

Plasma Atomic Emission Spectrometry

等离子体 发射光谱分析

第三版

辛仁轩 编著



化学工业出版社

Plasma Atomic Emission Spectrometry

等离子体 发射光谱分析

第三版

辛仁轩 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

《等离子体发射光谱分析》(第三版)系统介绍了等离子体发射光谱(ICP)分析基本原理、仪器性能和在各领域的实际应用,主要内容包括:概述、ICP光源的物理化学特性、ICP光谱仪器、光谱分析原理、ICP光谱分析的应用、ICP光谱分析中的样品处理、端视ICP光谱技术、专用进样装置与技术、有机化合物的ICP光谱分析、ICP光谱仪器技术的现状与发展、微波等离子体光谱技术及应用、电弧光源和火花光源光谱分析等。

《等离子体发射光谱分析》(第三版)适用于化学、化工、食品、环境、农业、医药、材料、地质、生命科学等领域的分析工作者参考阅读,也可作为高等学校化学及相关专业师生参考用书和专业培训班的教材。

图书在版编目(CIP)数据

等离子体发射光谱分析/辛仁轩编著. —3版.

北京:化学工业出版社,2018.1

ISBN 978-7-122-31102-3

I. 等… II. 辛… III. ①等离子体-发射光谱分析

IV. ①O657.31

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第294440号

责任编辑:杜进祥

文字编辑:刘志茹

责任校对:宋夏

装帧设计:韩飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:大厂聚鑫印刷有限责任公司

装订:三河市胜利装订厂

850mm×1168mm 1/32 印张17½ 字数466千字

2018年3月北京第3版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686)

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

前 言

2005 年编者编写了《等离子体发射光谱分析》一册，出版后受到读者欢迎，并重印一次，2010 年修订后出第二版，现该书已售罄，编者现对第二版进行较全面修订，重新编写第 1、5、10 章，考虑到近年来微波等离子体技术的发展，增加一章“微波等离子体光谱分析技术”，其他各章均进行删、改、补充，力求能够反映 ICP 光谱技术发展的最新内容。

本书第一版出版后，多次在网络书店被评为畅销书，并被不少单位用作培训教材和仪器分析课程教学参考书，或利用编者的培训班讲稿制作 PPT，用于仪器分析课程的教学，这些都对于扩大 ICP 光谱技术的应用有些帮助，编者对此都表示支持和欢迎。但也有不正当利用本书，大量抄袭，错误地涂改和拼凑，有些还作为培训教材，影响较坏，务请读者注意。

目前，随着 ICP 光谱仪器使用性能的不断提高，操作更加简便，维修更加便捷，售后服务更加周到，这对于应用 ICP 光谱技术和提高分析测试质量是有利的条件。但与此同时，仪器自动化、智能化程度高，制造商全程售后服务，部分分析人员对所用仪器设备性能及基本 ICP 技术不够重视，影响分析质量。目前，利用 ICP 光谱仪分析测定样品的有两类，一类是专业分析测试人员，编者建议，对于从事 ICP 光谱分析不久的读者，最好阅读本书的第 1~第 4 章，这几章比较详细地讲解等离子体光源性质、ICP 光谱仪各构件的结构原理及 ICP 分析的基本技术，通过培训应能独立制定较复杂样品分析方法，并对测试数据的合理性进行分析判别和处理。由于 ICP 仪器的普及和通用化，非专职分析人员也在使 ICP 光谱仪自行测试自己的样品，可以用所谓“折中分析条件”测定普通样品，这部分用户可预先浏览一遍第 6 章（样品处理）及第 5 章

(各类样品的分析方法), 可以较快地完成样品分析; 对于计划购置新仪器的读者, 可以阅读第 10 章, 了解国内外各种型号的 ICP 光谱仪产品的性能和特点。第 11 章是本书第 3 版新增内容, 微波等离子体光谱光源是等离子体光谱光源家族的新成员, 2010 年安捷伦公司第一次将高功率微波等离子体光谱仪商品化, 它不同于以前的电场激发的微波光源 (CMP、MPT), 它是磁场激发形成高功率环形等离子体放电, 类似于电感耦合等离子体光源, 可用价廉的氮气或空气作工作气体, 是它的重要优势。

