

电力工业光谱分析 技术及应用

石景燕 夏彦卫 编著



电力工业光谱分析 技术及应用

石景燕 夏彦卫 编著



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

内 容 提 要

本书主要侧重于实际工作的应用,内容涵盖等离子体发射光谱分析和原子吸收光谱分析两项技术。全书共分9章,内容包括等离子体原子发射光谱实验技术、原子吸收光谱实验技术、样品预处理技术、垢和沉积物特性及光谱法应用、水和废水特性及光谱法应用、煤和灰特性及光谱法应用、电力用油运行特性及光谱法应用、金属材料特性及光谱法应用、光谱法在大气及酸碱试剂中的应用,并附有作者多年的研究成果及专利供读者参考学习。

本书可作为电力系统内外化学、环保等分析专业的一线工作人员及技术人员参考和阅读,也可供与光谱分析相关行业的人员学习使用。

图书在版编目(CIP)数据

电力工业光谱分析技术及应用 / 石景燕, 夏彦卫编著. —北京: 中国电力出版社, 2017.4
ISBN 978-7-5123-9991-4

I. ①电… II. ①石… ②夏… III. ①电力工业—光谱分析—研究 IV. ①TM

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第264960号

出版发行: 中国电力出版社

地 址: 北京市东城区北京站西街19号(邮政编码100005)

网 址: <http://www.cepp.sgcc.com.cn>

责任编辑: 闫姣姣 jiaojiao-yan@sgcc.com.cn

责任校对: 常燕昆

装帧设计: 张俊霞 左 铭

责任印制: 邹树群

印 刷: 北京九天众诚印刷有限公司印刷

版 次: 2017年4月第一版

印 次: 2017年4月北京第一次印刷

开 本: 787毫米×1092毫米 16开本

印 张: 7

字 数: 161千字

定 价: 35.00元

版 权 专 有 侵 权 必 究

本书如有印装质量问题, 我社发行部负责退换

前 言

随着电力行业的迅猛发展,大容量、超临界及超超临界机组的普及,对系统中涉及的水、汽、沉积物、金属杂质等介质的监测也越来越严格和敏感,也要求监测的手段具有高灵敏度和高准确度。在电力生产的各类化学监测评价和分析工作中,应用最广泛的原子光谱分析主要是等离子体原子发射光谱法实验技术和原子吸收分光光度法实验技术等。电力生产过程中的各种介质及腐蚀、沉积等各类分析样品也适合原子光谱分析。在实际应用中,由于实验室各种条件的限制,在使用过程中需要实验人员对各类样品寻找最佳方法,以达到可靠的准确性和灵敏度。

自20世纪等离子光谱仪器商品化以后,等离子光谱分析已经广泛应用于各个领域的无机样品分析,也成为分析实验室最常用的分析工具。20世纪80年代国内外陆续出版了相关的专著,但数量较少,而且基本都偏重于理论分析和原理介绍,缺少光谱分析实验技术的实际应用案例,也少见有系统介绍应用于光谱分析的样品预处理手段及方法,而微波消解的应用方面书籍则更匮乏。河北省电力科学研究院原子光谱实验室自20世纪90年代建立以来,将电力工业中的各种各类样品的无机元素分析多方面应用于原子光谱分析中,在国内率先将原子光谱分析技术应用于电厂垢样、沉积物及腐蚀物的分析,应用于电力变压器油中金属元素的测定,并起草了DL/T 263—2012《变压器油中金属元素的测定方法》和DL/T 1370—2014《石灰石元素的测定 微波消解-等离子体发射光谱法》,取得了原子光谱分析应用方面的多项发明专利,如《一种变压器油中多种金属元素的同时测定法》《一种钙基脱硫剂主次量及杂质元素的同时测定法》等。

本书收集了电力生产的样品分析及相似样品的试验方法,供实验人员分析参考。可用于减少建立分析方法的工作量,提高分析质量和工作效率。内容主要介绍等离子体原子发射光谱分析法以及原子吸收分光光度法的基本原理、技术性能、影响因素、干扰效应及消除途径;用于原子光谱分析的样品预处理常用的方法,样品的预处理效果是样品测定准确与否的重要步骤;样品微波消解这种高效先进的预处理技术;原子光谱分析实验技术在电力生产的广泛应用,尤其是在国内首次将等离子体光谱分析技术应用于电力用油和电厂垢样、沉积物等方面分析。

