

电感耦合等离子体 原子发射光谱分析进样技术

汪 正 邱德仁 张军焯 著



上海科学技术出版社

电感耦合等离子体 原子发射光谱分析进样技术

汪 正 邱德仁 张军焯 著

上海科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

电感耦合等离子体原子发射光谱分析进样技术/汪正,邱德仁,张军焯著. —上海:上海科学技术出版社,2012. 10

ISBN 978-7-5478-1417-8

I. ①电… II. ①汪… ②邱… ③张… III. ①原子光谱-发射光谱分析 IV. ①0657. 31

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 178936 号

上海世纪出版股份有限公司 出版、发行
上海科学技术出版社

(上海钦州南路 71 号 邮政编码 200235)

新华书店上海发行所经销

南京展望文化发展有限公司排版

苏州望电印刷有限公司印刷

开本 889×1194 1/32 印张 9.125 插页 4

字数:225 千字

2012 年 10 月第 1 版 2012 年 10 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5478-1417-8/O·13

定价:49.00 元

本书如有缺页、错装或坏损等严重质量问题,
请向工厂联系调换

内容提要

本书是介绍电感耦合等离子体原子发射光谱分析(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP - AES)的基本原理、仪器结构和进样技术的专业基础读物。在简单地介绍了光谱分析历史、现代等离子体光谱分析技术和电感耦合等离子体光谱分析的应用领域等之后,详细地介绍了电感耦合等离子体原子发射光谱分析仪器的结构原理、分析性能和干扰消除。第二章至第八章讨论了各种进样技术,具体包括溶液进样技术、气体发生进样技术、电热蒸发进样技术、激光剥蚀进样技术、悬浮液雾化进样技术、流动注射进样技术、固相萃取进样技术的分析原理、仪器结构及应用领域等。

本书可供具有一定原子光谱学和材料科学、生物学及地质、矿业、化工、建材、微电子和环境等专业知识的高等院校和科研院所的教师、科研人员和研究生参阅,也可供从事原子光谱分析应用和各分析测试机构的分析人员和管理人员参阅,尤其适合那些计划到环境科学、材料化学、化学化工、冶金、地质等各种领域中从事原子光谱分析的研究人员和分析人员阅读和参考。

前 言

原子光谱分析是分析化学和应用光谱学在发展过程中形成的重点分支学科,在整个分析化学中占有非常重要的位置;在国民经济各领域中,原子光谱分析也是应用最为广泛的仪器分析方法之一。

20世纪60年代中期,Fassel和Greenfield分别报道了各自取得的重要研究成果,创立了电感耦合等离子体原子发射光谱分析新技术。这在光谱化学分析少年时期是一次重大的突破,也是原子光谱分析技术的一次复兴。从此,原子光谱又进入一个崭新的发展时期。

进样技术一直被人们形象地比喻为“Achilles' heel”(希腊战神Achilles的脚后跟,唯一的薄弱环节)。它在原子光谱分析中既是一个薄弱的环节,又是一个极为重要的环节。因为每一项进样技术的改进都对原子光谱分析方法的分析性能的改善起着十分重要的作用。作者在这方面也进行了较多的研究。正因为如此,进样技术在本书中被放在特别重要的位置,也包括了不同形式试样(固、液、气)的各种进样方法。

电感耦合等离子体原子发射光谱分析新技术是目前痕量元素分析的强有力工具,已在材料科学、环境科学、地球科学、生命科学、商品检验等各行业得到了广泛的应

用。通常,电感耦合等离子体原子发射光谱分析的进样技术只能应用于样品中元素的总含量测定,而仅仅依靠该类进样技术已不能解决环境、生物和食品等复杂基体中痕量元素的存在形态及其含量的分析。因此,本书还结合作者研究工作介绍了电感耦合等离子体原子发射光谱分析技术中的流动注射和固相萃取等进样技术。本书虽重点强调了等离子体发射光谱分析的各种进样技术,但也涉及等离子体质谱分析和原子吸收光谱分析进样技术,特别是激光剥蚀进样技术与等离子体质谱分析联用,流动注射进样技术与原子吸收光谱分析联用。

本书共分8章,第1章简单地介绍了光谱分析历史、现代等离子体光谱分析技术和电感耦合等离子体原子发射光谱分析的应用领域等之后,详细地介绍了电感耦合等离子体原子发射光谱分析仪器的结构原理、分析性能和干扰消除。第2章至第8章讨论了各种进样技术,即溶液进样技术、气体发生进样技术、电热蒸发进样技术、激光剥蚀进样技术、悬浮液雾化进样技术、流动注射进样技术、固相萃取进样技术的分析原理、仪器结构以及应用领域等。