值此《等离子体发射光谱分析》第三版出版之际, 深切感谢 40 年来支持我和我的同事们开展 ICP 光源研究的朱永瞻院士, 当时 (1973 年) 为我们申请到 5000 元人民币经费, 得以开展 ICP 光源的设计加工试验工作, 20 世纪 80 年代初又将争取到的外汇用于购买当时国内稀有的进口 ICP 光谱仪, 由于朱先生的支持和领导, 清华大学成为在国内较早开展 ICP 光谱技术研究工作的高等学校。

值此《等离子体发射光谱分析》第三版出版之际, 让我想起 40 年前一起从事 ICP 光源的同事林毓华、王怀清、徐景明、王国新, 以及研究生唐亚平、薛晓青等, 当时还没有商品 ICP 光谱仪器, 只能从高频发生器做起, 唯一依据是 “V. A. Fassel. Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Analytical Spectrometry” 文章, 为了搞到高频发生器的线路图, 跑遍京津两地生产高频设备的工厂, 最后在一个生产塑料热合机的工厂, 弄到一张塑料热合机线路图, 请自动化系的边肇琪教授将塑料热合机的电容输出线路改为电感输出, 后面跑材料 (大功率电子管、元器件、金属材料), 跑加工 (石英炬管、雾化器、钣金工等), 自己动手安装、调试, 虽然辛苦费时, 但却能对仪器结构、原理和性能有全面的掌握, 能得心应手地研究各种类型的 ICP 光谱仪。

值此《等离子体发射光谱分析》第三版出版之际, 我们不应忘记国内第 1 个点燃 ICP 焰炬的许国勤先生, 在北京化学试剂研究所她利用旧磁控管电子设备改装成 ICP 发生器, 虽然该设备无法复制, 但却推动了各单位通过各种途径开展 ICP 光谱研究。时至

今日，ICP 光谱领域沧海桑田，各类仪器琳琅满目，新型产品层出不穷，另一方面，ICP 光谱技术的一些老大难问题，如高耗氩气量、低雾化效率、复杂体系的光谱干扰等问题均久攻不克，随着科学技术的发展，有些难题会有突破的时机，等离子体光谱分析技术发展的第二个春天会到来的。

由于等离子体光谱技术是典型的交叉学科（边缘学科），它涉及的学科较多，编写本书力不从心，不足与疏漏难免，希望业内专家、读者不吝指正。

在本书编写过程中参考了许多国内外文献资料，仅向这些文献资料的作者致谢。

辛仁轩，北京清华园东楼

2017 年夏

第一版前言

电感耦合等离子体发射光谱分析已成为无机样品成分分析的重要手段，广泛应用于化学化工、地质矿物、金属材料、环境检测及生物样品等分析领域。从事光谱分析的技术人员和在化学专业学习的高等学校学生迫切需要一本系统讲述等离子体发射光谱分析原理、仪器及应用的专业书籍，以满足初学者学习基础知识及专业人员提高技术的需要。笔者在 1984 年曾编著过一本《电感耦合等离子体光源——原理、装置和应用》，该书介绍了 ICP 光谱的基础知识和应用技术。考虑到等离子体光谱分析技术日新月异，新仪器新技术层出不穷，基础理论也日益完善和丰富，与 20 年前情况相比已不可同日而语，故重新编写这本兼顾普及和提高的原子发射光谱分析专业书籍。书中大部分篇幅用于介绍电感耦合等离子体光谱分析，也对其他原子发射光谱光源作了适当的介绍。本书前五章（第一章概述，第二章电感耦合等离子体光源的物理化学特性，第三章 ICP 光谱仪器，第四章光谱分析原理，第五章 ICP 光谱应用）讲述 ICP 光谱的基础知识以及技术。这些是从事光谱分析的技术人员和化学专业学生都应该掌握和了解的内容。第六章和第七章（固态阵列检测器和端视 ICP 光谱技术）是介绍 ICP 光谱分析领域近些年发展的新技术和新仪器。第八章和第九章（专用进样装置和技术，有机 ICP 光谱分析）是为专门从事 ICP 发射光谱技术者扩大知识领域及开展专项研究参考之用。