本书讲述的关于原子光谱分析的原理、应用及适用的预处理技术要领,内容适

合于光谱分析工作者在工作中参考和阅读，有助于提高分析技术的应用水平。希望本书对电力系统内外的分析化学工作者起到有益的帮助作用。

在本书的编写过程中，凝聚了作者 30 年原子光谱分析操作和应用的心血和成果，参考了行业内学者、专家的相关著作，得到过许多分析化学行业前辈和电力系统同行的指导、帮助和启发，在此一并表示诚挚的谢意。

由于编写时间仓促，加之原子光谱分析技术所涉及知识的深度和广度，书中难免存在疏漏，敬请读者不吝指正，使之不断完善。

编 者

2016 年 9 月

前言

第 1 章 等离子体原子发射光谱实验技术	1
1.1 等离子体原子发射光谱技术概述.....	1
1.2 ICP 光谱分析.....	2
1.3 定量分析.....	5
1.4 定量分析方法.....	6
1.5 干扰种类及消除方法.....	11
1.6 分析参数的优化.....	14
第 2 章 原子吸收光谱实验技术	16
2.1 原子吸收光谱技术概述.....	16
2.2 火焰原子化技术.....	16
2.3 石墨炉原子化技术.....	18
2.4 原子吸收分析的主要影响因素.....	19
2.5 定量分析方法.....	21
2.6 干扰种类及其消除.....	24
第 3 章 样品预处理技术	28
3.1 样品消解概述.....	28
3.2 常用的样品消解方法.....	31
第 4 章 垢和沉积物特性及光谱法应用	36
4.1 水汽系统垢及沉积物的特征.....	36
4.2 脱硫系统垢及沉积物的特征.....	40
4.3 光谱法在沉积物分析中的应用.....	41
第 5 章 水和废水特性及光谱法应用	49
5.1 光谱法测定水和废水的优势.....	49
5.2 水和废水的光谱法应用.....	50

5.3 光谱法间接测定水样中的阴离子	54
第6章 煤和灰特性及光谱法应用	58
6.1 煤和灰概述	58
6.2 光谱法在煤灰及渣测定中的应用	59
第7章 电力用油运行特性及光谱法应用	68
7.1 油中的金属杂质性质及危害	68
7.2 光谱法在电力用油运行监督中的应用	69
第8章 金属材料特性及光谱法应用	76
8.1 金属材料的特性	76
8.2 光谱法在金属材料分析中的应用	76
第9章 光谱法在大气及酸碱试剂中的应用	81
9.1 光谱法在环境监测中的应用	81
9.2 光谱法在酸碱试剂中的应用	83
附录A 国内外微波化学分析方法汇总	85
附录B 石灰石元素的测定 微波消解-等离子体发射光谱法	87
附录C 变压器油中金属元素的测定方法	91
附录D 一种变压器油中多种金属元素的同时测定法	95
参考文献	101

等离子体原子发射光谱实验技术

1.1 等离子体原子发射光谱技术概述

根据原子的特征发射光谱来研究物质的结构和测定物质化学成分的方法称为原子发射光谱分析。原子发射光谱分析的波段范围与原子能级有关，一般位于近紫外—可见光区，即 200~850nm。近几年，随着分光测光系统的技术改进，波长范围已经扩展为 120~1050nm。

原子发射光谱通常按照光源类型的不同分为化学火焰、电火花、电弧、激光以及等离子体原子发射光谱，目前应用最广泛的原子发射光谱光源是等离子体。等离子体的概念是 1929 年首先由欧文·朗缪尔 (Irving Langmuir) 提出的，是指电离的气体。

等离子体是物质的第四态。按物理学概念，电离度大于 0.1% 的粒子集合体称为等离子体，它的导电率是饱和导电率的一半；当电离度为 1% 时，导电率接近饱和。在光源激发区，高温下有中性分子、原子、带正电荷的阳离子、带负电荷的电子等各种粒子，但集合体宏观上呈电中性。原子光谱是这种等离子体中发生的物理过程。

电感耦合等离子体 (Inductively Coupled Plasma, ICP) 又称感耦等离子体或高频等离子体，产生的电源频率一般在 3~100MHz 之间，作为光谱光源的 ICP，目前仅用 27.120MHz 或 40.68MHz，功率 0.6~1.5kW，视试样特性而异。

随着 ICP 光谱技术的改进和分析应用领域的扩大，1975 年出现了商品 ICP，即最早期的多通道光谱仪。为了方便、灵活改变分析线和分析元素，引进了计算机控制技术，形成了可以顺序测定多种元素的顺序扫描 ICP 光谱仪，由于该仪器具有很好的灵活性和较低的价格，促进了 ICP 光谱技术更广泛的应用，特别适用于分析样品类型变化较大的实验室。

