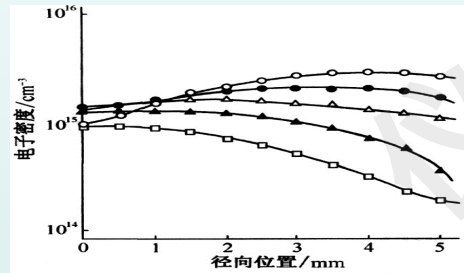


图2.5 不同观察高度下电子密度的径向分布
○5mm; ●10mm; □15mm; ▲20mm; □25mm

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

在ICP中，不同空间位置的温度和电子密度是很不相同的，这种空间分布的不均匀性，是ICP放电环状结构的主要特征。

在不同的观察高度，由于不同的温度和电子密度，将显示不同的分析特性，所以，**观察高度是ICP-OES分析中要加以选择的重要条件之一。**

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(2) ICP 光源的分区

高频功率主要通过环形外区或感应区耦合到等离子体中，因而该区域的温度最高，同时由于外气流的热箍缩作用，此处电流密度很大，温度可达 10000K 以上，作为分析物蒸发、原子化和激发能量供应区。分析物进入中心通道，首先进入预热区(PHZ)，**预热区**主要作用是预热气体并使溶剂挥发。下一步进入**初始辐射区(IRZ)**，使分析物蒸发、挥发。最后气溶胶进入标准分析区(NAZ)至尾焰。**标准分析区**是使分析物原子化、**激发和辐射的主要区域，也是最适合的观测区域。**一般在负载线圈以上 10~20mm 左右。

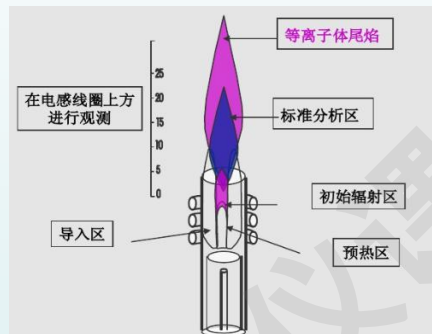


图2.6 ICP 放电形状和分区名称

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

二、发射光谱基础知识

1. 光谱

光是一种电磁辐射，呈现为波动性或粒子性，具有不同的能量，不同的频率(ν)或波长(λ)，其能量正比于电磁辐射的频率。这种电子辐射的能量变化，与频率或波长的关系可用下式表述：

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

式中： E 为电磁辐射的量子化能量(eV)； ν 为频率； λ 为波长(nm)；

h 为Planck常数 $6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ ； c 为光速，在真空中为 $3 \times 10^{10} \text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

光谱是处于不同状态的物质，在状态发生变化时所产生的电磁辐射，经色散系统分光后，按波长或频率或能量顺序排列形成的**电磁辐射图谱**。

光谱的种类按电磁辐射本质可分为：原子光谱，分子光谱，X射线能谱， γ 射线能谱，根据能量的高低排列由短波的 γ 射线、X射线到紫外光、可见光、红外光（光学光谱）到长波的微波和射频波（波谱），不同光谱类型见表2-3。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

表2-3 电磁波谱与相关的光谱类型

波长范围	电磁波区域	跃迁类型	光谱分析类型
<0.005 nm	γ射线区	核能级	(穆斯堡尔谱)
0.005~10 nm	X射线区	K、L层电子能级	(X光荧光光谱)
10~200 nm	真空紫外区		原子光谱
200~400 nm	近紫外区		
400~800 nm	可见光区		
0.8~2.5 μm	近红外光区	分子振动能级	分子光谱
2.5~50 μm	中红外光区		
50~1000 μm	远红外光区	分子转动能级	
1~300 mm	微波区		
>300 mm	射频区	电子和核自旋	(核磁共振波谱)

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

光的波长区域

	区域名称	波长区域/nm
紫外区	真空紫外区	1~200
	远紫外区	200~300
	近紫外区	300~380
可见光	紫光	380~420
	蓝光	420~450
	青光	450~490
	绿光	490~560
	黄光	560~590
	橙光	590~620
	红光	620~780
红外区	近红外区	780~1500
	中红外区	1500~10000
	远红外区	10000~1000000

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

光谱的种类 按外形或强度随波长或频率的分布轮廓，可分为线状光谱、带状光谱和连续光谱。

线状光谱 是由一系列分立的有确定峰位的锐线光谱组成，当辐射物质是单个气态原子时，产生的紫外可见光区的线光谱，其自然宽度约为 10^{-5}nm 。

带状光谱 是由多组具有多条波长靠得很近的谱线，由于仪器分辨不开而呈带状分布。当辐射物质是气态分子时，不仅产生原子能级的跃迁，还产生分子振动和转动能级的变化，而呈现带状光谱。

连续光谱 则是由于背景增加而形成光谱的连续部分，一般宽度在 350nm 以上。

通常线状光谱和带状光谱是叠加在连续光谱上的。**线状光谱、带状光谱是物质的特征光谱，是原子光谱和分子光谱分析的依据。**

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

2. 原子光谱

原子光谱是原子能态发生变化时，产生的电磁辐射形式称为原子光谱。原子光谱包括原子发射光谱(AES)、原子吸收光谱(AAS)和原子荧光光谱(AFS)及X光荧光光谱(XRF)。

原子光谱的分析技术种类见图1.8。

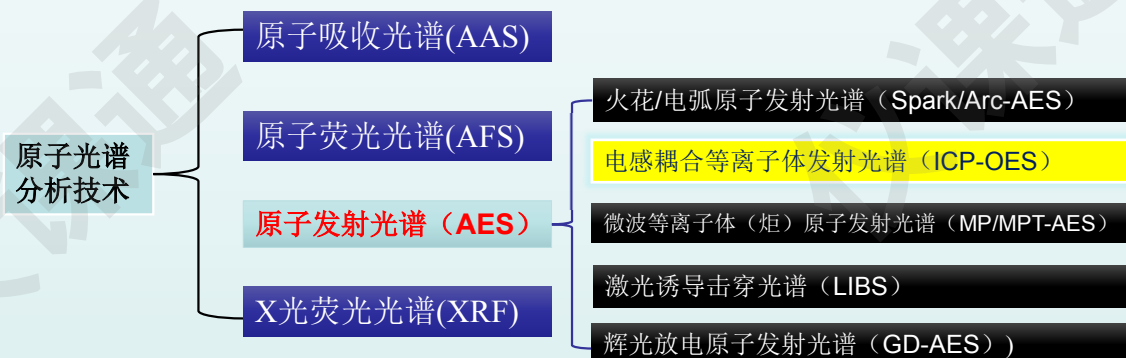


图2.7 原子光谱的分析技术种类

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

3. 原子发射光谱的基本术语

- **跃迁**：原子或离子获得或失去能量而改变能级的过程称为跃迁。
- **基态**：处于能量为零能级的原子或能量最低的离子的状态。
- **激发态**：原子或离子能量处于高于零的高能级上的状态。
- **激发能**：激发态原子或离子具有的能量，以kJ/mol或eV为单位。
- **电离能**：原子或离子电离电子的能量，以kJ/mol或eV为单位。
- **原子线**：中性原子跃迁产生的谱线，旧称弧光线或电弧线。
- **离子线**：离子跃迁产生的谱线，旧称火花线，M⁺用罗马字II表示。
- **共振线**：从激发态跃迁到基态或从基态跃迁到激发态所产生的谱线称为共振线，前者是共振发射线，后者是共振吸收线。

原子所发射的每一条谱线的波长，取决于跃迁前后两个能级之差。对特定元素的原子可产生一系列不同波长的特征光谱线（或光谱线组），这些谱线按一定的顺序排列，并保持一定的强度比。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4. 原子发射光谱的定性分析

定性分析是从识别元素的特征光谱来鉴别元素的存在。这是光谱定性分析的依据：

元素不同→电子结构不同→发射的原子光谱不同→每种原子各有其特征光谱谱线。根据特征谱线的波长，便可以识别不同原子的存在。

元素的特征光谱可分为元素的灵敏线、最后线和分析线：

灵敏线：多是一些共振线，**激发能最低的共振线是理论上的最灵敏线。**

最后线：是当元素含量逐渐减小时最后消失的谱线。以此可以估计某元素存在的大致含量。

分析线：是在进行光谱分析时选用的谱线。所用的灵敏线，即称为分析线。

一些著作如分析手册等有按元素符号排列的**元素灵敏线波长及其强度的表**及按波长排列的**元素灵敏线及其强度表**可供查用。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

5. 原子发射光谱的定量分析

元素原子光谱的谱线强度与试样中相应元素原子的含量有一定的函数关系。在条件一定时，谱线强度 I 与待测元素含量 c 关系为：

$$I \propto a \cdot c \quad a \text{ 为常数（与蒸发、激发过程等有关）}$$

考虑到存在谱线自吸现象，需引入自吸常数 b ，则：

$$I = a \cdot c^b \quad \text{即} \quad \lg I = b \cdot \lg c + \lg a$$

这就是原子发射光谱定量分析的基本关系式，称为塞伯-罗马金公式。

光谱定量分析主要方法有：

- (1) 标准曲线法
- (2) 标准加入法
- (3) 浓度直读法

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

目录

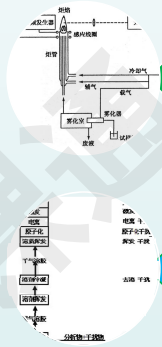
CONTENTS

- 01** 电感耦合等离子体原子发射光谱概况
- 02** 电感耦合等离子体光源及发射光谱基础知识
- 03** 电感耦合等离子体发射光谱基本原理及干扰
- 04** 电感耦合等离子体发射光谱仪器结构
- 05** 电感耦合等离子体发射光谱仪器的主要类型
- 06** 电感耦合等离子体发射光谱仪器工作参数的设定
- 07** 电感耦合等离子体发射光谱仪器的使用与维护
- 08** 电感耦合等离子体发射光谱分析技术与应用
- 09** 电感耦合等离子体发射光谱法分析结果的数据处理

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

03

ICP-OES分析的基本原理及干扰



一、ICP-OES分析的基本原理

二、ICP-OES分析中的干扰及消除

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

一、ICP-OES分析的基本原理

ICP-OES的分析过程（见图3.1）主要分为三步，即激发、分光和检测。

- 利用等离子体激发光源（ICP）使试样蒸发汽化，离解或分解为原子状态，原子可能进一步电离成离子状态，原子及离子在光源中激发发光。
- 利用光谱仪将光源发射的光分解为按波长排列的光谱。
- 利用光电检测器件检测光谱，按测定得到的光谱波长对试样进行定性分析，按发射强度进行定量分析。

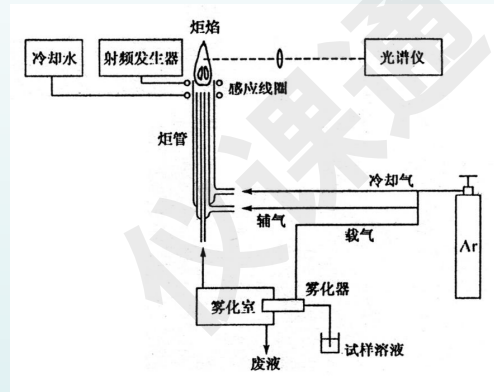


图3.1 ICP-OES分析示意图

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

二、ICP-OES分析中的干扰及消除

1. 概述

- ICP-OES法被认为干扰最小，但仍有干扰效应存在。
 - 由于ICP的高温和具有很高的电子密度，所以化学干扰是微不足道的。
 - 只有当易电离元素大量存在时，才需考虑电离干扰。
 - ICP光谱分析中主要干扰为光谱干扰和基体效应。
- 必须采用相应方法加以消除，才能得到准确结果。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

2. 干扰效应相关术语

“干扰”(Interference)一是指由于共存物质引起分析结果的系统误差或错误的效应。

“共存物质”一是指除了分析物和溶剂以外，存在于样品中的其他成分，可以是原有的也可以是外加的。

“基体”(Matrix)一是指具有各自性质的所有成分的集合，但不包括添加剂。

“基体效应”(Matrix effect)一是指基体各成分对分析元素信号测量的联合影响，即除了添加剂以外所有共存物的干扰的总和。在溶液分析中也将添加剂的影响包含在内。

发射光谱分析法准确度好不好，主要取决于干扰效应的大小及其干扰的校正彻不彻底。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

3. ICP-OES分析中的干扰

ICP-OES分析中的干扰见图3.2。

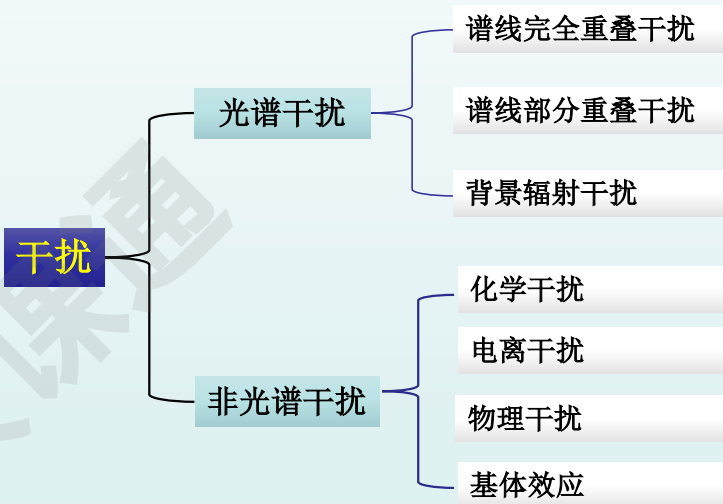


图3.2 ICP-OES分析中的干扰
内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4. 溶液进样ICP-OES分析过程的干扰

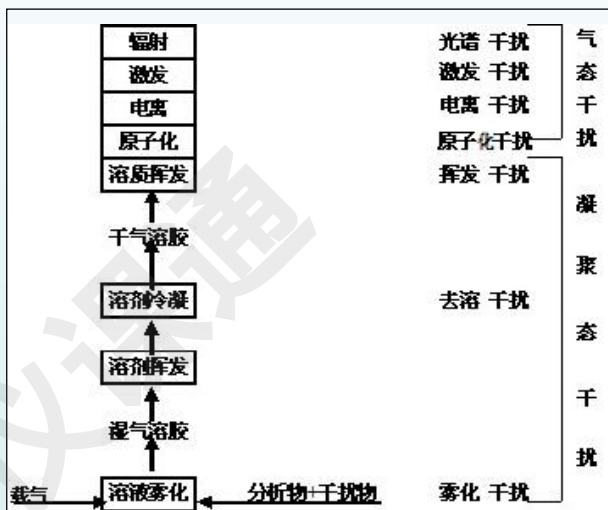


图3.3 溶液进样ICP-OES分析过程的干扰

整个分析过程中，可以分为凝聚态干扰和气态干扰两大类，见图3.3。

- **雾化、气溶干扰：**是ICP-OES中的一种重要干扰(但非ICP所特有)。是溶液物理性质引起试液吸入速率、雾化效率、去溶效果及雾滴粒径大小分布等特性引起。
- **挥发、原子化干扰：**与ICP观察高度或样品颗粒在ICP放电中停留时间有密切关系。在较高的观察高度的等离子区区域挥发干扰较小。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

5. ICP-OES的主要干扰及产生原因

发射光谱法的干扰主要是指 **背景辐射**和 **谱线重叠的干扰**。

背景辐射 主要是由火焰背景发射，**黑体辐射**，韧致辐射，杂散光，以及由**电子-离子复合**过程、谱线展宽等原因产生。背景辐射引起的背景增高在分析线左右较宽的波长带内为常数或略微倾斜-称为非结构背景的光谱干扰。

谱线重叠干扰 又称为结构背景的光谱干扰，它是出于稳定分子的带光谱发射及具有富线光谱的元素谱线辐射产生。当光谱仪色散率和分辨率不足时，产生于分析线完全或部分重叠干扰。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

杂散光：是指由于光谱仪光学系统的辐射的散射而达到检测器的不属于仪器波长范围的光。

黑体辐射：是由炽热的固体、气体（光源）产生的连续辐射，其强度随温度和波长变化。温度升高，黑体辐射总强度增大，而峰值波长向短波方向移动。黑体辐射是电弧放电背景发射的主要来源，火焰中可能存在未完全气化的固体微粒和液滴，也会产生黑体辐射的背景，但比电弧光源小，ICP放电中几乎不存在像化学火焰那样未完全燃烧的碳粒（有机溶剂引入ICP）和未完全气化的固体微粒，因此，黑体辐射在ICP放电中和微弱。

电子-离子复合的连续辐射：是指电子在离子场中被离子捕获而形成原子过程中产生的连续辐射。这种辐射可能波及整个光谱区，其强度或多或少与电子密度成正比。主要发生在低电离能元素如碱金属元素，在直流电弧中会产生很强的连续背景，在Ar-ICP放电中，其不产生有意义的背景辐射。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

韧致辐射：韧致辐射又称刹车辐射或制动辐射，原指高速运动的电子骤然减速时发出的辐射，后来泛指带电粒子与原子或原子核发生碰撞时突然减速发出的辐射。韧致辐射的一个重要特征是具有连续谱，其强度在很宽的频谱范围内变化缓慢。

如在Ar-ICP放电中，铝和镁产生很强的连续光谱，就是电子与Al⁺、Mg⁺发生韧致辐射的结果。

ICP放电背景发射强度与温度8000K的黑体辐射和韧致辐射的理论曲线相比，ICP放电的连续背景波长分布介于黑体辐射和韧致辐射之间，更接近于韧致辐射。谱线的翼展也使背景增高。由于ICP放电的激发效率高，使其产生更丰富的原子线和离子线，因此，ICP放电谱线翼展引起背景增高明显。如两条钙线Ca393.366nm和Ca 396.847nm之间的背景增高，使高Ca存在时，测定低浓度的Al 394.401nm、Al 396.152 nm变得比较困难。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

6. 光谱干扰校正

(1) 谱线重叠干扰校正

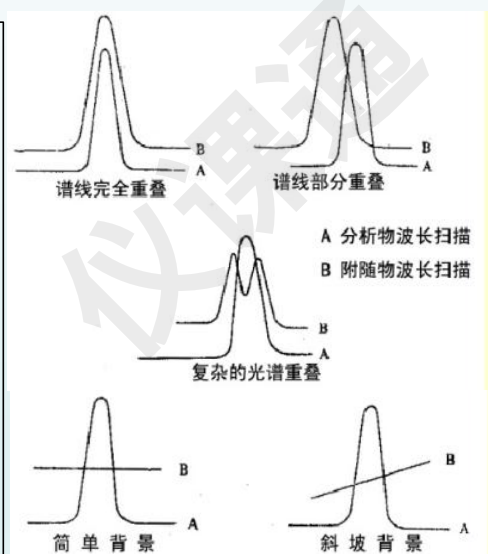
多元素共存时，不可避免产生重叠谱线，这种干扰可通过选用高分辨率的光学系统，以分开干扰谱线；也可以通过选用不受干扰的分析线；对部分重叠谱线通常可采用干扰系数法(IEC)进行校正。

(2) 背景干扰校正

光谱背景干扰是场致辐射、杂散光效应、离子-电子复合过程这些辐射效应的总合和富谱线元素光谱中谱线翼展。

其校正可选择操作参数和采用扣背景的办法进行校正。

目前的商品仪器都能提供适合于不同基体的最佳分析线供参考。并有背景校正、谱线干扰校正功能，如内标校正法、元素间干扰系数校正法、采用多谱图校正技术MSF，实时谱线干扰校正FACT方法，其原理是以高斯分布数学模式对被测物和干扰物的谱图进行最小二乘法线性回归，实时在线解谱，实时扣除谱线干扰，并同时背景校正等。



内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

光谱干扰数学校正-干扰系数法(IEC)

光谱干扰的数学校正方法，即IEC法又称K系数校正法，是通过干扰实验，求出干扰元素对被干扰元素的干扰系数，对光谱线的重叠干扰进行数学校正。如A元素受B元素的谱线干扰，可用下式表示：

$$c_A = c_A' - k \cdot c_B$$

式中： c_A 为A元素的真实浓度； c_A' 为A元素的表现浓度；

c_B 为干扰元素B的实际浓度； k 为B元素对A元素的干扰系数。

在实验过程中，如果 k 值取得正确，输入计算机后，干扰元素浓度 c_B 被准确测出时，就可得到准确的 c_A 浓度。

但是对于纯金属的杂质分析，如果纯金属基体对某痕量杂质元素也有干扰，则该方法的使用将受到限制，因为 c_B 的测定浓度很大，超过线性范围；如果降低 c_B 的浓度，则痕量元素浓度又受到检出限的限制，因此，只能在一定范围内使用。

在测定系数 k 时，B元素的纯度要高，特别不能含有被干扰元素A。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

7. 非光谱干扰及其消除

(1) 化学干扰和电离干扰

这些非光谱干扰在ICP-OES中均较小。

可以通过优化操作参数-功率、载气流速、观测高度等来进行补偿。

(2) 物理干扰

来自溶液物理特性的不同所致。主要由分析样品溶液的粘度、表面张力及密度的差异，导致溶液雾化为气溶胶过程中的影响。主要表现为酸效应及盐效应对谱线强度的影响。

减少来自这方面的影响，需在制备样品分析溶液时，保持所用酸的种类、用量以及溶液中盐类的种类及其用量一致，即通常采用的**基体匹配**方式。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(3) 基体效应及其消除

ICP-OES分析中分析试样因基体成分的变化，会对待测元素造成干扰，同时在分析溶液中共存的基体成分、溶样酸和试剂都会对测定呈现干扰。综合称之为**基体效应**。

(a) 基体成分的变化影响分析元素的激发过程，从而影响其信号输出，对谱线强度、空白信号都有影响。

(b) 溶液中溶样酸、试剂的引入会使雾化率发生变化。当溶液中所含酸的浓度以及溶解固体量增加时，溶液的密度、黏度、表面张力也增大，使雾化率降低，测定元素的信号强度也随之降低。即通常所说的酸效应、盐效应(按以下次序递增)：

酸效应： $\text{HCl} < \text{HNO}_3 < \text{HClO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4$

盐效应： $\text{K} < \text{Na} < \text{Mg} < \text{Ca}$

通常采用**内标法**和**基体匹配法**消除基体效应的影响。

实际操作中，不要使用过浓的基体溶液为好，如分析时样品溶液总TDS \leq 10mg/mL为佳。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

目录

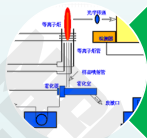
CONTENTS

- 01 电感耦合等离子体原子发射光谱概况
- 02 电感耦合等离子体光源及发射光谱基础知识
- 03 电感耦合等离子体发射光谱基本原理及干扰
- 04 电感耦合等离子体发射光谱仪器结构
- 05 电感耦合等离子体发射光谱仪器的主要类型
- 06 电感耦合等离子体发射光谱仪器工作参数的设定
- 07 电感耦合等离子体发射光谱仪器的使用与维护
- 08 电感耦合等离子体发射光谱分析技术与应用
- 09 电感耦合等离子体发射光谱法分析结果的数据处理

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

04

ICP-OES仪器结构与类型



一、ICP-OES光谱仪的基本结构



二、ICP-OES仪器主要类型

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

一、ICP-OES光谱仪的基本结构

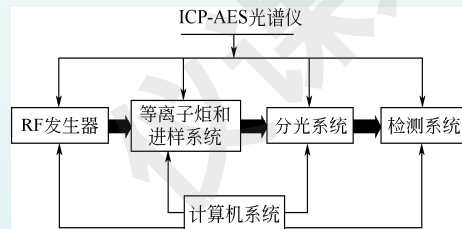
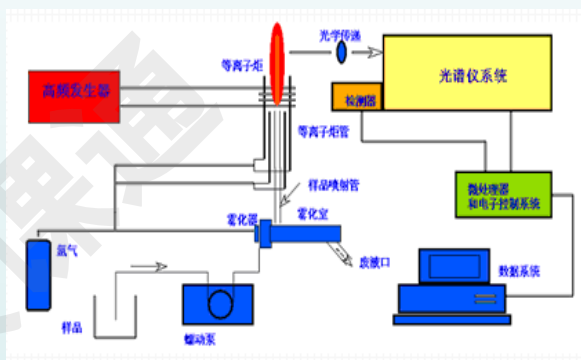


图4.1 等离子体光谱仪基本结构

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

1. 高频发生器

1.1 RF发生器指标要求

产生有固定频率的高频电源, 要能形成具有中心通道的环状结构的ICP, 输出功率一般为1~1.6kW, 反射功率<10W 越小越好; 常用工频为 27.12MHz 或 40.68MHz。

主要的技术指标是:

- 具有稳定的功率输出: 功率稳定性 <0.01%
- 频率应尽可能稳定: 频率稳定性 <0.004%
- 长时间工作无功率漂移
- 对测量系统无电学干扰
- 功率转换效率高

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

1.2 RF发生器类型

分为自激式高频发生器和它激式高频发生器两种。

(1) **自激式高频发生器:** 自激式高频发生器是由整流电源、功率放大电子管、电感-电容组成 LC 振荡回路三部分组成。发生器在振荡器部分使用一个反馈圈从L-C震荡回路中采集反馈信号, 供给功率放大的栅极, 经功率放大后再输回给L-C震荡回路维持持续的震荡, 见图4.2, 震荡回路除了小部分射频被反馈外, 大部分射频采用电感耦合的方式输出到等离子体炬。自激式射频发生器对震荡和输出的二部分回路调试在稍不同的频率工作, 图中是二种频率的状态, 中间重叠部分是直接输出的实际功率, 见图4.3。它通过从高频输出端到负载线圈之间, 增加定向耦合器, 从定向耦合器上, 取其高频信号, 经减频、减波与提供的基准电压比较, 其差值经放大反馈到输入的振荡管阳极电压, 达到输出功率稳定, 使之能满足 ICP 光谱分析的要求。

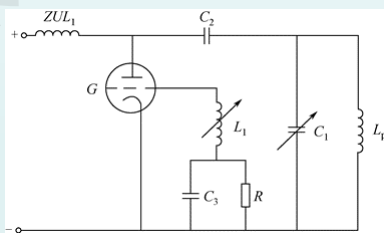


图4.2 自激式高频发生器振荡回路

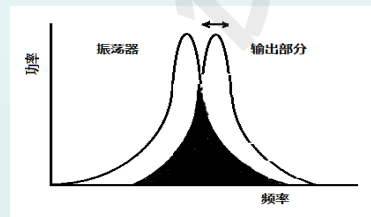


图4.3 自激式发生器的功率输出

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

(2) 它激式高频发生器：由石英晶体振荡器、倍频、激励、功放、匹配五部分组成，其激励信号是取之晶体震荡回路，见图4.4。当交流电场加入石英薄片晶体二面的电极板上时，晶体因压电效应产生谐振，外加交流电场频率与石英晶体的固有自然频率一致时，谐振最大，信号很容易通过，而其他频率的信号被衰减。所以当石英晶体被串联在震荡器回路中就形成了晶体振荡器，晶体起了稳频的效果。采用标准化频率为 6.78MHz 的石英晶体振荡器工作，经过倍频电路处理，使之产生 27.12MHz 或 40.68MHz 工作频率，将这种电流激励和放大，其输出功率通过匹配箱和同轴电缆传输到 ICP 负载线圈上。

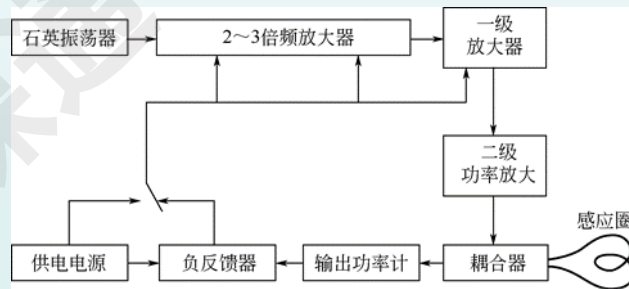


图4.4 它激式高频发生器框图

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(3) 全固态电路发生器：高频电流的传输与普通的交流电路和直流电路不同，一段几厘米长的导线，不仅有不可忽略的电阻，而且随线路走线的路径不同，有很大的感抗和容抗，因此在整机中不能忽视它的存在。过去很多 ICP 光谱仪装置中，将高频发生器与主机分离，从高频电源到负载线圈之间必须采用同轴电缆相连接。随着高频技术进步，目前很多光谱仪均采用一体化结构，把高频电源与等离子体负载线圈装在一起，其距离愈近愈好，以降低高频电流传输引起的高频损耗。同时，为了提高功率转换效率，减小仪器体积，采用高频晶体管取代电子管或一般晶体管作为放大的器件。它只需采用两支高频的晶体管(Q1 和 Q2)完成功率放大。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

这种新型高频发生器，频率稳定性高、耦合效果好、功率转换效率高、功率稳定好。同时，仪器体积大大缩小，特别适合于与整机体积小、中阶梯光栅分光-固态光电转换的所谓“全谱型”ICP光谱仪相匹配。全固态发生器放大电路见图 4.5。

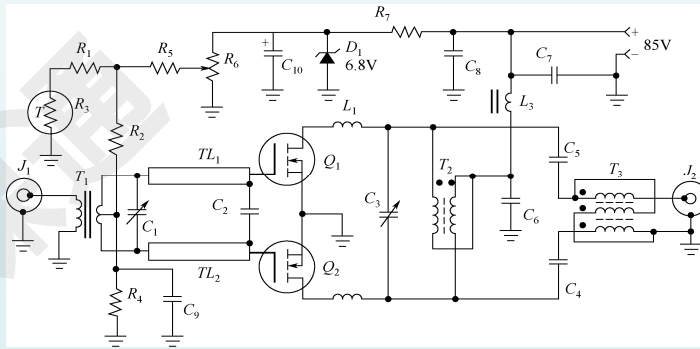


图4.5 全固态发生器放大电路示意图

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

2. ICP 炬管

ICP 炬管是 ICP 火焰形成的重要部分。它是由三层同心石英管套接而成。三层石英管内通入工作气体，商品化的 ICP 光谱仪均通入氩气(当然实验装置有通入空气、N₂、Ar-N₂ 混合气、He 等)，**外管**由切线方向通入氩气，称为冷却气，它使等离子体火焰离开外管内壁，以免烧坏石英管(石英在1600℃软化)，起到冷却炬管的作用，同时这部分气体也参加电离，形成等离子体焰炬，故有的将其称为等离子气。**中间管**通入氩气起维持并抬高等离子体焰炬的作用，称为辅助气(双管式炬管则没有此气)。**内管**通入氩气称为载气，它是将溶液试样经过雾化后的气溶胶载入 ICP 炬焰中。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

2.1 ICP 炬管的要求

优越的炬管必须有如下性能：

- (1) 容易点燃 ICP 火焰；
- (2) 产生持续、稳定的等离子体，引入试样对焰炬稳定性的影响轻微，无熄灭或形成沉积物的危险；
- (3) 样品经中心通道到分析观测区的量足够大；
- (4) 样品在等离子体中有较长的滞留时间并被充分加热；
- (5) 耗气量小；
- (6) 点燃 ICP 火焰所需功率尽量小；
- (7) 方便拆卸，容易安装，污染容易清洗。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

2.2 常用ICP 炬管的类型

ICP-OES技术的开创者 Greenfield 和Fassel 在炬管的设计和加工方面，成绩斐然。至今，商品化 ICP 光谱仪多数仍然采用 Fassel 型炬管作为常规炬管。常用的 ICP 炬管如下：

(1) Fassel 型炬管

形状与尺寸见图 4.6。其外管外径 20mm、壁厚 1mm；中间管外径 16mm、壁厚 1mm；内管外径 2mm，其中心出口处内径 1.0~1.5mm。总长度 100~120mm。

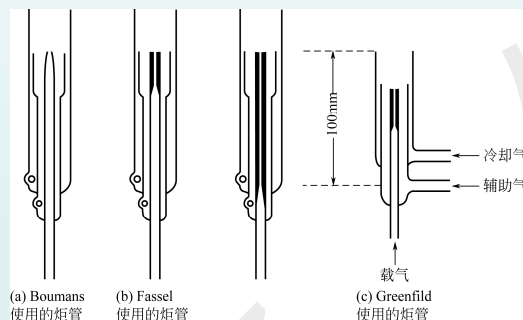


图 4.6 ICP 炬管

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(2) 省气型炬管

为弥补Fassel炬管耗气量大的不足，ICP工作者在不影响ICP炬管点火容易、火焰稳定的前提下，对炬管结构进行某些更新，使其达到节气的目的。

① 中间管为喇叭口形的炬管

何志壮等设计的中间管为喇叭口形的炬管(见图4.7)使外管与中间管的环隙面积减小，适当提高结构因子(即中间管外径与外管内径比值)在0.93时，其炬管点火容易，火焰稳定，而且可节省氩气40%。

② 微型省气炬管

通过降低炬管尺寸，在不影响点火及ICP火焰的稳定性的前提下，节省氩气。其外径14mm，中间管12mm，内管2mm，中心出口处1.0~1.5mm。其点火功率为0.6kW，工作功率为0.8~1.4kW，冷却气流量为10L/min。其对有些元素的检出能力与常规炬管一致，但火焰温度低，有些元素检出能力不如常规炬管，基体效应也较大。

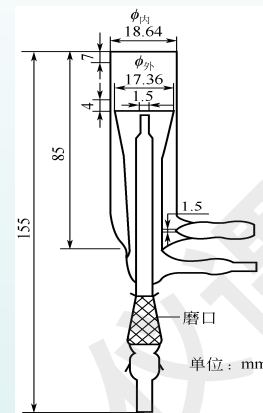


图4.7 喇叭口形低气流炬管

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(3) 可拆卸式炬管

由于ICP光谱仪的高频发生器高频功率转换不够，使得负载线圈很多能量不能完全转换到ICP火焰上，使之炬管外管易烧坏，有时内管中心处也经常发生堵塞而烧毁。所以有些商品化仪器采用可拆卸式炬管(见图4.8)。

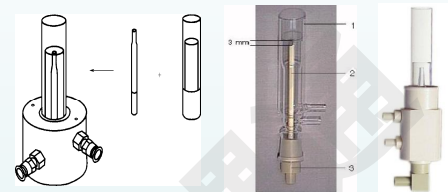


图4.8 可拆卸式炬管

(4) 有机物分析的专用炬管

有机物的主要成分是碳氢化合物，当ICP分析有机物中杂质元素时，引入大量烃类化合物，使碳的微粒很容易在炬管内管中心处附留，使得内管堵塞无法进样，不能工作。所以做有机物分析时，要选用有机物炬管(见图4.9)。

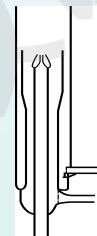


图4.9 有机物炬管

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(5) 耐氢氟酸炬管

一般炬管的材料是由石英制备，当分析氢氟酸或分析试样溶液介质是氢氟酸时，由于它对石英材质有腐蚀作用，不能采用。耐氢氟酸的炬管制作材质有：氧化铝、氧化锆、聚四氟乙烯、内管中心处镀铂、镀钯材料制成炬管(图4.10)。



图4.10 耐氢氟酸的炬管

(6) 加长炬管

在 Ar-ICP 光源中，有小于 200nm 的 O₂ 分子谱带、200~250nm 的 NO 分子谱带、300~320nm 的 OH 谱带、380~390nm 的 CN 谱带干扰。这些 O₂、N₂ 是从大气进入的，可采用加长炬管或炬管上套一延伸管，将大气与等离子火焰隔开。同样采用这种将大气隔开方式，如果采用真空型 ICP 光谱仪，可分析试样中的碳元素(见图 4.11)。

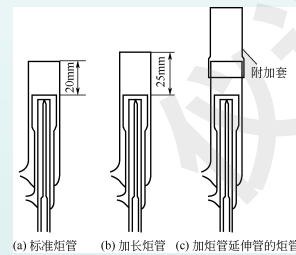


图4.11 加长炬管

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(7) 附带护套气的炬管

在中间管和内管之间，加入一支护套吹扫气(Ar)管，当试样溶液进入完毕后，用吹扫气清理内管和中间管，使试样、盐类不附在内管中心出口处，防止堵塞(见图 4.12)。

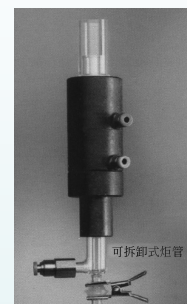


图4.12 附带套气的炬管

(8) 一体式炬管

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

3. 进样系统

ICP-OES常规溶液进样系统由雾化器，蠕动泵，泵管等组成。样品溶液的提升方式有二种：一种是靠蠕动泵输送样品溶液的方式（图4.13），另一种是自吸雾化器利用气体流动产生的文丘里效应自行提升溶液的方式（图4.14）。

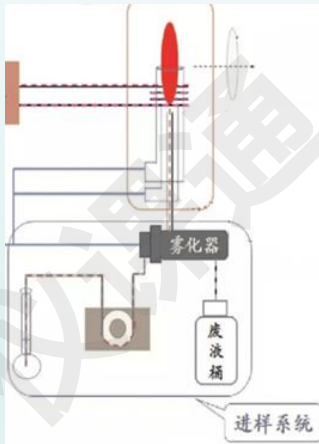


图4.13 蠕动泵输送样品溶液

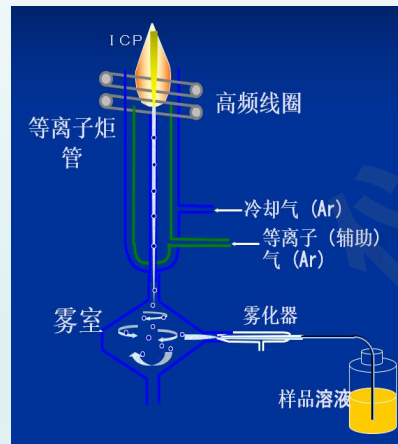


图4.14 自行提升输送样品溶液

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

3.1 雾化器（主要是气动雾化器类型）

- 同心雾化器 (Concentric nebulizer)
- 交叉雾化器 (Cross flow nebulizer)
- 巴比顿雾化器 (Babington nebulizer)
- 伯格纳雾化器 (Burgener nebulizer)
- 超声波雾化器 (Ultrasonic nebulizer)

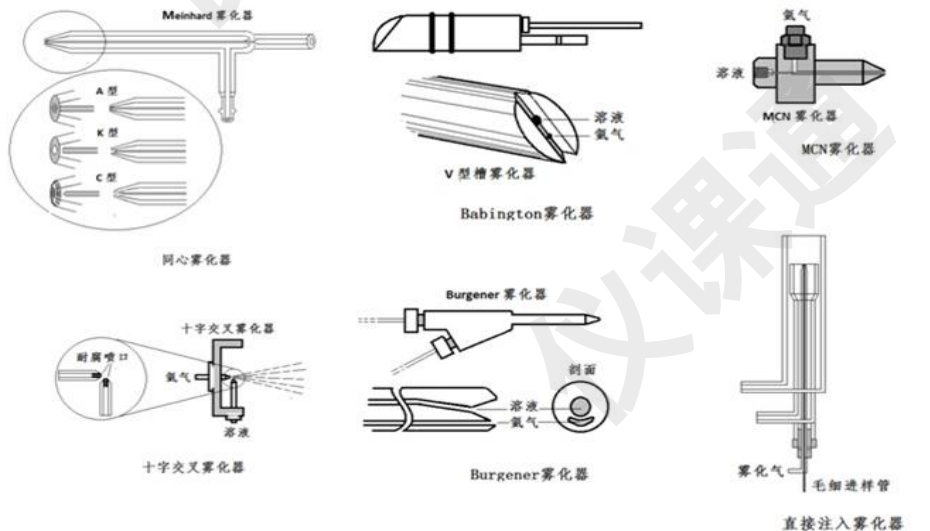


图4.15 各种类型的雾化器

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(1) 同心雾化器

同心雾化器以Meinhard雾化器(图4.16)为代表,由二个同心管组成,内管进样品溶液,外管进雾化气。它有A, C, K三种类型(图4.17)。A型雾化器端口外管与内管切平,口端为平切口,适合常规应用。C型为内管回缩,二个端口为光滑玻璃熔状,适合于高盐基样品。K型为外管内管分别都是平切,但内管回缩,适合低的氩气雾化气流的应用。此类雾化器有硼硅玻璃材料的,也有采用高分子材料的。

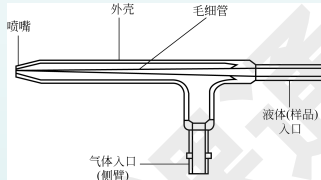


图4.16 迈哈德雾化器端口结构

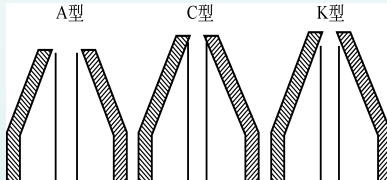


图4.17 迈哈德雾化器端口结构

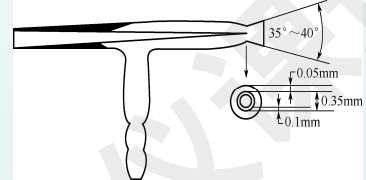


图4.18 LB雾化器原理

在分析高盐溶液时,为抑制盐类在雾化器喷口处沉积,将玻璃同心雾化器外管出口处制成喇叭口形(见图4.18),使之出口处保持湿润,不易堵塞。但分析进样时,记忆效应增强,需增长清洗时间。

内部培训教材,禁止转发及上传网络,违必究

同心雾化器雾化性能主要包括试液提升量、进样效率及进样速率。进样效率是指进入等离子体的气溶胶量与提升量的比值,以百分数表示。进样速率是单位时间进入等离子体的物质绝对量。玻璃同心雾化器典型雾化性能曲线见图4.19。

随着载气压力的增加,试液提升量逐渐增大(但压力达到一定值时,再增大压力,提升量为定值),而进样效率却逐渐降低,这是由于气溶胶中大颗粒雾滴所占比重增加,废液量增多。由于玻璃同心雾化器是手工制品,对每个雾化器而言,进样速率只是在某一载气压力下、某一载气流量下,具有最佳值。实验证明,提升量的提高并不能获得更高的谱线强度。

同心雾化器具有灵敏度高、稳定性好的优点,但是易堵塞、更换成本高、玻璃材质不耐氢氟酸。也有高分子材料做成的同心雾化器,可以耐氢氟酸,如PFA材质的,聚胺(Polyimide)材质的。

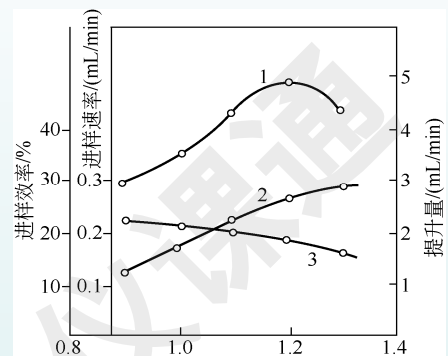


图4.19 同心雾化器雾化特征

1—进样速率; 2—提升量; 3—进样效率

内部培训教材,禁止转发及上传网络,违必究

(2) 交叉流雾化器

也属于气动雾化器，见图4.20。进样管采用玻璃材质或能耐氢氟酸的铂-铱合金材质制作而成，二个气液进管，气管水平轴向放置，样品溶液管垂直放置于气管端头下方。尽管也采用蠕动泵进样，但文丘里效应也帮助了溶液提升和雾化过程。二个进管通常在座上固定不变，进管端头采用蓝宝石材料的喷口，增强耐酸碱的能力，优点是不易堵塞，缺点是雾化效率比同心雾化器的低。交叉雾化器雾化性能基本与同心雾化器相似。

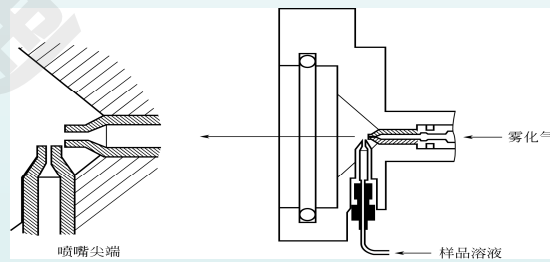


图4.20 交叉雾化器

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(3) 巴比顿雾化器

巴比顿雾化器属于耐高盐雾化器，它是基于巴比顿效应即溶液在物体表面形成的液面被小孔气流吹散成雾状的雾化器，巴比顿雾化器有各种类型，其原理结构见图4.21。V型槽底开有二孔，上端较大的小孔引入样品溶液，溶液下淌在槽面形成液面，雾化气则从下端的小孔引入，气体把液面吹散成气溶胶，溶剂挥发和溶质结晶时在槽面而不在进样口，而且进样通道和进样孔的口径均较大，所以不容易堵塞进样通道，这适合于含固体量较高的样品溶液。但巴比顿雾化器的雾化效率较低。

