



JY/T015-1996

20013831

现代分析仪器分析方法通则

感耦等离子体原子发射光谱方法通则

JY/T 015—1996

General rules for inductively
coupled plasma-atomic emission spectrometry

1997-01-23 发布

1997-04-01 实施

前 言

本标准的编写格式和方法符合 GB/T1.1—1993《标准化工作导则 第1单元:标准的起草与表述规则 第一部分:标准编写的基本规定》,GB/T1.4—88《标准化工作导则 化学分析方法 标准编写规定》的要求。

本标准起草单位:国家教育委员会

本标准主要起草人:田笠卿 童式国

本标准参加起草人:戴乐美 胡明芬

目 次

1	范围	(269)
2	引用标准	(269)
3	定义	(269)
4	方法原理	(270)
5	试剂和材料	(270)
6	仪器	(271)
7	样品	(271)
8	分析步骤	(272)
9	分析结果的表述	(273)
10	安全注意事项.....	(273)

感耦等离子体原子发射光谱方法通则

General rules for inductively
coupled plasma-atomic emission spectrometry

JY/T 015—1996

1 范围

本标准规定了一般样品(固体、溶液)中的金属和部分非金属元素的感耦等离子体原子发射光谱分析方法(ICP-AES法),大多数元素的检出限为 $0.00X\text{mg/L}$,校准曲线的线性范围达 $10^5\sim 10^6$,可进行多元素同时或顺序测定。

本标准适用于采用感耦等离子体原子发射光谱仪和溶液进样方法,不适用于固体直接进样分析。

2 引用标准

下列标准包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。在标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨、使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 602—88 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备
GB/T 6682—92 分析实验室用水规格和试验方法

3 定义

3.1 射频发生器 radio frequency generator

给耦合线圈和等离子体提供高频能量的射频功率源。

3.2 感耦等离子体 inductively coupled plasma

将高频能量加到与等离子炬管耦合的线圈上所形成的炬焰,简称 ICP。

3.3 等离子炬管 plasma torch

它是一种维持 ICP 稳定放电的,通常由三层同心石英管组成的装置,外管进等离子气,中管进辅助气,内管进载气。

3.4 入射功率 incident power

由射频发生器输送给耦合线圈和等离子体的净功率。

3.5 观测高度 observation height

从耦合线圈的上端到光轴的距离,用以表明等离子炬曝光部位的高度

3.6 等离子气 plasma gas

炬管外管的气流,由外管内壁切向引入,用以稳定等离子体和冷却管壁。亦称为冷却气。

3.7 辅助气 auxiliary gas

国家教育委员会 1997-01-22 批准

1997-04-01 实施

炬管中间管的气流,用以点燃等离子体及保护内管,等离子炬形成后可以停止通气或保留一定流速。

3.8 载气 carrier gas

炬管内管的气流,用以雾化液体成气溶胶,并载带气溶胶进入等离子体。

3.9 描迹 profiling 为了使固定通道型光谱仪具有最佳性能,必须使每条分析线对准它的出射狭缝的中心位置。在工作期间保持这一光学系统调准的工作称为描迹。

3.10 背景等效浓度 background equivalent concentration

在某波长处与空白溶液所产生的背景强度相等的某元素谱线强度所对应的浓度值,简称BEC值。用以表示该波长处光谱背景的高低。

3.11 二维光谱 two dimension spectrum

在二维空间的横轴方向,各级光谱按波长顺序排列,在纵轴方向上按不同光谱级数顺序排列,这样可在较小的焦面内得到波长范围较大,而各级光谱互不干扰的“光谱面”。

4 方法原理

感耦等离子体原子发射光谱分析是以射频发生器提供的高频能量加到感应耦合线圈上,并将等离子炬管置于该线圈中心,因而在炬管中产生高频电磁场,用微电火花引燃,使通入炬管中的氩气电离,产生电子和离子而导电,导电的气体受高频电磁场作用,形成与耦合线圈同心的涡流区,强大的电流产生的高热,从而形成火炬形状的并可以自持的等离子体,由于高频电流的趋肤效应及内管载气的作用,使等离子体呈环状结构。

样品由载气(氩)带入雾化系统进行雾化后,以气溶胶形式进入等离子体的轴向通道,在高温和惰性气氛中被充分蒸发、原子化、电离和激发,发射出所含元素的特征谱线。根据特征谱线的存在与否,鉴别样品中是否含有某种元素(定性分析);根据特征谱线强度确定样品中相应元素的含量(定量分析)。