ICP 原子发射光谱技术的特点：

- (1) 可以快速地同时进行多元素分析，周期表中多达 73 种元素均可测定。
- (2) 测定灵敏度高，包括易形成难溶氧化物的元素在内，检出限可达每毫升亚微克级。
- (3) 基体效应低，便于建立样品的分析方法。
- (4) 标准曲线具有较宽的线性动态范围。
- (5) 具有良好的精密度和重复性。
- (6) 工作气体氩气的消耗量比较大。



1.2 ICP 光谱分析

1.2.1 ICP 光谱分析流程

等离子发射光谱分析过程主要分激发、分光和检测三个步骤。激发是利用激光光源使试样蒸发气化，离解或分解为原子状态，原子也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。分光是利用光谱仪器把光源发射的光分解为按波长排列的光谱。检测是利用光电器件检测光谱，按所测得的光谱波长对试样进行定性分析，或按照发射光强度进行定量分析。

ICP-AES 实验装置如图 1-1 所示。

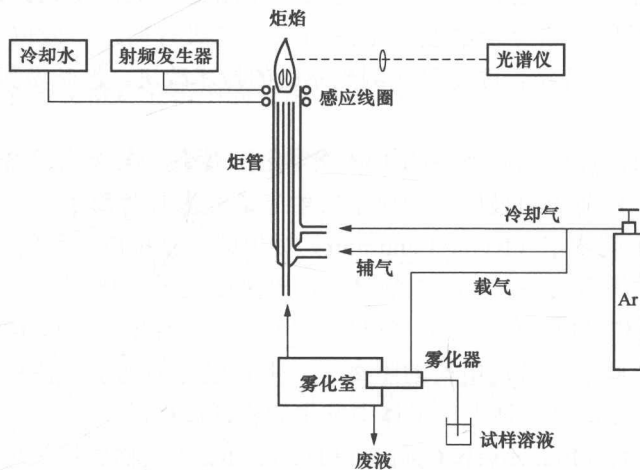


图 1-1 ICP-AES 实验装置

它的工作过程是：溶液样品经雾化器雾化后送入炬管中。炬管是一个三层同心的石英管，分别通以氩气或别的气体作工作气体，管口绕有 2~4 匝空心紫铜管，与射频发生器（也称高频发生器）相接，称为感应线圈或负载线圈，管内通以冷却水，点火后，炬管口形成一个火焰状的放电炬，称为 ICP 炬，试样在 ICP 炬的通道中被激发。单透镜照明系统将通道内分析区成像于光谱仪狭缝上，用光谱仪测量分析线的光谱信号。

1.2.2 ICP 光谱分析主要影响因素

1. 高频发生器

高频发生器又称高频电源或等离子体电源。

(1) 高频功率应高于 1.4kW，是输出到等离子体的功率，通常称正向功率。当分析水溶液样品时，通常采用 800~1200W 的正向功率，分析有机溶剂时功率应该增加至 1350~1500W。

(2) 高频发生器功率的波动不大于 0.1%。高频功率会显著影响分析线强度和背景光谱强度，是分析工作者应考虑的主要分析条件之一。功率的波动最终将增加测量误差及检出限。



(3) 高频发生器的振荡频率应为 27.12MHz 或 40.68MHz。此频率具有较好的分析性能 and 操作性能，节省大量的工作气体氩气，有助于形成较宽的等离子体进样通道利于进样。

2. ICP 炬管

(1) ICP 炬的形成条件。

ICP 的形成就是工作气体的电离过程。形成 ICP 炬焰需要四个条件：高频高强度的电磁场、工作气体、维持气体稳定放电的石英炬管及电子—离子源。具体装置如图 1-2 所示。炬管是由直径 20mm 的三重同心石英管构成。石英外管和中间管之间通 10~20L/min 的氩气，其作用是作为工作气体形成等离子体并冷却石英炬管，称为等离子体气或冷却气；中间管和中心管通入 0.5~1.5L/min 氩气，称为辅助气，用于辅助等离子体的形成。中心管用于导入试样气溶胶。石英炬管外套有高频感应圈，感应圈一般为 2~4 圈空心铜管。