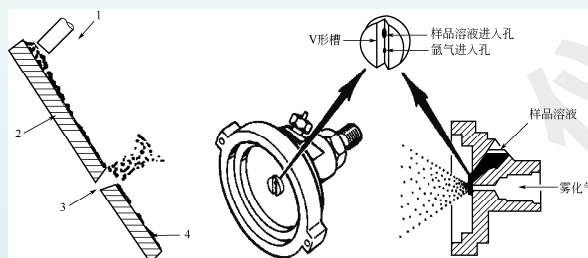


图4.21 高盐雾化器原理和结构

常见的商品雾化器是**GMK雾化器**和**双铂栅网雾化器**。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

1) GMK型雾化器

Labtest Equipment Company 生产，其结构见图 4.22。

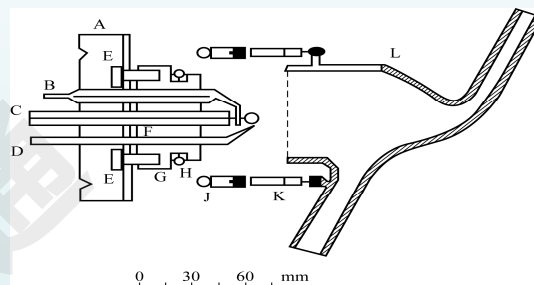


图 2.22 GMK 雾化器

A-基座，B-进样管，C-进气管，D-碰击球；E、F、G、J、K 为连接及紧固件，H 为 O 形垫圈，L 为雾室罩。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

2) 双铂栅网雾化器

另一种改型 Babington 式雾化器，其结构见图 4.23。雾化器的主体用聚四氟乙烯材质制成，溶液试样的进样管从垂直方向进入，雾化气喷口为 0.17mm 从水平方向进气，雾化原理与 Babington 式雾化器一样。它的改动是在喷口处前，加入两层可以调节之间距离的铂网，其网孔为 100 目，当载气从小孔喷出，将试液雾化时，经过已调节最佳距离双层铂网，使雾化的气溶胶更加细化，这种双铂栅网雾化器具有耐高盐的能力，而且降低分析检出限，是一种很好的雾化器。

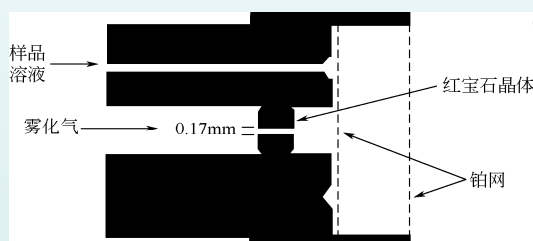


图4.23双铂栅网雾化器

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(4) 伯格纳雾化器

伯格纳雾化器是一种平行通道雾化器。这类雾化器雾化效率高，可以耐高盐分。常见的有Mira mist与Ari mist二种类型雾化器（图4.24），前者进样量为0.4~2.0ml/min，后者可微流进样流量范围为0.2~2.0ml/min（或更低0.05~1.0ml/min）。这类雾化器可以由二种不同材料制成的，一种是采用Peek材料，这不耐硫酸和5%以上的氢氟酸。另一种是采用Teflon材料可以耐高浓度的酸。

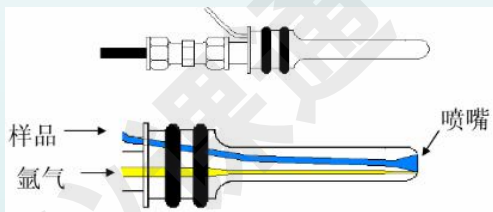


图4.24 伯格纳雾化器

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(5) 超声波雾化器

超声波雾化器的工作原理是用一台超声波发生器，其频率为 200kHz~10MHz 驱动压电晶体，使其振荡。当试液流经晶体时，由晶体表面向溶液至空气界面垂直传播的纵波所产生的压力使液面破碎为气溶胶，利用氩气载气把湿气溶胶引入等离子体炬焰中。

超声波雾化器可以后接一级或二级去溶装置，一种是冷凝去溶装置，另一种是膜去溶装置。超声波雾化器提高了雾化效率，而去溶装置是促进去溶作用，浓缩分析物，所以二者的结合可进一步改善仪器的检出限。弱点是对溶解固体总量太高的样品溶液不是很合适。

常用商品化超声波雾化器有：CETAC 公司生产的 U-5000AT 型超声波雾化器和岛津公司的 UAG-1 型超声波雾化器。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

1) U-5000AT 型超声波雾化器(图4.25)

结构特点：由超声波发生器和去溶装置组成。超声波振动频率为 1.4MHz，功率 35W，超声波换能器由金属铝散热片冷却，去溶剂加热温度 140℃，冷却除去溶剂温度 5℃。

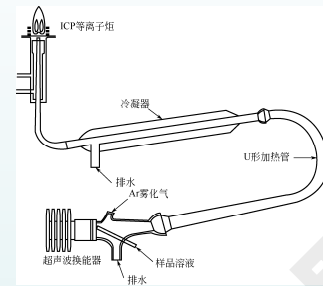


图4.25 U-5000AT 型超声波雾化器

2) UAG-1 型超声波雾化器(图4.26)

结构特点：由超声波发生器与去溶装置组成。超声波振动频率为 2MHz，功率 50W，超声波换能器是由旋回化学冷冻剂冷却，去溶加热温度 150℃，冷却除去溶剂温度 5℃。

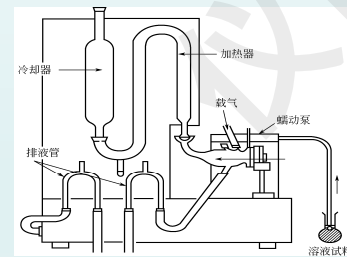


图4.26 UAG-1 型超声波雾化器

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

3) 超声波雾化器特点

- ① 雾化效率高，一般达到 10%~13%。雾滴粒径小，**检出限可提高 1~2 个数量级**。
- ② 产生气溶胶的速率，不像气动雾化器那样依赖于载气的压力和流量。产生气溶胶速率和进样的载气流量可以独立调节到最佳值。
- ③ 不易堵塞。
- ④ 结构复杂，价格高。
- ⑤ 微量元素方面尤其独特的优势。
- ⑥ 对于分析复杂基体物质，要考虑干扰效应。因在分析元素谱线强度增加的同时分析物基体元素谱线强度也随之增强，需要慎重考虑谱线光谱干扰、基体背景干扰等。当然，当 Li、Na、K 碱金属浓度高时，由于它的雾化效应增强，这时就需要考虑 ICP 分析平时很少见的电离干扰效应。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

3.2 蠕动泵和泵管

采用蠕动泵恒速输送样品溶液或内标溶液，减小因样品溶液的物理性质不同（如，粘度，表面张力，含盐量等）而引起的进样量的差异。蠕动泵同时也担负了废液的恒速排出。蠕动泵一般装有8-12个滚柱，采用较多的滚柱可以降低输液的脉动性。观察雾化室内气溶胶的传输（雾状）可以了解滚柱造成气溶胶的脉动现象。

蠕动泵管主要用于进样溶液（进内标溶液）和排液。

商品蠕动泵泵管存在口径尺寸的不同，用于配合不同的雾化器，不同的流速和不同的试剂。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

3.3 雾化与传输

样品提升率由蠕动泵速和蠕动泵泵管的口径所控制，常规样品提升率在100 μ l-2ml/min左右，微量雾化器提升率可低到20 μ l/min。

样品溶液传输效率指样品溶液被传输出进样系统的效率，传输效率可以包括了雾化器雾化效率和雾化室的传递效率。许多实验室采用进样量与废液排出量来计算整个进样系统的传输效率。虽然样品提升率增加后，仪器常表现出信号增强，但常可以发现提升率增加100倍（如0.01ml/min到1ml/min）而传输效率只增加5倍，这说明提升率增加时传输效率在下降。

气动雾化器产生的气溶胶液滴的直径覆盖了很大的范围，从亚微米数量级到30微米。液滴颗粒在雾化室里由载气传递，液滴在传输中容易发生液滴聚集，液滴蒸发成小颗粒，大液滴碰撞雾化室壁或撞击球而丢失等过程。在大的样品溶液提升率下，在单位体积里的大液滴颗粒数增加，碰撞机会增加，所以传输效率并不增加。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

3.4 雾化室 (Spray chamber)

与雾化器组成进样系统，雾室一般体积在 $25\sim 200\text{cm}^3$ ，它是将已经过雾化器后的气溶胶进一步细化，去除大颗粒雾滴，将气溶胶引入 ICP 火焰中。雾化室有双筒状雾化室（图 4.27），梨形单通道雾化室（图 4.28），旋流雾化室（图 4.29）等，雾化室材质可以是石英玻璃，普通高分子材料，PFA 材料等。

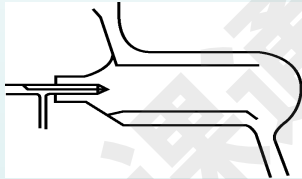


图4.27 双筒雾化室

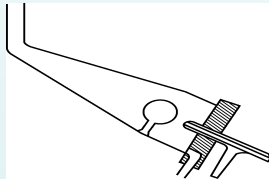


图4.28 梨形单通道雾化室

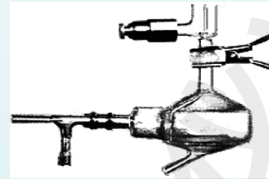


图4.29 旋流雾化室

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

三种雾室性能及特点如下：

1) 双筒(Scott 型)雾室

适应大流量、大提升量的雾化器工作。其分析的精密度较高。缺点是消耗试液多，记忆效应严重，清洗时间长。

2) 梨形单通道雾化室

使雾化器雾化的气溶胶能进一步破碎，细化雾粒，提高雾化效率。缺点是载气进样引起脉动性大，使 ICP 火焰易产生抖动，分析精度差。

3) 旋流雾室

是将气溶胶流沿切线方向引入雾室，利用离心力作用分离掉大颗粒的雾粒，从而达到细化气溶胶的目的。它与小提升量($1\text{mL}/\text{min}$ 左右)同心气动雾化器结合，在雾化效率、分析灵敏度、精密度上得到良好的效果，为目前大多商品仪器所采用的雾室标准配置。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4. 光学系统

ICP光源是一种很强的激发光源，所发射的谱线有原子线和离子线，属于富线光谱，需要采用分光系统将这些复合光按照不同波长展开进行测定。这套设备称为分光装置或称为光谱仪，也称为色散系统。经色散或分光系统后所得到的光谱中，有线状光谱、带状光谱和连续光谱。ICP光谱早期的仪器采用棱镜分光，以增长光谱仪的焦距的方式来提高分辨率，但这会使仪器变得庞大，光学稳定性变差。随着激光技术的发展和离子刻蚀技术的出现，全息光栅的制造技术发生了突破性进展，出现了高刻线、大面积、离子刻蚀闪耀全息光栅，大大提高了谱线的分辨率。同时，中阶梯光栅（Echelle光栅）分光系统的实用化，利用高谱级提高分辨率，可较好的满足ICP仪器对高分辨率的要求。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4.1 ICP 发射光谱对分光系统的技术要求

根据ICP光源的特性，需要适应这种光源性能的分光装置。技术要求如下：

- (1) 分光装置具有宽的工作波长范围。需要分光装置有超紫外光→紫外光→可见光→近红外光工作波长范围的分光器。即波长范围覆盖 $\text{Cl } 134.72\text{nm} \sim \text{Cs } 852\text{nm}$ 。
- (2) 分光装置应具备较高的色散能力和实际分辨能力。谱线极为丰富，极力减少谱线重叠光谱干扰。
- (3) 分光装置应具有低的杂散光及高的光信噪比。
- (4) 分光装置的结构应牢固平稳。分光器必须采用恒温装置。
- (5) 分光装置应有良好波长定位精度。定位精度必须 $< \pm 3\text{pm}$ (1pm) 。
- (6) 分光装置应有快速分光定位的检测能力 尤其对 ICP 扫描型分光器是极为重要的。
- (7) 真空型或充气型分光装置，应使抽真空或充气设备简单，达到标准所需抽真空度或充气量时间要尽量短，以便达到快速测定。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4.2 光栅

光栅是由一系列等距平行刻线组成的光学元件，它是利用光的衍射和干涉原理进行分光的一种色散元件。光栅有透射式和反射式两种，反射式光栅常被应用到光谱仪上，每条等宽且平行的线槽有着光学狭缝的作用，每毫米刻线会有1200条、1800条、2400条等，整块光栅上就会有数十万条刻线，这样就起到有效分光的作用。反射光栅又可分为平面反射光栅(或称闪耀光栅)和凹面反射光栅。一般的反射式光栅，因光栅衍射中没有色散能力的零级衍射的主极占有80%的衍射光强，伴随主极极次增高致使光强变弱，故把线槽刻划成锯齿形而使其具有定向闪耀的能力，这样就可把能力集中分布在所需要的波长范围。从制作方法上可分为刻线光栅和全息光栅，刻线光栅是刻划机在反射面上刻线而成，而全息光栅是通过激光干涉照相法制作而成。从工作表面几何形状上可分为平面光栅，凹面光栅和中阶梯光栅。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4.2.1 平面光栅

理想的反射式平面光栅，可视作是相互平行，等宽，等间距，均匀排列的许多狭缝。

(1) 衍射光栅的特点：当光栅在光的照射下，每条刻线都产生衍射，各条刻线所衍射的光又会互相干涉，这些按波长排列的干涉条纹，就构成了光栅光谱。其衍射原理见图4.30。其光栅方程式为：

$$m\lambda = d(\sin\theta \pm \sin\varphi)$$

式中， m 为光谱级次(或称谱级)，它是整数也包括零，零级光谱不起色散作用； λ 为谱线波长，即衍射光的波长； d 为光栅常数，指两刻线之间距离(一般而言， $1/d$ 即光栅刻线数)； θ 为入射角，永远取正值； φ 为衍射角，与入射角在法线 N 同一侧时为正，异侧时为负。

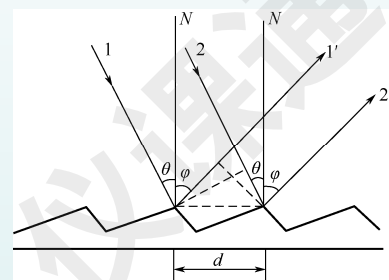


图4.30 平面反射光栅的衍射

d —光栅常数； N —光栅法线；1、2—入射光束；1'、2'—衍射光束； θ —入射角； φ —衍射角

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

从光栅方程可以看出衍射光栅具有以下特点：

① 当 m 取零值时，则 $\varphi = -\theta$ ，出现无色散的零级光谱。此时，入射光中所有波长都沿同一方向衍射、相互重叠在一起，并未进行色散。

② 当光栅级次 m 取整数，入射角 θ 固定时，对应每一个 m 值，在不同衍射角方向可得到一系列衍射光，得到不同谱级的光谱线。 m 愈大，衍射角 φ 愈大，即高级光谱有较大的衍射角。

短波谱线离零级光谱均较近。当 m 取正值， φ 和 θ 在法线 N 的同一侧时，称为正级光谱；当 m 取负值， φ 和 θ 分布在法线两侧时，称为负级光谱。负级光谱因其强度较弱，对光谱分析无使用价值。

③ 当入射角与衍射角一定时，在某一位置可出现谱级重叠，出现谱级干扰。从光栅方程

$$M\lambda = m_1\lambda_1 = m_2\lambda_2 = m_3\lambda_3 = \dots$$

可以看出只要谱级 m 与波长 λ 的乘积等于 $m\lambda$ 的各级光谱就会在同一位置上出现。例如，一级光谱 600nm，二级光谱 300nm 和三级光谱 200nm 等重叠在一起，如图 4-31 所示。

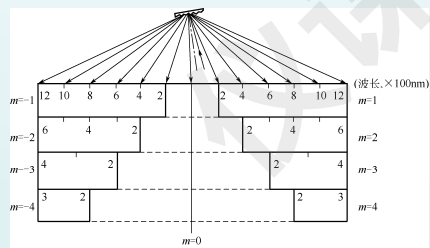


图 4-31 光栅光谱谱级重叠示意图

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4.2.1.1 平面光栅的色散率

色散率定义为单位波长差在焦面上分开的距离， $dl/d\lambda$ 。它分为角色散率和线色散率。

(1) 角色散率 将光栅方程进行微分，即为光栅的角色散率：

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = \frac{m}{d \cos \varphi}$$

角色散率与谱级(m)成正比，与光栅常数(d)成反比，与衍射角 φ 成正比。当离法线很近时， $\cos \varphi \approx 1$ 时，其角色散率为：

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = \frac{m}{d}$$

(2) 线色散率 光栅色散能力往往用线色散率表示，这就要考虑物镜焦距 f ，谱面倾

斜角 ε 。那么线色散率为：
$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{d\varphi}{d\lambda} \cdot \frac{f}{\sin \varepsilon} = \frac{mf}{d \cos \varphi \sin \varepsilon}$$

此式表明：线色散率与 f 、 m 成正比，与 d 成反比，与 ε 成反比，与 φ 成正比。线色散率的单位为 mm/nm。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(3) 倒线色散率 ICP 光谱仪往往采用线色散率的倒数表示仪器色散率大小，称为倒线色散率。它的单位是 nm/mm 。它的数值愈小，说明色散率愈大。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4.2.1.2 光栅光谱仪色散率的特性

(1) 色散率与谱级成正比，因此采用高谱级(m)可获得大的色散率。但由于平面光栅光谱仪的特点，谱级不可能过大，一般采用 1 或 2 级光谱，3 级光谱很少采用，因为谱级增加，光强损失过大。

(2) 色散率与物镜焦距(f)成正比，焦距增大色散率增大。这是采用增多光栅刻划密度($1/d$)困难时经常采用的手段。例如，摄谱照像法光谱仪，2m 焦距光谱仪色散率比 1m 焦距光谱仪要好一倍。

(3) 色散率与光栅刻划密度($1/d$ 即通常所言每毫米光栅刻线数)成正比。同一焦距、同一谱级光谱仪，光栅刻度越多的光谱仪，其色散率越高。

(4) 平面光栅光谱仪的色散率的均匀性，即长、短波长区域内，其色散率变化很小。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4.2.1.3 平面光栅的分辨率

(1) **分辨率**: 定义为两条谱线被分开的最小波长的间隔, 即两波长平均值与波长间差之比。Rayleigh(瑞利)规定了一个“可分辨”的客观标准, 称为Rayleigh(瑞利)准则。见图 4.32。准则假定两谱线呈衍射轮廓, 其强度相等。而且一条谱线强度的衍射极小值落在另一条谱线的衍射极大值上。在此情况下, 两条谱线部分重叠, 其侧部相交处强度各为40.5%, 这时两条谱线合成轮廓最低处的强度约为最大强度处的81%, 则认为两条谱线是可分辨的。按照瑞利(Rayleigh)准则, 光栅理论分辨率应为:

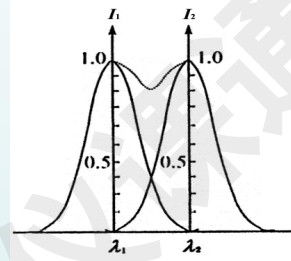


图4.32 Rayleigh准则

$$R = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda} = mN \qquad R_L = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda} = \frac{Nd (\sin\theta \pm \sin\varphi)}{\lambda} \leq \frac{2Nd}{\lambda}$$

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

从理论分辨率公式可知, 虽然平面光栅可以用增加光栅刻线数来提高光栅的色散率, 但不能用无限增加光栅刻线密度。光栅的理论分辨率只取决于光栅宽度、波长及所用的角度。因而要得到高分辨率的光谱仪器, 必须采用大块光栅及增大入射角和衍射角的角度。

对于光栅光谱分辨率而言, 瑞利准则在很大程度上是理想化的, 实际上对于两条强度相等的谱线, 有时两者间距离较瑞利准则规定稍小时也能分辨。但对强度不同的两条谱线, 尤其是强度大的谱线, 其附近的强度小的弱线, 两者间距离较瑞利准则规定值大些时才能分辨。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

(2) **光栅的实际分辨率**：是实际上能将谱线分开的能力。Rs只能达到理论分辨率的60~80%。

实际分辨率常用两种方法测量光栅光谱仪的实际分辨率：

① **谱线组法**：采用多谱线元素(例如Fe)的已知波长的谱线组，观测谱线是否有效分开，采用比长仪测量两谱线间的实际距离、两谱线波长差计算实际分辨率。

② **半宽度法**：采用测量谱线轮廓半宽度的方法来表示仪器的实际分辨率（见图 4.33）。在分析线 λ_0 的附近由 λ_1 到 λ_2 进行波长扫描，记录其谱峰轮廓，测定峰高一半处的峰宽，计算分辨率，用 nm 表示。 $R_s = (\lambda_2 - \lambda_1) \times \frac{l}{L}$

目前国内外制造光谱仪大多数采用谱线半宽度作为仪器分辨率的技术指标。注意，选用此法时，要选择没有自吸收的谱线及避免误用未分开的双线，作为测量谱线。

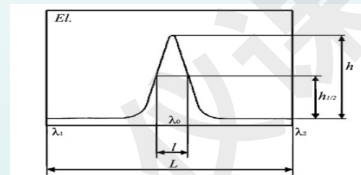


图4.33实际分辨率计算示例

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4.2.1.4 刻线光栅的适用范围及实际分辨率

离子蚀刻闪耀全息光栅的高刻线(有用到4960刻线/mm)大面积(如110mm×110 mm)，可使ICP光谱仪器具有很高的分辨率，具有光强度高、散射光极低的光学质量，用于ICP光谱高分辨率仪器上。高分辨率对抑制光谱干扰更显重要，特别对冶金、地质样品的组分和痕量元素的分析有利。但光栅刻线密度越高，分析用的光谱范围越窄。目前商品仪器使用的高刻线全息光栅分光性能如表4-1所示：

表4-1 ICP-OES商品仪器用光栅的基本参数

光栅刻线密度 (刻线/mm)	2400	3600	4320	4960
适用光谱范围 (nm)	160~800	160~510	160~420	160~372
实际分辨率 (nm)	≈0.010	≈0.008	≈0.006	≈0.005

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4.2.2 中阶梯光栅

中阶梯光栅刻制方式与平面光栅和凹面光栅完全不同，它刻制高精密的宽平刻槽，刻槽为直角阶梯形状，宽度比高度大几倍，且比入射波长大 10~200 倍，光栅常数为微米级，光栅刻线数比平面光栅少得多，一般在 10~80 条线/mm，闪烁角 60°，入射角大于 45°，常用谱级 20~200 级。其原理见图 4-32。

根据光栅衍射方程式 $m\lambda = d(\sin\theta \pm \sin\varphi)$ ，它满足下式：

$$\frac{m\lambda}{d} = (\sin\theta \pm \sin\varphi) \leq 2,$$

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

最高可用光谱级次为：

$$m_{max} \leq \frac{2d}{\lambda}$$

为了提高光谱仪分辨率，对于平面光栅采用高密度刻线数，使 d 值很小，这样就限制了最高观察到的光谱级次。由下式可得出光栅常数：

$$d \geq \frac{m\lambda}{2} \quad m=1 \text{ 时}, \quad d \geq \frac{\lambda}{2}$$

光栅刻线密度不能无限制增加。当 d 比 λ 小得多时，光栅由衍射转为反射作用，这时就不能产生色散。这说明要采用增大谱级方式，提高光栅分辨率时，其光栅常数 (d) 不适于过小。而中阶梯光栅的光栅常数介于阶梯光栅和衍射光栅之间。阶梯光栅的光栅常数是毫米级，衍射光栅的光栅常数为亚纳米级，而中阶梯光栅的光栅常数为微米级。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

由于中阶梯光栅多在 $\varphi \approx \theta$ 条件下使用，故光栅方程简化为： $m\lambda = 2d\sin\theta$

光栅刻线总数 N ，是光栅的宽度(W)与刻线数($1/d$)的乘积。因此中阶梯光栅的分辨率为：

$$R = \frac{2W \sin\theta}{\lambda}$$

此式说明，采用高光谱级次，中阶梯光栅光谱仪，它的分辨率与光栅宽度成正比，与衍射角成正比，与使用波长成反比，即波长越长其分辨率越低。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

表 4-2 列出平面光栅光谱仪和中阶梯光栅光谱仪性能的比较。可以看出，同是 0.5m 光谱仪，中阶梯光栅光谱仪的理论分辨率远高于平面光栅光谱仪。

表 4-2 平面光栅光谱仪和中阶梯光栅光谱仪性能的比较

技术指标	平面光栅光谱仪	中阶梯光栅光谱仪
焦距/m	0.5	0.5
刻线密度/(线/mm)	1200	79
衍射角	10° 22'	63° 26'
光栅宽度/mm	52	128
光栅级次(300nm)	1	75
分辨率(300nm)	62400	758400
线色散率(300nm)/(mm/nm)	0.61	6.65
线色散率倒数(300nm)/(nm/mm)	1.6	0.15

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4.2.3 凹面光栅

凹面光栅是刻划在球面上的一系列刻痕的反射式衍射光栅，各刻划线在弦上的投影位置保持平行与等距。

凹面光栅既是色散元件，又是成像元件，它不仅具有像平面光栅那样的衍射作用，而且兼备凹面反射镜的聚焦成像功能，这就使得此类光栅光谱仪省去准直透镜 L_1 和成像物镜 L_2 ，从而大大简化了光谱仪的结构。这一特点对于真空紫外光谱仪尤其重要，对于120nm以下的真空紫外光谱区域的实验研究工作凹面光栅是目前唯一可用的仪器。

凹面光栅成像系统可分为三大类：一类是狭缝，光栅G和暗盒P均置于Lowland圆上；第二类是在扫描时越出Lowland圆；第三类是光栅的入射光束为平行光。属于第一类的有Paschen系统、Eagle系统、垂直入射系统；属于第二类的有Saya-Namioka系统和Onaka系统；属于第三类的只有Wadsworth系统。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

凹面光栅光谱仪主要性能可以从色散率、分辨率、集光本领三个方面衡量。

(1) 线色散率 (D_L) 与平面光栅光谱仪一样是指将不同波长的辐射色散开的能力。用线色散率 $D_L = dL/d\lambda$ 表示。在实际使用中常用线色散的倒数 $1/D_L$ ，称为倒色散率。用 nm/mm 表示，倒色散率的数值越小，色散能力越大。

凹面光栅光谱仪线色散率表达式为： $D_L = mr/d\cos\theta$

式中， D_L 为线色散率； m 为光栅的级次； r 为凹面光栅曲率半径； θ 为衍射角； d 为光栅常数（常用光栅刻线数倒数表示 $n_r = 1/d$ ）。

(2) 分辨率 (R) 与平面光栅光谱仪一样其理论分辨率符合瑞利准则。光栅的理论分辨率可用 $R = mN$ 来表示， m 是衍射的级次， N 是受照射的刻线数。因此，光栅刻划面积越大，级次越高，光栅的分辨能力就越大。考虑到光谱仪入射狭缝几何宽度、成像系统的光学像差、检测器分辨率及谱线本身具有的宽度，所呈现的分辨率称为实际分辨率 R_s ，达不到理论分辨率的程度。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

凹面光栅光谱仪的像差比平面光栅光谱仪要严重得多。由于入射狭缝上每一点的像为一段线，所以入射狭缝在调试时，必须精确地平行于光栅的刻线，否则谱线就会变宽，分辨率就会明显下降。光谱仪的实际分辨能力又与分光系统的狭缝有关。

(3) 聚光本领 聚光本领表示光谱仪光学系统传递辐射能的本领。常用入射于狭缝的光源亮度为一个单位时，在感光焦面上单位面积内所得到的辐射通量来表示。集光本领与物镜的相对孔径的平方 $(d/F)^2$ 成正比，而与狭缝宽度无关。d 为照相物镜孔径，F 为焦距。狭缝宽度变大，像也增宽，单位面积上能量不变。增大物镜焦距 F，可增大线色散率，但要减弱集光本领。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4.2.4 高分辨率对抑制光谱干扰的意义

- ◆ 高分辨率对抑制光谱干扰更显重要。原子光谱分析的主要谱线区域在 420 nm 以下，保留了绝大多数元素的主要分析线。光谱范围在 160~800 nm 可以用各元素的最灵敏谱线分析除卤素以外的 70 多个元素，光谱范围在 160~420 nm 可分析钢铁合金产品中的绝大多数元素，对稀土元素分析而言仅 Nd (430.350 nm)、Sm (442.434 nm) 的第二灵敏线不在此范围。
- ◆ 具有代表性的光栅仪器是采用 2400 刻线/mm，一个光栅即可复盖 165~800 nm 的光谱范围。单色器焦距为 1 m 时，利用 1、2 级光谱，可使仪器具有很高的分辨率：在紫外区 (小于 320 nm) 为 0.005 nm，在 320~800 nm (一级光谱) 为 0.010 nm 采用窄狭缝 (如 10 μ m)，有很高的实际分辨率。短波段的谱线多，要求光谱仪有较高的分辨率，而长波区 (大于 500 nm) 的谱线少得多，相对而言可以不要求有很高分辨率。
- ◆ 目前采用高刻线全息光栅的光谱范围在 165~800 nm (可分析铝 167.020 nm)，若配置适当的光学接口和检测器，还可扩展至 130 nm 的远紫外光区 (可分析氯 134.724 nm)。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

高分辨率仪器对消除光谱干扰很有利。可以很清晰地分辨：

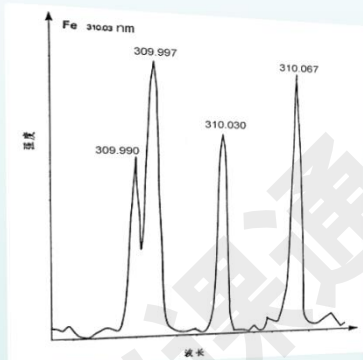


图4.34a Fe四线的谱图.

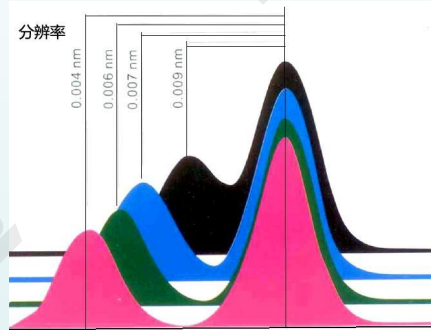


图4.34分辨率及分辨效果

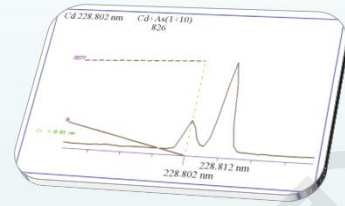


图4.34 b Cd 228.802nm和As 228.812nm

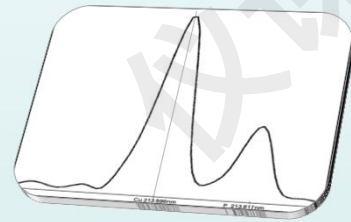


图4.34c P 213.617与Cu 213.598 nm谱图

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4.3 光栅装置

光栅装置是指将入射狭缝、准光镜、光栅、成像物镜和出射狭缝等光学部件组装成光谱仪的型式。

光栅装置类型很多，常用的有平面光栅装置、凹面光栅装置和中阶梯光栅双色散装置。

在现代ICP光谱仪中，以高刻线光栅为单色器的光谱仪，按其典型的光栅装置分成单道型与多道型仪器两类；以中阶梯光栅双色散装置为分光器的光谱仪，属同时型仪器，通常称为“全谱”型仪器。已逐渐成为主流。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4.3.1 平面光栅装置

采用平面光栅，通过转动光栅来实现光谱扫描。其光路示意图如图4.35。平面光栅装置主要用于单道扫描型光谱仪，也即顺序型ICP光谱仪。其可分为垂直对称式平面光栅装置（又称艾伯特-法斯特(Ebert-Fastic)装置）和水平对称式装置（又称切尔尼-特纳(Czerny-Turner)装置）两种。

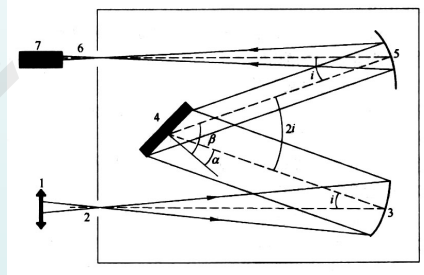


图4.35 Czerny-Turner扫描单色仪示意图

1-聚焦镜；2-入射狭缝；3-准直凹面镜；4-旋转平面光栅；5-照相凹面镜；6-出射狭缝；7-检测器

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

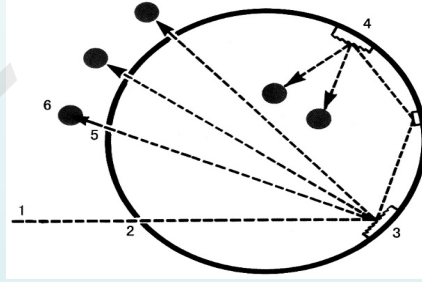
ICP顺序扫描单色仪依靠计算机来控制波长的移动。计算机控制的步进电动机(变速)能使仪器高速传动到恰好比预选波长小的地方，然后，波长传动装置再一小步一小步地慢慢移动，跨越并超过预测的波峰位置，同时在每一点上进行短时间积分。再将数据拟合到峰形的特定数学模式中，即可算出波峰(如果有的话)的真实位置和最大强度。

在波峰两侧的预选波长处可估算出波峰下面的光谱背景值。测量完毕后，单色仪转到为下一个元素确定的波长处，重复上述过程。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4.3.2 凹面光栅装置

采用凹面光栅和罗兰圆成像装置。主要有帕邢-龙格装置(Paschen-Runge)。在这种装置中凹面光栅既是色散元件，又具准光及聚焦作用。结构简单，使用波长范围宽，广泛应用于多道型仪器上-即同时型ICP光谱仪，采用凹面光栅，固定出射狭缝，多通道同时测定，如图4.36。

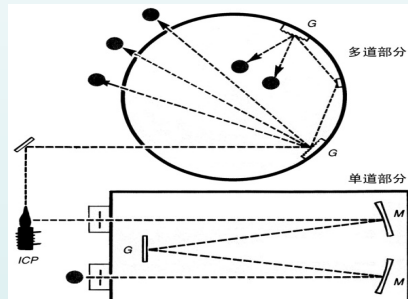


1-等等离子体光源；2-入射狭缝；3-凹面光栅；4-平面光栅；5-出射狭缝；6-检测器

图4.36 Paschen-Runge装置

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

将这两种光栅装置在一台仪器上同时使用，采用帕邢-龙格（Paschen-Runge）多道装置和Czerny-Turner扫描单色器组合在一起的分光装置（图2-13），属结合型-即同时型与顺序型相结合的光谱仪。该商品仪器具有多道仪器的稳定性，同时具有扫描型仪器的灵活性。目前仍有一定的市场。将帕邢-龙格（Paschen-Runge）多道装置和Czerny-Turner扫描单色器组合在一起的分光装置，即结合型仪器，也称为同时型与顺序型相结合的ICP光谱仪（见图4.37）



ICP-光源；M-反射镜；多道部分G-凹面光栅；单道部分G-平面光栅

图4.37 结合型仪器的光学装置

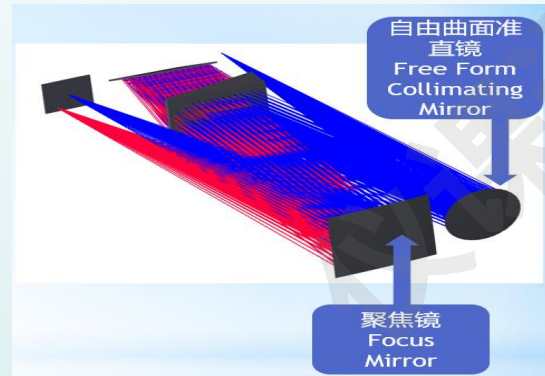
内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4.3.3 中阶梯光栅双色散装置

采用中阶梯光栅和棱镜交叉色散的分光装置，产生二维光谱，使所有的谱线在一个平面上按波长和谱级排列，如图4.38a和4.38b所示。



4.38a 传统中阶梯光栅双色散装置示意图



4.38b 新型中阶梯光栅双色散装置示意图

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4.4 光电转换及测量系统

光电转换及测量系统是将由分光器色散后的单色光强度转换为电信号，然后经测量→转移→放大→转换→送入计算，进入数据处理，进行定性、定量分析。ICP光谱仪常用于光电转换的器件有：光电倍增管和电荷转移器件 CTD(charge transfer device)两种。目前光谱仪器上常见的光电转换器件有：PMT(光电倍增管)、CID(离子注入式检测器)、CCD(电荷耦合式检测器)、SCD(分段式电荷耦合检测器)、CMOS(互补金属氧化物半导体检测器)等。

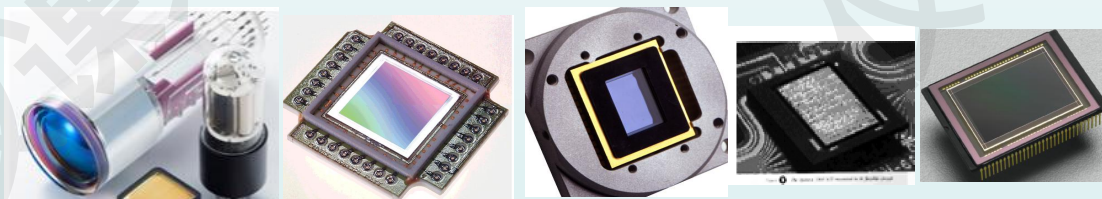


图4.39 光谱仪中常用的光电转换元件

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4.4.1 光电倍增管 (PMT)

光电倍增管是根据二次电子倍增现象制造的光电转换器件，即外光电效应所释放的电子打在物体上能释放出更多的电子的现象称为二次电子倍增。它由一个光阴极（表面涂有一层光敏物质）、打拿极（多个表面都涂有电子逸出功能材料）和一个阳极所组成，如图4.40所示，每一个电极保持比前一个电极高得多的电压（如100V）。当入射光照射到光阴极而释放出电子时，电子在高真空中被电场加速，打到第一打拿极上。一个入射电子的能量传给打拿极上的多个电子，从打拿极表面发射出多个电子。二次发射的电子又被加速打到第二打拿极上，发射电子数目再度被二次发射过程倍增，如此逐级进一步倍增，直到电子聚集到管子阳极为止，电子放大系数（或称增益）可达 10^8 以上。通常光电倍增管约有12个打拿极，这种增益可达 $10^{10} \sim 10^{13}$ 数量级。因此，特别适合于对微弱光强的测量，发射光谱的谱线强度通过光电倍增管的转换便可以输出足够大的光电流进行测量，一直为传统光谱仪器所采用。

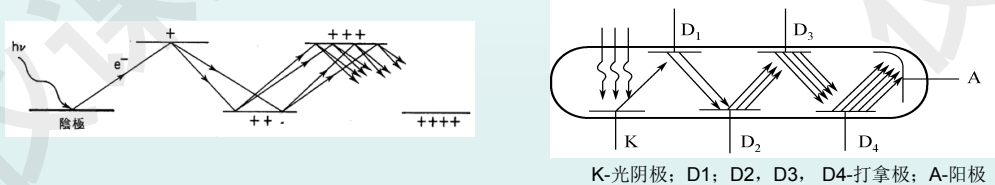


图4.40 光电倍增管原理图

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

光谱仪常用光电倍增管见表 4-3。

表4-3 光谱仪常用光电倍增管

型号	光谱响应范围 /nm	光阴极	窗口材料	入射方式
R212 1P28 CR184	185~650	双碱光阴极	透紫玻璃	侧窗型
	165~650	双碱光阴极	石英	侧窗型
CR109	185~870	多碱光阴极	透紫玻璃	端窗型
R105	300~650	双碱光阴极	硼硅玻璃	端窗型
R8487	115~195	CsI	MgF ₂	侧窗型

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4.4.2 电荷转移器件

电荷转移器件(charge transfer device, CTD), 它是一类以半导体硅片为基材的光敏元件, 制成多元阵列式面检测器, 已经应用于原子发射光谱仪的有**电荷耦合器件** (charge coupled devices, **CCD**)及**电荷注入器件** (charge injection device, **CID**)两种。

作为固体摄像器件引入, 使 ICP 光谱仪性能得到很大的改善。应用这种检测器与中阶梯光栅的双色散系统相结合, 使仪器既具有多通道光谱仪测定的快速性, 又具有选择分析谱线灵活性的优点。它的主要优点还表现在, 可使用一次曝光同时摄取超紫外→紫外→近红外光区的全部光谱。对于这种测量方式, 将给分析工作带来极大好处:

- ❑ 可以方便查询分析谱线附近谱线干扰、背景干扰的状况, 有利于选用分析线、为设定分析方法提供帮助。
- ❑ 可以同时测定内标元素内标线, 充分发挥光谱分析内标法的补偿作用, 定量分析准确。可以同时测定分析线附近的背景值, 为采用扣除背景工作方式做微量分析提供有力保障。可对每个元素选择多条分析线同时进行测定, 同时获得多个测定的数据, 从这些数据中可以发现光谱干扰。
- ❑ 可采用灵敏度不同的分析线同时进行测定, 扩大测量的浓度范围。避免多次稀释样品及重复测定。同时, 可选用斜率高、误差小的工作曲线做分析。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

(1) CCD

电荷耦合器件 **CCD** 由光敏单元、转移单元、电荷输出单元三部分组成。有面阵式和线阵式两种, 面阵的 **CCD** 器件像素排列为一个平面, 它包含若干行和列的结合。目前“全谱型”光谱仪使用的光电转换器件 **CCD** 多为面阵式。

- ① 光敏单元 当光线照射 **MOS** 电容时, 在光子进入衬底时产生电子跃迁, 形成电子-空穴对, 电子-空穴对在外加电场的作用下, 分别向电极两端移动, 这就在半导体 **Si** 片内产生光生电荷, 见图4.41。光生电荷被收集于栅极下的势阱中。光生电荷与光强成比例, 这就是它作为光电转换器件的原理。

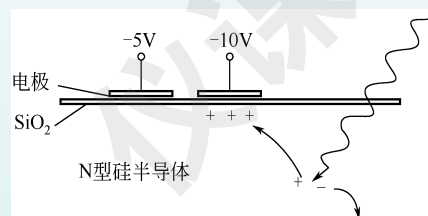


图4.41光电荷产生示意图

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

② 光生电荷转移单元 如果需对光生电荷进行测量，需把电荷转移出去，这是CCD第二项转移功能，因而也称它为电荷转移器件。电荷转移要在一系列MOS电容间进行，就像接力赛跑一样，电荷在栅极电压作用下从一个像素(MOS 电容)转移到下一个电容的势阱中。为了顺序改变栅极上电压，需有时钟脉冲装置，定时地给各栅极传送信号，直至终端光生电荷转移完成(见图4.42)。

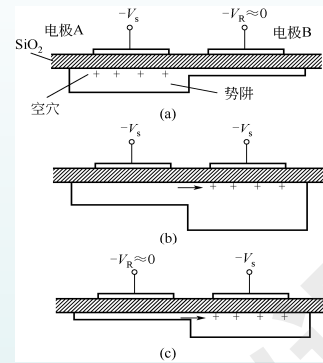


图4.42 光生电荷转移单元

当电极A处在低电位时，电荷被收集在左侧的耗尽层(势阱)中[见图2.38(a)]，此时电极电压 $V_R \approx 0$ ；当电极B随着时钟脉冲电路运行，降低到低电位时，电极A升高电位，电荷流向电极B的耗尽层[见图2.38(b)]；当B电极电压 $V_R \approx 0$ 时，说明电荷全部转移至B电极，这样完成电荷从A到B的转移过程。当有一系列MOS 电容成线性排列时，可以控制时钟脉冲装置改变各栅极电压方式，快速地完成电荷的转移。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

③ 电荷输出单元 常用方式是采用反向偏置二极管输出信号。其基本原理见图4.43。在P型硅衬底中内置一个PN结。PN结的势阱和时钟脉冲控的MOS 电容的势阱互相耦合，最后一个电极下的电荷被转移到二极管，从负载电阻上可以测得电压输出信号。有时在最后转移电极和输出二极管之间加上一个固定偏置的附加电压 U_{DC} ，以减少最后一个转移电极上的控制脉冲对输出的干扰。