原子发射光谱分析光源的多样性和各具特点这一情况不应被忽视。直流等离子体光源、微波等离子体光源、电弧光源和电火花光源在某些特定领域内仍在应用，其技术也在不断发展。本书最后四章也予以专章介绍。

由于作者的能力和知识所限，加之本书涉及的知识范围颇广，

书中难免存在错误和不足之处，敬请读者不吝指正。

本书编写过程及整个从事光谱分析过程中，得到清华大学化学系邓勃教授的鼓励、支持和帮助，在此表示衷心感谢。

本书承邓勃教授审阅，并提出宝贵意见，谨致谢意。

辛仁轩

2004 年 7 月于清华园

第二版前言

《等离子体发射光谱分析》于 2005 年初作为《原子光谱分析技术丛书》中的一册，由化学工业出版社出版，受到广大读者欢迎，多次在网络书店被评为畅销书，并被不少单位用作培训教材和大专院校作为教学参考书，后又重印一次，现趁再版机会笔者根据在各类培训讲课时，读者反映和意见，对原书做了补充和修改，基本保留原书的两个特色：第一，系统地讲述电感耦合等离子体（ICP）光谱分析技术的原理、仪器、方法及在各领域的实际应用，这对于初学者是必须了解的基本知识；第二，当初《原子光谱分析技术丛书》的编辑思想明确要求，除了完整、系统及简明实用外，还要求反映本领域的新技术、新方法、新仪器，要求兼顾普及与提高，故本书专门讲述固体检测器光谱技术、轴向观测光源、有机 ICP 技术及专用进样技术，这些内容对于有一定应用经验的光谱工作者及从事 ICP 技术研究者学习和提高时参考。因此，建议读者根据自己的情况，分别阅读不同章节：初学者可重点阅读第 1 章概述；第 2 章 ICP 光源的物理化学特性；第 3 章 ICP 光谱仪器；第 4 章光谱分析原理；第 6 章 ICP 光谱分析中的样品处理。然后再根据工作中分析样品类型，选读第 5 章 ICP 光谱分析的应用有关内容。

适值本书再版的机会除了对原版中的错误及不当之处进行修改外，还在内容方面作如下的补充和修改。

- (1) 增加样品处理（第 6 章），讲述 ICP 光谱分析中样品前处理技术、要求和方法；
- (2) 增加 ICP 光谱仪器与技术性能（第 10 章），介绍国内外商品 ICP 光谱仪器的现状及性能；
- (3) 第 4 章增加基体效应及其处理内容；
- (4) 将第一版中第 6 章（固体检测器光谱仪及技术）中 CCD

及 CID 有关内容整理补充后并入第 3 章, 光电二极管阵列检测器在商品 ICP 仪器中已不再应用, 已将有关内容删除;