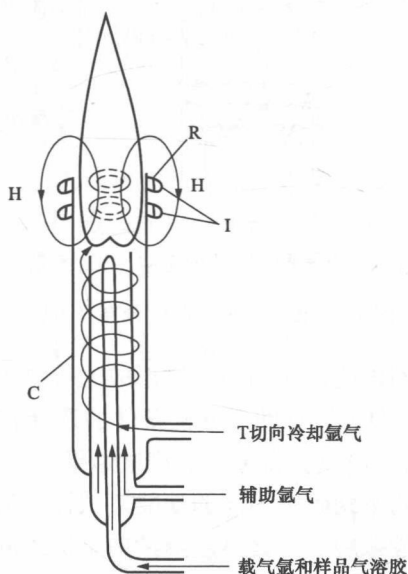


图 1-2 等离子体形成

R—高频感应圈；T—切向输入的氩气流；I—高频电流；H—高频磁场；C—石英炬管

石英炬管 C 管口绕有数匝时 $\phi 5 \sim 6\text{mm}$ 的空心紫铜管或镀银紫铜管作感应线圈 L，线圈由射频发生器供能。线圈中流过电流时管口空间产生磁场 H，磁力线在炬管内是轴向的，在线圈外则呈闭合的曲线。由于线圈中流过的是交变的高频电流，所以空间中的感生磁场在方向上和强度上也随时间而交变，这种交变也是高频的。

(2) 炬焰的产生。

当空间没有导电粒子时，管口存在的高频电磁场不会形成炬焰。若用 Tesla 线圈在管口打个火花，局部产生一些离子和电子，则这些带电粒子在电磁场作用下被加速。在交变情况下，离子和电子的加速运动形成涡流并产生更多的带电粒子，这时可观察到与工作气体气流方向一致的线状放电。若产生足够多的带电粒子使气体的导电性增加到足够大，即形成能自行维持高温的等离子体，即 ICP 炬焰。

形成 ICP 炬焰的过程通称为点火，第一步是向外管及中管通入等离子体和辅助气，在炬管中建立氩气气氛，此时中心管不通气体；第二步向感应线圈接入高频电源，一般频率



为 27~40MHz, 电源功率 1~1.55kW, 此时线圈内有高频电流 I 及由它产生的高频电磁场。由于在室温下干燥的氩气并不导电, 不会在氩气中产生感应电流, 必须用其他方法使氩气局部电离成为导体, 高频电磁场才能使它进一步电离形成等离子体。使氩气部分电离的方法有两种, 一种是石墨棒加热法, 目前多用能产生尖端放电的高压 Tesla 线圈, 在管内氩气流中形成丝状放电, 使氩气局部电离为导体, 并进而产生感应电流。感应电流加热气体形成火炬状 ICP 炬焰。图 1-3 所示为 ICP 炬焰的温度分布及分区。

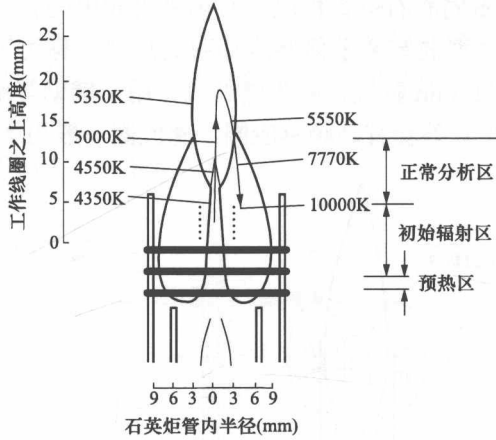


图 1-3 ICP 炬焰的温度分布及分区

由于 ICP 炬焰是感应线圈内的涡流加热气体形成的等离子体炬焰, 因此炬焰温度由下而上逐渐降低。温度分布的不均匀性有助于分析条件的选择和优化。可以根据分析元素及分析线的性质选择适宜的分析区, 以获得最佳的测试结果。

根据 ICP 炬焰各区温度的不同确定不同的功能。试样气溶胶在中心通道的预热区首先脱水(去溶剂), 形成干气溶胶颗粒。干气溶胶继续向上进入高温区, 分析物发生分解和原子化后并被激发, 发射很强的光谱背景。分析物继续向上进入正常分析区, 此区具有适宜的激发温度及较低的背景发射光谱强度, 可以获得良好的信背比(SBR)和测定灵敏度。

$$SBR(\text{信背比}) = \frac{c(\text{标准溶液浓度})}{BEC(\text{背景等效浓度})}$$

其中

$$BEC = \frac{20\text{次空白标准偏差}}{20\text{次空白相对偏差} \times \text{标准曲线斜率}}$$

为了确定 ICP 炬焰的位置, 可以连续改变炬管上下位置, 测量各位置时的分析线强度和背景强度, 即可求出最佳信背比相应的观测高度。

3. 进样装置

ICP 光谱仪器的进样系统是把液体试样雾化成气溶胶导入 ICP 光源的装置, 通常由雾化器和雾化室及相应的供气管路组成。进样装置的性能对光谱仪器的分析性能有重大影响。仪器的检出限(Detection Limit)、测量精度、灵敏度均与进样装置的性能有直接关系。