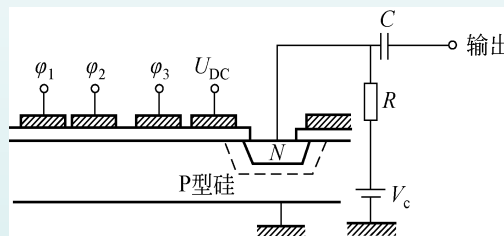


图4.43 电荷输出单元示意图

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(2) CID

CID 检测器与 CCD 结构基本类似，也是由金属-氧化物-半导体构成的电荷转移器件。它与 CCD 不同之处在于，CCD 器件衬底 P 型或 N 型的 Si 半导体材料均可使用，而 CID 的衬底只能用 N 型 Si，所以电极势阱下收集的是少数载流子空穴。如图 4.44 所示。

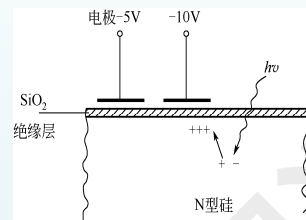


图4.44 CID 检测器光电效应

在 N 型 Si 的衬底上氧化一层 SiO_2 的薄膜，在薄膜上装有两个金属(Si)电极，这也与 CCD 不同。当有光照射时，硅片中产生电子-空穴对。当控制电极被施加负电压时，空穴被收集在电极下的势阱中，空穴形成的光生电荷量与光照的强度成比例。这就是 CID 光敏作用的原理。与 CCD 转移方式不同之处在于，产生的光生电荷可以在两个电极之间转移并读出。当许多单个 CID 组成面阵时，就组成二维的电荷注入阵列检测器。每个单元由两个 MOS 电容组成，通常将 MOS 电容称为像素。ICP 光谱仪一般采用几十万个像素 CID 的阵列检测器。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

① CID 检测器读出过程

当分别改变行电极及列电极的电压时，就可以实现积分、读出和注入过程。图 4.45(a) 是积分过程，图 (b) 是第一次读出过程，图 (c) 是第二次读出过程，当两个电极上的电压恢复至图 (a) 时，可以再次进行非破坏性读出过程 (NDRO)。如此可多次循环下去，进行多次读出以改善信噪比。如将电极电压改变为图 (c) 状态，光生电荷被注入衬底，这种读出过程称为破坏读出过程 (DRO)。CID 读出过程与 CCD 不同，它不需要将阵列所有电荷顺序全部输出，它只需改变电极电压，让电荷在两个电极下的势阱转移，就可实现读出过程。而且可实现非破坏性多次读出。

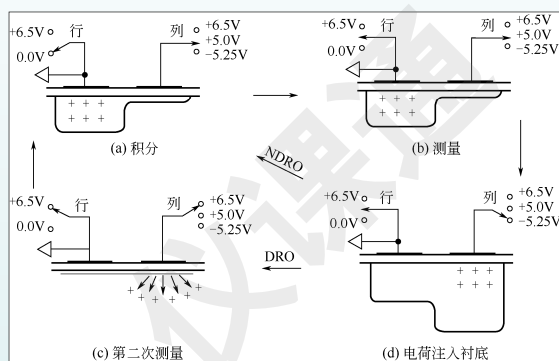


图4.45 CID 检测器读出过程

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

② CID 性能与特点

总的性能类似 CCD，但也存在一些差别：

- a. 量子效率不如 CCD。
- b. 暗电流 CCD 制冷达到所需温度时，一般为 0.001~0.03 个电子/（像素/s），而 CID 的暗电流为 0.008 个电子/（像素/s）。
- c. 动态范围 CID 无电荷移出弥散现象，分析动态范围宽。
- d. 整体结构较 CCD 复杂，为非破坏性读出，无溢出。

CID 属于专利产品，在应用上受到一定的限制。CCD 属开放产品，商品化程度高，市场上有不同规格的 CCD，而且价格便宜，因此 CCD 在光谱仪中应用比较广泛。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(3) CMOS (互补金属氧化物半导体检测器)

CMOS (complementary metal oxide semiconductor, 互补金属氧化物场效应管)作为图像传感器在进入 21 世纪以来，由于集成电路设计技术和工艺水平的提高，CMOS 图像传感器过去存在的缺点已得到克服，而且它固有的像元内放大、列并行结构，以及深亚微米 CMOS 处理等独有的优点，更是 CCD 器件所无法比拟的，而且与 CCD 技术相比，CMOS 技术集成度高、采用单电源和低电压供电、成本低和技术门槛低，以及低成本、单芯片、功耗低和设计简单等优点使 CMOS 图像传感器作为光谱仪器固体检测器的元件，再次成为应用研究的热点。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

① CMOS结构

CMOS 和 CCD 在光检测方面都是利用了硅的光电效应原理。不同点在于像素光生电荷的读出方式。CCD 是通过垂直和水平 CCD 转移输出电荷，而在 CMOS 图像传感器中，电压通过与 DRAM 存储器类似的行列解码读出。图4.46为不同类型的 CMOS 图像传感器结构。

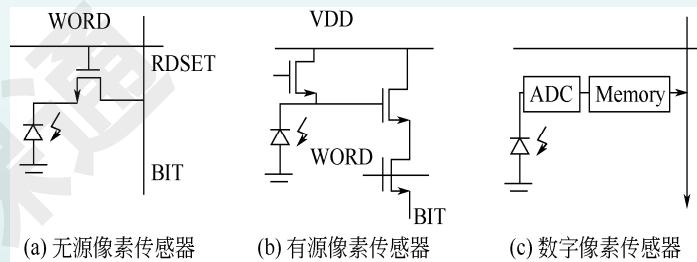


图4.46 CMOS 图像传感器像素结构

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

② CMOS优点

- a. 输出的数字信号可以直接进行处理。
- b. 电路的基本特性是静态功耗几乎为零，只有在电路接通时才有电能的消耗。
- c. 集成度高，可以将放大器、ADC 甚至影像数字信号处理电路集成在芯片上。
- d. 制造成本低、结构简单、成品率高，在价格上与 CCD 图像传感器相比具有优势。
- e. 图像传感芯片除了可见光，对红外光也非常敏感。在 890~980nm 范围内其灵敏度远高于 CCD 图像传感芯片的灵敏度，并且随波长增加而衰减的梯度也相对较慢。

近年来 CMOS 固体检测器已经出现在光谱分析的商品仪器上，利曼公司、斯派克公司的 ICP-OES 仪器，北分瑞利公司的电弧直读光谱仪器均采用了 CMOS 固体检测器，在读取速度和光信号接收转换处理电路上，比现在全谱仪器上流行的 CCD/CID 固体检测器要简便和有效。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

5. 计算机系统

正是由于电子计算机的应用，才使ICP仪器发挥了卓越的功能。实现了自动化操作和对分析过程的自我监控以及分析数据的自动处理。

主要完成程序控制、实时控制、数据处理三部分工作，还包括操作系统、谱线图形制作、工作曲线制作、背景定位与扣除、光谱干扰校正系数制作与储存、基体干扰校正系数制作与储存等各种软件，以及内标法、标准加入法、管理样或标准样的插入法和称样校正、金属氧化物的计算等各种类型数据处理。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

目录

CONTENTS

- 01** 电感耦合等离子体原子发射光谱概况
- 02** 电感耦合等离子体光源及发射光谱基础知识
- 03** 电感耦合等离子体发射光谱基本原理及干扰
- 04** 电感耦合等离子体发射光谱仪器结构
- 05** 电感耦合等离子体发射光谱仪器的主要类型
- 06** 电感耦合等离子体发射光谱仪器工作参数的设定
- 07** 电感耦合等离子体发射光谱仪器的使用与维护
- 08** 电感耦合等离子体发射光谱分析技术与应用
- 09** 电感耦合等离子体发射光谱法分析结果的数据处理

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

05

ICP-OES仪器主要类型

- 一、多通型凹面光栅光谱仪
- 二、平面光栅扫描式(顺序式)光谱仪
- 三、组合型 ICP 光栅光谱仪
- 四、中阶梯光栅双色散系统-固体检测器件光谱仪

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

电感耦合等离子体光谱仪的发展
(ICP-OES)

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

直读，但不能同时测量背景，不是全谱

多通道

平面光栅+光电倍增管

单道扫描

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

后全谱直读时代，就是智能全谱直读时代

一、多通型凹面光栅光谱仪 (Paschen-Rung 型)

早期商品化 ICP 发射光谱仪均由火花光源直读光谱仪改造完成，除将其火花光源更改为等离子光源外，测光系统稍加改变，分光系统基本采用凹面光栅作为色散器。它的原理见图 5.1。

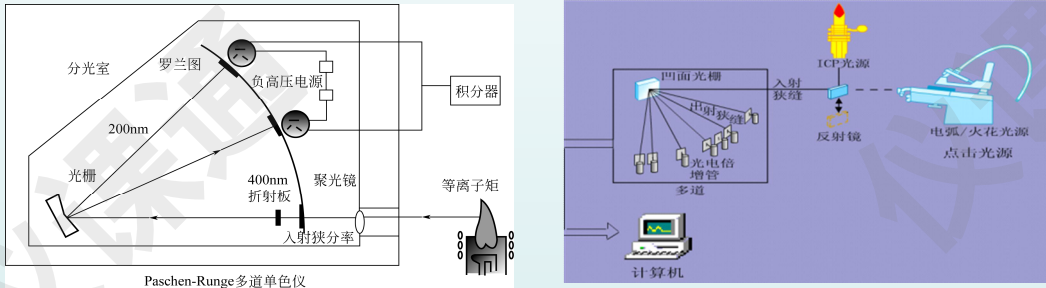


图5.1 多通道光谱仪

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

从 ICP 光源发射光经聚光镜照到入射狭缝上，狭缝装在光栅的“罗兰圆”(Rowland circle)上，起光谱仪光源作用。进入凹面光栅，经光栅衍射后的单色光按波长不同，分别照射到在“罗兰圆”安置的各个波长的出口狭缝上，出口狭缝后放置光电倍增管，使之测量强度。

这类 ICP 仪器可以在 130~190nm 波段内工作，可用 Cl 134.72nm 谱线测定氯、用 Br 163.34nm 谱线测定溴、用 I 161.76nm 谱线测定碘、用 S 180.70nm 谱线测定硫等。尤其 Cl、Br、I、Ga、Ge 等最灵敏线均在远紫外区，可选择其最灵敏线进行分析，使之降低检出限。同时可选用 120~180nm 光区的无干扰谱线，避免谱线干扰。可以测定 10^{-6} 级以下的痕量卤素。

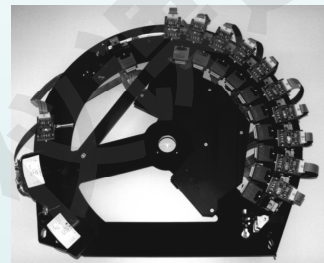


图5.2 多通道用 CCD 检测 ICP 光谱仪

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

二、平面光栅扫描式(顺序式)光谱仪(Czerny-Turner 型)

ICP 发射光谱仪常用的两种扫描型光谱仪，即光学系统 Ebert-Fastic 和 Czerny-Turner。而多数平面光栅扫描式光谱仪采用 Czerny-Turner 光学系统。Czerny-Turner 光学系统 ICP 光谱仪的原理见图5.3。光源经过聚焦物镜(1)照射到狭缝(2)上，狭缝成为光源的光点，而狭缝位置放置在准直凹面镜(3)焦点上，准直镜反射的光平行照射到平面光栅(4)上，经平面光栅的衍射作用，使之复合光经分光形成单色光，然后单色光经聚焦凹面镜(5)聚焦到出口狭缝(6)，通过出口狭缝，单色光直接照射到检测器(7)。检测器可以是光电倍增管或 CCD。如果用计算机改变旋转平面光栅(4)的平台的角度，即入射光的角度发生改变，因而出射光角度发生改变，这样在出口狭缝就能得到从短波长至长波长一个系列的光谱。

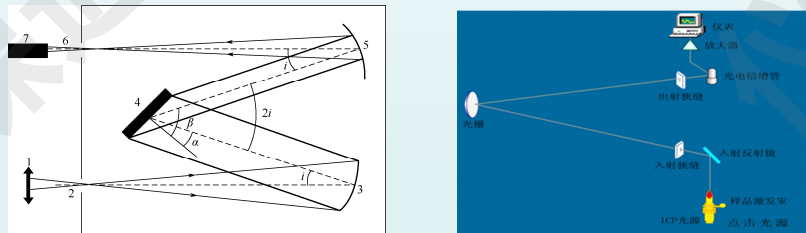


图5.3 Czerny-Turner 扫描单色仪示意图

1—聚焦物镜；2—入射狭缝；3—准直凹面镜；4—旋转平面光栅；5—聚焦凹面镜；6—出射狭缝；7—检测器
内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

对于性能优越的扫描型光谱仪既需要有高色散率、高分辨率，又需要能测量宽工作波长范围的问题。根据前面所讲平面光栅色散率与分辨率性能，提高色散率与分辨率有三个途径：

- ① 增大光栅的级次。这方法在平面扫描型光谱仪上不适应，因为平面光栅的结构决定它只能使用一、二级光谱，超过二级光谱其光强下降严重使之无法工作。
- ② 增长物镜的焦距。这样仪器体积增大，运输、安装调试不方便，也不适合采用。
- ③ 增加光栅的刻线数。这是目前普遍采用的方法。当今，平面光栅刻线数有：4960gr/mm、4320gr/mm、3600gr/mm 商品化的仪器。然而，增加平面光栅的刻线数，虽提高仪器的色散与分辨能力，但工作波长范围进一步缩小。

解决这对矛盾常用的方法是在光路设计中安置两块或多块不同光栅刻数的光栅。刻线数多的光栅，其工作波长范围为 160~458nm，用于紫外光和超紫外光波段区域的多数元素高色散率与高分辨率测定；另一块刻线少的光栅，其工作波长范围为 485~850nm，用于光谱干扰较少的可见区域元素，如 Li、Na、K 等的测定。这样即使仪器具有高色散、高分辨率，又可在宽工作波长范围下工作。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

为了达到寻找分光后的分析谱线，必须使光栅角度作相应的精确变化。为了提高光栅旋转台转动的精密度，常见的光栅旋转台转动方式有以下两种。

第一种方式为螺纹螺杆传动机构方式，见图5.4。第二种方式为蜗轮蜗杆驱动方式。图5.5和图5.6分别为驱动方式的原理及其实物图。

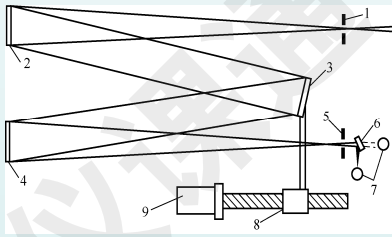


图5.4 螺纹螺杆传动扫描机构

1—入射狭缝；2—准直镜；3—光栅；4—聚光镜；5—出射狭缝；6—反射镜；7—光电倍增管；8—螺杆；9—同步电机

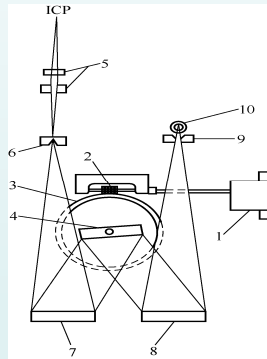


图5.5 蜗轮蜗杆光栅传动原理图

1—步进电机；2—蜗杆；3—蜗轮；4—光栅；5—聚光镜；6—入射狭缝；7—准直镜；8—聚光反射镜；9—同步电机；10—蜗轮蜗杆传动机构

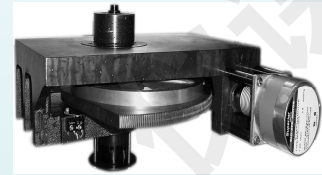


图5.6 蜗轮蜗杆驱动方式实物

扫描型 ICP 光谱仪特征如下：

- ① 可得到从短波至长波的线状连续光谱，为 ICP 光谱理论研究提供极为有利的条件。
- ② 可在全波段范围内得到较高分辨率。尤其是在波长 350~450nm 范围内其谱线强度高，分辨率仍然较高。这是稀土工业中，稀土金属与稀土氧化物中稀土元素及非稀土元素测定最佳的分析仪器。而其他 ICP 光谱仪器做这方面工作是很困难的。
- ③ 整个波段范围色散率、分辨率基本一致，适应于波长表的制作与分析波长的选用。同时，同一种元素各分析谱线都取在同级次光谱区，所以其强度具有可比性。而且目前出版的很多波长表及所附的光谱参数均可以应用。
- ④ 这种仪器的缺点：增大分辨能力，必须增大分光器的焦距，导致仪器体积大。而增多光栅刻线数，受到很多条件限制，无法执行。另外，分析速度不如中阶梯光栅固体检测器件光谱仪快。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

三、组合型 ICP 光栅光谱仪

组合型 ICP 光栅光谱仪种类繁多，有多通道型与单一扫描型的光谱仪组合型的光谱仪(称 N+1 型)。有多通道型与扫描型的光谱仪组合型的光谱仪 (N+M 型)，见图 5.7。这种光谱仪，采用一个 ICP 光源，一套进样系统，双边通过两台分光器进行分光检测。一边进入多通道光谱仪，达到快速、稳定检测。另一边进入扫描型光谱仪，达到分析灵活、抗光谱干扰能力强、准确测定目的。

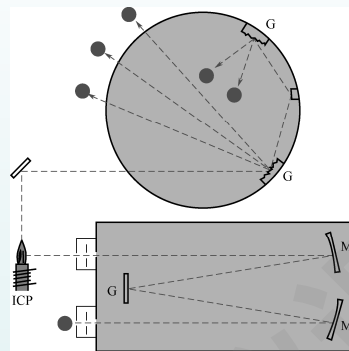


图 5.7 组合型 N+M 光谱仪

组合型光谱仪的特点是可满足一些特殊工业厂矿的需要，例如 N+M 组合光谱仪，它的多通道光谱仪适应钢铁试样的炉前固定元素的分析。而扫描型光谱仪可做新材质检测、工厂的环保检测等测定元素可变的研究工作。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

还有一种 S+S 组合 ICP 光谱仪，其分光器由两个独立色散系统组成，见图 5.8。第一分光器，焦距 1000mm，波长范围 160~372nm，大面积的光栅，刻划条数 4960gr/mm，分辨率为，0.0045nm/mm。真空型分光器是商品化仪器中分辨率很高的分光器。第二分光器，焦距 1000mm，两块光栅，刻线条数 4320gr/mm，分辨率为 0.0055nm/mm，波长范围 250~426nm。另一块光栅，刻线条数 1800gr/mm，分辨率为 0.013nm，波长范围 426~850nm。这两个分光器可互为内标分光器。测定时，两个分光器同时运行。每个分光器分别由单独的 CPU 控制扫描程序，进行测量信息取数。将得到的信息输送到另一台 CPU 进行处理。当需测定高纯的 Ni、W、Cr、V、Ti、Mo、Nb、Ta、Zr、Hf 及稀土金属这些发射光谱多谱线的杂质元素时，则需要分辨率极高扫描型与扫描型组合光谱仪，使其分析灵敏度达到所要求。如果分析元素过多，为加快分析速度，也可另配置一台小型的内标分光器。

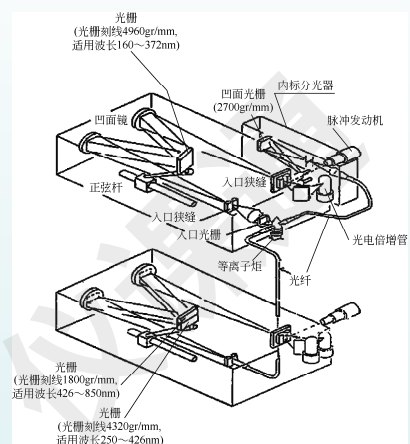


图 5.8 高分辨 S+S 扫描型光谱仪

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

四、中阶梯光栅双色散系统-固体检测器件光谱仪

中阶梯光栅-棱镜双色散系统与固体检测器组成的 ICP 光谱仪，即所谓全谱型光谱仪。以较高的衍射级次（30~150 级次）的光谱仪，增大衍射角的方式，提高仪器的分辨率。它的光栅刻线数少（通常是几十条刻线/mm），分光器焦距短，仪器结构紧凑，工作时分光器内无移动光学器件，稳定性好。仪器所具有的快速、准确、使用极为方便等一系列优点，进入 21 世纪以来已成为 ICP 光谱仪器的主流，得到广泛的应用。

固体检测器 CCD、CID 或 CMOS 与中阶梯光栅结合光谱仪的种类与生产厂家很多，其分光原理及检测器已在上节作过介绍，各厂家生产的仪器现有特性略有差别，性能也有差异，这里仅对特殊检测器分段式 SCD (CCD 的一种) 光谱仪与 CID 检测器的光谱仪作介绍。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

1. 分段式 SCD 检测器光谱仪

所谓分段式固体检测器 SCD 是 CCD 的一种变型。为减少 CCD 转移电荷所需的过程，将一块 $13\text{mm} \times 19\text{mm}$ 的 CCD 划分成 235 个子阵列，每个阵列含 20~80 像素，每段子阵列用来检测一条分析线或一个波段的光谱。在其四周设有屏蔽地线，以防止子阵列中过剩电荷溢出到相邻的子阵列中。每个子阵列都有单独的地址码，可按分析要求单独输出数据，改变了 CCD 读出时必须全部顺序读出的缺点。

从图 5.9 看出，采用 SCD 检测器光谱仪的特点是采用两套成像光学系统。一套检测紫外光区，另一套检测可见光区。ICP 光源发射的光，经过两个反射镜聚焦于入射狭缝，由准直镜把入射光反射成平行光照射到中阶梯光栅上，经衍射分光后，再经光栅交叉色散生成二维光谱，经紫外区照相物镜，照射到紫外区 SCD 检测器检测。检测波长范围是 165~403nm。从光栅中心透过的光经棱镜交叉色散成像到可见光检测器上，可检测波长范围为 404~782nm。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

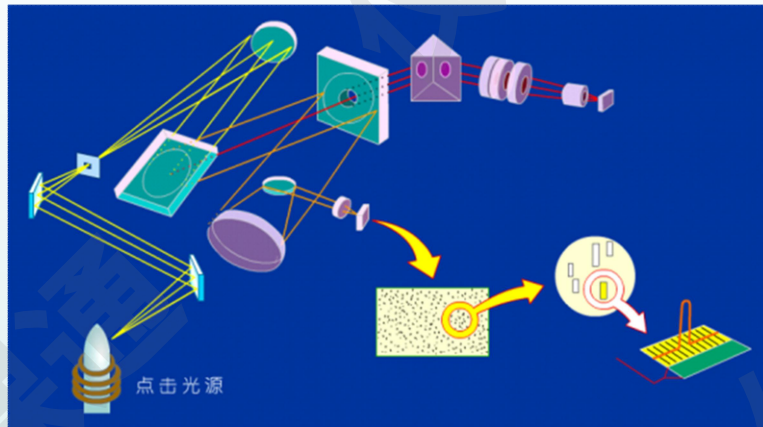


图5.9 SCD 光谱仪光路原理图

1—ICP光源；2, 3—曲面反光镜；4—狭缝；5—准直镜；6—中阶梯光栅；7—Schmidt光栅；8—紫外区照相物镜；9—紫外区CCD检测器；10—可见区棱镜；11—组合聚光镜；12—可见光区CCD检测器

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

2. 电荷注入CID 检测器光谱仪

采用CID 检测器的全谱型 ICP 光谱仪见图 5.10。电荷注入CID 检测器最大的特点是非破坏性的读出，它没有电荷移出和图像模糊现象。而且它的器件无法使用背照射技术，它是在器件表面涂覆荧光剂将紫外光转化成可见光接收，在真空紫外光区($<190\text{nm}$)仍有良好的接收能力。ICP光源发射出光，经物镜、光栅照射到入口狭缝，狭缝在准直镜的焦点上，准直镜反射的平行光，经氟化钙材料制作的棱镜作为预色散元件，照射到中阶梯光栅使之分光。单色光经曲面镜聚焦，经反射镜到 CID 检测器检测。

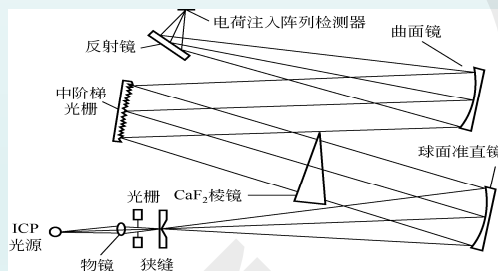


图5.10 采用CID 检测器的全谱型 ICP 光谱仪

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

3. CMOS检测器光谱仪

利曼公司Prodigy7（图5.11）采用CMOS固态检测器，28mm*28mm，有效像素点1840*1840，约338万像素；读取速度是传统的CCD检测器速度的10倍，线性范围普遍提高10倍以上；分析时间缩短，一个分析方法可以实现全谱谱线同时读出；检测器信号控制不再使用速度较慢的寻址以太网通信，而是使用速度更快的直接通信USB接口；同时优化了硬件设施，实现快速启动及即开即用。



图5.11 采用CMOSD检测器的全谱型ICP光谱仪

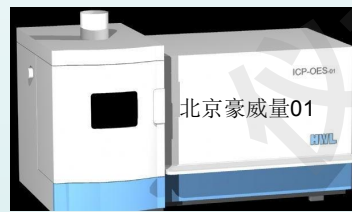
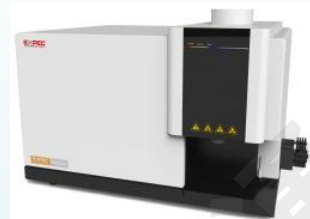
内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4. 目前市场主流的商品仪器

(1) 典型 ICP-OES 商品仪器（全谱型）。



内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究



内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(2) 顺时型 ICP-OES 商品仪器型号

厂商及仪器型号	光学系统	检测方式	技术特点
HORABA JY JY Activa Ultima Expert	平面光栅 Czerny-Turner 装置, 背靠背双面 4343/2400 刻线/mm 离子刻蚀全息闪耀光栅; 焦距 0.64m; 波长范围 160~800nm, 光学分辨率 0.0035 nm	背照式 CCD 检测器/HDD 高动态检测器, IMAGE 全谱定性半定量系统, Ultima Expert 高性能仪器, 深紫装置可使波长范围为 120~800nm	高速扫描全谱采集功能, 全自动谱线选择及光谱干扰判断软件。固态 RF 发生器频率40.68 MHz; 充气光室
岛津(Shimadzu) ICPS-8100	平面光栅 Czerny-Turner 装置, 刻线 2400~4960 条/mm; 焦距 1m, 最高分辨率 0.0045nm。波长范围 160~850nm	PMT 检测器, 双光室双光电倍增管检测器, 带内标通道, 高分辨率扫描型仪器	不同光室不同分辨率, 适应不同波段测量, 高频发生器 27.12 MHz, 功率 1.8kW(MAX)
GBC 公司 Intgera/Quantuma	双道扫描 Czerny-Turner 装置, 平面光栅刻线 3600 条/mm; 焦距 0.75m, 波长范围 160~800nm; 分辨率最高为 0.004nm	PMT 检测器, 直接在峰测量。双 PMT, 双光路, 双单色器可选。Ar 线进行全波长校准, 光室空气/真空可选	低流速(冷却气 10 L/min), 低功率, 可拆卸石英炬管, 自激式高频发生器 40.68 MHz
科创海光WLY100-2	单道扫描 Czerny-Turner 装置, 平面光栅 3600 条/mm; 1m 焦距, 分辨率≤0.009nm	PMT 检测器, 高灵敏、宽波长范围光电倍增管	立式分光室结构, 固体高频发生器, 频率 40.68 MHz
江苏天瑞ICP 2060T	单道扫描 Czerny-Turner 装置, 平面光栅 3600 条/mm; 1m 焦距, 分辨率≤0.008nm	PMT 检测器, PMT 负高压 200~1000V 稳定性<0.05%; 光室恒温 32℃±1℃	电感反馈自激式 RF 频率40MHz
钢研纳克Plasma-1000	单道扫描 Czerny-Turner 装置, 平面光栅, 刻线 3600 条/mm; 1m 焦距, 分辨率≤0.008nm	PMT 检测器, 高灵敏、宽波长范围光电倍增管, 负高压在 0~1000V 范围内独立可调	自动峰位校正; RF 发生器频率40.68 MHz, 功率0.75~1.5kW.
北京翰时DGS-III	单道扫描 Czerny-Turner 装置, 平面光栅, 刻线 3600 条/mm; 1m 焦距, 分辨率≤0.008nm	PMT 检测器, 高灵敏、宽波长范围光电倍增管	电感反馈式自激振荡器频率40MHz
无锡金义博TY 9900	单道扫描 Czerny-Turner 装置, 平面光栅, 刻线 3600 条/mm; 1m 焦距, 分辨率≤0.008nm	PMT 检测器, 高灵敏、宽波长范围光电倍增管	电感反馈自激式 RF 发生器 40.68 MHz, 功率 0.8~1.2kW

还有:

万联达信科WLP-5000; 美析ICP 6800S; 东西分析ICP-7700; 博晖AES-300; 中和通则ICP-900; 华科易通HK-2000; 华科天成PRIDE100型及HK-9600型等。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

目录

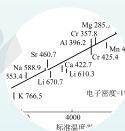
CONTENTS

- 01 电感耦合等离子体原子发射光谱概况
- 02 电感耦合等离子体光源及发射光谱基础知识
- 03 电感耦合等离子体发射光谱基本原理及干扰
- 04 电感耦合等离子体发射光谱仪器结构
- 05 电感耦合等离子体发射光谱仪器的主要类型
- 06 电感耦合等离子体发射光谱仪器工作参数的设定
- 07 电感耦合等离子体发射光谱仪器的使用与维护
- 08 电感耦合等离子体发射光谱分析技术与应用
- 09 电感耦合等离子体发射光谱法分析结果的数据处理

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

06

ICP-OES仪器工作参数的设定



一、 ICP-OES仪器工作参数的设定原则

二、 ICP-OES测定条件的优化及常用工作参数

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

一、ICP-OES仪器工作参数的设定原则

ICP 仪器的工作参数要适合于多元素同时测定的条件。对于一台已经选定的商品 ICP 光谱仪，用户可调节控制的实验参数有：高频发生器的功率、工作气体(冷却气、辅气、载气)的流速、进样速率和观测高度。其中，**功率、载气流速和观测高度**三者是影响分析线信号的关键因素。这种影响一方面与谱线性质有关，另一方面三种因素的影响又是互相关联的。在分析单一元素时，通常优化工作条件以获得最佳信背比。在多元素同时分析时，则采用折中条件。不过，对信背比的优化或折中(实际上也是对检出限的优化或折中)在某些分析工作中并不是主要矛盾。因此，条件的折中应适合分析任务的要求。在获得最大信背比和检测能力的优化条件下，电离干扰较严重。相反，采取降低电离干扰的工作条件时，检测能力却变差。这也需要按分析任务的要求加以折中或协调。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

1. 分析谱线的特性

按照受 ICP 工作参数影响的行为不同，Boumans 把光谱线分为软线和硬线两类：标准温度在9000K 以下的谱线属软线，9000K 以上的属硬线。软线主要是那些电离电位较低和中等 ($\leq 8\text{eV}$) 的元素的原子线，以及二次电离电位较低的元素的一次离子线，其他的原子线和离子线则是硬线。

中心通道中谱线强度的极大值位置，软线出现在较低观测高度，而硬线则在较高处(图6.1)。软线的强度极大值随发生器功率增大而移向低观测高度，在不同观测区域会观测到功率对强度的不同影响。硬线的强度极大值位置不受发生器功率影响，但强度随功率增大而迅速增大。

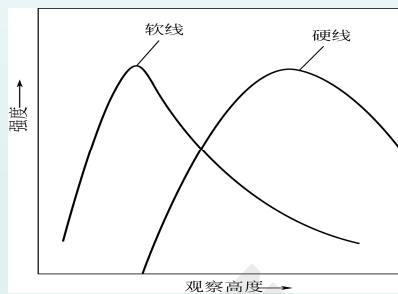


图6.1 软线和硬线发射强度与观察高度

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

2. 工作气体流速

(1) **冷却气** 对于给定的 ICP 体系，冷却气流速有个**最低限**，低于这个限度会导致外管过热而烧毁，或使炬焰熄灭。从经济角度考虑，采用比等离子体稳定工作所需最低限稍大的冷却气气流。用更大的冷却气流速对分析性能影响不大。**分析有机溶剂样品时，需优化冷却气流速，同时采用较大的功率。**

(2) **辅助气** 对于只含无机物的水溶液样品，辅助气一般省略不用。但分析有机物时，辅助气用于防止炬管的碳沉积物是必不可少的。

(3) **载气** 它不仅是 ICP 很关键的参数之一，影响中心通道内各种参数和分布，影响试样在通道内滞留时间，而且还是雾化器的重要参数。超声雾化时，一定程度上载气会影响带入炬焰中的气溶胶的量，气动雾化时则更是如此。因此，谱线强度随载气流速的变化反映气溶胶流速和等离子体特性两方面因素。由于对 ICP 优化的载气条件下，雾化器接近于它的饱和水平，因此载气的优化条件最终取决于等离子体而不是雾化器。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

载气增大时，谱线强度峰位置移向高观测高度，但峰值降低(图6.2)。

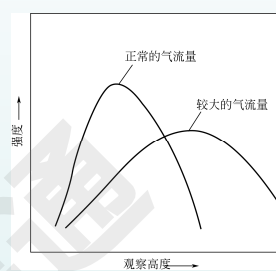


图6.2 载气流量对谱线强度的影响

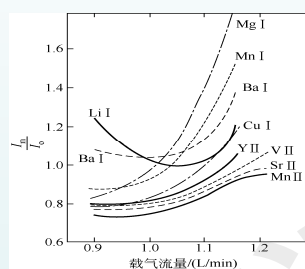


图6.3 基体效应与载气流量的关系

增大载气对提高信背比、改善检测能力似乎是有利的，尤其是对软线。但是，载气增大时，基体影响趋于严重，对于软线的影响也更为严重，如图6.3所示。因此，**应在检测能力和干扰两者之间作折中。**

在氢化法进样情况下，观测到谱线净信号和信背比随载气增大而单调降低，背景的影响不明显。这与分析元素在通道观测区的滞留时间因载气增大而减小及被载气稀释有关。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

3. 观测高度

观测高度是观测位置距负载线圈上缘的距离，以 mm 为单位。实际上，光谱仪观察窗本身有一定高度，如 5mm 左右，这时观测高度是观测窗中点与线圈上缘之间的距离。光源中温度、电子密度、氩的各种粒子密度等参数在中心通道内有不同的轴向分布，分析元素粒子受到加热，经历蒸发、原子化、激发、辐射等过程，这些过程随元素和谱线而不同，表现为各种元素和谱线的强度与观测高度有关。

图6.4是 Baumans 给出的一些代表性元素和谱线的最合适的观测高度。

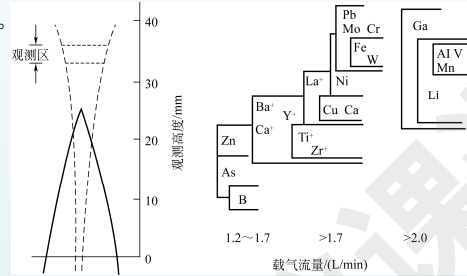


图6.4 若干元素最佳观测高度分布与载气流量关系

随着通道位置的升高，样品受热时间增加。沸点高的物质蒸发和原子化趋于完全，因此，W、Mo 之类元素的谱线强度极大出现在较高观测高度。另一方面，高度升高到逐渐脱离环形热区，这时温度逐渐降低，Li、Na、K 等碱金属的原子线在此位置出现强度极大。Zn、Cd、P 之类元素易于原子化，但激发电位较高，在低观测区原子化已充分，并且有较高温度利于激发，所以它们的谱线强度极大出现在较低的位置。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

软线的最佳观测高度受功率的影响，增大功率时观测高度移向较低位置。硬线则受功率的影响不明显。Blades 和 Horlick 的试验观察表明：谱线强度峰的观测高度与它的标准温度大体呈直线关系，见图6.5。

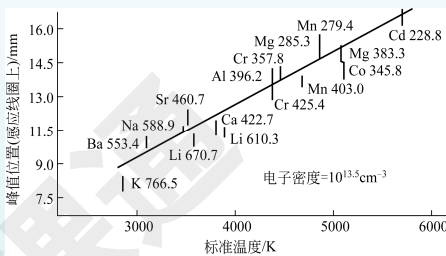


图6.5 谱线的峰值与标准温度的关系

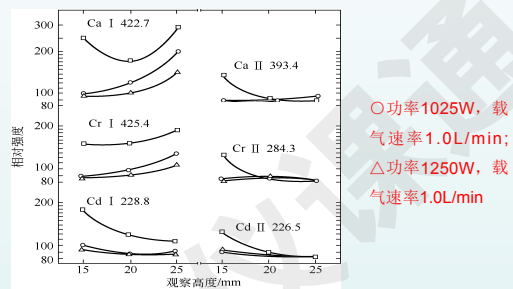


图6.6 Na(6.9mg/mL)对不同谱线的基体干扰

图6.6是钠盐在不同观测高度对谱线信号的基体影响。在仪器的最佳载气流量 1.0L/min 条件下，NaCl 对硬线的影响受到抑制，随高度改变很小。但对软线 Ca I、Cr I 的影响随观测区上移，谱线强度由抑制变为增强。在它们的仪器中干扰影响最小的观测高度在 20mm 处，在此位置同时有很好的检出限。因此，在小功率下，可通过正确选择观测高度取得较轻的基体干扰效应。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4. 高频发生器功率

在常用范围内，增大高频功率提高 ICP 温度，使谱线增强，但同时背景也增大更快。因此，通常信背比随功率增大而下降。谱线越硬，强度受功率的影响越显著。

在常规分析条件下功率变化对各种分析线强度的变化影响很大，试验表明谱线强度受功率影响的程度与原子线激发电位(EP)或与离子线的激发电位加电离电位(EP+IP)有关，硬线受功率波动的影响更大。有的谱线波长表中有标明它的激发电位或激发电位加电离电位数值。

实验上取低功率有利于获得大的信背比和检出能力，但基体影响较重。采用大的功率则可减轻基体影响，但信背比和检出限受损。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

二、ICP-OES测定条件的优化及常用工作参数

1. 测定条件的优化

(1) 若同时需要高的检出能力和低的干扰水平，则功率、载气流量、观测高度三者可采用的数值范围很小。偏离最佳工作条件时，功率较高则检出限变差，载气较大和观测高度较高则干扰偏重，观测高度较低则检出限变差、干扰水平提高，载气过小还限制了气溶胶的产生。

(2) 最佳工作参数随仪器而稍有不同。当更换炬管、雾化器等组件时，需要重新调整设置的参数。

(3) 通过对一条硬线(如 Mn II 257.6nm) 信背比变化的观察和若干条软线、硬线(如 Li I 670.7nm, Ba I 553.5nm, Zn I 213.9nm, Mn II 257.6nm)的 KCl 基体干扰的观察，就能迅速找到优化条件。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

优化的具体步骤是：

- ① 功率 选择射频发生器能稳定工作的最小功率，通常这样一个功率水平约为 1kW。
- ② 载气流量 在固定功率条件下，取光谱观测窗约 5mm 高，观测窗中心位于负载线圈上 15mm。改变载气气流，观测 Mn II 257.6nm 的信背比，取信背比最大时的载气流量并固定之。
- ③ 观测高度 观测 10mg/mL KCl 基体对上述软线和硬线的净信号的影响。所观测的范围为负载线圈上 15mm±2~3mm。根据观测结果确定新的观测高度，使基体影响估计不超过±15%的水平。
- ④ 核对经过上述观测高度调整后，载气流速是否要稍微调整，取最终确定的流速。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

2. 常用工作参数

实际采用的工作条件主要取决于炬管，大的炬管需要大流量的工作气体，因而需要大的功率。然而，多数商品提供 Fassel 型的小型炬管。许多研究表明，不同型号的 ICP 光谱仪所优化的工作参数很接近。

表 6-1 是用雾化方法分析水溶液样品时的常用工作参数。表 6-2 是 ICP 分析三种类型样品溶液时的典型折中工作条件。

表6-1 ICP-OES 常用工作参数

炬管	Fassel 型
载气流量	0.6~1.0L/min
辅气流量	0~0.5 L/min
冷却气流量	12~18 L/min
正向功率	1.1~1.3 kW
观测高度	14~18 mm
雾化速率	0.5~2.0 mL/min

表6-2 ICP-OES 的典型折中工作条件

工作参数	无机物水溶液	无机-有机物水溶液	有机溶剂
功率/kW	1.1	1.1	1.7
冷却气/(L/min)	14	14	18
辅气/(L/min)	0.2	0.7	0.9
载气/(L/min)	1	0.9	0.8
观测高度/mm	15	15	15
雾化速率/(mL/min)	1.4	1.4	0.8~1.4

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

目录

CONTENTS

- 01 电感耦合等离子体原子发射光谱概况
- 02 电感耦合等离子体光源及发射光谱基础知识
- 03 电感耦合等离子体发射光谱基本原理及干扰
- 04 电感耦合等离子体发射光谱仪器结构
- 05 电感耦合等离子体发射光谱仪器的主要类型
- 06 电感耦合等离子体发射光谱仪器工作参数的设定
- 07 电感耦合等离子体发射光谱仪器的使用与维护
- 08 电感耦合等离子体发射光谱分析技术与应用
- 09 电感耦合等离子体发射光谱法分析结果的数据处理

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

07

ICP-OES分析方法标准与应用

一、 ICP-OES分析的日常操作及注意事项

二 ICP-OES光谱仪的安装条件和维护

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

一、 ICP-OES分析的日常操作及注意事项

使用 ICP-OES 仪器进行分析，其日常分析操作步骤主要有：

1. 开机预热；
2. 设定仪器参数和分析方案；
3. 编辑分析方法操作软件程序；
4. 点火操作；
5. 谱线校准；
6. 建立标准曲线；
7. 分析样品；
8. 熄火并返回待机状态；
9. 完全关机。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

1. 仪器预热

在仪器开始使用或断电后重新开机运行时，通电预热至少 2h。使用短波段（200nm 以下）时需真空系统下或充惰性气体下。充气要充分，达到一定的真空度。

在点火之前，必须检查各路气体流量是否符合要求，水冷和排风系统是否正常，现在大多数仪器均有自动显示或报警，没满足要求的，均应检查改正，否则将影响后面的操作，无法自动点火。

2. 进样系统安装准备

(1) 进样系统的选择：依据要分析的元素、基体和溶样酸的特性，选择相应的雾化器、雾室。

样品中含氢氟酸的必须用耐氢氟酸雾化器、耐氢氟酸雾室和陶瓷中心管；盐分高于 10mg/mL 应采用高盐雾化器；用于油品分析时应采用专用进样系统。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(2) 中心管道的选择：不同类型的商品仪器，可能配备不同形式的炬管。为了改变到达离子区样品的特性，要求等离子炬管中使用不同的中心管。

对于可拆卸式炬管，应根据分析对象不同选用不同类型的中心管。如：分析水相时选用 1.5mm 石英管；分析有机相时选用 1.0mm 石英管；分析高盐溶液时选用 2.0mm 石英管；分析含 HF 酸溶液时选用氧化铝陶瓷制品。

(3) 雾室的选择

- ① 水溶液雾室：金属材料产品分析选用标准配置的旋流雾室即可，记忆效应小，但比回形雾室稳定性差，蒸气压较高的样品选择能制冷恒温雾室。
- ② 有机溶液雾室：低密度有机样品喷雾腔里有挡板管，这将减小样品的气化密度；要用有机中心管。

高挥发性有机样的分析要求控制喷雾腔的温度，这要求在喷雾腔上套上能维持其温度为 4℃ 的循环流体装置，应选用专用冷凝器。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(4) 蠕动泵管的选择

- ① 聚乙烯管 (Tygon)：适用于水溶性样品、强酸类、强极性溶剂，例如甲醇、乙醇等有机溶剂。
- ② 维托橡胶管 (Viton)：适用于低极性溶剂类，例如烷烃、芳香烃、卤代烃像汽油、煤油、甲苯、二甲苯、氯仿和四氯化碳等。

(5) 雾化器的选择

标准雾化器的应用范围较宽，含有较多的溶解性固体的分析溶液可能导致标准雾化器的阻塞，清洁雾化器相当困难，应格外小心。为防止雾化器的阻塞，可加装含氩湿润器附件；或可选用高盐雾化器、V 形槽雾化器。高密度有机样、高盐溶液应采用 V 形槽雾化器。

