

英 M. 汤普森 J.N. 沃尔什 著
符 斌 殷欣平 译

ICP 光谱分析

指南

A HANDBOOK
OF INDUCTIVELY
COUPLED PLASMA
SPECTROMETRY

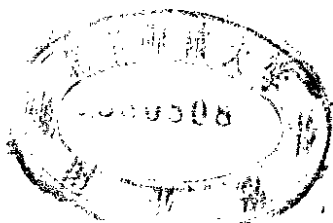
冶金工业出版社

ICP光谱分析指南

[英] M.汤普森 J.N.沃尔什 著

符斌 殷欣平 译

7.11.20



冶金工业出版社

内 容 简 介

本书是关于ICP光谱分析的一本综合参考书,是根据英国 Blackie & Son Limited 1983年出版的《A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry》翻译的。全书系统地、全面地介绍了这种分析技术的发展史、基本原理、分析特性、干扰问题、仪器设备、实验技术和操作步骤以及在各领域(地质、环境、水文、生物、农业、冶金等)的应用。本书以实用性为主。书中还介绍了选择仪器的方法,并对ICP光谱分析法的未来作了展望。

本书可供科研单位、厂矿企业的分析工作者以及地质、环境、冶金、石油、化工、生物、医药、农业、机械、仪器研制厂家等部门的有关人员使用,也可供高等院校有关专业师生参考。

M. Thompson J. N. Walsh

A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry Glasgow 1983

ICP光谱分析指南

(英) M.汤普森 J. N.沃尔什 著

符斌 殷欣平 译

责任编辑 刘永琴

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街嵩祝院北巷33号)

新华书店总店科技发行所经销

冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张 9 5/8 字数 250 千字

1991年3月第一版 1991年3月第一次印刷

印数00,001~1,900册

ISBN 7-5024-0799-5

O·16 定价8.10元

译 者 序

电感耦合等离子体原子发射光谱分析法（简称ICP-AES）是近十多年内发展起来的一种新的分析技术。它可以测定除少数元素以外的所有元素，具有灵敏度高、干扰少、线性范围宽和同时测定或顺序测定多元素等特点。现代ICP光谱仪可以在不到1min内而仅消耗0.5mL试液，就能完成30~50个元素的定量分析。它是现代科学技术中的一种重要测试手段，目前在国内已开始普及采用。但是，介绍有关这方面技术的书刊资料很少，从事这方面工作的人们只能从一些刊物上发表的零星文章来查找资料。

译者（符斌）在英国进修期间，拜读了刚刚出版的《ICP光谱分析指南》一书，并有幸会见了该书的作者之一M.汤普森博士，同时参观了他的ICP光谱实验室。当谈及愿将这本书译成中文在中国出版时，汤普森欣然同意。现在，我们将本书介绍给我国的读者，期望它有助于我国ICP光谱分析事业的发展。

M.汤普森和J.N.沃尔什合著的《ICP光谱分析指南》，从应用的角度，深入浅出地介绍了ICP-AES的基本原理，综合了各种类型的仪器设备，概括介绍了有关实验方法和实际应用，并对如何选择仪器提出了有益的建议。本书同时对其他ICP分析法和另一些类型的等离子体光谱分析法作了介绍，对ICP光谱分析的发展作了展望。这些内容对分析工作者很有启发。

本书在翻译过程中曾得到钱振彭教授和殷齐西高级工程师的大力支持，在此表示感谢。由于我们的水平有限，译文不妥之处在所难免，望读者不吝指教。

一九八七年九月

序 言

近年来，电感耦合等离子体（Inductively Coupled Plasma，简称ICP）原子发射光谱分析获得了迅速的发展，在许多领域内的应用日益增长。从事元素分析的人们大多数对此都有直接或间接的了解。随着这种分析技术的发展，有关这方面的文献几乎成指数倍地增加，它们或者以论文形式散布在浩如烟海的学术刊物和会议文集之中，或者分散在厂家的宣传材料之中。然而，由于这些文献在观点上的差异乃至矛盾，再加之内容上的遗漏，使开始接触ICP光谱分析法的新手难以从中找到适合自己需要的资料。更重要的是，ICP光谱分析能以十分快的速度获得分析结果，是一种令人喜爱的简单易行的分析方法，但这些繁杂的文献却往往使习惯于原有方法的分析工作者看不清它的潜力。鉴于此，我们编写了这本指南。