(1) 检出限。

试验中测量检出限的方法是: 测量分析线波长位置的空白信号值, 读取 10 次或大于 10 次。算出空白信号平均值 x_B 和标准偏差 S_B 。在数百倍于检出限的浓度下, 对同一浓度测量



的相对标准偏差在 0.5%~3% 的范围内。

(2) 准确度。

ICP-AES 的准确度取决于标准样品与被分析样品匹配到何种程度。在优化的 ICP 工作参数条件下, ICP-AES 的相乘性干扰 (Multiplicative Interference) 很低, 用纯的水溶液简单标样可达到相对误差小于 10% 的准确度。更好的准确度需要特别认真仔细的操作, 这时, 准确度取决于实验的精密程度。在痕量分析 (Trace Analysis) 中光谱干扰会严重危及分析准确度。

(3) 动态范围。

工作曲线的线性范围可达 4~6 个数量级, 因此可以分析痕量、微量、少量和主量的组分。动态范围宽的原因是分析观测区受环形热区的包围, 外围的温度比观测区高, 谱线在辐射途中不发生自吸, 因此能保持浓度与信号的线性关系。

目前光谱仪应用较多的是玻璃同心雾化器。在分析高盐溶液时, 为抑制盐类在雾化器喷口的沉积, 将玻璃同心雾化器外管出口制成喇叭形。

玻璃同心雾化器的作用是把试液雾化成气溶胶并通过雾化室导入到炬管及等离子体。分析溶液用泵吸入雾化器, 在雾化器毛细中心管出口处, 流速很快的载气将流速很慢的试液冲击破碎形成雾滴, 形成了一次气溶胶, 气溶胶在前进过程中进一步被细化, 较细的气溶胶被载气送入等离子体, 未细化的气溶胶凝结后排入废液装置。

同心雾化器的性能参数是雾滴的直径大小、试液的提升量和载气流量。

1.3 定量分析

1.3.1 定量分析特点

定量分析作为一种分析方法, 其分析性能由各方面综合评价, 包括适宜于分析的试样类型、样品制备要求、可分析元素的数目、多元素同时分析能力、分析浓度范围和动态范围, 检出限和测定限、精密度和准确度、选择性、分析速度、操作简便性和所需技能等。

1. 适合分析的样品和样品的量

ICP-AES 主要用于测定溶液中的化学元素。溶液经雾化成气溶胶后被带入 ICP 中测定, 溶液中固体物含量太高 (如盐分 10mg/mL 或更多) 会引起雾化器和炬管内管管口堵塞的问题。固体样品直接分析需要特殊进样装置和技术。

通常根据分析线的稳态信号进行测定。多元素同时分析需溶液样品几毫升。多元素顺序分析则按所分析元素的数目而需要较多的溶液。结合特殊进样技术和测量瞬态信号的电子学装置可分析微升量的溶液样品。

2. 可分析的元素

原则上全部金属元素都可分析。低浓度的碱金属分析有困难。测定 B、C、P、N、S 需要真空光谱仪或通气赶除空气的光谱仪。F、Cl、Br 和 Ar、H、O 通常不在分析之列。

3. 多元素分析能力

原子发射光谱分析是典型的多元素分析技术, ICP 能够在同一工作条件下使大多数元素得到最佳的激发。优良的激发性能使要测的分析线和不要测的共存物谱线都发射了, 这增加了光谱干扰的机会, 因此要求光谱仪具有挑选分析线波长避开严重光谱干扰的灵活性。



光谱仪灵活性和多元素同时分析能力互相制约，但光谱仪灵活性越大，顺序分析的能力越大。多元素同时分析的多道光谱仪和顺序分析的单道光谱仪相结合的仪器当然有无限的多元素分析能力，但花费较大。

1.3.2 定量分析过程

由于 ICP 光谱仪自动化程度的提高，建立分析方法的程序日益简化，有些实验室不再花费时间去建立分析方法和选择分析条件，而采用折中条件直接分析样品，对于基体简单且待测元素浓度较高的样品，这样处理有时可以满足分析要求，但也经常会产生较大分析误差，甚至因干扰效应而产生错误的结果。