5 试剂和材料

5.1 氩气 符合GB4842要求(即氩的体积分数 $\geq 99.99\%$)。

5.2 水 去离子水或亚沸蒸馏水,符合GB/T6682中实验室用水二级水规格。

5.3 盐酸 优级纯或工艺超纯,或经亚沸蒸馏制备。

5.4 硝酸 优级纯或工艺超纯,或经亚沸蒸馏制备。

5.5 高氯酸 优级纯。

5.6 氢氟酸 优级纯。

5.7 标准溶液

5.7.1 单元素标准储备液

单元素标准储备液可向有关部门购置,或按GB/T602配制,其质量浓度(ρ)一般为1000mg/L。

5.7.2 单元素标准溶液的配制

可由单元素标准储备液稀释而得。

5.7.3 多元素标准溶液的配制

可由单元素标准储备液,根据元素间的化学干扰,产生沉淀及光谱干扰情况分组配制。或用相应的标准物质制备。

5.8 标准物质

为核对仪器测定数据的准确情况和实验测量的质控措施,应根据测试项目,向有关单位购置标准物质。

6 仪器

6.1 仪器类型

6.1.1 固定通道(多道)型

指待测元素的谱线通道已被固定,可用于多元素同时测定。

6.1.2 顺序(扫描)型

指由计算机控制的程序扫描单色仪及数据处理系统进行不同波长的谱线或背景测量,可用于多元素顺序测定。

6.1.3 全谱直读型

采用中阶梯光栅交叉色散系统及固体阵列检测器(如电荷耦合器件 CCD、电荷注入检测器 CID 等),在焦面上获取二维光谱信息。既有多道型快速、准确的特点,又有扫描型的灵活功能。

仪器工作环境(温度、湿度等)和电源要求,应根据各仪器说明书规定执行。

6.2 仪器性能

仪器的主要性能应符合 JJG(教委)015-1996 的计量要求。

7 样品

7.1 液体样品 液体样品根据其组分、介质含量分为直接分析、适当稀释或浓缩、消化处理后再进行分析三种方式。

7.1.1 直接分析 不含有有机物及其它特殊介质,待测组分含量在本仪器的分析线性范围内的样品,如自来水、地下水、地表水等。如有悬浮物时过滤后再上机分析。

这类水样有经酸化或未酸化两种,已酸化的水样应用相应酸度的水作空白,未经酸化的水样用水作空白,以消除酸度影响。

7.1.2 稀释或浓缩后分析 若样品中待测元素含量过高,超出仪器的分析线性范围,应将样品进行适当稀释后测试;水样中一些痕量或超痕量元素采取适当的浓缩方法,如用红外灯蒸发浓缩后测试;稀土元素含量太低时用树脂分离富集后测试。

7.1.3 消化处理后测试 对含有较高浓度的有机物的液体样品,加入硝酸和高氯酸消化,待有机物完全分解为止,视样品待测元素含量定容至适当体积后上机测试。

7.2 固体样品

7.2.1 生物样品 包括(1)人体、动物各组织器官、毛发等。(2)植物样品如根、茎、叶、果实、种子等。(3)微生物如菌类、藻类等。

这类样品一般称干样约 0.4g、湿样约 1g(均精确至 0.0001g)于 25ml 烧杯中,加 2ml~5ml 硝酸,放置过夜,然后置于电热板上,在 100℃左右(用调压变压器调节输入电压控温)加热,至样品颗粒消化后加 0.5ml 高氯酸,在大约 140℃加热消解,直至白烟冒尽为止,残渣应为白色,否则应再加硝酸和高氯酸重复消解,最后用 7%(指酸的体积%,下同)盐酸溶解提取,视待测元素含量定容至适当体积后上机测定。

7.2.2 地质、环境样品:包括岩石、矿物、土壤、水系沉积物等,称取 0.12g~0.13g 样品(精确

至 0.0001g), 置于 30ml 聚四氟乙烯(PTFE)烧杯中, 加少量水润湿, 加 5ml 盐酸, 盖上 PTFE 盖, 中温加热 30min 左右, 加 2.5ml 硝酸, 继续微沸加热至硝酸分解完毕, 加 7ml 氢氟酸, 0.5ml 高氯酸, 盖好并加热, 待溶液基本澄清后, 将盖取下, 140℃ 高温赶尽高氯酸, 取下冷却。加入约 1.7ml 盐酸和水少许, 再加热至全溶后, 用水定容到 25ml, 待测。

7.2.3 化工产品 如化学试剂和化工原料等。这类样品根据不同要求, 可测主体元素含量和杂质元素含量。

测定主体元素时, 取适量样品, 使其溶解、定容至一定体积, 溶液中主体元素含量应在该元素的分析线性范围内。

测定杂质元素时, 若该样品基体是可挥发性的, 取适量样品低温加热挥发至干, 残渣用适量酸溶解并定容至一定体积后测定; 若样品基体是不挥发性的, 须将样品溶液用萃取或离子交换或沉淀等分离方法除去主体元素后, 再制成样品溶液进行测定, 即可测出杂质元素含量。也可配制相应基体含量的标准溶液用于样品溶液的测试, 以消除基体效应的影响, 测定出样品中杂质元素的含量。