(6) 耐氢氟酸进样系统

包括雾化器及雾室、炬管中心管，均需更换为耐 HF 腐蚀的部件。必须更换的部件：瓷质中心管；耐氢氟酸雾化器；配有喷雾腔适配器的耐氢氟酸喷雾室。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

3. 进样系统的组装

(1) 等离子体炬管装配

等离子体炬管不同仪器使用不同类型，其装配可按仪器使用说明书安装步骤进行。

(2) 安装雾化进样系统 炬管、雾室、雾化器、气管、毛细管的连接。

样品介入系统安装后，务必用适当溶液检测各连接点气体是否泄漏。

(3) 蠕动泵管安装

每次实验前应检查泵管是否完好，如有磨损应立即更换。



4. 仪器条件的优化

(1) **氩气压力/流量设置** 雾化气流量直接关系到仪器的灵敏度和稳定性，一般随着雾化气流量的增加，灵敏度迅速增大，随后变化趋小，甚至灵敏度略有下降（图 7.1）。

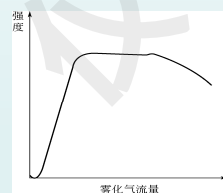


图 7.1 辅助气流量对信号强度的影响

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(2) **进样量设置** 进样速度应完全由蠕动泵控制，泵管夹持松紧程度、弹性、泵速、泵速均匀程度、泵头直径、滚柱直径、滚柱数量等与进样的稳定性直接相关。通常 ICP 分析的进样量应控制在 0.5~1.5mL/min，过大的进样量将使等离子体火焰不稳定，甚至出现熄火。一般多采用 1.0mL/min。

(3) **功率调整** 加载到 ICP 上的功率是维持 ICP 稳定的能量，它通过负载线圈耦合到 ICP 上。功率影响等离子体的温度和温度场分布，随功率提高，开始时灵敏度增加，同时背景增加，继续增大功率，信背比改善不明显甚至变差。对于易激发的元素应选择低功率，如 Na、K；难激发元素选择高功率。通常选择折中功率，兼顾难易激发元素。

(4) **建立分析方法** 首先选择要分析元素的谱线，由于 ICP-OES 谱线丰富，测定时需选择相应的谱线进行定性定量分析。谱线选择要考虑到分析元素的含量、分析谱线的灵敏度、谱线干扰、背景、级次、投射到固体检测器上的位置等因素。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

① 建立分析方法时选取谱线与级次的原则

(a) 对于微量元素的分析，要采用灵敏线，对于高含量元素的分析，要采用弱线。谱线信号有足够强度是准确定量分析的前提，信号太强 CID/CCD 光电转换负荷大，线性变差，影响定量的准确性。

(b) 应优先选择无干扰谱线，其次选择干扰小的谱线。由于采用二元色散系统，可以同时接收大量谱线信息，元素可供选择的谱线较一维色散系统多得多，因而通常情况可以选择到无干扰且强度较高的谱线作为分析线。在分析基体复杂的样品时有时难以选择到无干扰的谱线，可以退而求其次，选择干扰较小的谱线，通过干扰校正、背景校正等办法解析干扰而进行分析。

(c) 对于行或列小于 10 或大于 530 的任意谱线不能用作分析线。

(d) 相同的谱线具有不同的级次，不同的级次其强度亦不同，利用谱线的列信息，选取落在靠近检测器中心位置的谱线与级次（有的固体检测器 256 列是检测器的中心）。对于强度接近的同一谱线的两个级次，有时取两者的平均值，用这种方法可提高结果的精密度。

(e) 谱线选择或添加后，采用汞灯、氩线、氮线、含长波中波短波元素的混合溶液等对仪器进行粗校准，然后用元素对谱线进行精细校准，使得实际谱线波长与理论值对应、级数对应。波长位置是否准确影响分析的精度、正确度，是分析前必须进行的工作。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

② 选择或添加谱线

根据上述的原则选择分析谱线，添加所需谱线到方法文件中。具体操作步骤见仪器说明书。仪器所带的谱库通过运行软件可以很清晰地进行。

添加所需的元素谱线（和级次），删除无用的谱线（如果是利用原有的方法文件）。

具体操作可在分析模块的对话框中按提示进行。确认所需的谱线（和级次）会在软件的元素周期表中列出。

添加所需的元素谱线（和级次）的对话框中含有元素的谱线以及每条谱线的详细资料，包括谱线与级次、所属波长范围、谱线在固体检测器中的坐标位置、谱峰状态（是否经过校准）、谱线状态（I 代表原子谱线、II 代表离子谱线）、相对强度、用于分析的谱线和为新方法自动选择的谱线。通过点击“加入...”或“删除...”按钮，来添加或从该表中删除选定的谱线。显示“分析可用”表示用于定量分析的谱线，只有此处被选择的谱线，才能出现在元素周期表中，用于定量分析。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

③ 添加谱线库中不存在的谱线

在某些情况下，需要将一条谱线库中不存在的谱线添加于其中。在仪器操作软件上称此为创建谱线。其过程如下：

(a) 找到波长表的可靠设定值以确保所选择的谱线有正确的波长。

(b) 在软件相应的对话框中，点击“添加谱线”。

(c) 打开加入谱线的对话框，点击“建立”输入波长，点击“确认”。选用此谱线后，按前面方法进行校准即可。

(5) 设置背景校正 对于 ICP 光谱仪来说，常常采用基体匹配以消除干扰。但在很多情况下，由于样品之间的成分不同、样品与标准之间的成分难以完全匹配、连续光谱以及谱线拖尾的出现导致背景干扰，因此要得到正确的分析结果，还须进行背景校正。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

5. 谱线定位或峰位校正

对于同时型仪器分析谱线位置已经预先设置好，或仪器装备有自动定位功能，如采用汞灯或采用 C、N 和 Ar 线进行自动定位，执行波长校准程序，可确保较长时间的波长稳定性。但在分析前仍需用相应元素的标准溶液喷测，检查分析线的峰位是否保持不变，并作精确的定位，方可保证测定的准确性。

对于顺序型的扫描型仪器每次开机进行测定时，都要进行谱线定位或峰位校正。在分析样品前，对仪器波长进行初始化，以零级光的机械位置为起点，进行谱图扫描，以准确设定谱峰的位置。扫描型仪器定完峰位后，可在扫描谱图上设定扣背景点，及使用峰值检测功能实现仪器检测条件的优化。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

6. 标准曲线绘制

仪器参数和运行软件设定完毕即可点燃等离子炬焰，预热 15min 以上。开始喷测空白溶液，仪器显示平稳后，在所建立的分析方法文件下，先由低至高喷测各标准系列溶液，记录各分析线的强度值，查看每条分析线的回归曲线线性情况及每条分析线的峰位及扣背景位置是否正确，必要时进行适当调整。当工作曲线线性相关系数在 0.999 以上，即可认为符合分析测定要求。确定所得到标准曲线的线性回归方程，即可进行样品的分析测定。

每次喷测完标准系列溶液后，必须逐一查看对每个元素、每条分析谱线的峰位和扣背景位置设定，特别是扣背景的位置，如不是设在背景平坦处，而是设在有小波峰或斜坡处，则扣背景出现错误效果，影响曲线线性和测定结果。只有当谱线的峰位正确，所扣背景合理有效，所绘制的标准曲线才是可靠的。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

7. 样品分析

在相同的条件下逐个喷测样品溶液，记录下测定结果。

同样，在样品喷测后仍需逐一查看每个元素、每条分析谱线的峰位和扣背景位置是否合适，特别是扣背景的位置，对于未能进行基体匹配或未能完全匹配试样，或含有未知成分试样，可能出现差别。应该在测定时打开其谱线图查看分析线的波形、峰位及背景情况，确定峰位与扣背景设置与标准溶液测定时是否一致。如不一致，以待测样品为准，调整方法文件中的设置，重新回归标准曲线，再重新测定或重新计算样品的测定结果。

为了控制分析质量，需要在测定过程加测含量相近的标准样品溶液或控制样品溶液，以检查测定质量是否符合要求。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

8. 质量控制

在用 ICP-OES 分析中, 为保证检测结果的准确性, 必须对涉及各个环节进行质量控制, 诸如样品分解、标样或控样监测、空白控制、校准曲线溶液配制、仪器状态保证、基体匹配、内标校正、干扰校正、背景校正、测量精度、仪器漂移等环节。

- (1) 精度控制: 短期精度保证是准确分析的前提。
- (2) 仪器漂移控制: 仪器的漂移常采用长期稳定性指标来衡量, 其表象为周期性变化或单向变化。
- (3) 质量控制(QC)及极限检查(LC): 仪器软件中往往通过质量控制(QC)及极限检查(LC)对仪器的状态进行监控。QC 是用来监测仪器性能的, 而 LC 被用来检查样品是否符合规格要求。
- (4) 内标校正: 内标校正可以校正仪器的波动、基体效应。使用内标能补偿一些光谱漂移带来的干扰, 因此能改善长期精密度。
- (5) 标样/控样监测: 对于实验者而言, 最好的结果检验办法是在测量过程中测量标样或控样, 看测试结果与推荐值是否一致, 质量管理者对实验者进行检测质量评价也常采用该法, 只是将标样或控样作为盲样。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

9. 关机

测定完毕, 先熄灭等离子炬, 用蒸馏水喷几分钟冲洗雾化系统后, 再关雾化气。待高频发生器充分冷却(约 5~15min)后, 关掉预热电源。

关掉风机、循环水系统电源, 关掉气体总阀门。

使计算机退出仪器软件运行系统, 关计算机主机箱电源, 再关显示器、打印机电源。关掉仪器及总电源。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

二、ICP-OES光谱仪的安装条件和维护

ICP-OES仪器属于精密仪器，其安装使用要达到一定的要求，比如仪器要有良好的使用环境，仪器的供电线路要符合仪器安装的要求，同时，仪器要注意防尘。在仪器的使用过程中要注意仪器的维护和保养，如对进样系统及炬管的维护，对气体控制系统的维护保养等。并且在仪器使用过程中尽量减少开停机的次数。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

1、仪器要有良好的使用环境

等离子体光谱与其它大型精密仪器一样，需要在一定的环境下运行，失去这些条件，不仅仪器的使用效果不好，而且改变仪器的检测性能，甚至造成损坏，缩短寿命。根据光学仪器的特点，使用环境要注意：

(1) 环境温度：根据光学仪器的特点，ICP-OES对环境温度有一定要求。如果温度变化太大，光学元件受温度变化的影响就会产生谱线漂移，造成测定数据不稳定，一般室温要求维持在20~25摄氏度间的一个固定温度，温度变化应小于±1摄氏度。

(2) 环境湿度：光栅容易受潮损坏或性能降低。电子系统，尤其是印刷电路板及高压电源上的元件容易受潮烧坏。湿度对高频发生器的影响也十分重要，湿度过大，轻则等离子体不容易点燃，重则高压电源及高压电路放电击毁元件。一般室内湿度应小于百分之70，最好控制在百分之45~60之间，应有空气净化装置。

很多仪器的故障是由于环境条件差造成的。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

2、仪器的供电线路要符合仪器安装的要求

为了保证ICP-OES仪器的安全运行，供电线路必须要有足够大的容量，否则仪器运行时线路的电压降过大，影响仪器寿命。

作为一台精密测量仪器，它还需要有相对稳定的电源，供电电压的变化一般不超过 $\pm 5\%$ ，如超过这个范围，需要使用自动调压器或磁饱和稳压器，不能使用电子稳压器，由于电子稳压器在电压高时产生削波，造成电脉冲，影响电子计算机、微处理器及相敏放大器的工作，引起误动作。连续正弦波电源才能保证这些电子电路的正常工作，仪器供电线路最好单独从供电变压器的配电盘上得到，尽量不与大电机，大的通风机，空调机，马弗炉等大的用电设备共用一条供电线路，以免在这些用电设备起动时，供电线路的电压大幅度的波动，造成仪器工作不稳定。

电流大于30安培的仪器要单独接地。一般光谱仪地线电阻要小于5欧姆，计算机地线电阻要小于0.25欧姆（ASTM）标准，以防相互干扰。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

3、防尘

- ◆ 国内一般实验室都不具备防尘、过滤尘埃的设施，当实验室内需要采用排风机，排除仪器的热量及工作时产生的有毒气体时，实验室与外部就形成压力差，实验室产生负压，室外含有大量灰尘的空气从门窗的缝隙中流入室内，大量积聚在仪器的各个部位上，容易造成高压元件或接头打火，电路板及接线、插座等短路、漏电等各种各样的故障，因此，需要经常进行除尘。
- ◆ 特别是计算机、电子控制电路、高频发生器、显示器、打印机、磁盘驱动器等，定期拆卸或打开，用小毛刷清扫，并同时使用吸尘器将各个部分的积尘吸除。
- ◆ 对光电倍增管负高压电源线、及计算机显示器的高压线及接头，还要用纱布沾上少许无水酒精小心的抹除积炭和灰尘。磁盘驱动器及打印机清出灰尘之后，要在机械活动部件滴加少许仪表油。打印机的打印头还要拆下，用软毛刷刷扫，并用绒布抹净，防止针孔被纸屑堵塞，然后按照说明书调整一定的打印压力。
- ◆ 对于仪器除尘，一般由电子，仪修或计算机的专业人员帮助，仪器使用或管理人员如不懂电子知识，不了解仪器结构，不要轻易去动，以免发生意外，除尘应事先停机并关掉供电电源下进行。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4、对气体控制系统的维护保养

ICP的气体控制系统是否稳定正常地运行，直接影响到仪器测定数据的好坏，如果气路中有水珠、机械杂物杂屑等都会造成气流不稳定，因此，对气体控制系统要经常进行检查和维护。

首先要做气体试验，打开气体控制系统的电源开关，使电磁阀处于工作状态，然后开启气瓶及减压阀，使气体压力指示在额定值上，然后关闭气瓶，观察减压阀上的压力表指针，应在几个小时内没有下降或下降很少，否则气路中有漏气现象，需要检查和排除。

第二，由于氩气中常夹杂有水分和其它杂质，管道和接头中也会有一些机械碎屑脱落，造成气路不畅通。

因此，需要定期进行清理，拔下某些区段管道，然后打开气瓶，短促地放一段时间的气体，将管道中的水珠，尘粒等吹出。在安装气体管道，特别是将载气管路接在雾化器上时，要注意不要让管子弯曲太厉害，否则载气流量不稳而造成脉动，影响测定。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

5、对进样系统及炬管的维护

实验人员应每天对进样系统进行检查，包括：蠕动泵、泵管、雾化器、雾化室（积液排除）、炬管、中心管等，必要时进行更换。

石英或玻璃材质的雾化室、接头、炬管和中心管可放在一定浓度的热王水或硝酸中浸泡过夜，然后用去离子水充分清洗，自然晾干或吹干后备用。

雾化器是进样系统中最精密，最关键的部份，需要很好的维护和使用。要定期的清理，特别是测定高盐溶液之后，雾化器的顶部，炬管喷嘴会积有盐份，造成气溶胶通道不畅，常常反映出来的是测定强度下降，仪器反射功率升高等。玻璃材质的雾化器也可用5%~10%的稀硝酸浸泡清洗，但不宜使用超声波清洗或煮沸清洗。雾化室雾化器上使用的O型圈不能用氧化性酸浸泡，可以使用去离子水清洗。对于堵塞的雾化器，可将雾化器浸泡于50%的浓硝酸中，浸泡72h以上，洗净酸液后再利用蠕动泵，反向泵入去离子水清洗雾化器至通畅为止。

炬管上积尘或积炭都会影响点燃等离子体焰炬和保持稳定，也影响反射功率，因此，要定期用酸洗，水洗，最后，用无水乙醇洗并吹干，经常保持进样系统及炬管的清洁。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

6、其他系统的维护

(1) 冷却循环水维护：需每天检查冷却水的水温控制和水面高度是否合适，定期换水。通常在循环水中加入50ml 异丙醇循以保持无菌状态。

(2) 光路系统维护：包括外光路和内光路的光路系统都要进行维护。外光路维护相对频繁，尤其是内外光路的隔离窗体、外光路反光镜表面易沾污，应3~6个月清理1次。外光路应根据各元素灵敏度情况进行准直。建议每年对内光路进行1次维护。光路系统的维护建议由厂家维修工程师进行。

(3) 电控系统维护：电控系统维护应由专业的工程师完成，经验丰富人员可进行电路板的清洁维护。

(4) 软件系统维护：工作软件是实验人员对仪器的控管工具，需对软件和数据进行控制和维护，以保障其功能正常、安全可靠。控制机应设有密码，禁止插入移动存储器。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

7、使用中尽量减少开停机的次数

开机测定前，必须做好安排，事先标好各项准备工作，切忌在同一段时间里开开停停，仪器频繁开启容易造成损坏，这是因为仪器在每次开启的时候，瞬时电流大大高于运行正常时的电流，瞬时的脉冲冲击，容易造成功率管灯丝断丝，碰极短路及过早老化等，因此使用中需要倍加注意，一旦开机就一气呵成，把要做的事做完，不要中途关停机。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

8、安全注意事项

(1) 对仪器实验室的要求

实验室应远离强磁场、热辐射、震动、污浊气流和多粉尘的地方。实验室内应保持洁净、干燥，做好防尘、控温设计。实验台应离墙50 cm以上以便于操作和维修。

电压不稳的地区对仪器需加稳压电源，经常非正常停电的地区可安装不间断电源。

主机需独立地线，接地电阻小于4 欧姆，地零电压须小于1 伏。主机电源应避免接入其它大功率设备的电路。仪器的电源需使用单独开关，并且不允许使用漏电保护。

仪器配套循环冷却水系统工作温度通常为20℃，而在工作中循环水散热量较大，因此，放置循环水的房间最好安装空调。

ICP-OES使用氩气做载气，要求纯度在99.99%以上。氩气用量为15~20 L/min。可用钢瓶或液氩罐供气。

等离子体光谱在炬室和射频发生器排出的大量废热和样品溶液蒸汽，需要通过实验室排风系统排出，对排风量有一定的要求。排风管的设计还需要考虑风雨倒灌的情况。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(2) 仪器使用要点

仪器的安装调试应由仪器厂商专业人员完成。实验室制定仪器标准操作规程，操作人员须经过专业培训、通过考核后才可上机操作。建立仪器使用记录档案，由专人管理和维护。

有些仪器软件中设有维护故障日志，操作者可将调谐校准信息等保存于软件中。

(3) 仪器应急处理原则

如果实验室突遭停电，仪器会自动熄火，此时应及时关闭仪器计算机稳压电源的电源开关。在来电或故障排除后，做好开机前的各项检查后再重新开机。

如果仪器在点火过程中，等离子体炬焰异常或声音异常，应立即熄灭等离子体炬。查找原因处理后再重新点火。

如果电脑和仪器通讯中断，可以重新启动电脑或者重新启动整机。运行中也可以通过硬件（按钮或炬室门）先熄灭炬焰再重启电脑。

如果遇循环冷却水系统突然停水或水温过高，仪器的自锁功能会自动熄灭炬焰。

如果仪器实验室气味异常，应立即切断电源首先检查电源电路方面的问题。

如遇实验室其他的紧急情况，操作者应迅速撤离，如果时间允许，在离开前应关闭总电源和气源。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

目录

CONTENTS

- 01 电感耦合等离子体原子发射光谱概况
- 02 电感耦合等离子体光源及发射光谱基础知识
- 03 电感耦合等离子体发射光谱基本原理及干扰
- 04 电感耦合等离子体发射光谱仪器结构
- 05 电感耦合等离子体发射光谱仪器的主要类型
- 06 电感耦合等离子体发射光谱仪器工作参数的设定
- 07 电感耦合等离子体发射光谱仪器的使用与维护
- 08 电感耦合等离子体发射光谱分析技术与应用**
- 09 电感耦合等离子体发射光谱法分析结果的数据处理

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

08

ICP-OES分析技术与应用

一、 ICP-OES分析技术

二、 ICP-OES分析中的特征值

三、 ICP-OES分析样品处理

四、 ICP-OES分析标准与应用

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

一、ICP-OES分析技术

(一) 分析技术



内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

1. 定性分析

要确认试样中存在某个元素，需要在试样光谱中找出三条或三条以上该元素的灵敏线，并且谱线之间的强度关系是合理的；只要某元素的最灵敏线不存在，就可以肯定试样中无该元素。

2. 半定量分析

半定量是对样品中一些元素的浓度进行大致估算。与定量分析相比较，半定量希望通过较少地努力来大致得到许多元素的浓度。

一种半定量的方法是对许多元素进行一次曲线校正，并将标准曲线储存起来。然后在需要进行半定量时，直接采用原来的曲线对样品进行测试。结果会因仪器的飘移而产生误差或因样品基体的不同而产生误差，但对于半定量来说，可以接受。

有些仪器公司软件方法里是可以调用半定量工作曲线方法进行直接半定量分析。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

3. 定量分析

主要的定量分析方法为：工作曲线法，标准加入法，内标法，浓度比全法。

(1) 标准曲线法

是光谱定量分析中最基本和最常用的一种方法。即采用含有已知分析物浓度的标准样品制作校准曲线，然后由该曲线读出分析结果。由于标准样品与试样的光谱测量在同一条件下进行，避免了光源、检测器等一系列条件的变化给分析结果带来的系统误差，从而保证了分析的准确度。

(2) 内标法

在试样和标准样品中加入同样浓度的某一元素（内标元素），利用分析元素和内标元素的谱线强度比与待测元素浓度绘制工作曲线，并进行样品分析。

(3) 标准加入法

标准加入方法是在几份相同的样品溶液中采用加入不同等份标准溶液，样品溶液实际为零标样加入溶液。尽管在建立第一个标样点后（除样品溶液外），即可以得到样品的分析结果，但一般标样点仍需要3点以上，以减少单点标样检测时偏差的影响。多份标样回归的校准曲线可以提高分析结果的准确度。通常加标的增量应该接近或大于实际样品的分析物的浓度，但采用多元素统一浓度的标准溶液进行加标时是会有困难。标准加入法可以用于消除样品基体效应的影响。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

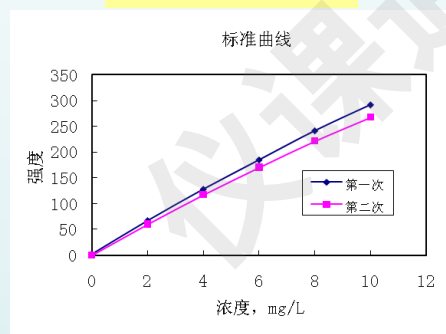
(1) 标准曲线法定量分析

要求

- ◆ 一般3—4个浓度以上，要求不高的样品可用两点法；
- ◆ 要有空白样；
- ◆ 测定下限不能低于5DL；
- ◆ 要了解弯曲限
- ◆ 动态范围不要超过50倍，一个数量级

标准曲线的移动（空白和光谱干扰）
和转动(基体效应)

$$I \propto aC$$



内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(2) 内标法

提高测定精密度，抑制基体效应。

$$I_x \propto a_x C_x, \quad I_r \propto a_r C_r$$

$$R \propto \frac{I_x}{I_r} \propto \frac{a_x C_x}{a_r C_r} \propto a_0 C_x$$

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

内标元素和内标线的选择

- ◆ 分析样品中没有的元素，一般用稀有元素；
 - ◆ 有一定数量的谱线，但又不要太复杂，用的较多是Y，Yb，等元素，谱线密度适中；
 - ◆ 用灵敏度高的元素，可加小量；
 - ◆ Ar线不能作为内标元素和内标线。
- 分析线与内标线均用原子线或离子线配对，有较好的效果；
 - 物理和化学性质相近的元素；
 - 去稳健性条件下（较高功率，较低雾化气压力），内标有较好效果；
 - 分析线与内标线波长相近，光谱背景影响相近；
 - 有人认为用离子半径相近或用原子半径相近配对，效果好。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(3) 标准加入法

标准加入法原理

$$I = aC_x \quad I = a(C_x + C_i)$$

$$C_i = C_1, C_2, C_3 \dots$$

$$C_x = I_0 / s \quad s: \text{标准曲线的斜率(灵敏度)}$$

I_0 对应的浓度是 C_x

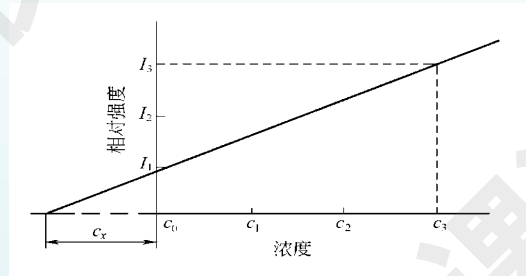


图8.1 标准加入法示意图

标准加入法(增量法)必须满足的条件:

- ◆ 浓度与强度成线性关系
- ◆ 扣除光谱背景
- ◆ 信号产生的唯一来源是待测定元素
- ◆ 加入标准物质形态与原样相同

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

(二) 常用联用技术

1. 氢化物发生(HG)与ICP-OES联用

氢化物发生器将分析元素转变为气态的化合物, 引入 ICP 火焰中进行激发原子化, 用光谱仪进行检测 (见图8.2)。氢化物的这种气体注入进样方式, 其检出限比常规的气动雾化器明显得到很大的改善, 检出限下降 1~2 数量级。

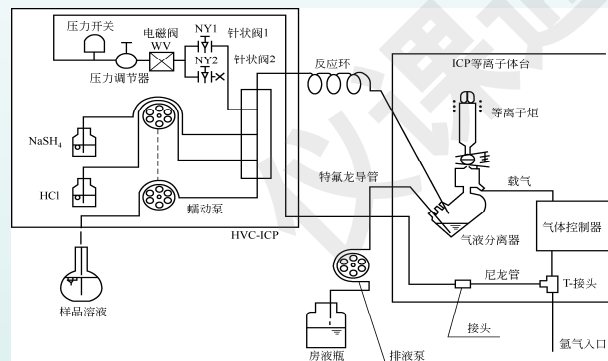


图8.2 氢化物发生与ICP-OES联用装置

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

2. 激光烧蚀（LA）与ICP-OES联用

用激光束照射试样使其蒸发、气化，用载气将试样气化的气溶胶引入ICP火焰，如果在激光烧蚀装置上配置激光显微装置，则可进行试样的微区分析。装置见图8.3。

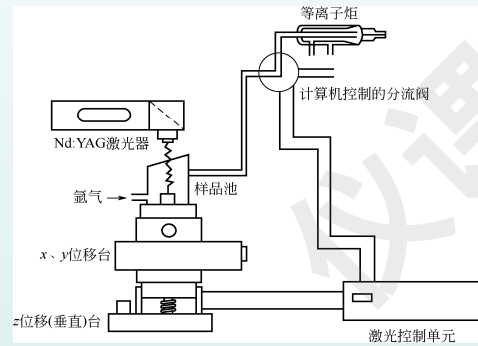


图8.3 激光烧蚀与ICP-OES联用装置

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

3. 其它装置与ICP-OES联用

色谱与ICP-OES（LC-ICP-OES、IC-ICP-OES等）

电热蒸发与ICP-OES（ETV-ICP-OES）

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(三) 目前ICP-OES光谱仪技术水平

- 分析灵敏度大多元素可在ng/g(ppb级)水平;
- 仪器分辨率可达到pm级, 仪器的光学分辨率达到0.003nm或像素分辨率为0.002nm, 接近于谱线热变宽的宽度。仪器的谱线实际分辨率可以达到0.005nm的效果。
- 波长应用范围可拓宽至 130nm~1100nm的谱线;
- 仪器的短期稳定性可在 $\leq 0.5\%$, 长期稳定性 $\leq 1.0\%$;
- 高频电源采用全固态数字式 RF发生器, 运行稳定;
- 炬管采用垂直配置, 双向同时观测, 提高测定了灵敏度, 能很好适用于高、中、低痕量水平的测定要求;
- 具有多谱线拟合扣除光谱干扰技术, 多波长分析数据自动判别, “全谱直读”分析模式、高通量快速检测;
- 检测器改进及功能强大的软件, 实现了“全谱全读”的分析模式;
- 溶液高通量自动进样及仪器独特设计达到即开即用的效果。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

二、ICP-OES分析中的特征值

在ICP-OES分析中与仪器的稳定性及灵敏度有关的指标常要提到“信背比”、“背景等效浓度”和“灵敏度”, “检出限”和“测定下限”。这些是ICP分析中的特征值, 也是评价方法的重要指标。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

(一) 相关名词术语

1. 信背比(SBR): 指分析线信号与背景信号之比。
2. 背景等效浓度(BEC): 指分析线背景强度值相当于分析物的浓度量。
3. 重复性(repeatability): 指同一人同一实验室同一台仪器对同一样品多次测定结果的符合程度。
4. 再现性(reproducibility): 指不同实验室不同人对同一样品多次测定结果的符合程度。
5. 精密度(precision): 指对同一样品多次测定结果的符合程度。由于重复测定的方式不同, 可用重复性或再现性来表示。通常用相对标准偏差RSD表示:

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

(二) 灵敏度

灵敏度是表示该分析方法在测定过程中, 分析信号随被分析物浓度的变化量。根据国际纯粹及应用化学联合会(IUPAC)的定义为分析校正曲线 $x=f(c)$ 或 $x=f(q)$ 的斜率 S_l 。即:

$$S_l = \frac{dx}{dc} \text{ 或 } \frac{dx}{dq}$$

式中 x 为测量信号值, c 为相对应的浓度, q 为相对应的绝对量。

灵敏度可以由 X_d/C_a 测得:

$$S_l = (X_L - X_{BL})/C_L = X_d/C_a$$

$$C_L = K \cdot (RSD)_b \cdot (BCE)$$

对于一个分析方法而言, 测定的精密度、准确度是评价一个分析方法的重要指标。而检出限(D.L)则是反映仪器分析的稳定性和灵敏度的综合指标。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

(三) 检出限

检出限是指用特定的分析方法，能可靠检出的分析物的最小量或最小浓度。前者称为绝对检出限，后者称为相对检出限。IUPAC规定的检出限的定义是在合理的置信水平（Confidence Level）下，可检出的最小测量信号 X_L ，并以浓度 C_L 或量 q_L 表示。 X_L 值由下式求得：

$$X_L = \bar{x}_0 + kS_0$$

式中 \bar{x}_0 为空白试样测量信号值的平均值， S_0 为多次空白试样测量信号的标准偏差， K 为选定置信水平下的置信系数。与其相对应的最小可检测浓度 C_L 或量 q_L 称之为检出限。可由下式求得：

$$C_L = \frac{x_L - \bar{x}_0}{S_l} = \frac{KS_0}{S_l} \qquad q_L = \frac{x_L - \bar{x}_0}{S_l} = \frac{KS_0}{S_l}$$

上式中 S_l 为分析校正曲线的斜率。 \bar{x}_0 和 S_0 可通过实验测得。测定次数 n 一般为11~20次（IUPAC规定在20次以上）。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

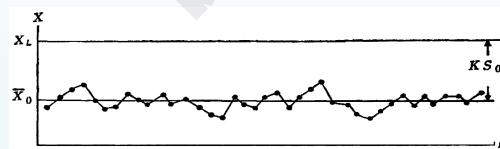


图8.4 可检出的最小信号与空白信号的关系

图 8.4 表示用空白试样测定 n 次时 \bar{x}_0 (空白试样测量信号平均值)与 X_L (选用某一置信水平时可检出的最小信号)之间的关系。空白试样测量信号值的起伏大小(如光电检测器的背景信号值)决定了能检出的最低浓度。

检出限的数值是空白试样的标准偏差 S_0 的 K 倍(K 为2或3)所对应的元素浓度(或量)。当测得的分析元素的净信号值达到或超过 KS_0 时，才能确认是该元素的信号，而不是偶然出现的一个高的空白信号值。并可认为该元素确实存在。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(四) 测定下限 (Limit of Quantification)

测定下限 (L.Q.D) 表示一个分析方法可以有效测定的最低下限。通常用5倍检出限来表示, 1984年, IUPAC规定是以10倍空白信号值的标准偏差所对应的浓度(或质量)为测定限。

$$(L.Q.D) = 5 \times D.L.$$

检出限是一个分析方法可以检出的最低浓度。在具体工作中为了提高分析质量, 精密度常以更高的置信水平来确定元素的最低测定浓度。测定下限的意义可以认为是分析方法选定一个更高的置信水平(通常K值选用5~6)时所能测得的元素最低浓度 C_0 或 q_0 。

K值的大小与所取得置信度有关。当K值确定后可以按照正态分布密度函数表来估计上述两数值的大小。

若以绝对量 q 表示时, 则与取样量有关。光谱分析的结果一般都以相对浓度 $C(\mu\text{g/g}, \text{ng/g})$ 表示。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

(五) 背景等效浓度

背景等效浓度值(BEC) —表示该元素在其分析线处的背景强度相当于该元素浓度的量。单位: $\mu\text{g/mL}$

$$BEC = X_b \cdot C_1 / X_1 \text{ 或 } X_b / S$$

式中: X_b -背景强度; S -灵敏度; X_1 -分析物的净强度;

C_1 -分析物的浓度。

通常由空白溶液在其分析线处的背景强度, 计算出其相当于该元素浓度的量, 如图8.5。

$$BEC = C_1 \times \frac{I_0}{I_1 - I_0} = X_b C_0 / X_0$$

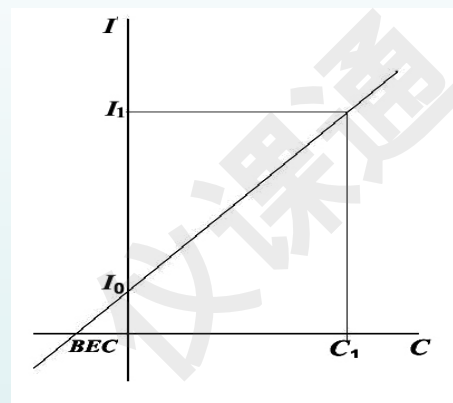


图8.5 背景等效浓度值(BEC)

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

（六）改善检出限的途径

元素检出限的高低与元素性质，样品组成，光谱仪器的性能和分析条件等密切相关，只有这些条件都确定后，元素的检出限才是一个可比较的参数。

实际工作中，为改善发射光谱分析的检出限，可采用如下途径：

1. 减小分析信号和背景的随机噪声；
2. 采用适当的内标元素和内标法，以减小和补偿不可控因素的随机波动影响；
3. 提高净分析信号强度或减小背景强度，使信背比增大；
4. 适当增大校正曲线斜率和检测器的相对响应因子，使分析信号和背景噪声的相对影响较小；
5. 对样品中分析物进行预富集，可使元素检出限大大降低。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

三、ICP-OES分析样品处理

ICP光谱分析的样品处理几乎涉及所有学科领域，样品性质千差万别，这给样品前处理带来了很大困难。但同类型样品有很多相似之处，样品前处理方法可以相互借鉴。在实际工作中，经常按行业将样品分为材料、地质、环境、能源、化工、冶金、农业、生物制剂等。这是因为同一行业的主要样品有一些共性，加上行业标准的约束和行业内部技术交流的便利，使得同一行业在样品前处理方法和分析方法的选择上具有明显的行业特征。随着分析样品的组成越来越复杂、分析物的含量越来越低，对分析方法的灵敏度和准确度要求越来越高，而样品前处理技术的进步对提高分析方法灵敏度和准确度的贡献也越来越大，样品前处理步骤已经成为决定分析结果可靠性和分析速度的关键环节。

样品前处理原则上包括进样溶液进入检测仪器之前的所有操作环节，即包括样品的采集、保存、运输、分解、净化和进样方式等，其中最主要的环节是**样品分解**和净化。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

对样品前处理方法的一般要求：

- ①**目标组分的回收率尽可能高**。前处理步骤越多，造成目标组分损失的可能性越大。越是痕量组分样品，实现高回收率越难。对于常量分析通常要求回收率在95%以上；而对于复杂样品中痕量组分的分析，有时可以容许80%左右甚至更低的回收率。
- ②**尽可能消除基体和共存组分的干扰**。消除干扰往往是样品净化步骤的主要目的，采用适当的分离技术将目标组分从样品基体中分离出来，或者将主要干扰组分从样品中分离除去。干扰消除得越彻底，越有利于提高后续分析测定的准确度。但绝大多数样品净化方法都不可能是专一性的，只要将干扰控制在可接受的范围内即可。
- ③**前处理方法尽可能简便、快速和低成本，最好能在线处理或具有较高自动化程度**。
- ④**遵循绿色化学处理的原则**，尽可能不用或少用有毒有害溶剂和强酸强碱，以减少对操作者的健康危害和对环境的污染。
- ⑤**具有与后续测定方法灵敏度相匹配的富集倍数**。进样溶液中目标组分的浓度和绝对含量最好高于其定量下限数倍以上，以降低测定的相对误差。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

◆ 样品分解

在原子光谱分析中，多数样品为固体或半固体样品，除了少数分析方法可以采用固体直接进样或固体悬浮物进样外，绝大多数情况下都需要分解样品，将样品中的目标组分转移到溶液中。分解方法大致分为**湿法**和**干法**。湿法分解又可细分为**溶解、提取和消解**等；干法分解又可细分为**灰化和熔融**等。

1. 溶解与提取

溶解是将固体样品溶解到适当的溶剂中，是最传统和最简单的固体样品分解方法。溶解过程中溶剂和样品之间没有发生化学反应，通常情况下是样品基体和目标物质全部溶解到溶剂中，有时会有不溶残渣，不溶残渣中若含有目标成分，则需采用其他分解方法处理后测定。对于样品基体物质大部分或完全不溶，而目标物质可以溶出的固体样品，则可以采用溶剂提取的方法将目标物质转移至溶液中。提取既可看作一种部分溶解的方法，也可看作一种固-液萃取技术。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

为了使溶解或提取更完全和更快速，可以加热、加压、超声或微波辅助溶解和提取，也可在溶剂中加入一定量无机酸或碱溶液。例如，在超声条件下，可用醇类溶剂或乙酸溶液从固态金属氯化物（如氯化钠）中提取铁、钴、铜、锌等金属杂质。在ICP-OES分析中，能通过完全溶解和简易提取方法处理的固体样品并不多，绝大多数固体样品需要采用各种样品分解技术处理。

2. 湿法消解

湿法消解是在一定温度或压力条件下，用酸或碱溶液，甚至在氧化剂或催化剂同时作用下，通过消解试剂与样品之间的化学反应来分解样品的方法。湿法消解的挥发损失小于灰化分解，试剂带入的杂质干扰小于熔融分解。根据消解过程中是否加压，可将湿法消解分为**常压消解**和**高压消解**。随着科学技术的进步，新的样品消解技术不断涌现，如微波消解、酶消解、紫外（光）消解等。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(1)常压消解

常压消解一般使用敞口消解容器将样品置于加热板上煮沸或回流，使样品完全分解，然后蒸干溶液，再用硝酸或盐酸复溶。常压消解设备简单、操作方便，是原子光谱分析中常用的消解方法。不过，常压消解的缺陷也比较明显，例如：容易发生溅射，操作安全性不够高；挥发性较高的组分容易损失；由试剂和容器污染引起的空白值较高。

(2)高压消解

高压消解需使用专门的耐压密闭容器。密闭消解可以避免挥发性物质的损失，适合易挥发成分分析的样品处理；高压操作可以提高消解试剂的活性，从而提高消解效率，适合难消解样品的处理。高压消解装置外套通常为不锈钢材质，衬里材料有聚四氟乙烯、石英、玻璃钢、其他类型塑料等。盛装样品的高压釜或高压容器则需根据溶剂和被测组分选择合适材质，釜体通常是厚壁耐压的聚四氟乙烯坩埚，样品和消解溶剂放入高压釜中密封后，再置于保护套内固定，可以多个样品同时加热消解。高压消解在密闭条件下进行，可以消除来自外界的污染；因为高压条件下酸的分解效率大大提高，所以可减少酸的用量。高压消解在原子光谱分析中应用广泛，常用于合金、土壤、大气颗粒物、粮食及作物、中药材、木材等样品的消解。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(3) 微波消解

微波消解是利用微波加热方式的一种新的湿法分解技术，具有快速、节能、省溶剂、空白值低等优点，已经成为原子光谱分析中一种重要的样品分解方法，广泛用于冶金、煤炭、地质、生物、食品、医药等领域的样品分解。

(4) 酶消解

酶消解也称酶水解，是将生物样品在酶的作用下水解成简单组分，从而释放出与蛋白质或其他有机大分子结合的金属元素。酶消解条件温和，不需加热，也不使用强酸或强碱，从而避免了挥发损失和减少了外来污染。因为特定的酶只能水解特定的化学键，所以酶消解的这种高度选择性可以区分样品基体中不同组分与金属离子相互连接的部分。例如，用链霉菌蛋白酶水解贻贝样品，铜、镉和砷可以完全释放出来，说明这三个元素全部与水解产物相连接，而铁、镁、锌、银和铅只能部分释放出来。酶消解不会改变物质的化学形态和金属元素的价态，在价态和形态分析样品前处理中有很好的应用前景。例如，用胰岛素和胰液素消解婴儿食品，可以得到一甲基砷、二甲基砷等不同形态的砷。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(5) 紫外消解

紫外消解是在样品中加入氧化剂（如双氧水）后，用紫外光照射样品，使样品消解的方法。紫外消解可以在温和条件下消解环境水样（如污水）、液体样品（如饮料）和固体悬浮物（如土壤提取物）等样品。紫外消解装置比较简单，内部有产生紫外光的汞灯和盛放样品的具塞容器，外部有循环水套控制样品温度。通常是在少量双氧水和酸的存在下，用紫外光照射样品，消解过程中，双氧水还可多次补加，直至样品完全消解为澄清的溶液。样品容器加塞既可避免样品损失，也可防止外来污染。如果使用更强的氧化剂（如过二硫酸钾），在室温就可紫外消解水样。不过，紫外消解的时间通常较长，例如奶粉样品的紫外消解，需要1~2h。紫外消解条件比较温和，适合形态分析样品前处理。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

3. 灰化分解

灰化是在一定条件下用氧气剧烈氧化分解样品的的方法。通常用来处理有机基体样品，如植物、动物组织、食品、生物、医学样品。样品中全部有机物均被氧化分解，灰烬（残渣）中包含待测金属元素的碳酸盐或氧化物。因为通常不使用氧化试剂，所以几乎没有空白值。灰化分解包括高温灰化、低温灰化和燃烧分解。

(1) 高温灰化

高温灰化使用高温炉（马弗炉）将样品氧化分解。将样品置于坩埚中，再将坩埚放入马弗炉，经过程序升温达到450~550℃的高温，维持高温数小时，使样品中的有机物与空气中的氧气反应，有机物充分分解、碳化和氧化，全部分解为CO₂、水和其他气体挥发除去，留下的白色或浅灰色残渣中包括了金属元素等非挥发性成分。残渣通常用硝酸或盐酸溶解后进行后续分析。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

高温灰化无需特殊设备、操作简单、可同时处理多个样品。高温是保证有机物氧化完全的基本条件，但也要防止过高的温度导致目标元素的挥发损失，通常使用450~550℃的高温条件。为了防止在马弗炉中因快速升温导致的样品起泡或喷溅，可以预先将样品在电热板上进行预灰化处理。

高温灰化虽然广为采用，但该方法仍有一些缺陷。如灰化时间较长（通常为数小时）、敞口坩埚在高温下容易导致被测元素损失（尤其是汞、砷、硒等易挥发元素），还有被测元素在坩埚表面的吸附损失等等。当然，有时也可采用适当方法来弥补上述缺陷，例如为了防止砷、硒等元素的挥发损失，可以加入MgO或Mg(NO₃)₂作助灰化剂，使砷、硒等元素形成不易挥发的化合物。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(2) 低温灰化

低温灰化又称氧等离子体灰化（oxygen-plasma ashing），是将有机基体样品置于专用的低温灰化器（等离子体消化装置）中，先将炉内抽至接近真空（如10Pa左右），然后不断通入氧气，再用微波或高频激发光源照射，使氧气活化产生氧等离子体，氧等离子体中的 O^+ 和 $O\cdot$ 具有很强的氧化能力，在相对低的温度（如150℃以下）使样品缓慢氧化灰化，从而克服了高温灰化的缺点。因为提供的氧气是低压氧气，所以低温灰化速度总体而言比较缓慢，通常需要4~8h。低温灰化速度与氧等离子体流速、电场功率、温度和样品体积等因素有关。温度越高，灰化速度越快，但温度不宜超过150℃，否则样品容易出现起泡、局部炸裂和挥发损失。当氧气中含有 O_3 或 CF_2 时，灰化速度会加快。一些较易挥发的元素，如砷、硒、锑、铅、镉等，在常规灰化方法中容易挥发损失，但在低温灰化中几乎不存在挥发损失。低温灰化器中不存在金属污染，方法的回收率通常很高，所以**适合分析有机物中微量元素**的样品分解。不过，低温灰化器目前仍然比较昂贵，不易普及。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(3) 燃烧分解