(5) 第一版中直流等离子体光源及微波等离子体光源有关内容, 囿于篇幅的限制在第二版中删除, 这两种光谱光源在第 1 章中已简单提及。

在本书第二版付印之际, 笔者仅向支持和鼓励本书的同行及读者表示衷心的感谢。本书虽经修改, 但限于笔者的学识和水平, 书中不当之处, 敬请读者指正。

辛仁轩

2010 年 9 月于北京清华园

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 引言	1
1.2 原子发射光谱分析简史	2
1.2.1 原子发射光谱的定性分析	2
1.2.2 原子发射光谱的定量分析	3
1.2.3 等离子体光谱光源的发展	3
1.3 等离子体的基本知识	3
1.4 等离子体光源简介	4
1.4.1 直流等离子体光源	4
1.4.2 微波等离子体光源	6
1.4.3 电感耦合等离子体光源	8
1.4.4 各类测定元素的原子光谱技术性能的比较	11
参考文献	12
第 2 章 ICP 光源的物理化学特性	14
2.1 等离子体的基本概念	14
2.2 电感耦合等离子体的形成	15
2.2.1 ICP 的形成条件及过程	15
2.2.2 工作气体	16
2.3 ICP 的物理特性	17
2.3.1 ICP 的环形结构及趋肤效应	17
2.3.2 ICP 温度分布的不均匀性及其分区	19
2.3.3 等离子体的温度及其测量	21
2.4 ICP 光源的光谱特性	36
2.4.1 分析物的原子发射光谱	36
2.4.2 工作气体的发射光谱	38
2.4.3 分子发射光谱	38
2.4.4 连续背景发射光谱	39

2.5 ICP 光源的激发机理	42
2.5.1 Penning 电离反应模型	43
2.5.2 电荷转移反应模型	44
2.5.3 复合等离子体模型	45
2.5.4 双极扩散模型	46
2.5.5 辐射俘获模型	46
2.5.6 分析物的电离和激发过程	46
参考文献	47

第3章 ICP 光谱仪器

3.1 高频发生器	50
3.1.1 高频发生器的技术要求	50
3.1.2 自激振荡器原理	51
3.1.3 自激式等离子体电源线路	52
3.1.4 他激振荡器	55
3.1.5 高频电流的传输	56
3.1.6 ICP 光源中振荡频率的影响	57
3.2 ICP 炬管	58
3.2.1 通用 ICP 炬管	59
3.2.2 炬管结构及等离子体的稳定性	61
3.2.3 低气流炬管	62
3.2.4 微型炬管	64
3.2.5 水冷炬管	65
3.2.6 层流炬管	65
3.2.7 分子气体的应用	66
3.2.8 炬管延伸管	68
3.3 进样装置	69
3.3.1 玻璃同心雾化器	69
3.3.2 交叉雾化器	75
3.3.3 Babington 雾化器	78
3.3.4 超声波雾化器	81
3.3.5 雾室	85
3.3.6 雾化器及进样系统性能的诊断和评价	87
3.4 分光装置	89

3.4.1	ICP 光源对分光系统的要求	89
3.4.2	发射光谱仪常用的几类光栅	90
3.4.3	光谱仪常用分光装置	97
3.5	测光装置	105
3.5.1	光电倍增管	105
3.5.2	信号处理单元	106
3.6	固态光电检测器及其 ICP 光谱仪中的应用	107
3.6.1	ICP 光谱仪中的电荷转移器件	107
3.6.2	电荷转移器件原理	108
3.6.3	电荷注入检测器	109
3.6.4	电荷耦合检测器	111
3.6.5	电荷转移检测器的特性	115
3.6.6	固态检测器在 ICP 光谱仪中的应用	118
3.7	为什么 ICP 光谱仪用氩气做工作气体?	123
3.7.1	几种非氩气气体用作 ICP 的工作气体概况	123
3.7.2	气体的物理化学参数与 ICP 光源的分析性能	125
	参考文献	127

第 4 章 光谱分析原理

4.1	原子发射光谱的产生	129
4.1.1	光谱的产生	129
4.1.2	谱线的宽度及变宽	130
4.1.3	谱线的自吸	131
4.2	定量分析原理	132
4.2.1	谱线强度与浓度的关系	132
4.2.2	标准曲线法定量分析	133
4.2.3	标准曲线非线性问题	135
4.2.4	其他定量分析方法	136
4.2.5	定性和半定量分析	144
4.3	光谱分析条件	147
4.3.1	高频功率的影响	148
4.3.2	工作气体流量	152
4.3.3	观测高度	156
4.3.4	其他分析参数	158