7.2.4 高纯金属和合金样品 各种高纯金属材料以及 Fe 基、Cu 基、Al 基合金等, 称样约 0.1g (精确至 0.0001g), 一般用 HNO_3 —HCl 体系溶解, 溶解后定容至 100ml, 使主体元素含量在 1000mg/L 左右, 最终溶液的酸度约为 7%, 测量方法同化工产品。

7.3 气体样品: 根据检测对象, 选用合适的吸收液对该气体进行吸收, 在对吸收液进行处理后, 测定该溶液, 即可测得气体中微量元素的含量。

7.4 其他

对于难消解的有机样品、生物样品等, 也可采用干法分解。称取一定量样品于瓷坩埚或石英坩埚中, 放入马弗炉内(最好先在煤气喷灯或电炉上使样品炭化), 逐渐升温(100℃/30min)至 540℃ 时保持 6h~8h。样品完全灰化后。残渣用一定量盐酸或硝酸溶解, 视待测元素含量定容至适当体积后测定, 最终溶液的酸度约为 7%。

对于某些样品中砷、硒、汞等元素的测定, 可采用氢化物法分离基体和富集待测元素, 使这些元素的检出限得到很大改善。

采用微波溶样, 所需试剂量少, 溶解速度快, 这对于降低试剂空白值、减少溶样过程中样品污染或待测元素挥发损失以及保护环境都是有益的。

以上各类处理方法均需作试剂空白, 标准溶液的介质和酸度应与样品溶液一致。

8 分析步骤

8.1 编制分析程序

在样品分析前, 应在计算机上编制与该类样品相适应的分析控制表, 该表内包括分析元素、波长、左右背景扣除, 预燃时间, 曝光时间, 低标和高标浓度值及干扰系数等参数。对于天然水样品干扰主要来自 Ca、Mg、Na 等元素, 岩石、矿物、土壤、水系沉积物类样品干扰元素多为 Fe、Al、Ca、Mg、K、Na、Ti 等元素, 而生物样品基体元素主要为 K、P, 其它样品视待测元素与主体元素情况, 作相应的干扰修正。在样品分析前, 应做好干扰元素的干扰实验, 求得干扰系数, 反复验证后, 输入计算机程序使用。

8.2 光学系统调整

在每次分析前, 为使分析线的峰位更准确地正对出射狭缝, 必须进行波长校正, 校正方法应按各种型号的仪器说明书规定执行。

8.3 分析条件选择(最佳化)

在进行分析前,须调节输入功率、载气压力及流量、观测高度、溶液提升率、曝光和清洗时间等参数,并用 Cd 溶液(1mg/L)和空白溶液,进行仪器信背比(分析线强度/背景强度)试验,以确定仪器的最佳工作条件。

8.4 标准化

在仪器的最佳化条件下,点燃等离子体,待等离子炬焰稳定后(通常需要 20min~30min),将系列标准溶液引入炬焰,对仪器进行标准化,达到仪器示值与标准溶液的标示值相符。

8.5 样品分析

在上述条件引入样品溶液到炬焰中激发,曝光后清洗时间应大于 30s,测定结果由计算机处理、显示器显示或打印。

9 分析结果的表述

在 ICP-AES 分析中,待测组分 B 的含量一般用 B 的质量浓度 ρ_B (待测组分 B 的质量除以混合物的体积)或 B 的质量分数 w_B (待测组分 B 的质量与混合物的质量之比)来表示。常用的单位分别是毫克/升(mg/L)、微克/克($\mu\text{g/g}$)及相应的倍数单位(倍数单位的选取,一般应使用的数值处于 0.1~1000 之间)。

例 1 在 0.1250g 样品中含铁 2.60mg, Fe 含量可表示为

$$w(\text{Fe}) = 2.60\text{mg}/0.1250\text{g} = 20.8\text{mg/g}$$

$$\text{或 } w(\text{Fe}) = 2.08\%$$

例 2 测定某溶液的含铜量,5 次平行测定结果 ρ_i (mg/L)分别为:2.02, 2.04, 2.05, 2.02, 2.01。此组数据经判断无异常值,分析结果应表示为

$$\text{平均值} \quad \bar{\rho} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \rho_i = 2.03\text{mg/L}$$

$$\text{标准偏差} \quad S = \left[\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2 \right]^{\frac{1}{2}} = 0.016\text{mg/L}$$

$$\text{相对标准偏差} \quad \text{RSD} = \frac{S}{\bar{\rho}} = 0.79\%$$

查 t 分布表:置信度 $P=95\%$, 自由度 $f=4$ 时, $t=2.78$

平均值的置信区间 $\mu = \bar{\rho} \pm ts/n^{1/2} = 2.03\text{mg/L} \pm 0.02\text{mg/L}$

10 安全注意事项

- 10.1 应按高压钢瓶安全操作规定使用高压氩气钢瓶。
- 10.2 仪器室排风良好,等离子体炬焰中产生的废气或有毒蒸气应及时排除。
- 10.3 点燃等离子体后,应尽量少开屏蔽门,以防高频辐射伤害身体。
- 10.4 注意安全用电。