我们拟将本书作为ICP光谱分析法的概论，奉献给那些用ICP光谱作常规分析的人们，同时也为那些期望精通ICP光谱法的人们提供有关这一分析技术的综合背景资料。本书系统地归纳了ICP光谱分析的基础知识和操作方法，为从事日常分析的人提供了详细的分析步骤。我们希望，本书既是一本实验室手册，又是一本通用的参考书。

我们不在书中详细论述ICP光谱分析法的原理，并有意将内容偏重于地球科学和环境科学，正是因为在这些方面可以最清晰地看出ICP光谱分析法的潜力。然而，其他应用领域（如冶金企业和制造业）内的同行也会发现，我们提供的方法是非常通用的，同样适用于他们所关心的领域。ICP光谱分析在这些领域里必然会具有同等的威力。

对于所有为本书作出过直接或间接贡献的朋友和同事们，我们谨致谢意。他们有的为我们提供了资料，有的与我们共同进行过技术上的讨论，有的对我们的写作抱友好的态度。在这里，我们尤其要感谢伊娃·巴内吉 (Eva Banerjee)、简·巴克 (Jan Barker)、A.R.巴林格 (Barringer) 博士、G.R.戴维斯 (Davis) 教授、J.L.德尔博维尔 (Delbovier)、约翰·古尔特 (John Goulter)、R.A.豪伊 (Howie) 教授、帕特·赫尔利 (Pat Hurley)、彼得·杰克逊 (Peter Jackson)、雷·拉帕姆 (Ray Lapham)、贝鲁兹·帕勒万普尔 (Behrooz Pahlavanpour)、基思·保尔 (Keith Paul)、迈克尔·拉姆齐 (Michael Ramsey)、布赖恩·龙克斯利 (Brian Ronksley)、迈克尔·西尔维斯特 (Michael Silvester)、斯蒂芬·沃尔顿 (Stephen Walton)、约翰斯·韦布 (Johns Webb) 教授和 E.威廉斯 (Williams)。

我们特别感谢斯坦利·格林菲尔德 (Stanley Greenfield) 教授，他以极大的热情鼓励和帮助我们在英国将 ICP 光谱法用于地质和环境分析。

伦敦国王学院的自然环境研究院和飞利浦公司为购买设备提供了资金，J.N.沃尔什特致以真挚的谢意。

许多其他同行和朋友也为本书的出版提供了帮助，出版社给了我们关照和支持，在此一并表示感谢。

在书中我们使用了一些缩写和术语，特在此作一说明。我们一般用“ICP”代表电感耦合等离子体 (inductively coupled plasma)，“ICPS”代表电感耦合等离子体原子发射光谱法，由于等离子体体现在已与原子荧光光谱和质谱等技术联用，严格地说，我们应当用“ICP-AES” (inductively coupled plasma atomic emission spectrometry) 代表电感耦合等离子体原子发射光谱法，但这似乎无此必要^①。AAS代表原子吸收分光光度法 (atomic absorption spectrophotometry)，“XRF”代表

^①根据我国分析工作者的习惯，仍译作 ICP-AES——译者注。

X射线荧光法 (X-ray fluorescence), “REE”代表稀土元素 (rare earth elements), “COV”代表变异系数 (coefficient of variation), “RSD”代表相对标准偏差 (relative standard deviation)。

“精密度” (precision) 一词按通常的概念表示再现性, 但它又具有专用意义—— $200\sigma_c/c$ (其中 σ_c 为被测物浓度为 c 时得到的标准偏差), 在应用地球化学中广泛使用这一概念。根据汤普森和豪沃思^[209]的模式, 被测元素的浓度等于其检测限(d)时, 其精密度值为100%, 并随浓度的变化而变化, 且服从方程式: $p_c = [100 + p_\infty(e-1)]/e$, 式中 $e = c/d$, p_∞ 为浓度很高 (即高出检测限好几个数量级) 时的精密度。其他分析术语都是标准术语, 但我们想要提一下“analyte” (被测元素或被测物) 和“test solution” (引入分析仪器的样品溶液或标准溶液)①, 以免有的读者对它们不熟悉。

M. 汤普森

J. N. 沃尔什

①译作“试液”——译者注。

目 录

1 绪论	1
1.1 引言	1
1.1.1 ICP作发射光源	1
1.1.2 ICP光谱分析法的应用	3
1.1.3 ICP技术的简单性	3
1.1.4 ICP-AES的技术文献	4
1.2 ICP光谱分析的发展史	5
1.3 ICP定量分析的基础	7
1.3.1 样品引入(雾化)	9
1.3.2 样品激发系统	10
1.3.3 发射光谱的分析和定量	13
1.4 ICP-AES的可测元素范围	15
2 ICP-AES的分析特性	18
2.1 引言	18
2.2 分析特性	21
2.2.1 同时分析	21
2.2.2 顺序分析	24
2.2.3 ICP-AES的动态范围	26
2.2.4 干扰	28
2.2.5 检测限	34
2.2.6 精密度和准确度	35
2.2.7 溶液体积和样品质量	37
3 ICP-AES的仪器设备	39
3.1 引言	39
3.2 光谱仪	41