燃烧分解是在充满氧气的密闭容器中氧化分解有机基质样品的方法。燃烧分解的装置有氧瓶和氧弹，分别称作氧瓶燃烧法和氧弹燃烧法。被测组分以氧化物或气体形式被容器中的吸收液吸收后进行后续分析。吸收液的选择视被测元素性质和后续测定方法而定，纯水、酸或碱的水溶液都可作吸收液。燃烧完成后需要充分振摇或在桌面滚动燃烧容器数分钟，使被测组分完全溶入吸收液中。燃烧分解操作简便、快速、无挥发损失，常用于煤、石油、焦炭、白土、橡胶等样品的分解。燃烧分解常用于上述样品中卤素、硫、磷等非金属，以及砷、汞等少数金属或非金属元素的分析。因为卤素、硫、磷等元素在燃烧分解、吸收处理后的溶液中常以离子形式存在，所以，后续测定方法采用离子色谱法比较多，其他很多测定方法，如离子选择性电极法、电位滴定法、分光光度法、高效液相色谱法（HPLC）也可采用。燃烧分解在原子光谱分析样品处理中的应用相对较少，**有时用于砷、汞的ICP-OES或AAS分析样品前处理**。燃烧分解的不足之处是处理的样品量较小，对于产生气体较多的样品，容易出现急速的压力升高，如果样品量控制不当，存在安全隐患。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

氧瓶燃烧法不需要特殊装置，氧瓶为耐热的厚壁玻璃瓶，带磨口塞。在塞子上熔接一段铂丝，铂丝末端制成夹状或框式用作样品托架，置于瓶中央，样品用滤纸包好后夹在托架上。燃烧瓶中加入适量（如5~10mL）吸收液并充满纯氧气。通过塞子上的点火装置或用红外聚焦技术点燃样品，待燃烧完全后剧烈振摇燃烧瓶使被测组分充分吸收并溶解到吸收液中。氧瓶不耐压，只能充入常压氧气，燃烧会稍慢一些；因为有机物的燃烧会产生气体，导致压力升高，为了尽可能少产生气体，氧瓶燃烧法分解的样品量通常很少（如100mg以内）。

氧弹燃烧法使用专门的内壁镀铂的不锈钢氧弹，内有铂点火电极、样品坩埚和石英接受器。氧弹可耐高压，可充入高压氧气，燃烧更快和更完全，处理样品量比氧瓶燃烧法大，可达到1g左右。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4. 熔融分解

熔融分解法是将固体样品与特定固体试剂（熔剂）混合，在高温炉中加热到熔剂的熔点以上，样品通过与熔剂间的多相反应分解为易溶于水或无机酸的化合物。熔融分解是经典的样品分解方法，主要用于**湿法难以分解的合金和岩矿样品**。熔融分解加入的熔剂量往往是样品量的5~10倍，熔剂带入的杂质对微量元素分析的干扰往往不能忽略，这也是熔融分解的主要缺陷。熔融分解盛放样品的坩埚选择需要考虑样品性质、熔剂性质、熔融温度和带入杂质等因素。尤其是使用贵金属坩埚时，若使用条件不当，可能会损坏坩埚。熔融分解使用的熔剂可分为酸性熔剂、碱性熔剂、配位熔剂和还原性熔剂。除了根据样品性质选择合适的熔剂外，有时为了改善溶解效果，还可添加适当的助熔剂。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(1) 酸性熔剂

酸性熔剂熔融时释放出 H^+ 或酸性化合物，适合分解碱性样品。常用酸性熔剂有硫酸氢盐、焦硫酸盐、氯化铵、硝酸铵、酸性氧化物（如 V_2O_5 、 P_2O_5 ）等。硫酸氢盐和焦硫酸盐还具有弱氧化性，主要用于分解金属氧化物，例如在硅酸盐分析中用来分解铁和铝的氧化物。焦硫酸钾是天然氧化铝、刚玉、蓝宝石、红宝石等矿物的良好熔剂。硫酸氢钾和焦硫酸铵也可用于分解铜、锌、铅、铁的硫化物，铌、钽、锆、钛的磷酸盐。硫酸氢盐和焦硫酸盐在低温下熔融即可腐蚀瓷坩埚和铂皿，但不腐蚀石英坩埚和金坩埚。铵盐熔样的优点是过量的熔剂易于分解除去。氯化铵可以将天然碳酸盐矿物转变为金属氯化物。氯化铵和硝酸铵的混合物和王水的作用类似，同时兼具氧化和配位作用，被称作“固体王水”，适合分解硫化物矿。 V_2O_5 作熔剂也兼具酸性和氧化性，可以熔解有机样品。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(2) 碱性熔剂

碱性熔剂熔融时释放出 OH^- 或碱性物质，适合分解酸性样品。常用碱性熔剂有碱金属碳酸盐、碱金属氢氧化物和过氧化物、碱金属硼酸盐等。锂、钠、钾的碳酸盐作熔剂对熔解含硅酸盐的样品（如长石、黏土、玻璃、水泥、泥沙、土壤、炉渣等）很有效，因为含硅酸盐的样品是地质领域最常见的样品，所以碱金属碳酸盐是非常有用的一类熔剂，尤其是碳酸钠更常用，因为它价廉且纯品易得。碳酸钠熔融时离解成相应的离子，温度达到 $900^\circ C$ 即开始分解，生成对坩埚具有腐蚀作用的氧化钠，因此，使用碳酸钠熔样时多用耐腐蚀的铂坩埚，而且温度尽可能低一些（如不超过 $950^\circ C$ ），以减小坩埚腐蚀。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

氢氧化钾、氢氧化钠和过氧化钠作熔剂适合熔解硅酸盐矿物，以及一些铝含量较高难于用碳酸钠熔融的样品，它们使用温度低（400~500℃）、熔样时间短（5~15min）和浸取方便。过氧化钠比氢氧化钠的氧化性强，在熔解黄铜矿、铬铁矿、辉铜矿、矿渣等难熔解样品时，效果优于碳酸钠。碱金属氢氧化物和过氧化物熔样多用锆、金、银坩埚，铁、镍、刚玉坩埚也可使用，但不宜使用铂坩埚。

硼酸盐是一类弱碱性或近中性或两性的熔剂，常用的有碱金属偏硼酸盐、硼砂和硼酸酐。此类熔剂的熔解温度通常在800~1000℃，多使用石墨坩埚或铂金（合金）坩埚。此类熔剂对铝、铁、铌、钽、稀土等元素的氧化物矿以及各种硅酸盐、磷酸盐矿的分解都很有效。例如，铝含量很高的耐火材料（如高铬红柱石、刚玉、高英砂等）很难熔解，用碳酸钠熔解需2~3天时间，而用硼砂只需1~2h。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(3) 配位熔剂

配位熔剂熔融时释放出能与样品中目标组分形成配合物的配体，从而促进样品分解。常用的配位熔剂是氟氢化物和氟硼化物，熔样时产生配位作用较强的F⁻，F⁻与硅的配位作用特别强，所以在硅酸盐和铌、钽氧化物的分解中常用。磷酸盐与很多金属离子，特别是高价金属离子具有良好的配位作用，也常常用作配位熔剂。

氟氢化物在熔样过程中，先是在低温（如150℃左右）下使熔剂缓慢分解产生HF，HF与金属离子作用破坏矿物的晶体结构。当矿物分解基本完成，熔体固化，再将温度升高到700~800℃，并保持15~20min，使分解产物溶解，熔体变得透明。常用的氟氢化物熔剂是氟氢化钾和氟氢化铵，除了用于硅酸盐和铌、钽氧化物外，对锆、铍、铀矿的熔解效果也较好。对于形成易挥发氟化物的元素，不宜采用此类配位熔剂熔样。氟硼化钠是常用的氟硼化物熔剂，它是氟化钠和硼酸熔炼而成的透明熔体，是铀、钍矿物的良好熔剂。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(4) 还原性熔剂

还原性熔剂的使用历史悠久，通常是使用熔融状态下具有还原性的金属（如碱金属、铅、锌、汞），其还原能力可以断裂样品中特定的化学键，或者使某些金属元素还原析出，从而释放出目标元素。当将碱金属与有机物混合熔融，熔融状态的碱金属原子具有强烈的反应活性，能使有机物分子中的化学键断裂，碳还原成单质碳释放出来，待测元素（如卤素、硫、磷等）转变成碱金属化合物，达到分解有机物的目的。碱金属可以分解性能稳定的烃类，如氟烃、多氯烃。**传统的火试金法是铅作为还原剂的熔融法**，用于分解稀有矿物提取贵金属（后面做稍详细介绍）。很多金属（如铜、铟、铊、镉、锌、锡、铋）能与汞形成汞齐而溶于液态的汞中，利用汞的这一性质可以从样品中分离出这些金属，例如，将汞与锌基合金混合熔融，形成锌汞齐与残渣分开。汞齐可以溶于酸，基体金属和绝大多数惰性较小的痕量金属溶于酸中，而惰性大的金属不溶于酸，从而实现汞齐中金属混合物的进一步分离。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

5. 烧结分解

烧结是将固体样品与适当的固体试剂（烧结剂）混合后，在低于烧结剂熔点的温度下加热，通过样品与烧结剂之间的固相反应，使样品分解成易于提取的形态。**烧结与熔融不单是加热温度不同，而且烧结中所用烧结剂的量通常只有样品的2~3倍，明显少于熔融分解。**与熔融分解相比，烧结温度低、试剂用量小，所以烧结操作对坩埚的腐蚀要小，带入杂质也要少。烧结分解的完全程度取决于烧结剂的性质和用量、加热方式及时间。烧结产物通常为渣状，用水或酸溶液提取，目标组分即可溶出。烧结剂主要有碱金属碳酸盐、金属（过）氧化物、盐类混合物。碳酸钠适合大多数硅酸盐矿物分解，根据样品性质确定烧结温度，通常在780℃以下，加热0.5~3h，烧结物易溶于盐酸。碳酸盐与氯化物或硝酸盐混合使用，往往烧结效果更佳。例如，测定硅酸盐中碱金属的经典分解方法之一就是使用碳酸钙和氯化铵混合物烧结分解，这一方法也称史密斯法。碳酸钠烧结也可采用高温下短时间加热的方式实现，例如在950~1100℃，加热10min左右，使样品来不及熔融即已分解。过氧化钠分解能力强，适合难分解矿物（如铬铁矿）的烧结分解，但对坩埚的腐蚀较严重。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

6. 火试金

火试金法是用于贵金属分析最经典的前处理方法。其基本原理是**把冶金学的原理和技术运用到化学分析中，作为贵金属分析中分解样品和富集贵金属的重要手段**。它借助固体试剂与岩石、矿石或冶金产品等混合，在坩埚中加热熔融，生成的熔融状态金属、合金或铈在高温下富集样品中的贵金属，形成含有贵金属的合金（即试金扣）下沉到坩埚底部。样品中贱金属的氧化物和脉石与二氧化硅、硼砂、碳酸钠等熔剂发生反应，生成硅酸盐或硼酸盐等熔渣浮在上面，使贵金属从样品中分离出来。

火试金法同时起到**分解样品**和**富集贵金属**的两个作用，再用法或湿法把试金扣中的贵金属进一步富集和分离，从而测定样品中的贵金属含量。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

6.1 火试金法在分析上的优缺点

优点：

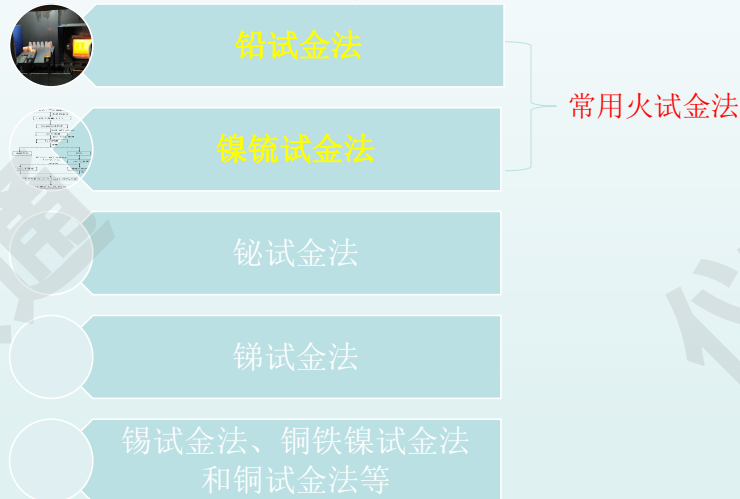
- ◆ 取样代表性好。火试金法取样量大，一般取20~40g，甚至可取多至100g或100g以上的样品，因此，样品代表性好，可把取样误差减小到最低限度。
- ◆ 适应性广。几乎能适应所有的样品，从矿石、金精矿到合质金，火试金法都能准确地进行贵金属的测定，包括那些目前用湿法分析还解决不了的辉铋矿在内。除了极个别的样品外，此法几乎能适应所有的矿种。
- ◆ 富集效率高，达万倍以上，能将少量贵金属从含有大量基体元素的几十克样品中定量地富集到试金扣中，即使富集微克量的贵金属，损失也很小，一般仅百分之几。由于合粒（或富集渣）的成分简单，有利于以后用各种测试手段进行测定。

缺点：

- 试金炉设备价格昂贵且体积大。
- 必须有一名技巧熟练的试金师。试金法的成功在于很大的程度上仍依赖于试金师的经验。
- 工作较脏并要消耗大量的化学试剂。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

6.2 火试金法的种类



内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(1) 铅试金法-简介

铅试金法应用于贵金属分析历史悠久。19世纪末和20世纪初，金和银的铅试金法已经相当完善。铅试金法适用于含金小于 $1\mu\text{g}$ 至多达 1g 或 1g 以上的样品之测定。在准确度和精密度方面，远远胜过任何仪器分析。

用铅试金法测定金、铂、钯操作之简便，还没有一个新试金法能与之相比。

近年来铅试金在铂族元素的分析方面又有了新的发展。经典铅试金富集钨、钽、铌的效果较差，20世纪70年代末铅试金法有了新的发展，试验成功地用湿法分离手段来代替灰吹法，使铅试金法可以很好的应用在钨、钽、铌的测定中。对于铅的灰吹法也有改进（如留铅灰吹，加保护剂灰吹等），可以使钨、钨、铌的损失大大减少。这些科学试验数据改变了人们认为铅试金法不适用于钨、铌、钽的测定观点。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

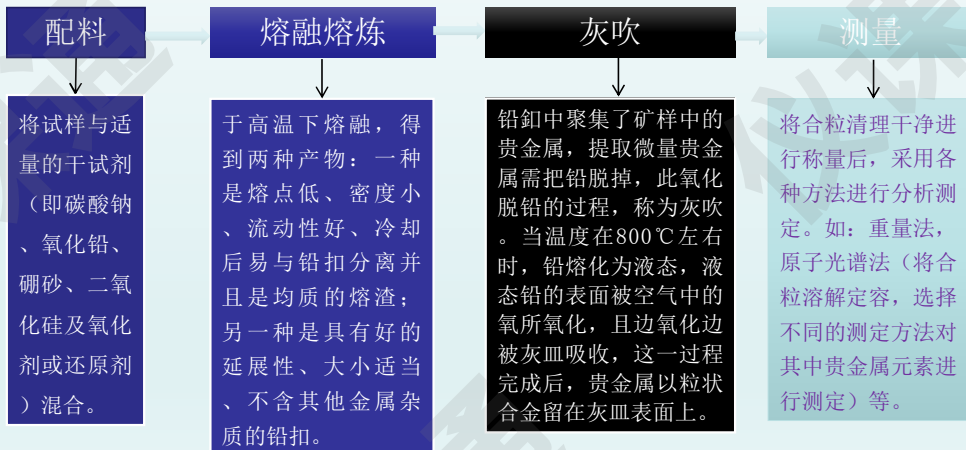
它广泛的应用在岩石、矿石、精矿和许多冶金中间产品和成品中的贵金属分析。采用铅试金法就不存在样品能否分解完全的问题。让人们放心。铅试金法的独特优点就是试金所得的铅扣可以进行灰吹。由于铅试金法和灰吹技术相结合，可以使数十克样品中的贵金属富集在毫克量的合粒中。合粒的成分简单，有利于应用各种方法测定。

我国贵金属分析家从20世纪60年代起，应用铅试金法相继解决了各种矿石中金银及铂族元素富集、分离、测定的难题。先后创立的测试方法有：铅试金-比色法、铅试金-催化极谱法、铅试金-原子吸收光谱法、铅试金-发射光谱法、铅试金-X射线荧光光谱法、铅试金-无火焰原子吸收光谱法、**铅试金-ICP-OES法**、铅试金-ICP-MS法、铅试金-GD-MS法等。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

铅试金法-操作过程

- ◆ 铅试金法中常用的设备与器皿：试金炉，微量天平(精密)，铸铁模，试金坩埚，灰皿，焙烧皿等。
- ◆ 常用试剂：氧化铅（PbO），碳酸钠（ Na_2CO_3 ），硼砂（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ），二氧化硅（ SiO_2 ），硝酸钾（ KNO_3 ），淀粉，食盐（NaCl），萤石（ CaF_2 ），石灰（CaO）等。



内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(2) 镍硫试金法-简介

镍硫试金法是继铅试金法以后另一个优秀的试金法，是以硫化镍、硫化铁（和硫化铜）组成的硫来捕集贵金属。其中起主要捕集作用的是硫化镍，因此，又叫做硫化镍试金法或硫试金法。镍硫扣被粉化后，可被盐酸溶解，银和Cu、Ni、Fe等贱金属进入溶液，金和铂族元素留在残渣中。它适于捕集铼、钨、钨等铂族元素。对于其他试金法熔炼时有困难的高硫高镍试样，镍硫试金法能充分发挥其特长。

镍硫试金法的配料与熔炼与铅试金法相似，只是镍硫试金中的溶渣硅酸度应控制在1.5~2.0为好。因为在碱性溶渣中大量的NaCO₃是脱S剂，会阻碍硫的生成，所以一定要配成酸性熔渣。但是渣的酸度也不能太大，否则熔渣很粘，会影响硫扣与熔渣的分离。

镍硫试金法已经广泛应用于大批试样的分析中，尤其使用在地球化学用品和硫化铜镍矿试样中的铂族测定。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

镍硫试金法-流程

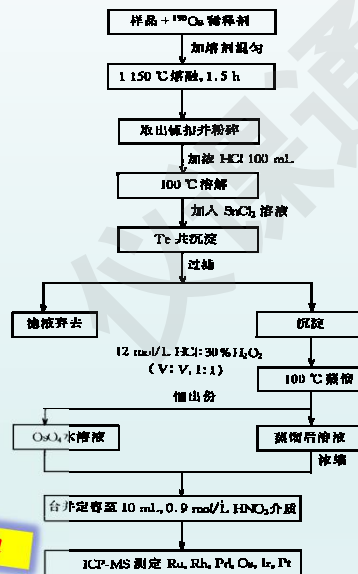
镍硫试金：镍硫试金与传统的铅试金相比不仅能富集所有贵金属元素，而且对高硫样品因不必预先灼烧而避免了Os、Ru的损失。结合ICP-OES/MS法可实现地质样品中痕量铂族元素测定。

Na ₂ B ₄ O ₅ (OH) ₄	Na ₂ CO ₃	NiO	SiO ₂	S	面粉
20 g	10 g	7 g	3 g	3 g	0.5 g

对铬铁矿取样为7g，熔剂配方为

Li ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ CO ₃	NiO	SiO ₂	S	面粉
25 g	18 g	12 g	9 g	6 g	1.0 g

捕集剂中铂族元素的空白值是影响痕量铂族元素准确测定的关键技术之一！



内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(3) 铋试金法-简介

铋试金的配料原理、熔炼条件和灰吹机理与铅试金基本相同，它能定量的捕集全部贵金属，铋扣也能在灰皿上灰吹，简单而快速地使贵金属与铋分离，而且铋和铋的化合物毒性很小。因此，铋试金是一个很有发展前途的试金方法。但与铅试金相比不足的是：金属铋扣性脆，易碎，在分离矿渣时不能像对铅扣那样可以猛击，否则将铋扣打碎，难以回收，导致贵金属损失，还有铋比较贵，成本会增加，这也是这一技术没有被推广的原因。

由于铋扣在灰皿上进行灰吹时，灰皿表面被氧化铋侵蚀得粗糙不平，冷却时灰皿易开裂，不但会增加贵金属在灰吹过程中的损失，有时还会导致整个试金的失败。因此铋扣必须在致密的，机械强度大的**镁砂灰皿上进行灰吹**，才可以避免上述问题的发生。铋试金法是我国张石林等同志研究出的一种新方法。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(4) 锑试金法-简介

锑试金的配料与熔炼条件也与铅试金相似，只是配料中以 Sb_2O_3 代替了 PbO ，与还原剂作用后生成的金属锑来捕集贵金属。锑捕集贵金属的能力强，且能灰吹，更可贵的是**包括钨在内的所有贵金属元素的灰吹损失甚微，这是其他试金所不及的**。在进行锑试金时，**要求高温进炉，快速熔炼**。因为锑的相对密度比铅小，下沉相对困难，且金属锑易被氧化，若慢慢熔炼，浮在上面的锑很容易被氧化，增加了贵金属在熔渣中的损失。因此，**锑试金仅适用于某些成分比较简单的试样，例如铂族金属的单矿物，以及预先经化学处理除去贱金属的富集渣中贵金属的测定**。对于含这些贱金属（Cu、Ni、Co、Bi和Pb）较多的试样，直接使用锑试金还有困难，因为锑扣灰吹时不能将它们除去。

锑试金法独特的优点是：**只要有锑存在，灰吹时钨不会损失。锑合粒中的钨也能被王水溶解，而定量地进入溶液中；而铅扣、铋扣在灰吹后，合粒中的钨是不溶于酸的**。锑试金法是我国林玉南同志首创的一个新试金法。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(5) 锡试金法、铜铁镍试金法和铜试金法-简介

这三种试金法与铅试金法和镍钨试金法相比较，手续要繁杂的多。而锡试金法直接熔炼硫化铜试样会产生冰铜，使贵金属的结果偏低。如果将样品焙烧把钨除去，钨会损失掉。

铜铁镍试金法要比锡试金法的操作更加烦琐，而且熔炼是需要达到1450℃的高温，使一般试金炉难以达到的高温，这就限制了这个办法的开展。铜铁镍扣的溶解也比锡扣得溶解困难。

铜试金法的操作手续与贱金属的分离及铂族元素之间的分离的分离系统也没有锡试金法完善。

铜试金法的操作手续与铜铁镍试金法相似，只是它可以在一般的试金炉内操作，因铜的熔点为1083℃，可以在较低的温度下实现熔融作业。铜扣不能灰吹，它用酸溶解后，铂族元素与试金扣基体的分离及铂族元素之间的分离和铜铁镍试金法一样，靠阳离子交换树脂处理来完成，其操作手续之烦琐，让人生畏。因此，上述三种试金法自问世以来，我国在具体应用上的实例还不多见。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

火法试金不仅是古老的富集金银及贵金属的手段，而且是其分析的重要手段。其应用领域涵盖有色金属、黄金、矿产地质、环境、汽车、化工、进出口检验检疫、珠宝首饰、石油石化等。一些国家已将该方法定为标准方法，我国在地球化学样品、有色金属矿石及精矿、进出口矿产品等中的贵金属测定上，也形成了国家标准分析方法、行业标准分析方法和地方标准分析方法。

随着科学技术的发展，分析金银及贵金属的新技术越来越多，分析仪器也愈来愈先进，火试金法与其它方法比较，其操作程序较长并需要一定技巧，有许多分析工作者试图使用其它分析方法来代替火试金法。然而，火试金法是不可替代的，尤其在有关贵金属含量的仲裁分析中，火试金分析可以给出令争议各方信服的结果，这是其它直接测定法所不及的。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

四、ICP-OES分析标准与应用

- (一) 目前有关ICP光谱分析标准总体情况
- (二) 标准与标准工作曲线
- (三) 各行业中的应用

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

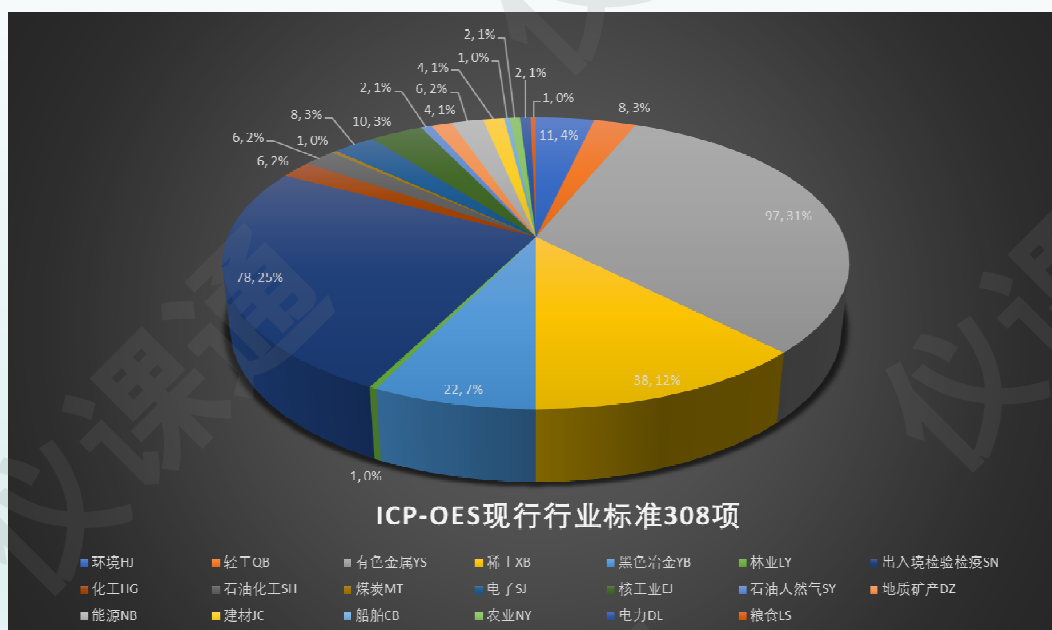
(一) 目前有关ICP光谱分析标准情况

1. 现行或即将实施ICP-OES分析标准分布情况



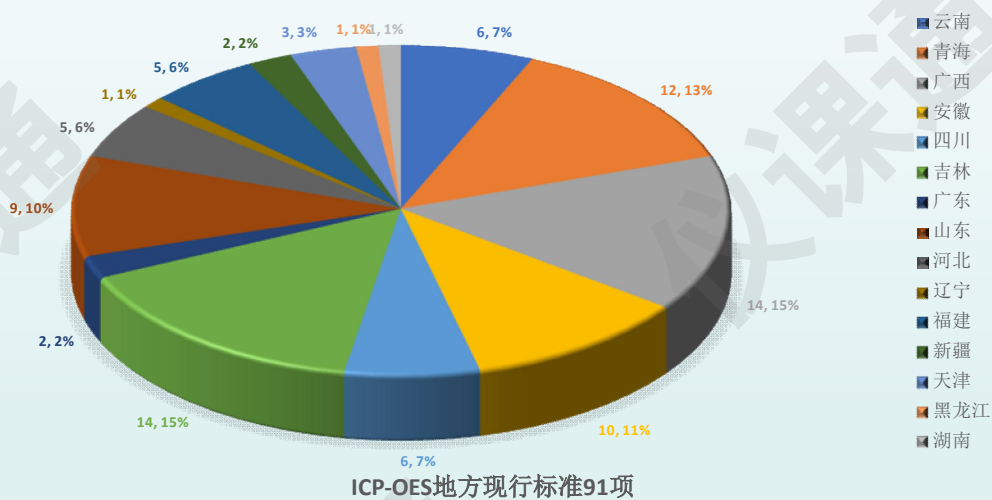
内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

2. 现行ICP-OES分析行业标准分布情况



内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

3. 现行ICP-OES分析地方标准分布情况



内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(二) 标准与标准工作曲线

1. 标准样品

光谱分析都是基于标准工作曲线法，工作曲线除用标准溶液配制外，大量都是依赖标准样品来制定，无论火花光电和X荧光光谱法用固体标样，还是原子吸收，ICP法用屑状化学标样，都遵循以下要求：

(1)标准样品的各元素含量要有准确的标准化学方法(绝对测量法)分析结果。通常参加标样研制定值单位为8~10个，并采用相应的国家标准或行业标准的分析方法，如有用AAS或ICP方法参加定值的，也应以标准化学方法为主。

(2)标准样品各元素含量分布均匀，没有偏析现象，标样都是经过均匀性检验合格才能取得合格证，在此基础上的测定，化学分析成份才准确可靠。

(3)建立标准工作曲线所用标准样品应与所分析试样品种相同，即标样的化学组成和冶炼制作工艺应与要求测量的未知试样相近，所含元素相同，其含量范围应比试样中所测元素的范围要宽，一般按上、下限各延伸10%~30%。固体标样还应使内标元素含量尽量一致，一般相差 $<\pm 1\%$ 。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

购买标准样品应注意三证齐全：标样生产许可证，标准物质证书，标准样品证。经销单位还应有销售许可证。

标准样品的保存主要是防潮、防尘、防腐蚀。固体标样应在木盒中保存、化学标样（屑样）应在干燥器中保存，若屑样出现明显锈疤则不宜使用。保存较长年限的标样需检查确认没有变化方可使用，因此有些标样的购置与存放一定注意失效期限。

标准溶液也有市售，除三证齐全外，还应注意标准溶液的介质。如测量水质用的混合标准溶液中有的按天然水成份加入K、Na、Ca、Mg作为本底，再加入有关金属元素的标准溶液配成的。若不考虑基体影响，测量将会产生误差。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

2. 标准溶液与标准方法

光谱分析需用标准样品制定标准工作曲线后进行测量。ICP光谱分析处理类似化学方法湿法处理样品，属溶液分析法，可以用标准溶液或标准样品配制成相应的标准系列溶液，建立工作曲线进行测量；若采用激光气化固体样等装置也可在ICP上实现固体直接进样测量。

(1) 基准试剂与标准方法

ICP方法所用标准溶液都是用基准物质配制，从量值传递观点看，它们与经典化学方法相似，ICP方法可成为标准分析方法；由于ICP法与化学方法一样可溯源于基准物质，因此ICP方法也可用于标准样品的定值。

基准试剂符合以下条件：

- ① 纯度大于99.95%
 - ② 组成恒定，实际组成与化学式完全相符
 - ③ 性质稳定，不易分解，吸湿，被空气氧化等
 - ④ 试剂三证（准生产证、质量合格证、营业许可证）齐全，出厂日期清楚，使用不超过保证期。
- 通常基准试剂包装严密，放置在干燥器中，避光、防潮、保存期不超过十年，但纯金属表面可能出现氧化，需作处理后方可使用。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

实际工作中采用标准溶液配制及基体物质打底后加标准溶液配制方式；或直接用标准样品配制方式都可以，但是前者是基础，可作为标准方法使用，并用来校正后者。当标准样品不足时，必须依赖标准溶液来配制工作曲线溶液。

(2) 标准溶液配制

各元素标准储备液浓度通常为1.000g/L，基准物质经湿法化学处理后，用经校准的容量瓶（500mL或1000mL）于20℃左右定容，贮存在防尘柜中，瓶口加防尘措施，保存期通常不超过3年。有些标液如SiO₂标液应转移到塑料瓶中保存。见光易分解的如AgNO₃应在棕色瓶中保存。如储备液发现混浊，出现沉淀物或剩余量少于1/10时，不能再使用，储备液标签应注明元素或化合物化学式，称取物及重量、浓度、介质、制备时间，制备人。

移取储备液配制稀释标准溶液时应逐级稀释（每级10倍量为宜），同时注意不让移液管尖残留水或溶液落入容量瓶内，移液管需三次冲洗后方可取液。

浓度为100μg/mL的标准溶液可保存6个月，浓度为1~20μg/mL常用标准溶液应在一个月内使用。不超过1μg/mL的标准溶液应随配随用。保存期还与总体积和室温有关，体积大、室温低，可适当多保存一段时间；体积小，室温又高则不宜较长期保存。

ICP分析方法中尽量不用硫酸、磷酸处理样品，非用不可时应尽量控制在低浓度下，如硫酸不超过5%、磷酸不超过3%为宜。因为该酸增大溶液的粘度，造成雾化效率不同而影响精度；使用碱溶/熔法也尽量减少试剂用量，并使试剂用量严格一致，同时使用高盐雾化器，以防堵塞。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(3) 配制ICP-OES标准溶液应注意的问题

用ICP-OES进行分析时，可以采用待测成分的标准溶液进行标准化。由于ICP-OES法常多元素同时测定，常常采用多元素混合标准溶液。为防止元素之间的相互干扰和减少基体效益，配制标准溶液应注意以下几点：

- ① 多元素的标准溶液，元素之间要注意光谱线的相互干扰，尤其是基体或高含量元素对低含量元素的谱线干扰。
- ② 基准物质要有99.9%以上的纯度。以保证标准值的准确性，同时也保证没有其他干扰元素的引入。
- ③ 标准溶液中酸的含量与试样溶液中酸的含量要相匹配，两种溶液的黏度、表面张力和密度大致相同。
- ④ 要考虑不同元素的标准溶液“寿命”，不能配一套标准长期使用。特别是标准中有硅、钨、铌、钽等容易水解或形成沉淀的元素。
- ⑤ 在混合标准溶液中，要注意有无混入对某些元素敏感的离子，例如F⁻离子对Al、B、Si等元素易形成挥发性化合物。如果用金属Nb或金属Ta为基准物，溶解时离不了氢氟酸，其标准溶液中必将含有F⁻。因此，Nb和Ta的混合物标准溶液应与Al、B、Si的混合标准溶液分开。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

3. 标准工作曲线

(1) 标准工作曲线的绘制

光谱定量分析是以光谱分析原理为依据通过实验总结出的定量数学公式，在具体应用中这一数学公式又须根据实验，在仪器最佳条件下用标准样品或配制的合成标准溶液进行各元素谱线强度的测定，然后由计算机将各元素谱线强度与含量进行线性回归或拟合，绘制成一次、二次或多次方程形式的函数曲线，经选定确认合理的方程，作为标准工作曲线。通常用一次或二次方程作工作曲线，其数学表达式为：

$$Q=aR^2+bR+c$$

式中，**Q**为质量百分数（X轴坐标）；**R**为谱线相对强度或强度（Y轴坐标）；**a**、**b**、**c**为曲线系数。

为使工作曲线成为平滑的曲线或近似为直线，应该选取尽可能多的标准样品测量点，同时考虑谱线的灵敏度及测量的线性范围。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

ICP-OES分析线性范围较宽，为4~5个数量级，其优势在低含量分析。由于受光电倍增管增益的限制（CCD检测器也同样），此类光谱仪工作曲线以3个数量级为宜。对同一元素，选用谱线不同，灵敏度不同，因此线性范围的确定以工作曲线的直线部分为准，必要时可分成测定高含量和低含量两条工作曲线。ICP法测定高含量元素时，可以直接测定，也可以适当稀释后测定，因其精密度高还能满足要求。ICP分析线性好，测定条件设置恰当，线性相关系数通常可以达到0.999以上。

如果是按同类型，或按相同基体打底后配制成的标准工作曲线溶液所建的工作曲线，而且不存在共存元素的干扰，则可直接用于样品分析。但是实际应用中总会有差别，基体也会产生背景等干扰，共存元素也会发生干扰及影响，所以**必须经过实验**，在确认不存在影响，或通过扣除背景影响及共存元素干扰后，即经种种校正后的工作曲线才能投入使用。同时对仪器分析来说，由于光路，电学及环境因素多方面的原因会造成漂移的影响，已建的工作曲线还须定时进行标准化工作来校正漂移。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

（三） 各行业中的应用

ICP光源由于其等离子体的高温及其等离子体焰炬的结构，有利于试样蒸发-原子/离子化，能分析绝大多数元素，具有很高的激发效率，因而具有很好的分析性能，可以对大多数元素实现同时测定。ICP光源自吸现象小，线性动态范围宽达5~6个数量级，有可接受的分析精度和准确度，不改变操作条件即可进行主、次、痕量元素的同时或快速顺序测定，同时测定试样中高、中、低含量及痕量组分。能适用于固、液、气态样品分析，溶液进样技术所需样品前处理工作量少，有利于标准校正曲线的绘制，使测定结果具有可溯源性，适合于作为标准分析方法使用。现代的ICP-OES仪器分析速度快、可自动化。因此，ICP-OES是光谱分析中应用范围最为广泛的分析技术之一，已在地质、冶金、能源、化工、水质、环境、食品、生物、医药等行业，以及材料科学、生命科学等领域得到广泛应用。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

I. 在地质、矿产资源领域上的应用

1. 地质样品的分析

地质样品(包括岩石、矿物、地球化学样品)的成分分析是 ICP-OES 分析法最早的应用领域。尤其是地球化学样品测定, 已经成为地质实验室不可缺少的分析手段。地质样品种类繁多, 要求分析元素和分析误差规范不尽相同, 这里仅就岩石、矿物、地球化学样品分析中的应用加以介绍。

(1) 岩矿分析 岩石全分析又称硅酸盐岩石分析, 既用于地质理论研究又用于地质学的应用研究领域。需要测定的主量分析元素有: SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 (包括 FeO 、 Fe_2O_3)、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 、 P_2O_5 和 MnO 。这些元素的总量, 包含吸附水和结晶水, 应在 99.50%-100.50%, 而 ICP-OES 分析方法的分析精密度 RSD 为 0.2%~1%, 可以满足上述元素的测定要求。

ICP-OES 法在硅酸盐岩石测定中, 由于 SiO_2 含量为 45%~80%、 Al_2O_3 含量为 10%~20%、 Fe_2O_3 含量 1%~20%、 MgO 含量为 0.1%~20%、 CaO 含量为 0.1%~30%、 Na_2O 含量为 1%~10%、 K_2O 含量为 1%~10%、 TiO_2 含量为 0.01%~5%、 P_2O_5 含量为 0.1%~5%、 MnO 含量为 0.005%~1%, 这些元素含量范围对 ICP-OES 分析均属高含量测量, 所以样品稀释比例大, 基体效应影响小, 不必考虑基体匹配, 同时由于高含量的测定, 谱线选择余地很大, 也可不考虑光谱谱线的干扰问题。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

(2) 地球化学样品测定 虽然地球化学样品 ICP-OES 分析方法与岩石全分析采用酸溶的方法有很多相似之处, 均可用 HCl 、 HNO_3 、 HClO_4 、 HF 四酸法分解样品, 但其数据取得后研究目标与手段很不相同。地球化学样品分析为探矿寻找异常与靶区: 以比例尺 1/20万、1/5万填图的方式, 鉴别某些特殊元素含量异常高的局部范围, 通常称为异常区或靶区, 为探矿提供极为有用的数据。作为环境研究: 从地球化学样品的测试数据中, 尤其是微量元素测试, 可以做工业污染的研究, 农作物、牲畜甚至人体中微量元素失调的研究。

地球化学样品分析的测定误差比岩石全分析可大大放宽, 只需了解地球化学变化, 寻找异常与靶区, 甚至有时不需要准确测定, 分析精密度 $RSD < 5\%$ 即可满足需要。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

2. 岩矿样品的溶解方式

包括岩石、矿产资源(含矿产品)样品、土壤、沉积物、淤泥、矿渣等应用 ICP 法分析,重要的是考虑样品分解问题。此类样品多采用常压下酸溶或密封加压下酸溶方法处理。

常用的样品分解方法有:

- ① 四酸溶解法: 可以采用 $\text{HCl}+\text{HNO}_3+\text{HF}+\text{HClO}_4$ 四种无机酸分解样品, 并冒出高氯酸烟, 赶走 HF, 最后在硝酸溶液中测定, 通常称为四酸法。但四酸法用酸量较大, 污染不易控制, 不适用于地质样品中难溶矿样及一些超痕量元素的 ICP 分析。同时不能分析 Si 元素, 必须采用其他方法单独分析 Si。
- ② 偏硼酸锂(LiBO_2)分解试样法: 试样在铂金坩埚或石墨坩埚中, 加偏硼酸锂在 1000°C 熔融后, 制成数微米厚的样片, 粉碎后用 5%硝酸浸取, 再定容测定。可加 $\text{Co } 100\mu\text{g/mL}$ 做内标分析。
- ③ 常规碱熔法: 如果不需分析 K、Na 两个元素, 可采用常规碱熔方式氢氧化钠(钾)、碳酸钠(钾)熔融对样品进行分解。例如在银坩埚中, 加氢氧化钾, 升至 $550\sim 600^\circ\text{C}$, 熔融 $3\sim 5\text{min}$, 以 $\text{Co } 10\mu\text{g/mL}$ 做内标, 在 5%硝酸介质中进行分析。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

对于难溶于酸的样品分析, 可采用酸性熔剂硫酸氢钾、焦硫酸钠熔融方法分解样品。也有的采用半熔法(如碳酸钠-氧化锌混合熔剂的半熔法)分解样品。这时除了考虑溶解效率外, 还要考虑不同种类的熔剂可能带来的影响, 酸性熔剂焦硫酸钠和硫酸氢钾对谱线强度会有影响。

采用微波消解技术处理矿石样品, 既可保存更多的待测成分, 又可最大限度降低溶样过程引入酸类、盐类的量, 可以有效地分解绝大多数土壤和沉积物样品。

岩石中各个稀土元素含量的测定, 对变质岩、沉积岩、火成岩成因研究起到极为关键的作用。对于待测组分低于检出限或测定中存在基体或组分间相互干扰的情况, 可再采用溶剂萃取、离子交换等分离富集方法, 分离干扰, 富集待测组分。

对于岩石中贵金属、稀散元素及稀土元素等含量极低的元素, 难以采用 ICP-OES 直接测定, 必须采用分离富集的方法进行, 经离子交换分离、色谱分离、螯合萃取分离等富集方式才能测定。通常利用离子交换树脂, 分离富集后, 用 ICP-OES 可同时测定稀土中 15 个元素。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

3. 几种精矿粉的常规溶解方法

(1) 铁精矿溶样方式: 称取 0.2g 试样加 30mL 盐酸, 1~2mL 氢氟酸, 加热溶解, 加 5mL 高氯酸加热至冒烟近干赶氟(试样难溶时可加少许硝酸), 取下冷却, 加 5mL 盐酸溶盐。此时溶液若无不溶残渣, 可冷却后直接移入 100mL 容量瓶中, 加内标溶液用水定容即可测定。若仍有不溶残渣, 应过滤, 灰化、灼烧后, 加 0.5g 硼酸-碳酸钠(1+2)混合熔剂, 于 1000℃ 熔融 8min。取出冷却, 置于盛滤液的烧杯中, 补加 5mL 盐酸, 微热浸出熔块, 洗净取出坩埚, 冷却, 移入 100mL 容量瓶中, 加内标溶液, 用水定容。这样处理的溶液不能测铁矿中的二氧化硅和在氢氟酸、高氯酸冒烟时有挥发损失的元素。对于结构复杂难于直接溶于酸中的铁矿石样品, 则可按国标方法直接采用熔融处理方式。

(2) 锰精矿溶样方式: 将 0.20g 试料用水润湿, 加入 40mL 盐酸(1+1), 加热溶解, 试料分解后, 加入 2mL 硝酸, 加热蒸发至近干。加入 10mL 盐酸和 20mL 热水, 溶解盐类。若有不溶残渣用滤纸过滤, 处理残渣后浸取液合并于滤液后, 移入 100 mL 容量瓶中定容。

或将 0.1~0.2g 试料置于微波消解罐中, 加 5mL 水, 5mL 盐酸硝酸混合酸(3+1), 1mL 氢氟酸, 将容器密闭放入微波炉内微波消解, 测定。如此处理的溶液可测定二氧化硅、氧化钙、氧化镁、磷、砷、铁、钴、镍、铬、铜、钛、钒、硼等的含量。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

(3) 钨精矿溶样方式: 称取 0.2g 试样于 100mL 烧杯中, 加入 50mL 盐酸, 置于沸水浴上加热 1h, 取下冷却, 加入 10mL 硝酸, 置于电炉上加热, 蒸至体积约为 5mL, 再加入 5mL 硝酸, 继续加热蒸发至 5mL, 加水至体积为 50mL, 煮沸使盐类溶解, 取下稍冷。用慢速定量滤纸过滤于 100mL 容量瓶中, 用水定容。