本书各章撰写人员分别为第1、2章,汪正,邱德仁;第3章,邹慧君;第4、5、6章,汪正、张军焯;第7章,方冬梅、李青;第8章,朱燕、李青。全书由汪正负责统稿。李青为本书校译和参考文献整理做了大量工作。复旦大学杨芃原教授、邱德仁教授审阅了本书并提出了诸多宝贵意见,谨此表示衷心感谢。

作者在撰写本书过程中,引用了国内外大量公开发表的资料,在此向文献的原著者表示感谢。本书能顺利出版,还要感谢上海科学技术出版社的支持和帮助。书中所涉及的一些科研成果得到了国家自然科学基金(2070536,21175145)、上海科学技术委员会基金(08142201500,09142201800,11142201402)、中国科学院上海硅酸盐研究所创新基金(SCX0625)、中国科学院仪器设备功能开发技术创新项目(Y27YQ3120G)的资助。

由于本书的撰写工作是在完成科研工作后的业余时间进行的,同时由于作者学识水平和相关经验有限,书中错误、遗漏和不妥之处在所难免,敬请专家与读者批评指正。

作者衷心感谢中国科学院上海硅酸盐研究所领导、测试中心、作者所在课题组的同事在成书过程中给予的大力支持和帮助。特别感谢我的妻子刘菊香和儿子自始至终给予的理解和支持。

汪 正

第 1 章 概述	1
1.1 导言	1
1.2 电感耦合等离子体原子发射光谱分析	3
1.2.1 ICP 炬的形成	5
1.2.2 装置	8
1.3 ICP 的光源参数	14
1.4 工作参数的优化与折衷	22
1.5 ICP - AES 仪器的分析性能	34
1.6 光谱干扰及其校正	42
1.6.1 光谱干扰	42
1.6.2 光谱干扰的校正	48
参考文献	52
第 2 章 溶液进样技术	56
2.1 样品制备技术	56
2.1.1 试料采集	56
2.1.2 无机固体试样的溶解	60
2.1.3 有机物固体试样的分解	61
2.1.4 液体试样的稀释处理	63
2.1.5 微波消解试样	63

2.1.6	消解试剂	65
2.2	溶液雾化进样	69
2.2.1	气动雾化法	69
2.2.2	超声雾化法	71
2.2.3	热喷雾法	72
	参考文献	73

第3章	气体发生进样技术	77
3.1	氢化物发生法	77
3.1.1	概述	77
3.1.2	氢化物的释放	79
3.1.3	氢化物的传输	80
3.2	氢化物发生模式	81
3.2.1	连续流动式	81
3.2.2	流动注射式	82
3.2.3	批量间歇式	83
3.3	氢化物原子化	83
3.3.1	原子吸收光谱原子化器中氢化物的 原子化	83
3.3.2	等离子体中的氢化物的原子化	85
3.4	氢化物发生法的干扰	85
3.4.1	干扰及其分类	85
3.4.2	干扰机理	86
3.4.3	干扰去除	87
3.5	氢化物发生法在各个氢化物元素测定中的应用	87
3.5.1	砷	88
3.5.2	锑	89
3.5.3	铋	90
3.5.4	锗	91
3.5.5	锡	92

3.5.6	铅	93
3.5.7	硒	94
3.5.8	碲	95
3.6	近年来文献报道的一些应用实例	96
3.7	形成易挥发单质进样	97
3.7.1	汞蒸气发生法	97
3.7.2	电化学还原和汞齐富集	98
3.7.3	热分解法	99
3.7.4	碘的测定	99
3.8	其他元素的化学蒸气进样法	100
	参考文献	102

第4章 电热蒸发进样技术 108

4.1	概述	108
4.1.1	电热蒸发技术优点	108
4.1.2	分析性能	111
4.2	装置和工作原理	112
4.2.1	电热蒸发工作原理	112
4.2.2	电热蒸发装置材料	112
4.2.3	蒸发机理与传输过程研究	116
4.2.4	电热蒸发装置的设计	118
4.3	ETV操作参数优化	120
4.3.1	载气流速	120
4.3.2	升温条件	121
4.4	化学改进剂	121
4.5	校准方法	127
4.6	多元素同时分析	128
4.7	固体进样	128
4.7.1	概述	128
4.7.2	制样方式	129
4.8	与分离富集技术联用的分析应用	130

4.8.1	痕量分析	131
4.8.2	形态分析	133
4.9	应用	133
4.9.1	难熔材料固体进样分析	134
4.9.2	生物试样直接分析	134
4.9.3	环境试样直接分析	135
4.10	应用展望	136
	参考文献	136