3.2.1	多元素同时测定系统	41
3.2.2	扫描单色仪系统	47
3.3	等离子炬管	51
3.3.1	格林菲尔德炬管	51
3.3.2	法塞尔炬管	53
3.3.3	炬管维护	56
3.3.4	小型等离子体的探索	57
3.4	雾化装置	58
3.4.1	引言	58
3.4.2	同心型气动雾化器	59
3.4.3	雾室	66
3.4.4	交叉流动雾化器	69
3.4.5	超声雾化器	71
3.4.6	其他类型雾化器	73
3.5	ICP系统的高频发生器	76
3.6	计算机和软件	78
3.6.1	ICP-AES的计算机系统	78
3.6.2	软件的要求	79
3.7	如何选择ICP系统	81
3.7.1	初步考虑	81
3.7.2	同时型与顺序扫描型ICP-AES系统的 比较	82
3.7.3	在竞争的厂家之间选择仪器	83
4	硅酸盐岩石分析	87
4.1	硅酸盐的分解方法	87
4.1.1	引言	87
4.1.2	熔融分解法	87
4.1.3	氢氟酸溶解法	89
4.2	仪器校准	91
4.3	常量元素测定	93
4.4	微量元素测定	99
4.5	稀土元素测定	111

4.5.1	引言	111
4.5.2	样品分解方法	114
4.5.3	稀土元素的分离	115
4.5.4	稀土元素的谱线	118
4.5.5	结果评价	119
6	应用地球化学中的ICP多元素分析	122
5.1	应用地球化学的特点和发展	122
5.1.1	引言	122
5.2	应用地球化学分析的一般特性	124
5.2.1	应用地球化学的分析要求	124
5.2.2	实验室的质量控制	126
5.3	ICP仪器与应用地球化学的要求	132
5.3.1	引言	132
5.3.2	叠加干扰效应	133
5.3.3	倍加干扰效应	138
5.3.4	多元素分析中的其他仪器制约因素	142
5.4	应用地球化学分析中的样品分解方法	144
5.4.1	引言	144
5.4.2	大批分析的一般问题	148
5.4.3	用硝酸和高氯酸分解	153
5.4.4	用氢氟酸、硝酸和高氯酸分解	155
6	气相样品注入法	160
6.1	气相样品注入法的发展	160
6.2	氢化物注入法	163
6.2.1	设备	163
6.2.2	操作条件	166
6.2.3	氢化物发生——ICP系统的工作特性	167
6.2.4	干扰及其消除	170
6.2.5	不同化学形态砷的测定方法	173
6.3	氢化物注入法的应用	174
6.3.1	一般介绍	174
6.3.2	土壤和沉积物中痕量砷、锑和铋的测定	175

6.3.3	植物样品中痕量砷、锑和铋的测定	177
6.3.4	土壤和沉积物中痕量硒的测定	179
6.3.5	水中痕量砷、锑、铋、硒和碲的测定	181
6.3.6	岩石、土壤和沉积物中锡的测定	183
7	固体样品的不连续进样法	186
7.1	不连续进样法简介	186
7.2	电热蒸发导入样品	187
7.3	石墨棒直接进样	190
7.4	激光烧蚀不连续进样法	191
7.4.1	一般介绍	191
7.4.2	激光示踪装置	192
7.4.3	LMA10激光-ICP显微探针	195
7.5	液相包裹体的爆裂分析	204
7.5.1	液相包裹体及其分析	204
7.5.2	用于ICP爆裂研究的设备和方法	206
7.6	热释多元素分析的斜坡加热法	212
8	水的ICP-AES分析	214
8.1	引言	214
8.2	水分析的一般特性	216
8.2.1	采样	218
8.2.2	过滤	217
8.2.3	保存	217
8.2.4	稳定	217
8.2.5	玷污的避免	217
8.3	ICP-AES直接分析水	218
8.3.1	气动雾化器	218
8.3.2	其他类型的雾化器	222
8.3.3	气相注入	222
8.3.4	电热气化和其他不连续进样法	223
8.4	水分析的预富集方法	223
8.4.1	蒸发法	223
8.4.2	混合床离子交换法	224