4.3.5 分析参数的优化	159
4.4 灵敏度、检出限和精密度	162
4.4.1 分析灵敏度	162
4.4.2 检出限	163
4.4.3 精密度	164
4.5 干扰效应	165
4.5.1 物理干扰	166
4.5.2 化学干扰	168
4.5.3 电离干扰	169
4.5.4 光谱干扰	170
4.6 基体效应	181
4.6.1 ICP 光源的基体效应	181
4.6.2 基体效应的特点	181
4.6.3 重要基体效应及其处理方法	183
参考文献	189
第 5 章 ICP 光谱分析的应用	191
5.1 概论	191
5.2 环境样品分析	192
5.2.1 土壤分析	192
5.2.2 生活饮用水分析	193
5.2.3 水样中主要元素的 ICP 光谱分析	194
5.2.4 测定废水中多种痕量重金属元素	195
5.2.5 微波消解法测定飞灰中的多种金属元素	196
5.2.6 ICP 光谱技术在环境应急监测中的某些应用	198
5.2.7 巯基棉分离富集测定冶金废水中痕量铅、镉、铜、银	199
5.2.8 微波消解 ICP-AES 法测定大气颗粒物中的金属元素	200
5.2.9 微波消解测定水系沉积物中的微量元素	201
5.3 食品饮料分析	202
5.3.1 微波消解法测定大米中八种元素	202
5.3.2 泰国大米主要元素的光谱分析	204
5.3.3 微波消解测定莴笋中矿质元素	205
5.3.4 盐酸浸提测定奶粉中的金属元素	206
5.3.5 ICP-AES 测定坛紫菜中的重金属	207

5.3.6	鱼肉中多种有害元素的光谱测定	209
5.3.7	速溶咖啡中元素的快速测定	210
5.3.8	彩色猕猴桃中的无机元素测定	212
5.3.9	干法消解测定茶中的微量元素	213
5.3.10	微波消解测定面制食品中的铝、镉、铜	214
5.3.11	水浴蒸干和微波灰化测定葡萄酒中的铁、锰、铅和铜	215
5.3.12	牛奶及奶制品中微量元素的测定	216
5.3.13	灰化法和微波消解法测定植物油中的磷	217
5.3.14	浓缩苹果汁中磷、锌、铜等 9 种元素的测定	219
5.4	生物样品的分析	220
5.4.1	人血清样液制备方法的比较	221
5.4.2	毛发中铊的标准加入法测定	222
5.4.3	人发中铜、锌、钙、镁、铁 5 种元素的测定	224
5.4.4	测定尿液中 17 种元素	225
5.4.5	测定男子肝脏中 8 种微量元素	226
5.4.6	干灰化-碱熔测定生物样中硅、铝等元素	227
5.4.7	玉米秸秆中微量元素含量的测定	229
5.4.8	香烟中 6 种重金属含量的测定	231
5.4.9	高压消解测定木材中的有害元素	232
5.4.10	测定天然植物中的金属元素	233
5.4.11	测定松树中的矿质元素	234
5.5	无机非金属材料	235
5.5.1	内标法测定紫砂制品中的溶出元素	236
5.5.2	检测日用陶瓷器皿中金属元素的溶出量	236
5.5.3	测定硼硅酸盐玻璃中的常量及微量元素	237
5.5.4	沉淀分离铝后测定氧化铝中的微量元素	239
5.5.5	测定 Al_2O_3 基催化剂中的铂	240
5.5.6	测定石英砂中的铁、铝、钙、钛、硼、磷	241
5.5.7	镁铬质耐火材料的光谱法测定	242
5.5.8	碳酸盐型石墨中硅等 9 种元素的测定	243
5.5.9	测定镧玻璃废粉中的稀土元素	244
5.6	核燃料和核材料分析	246
5.6.1	二氧化铀微球中钆、钷、钆、镅的测定	246