第5章 激光剥蚀进样技术 143

5.1	概述	143
5.2	激光器工作原理	144
5.2.1	激光及其产生	144
5.2.2	工作方式	146
5.2.3	激光气化进样原理	146
5.3	激光剥蚀器系统	147
5.3.1	激光发生器	148
5.3.2	波长转换和分离系统	150
5.3.3	光束传输光学系统	150
5.3.4	样品池系统	151
5.3.5	观察系统	152
5.4	激光器的选择	153
5.5	样品制备	156
5.5.1	压片法	156
5.5.2	熔融法	156
5.6	校准方法	157
5.7	分馏效应	159
5.8	应用	160
5.8.1	整体分析	160
5.8.2	微区分析	162
5.8.3	金属材料分析	164

5.8.4 有机样品分析	165
5.9 激光剥蚀进样的应用展望	166
参考文献	166
第6章 悬浮液雾化进样技术	168
6.1 概述	168
6.2 装置和工作原理	169
6.2.1 工作原理	169
6.2.2 装置	169
6.3 悬浮液制备	171
6.3.1 悬浮液颗粒大小分布与研磨方法	171
6.3.2 悬浮液分散	176
6.3.3 悬浮液浓度的影响	190
6.4 进样系统的改进	191
6.5 校准技术	194
6.5.1 水溶液标准校准的使用	194
6.5.2 内标的使用	194
6.5.3 标准加入法的使用	194
6.5.4 经验校准系数的使用	195
6.5.5 本征内标的使用	195
6.5.6 标准悬浮液的使用	195
6.6 仪器条件优化、混合气体等离子体使用和基体效应	195
6.7 基础研究	196
6.7.1 等离子体基本参数测量	197
6.7.2 等离子体运输行为研究	202
6.7.3 等离子体蒸发行为研究	203
6.8 分析应用	205
参考文献	207

第 7 章 流动注射进样技术	210
7.1 概述	210
7.1.1 流动注射的发展	210
7.1.2 流动注射分析的主要优点	211
7.2 流动注射分析工作原理和装置	212
7.2.1 流动注射分析工作原理	212
7.2.2 流动注射分析装置	213
7.3 流动注射在线分离与富集技术	215
7.3.1 在线填充柱吸附分离技术	216
7.3.2 在线编结反应器吸附分离技术	219
7.4 流动注射在线分离富集与原子光谱分析联用技术	220
7.4.1 FI 与原子光谱分析联用技术的发展	220
7.4.2 FI 原子光谱分析特点	221
7.4.3 常见 FI 与原子光谱分析联用技术	221
7.4.4 常见 FI 分离富集与原子光谱分析联用 系统流程	225
7.5 形态分析	225
7.6 应用	227
7.6.1 FIA 技术在水质检测中的应用	227
7.6.2 FIA 技术在药物分析中的应用	229
7.6.3 FIA 技术在生物发酵过程中的应用	230
参考文献	231
第 8 章 固相萃取进样技术	234
8.1 概述	234
8.2 固相萃取装置和工作原理	235
8.2.1 装置	235
8.2.2 固相萃取类型与原理	237
8.3 柱填充材料	240
8.3.1 吸附型固相萃取填料	240

8.3.2	键合硅胶固相萃取填料	241
8.3.3	高分子聚合物固相萃取填料	243
8.3.4	新型固相萃取材料	244
8.4	影响因素	248
8.4.1	吸附剂	248
8.4.2	样品预处理	248
8.4.3	洗脱溶剂	248
8.4.4	流速	248
8.4.5	保留体积	249
8.4.6	淋洗	249
8.5	分析应用	249
8.5.1	地质冶金领域的应用	249
8.5.2	环境和生物领域的应用	250
8.5.3	制药、食品等领域的应用	254
	参考文献	256

附录	ICP - AES 法分析线与检出限	257
----	--------------------	-----

第 1 章

概 述

1.1 导言

原子光谱分析是分析化学的重要分支学科,是现代无机元素分析最广泛应用的方法。它是利用原子(包括离子)发射的辐射或辐射与原子(包括离子)的相互作用而进行样品分析的一类方法,在分析科学中占有非常重要的位置,已成为冶金、地质、环保、食品、材料和生命等科学技术领域中应用最广泛的仪器分析方法之一。

原子光谱分析法主要包括原子发射光谱分析(Atomic Emission Spectrometry, AES)、原子吸收光谱分析(Atomic Absorption Spectrometry, AAS)、原子荧光光谱分析(Atomic Fluorescence Spectrometry, AFS)和原子质谱分析(Atomic Mass Spectrometry, AMS)。在原子光谱分析中,相对而言,原子发射光谱分析法是一种最为古老的分析仪器技术。1859年和1860年,克希霍夫(Kirchhoff)和本生(Bunsen)首先将分光镜应用于化学分析,发现了光谱与物质组成的关系,并确认各种物质都有自己的特征光谱,建立了光谱定性分析的基础。1925年Gerlach提出定量分析的内标原理。1930~1931年罗马金(Lomakin)和赛伯(Scheibe)分别提出了定量分析的经验公式,确定了谱线发射强度与浓度之间的关系。直流电弧、交流电弧和电火花是这一时期广泛采用的激发光源,至今仍在固体分析中应用。试样以固态的形式受到激发源的作用而产生谱线。由于试样的结构效应大,在分析的过程中存在