(4) 钼精矿溶样方式: 称取 0.5 g 试样于 100mL 烧杯中, 加入 20mL 硝酸, 盖上表面皿, 加热溶解, 待剧烈反应停止后, 加入 10mL 盐酸, 蒸发至 10mL 左右, 冷却, 转移至 100mL 容量瓶中, 用水定容。

(5) 铜精矿溶样方式: 称取 0.2g 试样于 100mL 烧杯中, 用水润湿, 加入 10mL 盐酸, 于低温处加热 3~5min, 若试样中硅含量较高时, 需加入 0.5g 氟化铵, 继续加热片刻, 取下稍冷, 加入 5mL 硝酸和 0.5mL 溴, 盖上表面皿, 继续加热使试样完全分解。冷却, 将试液移入 100mL 容量瓶中, 用水定容。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

(6) **锌精矿溶样方式:** 称取 0.20g 试样于 100mL 烧杯中, 用水润湿, 加入 10mL 盐酸, 于低温处加热 5~10min, 驱赶硫化氢, 加入 5mL 硝酸至试样完全分解。冷却, 将试液移入 100mL 容量瓶中, 用水定容。

(7) **锡精矿溶样方式:** 称取 0.20g 试样于 10mL 刚玉坩埚中, 加 2g 过氧化钠, 用塑料棒搅匀, 并用毛刷扫净, 将坩埚置于 650~700℃ 高温炉中熔融至红色透明, 取出冷却, 放入已盛有水 20mL 的 250mL 烧杯中浸取, 用硫酸(1+1)中和至酸性, 加 5mL 盐酸, 用水洗坩埚, 于电炉上加热煮沸, 冷却, 转移至 200mL 容量瓶中, 用水定容。

(8) **铋精矿溶样方式:** 称取 0.5g 试样于 100mL 烧杯中, 加入 15mL 盐酸, 加热溶解并蒸发至 3~5mL, 加入 10mL 硝酸, 继续蒸至 2~3mL, 加 2~3mL 高氯酸蒸至冒烟取下, 加 8mL 硝酸, 用 4% 硝酸吹洗表面皿及杯壁, 加热煮沸使盐类溶解后取下, 加 40mL 水, 冷却, 转移至 100mL 容量瓶中, 用水定容。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

4. 在矿产资源分析中的应用示例

(1) 进出口铬矿标准分析方法应用示例

进出口铬矿中铁、铝、硅、镁、钙的测定 微波溶样 ICP-OES 法

引用标准: SN/T 0831-1999

① 方法适用性

方法适用于进出口铬矿中铁、铝、硅、镁、钙的测定, 测定范围见表 8-1。

表 8-1 测定范围

元素	测定范围, %	元素	测定范围, %
Fe	8~20	Al ₂ O ₃	5~24
SiO ₂	2~8	MgO	6~23
CaO	0.05~1.25		

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

② 操作步骤

1) 式样准备：在开始分析以前，试样需通过孔径75 μ m筛网（200目筛），并在105℃烘箱内烘1~2h后置于干燥器内冷却至室温，备用。

2) 分析试液的制备：准确称取0.1g试料，精确至0.1mg，置于聚四氟乙烯溶样杯中，准确加入3mL磷酸、0.2mL硫酸和0.0025g五氧化二钒后，盖上杯盖，组装好高压溶样罐后，将其置于微波溶样炉内。将微波溶样炉的功率跳到约500W，压力调到0.5MPa，加热5min；再将压力调到1MPa，加热5min。取出，冷却。加0.5mL氢氟酸，迅速盖上杯盖并放入罐内保持约5min左右，然后加入10mL硼酸溶液，再放入罐内保持10min左右后把溶液全部转移到100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。再准确移取5mL置于50mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀后待ICP-OES测定。随同试料做空白试验。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

③ 仪器要求

聚四氟乙烯溶样杯，耐压1MPa以上。微波溶样炉，压力0~4MPa可调和自控。

ICP光谱分析仪：凡符合下列指标的ICP-OES仪器均可使用：光谱的导数色散小于或等于0.47nm/mm；计算10次测量各待测元素的标准溶液的发射线的绝对强度，相对标准偏差不超过0.7%；计算仅含分析元素的溶液中的分析线的背景等效浓度（BEC）和检出限（DL），所测值应当低于或等于表8-2中所规定之值。

表8-2 元素的检出限和背景等效浓度

分析线, nm	背景等效浓度, %	检出限, %
Fe259.94	0.17	0.003 4
Al396.15	2.04	0.014
Si251.61	1.68	0.022
Mg279.55	0.045	0.000 05
Ca393.37	0.049	0.000 4

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

④ 校准曲线溶液

在 7 只 50 mL 容量瓶中，用移液管或滴定管按表 8-3 要求的量准确加入标准溶液，配制校准曲线溶液。

表 8-3 校准曲线系列标准溶液

系列号	Al		Ca		Cr		Fe		Mg		Si	
	mg/L	mg/50 mL	mg/L	mg/50 mL	mg/L	mg/50 mL	mg/L	mg/50 mL	mg/L	mg/50 mL	mg/L	mg/50 mL
1	11.0	0.55	0.25	0.001 25	22.0	1.1	20.0	1.0	2.0	0.1	7.0	0.35
2	13.0	0.65	0.10	0.005	24.0	1.2	10.0	0.5	6.0	0.3	5.5	0.275
3	9.0	0.45	0.70	0.035	26.0	1.3	18.0	0.9	14.0	0.7	4.0	0.20
4	7.0	0.35	30	0.015	28.0	1.4	16.0	0.8	12.0	0.6	0.25	0.125
5	3.0	0.15	0.90	0.45	30.0	1.5	14.0	0.7	10.0	0.5	1.0	0.05
6	1.0	0.05	0.05	0.002 5	32.0	1.6	12.0	0.6	8.0	0.4	0.5	0.025
7	5.0	0.25	0.50	0.025	34.0	1.7	8.0	0.4	4.0	0.2	2.5	0.125

注：标准系列溶液内需加入与试液相等量的磷酸、硫酸、五氧化二钒和硼酸

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

⑤ 测量及计算

在测定之前，按仪器使用说明进行初始设定，并同时进行的性能试验。

将标准系列溶液引入电感耦合等离子体原子发射光谱仪中，输入根据试验所选择的仪器最佳测定条件，在各元素选定的波长处，测定系列标准溶液中各元素的强度，校准曲线线性以计算相关系数来检查，当铁、铝、硅和镁的相关系数应大于 0.999，钙的相关系数应大于 0.99 时，即可进行分析溶液的测定，根据光强度和浓度的关系计算机自动给出样品中各元素的质量浓度。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

⑥ 方法精密度

方法的精密度见表8-4。

表8-4 方法精密度

元素	S_r^2	S_L^2	r	R
Fe	0.005 5	0.034	0.21	0.56
Si	0.005 0	0.036 7	0.20	0.57
Ca	0.000 66	0.000 69	0.07	0.10
Mg	0.004 9	0.018 3	0.20	0.43
Al	0.004 3	0.007 1	0.18	0.30

注
 S_r ——实验室内标准偏差；
 S_L ——实验室间标准偏差；
r——重复性允许差；
R——再现性允许差

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(2) 进出口锌精矿标准分析方法应用示例

进出口锌精矿中铝、砷、镉、钙、铜、镁、锰、铅的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP-OES）法

引用标准：SN/T 1326-2003

① 方法适用性

方法适用于进出口锌精矿中铝、砷、锡、钙、铜、镁、锰、铅的测定。测定范围：
0.005% ~ 1.5 0%。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

② 操作步骤

1) 试样准备：在开始分析以前，试样需通过孔径149 μ m筛网（100目筛），并在105 $^{\circ}$ C烘箱内烘2h后置于干燥器内冷却至室温，备用。

2) 分析试液的制备：准确称取0.2g试料，精确至0.1mg，置于250mL烧杯中，用少量水润湿，准确加入10mL盐酸，室温放置约30min，加入20mL硝酸，缓慢加热至澄清，继续加热蒸至近干，加5mL硝酸赶盐酸，重复一次，冷却，以硝酸（1+9）溶解，移至100mL容量瓶中，并以硝酸（1+9）定容至刻度，混匀。移取10mL锌基体溶液（10mg/mL）和2mL铁基体溶液（10mg/mL）于烧杯中，随同试料做空白试验。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

③ 仪器要求

仪器应能提供稳定清澈的等离子体炬焰。仪器的稳定性应符合JJG015规定。各元素的分析波长及检出限参见表8-5。仪器的工作条件参见表8-6。校准曲线的线性相关系数应大于0.999。

表8-5 元素的测定波长和检出限

元素	波长/nm	检出限/(ng/mL)
Al	308.21	14.4
As	189.04	6.2
Ca	317.93	16.5
Cd	226.50	0.6
Cu	324.75	1.9
Mg	279.55	1.3
Mn	257.64	0.4
Pb	220.35	10.7

表8-6 仪器工作条件

项目	工作参数
光谱仪型号	BAI RD I CP2 000
入射功率/W	1 150
反射功率/W	< 5
工作频率/MHz	40. 68
观察高度/mm	10
冷却气流量/(L/ min)	12
辅助气流量/(M/min)	1.0
载气流量/(L/ min)	0.5
样品提升速率/(mL/min)	3.0
积分时间	3
积分 次数	4

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

④ 校准曲线溶液

采用逐级稀释的方法配制表8-7混合校准曲线溶液，介质为硝酸（10+90）。

表8-7 校准曲线系列标准溶液

系列号	Al	As	Cd	Ca	Cu	Mg	Mn	Pb
1	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
2	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
3	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
4	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60
5	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
6	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
7	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0

注：可根据样品中杂质的实际含量确定标准系列中元素的具体浓度。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

⑤ 测量及计算

在测定之前，按仪器使用说明进行初始设定，并同时进行的性能试验。

将标准系列溶液引入电感耦合等离子体原子发射光谱仪中，输入根据试验所选择的仪器最佳测定条件，在各元素选定的波长处，测定系列标准溶液中各元素的强度，校准曲线线性以计算相关系数来检查，当待测元素的相关系数应大于0.999时，即可进行分析溶液的测定，根据光强度和浓度的关系计算机自动给出样品中各元素的质量浓度。

各待测杂质元素的含量以质量分数表示，按公式(1)计算：

$$w = \frac{(c_x - c_0) \times 100 \times 10^{-6}}{m} \times 100 \dots\dots\dots$$

式中：

w ——样品中待测元素的含量，%；

c_x ——从校准曲线上查得的试样溶液中被测元素的浓度，单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$)；

c_0 ——从校准曲线上查得的空白溶液中被测元素的浓度，单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$)；

m ——试料的质量，单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后两位有效数字。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

⑥ 方法精密度

方法的精密度见表8-8。

表8-8 方法精密度

元 素	水平值/%	重复性 r	再现性 R
Al	0.10	0.010	0.056
	0.25	0.024	0.068
As	0.022	0.002 4	0.025
	0.13	0.010	0.032
Cd	0.035	0.002	0.005 7
	0.31	0.045	0.053
Ca	0.44	0.031	0.059
	2.69	0.031	0.48
Cu	0.13	0.017	0.020
	0.36	0.026	0.031
Mg	0.16	0.017	0.036
	1.26	0.020	0.092
Mn	0.030	0.003 1	0.003 9
	0.40	0.031	0.039
Pb	0.30	0.034	0.059
	1.32	0.062	0.095

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

II、在有色金属材料分析上的应用

1. 有色金属的种类

有色金属又称非铁金属，除铁以外的 92 种金属(含半金属)统称为有色金属。我国在 1958 年把有色金属中的锰和铬划为黑色金属，将钢系金属锶、钨、钼、钽以及超钢系元素划为放射性金属，余下的 64 种金属定为有色金属。其中生产量大、应用比较广的 10 种金属—铜、铝、铅、锌、镍、锡、锑、汞、镁、钛称为常用有色金属。

有色金属按其性质、用途及其在地壳中的储量状况一般分为有色轻金属、有色重金属、贵金属、稀有金属和半金属五大类。在稀有金属中，又分稀有轻金属、稀有重金属、稀有难熔金属、稀散金属、稀土金属、稀有放射性金属。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

有色轻金属：包括铝(Al)、镁(Mg)、钠(Na)、钾(K)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)。

有色重金属：包括铜(Cu)、铅(Pb)、锌(Zn)、镍(Ni)、钴(Co)、锡(Sn)、镉(Cd)、铋(Bi)、锑(Sb)、汞(Hg)、锰(Mn)和铬(Cr)。

稀有轻金属：如锂(Li)、铍(Be)、铷(Rb)、铯(Cs)。

稀有难熔金属：如钛(Ti)、锆(Zr)、铪(Hf)、钒(V)、铌(Nb)、钽(Ta)、钨(W)、钼(Mo)、铼(Re)。

稀散金属：如镓(Ga)、铟(In)、铊(Tl)、锗(Ge)。也有把半金属硒(Se)、碲(Te)列为稀散金属的。稀土金属：包括镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)、钪(Sc)、钇(Y)。

稀有放射性金属：包括各种天然放射性元素钋(Po)、镭(Ra)、钋(Pr)、锕(Ac)、钍(Th)、镤(Pa)和铀(U)，天然放射性元素在矿石中常常与稀土金属矿伴生，这类金属在原子能工业起着极其重要的作用。

贵金属：如金(Au)、银(Ag)、钌(Ru)、铱(Ir)、铂(Pt)、钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)。

半金属：如硅(Si)、硼(B)、砷(As)、硒(Se)、碲(Te)、砹(At)。此外，锗(Ge)、锑(Sb)、钋(Po)也具有半金属的属性，也有的国家将其划分为半金属。

这些有色金属及其合金的元素含量及其中杂质元素的测定，均可采用 ICP-OES 分析。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

2. 有色金属样品处理方式

(1) 有色金属试样常用溶样酸

① 盐酸、硝酸：在电化学序列上比氢活泼的金属,大多都能溶于盐酸等非氧化性酸中,例如 Sn、Ni、Co、Ti、Cd、Fe、Cr、Zn、Mn、V、Al 等。大部分金属和合金可用硝酸溶解生成相应的易溶于水的硝酸盐,但金和铂除外,不少金属当浸泡在硝酸中时,其表面都会形成一层不溶性的氧化物保护膜,因此这些金属不易溶解在硝酸中,如 Al、B、Cr、Ga、In、Ti、Zr、Hf。

② 硝酸-氢氟酸：对于溶解金属硅、钛、铌、钽、锆、钨及其合金特别有效,也可以用来溶解铌、锡及锡合金,各种碳化物及氮化物。样品在与 HNO₃、HF、HClO₄ 一同加热冒烟时,硒和铬会完全损失,而 Hg、As、Ge、Te、Re、Os 也有一定的损失。

易为氢氟酸溶解并保持在氢氟酸介质中的样品,可用 ICP-OES 直接测定,但须采用耐氢氟酸的雾化系统测定。也可在分解试样后用高氯酸或硫酸加热蒸发至冒烟的方式除去氢氟酸,但用高氯酸蒸发一次后仍可能留下氟约 1~5 μ g,两次蒸发则留下约 1 μ g,如果用硫酸,残留的氟少于 1 μ g,即用硫酸去除氟化物较为彻底,特别是有氟硅酸盐存在时。同时硫酸的存在可以防止钛、铌、钽的挥发损失,在单独使用氢氟酸蒸发时,这些元素会全部或部分挥发损失。当试样中含有大量硅、铝时,由于与氟的络合作用较牢固,难以完全除去氟,要完全分解除去所有的氟化物,可以多次加浓硫酸或高氯酸反复蒸发冒烟赶氟。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

③ 硫酸：常用来溶解氧化物、氢氧化物、碳酸盐，加入硫酸铵或硫酸钾能提高硫酸的沸点，对于溶解灼烧过的氧化物的效力有较大提高。硫酸与硫酸钾的混合物可溶解金属锆以及锆合金、镍合金。硫酸对于溶解锑及砷、锑、锡、铅的合金效果较好，得到 As(III)、Sb(III)和 Sn(IV)，而铅则以硫酸铅的形式沉淀。但作为 ICP-OES 分析的酸介质，硫酸对溶液雾化率和光谱背景有影响，不常用且浓度不能过大。

④ 硝酸-氟硼酸：可以用来溶解锡铅焊料、锡铅铋合金。

⑤ 硝酸-有机酸(酒石酸、柠檬酸)：可以用来分解铅合金，有机酸的存在可以防止金属离子水解。

(2) 各类有色金属的溶样方式

① 铝合金溶样方式：在银烧杯中用氢氧化钠溶液溶解，此溶液可用于铝合金中 Si 的测定。

② 镁合金溶样方式：用盐酸(1+1)滴加少量硝酸，加热溶解。

③ 钛合金溶样方式：用硫酸(1+1)加热溶解；或用盐酸(1+1)滴加氢氟酸，低温加热溶解。

④ 锆合金溶样方式：用硫酸铵及浓硫酸，强热溶解；或用盐酸(1+1)滴加氢氟酸溶解。

⑤ 镍合金溶样方式：用硝酸盐混酸加热溶解；或用硝酸盐混酸加氯化钾溶液，滴加氢氟酸，水浴溶解。

⑥ 钒合金溶样方式：用硫酸、硝酸及水，缓缓加热溶解；或用王水，加热溶解。

⑦ 铌合金溶样方式：用硝酸滴加氢氟酸溶解；或用硫酸铵及浓硫酸强热溶解；或用 HNO₃-HF 溶解。

⑧ 金合金溶样方式：用王水加热溶解。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

3. 各种有色金属及其合金的分析方法

(1) 钛及钛合金分析：通常用氢氟酸和硝酸溶样进行测定。标准系列溶液采用钛基体匹配法。

(2) 镁及镁合金：通常分次加入稀盐酸溶样，锆、锰含量高的镁合金可滴加氢氟酸助溶，直接测定。标准系列溶液以镁基体匹配法配制。

(3) 金属锡的分析：试料用硝酸和盐酸的混合酸溶解，在稀酸介质中进行测定；当试样中杂质元素含量较低时，采用分离基体的方法，或以盐酸-氢溴酸除锡，进行测定。

(4) 金属铋的分析：用 HNO₃ 以微波消解样品，测定杂质元素。高纯铋中杂质在样品处理过程中，加入 HBr 后将试液置于红外干燥箱内蒸发，使大量铋基体以 BiBr₃ 的形式挥发除去，再进行测定。

(5) 金属铬的分析：用盐酸缓慢加热，滴加硝酸至试样完全溶解，如需测 Si，则在试样溶解后加氢氟酸处理，直接测定。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(6) 金属镓的分析：高纯镓以 MIBK 萃取除去基体镓，绝大多数金属杂质则留在水相中测定，检出限在 0.001~0.075 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

(7) 金属铟的分析：用硝酸低温分解试样，直接进行测定。

(8) 金属钪的分析：用王水室温放置溶解，再低温加热至样品完全溶解后，采用基体匹配法测定。

(9) 金属钽的分析：用 HF-HNO₃ 微波消解，采用基体匹配法，用耐氢氟酸雾化系统进行测定。

(10) 金属钨的分析：用过氧化氢使样品分解完全后加硝酸，加热蒸至近干，再加硝酸，加热，取下加沸水 20 ml，搅拌均匀析出钨酸沉淀，趁热转入容量瓶中定容，干过滤后测定。根据测定的残存钨量利用干扰系数法进行校正，得出各元素的测定结果。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4. 稀土金属及其化合物的分析

稀土金属是我国重要的有色金属矿产，在工业各领域，尤其是国防科技领域，具有特殊的意义。稀土元素在周期表中为第三族的副族元素：镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)，加上钇(Y)统称为稀土。它们的化学性质极为相似，采用传统化学分析方法难以测定。尤其对 4N(99.99%)或 4N 以上纯稀土金属或稀土氧化物中的杂质元素测定极为困难，测定的灵敏度要求很高。目前对各个稀土元素分量的分析测定，主要是采用 ICP-OES 和 ICP-MS 分析技术。

在采用 ICP-OES 分析方法时，由于稀土为多谱线元素，其光谱基体干扰、元素谱线之间干扰现象也很复杂，光谱谱线重叠干扰极为严重。因此，对所使用的 ICP 光谱仪要求具有高分辨率。稀土 15 个元素的分析灵敏线均在 350~450nm 波段内，所以目前高纯稀土金属、稀土氧化物中稀土杂质元素与非稀土杂质元素测定，多数采用大色散率、高分辨率的扫描型 ICP 光谱仪。

采用 ICP 仪器可以很方便地测定钢铁合金中的稀土分量。然而稀土金属及稀土氧化物中除本身外其他各个稀土元素的测定，还必须采用高分辨率的 ICP-OES 仪器进行测定，这是目前较为简便和有效的手段。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

5. 有色金属的 ICP-OES 标准分析方法

目前现行或即将实施的在有色金属（包括稀土）分析上应用的国家标准化学分析方法有100余项，表 8-9。行业标准分析方法大概有100多项。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

表 8-9 有色金属分析应用的国家标准分析方法

序号	标准号	标准名称	状态
1	GB/T 20975.25-2020	铝及铝合金化学分析方法 第25部分：元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	即将实施
2	GB/T 15076.6-2020	钨钼化学分析方法 第6部分：硅量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	即将实施
3	GB/T 13747.4-2020	锆及锆合金化学分析方法 第4部分：铬量的测定 二苯卡巴肼分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法	即将实施
4	GB/T 13747.3-2020	锆及锆合金化学分析方法 第3部分：镍量的测定 丁二酮肟分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法	即将实施
5	GB/T 38513-2020	铌铍合金化学分析方法 铍、铌、铍、钨、钼等元素的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	即将实施
6	GB/T 13747.2-2019	锆及锆合金化学分析方法 第2部分：铁量的测定 1,10-二氮杂菲分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法	即将实施
7	GB/T 13747.7-2019	锆及锆合金化学分析方法 第7部分：锰量的测定 高碘酸钾分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法	即将实施
8	GB/T 15076.2-2019	钨钼化学分析方法 第2部分：钨中钼量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法和色层分离重量法	即将实施
9	GB/T 4698.10-2020	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第10部分：铬量的测定 硫酸亚铁铵滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法（含钒）	即将实施
10	GB/T 15076.7-2020	钨钼化学分析方法 第7部分：钨中磷量的测定 4-甲基-戊酮-[2]萃取分离磷钼蓝分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法	即将实施
11	GB/T 24583.8-2019	钒氮合金 硅、锰、磷、铝含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
12	GB/T 36244-2018	电感耦合等离子体原子发射光谱仪	现行
13	GB/T 4702.6-2016	金属铬 铁、铝、硅和铜含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
14	GB/T 11067.4-2006	银化学分析方法 铋量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
15	GB/T 11067.3-2006	银化学分析方法 硒和碲量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
16	GB/T 7739.14-2019	金精矿化学分析方法 第14部分：铈量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法	现行
17	GB/T 8152.13-2017	铅精矿化学分析方法 第13部分：铈量的测定 电感耦合等离子体质谱法和电感耦合等离子体-原子发射光谱法	现行
18	GB/T 8151.21-2017	锌精矿化学分析方法 第21部分：铈量的测定 电感耦合等离子体质谱法和电感耦合等离子体-原子发射光谱法	现行
19	GB/T 12690.13-2003	稀土金属及其氧化物中非稀土杂质化学分析方法 钨、钨量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法	现行
20	GB/T 37248-2018	高纯氧化铝 痕量金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	现行

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

表 8-9 有色金属分析应用的国家标准分析方法 (续)

21	GB/T 20975.27-2018	铝及铝合金化学分析方法 第27部分: 铈、镧、铈含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
22	GB/T 15076.1-2017	钨钼化学分析方法 第1部分: 钨中钼量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
23	GB/T 15076.5-2017	钨钼化学分析方法 第5部分: 钼量和钨量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
24	GB/T 4698.28-2017	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第28部分: 钪量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
25	GB/T 13747.20-2017	铍及铍合金化学分析方法 第20部分: 铍量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
26	GB/T 4698.27-2017	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第27部分: 钪量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
27	GB/T 33913.1-2017	三苯基膦氯化铯化学分析方法 第1部分: 铯量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
28	GB/T 30014-2013	废钨炭催化剂化学分析方法 钨量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
29	GB/T 4325.7-2013	钼化学分析方法 第7部分: 铁量的测定 邻二氮杂菲分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法	现行
30	GB/T 4325.24-2013	钼化学分析方法 第24部分: 钨量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
31	GB/T 4325.12-2013	钼化学分析方法 第12部分: 硅量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
32	GB/T 4324.22-2012	钨化学分析方法 第22部分: 钪量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
33	GB/T 4324.7-2012	钨化学分析方法 第7部分: 钪量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
34	GB/T 4324.9-2012	钨化学分析方法 第9部分: 钨量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法和火焰原子吸收光谱法	现行
35	GB/T 4324.20-2012	钨化学分析方法 第20部分: 钼量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
36	GB/T 4324.21-2012	钨化学分析方法 第21部分: 钪量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
37	GB/T 4324.11-2012	钨化学分析方法 第11部分: 钪量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
38	GB/T 18114.5-2010	稀土精矿化学分析方法 第5部分: 氧化铝量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	现行
39	GB/T 18114.4-2010	稀土精矿化学分析方法 第4部分: 氧化铈、氧化钆、氧化铪量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	现行
40	GB/T 16477.5-2010	稀土硅铁合金及镁硅铁合金化学分析方法 第5部分: 钪量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	现行
41	GB/T 16484.5-2009	氯化稀土、碳酸轻稀土化学分析方法 第5部分: 氧化钪量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	现行
42	GB/T 23607-2009	铜阳极泥化学分析方法 砷、铋、铁、镍、铅、铊、铟、铋、铷、铯量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

表 8-9 有色金属分析应用的国家标准分析方法 (续)

43	GB/T 23614.2-2009	钛镍形状记忆合金化学分析方法 第2部分: 钴、铜、铬、铁、钨量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	现行
44	GB/T 5121.27-2008	铜及铜合金化学分析方法 第27部分: 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
45	GB/T 4324.15-2008	钨化学分析方法 钨量的测定 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
46	GB/T 4324.8-2008	钨化学分析方法 钨量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法、火焰原子吸收光谱法和丁二酮肟重量法	现行
47	GB/T 4324.13-2008	钨化学分析方法 钨量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
48	GB/T 20975.25-2008	铝及铝合金化学分析方法 第25部分: 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
49	GB/T 15072.18-2008	贵金属合金化学分析方法 金合金中铂和钨量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
50	GB/T 15072.14-2008	贵金属合金化学分析方法 银合金中铂和钨量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
51	GB/T 15072.16-2008	贵金属合金化学分析方法 金合金中铜和钨量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
52	GB/T 15072.19-2008	贵金属合金化学分析方法 银合金中钨和钨量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
53	GB/T 15072.11-2008	贵金属合金化学分析方法 金合金中钨和钨量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
54	GB/T 15072.13-2008	贵金属合金化学分析方法 银合金中钨和钨量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
55	GB/T 15072.7-2008	贵金属合金化学分析方法 金合金中钨和钨量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
56	GB/T 6730.63-2006	铁矿石 铝、钙、镁、锰、磷、硅和钛含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	现行
57	GB/T 20127.9-2006	钢铁及合金 痕量元素的测定 第9部分: 电感耦合等离子体发射光谱法测定钨含量	现行
58	GB/T 20127.3-2006	钢铁及合金 痕量元素的测定 第3部分: 电感耦合等离子体发射光谱法测定钙、镁和钨含量	现行
59	GB/T 13748.5-2005	镁及镁合金化学分析方法 钪含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
60	GB/T 17476-1998	使用过的润滑油中添加元素、磨损金属和污染物以及基础油中某些元素测定法(电感耦合等离子体发射光谱法)	现行
61	GB/T 14506.32-2019	硅酸盐岩石化学分析方法 第32部分: 三氧化二铝等20个成分量测定 混合酸分解-电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
62	GB/T 4698.6-2019	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第6部分: 钨量的测定 次甲基蓝分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
63	GB/T 14506.31-2019	硅酸盐岩石化学分析方法 第31部分: 二氧化硅等12个成分量测定 偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
64	GB/T 7739.13-2019	金精矿化学分析方法 第13部分: 铅、铋、铋、钨、铋、铋和汞量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
65	GB/T 36593-2018	钛粉化学分析方法 银、金、钨、铋、钨、钨、铜、铁、锡、锌、镁、锰、钨量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
66	GB/T 6609.1-2018	氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第1部分: 微量元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

表 8-9 有色金属分析应用的国家标准分析方法 (续)

67	GB/T 34500.4-2017	稀土废渣、废水化学分析方法 第4部分:铜、锌、铅、铬、镉、钡、钴、锰、镍、钛量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
68	GB/T 10574.13-2017	锡铅焊料化学分析方法 第13部分:铋、铊、铁、砷、铜、银、锌、铝、镉、磷和金量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
69	GB/T 4698.22-2017	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第22部分:铈量的测定 5-Br-PADAP分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
70	GB/T 4698.8-2017	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第8部分:铝量的测定 碱分离-EDTA络合滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
71	GB/T 34499.2-2017	钛化合物化学分析方法 第2部分:银、金、铂、钯、铯、钇、铝、铜、铁、镍、铅、镁、锰、锡、锌、钙、钠、钾、硅的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
72	GB/T 4698.4-2017	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第4部分:锰量的测定 高碘酸盐分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
73	GB/T 4698.5-2017	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第5部分:钨量的测定 硫氰酸盐分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
74	GB/T 13747.19-2017	钨及钨合金化学分析方法 第19部分:钽量的测定 二安替比林甲烷分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
75	GB/T 13747.25-2017	钨及钨合金化学分析方法 第25部分:铈量的测定 5-Br-PADAP分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
76	GB/T 20899.13-2017	金矿石化学分析方法 第13部分:铅、锌、铋、镉、铬、砷和汞量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
77	GB/T 4698.24-2017	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第24部分:镍量的测定 丁二酮肟分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
78	GB/T 4698.9-2017	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第9部分:锡量的测定 碘酸钾滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
79	GB/T 4698.23-2017	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第23部分:钼量的测定 氯化亚锡-碘化钾分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
80	GB/T 4698.13-2017	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第13部分:钴量的测定 EDTA络合滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
81	GB/T 4698.12-2017	海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 第12部分:钒量的测定 硫酸亚铁铵滴定法和电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
82	GB/T 33913.2-2017	三苯基膦氯化铯化学分析方法 第2部分:铅、铁、铜、钡、铂、铝、镍、镁、锌量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
83	GB/T 32793-2016	烧结镍、氧化镍化学分析方法 镍、钴、铜、铁、锌、锰含量测定 电解重量法-电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
84	GB/T 3884.18-2014	铜精矿化学分析方法 第18部分:砷、铋、铊、铅、锌、镍、镉、钴、氧化镁、氧化钙量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
85	GB/T 11064.16-2013	碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法 第16部分:钙、镁、铜、铅、锌、镍、锰、镉、铝量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

表 8-9 有色金属分析应用的国家标准分析方法 (续)

86	GB/T 4325.17-2013	钼化学分析方法 第17部分:钽量的测定 二安替比林甲烷分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
87	GB/T 4325.18-2013	钼化学分析方法 第18部分:钒量的测定 钼试剂分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
88	GB/T 4325.11-2013	钼化学分析方法 第11部分:钨量的测定 铬天青S分光光度法和电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
89	GB/T 8151.20-2012	锌精矿化学分析方法 第20部分:铜、铅、铁、砷、镉、铋、钙、镁量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
90	GB/T 16477.2-2010	稀土硅铁合金及镁硅铁合金化学分析方法 第2部分:钙、镁、锰量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	现行
91	GB/T 16477.3-2010	稀土硅铁合金及镁硅铁合金化学分析方法 第3部分:氧化镁含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	现行
92	GB/T 24514-2009	钢表面镀锌基和(或)铝基镀层 单位面积镀层质量和化学成分测定 重量法、电感耦合等离子体原子发射光谱法和火焰原子吸收光谱法	现行
93	GB/T 16484.3-2009	氯化稀土、碳酸轻稀土化学分析方法 第3部分:15个稀土元素氧化物配分量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	现行
94	GB/T 23613-2009	镍粉化学分析方法 镁、铁、镍、铝、铜、银、金、铂、铀、钼、铯、硅量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
95	GB/T 11066.8-2009	金化学分析方法 银、铜、铁、铅、铋、钨、钼、镍、锰和铬量的测定 乙酸乙酯萃取-电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
96	GB/T 23367.2-2009	钴酸锂化学分析方法 第2部分:锂、镍、锰、镁、铝、铁、钠、钙和铜量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
97	GB/T 23273.8-2009	草酸钴化学分析方法 第8部分:镍、铜、铁、锌、铝、锰、铅、砷、钙、镁、钠量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	现行
98	GB/T 15072.15-2008	贵金属合金化学分析方法 金、银、钯合金中镍、铟和锰量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	现行
99	GB/T 12689.12-2004	锌及锌合金化学分析方法 铅、镉、铁、铜、锡、铝、砷、铋、镁、镉、铟量的测定 电感耦合等离子体--发射光谱法	现行
100	GB/T 18114.8-2010	稀土精矿化学分析方法 第8部分:十五个稀土元素氧化物配分量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	现行
101	GB/T 6150.7-2008	钨精矿化学分析方法 钨钼量的测定 等离子体发射光谱法和分光光度法	现行
102	GB/T 23594.2-2009	钨钼钨富集物化学分析方法 第2部分:十五个稀土元素氧化物配分量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	
103	GB/T 25934.1-2010	高纯金化学分析方法 第1部分:乙酸乙酯萃取分离ICP-AES法 测定杂质元素的含量	现行
104	GB/T 25934.3-2010	高纯金化学分析方法 第3部分:乙醚萃取分离ICP-AES法 测定杂质元素的含量	现行
105	GB/T 38161-2019	钨合金首饰 钨含量的测定 钨内标ICP光谱法	现行
106	GB/T 38130-2019	钨合金首饰 钨含量的测定 钨内标ICP光谱法	现行
107	GB/T 21198.6-2007	贵金属合金首饰中贵金属含量的测定 ICP光谱法 第6部分:差减法	现行
108	GB/T 13373-1992	二氧化铈粉末和芯块中钨、钽、铪和铪的测定 水平式ICP-AES法	现行
109	GB/T 13372-1992	二氧化铈粉末和芯块中杂质元素的测定 ICP-AES法	现行
110	GB/T 13748.20-2009	镁及镁合金化学分析方法 第20部分:ICP-AES测定元素含量	现行

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

6. 在有色金属分析中的应用示例

(1) 铝及铝合金标准分析方法应用示例

铝及铝合金化学分析方法 第25部分：电感耦合等离子体原子发射光谱法

引用标准：GB/T 20975.25-2008

① 方法适用性

方法适用于铝及铝合金中铁、铜、镁、锰、镓、钛、钒、铟、锡、铋、铬、锌、镍、镉、锆、铍、铅、硼、硅、锶、钙、锑含量的测定，测定范围见表8-10。

表8-10 测定范围

元素	质量分数/%	元素	质量分数/%
铁	0.0020~2.00	锶	0.0005~0.10
铜	0.0005~5.00	铍	0.0005~0.40
镁	0.0010~10.0	镓	0.0050~0.05
锰	0.0010~3.00	镉	0.0020~0.25
镍	0.0020~1.00	铋	0.010~0.50
钛	0.0010~5.00	铟	0.010~0.10
钒	0.0010~0.30	铅	0.100~1.00
铟	0.0010~5.00	钙	0.020~1.00
锡	0.0020~0.50	硅	0.50~10.00
铋	0.0020~1.00	锡	0.020~0.50
硼	0.0050~5.00	锑	0.010~0.25

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

② 操作步骤

根据测定含量及组分要求，按下表8-11称取试样及选择稀释体积：

表8-11 称取试样量及稀释体积

含量/%	试样量/g	稀释体积/mL
0.0005~0.050	0.50	100
>0.050~1.00	0.25	250
>1.00~10.00	0.25	500
0.50~10.00	0.50	500

分析试液的制备：

1) 溶样方法 I

此溶样方法适用于硅含量小于0.50%的铝及铝合金中铁、铜、镁、锰、镓、钛、钒、铟、锡、铋、铬、锌、钴、镉、锆、铍、铅、硼、锶、钙、锑含量的测定。

将按表3-3称取的试料置于100mL烧杯中，加入25mL盐酸硝酸混合酸(3+1)，待剧烈反应停止后，低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入表3-3相应体积的容量瓶中用水稀释至刻度，混匀。必要时根据工作曲线范围，稀释待测溶液。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

2) 溶样方法II

此方法适用于铝及铝合金中铁、铜、镁、锰、镓、钛、钒、铀、锡、铅、铋、铬、锌、镍、镉、锆、钨、硼、锶、钙含量的测定。

将按表3-3称取的试料置于250mL烧杯中，加入25mL盐酸(1+1)，待剧烈反应停止后，低温加热分解，加入适量过氧化氢至试样完全溶解，煮沸分解过量过氧化氢，冷至室温，定容。

硅含量大于0.50%时，如有不溶残渣，应过滤后于白金坩埚中用氢氟酸处理赶硅，即将试液过滤，洗涤残渣。将残渣连同滤纸置于铂坩埚中，灰化，在800℃灼烧5min，冷却。加入5mL氢氟酸，并逐滴加入硝酸至溶液清亮，加热蒸发至干，冷却，用5mL盐酸(1+1)溶解残渣，并将此试液混合于原滤液中，定容。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

3) 溶样方法III

此方法适用于铝及铝合金中硅、铁、铜、镁、锰、钛、钒、铬、锌、镍、锆、锶、锡、铅、钙含量的测定。

将试样置于置于250mL聚四氟烧杯中，加入少量水，加入6mL氢氧化钠溶液(400g/L)，待剧烈反应停止后，低温加热分解，加入2mL过氧化氢，缓慢加热至试样完全溶解，煮沸分解过量的过氧化氢，冷却至室温，(若试样中硅含量>0.5%，将溶液蒸至近干，冷却，加入30mL水，缓慢加热至盐类溶解)加入50mL水，混匀，边搅拌边加入25mL硝酸(1+1)，25mL盐酸(1+1)，低温加热使其完全溶解(若出现二氧化锰棕色沉淀时，可滴加过氧化氢使其溶解)，冷却，以水定容。必要时根据工作曲线范围，稀释待测溶液。

在ICP-OES仪器上进行测定。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

③ 仪器要求

可以使用任何型号的ICP光谱分析仪，只要在测定之前，按仪器使用说明进行初始设定，并同时进行的性能试验。推荐分析谱线及仪器性能见表8-12。

表8-12 推荐分析线及测定范围

元素	分析线/nm	测定范围/%	元素	分析线/nm	测定范围/%
Fe	259.940,239.562	0.0020~2.00	Cr	267.716,283.563	0.0020~0.50
Cu	324.754	0.0005~5.00	Zn	213.856,206.200	0.0010~5.00
Mg	285.213,279.553	0.0010~10.00	Ni	231.604	0.0020~1.00
Mn	259.373,257.610	0.0010~3.00	Cd	228.802	0.0020~0.25
Ga	294.364	0.0050~0.050	Zr	339.198,349.621	0.0020~1.00
Ti	334.941,337.280	0.0010~5.00	Be	234.861,313.042	0.0005~0.40
V	292.402	0.0010~0.30	Pb	220.353	0.10~1.00
Si	288.158,251.611	0.50~10.00	B	249.678,249.773	0.0050~5.00
Sn	189.989	0.020~0.50	In	325.609	0.010~0.10
Bi	223.061	0.010~0.50	Sr	407.771,346.446	0.0005~0.10
Ca	317.933,393.366	0.020~1.00	Sb	217.581	0.010~0.25

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

④ 校准曲线溶液

标准系列溶液采用铝基体匹配法配制，溶液酸度与试液基本一致，用水稀释至刻度，混匀，以不加标准溶液的试液作为空白溶液，待测元素含量应在所做工作曲线范围之内，系列标准溶液的数量由精度要求决定，一般3个~5个。根据样品的牌号也可选择相应的标准系列样品(国家一级标样)，按分析试液的制备方法配置系列标准溶液，系列标准溶液的数量由精度要求决定，一般3个~5个。

⑤ 测量及计算

将标准系列溶液引入电感耦合等离子体原子发射光谱仪中，输入根据试验所选择的仪器最佳测定条件，在各元素选定的波长处，测定系列标准溶液中各元素的强度，当工作曲线的线性相关系数 ≥ 0.9995 时，即可进行分析溶液的测定，根据光强度和浓度的关系计算机自动给出样品中各元素的质量浓度。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

⑥ 方法精密度

1) 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表8-13给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过重复性限(r)，超过重复性限(r)的情况不超过5%，重复性限(r)按下表数据采用线性内插法求得。重复性限(r)为 $2.83S_r$ ， S_r 为重复性标准偏差。

表8-13 重复性限

质量分数/%	0.0005	0.0010	0.0050	0.010	0.050
重复性限(r)%	0.0001	0.0003	0.0006	0.0015	0.004
质量分数/%	0.100	0.50	1.00	5.00	10.00
重复性限(r)%	0.006	0.03	0.05	0.15	0.30

2) 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表8-14给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过再现性限(R)，超过再现性限(R)的情况不超过5%，再现性限(R)按下表数据采用线性内插法求得。再现性限(R)为 $2.83S_R$ ， S_R 为再现性标准偏差。

表8-14 再现性限

质量分数/%	0.0005	0.0010	0.0050	0.010	0.050
再现性限(r)%	0.0002	0.0004	0.0007	0.0020	0.006
质量分数/%	0.100	0.50	1.00	5.00	10.00
再现性限(r)%	0.012	0.04	0.08	0.20	0.35

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(2) 铜及铜合金标准分析方法应用示例

铜及铜合金中磷、银、铋、锑、砷、铅、锡、硒、碲、铍、硼等25个元素含量测定—电感耦合等离子体发射光谱法

引用标准：GB/T 5121.28-2008

① 方法适用性

本标准适用于铜及铜合金中磷、银、铋、锑、砷、铁、镍、铅、锡、硫、锌、锰、镉、硒、碲、铝、硅、钴、钛、镁、铍、锆、铬、硼、汞等含量的多元素同时测定，也适用于其中单一元素的测定。各元素测定范围见表

8-15。

表8-15 测定范围

元素	质量分数/%	元素	质量分数/%
P	0.0001~1.00	Se	0.0001~0.0020
Ag	0.001~1.50	Te	0.0001~1.00
Bi	0.00005~3.00	Al	0.001~14.00
Sb	0.0001~0.10	Si	0.001~5.00
As	0.0001~0.20	Co	0.01~3.00
Fe	0.0001~7.00	Ti	0.01~1.00
Ni	0.0001~35.00	Mg	0.01~1.00
Pb	0.0001~7.00	Be	0.01~3.00
Sn	0.0001~10.00	Zr	0.01~1.00
S	0.001~0.10	Cr	0.01~2.00
Zn	0.00005~7.00	B	0.0005~1.00
Mn	0.00005~14.00	Hg	0.0005~0.10
Cd	0.00005~3.00		

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

② 操作步骤

根据待测成分的含量称取试样，并稀释至一定体积（见表8-16）。将试样用硝酸与盐酸混合酸或硝酸分解。在酸性介质中测定度。当试样中硒及碲含量不大于0.001%时，以砷做载体共沉淀富集微量硒、碲与基体铜分离后测定；当铁、镍、锌、镉含量不大于0.001%时，电解除铜分离富集后测定；当磷、铋、锑、砷、锡、锰含量不大于0.001%、铅含量不大于0.002%时，用铁做载体，氢氧化铁共沉淀磷、铋、锑、砷、锡、锰、碲、铅与基体铜分离富集后测定；当镍含量大于14%时，加镧内标溶液，以内标法测定。

表8-16 试料量及稀释体积

含量范围/%	称样量/g	稀释体积/mL
0.00005~0.0005	5.00	25
>0.0005~0.001	5.00	50
>0.001~0.1	1.00	100
>0.05~7.0	0.10	100
>7.0~35.0	0.10	200

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

试样溶液的制备如下：

1) 当待测元素质量分数大于0.001%至测定上限时（镍含量在0.001%~14%、铅含量在0.002%~7%）

A. 一般试样：将试料置于150mL烧杯中，加入10mL~15mL混合酸，盖上表皿，加热至试样完全溶解，用水洗涤表皿及杯壁，冷却。按表3-16移入容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

B. 含硅、锆、钛的试样：将试料置于150mL聚四氟乙烯烧杯中，加入10mL~15mL混合酸，2滴氢氟酸，加热（硅为待测元素时，加热温度不得超过60℃）溶解。待试样溶解完全后，加入5mL硼酸饱和溶液，混匀，按表3-16移入容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，立即转移到原聚四氟乙烯烧杯中。