对于较复杂的分析样品，建立分析方法的一般程序如下：

(1) 确定取样及样品保存方法：在取样后应确保样品储存期间不变质、不损失及不玷污。有些样品（如水样）取样后应酸化低温保存。

(2) 选择样品处理方法：根据样品的组成及特点，确定采用何种试剂及何种溶样方法，要求在样品处理过程中不损失，不玷污且手续简便。对于 ICP 光源而言，尽量少采用增加可溶性固体的样品处理方法（如碱熔法）。也应尽量避免采用含氟试剂处理样品，以免腐蚀进样系统和石英炬管。盐酸和硝酸是用得最多的无机酸。

(3) 选择分析线：根据样品的组成及待测元素含量的高低选择适宜的分析线。选择的原则是无光谱线干扰，能够合理地扣除光谱背景，待测元素含量低时应选择线背比较大的灵敏线。

(4) 检查基体干扰效应：对于无法排除基体干扰的分析线，可采用光谱干扰校正法扣除干扰。对于干扰严重的样品可选择分离富集方法消除干扰。

(5) 分析参数的优化：主要分析参数是载气流量（或压力）及高频功率。对于一般样品可用仪器说明书给出的折中条件。对于要求较高的分析样品可优化高频功率、载气流量及观测高度。优化的目标可选择灵敏度、背景等效浓度（BEC）、基体效应（Matrix Effect）或测量精度等。

(6) 方法的精密性：选取有代表性的样品或国家标准样品，平行测定 11 次，计算相对标准偏差。

(7) 准确度检验：有三种途径检查准确度。最好用国家标准样品或国际标准样品来检查方法测定结果与标准值符合程度。也可用通用的、较成熟的其他分析方法来进行数据对比。在不具备上述两种条件下也可用加标回收法。

(8) 检查回收率：对于样品处理过程比较复杂，或怀疑样品中有易损失元素时，建议要检查元素的回收率。

1.4 定量分析方法

1.4.1 标准曲线定量测定方法

1. 标准溶液的配制

ICP 光谱分析主要采用溶液法气动雾化进样，有时因标准溶液系列配置不合理而造成分



析结果出现严重错误，有些问题往往因未被发现而忽视，应对标准储备液和混合多元素标准溶液系列的配制及使用予以足够重视。

用于 ICP 光谱分析单元素标准储备液的配制时应注意：

(1) 配制标准溶液所用金属、氧化物或盐类均应达到纯度 99.9% 以上。用作基体的化合物纯度应达到 99.99%~99.999% 以上，具体要求应视分析样品精度等级而定。

市售单元素标准溶液其标准值均符合要求，但其浓度各异，应考虑混合配制成多元素标准系列后，各元素浓度不同而造成的相互影响，应尽量采用专用于光谱分析的单元素标准溶液。

(2) 尽量避免采用碱溶法配制标准溶液，高含量的碱金属会对雾化进样产生不利影响。

(3) 用高纯酸及重新处理过的去离子水溶解样品。推荐用盐酸 (HCl)、硝酸 (HNO₃) 或王水 (NO₂Cl, 别称“王酸”、硝基盐酸) 溶解，避免用磷酸 (H₃PO₄) 及硫酸 (H₂SO₄) 溶解。

(4) 标准储备液应储存在塑料容器中保存。

(5) 应不定期地检查标准储备液的稳定性，要关注用水溶液配制的标准溶液稳定性。

表 1-1 列出了用于 ICP 光谱分析的单元素标准储备液的配制方法。

表 1-1 标准储备溶液的配制方法 (配置体积 1L、溶剂 100~150mL)

元素	化合物	质量 (g)	溶剂
铝 Al	高纯铝	1.000 0	6mol/L 盐酸
砷 As	高纯砷	1.000 0	4mol/L 硝酸
	三氧化二砷	1.320 3	
钡 Ba	氯化钡	1.511 6	水
	碳酸钡	1.436 9	0.05mol/L 硝酸
镉 Cd	高纯镉	1.000 0	4mol/L 硝酸
钙 Ca	碳酸钙	2.497 2	0.5mol/L 硝酸
铍 Be	高纯铍	1.000 0	0.5mol/L 盐酸
铋 Bi	高纯铋	1.000 0	4mol/L 硝酸
硼 B	高纯硼	1.000 0	4mol/L 硝酸
	硼酸	5.719 5	水
金 Au	氯化金	1.540 0	水
铬 Cr	高纯铬	1.000 0	4mol/L 盐酸
钴 Co	高纯钴	1.000 0	4mol/L 盐酸
	六水氯化钴	4.037 3	水
铜 Cu	高纯铜	1.000 0	4mol/L 硝酸
	氧化铜	1.251 8	
钼 Mo	高纯钼	1.000 0	王水
	二氧化钼	1.500 3	