分馏现象,基体效应较为突出。加之激发源在放电过程中本身稳定性差,易受外界因素的干扰,给分析结果带来了很大的影响。虽然内标法的引入使得分析结果的精密度、准确度等都有所改善。但是固体标准和固体样品之间的物理性质差异引起了分析结果较大的误差。此外,在分析的过程中可能还要加入光谱缓冲剂,给标样的选用和制备带来很大麻烦,因此该方法受到了一定的限制。

1955年,Walsh和Alkemade同时独立报道了火焰原子吸收光谱实验。样品经过溶解,以溶液喷雾的形式引入激发源中。由于液体经过喷雾后形成雾粒,只有粒径很小的雾粒才能被平稳地送到火焰中,稳定性得到显著改善。固体样品转变成液体,消除了试样的结构效应的影响,准确度和精密度等得到了提高。另外,液体标准的配制较为方便,因此火焰原子吸收光谱法得到了迅速的发展。而此时以火焰、电弧和火花为激发源的原子发射光谱分析法,除了某些特定的应用之外,基本上处于停滞状态。但是,常规火焰温度低,即使是电加热石墨炉,激发温度也仅在3000℃左右,因此对很多难分解的化合物、难激发的元素无能为力。

在原子光谱的发展历程中,光源的研究开发对原子光谱分析进展一直起着至关重要的作用。在众多应用于原子光谱分析的光源中,电感耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma, ICP)其不寻常的选择性和灵敏度,从而使之非常适用于“按物体的本来面目而进行的化学分析”。它作为原子发射光谱分析(AES)的激发源,是原子光谱分析领域内的重大进展。Greenfield和Fassel^[1]分别于1964年和1965年各自报道了他们的研究成果,即提出以电感耦合等离子体作为激发光源,创立了电感耦合等离子体原子发射光谱分析(Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry, ICP - AES)新技术。目前应用于原子光谱分析的ICP光源仍与当年由Greenfield和Fassel等提出的ICP炬管相似,系由三层同心石英管构成,射频功率为1~1.5 kW,等离子气(Ar)流量为8~15 L/min条件下,可以获得在大气压下稳定工作的等离子体。可以向ICP中引入湿的或干的气溶胶,并在中心通道中完成其去溶、原子化、激发、辐射过程。到了20世纪90年代,由于新型检测器电

荷耦合器件(CCD)和电荷注入器件(CID)的引入以及中阶梯光栅的应用,使电感耦合等离子体原子发射光谱分析性能获得进一步提高,已推出全谱直读型新一代的仪器。由于该技术具有分析速度快、灵敏度高、重现性好、基体干扰小、线性范围宽(5~6个数量级)和可实现多元素测定等优点,ICP - AES 已经成为实验室中元素分析的常规手段。ICP - AES 继承了多元素同时分析的经典发射光谱的优点,大大改善了稳定性,而采用液体进样,是精密度改善的关键之一。其许多优点是原子吸收光谱不能相比的。因此,它很快成为一种重要的元素成分例行分析方法,在各类实验室中得到了十分广泛的应用。

以 ICP 作为激发源和离子源的电感耦合等离子体发射光谱分析(ICP - AES)和电感耦合等离子体质谱分析(Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry, ICP - MS),在无机元素分析中起着举足轻重的作用。但是其通常要求将样品通过酸溶或熔融制备成溶液,便于样品雾化引入到等离子体中,保证样品均一性及用水溶液标准进行校准。然而很多样品是以固态形式天然存在的,要是固体样品能不经过处理或转变成液体而直接送入等离子体,就能实现很多实用上和分析上的优点:来自试剂的污染可降到最低限度;稀释误差得以消除;避免了额外的样品处理步骤带来的样品转移损失;分析时间大大缩短;试剂和人力的消耗降低;改善绝对检出限的潜力有可能被挖掘^[2]。

1.2 电感耦合等离子体原子发射光谱分析^[3]

在 20 世纪 40~60 年代,以电弧和火花为光源的发射光谱分析曾经是发展很成熟、应用十分广泛的分析方法。20 世纪 60 年代开始发展起来的电感耦合等离子体光源现已成为原子发射光谱分析最主要的、应用最广泛的常规分析光源。该分析方法常称为电感耦合等离子体原子发射光谱分析,近来更多地被称为电感耦合等离子体发射光谱分析。

1961~1962 年,Reed 用氩等离子炬作为热源培养蓝宝石和氧