C. 含铬的试样：将试料置于150mL烧杯中，加入5~10mL硝酸(1+1)，3~5mL高氯酸，盖上表皿，加热使试样溶解并蒸发至冒高氯酸烟(约1~2min)使溶液澄清，取下冷却，用水洗涤表皿及杯壁，按表3-16移入容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

D. 含银的试样：将试料置于150mL烧杯中，加入10~15mL盐酸硝酸混合酸，盖上表皿，加热至试样完全溶解，用水洗涤表皿及杯壁，补加10mL盐酸，冷却。按表3-16移入容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

注：称取1.000g试样，银的质量分数大于0.3%时，加入10mL硝酸(1+1)溶解试样。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

2) 当待测元素的质量分数不大于0.001%时

- A. 测定硒、碲的试液：**将试料置于40mL烧杯中，加入50mL硝酸(1+1)，盖上表皿，低温加热至试样完全溶解，稍冷，加入10mL高氯酸，加热至冒白烟2~3min，用水洗表皿及杯壁，取下冷却。加入120mL盐酸(1+1)，低温加热使盐类溶解，加入15mL砷溶液、10g次亚磷酸钠，搅拌至溶解，加热至溶液呈棕色，于水浴上加热至还原析出单体砷、硒和碲(约需1~1.5h)，冷却至室温。用脱脂棉过滤，以次亚磷酸钠-盐酸混合洗液洗涤烧杯3次，沉淀3次~5次，再用水洗涤烧杯3次，沉淀3次~5次。将脱脂棉及沉淀移入原烧杯中，从漏斗上缓缓滴加10mL硝酸、3mL高氯酸，在电热板上加热消化脱脂棉并溶解氧化砷、硒和碲至冒高氯酸白烟1~20min使溶液澄清，取下冷却，用水洗表皿及杯壁，按表3-16移入容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。
- B. 测定铁、镍、锌、锡的试液：**将试料置于250mL高形烧杯中，加入40mL硝酸(1+1)，盖上表皿，加热至试样完全溶解，煮沸除尽氮的氧化物，用水洗涤表皿及杯壁。加入3mL硝酸铅溶液(10g/L)，1.0mL硝酸锰(1+10)，1滴盐酸(1+120)，用水稀释至130mL左右。用两块半圆表皿盖上，在搅拌下(搅拌棒必须密封无孔)用4A电解除铜。待溶液退色后，在不切断电流的情况下，提起电极并用水冲洗。将溶液于低温电炉上加热，蒸发至体积25mL以下，冷却，按表3-16移入相应容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀(此溶液也可用于磷、锑、砷、锡、碲的测定)。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

C. 测定磷、铋、锑、砷、锡、锰的试液：将试料置于40mL烧杯中，加入50mL硝酸(1+1)，盖上表皿，低温加热至试样完全溶解，煮沸除去氮的氧化物。加入10mL铁溶液(8g/L)，用水稀释至20mL左右，在搅拌下缓缓加入氨水至深蓝色，过量20mL，加入10g碳酸铵，将溶液加热至煮沸5min，放置1h。沉淀用滤纸过滤，用热洗涤液洗涤烧杯及滤纸至滤纸无蓝色。弃去滤液。用水将沉淀洗入原烧杯中，滤纸上的残留沉淀用10mL热盐酸(1+1)溶解，以热水洗涤至滤纸无色，洗液并入原烧杯中，低温加热蒸发至25mL以下，冷却。按表3-16移入容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀(此溶液也可用于碲的测定)。

3) 铅质量分数不大于0.002%时

按2) C.方法制备分析试液。

4) 镍质量分数大于14%时

将试料置于150mL烧杯中，加入10mL混合酸，盖上表皿，加热至试样完全溶解，煮沸除去氮的氧化物，用水洗涤表皿及杯壁，冷却。按表3-16移入容量瓶中，加入2.0 mL内标溶液(1g/L)，用水稀释至刻度，混匀。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

③ 仪器要求

可以使用任何型号的ICP光谱分析仪，只要在测定之前，按仪器使用说明进行初始设定，并同时进行性能试验。推荐分析谱线见表8-17。选择分析线时，必须仔细检查干扰情况，必要时采用干扰系数校正法进行校正。

光谱仪的分辨率：对所选用的分析线，采用半峰宽的方法计算谱线的带宽，带宽应不大于0.030nm。仪器的实际分辨率应优于0.010nm。

仪器的短期稳定性：以测定待测元素最大浓度溶液的绝对强度或强度比的标准偏差，相对标准偏差应小于0.4%。

工作曲线的线性，其相关系数应大于0.999。

表8-17 推荐分析线

测定元素	P	Ag	Bi	Sb	As	Fe	Ni	Pb	Sn
分析线/nm	178.28	328.06	190.24	206.83	189.04	259.94	231.60 341.47*	220.35	189.98
测定元素	S	Zn	Mn	Cd	Se	Te	Al	Si	Co
分析线/nm	182.03	206.20	257.61 279.48*	226.50	196.09	214.28	396.15	288.15	228.61
测定元素	Ti	Mg	Be	Zr	Cr	B	Hg		La ^{内标}
分析线/nm	334.94	285.21	313.10	339.19	267.71	249.77	194.22		408.67

* 用于测定含量大于3%时的分析线。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

④ 校准曲线溶液

标准系列溶液按测定含量范围分别配制：

1) 工作曲线 I—待测元素质量分数不大于0.001%时

分取0, 1.00, 5.00, 10.00mL待测元素标准溶液A(10.0 μ g/mL)于一组100mL容量瓶中，分别加入10mL混合酸，用水稀释至刻度，混匀。

2) 工作曲线 II—待测元素质量分数为0.001%~0.1%时

称取0.5~1.0g与试样中铜量相当的高纯铜于一组150mL烧杯中，加入10mL混合酸，盖上表皿，加热至完全溶解，煮沸除去氮的氧化物，用水洗涤表皿及杯壁，冷却，移入一组100mL容量瓶中，分别加入0, 1.00, 5.00, 10.00mL待测元素标准溶液A(10.0 μ g/mL)和5.00, 10.00mL标准溶液B(100 μ g/mL)，(配制银曲线时补加10mL盐酸)用水稀释至刻度，混匀。根据所测元素的含量范围，从中选择适当的3~4个点绘制工作曲线。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

3) 工作曲线III—待测元素质量分数大于0.05%(镍质量分数0.05%~14%)时加入0, 5.00, 10.00 mL待测元素标准溶液A(10.0 μ g/mL)和0.50, 1.00, 3.00, 5.00, 7.0mL, 标准溶液B(100 μ g/mL)于一组10mL容量瓶中, 分别加入10mL混合酸〔配制银曲线时改为加入10mL盐酸〕, 用水稀释至刻度, 混匀。根据所测元素的含量范围, 从中选择适当的3~4个点绘制工作曲线。

4) 工作曲线IV—镍的质量分数大于14%时加入0, 5.00, 10.00, 15.00, 18.00镍标准溶液(1.00mg/mL)于一组100mL容量瓶中, 分别加入1.00mL内标溶液(1.0mg/mL), 10mL混合酸, 用水稀释至刻度, 混匀。

标准样品系列溶液也可以选择与待测试样基体一致、含量相近的有证标准样品, 称取与待测试样相同的量, 随同试样制备标准样品系列溶液。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

⑤ 应用说明

等离子体发射光谱法测定铜及铜合金中杂质元素需采用电解法除去主量铜。溶解5g试样需一定量的硝酸, 电解除铜时其用量又不能过大, 所以溶样时加硫酸。但硫酸用量对光谱测定有影响, 原因是硫酸浓度增加, 粘度增加, 降低雾化提升量, 从而影响光谱测定, 改变试样中硫酸加入量, 各元素的谱线强度值都随硫酸浓度增加而降低, 硝酸用量变化对光谱测定影响不大。综合考虑各因素, 选择加入硫酸(10+90)。同时要求标准与试样基本保持同一介质, 即硫酸(10+90)及硝酸(5+95)较好。

残余铜离子对各元素测定的影响电解除主量铜时, 残液中往往有少量铜残余, 通常电解条件下, 残铜量一般小于2mg/100mL。实验证明对于0.3 μ g/mL混合标准溶液中, 残余铜量高达10mg/mL也未对测定产生影响。因此, 电解条件不需掌握得太严格, 只需将溶液电解至无色即可。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

⑥ 方法精密度

1) 重复性: 在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值, 在表8-18给出的平均值范围内, 两个测试结果的绝对差值不超过重复性限(r), 超过重复性限(r)的情况不超过5%, 重复性限(r)按下表数据采用线性内插法求得。重复性限(r)为 $2.83S_r$, S_r 为重复性标准偏差。

表8-18 重复性限

质量分数/%	0.00005	0.00010	0.0010	0.0050	0.050	0.100
重复性限(r)%	0.00004	0.00004	0.0002	0.0005	0.004	0.012
质量分数/%	1.00	5.00	10.00	15.00	35.00	
重复性限(r)%	0.07	0.15	0.20	0.30	0.48	

2) 再现性: 在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值, 在表8-19给出的平均值范围内, 两个测试结果的绝对差值不超过再现性限(R), 超过再现性限(R)的情况不超过5%, 再现性限(R)按下表数据采用线性内插法求得。再现性限(R)为 $2.83S_R$, S_R 为再现性标准偏差。

表8-19 再现性限

质量分数/%	0.00005	0.00010	0.0010	0.0050	0.050	0.100
再现性限(r)%	0.00004	0.00004	0.0002	0.0005	0.004	0.012
质量分数/%	1.00	5.00	10.00	15.00	35.00	
再现性限(r)%	0.07	0.15	0.20	0.30	0.48	

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

(3) 稀土金属及稀土氧化物标准分析方法应用示例

稀土金属及其氧化物中稀土杂质化学分析方法 (方法1电感耦合等离子体光谱法)

引用标准: GB/T 18115.1-2006

① 方法适用性

方法适用于各种稀土纯金属及其氧化物中除其本身外的各个稀土杂质元素的测定。

② 操作步骤

试料以硝酸溶解, 在稀硝酸介质中测定外, 其他稀土试样均以盐酸溶解, 在稀盐酸介质中, 直接以氙等离子体光源激发, 进行光谱测定, 并用系数校正法校正被测稀土杂质元素间的光谱干扰, 以基体匹配法校正基体对测定的影响。

氧化物试样于 900°C 灼烧1h, 置于干燥器中, 冷却至室温, 立即称取。金属试样应去掉表面氧化层, 取样后立即称取。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

③ 测定范围及推荐分析谱线

1) GB/T 18115.1 (方法1 电感耦合等离子体光谱法) 为金属镧或氧化镧中铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、镱、铟、铪、铪、铪、铪和铪量的测定。

测定范围见表8-20

表8-20 测定范围

氧化物/金属	质量分数/%	氧化物/金属	质量分数/%
氧化铈/Ce	0.0005~0.100	氧化镱/Dy	0.0005~0.050
氧化镨/Pr	0.0005~0.100	氧化铥/Ho	0.0005~0.050
氧化钕/Nd	0.0005~0.100	氧化铒/Er	0.0005~0.050
氧化钐/Sm	0.0005~0.100	氧化铥/Tm	0.0001~0.050
氧化铕/Eu	0.0005~0.100	氧化镱/Yb	0.0001~0.050
氧化钆/Gd	0.0005~0.100	氧化镱/Lu	0.0001~0.050
氧化铽/Tb	0.0005~0.100	氧化铪/Y	0.0001~0.050

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

2) 推荐分析线波长见表8-21。

表8-21 推荐分析线波长

元素	分析线/nm	元素	分析线/nm
Ce	413.380	Tb	350.917
Pr	417.942	Dy	353.171
Pr	422.533	Ho	345.600
Nd	430.357	Er	337.275
Nd	401.225	Tm	313.126
Sm	359.260	Tm	342.908
Sm	446.734	Yb	328.937
Eu	381.966	Lu	261.542
Eu	390.711	Y	324.228
Gd	354.937	Y	371.029

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

III、在水质、环境分析领域中的应用

1. 析范围及要求

环境分析样品包括水、大气颗粒物、土壤以及水系沉积物、**固体废弃物**等。

环境水质分析可分为饮用水、自然水(地下水、雨雪水、湖水、江河水、海水等)、工业废水、生活污水以及各级处理过的污水等。无论作为生活饮用水、工业给水、农业用水、渔业用水，是特殊用途的水等都有一定的水质要求。

大气颗粒物是指悬浮于空气中的固体或液体颗粒与气体载体共同组成的大气飘尘。大气颗粒物形状复杂，分为TSP、PM10、PM2.5。研究表明，粒子多由Ca、Mg、Na等30多种元素组成，细粒子主要是痕量金属、硫酸盐、硝酸盐等。不同环境条件、不同时间、不同粒径的大气颗粒物其组成成分差异较大。大气颗粒物可长期悬浮于空气中，时PM10可进入人体呼吸道，M2.5可直接进入人体肺部，对环境保护与人体健康产生巨大的危害。其中的重金属元素可用ICP-OES法测定。

工业废弃物多为与生产工艺过程相关的重金属污染。在固体废弃物中，对环境影响较大的是工业有害固体废弃物和城市垃圾。固体废弃物、矿物、岩石中的有害金属元素通过地表径流、大气沉降等多种途径进入环境中，终累积于土壤与水系沉积物中。随着环境条件的变化，壤、沉积物中累积的金属元素会造成二次污染，至通过食物链的作用危害人类和生态系统的安全。固体废弃物中有害成分主要有汞、镉、砷、铬、铅、铜、锌、镍、镉、铍等，以采用ICP-OES分析技术对样品中的多元素同时检测，禁止转发及上传网络，违必究

2. 样品处理

一般情况下，水样中元素含量测定可以分为测定水溶性元素和测定水中酸可溶出元素总量。测定水溶性元素含量，可将水样过滤再酸化直接分析。测定酸可溶出元素总量，即为水溶性与固体悬浮物中的元素总量，则需将水样直接酸化消解后，测定酸可溶出元素总量。对于饮用水及水源水等清洁用水，采样后可直接测定。

大气颗粒物样品使用大气采样器采集，使用滤膜采样后微波消解法消解，一般采用混合酸体系消解大气颗粒物样品。

对于土壤和沉积物样品，由于其中成分复杂，并且含有难以消解的石块及沙砾，所以在样品消解前还需要经过预处理，先将其干燥、研磨、过筛制成分析样品，称样进行消解后测定。

微波消解可以有效地应用于土壤、水系沉积物样品的消解。对于一些易损失金属元素，测定结果准确度和精密度的均比较高。一般在测量样品中金属Hg等元素时需要采取这种方法。

空气中污染物并不是单一状态存在，往往以多种状态(如气态和气溶胶)共存于空气中，取样比较复杂，需要采取综合采样方法，如采用泡沫塑料采样法、多层滤料法以及环形扩散管和滤料组合采样法等，用各种方法将不同状态的物质同时采集下来。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

不同金属元素存在于空气中的状态也不尽相同，常见的汞以蒸气状态存在，而大多数是以气溶胶形式(如烟、雾、尘)分散在大气中。铅、铬、锰、锌、镉、硅、砷等氧化物则以悬浮颗粒物形式存在而污染大气。这些金属类物质进入大气后，由于性质不同，对人体危害也不一样。常见环境试样，如水质中铜、锌、铅、镉、银、汞、锂、钠、钾、钙、镁、铝、锰、铁、镍、钴、铬、钒、硒、钡等元素的测定，大气悬浮物中汞、铅、镉的分析，固体废物中铜、锌、铅、镉、铬、镍等元素的分析，土壤成分的分析，生物、植物样品中重金属元素的分析，采用 ICP-OES 法，是很有效的分析手段。

除了通常的直接雾化进样、超声波雾化器、氢化物发生器等直接测定方法外，有很多时候还需要采用浓缩富集或联用技术，测定水质中 As、Pb、Se、Tl 等 ICP-OES 检出能力不够的元素，其效果相当良好。

水质及环境试样的 ICP-OES 分析，主要是在取样和分析试液的预处理基础上，处理成为分析溶液后，使用 ICP 仪器进行测定比较简便，仪器操作上没有特别的要求，只要仪器的灵敏度足够，检出限越低越有利于分析测定。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

3. 水质中无机污染物的分析

自来水、海水、河水、湖水、排放水等，作为无机成分的分析项目、标准项目、饮用水质项目、监视项目合起来共 22 项目、17 个元素。美国、日本、欧共体等均采用 ICP-OES 或 ICP-MS 作为标准方法测定方式来进行水质检测。

采用超声波雾化装置的 ICP-OES 的分析方式，水质样品可不经任何预处理，直接进样即可测定其中所有元素(除 Hg 外)。而分析 Hg 需采用氢化雾化器与 ICP-OES 相结合，可达到很高的检测灵敏度。

对于水中多种元素的测定方法国际上均有相应的 ICP 法标准可供参考，如 ISO 11885-2007 (水质电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 33 种元素)、ASTM D 1976-2007 (用电感耦合氩等离子体原子发射光谱法对水中元素的标准试验方法)、ASTM D 7035-2004 (用感应耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)测定空气颗粒物中金属和类金属的标准试验方法)可供参考。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4. 大气悬浮物的分析

环境大气中的有害污染物质，由于长期悬浮在大气空间，对人类的身体健康是极为有害的。尤其是 Sb、Cr、Zn、Co、Hg、Sn、Ce、Se、Tl、Ti、Ni、V、Ba、Pd、As、Pt、Mn、Be 等元素及其化合物，均为测定的重点。

UAG-ICP-OES 和 ICP-MS 都是测定这些元素的有效方法，但需注意的是城市中大气悬浮物中，包括尘埃、灰尘、煤尘、烟尘以及汽车排放的尾气等，它们成分的较复杂，所以样品采集及样品的处理需特别注意。一般采用硝酸、氢氟酸、高氯酸湿法分解或微波分解以及高压釜分解方式进行工作。

5. 土壤成分的分析

土壤成分与环境及人类有密切关系，它涉及到地球化学、农业化学、农学、园艺、畜牧、医学等。土壤成分分析元素很多，它的各种元素含量差异很大，某些元素含量是 ng/g 级，而另一些元素含量是百分含量级。尤其是 ICP-OES 更适应于土壤成分的分析，因为它更适应各种含量差距较大的样品分析。土壤成分的分析，其分析条件设定，样品的分解，标准溶液制备等，基本与地球化学试样分析相同。以中国环境监测总站对土壤中 17 个元素的测定为例，采用 ICP-OES 法。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

6. 固体废弃物的分析

固体废弃物包括矿渣、城市垃圾焚烧后的残灰成分的有害元素的测定。矿渣种类繁多，垃圾焚烧后残灰成分也极为复杂。ICP-OES 法测定的难题是试样分解。

一般采用高压釜或微波消解以酸分解的方式，用 HCl-HNO₃-HF 或 HClO₄-HNO₃-HF 混合酸进行分解。

也可以采用碱熔的方式，如果需分析 K、Na，则采用偏硼酸锂为熔剂，在 1000℃ 下熔融近 1h。碱熔方式可参照上述的岩矿分析。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

7. 环境监测标准方法分析实例

(1) 车间空气中钼的等离子体发射光谱测定方法

引用标准：GB/T 17087-1997

标准要点：本标准是为劳动卫生标准配套的检测方法，用于检测生产车间空气中钼的浓度。用滤膜采集空气中的钼，将其用硝酸盐酸高氯酸进行消解，于溶液中用ICP-OES法测定钼的含量。本标准方法与硫氰酸盐光度法等效。

① 方法适用性

适用于生产车间空气中钼浓度的检测。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

② 操作步骤

将微孔滤膜(孔径 $0.8\mu\text{m}$)装在采样夹(有效直径35mm)内，以5L/min的流量抽取车间空气至75L，将采果样的滤膜置于三角锥瓶中，加5mL消解酸(高氯酸+硝酸=1+4)和1mL盐酸，瓶口放上一小漏斗于室温下放置30min后，在电热板上加热消解，保持在120℃左右，直至溶液蒸发余下约0.5mL时，取下，稍冷，加入2mL消解酸再同上操作处理一次。取下加10mL水继续加热蒸发至剩下约0.5mL(如仍有不溶物可加1mL盐酸再加热1min)，用稀消解酸(50mL消解液用水稀释至1000mL)将消解液转移至25比色管中定容，进行ICP法测定。

对照试验：将装有微孔滤膜的采样夹在同一采样点，除不采集空气外，其余与样品同操作，作为样品的空白对照。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

③ 仪器要求

对仪器无特殊要求，推荐分析线为202.03nm。

④ 校准曲线溶液

按下表所列，分取1.00mg/mL钼标准溶液于4支带塞25比色管中，用稀消解酸定容。
配制标准系列溶液的浓度如表8-22所列。

表8-22 标准系列溶液的浓度

No.	STD0	STD1	STD2	STD3
标准溶液/mL	0	0.25	0.50	1.00
稀消解酸/mL	25.00	24.75	24.50	24.00
钼浓度(□g/mL)	0	10	20	40

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

⑤ 测量及计算

由仪器测得消解液中钼的浓度，按下式计算出空气中钼的浓度：

$$c_0 = \frac{c \times V}{V_0}$$

式中： c_0 -空气中钼的浓度，mg/m³；

c -测得消解液中钼的浓度，□g/mL；

V -消解液定容的体积，mL；

V_0 -换算为标准状态下的采样体积，L；

换算为标准状态下的采样体积 V_0 按下式计算：

$$V_0 = V_t \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P}{101.3}$$

式中： V_0 -换算为标准状态下的采样体积，L；

V_t -采样体积，L；

p -采样场所的大气压力，kPa；

t -采样场所的气温，℃。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

⑥ 应用说明

采样过程中应防止污染。采样后的滤膜可以重复使用，应将处理过的滤膜面朝里对折起来，再用滤纸叠好放入盒中。

本方法的采样效率为96.4%~99.7%。平均消解回收率为98.8%。方法检出限为0.17 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，最低检出浓度为0.056 mg/m^3 (采75L空气)。当浓度为10、20、40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时，相对标准偏差为2.8%、2.9%、2.9%。200倍量的钨不干扰测定。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

IV. 在食品分析上的应用

1. 基本要求

食品饮料以及动植物食品是供给人体必需元素的来源，与人的健康和疾病有关。食品安全法对重金属及有害元素等外源污染物的检测有质量要求。对食品有关微量元素的分析，对其中有利的营养元素、有害元素测定都是完全必要的。ICP-OES 测定食品中微量元素的重要环节是食品试样的消解。ICP-OES 法测定食品及动植物、中草药材中多种元素的含量是很有效的手段。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

2. 样品处理

食品与生物、植物分析样品的分解一般采用干法、湿法、微波消解法、高压釜法以及高频加热密闭通氧气法等。必须使食品与动植物样品消化后变成透明清亮的溶液。同时要求消化处理过程既不能沾污也不能损失试样。

① 干法灰化法 在低于 $<500^{\circ}\text{C}$ 下灰化，然后用硝酸溶解即可制得分析溶液。但需注意:As、Se、Pb 等元素在该温度下可能挥发，而当温度超过 550°C 时，Al、Fe、Cr 也将有所损失。

② 湿法消解法 用硝酸-高氯酸、硝酸-过氧化氢、过氧化氢-硝酸-高氯酸、硝酸-硫酸等消解的方法。

③ 微波消解法 用硝酸、硝酸-过氧化氢、硝酸-过氧化氢-氢氟酸等微波消解，可以加快溶解的速度，同时避免某些元素溶解的损失。

干法灰化法容易造成某些被测元素的损失(例如 S、K、Na 等)，而湿法消化应注意某些元素可能消解不够完全使分析结果偏低。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

3. 在食品类样品分析中的应用

食品的种类繁多，如大米粉、奶粉、蔬菜、蜂蜜农副产品中金属元素含量的分析等。通常采用湿法消解或微波消解的方式处理样品，将样品中的有机物基体分解制备分析溶液，直接测定。

表8-23 在食品类样品分析中的应用

应用对象	测定元素或分析内容	测定范围或技术要点
食品分析	Pb, As, Fe, Ca, Zn, Al, Na, Mg, B, Mn, Cu, Ba, Ti, Sr, Sn, Cd, Cr, V	采用干灰化法(砷除外)、湿法和微波消解法制备试液，适用于谷物、淀粉、茶叶、糕点、蔬菜、水果及其制品等食品分析
食品	总砷	试样用 HNO ₃ 微波消解，直接测定食品中总砷含量
大米、小麦粉	Al, Ba, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Sr, Zn, Rb	用浓硝酸、盐酸和高氯酸加热消解试样，加热赶酸后在硝酸介质中直接测定各种金属元素
粳稻糙米	S, Mo, Ni, Fe, Cr, Na, Al, Cu, P, Sn, Zn, B, Mn, Mg, Ca, Sr, K	样品经湿法消解后，用盐酸溶解残渣制备试液测定粳稻近等基因系群体糙米的 17 种矿物质元素
淀粉	Pb, Hg, Cd, As	采用 HNO ₃ +HClO ₄ 加热消解，至 HClO ₄ 烟冒尽，加 2% HNO ₃ 溶盐，并用 2%硝酸溶液定容 10mL，测定
豆类食品	Ca, Mg, Mn, Sr, Fe, Co, Ni, Se, Ba	样品先干热炭化、 600°C 灰化，再用 HNO ₃ +HClO ₄ -HF 于高压硝化罐消解后测定，检出限为 0.0003~0.004mg/g
奶粉	K, Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Pb	样品中加 HNO ₃ -H ₂ O ₂ ，在紫外光消解装置中光解一定时间后，取出定容，直接测定其中微量元素
奶茶粉	Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, Sr, Zn, S	采用干法灰化法处理样品，王水溶解灰分，内标法测定奶茶粉中常量、微量元素
糖果、豆奶粉	Ca, Mn, Zn, Ti, Pb, Cd	分别以干法灰化和湿法消解分解后，测定微量金属元素
婴幼儿乳粉	K, Na, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, P	采用微波消解样品，直接测定婴幼儿配方乳粉中微量元素
水牛乳	K, Na, Ca, Mg, Zn, Fe, Ba, Mn, Al, Sr	用 HNO ₃ -HClO ₄ (4+1)湿法消化，测定水牛乳中矿物质元素含量
花茶	Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Cr, Cd, Pb	用 HNO ₃ -HClO ₄ 微波消解样品，并冒烟处理，2% HNO ₃ 进样测定了金银花，菊花等 7 种花茶中元素含量及其溶出率

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

V. 在生物与植物样品(包括中草药)分析中的应用

1. 分析要求

生物样品包括人体血液、器官，动物组织等样品和微生物样品，以及菌类、藻类等；植物样品，包括中草药材及其制剂等，需要对其中金属元素的含量进行测定。采用 ICP 分析技术对金属在生物学和医学中的应用，可以对细胞、组织或完整生物体内全部金属原子的分布、含量、化学种态提供有用的信息，已成为生命科学领域金属组学的研究工具之一。

2. 样品前处理

这类样品的主体为碳水化合物，其中的金属元素含量很低，只要将其有机物主体除去，余下的金属元素溶液可用 ICP 法以金属离子的标准溶液为基准直接测定。

处理多采用酸溶方法，采用含氧化剂的酸加热至样品颗粒消化后，加适量高氯酸，加热直至冒烟，彻底消解有机物基体。或采用干法灰化至灰渣为白色，无残存有机物及炭，最后用 2%的硝酸溶解，进行测定。现在多采用微波消解或微波灰化后酸分解的方法。溶液最终用 2%的硝酸介质为好。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(1) 生物样品前处理 生物样品包括人体、动物各组织器官、毛发、血、尿等样品。除了尿液样品可以直接稀释外，一般采用硝酸消解，对于有机基质比较高的，采用硝酸/双氧水消解。为了减少污染，通常采用微波消解。

组织样品：剪碎后，放入真空冷冻干燥机中低温干燥 48h，取出研磨成粉状并记下干重。

用硝酸-过氧化氢和超纯水进行微波消解。

(2) 医药样品前处理 药物中间体和原料药的杂质检查，以及中药质量评价和金属含量的分析，检测的元素多为碱金属和碱土金属，过渡元素中的铬、铁、铜、锌等；与抗癌药物治疗相关的有贵金属元素如铂等；非金属元素磷、硫、硒、氯、溴、碘等；汞和砷等无机杂质分析及放射性元素。根据医药样品基质和要检测的元素选择合适的消解方法。中药可以是原药材，或是汤剂以及成品制剂。

中药材微量元素测定前处理，常常采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 静置过夜预消解，随后再行微波消解，测定。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

表8-24 在生物植物中的应用

应用对象	测定元素或分析内容	测定范围或技术要点
血液	Ca, Zn, Cu	采用微量末梢血取代静脉血, 血样经 3%稀硝酸处理后直接测定, 检出限分别为 0.40 μ g/L、0.20 μ g/L 和 0.40 μ g/L
血清	Mg, Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn	采用 HNO ₃ -HClO ₄ 加热消化血清样品, 直接测定血脂正常组和血脂升高组血清中元素含量
头发	Ca, Mg, K, Al, P, Cu, Zn, Fe	采用 HNO ₃ -HClO ₄ 加热并冒烟消解, 5% HNO ₃ 介质测定
头发	Cu, Fe, Mg, Ca, K, Ni, Al, Zn, Co, Pb, Mn, P, As, Cd, Cr, Se, Sn, Sb, Hg, Sr	采用高压密封消化罐消解人发样品, 测定人头发中 20 种微量元素
动物肝脏	Pb, Mo	样品用 HNO ₃ -HClO ₄ 加热消解并冒烟, 制备分析溶液, 用多元光谱拟合校正(MSF)法, 校正基体的光谱干扰
肝癌组织	Mg, Na, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn	用 HNO ₃ +HClO ₄ 微波消解样品后直接进样测定
人工唾液	Ni	在模拟口腔环境下, 用人工唾液浸泡 Ni-Cr 合金, 150h 后测定 Ni-Cr 合金在人工唾液中的离子析出量
刺参体壁	Fe, Mn, Cu, Zn, Cr	将刺参粉末样品用 10 mol/L 次氯酸微波消解, 测定
滇龙胆	Cd, Pb	样品采用干灰化法和湿法处理, 比方法结果, 以湿法 (HNO ₃ +HClO ₄ =4+1, 冒烟处理)分析结果为好
红景天	Zn, Fe, Mn, Ti	用 70%乙醇回流浸提红景天, 提取液用 HNO ₃ -HF-HClO ₄ 加热消解至冒 HClO ₄ 烟, 制备分析溶液进行测定
藏药	Cr, Zn, Mn, Cu, Fe, Ni, Co, Sn, Mo	将藏药粉剂采用 HNO ₃ -HClO ₄ 微波消解, 同时测定了 4 种藏药中的 9 种生命必需元素的含量
中成药	Pb, Cr, Cd, As	将当归补血汤中当归、黄芪主药材的 HNO ₃ 消解液及不同配伍形式的水煎液, 直接测定其中金属元素含量
中成药	Fe, Mn, Cu, Ti, Cr, Zn, Al, Sr, In	将成药水剂蒸干, 加 HNO ₃ -HClO ₄ 加热消解, 并冒烟处理, 用 5%HCl 定容, 测定中成药金水清中多种微量元素
中成药	Al, As, B, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb, V, Zn, Be, Bi, Cd, Se, Sr, Na	用电感耦合等离子体原子发射光谱法快速测定寿胎丸中多种痕量元素
抗癌中药	Pb	以微波辅助 HNO ₃ -H ₂ O ₂ 消解样品, 在碱性介质中发生 PbH ₄ , ICP-OES 测定动物源抗癌中药中痕量铅
注射液	Gd (Gd 342.247nm)	将样品稀释 1000 倍, 直接测定钆喷酸葡胺注射液中钆
西药片剂	Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Zn	采用微波辅助高压溶样, 对多种矿物质和维生素制剂中多种元素进行测定

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

VI. 在元素形态分析中的应用

1. 基本要求

元素的形态即该元素在一个体系中特定化学形式的分布。识别或定量检测样品中某种元素实际存在的价态或赋存状态的分析, 即为元素形态分析。

元素形态分析在环境、食品、生物分析中越来越占有重要地位, 元素在环境中的迁移转化规律, 元素的毒性、生物利用度、有益作用及其在生物体内的代谢行为在相当大的程度上取决于该元素存在的化学形态, 特别是汞、砷、铅、硒、锡、碘、铬等元素形态分析的研究得到了普遍重视。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

目前研究比较多的元素形态分析有：

砷形态：亚砷酸盐、砷酸盐、一甲基胂酸(MMA)、二甲基胂酸(DMA)、砷甜菜碱(AsB)、砷胆碱(AsC)、砷糖(AsS)、阿散酸、洛克沙砷等。

汞形态：甲基汞、乙基汞、苯基汞、无机汞等。

硒形态：硒酸、亚硒酸、硒代蛋氨酸(SeMet)、硒代胱氨酸(SeCys)、甲基硒代胱氨酸(SeMeCys)等。

铅形态：四甲基铅(TeML)、四乙基铅(TeEL)、三甲基铅(TML)、三乙基铅(TEL)、二甲基铅(DML)、二乙基铅(DEL)、无机铅。

锡形态：三甲基氯化锡(TMT)、二丁基氯化锡(DBT)、三丁基氯化锡(TBT)、二苯基氯化锡(DPhT)、三苯基氯化锡(TPhT)。

铬形态：三价铬、六价铬。**碘形态：**碘离子、碘酸根。**溴形态：**溴离子溴酸根。

ICP-OES 用于元素形态分析需要采用色谱及各种分离柱联用进行预先分离，再行测定。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

表8-25 在元素形态分析中的应用

应用对象	测定元素或分析内容	测定范围或技术要点
溶液中	Fe ³⁺ 和 Fe ²⁺ 形态分析	在(NH ₄) ₂ SO ₄ -H ₂ SO ₄ 介质中，pH 5.0 时以 Fe(o-phen) ₃ ²⁺ 与 FeEDTA-形式由毛细管电泳分离，分别测定 Fe ²⁺ 与 Fe ³⁺
水样	Cr(III)和 Cr(VI)形态分析	采用离子交换纤维柱分离铬(III)和铬(VI)后分别测定，用于管网水池塘水样和土壤提取液中的 Cr 价态分析
铅锌冶炼烟尘	铊物相分析	样品选择合适试剂分别提取，分别测定硫化铊、氧化铊、硫酸铊形态的铊
污泥中	Mn, Cu, Zn, Cr, Pb, Cd 重金属元素的赋存态分析	分步提取，分别测定重金属元素的可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、硫化物及有机结合态、残渣态
土壤中	Mo, Pb, As, Hg, Cr, Cd, Zn, Cu, Ni 重金属全量及各种赋存态分析	采用邻苯二甲酸氢钾-氢氧化钠处理对照，分别测定元素全量、酸可提取态、氧化结合态、有机结合态元素
燃烧飞灰	Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn 重金属各种赋存态分析	采用不同提取剂分级提取，分别测定水溶及交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态、残留态
金莲花	Fe, Mg, Cu, Zn, Mn, Cr, Pb, As 赋存态分析	按照初级形态分析流程制备样品溶液，用 0.45μm 微孔滤膜分离浸取液中的可溶态和悬浮态，测定初级形态
当归、黄芪及当归补血汤	Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Sr, Zn 赋存态分析	采用中药煎煮法提取，用 0.45μm 滤膜分离煎液中可溶态和不可溶态，可溶态元素分为有机态和无机态

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

目录

CONTENTS

- 01 电感耦合等离子体原子发射光谱概况
- 02 电感耦合等离子体光源及发射光谱基础知识
- 03 电感耦合等离子体发射光谱基本原理及干扰
- 04 电感耦合等离子体发射光谱仪器结构
- 05 电感耦合等离子体发射光谱仪器的主要类型
- 06 电感耦合等离子体发射光谱仪器工作参数的设定
- 07 电感耦合等离子体发射光谱仪器的使用与维护
- 08 电感耦合等离子体发射光谱分析技术与应用
- 09 电感耦合等离子体发射光谱法分析结果的数据处理

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

09

ICP-OES分析结果的数据处理

- 一、ICP-OES分析结果的数据处理概述
- 二、ICP-OES分析结果的误差分析
- 三、ICP-OES分析数据的统计处理
- 四、ICP-OES分析结果的不确定度

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

一、ICP-OES分析结果的数据处理概述

在ICP分析测量本身存在误差,每次测定结果都会有所偏离,另一方面在实验室之间,不同方法之间也存在误差,需要比对。因此对实验所得的测试数据进行统计处理,判断其可靠性如何。对测量结果的正确性做出评定,给出真值的最佳估计值及测量的不确定度,是保证测量结果可信赖程度所必须。

- ◆ 分析数据的特点:分析数据具有统计性质,分散性和集中趋势的特点。
- ◆ ICP光谱分析数据的特点:除了具有化学分析过程所带来的误差因素外,还具有光谱测定过程中,仪器运行和光谱解析所带来的不确定因素,给分析数据可靠性的影响。
- ◆ 光谱分析数据的统计处理内容:涉及测量结果的计算及曲线校正的变动,分析结果可靠性的判断、测定结果的质量控制。还应包括对测定结果不确定度的评估。

内部培训教材,禁止转发及上传网络,违必究

二、ICP-OES分析结果的误差分析

- ICP光谱法分析常用溶液分析法,将试料分解后,定容,将试液直接用仪器进行测量。由元素标准溶液(或标准物质溶液)绘制工作曲线进行校准。通过回归方程计算试料中被测元素的浓度或质量分数。以仪器直接报出分析结果。
- 根据仪器和试样的要求,可采用两点或多点工作曲线法、内标法或标准加入法确定分析结果。
- 其结果的计算根据校准曲线,将试液的净强度或净强度比转化为相应被测元素的浓度,可以用 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 表示。也可以计算为被测元素的含量以质量分数,以%表示。

内部培训教材,禁止转发及上传网络,违必究

1. 结果计算公式

当以被测元素含量-质量分数计算时按下列公式计算:

$$w_M = \frac{C_M \times V}{m \times 10^6} \times 100 - \sum k_j w_j$$

式中: w_M -被测元素的质量分数, %;

C_M -试液中分析元素的浓度值, $\mu\text{g/mL}$;

V -被测试液的体积, mL ;

m -试料质量的数值, g ;

k_j -共存元素 j 对分析元素的干扰校正系数;

w_j -共存元素 j 的质量分数,数值以%表示。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

2. 校正曲线绘制的设计

- ① 曲线实验点数目, 以 4~6点为宜。
- ② 扩大 x 取值范围, 使被测组分含量位于曲线中间。
- ③ 增加试验点数目减少重复测量次数。
- ④ 曲线两端范围的试验点适当增加重复测量次数
- ⑤ 空白溶液点参与回归, 用截距扣空白。
- ⑥ 不宜采用平行或斜率重置对校正曲线变动进行校正, 应用不同于制作工作曲线的浓度值重新标定校正曲线, 增加回归曲线的实验点数目, 提高稳定性。
- ⑦ 不宜采用外延曲线计算结果, 特别是对于低端的含量测定, 有可能得出错误的结果。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

3. 校正曲线的回归分析

ICP光谱分析，由于其线性范围宽，工作曲线相关性很好，经常采用一元线性回归方程。直读仪器具有校正曲线回归功能，可显示回归曲线的图形和回归方程。

(1) 一元线性回归

① 原则：偏差平方和最小。建立校正曲线相当于对在平面上一组实验点取平均值，使校正曲线尽可能通过最多的实验点，且实验点尽可能均衡地分布在校正曲线的两侧，以达到实验点对校正曲线的偏差平方和最小。

② 斜率和截距的统计特性： $y = a + bx$ 。对一条给定的校正曲线，其斜率和截距是常数。对不同取样建立的校正曲线，其斜率和截距是不同的，在给出测定结果的不确定度时，要考虑斜率和截距波动产生的方差的影响。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

③ 相关关系与函数关系：在函数关系中， $y=f(x)$ 与 $x=f(y)$ 是同一条曲线，在相关关系中， $y=f(x)$ 与 $x=f(y)$ 不是同一条曲线。因此，从校正曲线求被测定值时要考虑这种差异所带来的影响。

④ 回归方程的建立：校正曲线 $y = a + bx$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - \frac{1}{n} (\sum_{i=1}^n x_i) (\sum_{i=1}^n y_i)}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} (\sum_{i=1}^n x_i)^2} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

$$a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i - b \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \bar{y} - b \bar{x}$$

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4. 结果计算中有效数字的保留

(1) 分析结果的有效数字

有效数字(significant digit)是指所有确切数字加上一位不确定数字的数据。是在测量中所能得到的具有实际意义的数字过程中得到的数据，所有确切的数字加上一位不确定的数字称为有效数字。有效数字位数是仪器精度和被测量本身大小的客观反映。记录分析数据时，只应保留一位不确定数字。

在计算过程中舍去多余数字时，一律以“数字舍入规则”为原则。几个数字相加减时，保留有效数字的位数，决定于绝对误差最大的一个数据。几个数据相乘除时，以有效数字最少的为准，即以相对误差最大的数据为准，弃去过多的位数。

分析数据有效位数和数字修约可按GB 8170执行。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(2) 分析数据的数字修约规则

计算的结果正确与否也与分析数据的有效位数及其修约有关，可概括为下列几点：

- ① 测定数据值只保留一位可疑数字。数字修约采用4舍6入5单双的原则，优点是取舍项数和误差的平衡性。
- ② 标准偏差的修约，原则上是只进不舍。通常只取2位有效数字。
- ③ 不允许连续修约，确定修约位数后，一次修约获得结果。

例如：不能将15.4546经连续修约为16。即

$$15.4546 \square 15.455 \square 15.46 \square 15.5 \square 16$$

- ④ 平均值的有效数字取决于测量仪器与测定方法的精度
- ⑤ 在运算过程中，有效数字可以比最后结果应有的位数多取1位或2位。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

⑥ 有效数字位数是仪器精度和被测量本身大小的客观反映，不能随意增减。

在单位换算或换算小数点位置时，不能改变有效数字位数，应该运用可视记录法，把不同单位用10的不同幂次表示。

例如，1.2 m不能写作120 cm或1200 mm或1200000 μm 应记为：1.2m或 $1.2 \times 10^2\text{cm}$ 或 $1.2 \times 10^3\text{mm}$ 或 $1.2 \times 10^6\mu\text{m}$ 它们都是两位有效数字。

在计算有效数字时，“0”数字，可以是有效数字，也可以不是。当用“0”这个数字表示实际测的量时，它是有效数字，当用“0”来定位，即用“0”来表示小数点的位置时，它就不是有效数字。

例如：0.00284 m变为2.84 mm，前面3个0起定位作用，故有效数字实际为3位；又如14000，很难说0是否是有效数字，这时要表示其有效数字的位数可用指数表示： 1.40×10^4 ，则表示是3位有效数字；若写成 1.4×10^4 ，则表示是2位有效数字。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

三、ICP-OES分析数据的统计处理

在定量分析中，测定数据总有一定的离散性，这是由随机因素引起的，是正常的。但怎样才能认为所得到的实验数据是可靠的、有效的，如何对得到结果质量评价和控制。

- 数理统计的概念
- 数据可靠性的判断
- 测定结果的质量控制

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

1. 相关名词术语

名词术语	名词术语
正确度(trueness)	偏倚(bias)
精密度(precision)	实验室偏倚(laboratory bias)
准确度(accuracy)	测量方法偏倚 (bias of the measurement method)
系统误差(systematic error)	重复性 (repeatability)
随机误差(random error)	重复性标准差(repeatability standard deviation)
过失误差(mistake error)	重复性限 (repeatability limit)
观测值(observed value)	再现性 (reproducibility)
测试结果(test result)	再现性条件 (reproducibility conditions)
精密度实验单元(cell in a precision experiment)	再现性限 (reproducibility limit)
接受参照值(accepted reference value)	离群值 (outlier)

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

正确度：由大量测试结果得到的平均数与接受参照值间的一致程度。通常用术语“偏倚”来度量。

精密度：在规定条件下，独立测试结果间的一致程度。精密度仅仅依赖于随机误差的分布而与真值或规定值无关。

准确度：测试结果与接受参照值间的一致程度。包含分析结果的正确程度和精密度两个方面，是**系统误差**、**随机误差**和**过失误差**的联合效应。

系统误差：指在一定试验条件下，由于某一个或几个因素，按照一定的规律起作用而形成的误差，在每次测定过程中都会重复出现，其绝对值和正负号恒定不变，使测定结果经常偏高或偏低，它决定了测定结果的准确度。系统误差的来源有以下几方面：方法引起的误差；仪器引起的误差；试剂引起的误差；操作引起的误差。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