8.4.3	选择性离子交换法	225
8.4.4	溶剂萃取法	225
8.4.5	螯合-溶剂萃取法	226
8.4.6	共沉淀法	229
9	环境试样的ICP-AES分析	231
9.1	引言	231
9.2	大气分析	232
9.2.1	挥发性污染物	232
9.2.2	微粒污染物	233
9.3	污水污泥分析	235
9.4	粉尘分析	237
9.4.1	生活粉尘	237
9.4.2	道路粉尘	238
9.4.3	工业粉尘	239
9.5	垃圾分析	240
9.6	动物和植物组织的分析	241
9.6.1	一般介绍	241
9.6.2	生物样品的分解	244
9.6.3	月高氯酸-硝酸混合酸破坏植物和动物 组织中的有机物	248
10	ICP-AES的现在和未来	250
10.1	目前状况	250
10.2	ICP-AES未来发展的估价	251
10.2.1	仪器的发展	252
10.2.2	试样制备方法的发展	258
10.3	ICP作其他分析技术的光源	261
10.3.1	ICP-原子荧光光谱法	261
10.3.2	ICP-质谱法	262
10.4	用于原子发射光谱分析的其他等离子体	264
10.4.1	微波等离子体	265
10.4.2	直流等离子体	267

10.5 ICP-AES与其他分析方法的比较	269
10.5.1 ICP-AES与原子吸收分光光度法	269
10.5.2 ICP-AES与X射线荧光法	271
10.5.3 ICP-AES与其他分析方法	273
附录1 安全	275
附录2 ICP系统制造厂	279
参考文献	283

1 绪 论

1.1 引 言

1.1.1 ICP作发射光源

20世纪60年代早期就有人提出了电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES), 现在大家已开始普遍接受这一技术了。从一开始它就显示出是一种本领非凡的分析方法, 只要简略地叙述一下其主要特性就可清楚地证明这一点。电感耦合等离子体 (ICP) 是一种高效原子发射光源, 从理论上讲, 它可用于测定除氦以外的所有元素; 该法表示被测元素浓度与仪器响应之间关系的校准曲线为直线, 其线性范围一般宽达5个数量级; 各元素的检测限 (被测元素可产生检测信号的最低浓度) 一般都很低, 用普通的样品引入法, 大多数元素的检测限在 $1\sim 100\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的范围内; 任何一个元素都有好多个灵敏度不同的波长可供使用, 因此ICP光谱分析适合于从超微量到常量成分的所有浓度的测定; 作为一种仪器分析法来说, ICP光谱法的精密度相当好, 只要测定的方法适当, 就能获得良好的准确度; ICP与合适的光谱仪联接, 可以同时测定许多元素, 仅消耗0.5mL试液, 就能在短短的30 s 时间内完成一次多元素分析。

当然, 上述所有的优良特性都有其局限性。尽管理论上是可行的, 但并非所有元素都能方便地用ICP-AES加以测定。例如, 测定不稳定元素时, 需要用特殊设施来处理等离子体所排出的放射性烟雾; 测定氟、氯、溴时, 需要用特殊的光学系统来传输波长非常短的光; 与其他方法相比或与元素的通常浓度相比, 其中有几种元素 (如钷和铷) 的灵敏度相当差; ICP光谱分析要破坏试样, 一般需将样品制成溶液, 这样就限制了可以同时测定的元

素数目；虽然干扰效应一般比较小且易于克服，但有时也不得不加以考虑。尽管如此，当ICP-AES配备了专用计算机时(目前都如此)，它就成了既简便而又具有多功能的测试手段。我们相信，ICP-AES将会成为元素分析的一支“主力军”，而在写本书的这一段时期内，它完全可以与原子吸收分光光度法相匹敌。

ICP-AES是一种普通的光谱技术，其优良的特性来源于所用的特殊激发光源——电感耦合等离子体。图1-1为其示意图。氩气连续通过绕有两匝或三匝感应螺管（或称“感应线圈”）的等离子炬管。然后通过螺管（其中有高频的交变电流）的感应加热，把能量转移给氩气，使氩气成了电离的等离子体气体，而这种导电的气体又起了变压器二级线圈的作用，将气体本身加热至10 000 K左右的高温。

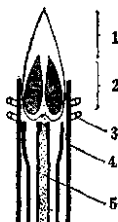


图 1-1 电感耦合等离子体

1—观测区；2—等离子体；3—感应螺管；4—等离子炬管；5—样品气溶胶

炬管的几何形状使载有样品的中心氩气流能够从等离子体的平坦底部吹开一条垂直通道。这样，ICP最高温的区域就成了环形，试样可以穿过中心通道并达到8000 K左右的高温。在如此高的温度下，元素实际上已完全原子化，而且原子呈高度激发状态并有部分电离。等离子体非常明亮部位的上方为发射光谱观测区，此处背景低，适合原子发射的测量。正是等离子炬管的特殊几何形状赋予了ICP许多优良的光谱特性。