5.6.2	高纯钪化合物的化学分离 ICP 光谱测定	247
5.6.3	高纯钪化合物分析高纯二氧化钪	248
5.6.4	核纯石墨中 Sm、Eu、Gd 和 Dy 的测定	248
5.6.5	测定陶瓷 UO_2 芯块粉末标准物质	249
5.6.6	铀中杂质元素的化学分离光谱测定法	251
5.6.7	ICP 光谱法测定二氧化铀中痕量钾、钠	252
5.6.8	测定铀-钼合金中 15 种微量杂质元素	252
5.7	化学化工产品分析	254
5.7.1	APDC 萃取分离检测硫酸锰中的铅	254
5.7.2	不同光谱法检测粉类化妆品中重金属	255
5.7.3	测定内外墙涂料中的钛、钙、锌、镁和硅	256
5.7.4	水-乙二醇型液压液中 Ca、Mg、Zn 的测定	257
5.7.5	车用尿素水溶液中杂质元素含量测定	258
5.7.6	硝酸钠消解测定 TBP 萃取剂中的杂质元素	259
5.7.7	电极材料镍钴锰酸锂中主元素测定	260
5.7.8	测定塑料中铅、汞、铬、镉、钡、砷	260
5.7.9	内标法测定化肥中多种有害元素	262
5.8	有色金属及合金分析	264
5.8.1	金属镍及镍合金分析	264
5.8.2	金属铜及铜合金分析	266
5.8.3	铂族金属及合金分析	267
5.8.4	铝及铝合金分析	271
5.8.5	锌合金的分析	274
5.8.6	钛及其化合物	276
5.8.7	锆及锆合金分析	278
5.8.8	稀土金属及其化合物分析	279
5.9	钢铁及其合金分析	282
5.9.1	ICP 光谱法测定碳钢-低合金钢中多种元素 (GB/T 20125—2006)	284
5.9.2	碳钢多元素分析	285
5.9.3	普碳钢和低合金钢中 As、Sn、Pb、Sb、Bi 氢化法测定	286
5.9.4	测定低合金钢中的钼、镍、硅、锰、铬、钒	288
5.9.5	测定钕铁硼永磁材料中常量及微量元素	288

5.9.6	高温合金中微量 Mg 的测定	290
5.9.7	微波消解法测定钢中的全铝	291
5.9.8	内标法测定不锈钢中硅含量	292
5.9.9	测定铁镍软磁合金中的镍	293
5.9.10	测定高碳高硅钢中的硅含量	294
5.9.11	测定铸铁中的 Si、Mn 及 P	294
5.10	地质岩石矿物分析	295
5.10.1	硅酸盐岩石的酸溶与碱熔分解样品方法的对比	296
5.10.2	测定玄武岩中的 8 种微量元素	299
5.10.3	测定地质样品中 Cu、Pb、Zn、Sc、Mo	300
5.10.4	偏硼酸锂熔矿测定岩石水系沉积物土壤样品	300
5.10.5	测定铬矿砂及再生铬矿砂中的二氧化硅	301
5.10.6	ICP-AES/AFS 联合测定金矿地质样品中的 32 种元素	303
5.10.7	测定矿石中 Cr、Ni 的含量	304
5.10.8	测定铜磁铁矿中铜、锰、铝、钙、镁、钛和磷的含量	306
	参考文献	308

第 6 章 ICP 光谱分析中的样品处理

6.1	概述	312
6.2	湿法消解常用试剂	313
6.3	常压湿法消解	315
6.4	密闭增压湿法化学消解	320
6.5	干灰化	322
6.5.1	干灰化的特点	322
6.5.2	干灰化条件	323
6.5.3	干灰化处理样品典型示例	324
6.6	熔融分解处理样品	325
6.6.1	熔剂种类及性质	326
6.6.2	常用熔融法处理的样品及使用条件	327
6.6.3	碱熔分解样品处理过程	328
6.7	微波消解处理样品	330
6.7.1	微波溶样的原理	330
6.7.2	微波消解处理样品的特点	331
6.7.3	微波消解装置	332