随机误差：指分析测定过程中由于一系列的有关因素微小的波动而形成的具有相互抵偿性质的误差。它决定了测定结果的精密度。

随机误差符合一般的统计规律，它具有下列特性：

误差的对称性；误差的单峰性；误差的有界性；误差的抵偿性；误差的分布遵循正态分布。

过失误差：人为操作失误所引起的误差。例如，对于初学分析者，除了会产生系统误差和随机误差外，往往还可能由于粗枝大叶，不遵守操作规程等而引入过失误差（器皿不清洁、试剂加错、砝码看错、滴定刻度读错、记录错、算错等）。

过失误差会对分析结果带来严重影响，因此不管造成过失误差的具体原因如何，在分析中只要确知存在过失误差，就必须将含有过失误差的分析测定值作为异常值剔除，不参与平均值的计算。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

观测值：作为一次观测结果而确定的特性值。

测试结果：用规定的测试方法所确定的特性值。

精密度试验的测试水平：对某测试物料或试样，所有实验室测试结果的总平均值。

精密度实验单元：由一个实验室在单一水平获得的测试结果。

接受参照值：用作比较的经协商同意的标准值，它来自于：

- a) 基于科学原理的理论值或确定值；
- b) 基于一些国家或国际组织的实验工作的指定值或认证值；
- c) 基于科学或工程组织赞助下合作实验工作中的同意值或认证值；
- d) 当a)b)c)不能获得时，则用(可测)量的期望，即规定测量总体的均值。

偏倚：测试结果的期望与接受参照值之差。与随机误差相反，偏倚是系统误差的总和。偏倚可能由一个或多个系统误差引起。系统误差与接受参照值之差越大，偏倚就越大。

实验室偏倚：一个特定的实验室的测试结果的期望与接受参照值之差。

测量方法偏倚：所有采用该方法的实验室所得测试结果的期望与接受参照值之差。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

重复性：在重复性条件下的精密度。

重复性条件：在同一实验室，由同一操作员使用相同的设备，按相同的测试方法，在短时间内对同一被测对象相互独立进行的测试条件。

重复性标准差：在重复性条件下所得测试结果的标准差。

重复性：一个数值，在重复性条件下，两个测试结果的绝对差小于或等于此数的概率为95%。

再现性：在再现性条件下的精密度。

再现性条件：在不同的实验室，由不同的操作员使用不同设备，按相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行的测试条件。

再现性标准差：在再现性条件下所得测试结果的标准差。

再现性限：一个数值，在再现性条件下，两个测试结果的绝对差小于或等于此数的概率为95%。

离群值：样本中的一个或几个观测值，它们离开其他观测值较远，暗示它们可能来自不同的总体。

GB/T 6379.2规定了在正确度和精密度试验中，用来识别离群值的统计检验和显著性水平。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

2. 测定数据的判别

(1) 可疑数据的剔除

测定得到的数据是否有效，是否存在可疑数据？需要加以判断。在定量分析中，测定数据总有一定的离散性，这是由偶然误差引起的，是正常的。但当出现个别偏离较大的可疑数据，又找不出产生的原因，也不能随意弃去，应根据误差理论来决定取舍。只有在剔除可疑数据之后，才能认为所得到的实验数据是可靠的、有效的，才能对其进行平均得到结果和对测定质量评价。

(2) 数据可靠性的检验

- ① 合理误差范围确定(可信度)；
- ② 异常值检验
- ③ 精密度检验
- ④ 准确度检验

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

① 合理误差范围确定

由统计结果可以推断出总体数据落入置信区间内的概率，判断测定结果的可信(confidence)程度即可信度有多大。从高斯分布曲线可以看出(如图)：

测定值落在 $\leq \pm \sigma$ 范围内的概率为68.26%

测定值落在 $\leq \pm 2\sigma$ 范围内的概率为95.45%

测定值落在 $\leq \pm 3\sigma$ 范围内的概率为99.73%

所选 σ 的倍数则称为置信因子(k)，常用的置信概率与其所选的置信因子有关，见表9-1。

表9-1 正态分布的不同 k 值的置信概率 $P(|x-\bar{x}|\leq k\sigma)=1-\alpha$

置信因子(k)	3.33	3.0	2.58	2.0	1.96	1.645	1.0	0.6745
置信概率(p)	0.999	0.9973	0.99	0.954	0.95	0.90	0.683	0.50
显著性水平(α)	0.001	0.0027	0.01	0.045	0.05	0.10	0.317	0.50

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

② 异常值检验

分析测定得到的数据中需要进行检验-显著性检验-看其是否存在高度异常值，以保证测定结果数据的有效性。

通常采用3s法、格拉布斯法和狄克逊法检验识别离群值。

3s法检验：偏差 $|x_i - \bar{x}| \geq 2.6s$ 的测定值则舍去。

格拉布斯法：只有一个异常值的情况计算其统计量 G_n

$$G_n = \frac{X_n - \bar{X}}{S}$$

狄克松法：适用于在测试结果中发现多个异常值的检验

$$D_{10} = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1} \text{ 和 } \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1}$$

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

③ 精密度检验

分析测试数据处理方法最基本和常用的处理方法是等精度多次测量列的数据处理。对于多组数据或两种以上分析方法的测定结果必须进行等精度检验。可以用：

F 检验法—对两组数据的方差 (s^2) 进行比较(查 F 检验法表)：

$$F = \frac{s_{\text{大}}^2}{s_{\text{小}}^2}$$

多个方差的检验—对多组数据的方差 (s^2) 进行比较：当各组的测定次数 n 相同时，检验统计量(查科克伦检验临界表)：

$$c = \frac{s_{\text{max}}^2}{\sum_{i=1}^m s_i^2}$$

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

④ 准确度检验

准确度的判断—与存在系统误差、偶然误差有关。测量误差越小，准确度越高。由于误差—对真值而言，真值通常是得不到的，只能用给定值或参考值来估计。

评价测定结果的准确度，及验证分析方法是否存在系统误差的方法可以有：

标准物质对照检验；加标回收试验；

标准方法比对检验(平均值检查、比对检验)；

多个平均值的检验-方差分析等方法。

其统计检验方法主要是 t 检验

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

1) 用标准物质检查

标准物质的含量是已知的, 可将其给定值作为参照真值来进行比较。

采用 t 检验法检验统计量

$$t = \frac{|\bar{X} - \mu|}{s/\sqrt{n}}$$

式中: \bar{X} 是被检验平均值, μ 是给定值或标准值,
 s/\sqrt{n} 是平均值的标准偏差。

当计算的统计量值大于给定显著性 α 和自由度 f 时的临界值(查 t 分布临界表), 说明 \bar{X} 和 μ 之间有显著性差异。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

2) 加标回收试验

在ICP分析测试体系中加入一定量的标准溶液进行回收试验, 以判断方法的准确度。

在样品测定后的溶液中, 加进一定量的标准溶液, 再行测定, 由标加后的测定结果, 减去标加前的测定值为回收的标液量, 以此计算标液的回收率(%), 用回收率(%)来评定准确度。

当采用加标回收实验来检验系统误差时, 通常认为只要回收率(%)落在指定的范围内(如95%以上), 就认为分析结果不存在系统误差。实际上只有在一定条件下才是可靠的。

标加法不能发现固定系统误差, 不能证明标加前的测定结果不存在系统误差。因为如果产生的干扰是固定的, 即固定系统误差。这时干扰效应已包含在标加前的测定值中, 因此当加标后, 干扰元素含量并未变化, 再进行测定时, 干扰元素不再干扰对加标量的测定, 回收率自然为 100%。如果要用回收试验的回收率(%)来检查系统误差, 最好在工作曲线动态范围内的高浓度、中间浓度、低浓度三个浓度点进行加标回收试验。

在进行加标回收试验时还需要考虑标加量不能过大, 以免掩盖了测定低含量水平时出现的问题。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

3. ICP-OES分析结果的质量控制

测试结果的质量控制，在正常情况下，如果两个单次测试结果之间的差值，超过了相应按精密度公式计算出的重复性和再现性数值，则认为这两个结果是可疑的，分析结果应如何报出？

如果超过了相应的重复性和再现性数值，任何处理则需根据GB/T6379测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)-第6部分：准确度值的实际应用，对最终测试结果的确定做出了规定。

该标准规定了给定测试方法的重复性和/或再现性标准差时，在重复性和/或再现性条件下所得到测试结果的检查方法，并规定了多个测试结果表示一个最终测试结果的方法。下面介绍实际工作中常遇到的情形。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

在通常的实验室工作中往往要求对两个(或多个)测试结果观测值的差进行检查，为此需确定一些类似临界差之类的度量，可以根据 GB/T 6379.6-2009《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)-第6部分：准确度值的实际应用》中规定，计算测试结果临界差 CD 进行判断。

$$CD = |\bar{X} - \mu| \leq \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R^2 - \frac{r^2}{2}}$$

当用一个有参考值的样品进行分析时，对于两个测试人员的测定结果或不同实验室的分析结果，可以由上述临界值进行判断，测定结果的平均值与参考值之差小于临界值为有效。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

使用临界值(CD 值)进行质量控制

用标准测试方法的精密度重复性 r 和再现性 R 来决定两个独立测试数据是否是可疑的或是可以接受。

重复性 r 是衡量在同一条件两次独立测试结果之差值不应超过 r 值, 超过 r 值则这个分析结果是可疑的。

再现性 R 是衡量在不同实验室对同一试样独立测试, 在再现性条件下, 两个实验室独立测试结果之差值不应大于 R 值, 否则这两个实验室的结果存在不可靠数据。

在对重复性条件或再现性条件下得到的两个单一测试结果进行检验时, 如果2个测试结果之差的绝对值不大于 r , 这两个测试结果可以接收。最终报告结果为两测试结果的算术平均值。如果两测试结果之差的绝对值大于 r , 实验应再取2个测试结果。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

(1) 若测试方法规定了测试结果的精密度 r 和 R

当用于测量的标准方法提供重复性标准差 σ_r 和再现性标准差 σ_R , 或提供重复性限 r 和再现性限 R 时, 利用公式(1)计算临界差值 CD :

$$CD = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(2.8\sigma_R)^2 - (2.8\sigma_r)^2 \left(\frac{n-1}{n}\right)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R^2 - \frac{(n-1)}{n} r^2} \quad (\text{式-1})$$

式中: σ_r —重复性标准差; σ_R —再现性标准差;

r —重复性限; R —再现性限; n —重复条件下测定次数。

再用公式(2)计算临界差值 CD' :

$$CD' = \sqrt{CD^2 + U^2} \quad (\text{式-2})$$

式中: U —标准物质的扩展不确定度。

若测试结果(x)与标准物质的标准值的差值(D)的绝对值不大于临界值(CD), 则测定结果符合相应测试标准的技术要求, 否则不符合。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

(2) 若标准方法规定了测试结果的允许差 Δ

如果相应专业标准规定了测定结果允许差则按下式计算 CD

$$CD' = \sqrt{\delta_E^2 + U^2}$$

式中： U - 标准物质的扩展不确定度；

δ_E - 标准中规定的允许差。

若测试结果(x)与标准物质的标准值的差值(D)的绝对值不大于临界值(CD)，则测定结果符合相应测试标准的技术要求，否则不符合。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

※在重复性条件下所得测试结果可接受性的检查方法

- ◆ 只取得一个测试结果时，不可能直接与给定的重复性标准差做可接受检查。对测试结果的准确性有任何疑问时，都应取得第二个测试结果。
- ◆ 取得两个初始结果时，两个测试结果差的绝对值与重复性限 r 相比较。
- ◆ 如果两个测试结果之差的绝对值不大于 r 值，这两个结果可以接受，最终测试结果等于两个测试结果的平均值。
- ◆ 如果测试结果之差的绝对值大于 r 值，必须再做两次测试，若4个测试结果的极差 ($x_{\max} - x_{\min}$) 等于或小于 $n=4$ 的临界极差 $C_r D_{95}(4)$ ，则取4个结果的平均值作为最终测试结果。

临界级差的表达式为： $C_r D_{95}(n) = f(n) \Delta$ $f(n)$ 值可查表5-2。

- ◆ 如果4个结果的极差大于重复性临界极差，则4个结果中的中位数数值作为最终测试结果。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

表9-2 临界极差系数表

n	$f(n)$	n	$f(n)$
2	2.8	25	5.2
3	3.3	26	5.2
4	3.6	27	5.2
5	3.9	28	5.3
6	4.0	29	5.3
7	4.2	30	5.3
8	4.3	31	5.3
9	4.4	32	5.3
10	4.5	33	5.4
11	4.6	34	5.4
12	4.6	35	5.4
13	4.7	36	5.4
14	4.7	37	5.4
15	4.8	38	5.5
16	4.8	39	5.5
17	4.9	40	5.5
18	4.9	45	5.6
19	5.0	50	5.6
20	5.0	60	5.8
21	5.0	70	5.9
22	5.1	80	5.9
23	5.1	90	6.0
24	5.1	100	6.1

注：临界极差系数 $f(n)$ 是 $(x_{max}-x_{min})/\sigma$ 之分布的95%分位数，其中， x_{max} 与 x_{min} 分别从标准差为 σ 的正态总体中抽取的样本量为 n 的样本的极大值与极小值。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

分析结果数据处理 小结

- 分析测试的特点是抽样检验，测定数据呈概率取值的随机变量，呈正态分布。
- 测定结果数据的判别，通常采用 $3s$ 法、格拉布斯法和狄克逊法检验进行异常值检验，以识别离群值。
- 数据可靠性检验可以采用精密度检验、准确度检验—用标准物质检验、标准方法检验及标准加入法。
- 有效数字位数是仪器精度和被测量本身大小的客观反映，不能随意增减，分析数据的修约可依据GB/T 8170执行。
- 用标准测试方法的精密度重复性 r 和 再现性 R 可以判断两个独立测试数据是否是可疑的或是可以接受。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

四、ICP-OES分析结果的不确定度

- 测量结果的准确性，一直以测量误差大小来判断，由于真值在多数情况下是未知的，因此误差不能用明确定量的数字表示。加上误差定义本身的局限，在实际判断时，系统和随机误差很难区分，因此计量学上引入了不确定度来加以表述。
- ICP分析结果属于测量范畴，测量结果也存在着分散度，因此要用定量的数字来描述其分散性，并具有统计上的意义，也必须引入测量的不确定度。
- 由于真值不可能通过测试得到，测量结果必须也只能给出其最佳估计值和不确定度。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

1. 误差与测量不确定度

过去一直习惯用误差、准确度概念来描述测量的准确程度。按照“国际通用计量学基本术语”，误差定义为：“测量结果减去被测量真值”。准确度定义为：“测量结果与被测量真值之间的一致程度”。由于真值在多数情况下是未知的，因此误差和准确度也是很难得到的，它们只是一个定性概念，不能用明确定量的数字表示。同样在对误差分类时，通常使用随机误差、系统误差、过失误差等，由于定义本身的局限，在实际判断时，这些误差很难区分。因此引入了不确定度来加以表述测量结果的“误差”。

测量不确定度 是表征“与测量结果相关联的被测量值的分散性”。从这个定义可以看出，不确定度是对测量结果而言，表达这个结果分散程度的，因此它可以用定量的数字来描述。由于真值不可能通过测试得到，测量结果必须也只能给出其最佳估计值和不确定度。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

测量误差与测量不确定度

	测量误差	测量不确定度
定义的内涵	表明测量结果偏离真值程度, 是一个差值。	表示测量分散性的参数, 是一个区间值。
量值	客观存在, 不以人们的认识程度而改变。	与人们对被测量、影响因素及测量过程的认识有关, 在给定条件下可以计算
评定	由于真值未知, 不能准确评定。当用约定真值代替真值时, 可得到估计值。	在给定条件下, 根据实验、资料、经验等信息进行定量评定。

检测的结果不能得到真值, 但并不意味着真值不存在。由于一切测试工作都存在误差, 没有真值, 那么也就没有误差的存在。没有误差就没有误差的分散, 也就没有估计分散性的标准差, 也就没有现在提出的测量不确定度来了。

应当指出, 不确定度概念的引入并不意味着“误差”一词被放弃使用了, 实际上误差仍然是计量学理论和测量上重要概念。并不是要将误差理论改为不确定度理论, 或将误差源改为不确定度源。某些术语, 如误差分析和不确定度分析等都并存在于测量过程分析中, 各有其应用。它们是两个不同的概念, 既不能等同, 也不应混淆, 两者在计量学中各有其确切的定义。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

2 不确定度的定义

测量结果由于真值的不可知性以及误差的非定量性, 从而使测定结果带有一定程度的不确定性, 为了统一比对和定量表示的需要, 提出了测量的不确定度。

测量不确定度被定义为: 表征合理地赋予被测量之值的分散性, 与测量结果相联系的参数。此中的:

“分散性”是指包括了各种误差因素在测试过程中所产生的分散性。

“合理地”是指测量是在统计控制状态下进行, 其测量结果或有关参数可以用统计方法进行估计。

“相联系的”是指不确定度和测量结果来自于同一测量对象和过程。表示在给定条件下测量结果可能出现的区间。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

3. 不确定度的类型及表示方法

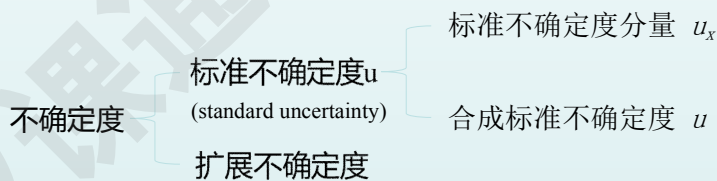
(1) 不确定度有两个概念：

标准不确定度将其描述为标准偏差；而扩展不确定度实际上是定义了一个包括大部分被测值在内的范围，即

$$U = k \cdot u$$

k - 称作为覆盖因子，由选用的置信度来确定其大小。

不确定度可分为：



内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(2) 不确定度的表示方法

- ① 用标准偏差或其倍数，或用给定了置信概率的置信区间的半宽度表示。
- ② 用标准偏差表示的不确定度称为标准不确定度，以 u 表示。
- ③ 以标准偏差倍数表示的不确定度，称为扩展不确定度，以 U 表示。
- ④ 所乘的倍数称为包含因子又称覆盖因子以 k 表示，置信概率为 p 的包含因子用 k_p 表示。包含因子是扩展不确定度与标准不确定度的比值。
- ⑤ 置信概率的取值通常为 0.95~0.99。表示为 u_{95} , u_{99} ; U_{95} , U_{99} ，不用小数点如 $U_{0.95}$, $U_{0.99}$ 表示。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4 不确定度的评定方法

对于采用某个分析方法测定某一化学成分时，测定结果不确定度的评定，要对根据实验数据和相关技术参数对各种可能引起测定结果不确定度的不确定度分量的大小进行计算，以标准偏差的形式表示，并根据有关规则进行合成，得到合成标准不确定度，再使用适当的包含因子给出扩展不确定度，得到测量结果的总不确定度。

※有两种估计不确定度的方法：

一种称为“自下而上法”，即考虑分析过程中每一步骤的随机误差和系统误差，然后进行合并，给出总的 u 值。

另一种方法为“自上而下法”，即使用一些实验室的已经很成熟的分析方案的结果来估计测定的总不确定度，而并不需要去识别每一个误差的单独来源。

测量结果不确定度评定步骤流程图如图9.1所示

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(1) 不确定度评定程序

1) 概述

对分析测试方法进行准确的描述，包括方法名称、测定步骤（试料量、试料分解和处理、测定所使用的计量器具和仪器设备、测量的校准物、测量条件、样品测量参数等），这些信息和参数与测量不确定度评定密切相关。分析方法描述的程度和列出的测量参数应满足不确定度评定的需要。

2) 建立数学模型

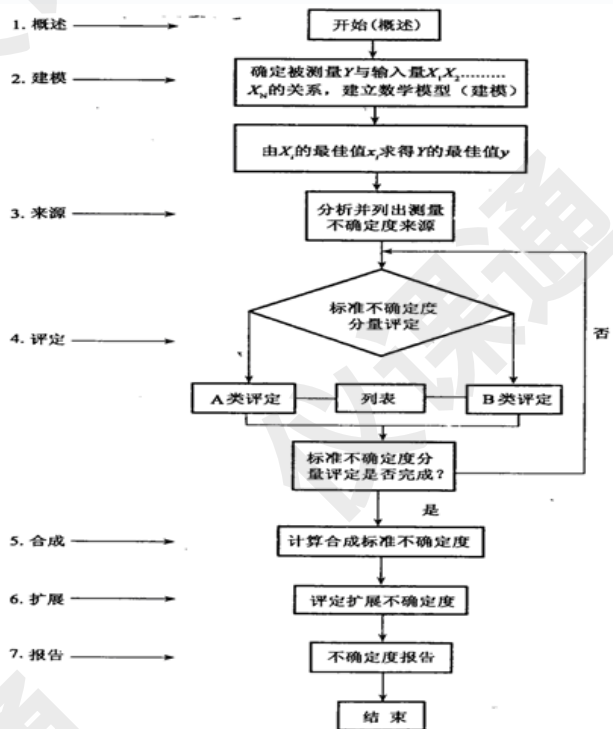
即建立被测量 y （输出量）和测量量 x （输入量）之间的函数关系： $y = f(x_1, x_2, \dots, x_N)$

通过每一个量 x_1, x_2, \dots, x_N 的不确定度评价，从而给出 y 的不确定度。

通常以测量结果的计算式作为数学模型。

3) 分析不确定度来源

主要按照数学模型中各个被测量，全面分析并确定不确定度的来源。



内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究 图9.1 测量结果不确定度评定步骤流程图

(2) 标准不确定度的A类评定

A类评定的数据来源是重复性试验的观测列，然后求算样本标准偏差、标准不确定度。

求算样本标准偏差的方法主要采用贝塞尔法。

还有两种常用的估算方法最大残差法和极差法。

(3) 标准不确定度的B类评定

B类评定无法作统计分析，须根据有关信息，进行科学判断估计而作出。这些信息可能来自：

- a. 对有关技术资料 and 测量仪器特性的了解和经验；
- b. 生产部门提供的技术说明文件；
- c. 校准证书、检定证书或其他文件提供的数据，包括使用的极限误差、最大允许误差等；
- d. 手册或某些资料给出的参考数据及其不确定度；
- e. 国家标准或类似技术文件中给出的重复性限 r 或再现性限 R 。

(4) 合成标准不确定度**(5) 扩展不确定度****(6) 不确定度的报告形式**

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

A 类标准不确定度的评定

根据直接测定数据用统计方法计算的不确定度。

通常通过重复测量试验，以测量列的标准偏差表示。

标准不确定度按贝塞尔公式计算的标准偏差 s ，即单次测定的标准不确定度 $u(x_i)$ 。

$$u(x_i) = S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

若是 n 次测定，则平均值的标准不确定度是：

$$u(\bar{x}) = \frac{S(x_i)}{\sqrt{n}}$$

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

B 类标准不确定度评定

通过不同于A类的其他方法计算的不确定度。

当输入量 x_i 不是通过重复观测得到的,如容器,标准物的误差的 u ,只能利用以前的测定数据、说明书中的技术指标、检定证书提供的数据、手册中的参考数据来评定其标准不确定度。

例如对于某个输入量,可用下列方式评定其不确定分量:

- ①已知扩展不确定度和包含因子,可得出标准不确定度为 $u_j=U/k$
- ②已知扩展不确定度 U_p 、置信概率 p 和有效自由度 ν_{eff} ,一般按 t 分布处理,得出 $u_j=U_p/t_{\nu(\text{eff})}$, $t_{\nu(\text{eff})}$ 由 t 分布表查到。
- ③已知置信区间的半宽度 α 和置信概率 p ,不加说明时一般按正态分布处理,得出标准不确定度为: $u_j=\alpha/k_p$
- ⑤已知仪器最大允许误差为 α ,若不知道具体分布时一般按均匀分布处理,则示值允许差引起的标准不确定度为: $u_j = \alpha/\sqrt{3}$; 知道实际分布,按实际分布计算。

内部培训教材,禁止转发及上传网络,违必究

* 常见误差分布

1. 均匀分布

方差及标准差

$$\sigma^2 = \frac{a^2}{3}, \sigma = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

2. 三角分布

其数学期望与标准差为

$$\mu = 0, \sigma = \frac{a}{\sqrt{6}}$$

3. 反正弦分

其数学期望与标准差为

$$\mu = 0, \sigma = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

4. 瑞利分布

其数学期望与标准差为

$$\mu = \sqrt{\frac{\pi}{2}}a, \sigma = \sqrt{\frac{4-\pi}{2}}a$$

5. 投影分布

其数学期望与标准差为

$$\mu = A^2/6 = \Delta/3 (\Delta = A^2/2), \sigma = \frac{3}{10}\Delta$$

6. \square 分布

其数学期望与标准差为

$$\mu = \frac{bg + ah}{g + h}, \sigma = \frac{(b - a)\sqrt{gh}}{(g + h)\sqrt{g + h + 1}}$$

内部培训教材,禁止转发及上传网络,违必究

合成不确定度计算

采用不确定度(误差)传播公式合成。对A和B两类标准不确定度分别合成,得到各自的合成不确定度。

$$u_c^2(x) = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i) = \sum_{i=1}^m [c_i u(x_i)]^2$$

式中: $c_i = \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)$ 是灵敏度系数(间接测定误差传递系数)

再用同样公式将A和B类合成不确定度合成,得到总的合成不确定度。

通常是以方差和的形式进行合成。

如: 对于 $y=x_1+x_2$ u_1, u_2 的合成不确定度 $u_{\text{合}} = \sqrt{u_1^2 + u_2^2}$

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

扩展不确定度计算

扩展不确定度分 U 或 U_p 两种, U 是标准偏差的倍数, U_p 是具有概率 p 的置信区间的半宽度。

扩展不确定度由合成不确定度 u_c 乘以包含因子 k 或 k_p 即:

$$U = k \cdot u_c \text{ 或 } U_p = k_p \cdot u_c \quad k \text{ 通常取 } 2 \sim 3;$$

根据 p 定值, 一般取 $p=95\%$ 或 99% 或其他值。

当接近正态分布时, 可取: $k_p = t_{p(\text{eff})}$

当 Δ_{eff} 足够大, 可近似地取 $U_{95} = 2u_c$ 或 $U_{99} = 3u_c$

如果是均匀分布, 概率 p 为 57.4%、95%、99% 和 100% 时的 k_p 分别是 1.0、1.65、1.71

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

测量结果及不确定度的报告

完整的测定结果包括两个基本量：一个是被测定量的最佳估计值（在等精度测量中是算术平均值，在不等精度测量中用加权平均值），一个是描述测定结果分散性的量，即不确定度（一般以合成标准不确定度 u_c 、扩展不确定度 U ，或者相对合成标准不确定度 u_{crel} 、相对扩展不确定度 U_{rel} 表示）。这样保证了不确定度的传递性与测定结果的可比性与溯源性。

对于测量不确定度，在进行分析和评定完毕后，应该给出测量不确定度的最后报告。报告应尽可能详细，以便使用者可以正确地利用测量结果。同时，为了便于国际间和国内的交流，应尽可能地按照国际和国内统一的规定来描述。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

5 ICP光谱分析中不确定度的评定

ICP光谱法通常是在试料分解后，将试料溶液稀释到一定体积，直接用仪器测量待测元素的发射光谱强度（或与内标元素的强度比），并用元素标准溶液（或标准物质溶液）对分析仪器进行校准。通过线性回归曲线，计算试料中被测元素的质量分数。直接由仪器计算机读出分析结果。

ICP光谱法测量结果不确定度主要来源于：①测量结果的重复性；②工作曲线的波动性；③标准物质标准值的不确定度；④仪器测量系统的变动性；⑤被测样品基体不完全一致等引起的不确定度。根据重复测定的量值计算其标准不确定度、相对标准不确定度和测量结果的合成标准不确定度、相对合成不确定度等，以检查和比较各分量的大小和影响程度。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(1) 数学模型的建立

ICP光谱法依其分析结果的计算公式，作为不确定度评定的数学模型：

$$w_M = \frac{c \times V}{m \times 10^6} \times 100$$

式中： w_M —被测元素(成分)的质量分数，%；

c —测量溶液中元素(成分)的浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

V —试料溶液定容体积， mL ；

m —试料质量， g 。

注：极少数情况下，试料溶液定容后再分取一定体积的溶液稀释，测量被测元素的光谱强度。此时还需对分取溶液体积和第二次定容体积的测量不确定度分量进行识别和描述。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(2) 不确定度分量的评定

根据分析方法的数学模型， c 是通过校准曲线计算得出的试液中被测元素的浓度。

在评定测量重复性标准不确定度的同时，应对测量溶液中元素的浓度 c 的不确定度分量进行评定。浓度 c 受校准曲线拟合和工作曲线的变动性，以及绘制校准曲线所用标准溶液(或标准物质)本身的不确定度等因素的影响。

此外，还应对试液体积 V 和试料量 m 等的不确定度分量进行识别和评定。

① 测量重复性不确定度分量的计算

根据重复测量数据计算其重复性标准不确定度 $u(s_c)$ 和相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(s_c)$ 。

根据对样品的多次重复测量得到的数据，可以得到多次测量结果的平均值 \bar{x} 和标准偏差 s —即重复性标准不确定度。当无重复测量数据时，可引用测试方法重复性限 r 。

例如：用两次测定的平均值，算出重复性限 r 的值，由式计算重复性标准差 s ： $s=r/2.8$ 或历史上同条件下操作的测量数据来估计其重复性标准不确定度。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

② 试液中被测元素浓度 c 的不确定度的评定

1) 工作曲线线性拟合不确定度分量的计算

对于在相同条件下, 当使用一套标准系列溶液绘制一条工作曲线计算溶液浓度值的情况下, 仅考虑因工作曲线拟合引起的不确定度分量。

工作曲线回归方程为: $I = a + bx$

$$a = \bar{I} - b\bar{c}$$

其中 a 和 b 按最小二乘法进行统计。则

由工作曲线线性拟合引起浓度 c 的标准不确定度分量 $u(c)$ 为

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})(I_i - \bar{I})}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}$$

$$u(c) = \frac{s_R}{b} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(c - \bar{c})^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}}$$

$$s_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - (bc_i + a))^2}{n - 2}}$$

$$\bar{c} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n}$$

式中: s_R -工作曲线线性拟合的残余标准差; \bar{c} -工作曲线各校准浓度的平均值; n -工作曲线的校准溶液测量次数; 如工作曲线有5个校准点, 每点测量3次, 则 $n=15$; P -试液的测量次数, 如某试样称量2份, 每份试液测量2次, 则 $P=2 \times 2=4$ 。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

2) 标准溶液(c_B)不确定度分量, $u(c_B)$

标准溶液(c_B)不确定度分量由标准溶液浓度的不确定度和分取标准溶液的体积和溶液稀释体积的不确定度构成。

$$u(c_B) = \sqrt{u^2(c_B)_1 + u^2(c_B)_2}$$

a. 标准溶液浓度的不确定度分量 $u(c_B)_1$

直接引用标准溶液浓度的不确定度分量, 进行计算;

由纯物质直接配制标准溶液时, 评定纯物质本身的标准不确定度分量; 由数个标准物质配制时, 将所用标准物质特性量值的标准不确定度和相对标准不确定度列出, 并将各标准物质特性量值的相对标准不确定度的均方根作为其相对标准不确定度。

b. 分取标准溶液的体积和溶液稀释体积的不确定度分量 $u(c_B)_2$

实际操作时标准溶液通常用一支移液管(或滴定管)操作, 移液管(或滴定管)体积的变动性以各分取溶液体积相对不确定度的均方根计算:

$$u(c_B)_2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n u_{rel}^2(V_i)}{n}}$$

$$u_{rel}(c_B) = \sqrt{u_{rel}^2(c_B)_1 + u_{rel}^2(c_B)_2 + u_{rel}^2(c_B)_3}$$

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

c. 测量溶液体积(V)的不确定度分量, $u(V)$

测量溶液体积(V)的不确定度包括体积本身的误差、体积稀释的重复性和温差对体积影响等分量。

当已评定了测量的重复性, 由于重复测量时通常使用的是不同的容量瓶, 因此其体积误差、稀释的变动性已包括在测量重复性中, 不必再评定。而溶液温差的影响在各测量溶液间是一致的, 不考虑其分量。

d. 内标溶液体积的不确定度分量

某些ICP光谱法采用内标法测量被测元素的相对光谱强度, 加入内标溶液体积的变动性将影响测量的相对光谱强度。分析操作时通常使用一根移液管分取内标溶液, 由于ICP光谱法是相对测量方法, 移液管本身体积的误差对测量结果的影响是一致的。而移液管刻度读数的变动性则已包括在工作曲线和测量结果重复性中, 可不再评定。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

e. 试料质量(m)的不确定度分量, $u(m)$

包含天平称量误差的不确定度分量; 天平称量重复性的不确定度分量。

如果已评定了测量重复性分量, 本项分量已包括在其中, 不再评定

f. 仪器变动性的不确定度分量

测量过程中, 由于仪器输入的电、电压、工作气体的压力和流量、高频发生器功率、仪器分光性能的微小变化而使仪器读出的光谱强度有一定的变动性。当已评定了测量重复性不确定度分量, 仪器读数的变动性已包括在其中, 不再评定。

对于仪器示值分辨力(Δx)不确定度分量, 如果重复测量所得若干结果的末位数存在明显的差异, 则评定的测量重复性不确定度中已包含了仪器分辨力的分散性, 其不确定度分量可忽略不计。当末位数无明显差异时, 应将 $u(\Delta x) = 0.29 \Delta x$ 作为一个分量计算在合成不确定度中。

内部培训教材, 禁止转发及上传网络, 违必究

(3) 合成标准不确定度的评定

① 各分量不相关时，以各分量的相对标准不确定度的平方和根求相对合成标准不确定度：

$$u_{crel}(w_M) = \sqrt{u_{rel}^2(s_C) + u_{rel}^2(c) + u_{rel}^2(c_B) + u_{rel}^2(V) + u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(\delta x)}$$

当 $u(m)$ ， $u(\bar{x})$ 可忽略时：

$$u_{crel}(w_M) = \sqrt{u_{rel}^2(s_C) + u_{rel}^2(c) + u_{rel}^2(c_B) + u_{rel}^2(V)}$$

② 由相对合成标准不确定度 $u_{crel}(w_M)$ 计算合成标准不确定度 $u_c(w_M)$ ：

$$u_c(w_M) = w_M \times u_{crel}(w_M)$$

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(4) 扩展不确定度的评定

通常取95%置信水平，包含因子 $k=2$ ，计算扩展不确定度：

$$U = u_c(w_M) \times 2$$

注：如果取99%置信水平，包含因子 $k=3$ ，计算扩展不确定度：

$$U = u_c(w_M) \times 3。$$

测量不确定度通常取一位或两位有效数字。

(5) 测量结果及不确定度表达

测量结果的不确定度以扩展不确定度表示。通常扩展不确定度与测量结果一起表示，并说明包含因子 k 值。以明确评定不确定度的置信水平。

$$(w_{El} \pm U)\%, k=2$$

测量结果和不确定度表达时应注明其计量单位。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

实例：ICP光谱法测定低合金钢中钼含量的不确定度评定

- (1) 测量方法和实验数据
- (2) 被测量值 w_{Mo} 与输入量的数学模型
- (3) 不确定度分量的识别和评定
 - ① 测量重复性的不确定度
 - ② 试液中钼的浓度的不确定度
 - ③ 试液体积的不确定度
 - ④ 试料量的不确定度
- (4) 合成不确定度评定
- (5) 扩展不确定度的评定
- (6) 分析结果表示
- (7) 测量结果不确定度评定的分析

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(1) 测量方法和实验数据

称取0.5000g低合金钢试样两份于烧杯中，用酸分解后定容于100mL容量瓶中，在电感耦合等离子体发射光谱仪上测量钼202.03nm的光谱强度。

称取相同量的高纯铁5份，分解后分别移入5个100mL容量瓶中，用刻度移液管移取不同量的钼标准溶液于容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。在相同条件下测量校准溶液的光谱强度，每份溶液测量两次，取平均值，绘制校准曲线（校准曲线的测量和统计参数列于表5-3）。

通过校准曲线计算试料中钼含量分别为 w_{Mo} 为0.152%和0.158%。已知钼标准溶液浓度为 $(100.0 \pm 0.2) \mu\text{g/mL}$ ， $k=2$ 。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(2) 被测量值 w_{Mo} 与输入量的数学模型

$$w_{Mo} = \frac{c_{Mo} \cdot V}{m \cdot 10^6} \cdot 100$$

式中： w_{Mo} -试样中钼的质量分数，%；

V -试液体积的数值，mL；

M -试料量的数值，g；

c_{Mo} -由校准曲线计算得到的试料溶液中钼浓度的数值， $\mu\text{g/mL}$ 。

(3) 不确定度分量的识别和评定

按钼含量与输入量的函数关系式，钼含量的不确定度来源于测量重复性，样品溶液浓度、体积及称量的不确定度，其中样品溶液浓度的不确定度包括工作曲线的变动性、标准溶液及分取的不确定度等。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

① 测量重复性的不确定度

由于方法中未给出多次重复测量的数据，引用测量方法的重复性限来计算其重复性不确定度分量。按GB/T 20125-2006《低合金钢 多元素测定 电感耦合等离子体发射光谱法》，钼含量的重复性限 $\lg r = -1.6200 + 0.6795 \lg m$ 。将样品两次测量结果的平均值 $m = 0.155\%$ 代入上式，得 $r = 0.0068\%$ ，重复性标准差 $s = r/2.8 = 0.0024\%$ 。

样品测量两次，钼的测量重复性标准不确定度 $u[s] = s/\sqrt{2} = 0.0017\%$

相对标准不确定度 $u_{rel}[s] = 0.0017/0.155 = 0.011$ 。

② 试液中钼的浓度的不定度**1) 校准曲线线性拟合的不确定度**

校准曲线的测量参数和数据处理见表9-3。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

表9-3 校准曲线和统计参数

样品号	浓度 c_i , $\mu\text{g/mL}$	光谱强度 I_i	$a+bc_i$	$I_i-(a+bc_i)$
校准1	0	1.197	0.346	0.851
		1.211		0.865
校准2	1.0	30.23	31.97	-1.74
		30.01		-1.96
校准3	2.5	82.31	79.42	2.89
		82.53		3.11
校准4	5.0	156.3	158.5	-2.2
		154.9		-3.6
校准5	10.0	318.1	316.6	1.5
		316.9		0.3

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

按表5-3的测试数据，用最小二乘法拟合线性回归方程，计算回归方程式 $I=a+bc$ 中 a 和 b ，浓度 c 采用质量浓度($\mu\text{g/mL}$)进行计算：

$$a = \bar{I} - b\bar{c} = 0.346 \quad b = \frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})(c_i - \bar{c})}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2} = 31.63$$

钼的校准曲线方程为 $I=0.346+31.63c_{\text{Mo}}$ 。

校准曲线线性拟合对试液中钼浓度产生的不确定度 $u(c_{\text{Mo}})_1$ 为

$$u(c_{\text{Mo}})_1 = \frac{s_R}{b} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(c_{\text{Mo}} - \bar{c})^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}} \quad s_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - (bc_i + a))^2}{n - 2}}$$

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

称取2份样品，每份试液测量2次，每个校准曲线溶液测定2次，则P=4，n=10， $c_{Mo}=7.75\mu\text{g/mL}$ ， $\bar{c}=3.7\mu\text{g/mL}$ ， $Sr=2.41$ 。

$$u(c_{Mo})_1 = \frac{2.41}{31.63} \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{1}{10} + \frac{7.75^2 \times 3.7^2}{127.6}} = 0.0527 (\mu\text{g/mL})$$

$$u_{\text{rel}}(c_{Mo})_1 = 0.0527/7.75 = 0.0068$$

2) 标准溶液浓度的不确定度

钼标准溶液的浓度 $(100.0 \pm 0.2)\mu\text{g/mL}$ ($k=2$)，则其标准不确定度 $u(c_{Mo})_2=0.1\mu\text{g/mL}$ ，相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(c_{Mo})_2=0.001$ 。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

3) 移取标准溶液体积的不确定度

制作校准曲线时，用一支10mL滴定管分别移取0、1.00、2.50、5.00和10.00mL标准溶液。根据GB/T 12805，其体积误差分别为0、 $\pm 0.01\text{mL}$ 、 $\pm 0.01\text{mL}$ 、 $\pm 0.01\text{mL}$ 和 $\pm 0.025\text{mL}$ ，按三角分布，相应的标准不确定度为0、0.0041mL、0.0041mL、0.0041mL和0.010mL，其相对标准不确定度分别为0、0.0041、0.0016、0.00082和0.001。按均方根计算分取标准溶液体积误差引起溶液浓度的相对标准不确定度。

$$u_{\text{rel}}(c_{Mo})_3 = \sqrt{(0 + 0.0041^2 + 0.0016^2 + 0.00082^2 + 0.001^2) / 5} = 0.0021$$

滴定管读数的重复性不确定度已包括在校准曲线线性拟合的不确定度中，不再评定。

校准曲线用数个100mL容量瓶，其体积误差和稀释重复性误差已包括在校准曲线线性拟合的不确定度中，不再评定。

移取标准溶液的温度与标准溶液配制的温度相同，不考虑其不确定度。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

4) 仪器变动性的不确定度

由于已计算了方法的测量重复性，仪器的变动性已包括在其中，不再计算。

5) 试液中钼浓度的相对标准不确定度

$$\begin{aligned} u_{rel}(c_{Mo}) &= \sqrt{u_{rel}^2(c_{Mo})_1 \square u_{rel}^2(c_{Mo})_2 \square u_{rel}^2(c_{Mo})_3} \\ &= \sqrt{0.0068^2 \square 0.001^2 \square 0.0021^2} = 0.0072 \end{aligned}$$

③ 试液体积的不确定度

试液用水稀释于100mL容量瓶。按GB/T 12806，A级100mL容量瓶容量允差 $\pm 0.10\text{mL}$ ，按三角形分布， $u(V)=0.041\text{mL}$ 。

$$u_{rel}(V)=0.041/100=4.1 \times 10^{-4}$$

如果对样品进行了多次重复测定，通常用数个100mL容量瓶，可认为其体积误差和读数重复性已随机化，可忽略体积 V 的不确定度分量。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

④ 试料量的不确定度

用感量为0.1mg的天平称取试样，其允许差为 $\pm 0.1\text{mg}$ ，按均匀分布，标准不确定度 $(0.1/\sqrt{3})\text{mg}$ 。称量需进行2次，按方和根计算，则由天平称量误差引起的不确定度

$$u(m) = \sqrt{\left(\frac{0.1}{\sqrt{3}}\right)^2 \times 2} = 0.082 \quad (\text{mg}), \quad \text{相对标准不确定度 } u_{rel}(m) = 0.082/500 = 1.6 \times 10^{-4}.$$

称量重复性的不确定度分量已包括在测量重复性中，不再重复评定。

(4) 合成不确定度评定

各分量互不相关，按方和根计算合成不确定度

$$\begin{aligned} u_{crel}(w_{Mo}) &= \sqrt{u_{rel}^2(s) \square u_{rel}^2(c_{Mo}) \square u_{rel}^2(V) \square u_{rel}^2(m)} = \sqrt{0.011^2 \square 0.0072^2 \square (4.1 \square 10^{-4})^2 \square (1.6 \square 10^{-4})^2} \\ &= 0.013 \end{aligned}$$

$$u_c(w_{Mo}) = 0.155\% \times 0.013 = 0.0020\%$$

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

(5) 扩展不确定度的评定

取95%的置信水平，包含因子 $k=2$ ， $U=0.0020\% \times 2=0.004\%$

(6) 分析结果表示

用电感耦合等离子体发射光谱法测量钢中钼的结果可表示为：

$$w_{\text{Mo}}=(0.155 \pm 0.004)\%, \quad k=2$$

(7) 测量结果不确定度评定的分析

从上述不确定度的计算，可看出测量重复性和工作曲线回归对测量结果不确定度影响最大，相比之下其他的不确定度分量几乎可忽略。对样品进行单次或两次分析，其重复性分量在合成不确定度中所占比重较大，如对样品进行多次分析则可显著减小其测量结果不确定度。从工作曲线回归对其标准不确定度 $u(c)$ 影响的关系式可知，增加样品溶液测量次数 P ，增加标准溶液的测量次数 n ，设计工作曲线使样品溶液浓度位于工作曲线的中间，都可以减小其 $u(c)$ 的值。本例的评定建立在一元一次线性方程基础上，因此要求样品溶液和各工作曲线测量点应包括在线性方程的范围之内。

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

感谢您的观看



扫码关注仪课通，
免费领取资料包和免费课程！

微信客服：ykt418418

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究

内部培训教材，禁止转发及上传网络，违必究