续表

元素	化合物	质量 (g)	溶剂
镍 Ni	高纯镍	1.000 0	4mol/L 盐酸
	氧化镍	1.272 5	
磷 P	磷酸二氢钠	3.873 5	水
	磷酸氢二钠	4.580 6	
铂 Pt	高纯铂	1.000 0	王水
钾 K	氯化钾	1.906 7	水
	碳酸钾	1.767 3	
锡 Sn	高纯锡	1.000 0	4mol/L 盐酸
	二水氯化锡	1.901 0	
钛 Ti	高纯钛	1.000 0	4mol/L 盐酸
铁 Fe	高纯铁	1.000 0	4mol/L 盐酸
	三氧化二铁	1.429 7	
铅 Pb	高纯铅	1.000 0	4mol/L 硝酸
	氧化铅	1.077 2	
锂 Li	碳酸锂	5.324 1	1mol/L 盐酸
镁 Mg	氧化镁	1.658 1	0.5mol/L 盐酸
锰 Mn	高纯锰	1.000 0	4mol/L 硝酸
	二氧化锰	1.582 5	
硒 Se	二氧化硒	1.405 3	水
硅 Si	九水硅酸钠	10.119 0	水
银 Ag	硝酸银	1.574 8	水
钠 Na	氯化钠	2.542 1	水
	碳酸钠	2.305 1	
锶 Sr	碳酸锶	1.684 9	1mol/L 硝酸
钒 V	高纯钒	1.000 0	4mol/L 硝酸
锌 Zn	高纯锌	1.000 0	4mol/L 硝酸
	氧化锌	1.244 8	

用 ICP 光谱法进行多元素分析时, 配制多元素混合标准溶液时, 应该按照下述要求配制标准溶液。

- (1) 标准溶液的基体成分最好与分析样品的主成分相近。
- (2) 溶液的酸度应控制在 0.1~1.0mol/L 硝酸或盐酸。
- (3) 在用市售单元素标准溶液混合配制时, 要考虑阴离子对待测定元素离子的影响。如硫酸根离子将导致 Ba^{2+} 离子等沉淀析出。在测定 Ag^+ 时要考虑氯离子的影响。



(4) 在同时测定元素较多时, 要用高低搭配法配制标准系列。避免系列中各标准样品含可溶性固体差别太大, 引起显著的基体效应。

(5) 要关注某些离子的特殊性能, 如 Si、Mo、W、Zr 等。

(6) 要注意易沾污元素在混合溶液中空白值的变化, 如 Ca、Mg、Si、Fe、B 等元素。为了避免混合标准溶液中元素过多导致相互影响, 建议将元素分组测定。

2. 标准曲线与谱线的自吸

光谱分析用电光源均为有限体积的发光体, 其温度的空间分布是不均匀的。原子或离子在等离子体的高温区域被激发, 发射某一波长的谱线, 当光子通过等离子体的低温区时, 又可以被同一元素的原子或离子吸收, 这种现象称为谱线的自吸, 由于自吸收的发生, 谱线强度和轮廓将发生变化。当没有自吸时谱线的轮廓如图 1-4 曲线 1 所示。当有自吸时谱线中心强度开始降低, 轮廓也发生变化, 自吸的程度与等离子体中元素的浓度有关系, 谱线轮廓如图 1-4 曲线 2 所示。当自吸严重时, 谱线中心产生凹陷 (曲线 3), 称为自蚀。

ICP 光源由于是中心通道进样, 等离子体是光学薄层, 因而自吸现象比较轻微, 多数工作曲线线性范围可达 4~5 个数量级, 然而, 当元素浓度较高 (如超过 1000 $\mu\text{g/mL}$) 时, 通常也会发生自吸, 特别是碱土元素及碱金属元素, 如 Ca II 393.367nm 及 Sr II 421.552nm, Sr II 407.771nm 均会产生自吸现象, 此时标准曲线的高浓段会向下弯曲, 在配制标准溶液时应考虑所用分析线的线性范围。