受激发的试样必须依靠中心气流——“注入气流”来载入等离子体。在大多数情况下，呈水溶液状态的样品仅被雾化器部分地转化成微滴，而只有这些微滴形成气溶胶才能进入等离子体。事实上，比 $10\mu\text{m}$ 细的任何粒子都可在气流中传输而不会在管道上沉积很多，因此固体粒子的气溶胶也可以注入。此外，只要待测物能形成适当的挥发性化合物，它就能以气相注入。

1.1.2 ICP光谱分析法的应用

本书对ICP光谱法在天然物料分析上的应用方面作了探讨，这些物料包括岩石、矿物、土壤、沉积物、水、空气和动植物组织。因此，所讨论的方法显然可以用于以下几个方面：理论和应用地球化学、矿物学、农业和林业、畜牧业、化学生态学、环境科学，以及或多或少采用天然产物作原料的那些工业，如食品工业、水的净化和配给、发电等。

显然，ICP光谱分析法在制造工业上的应用前景是非常广阔的，但是，这一领域所包括的范围实在太大，而且各种可能的要求又过分悬殊，因此我们有意避免扩大本书的范围，未讨论加工材料和零件的分析。有些制造业（如制陶业）的产品与天然物料非常相似，我们可以根据情况选用某些方法。有时制造厂还有一些环境委托分析，也属于本书的范围。无论如何，我们希望书中提出的一些ICP光谱分析方法，对无需特殊处理的物料分析具有足够的通用性。许多工业部门都需要ICP光谱分析，而这些部门都已拥有一大批化学专家，他们对其产品的实验室分析了如指掌，对所需的分解方法非常熟悉，这样他们就能轻而易举地将ICP光谱分析法的一般原理应用于他们的产品分析。

1.1.3 ICP技术的简单性

我们的意图在于说明ICP-AES不仅属于效率最高的方法，而且属于操作最简单的方法。

我们有意识地避开了ICP光谱分析法原理方面的详细讨论，例如，发生在等离子体中的激发和其他过程、雾化器的控制、高频功率的产生等，并且也避开了对仪器的不必要的详细描述。我们

不提倡以“黑盒”(black box, 指结构复杂的电子仪器)方式搞分析, 同时认为不依赖复杂的理论也照样能有效地使用ICP-AES。

人们常常由于多元素分析而认识不清ICP-AES的简单性, 若用ICP-AES作单元素分析, 那么就再也没有比它更简单、更迅速和更安全的准确测定方法了。如硫、硼、磷、钛、锆和许多其他元素用AAS难以测定, 用ICP-AES测定就非常简单易行。

一般说来, 单元素分析方法的拟定是一件相当困难的事, 而多元素分析方法的拟定则更困难。造成这些困难的因素有: (1) 必须研究可能大量存在的相互干扰; (2) 试验需要高纯物质; (3) 多元素标准溶液中元素之间有不相容性; (4) 在设计能定量分解全部待测成分的程序时会遇到各种问题; (5) 在无法获得全部待测元素都具有可靠定值的参考物质的情况下, 如何证实方法的准确性是个难题。因此, 认为多元素分析方法的拟定是一件轻而易举的任务是非常不切实际的想法。不过, 目前已有几位作者发表了有关拟定多元素分析方法的研究报道, 叙述相当详细, 使感兴趣的人可直接照他们的方法做而不必作任何变动。

另外, 一个使ICP-AES看起来不那么简单的因素是, 在文献中无休止地讨论诸如最佳条件选择、雾化器性能和干扰效应等“难题”。对困难方面谈论的东西比顺利方面谈论的东西多, 这会给读者造成错误的印象。我们在本书中设法避免“问题取向”, 要使技术成为乐趣而不是负担。尽管如此, 对困难还是要透彻地加以探讨。假如一切都一帆风顺, 那么就几乎没有什么正当理由来写这本书了。

1.1.4 ICP-AES的技术文献

ICP-AES的技术文献有时使人感到非常失望。由于学术会议的会刊和制造厂商发的免费通报中的文章所占的比例非常大, 因此要从文摘刊物的文献中选出介绍ICP应用方面的文章常常是困难的。这类文章也很难从图书馆找到, 即使找到, 但与分析学术刊物上的权威论文相比, 它们也会令人失望。从1975年开始发行的