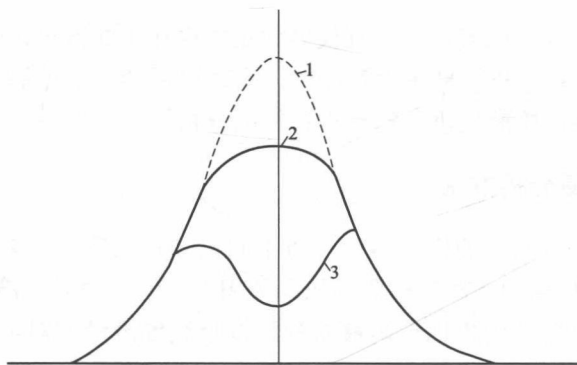


图 1-4 谱线自吸时的谱线轮廓

1—无自吸; 2—有自吸; 3—自蚀

3. 标准曲线法定量测定

光谱定量分析依据试样中预测元素的谱线强度来确定元素的浓度。元素的谱线强度 I 与该元素在试样中的浓度 c 的关系为 $I=abc$, 这个公式称为罗马金—赛伯公式, 是光谱定量分析的基本公式。式中 a 和 b 是两个常数, 常数 a 是与试样的蒸发、激发过程和试样组成等有关的一个参数; 常数 b 称为自吸系数, 它的数值与谱线的自吸收有关。所以只有控制在一定的条件下, 在一定的待测元素含量的范围内, a 和 b 才是常数。取对数得光谱分析的基本关系式 $\lg I = b \lg c + \lg a$ 。

当试液中元素含量不特别高时, 罗马金—赛伯公式中的自吸系数接近于 1, 此时谱线强



度和浓度呈直线关系，可配制 3~5 个浓度的标准样品系列，在合适的分析条件下激发样品，在线性坐标中绘制标准曲线。一般情况应得到通过坐标原点良好线性的标准曲线。利用待测样品的谱线强度由标准曲线上求出试样含量。目前，光谱仪器均为光电测量及计算机处理数据，可直接由计算机输出测定结果和打印分析报告。图 1-5 所示为测定电厂凝结水中低浓度铜样品所用的标准曲线。

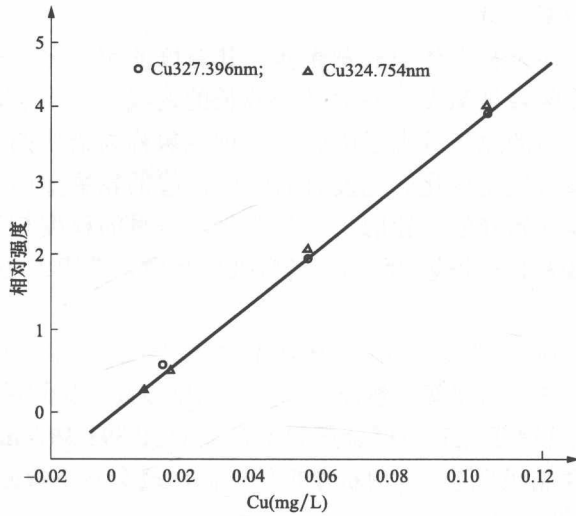


图 1-5 低浓度铜测定用标准曲线

由于 ICP 光源的自吸收比较低，并且仪器稳定性也在不断改进，一般情况下标准曲线的线性及稳定性均佳，在分析较低浓度样品时，有时可用两点法绘制标准曲线，即用一个标准溶液及一个空白溶液校准仪器，然后进行样品分析。

1.4.2 标准加入法定量分析方法

标准加入法是取几份同样的样品溶液，将不同已知量的待测元素加入其中（一般为一种适宜的标准溶液的整倍数），然后稀释到相同体积，其中一份只用溶剂加以稀释而不含待测元素，将得到的这组溶液用作标准溶液系列。以吸光度测量值对加入的待测元素的浓度作图并外推至零。标准加入法技术只有用于分析曲线线性范围内才能得到正确结果。

标准加入法是先进行一次样品半定量测定，了解样品中待测元素的大致含量，然后加入已知量待测元素后，对溶液进行第二次测定，可以通过作图或根据信号的增加计算出原样品中物质的含量。

标准加入法可以抑制基体的影响，对难于制备有代表性样品时，这种方法比较适用。另外，对低含量的样品，标准加入法可以改善测定准确度。加入法技术适用于影响分析曲线的斜率而与浓度无关的干扰消除。与浓度有关的干扰如光谱干扰、电离化学干扰等不能用标准加入法消除。

标准加入法必须满足三个条件：加入标准量范围必须与信号呈线性关系；待测溶液中干扰物质浓度必须恒定；加入的标准物质所产生的分析响应必须与原样品中待测物质所产生的分析响应相同。