

电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES)技术的应用进展

阮桂色

(北京矿冶研究总院,北京 100044)

摘要 概述了近年来电感耦合等离子体原子发射光谱技术的发展,并分别详细介绍了近年来电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)在金属材料、地矿、冶金、水质、环境、食品、农业、石油化工、生物、医药等不同领域的应用进展。最后对电感耦合等离子体原子发射光谱分析法的发展前景做了展望。

关键词 ICP-AES;进展;应用

中图分类号:O657.31;TH744.11 文献标识码:A 文章编号:2095-1035(2011)04-0015-04

Development and Application of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

RUAN Guise

(Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044, China)

Abstract The article summarized the development of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES). The applications of ICP-AES in the area of metal materials, geology, water quality, environment, food, agriculture, petroleum, chemical, biological, pharmaceutical, etc. were introduced. The prospects for development of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry were described in the end.

Keywords inductively coupled plasma; atomic emission spectrometry; progress; application

1 前言

电感耦合等离子体原子发射光谱法(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry,简称ICP-AES)分析技术自20世纪60年代问世以来,便因其具有的检出限低、基体效应小、精密度高、灵敏度高、线性范围宽以及多元素同时分析等诸多优点而得以广泛应用。作为实验室的常规分析仪器,电感耦合等离子体原子发射光谱仪在我国基本得到普及,并且是一些元素的标准分析方法^[1-2],在金属材料、地矿、冶金、水质、环境、食品、化工、生物、医药等不同领域研究和应用广泛而又深入^[3]。对近

些年来国内在ICP-AES分析研究方面取得的若干进展及其发展前景进行了综述和展望。

2 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)在各领域中的应用

2.1 金属材料

金属材料可分为黑色金属和有色金属及合金材料,主要包括钢铁及合金,金属锰及合金,铜、铝、铅、锌、镍、钴、砷、锑、铋、钛、镁及其合金等。不仅在实际生产领域用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)对能测定的元素进行日常分析测定^[4-8],在国家标准或行业标准方法中,有色或黑色金属材

收稿日期:2011-09-21 修回日期:2011-10-11

作者简介:阮桂色,女,高级工程师,主要从事地矿产品和冶金产品的分析检测研究。E-mail:ruangs3405@yahoo.com.cn

料领域都有用该技术作为主要检测手段的。

陈安明对低合金钢中痕量硼的测定方法进行了研究^[9],钢中硼含量的测定,一般采用分光光度法^[10]。传统的分光光度法试样前处理流程冗长,操作繁琐,分析速度慢,精密度差,而且检出限高,难以满足现代冶金分析和材料研究的需要。用标准加入法、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定低合金钢中痕量硼的方法,对元素分析谱线、试样溶样方法、背景校正、共存元素干扰、仪器分析条件等因素进行了优化。试验结果表明,在经优化的最佳条件下测定,硼的检出限为0.002 mg/L。邹玲玲等采用盐酸和硫酸混合酸溶样的方法,用ICP-AES对高纯钛中14项杂质元素进行测定^[11],有效地解决了高纯钛溶解困难的问题^[12],并通过高纯钛与痕量杂质的有效分离,解决了为数极多的钛谱线和钛基体对待测元素的干扰问题,获得了比较满意的分析结果。侯列奇等应用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定了铀-钼合金中15种微量杂质元素^[13]。为消除作为基体存在的放射性铀的严重干扰,将试样经硝酸加盐酸溶解后所得溶液通过用以聚氟乙烯为担体的磷酸三丁酯填充并预先经硝酸平衡的色谱柱,即进行反相分配色谱柱上萃取分离,使铀离子留在柱上,而钼(VI)及15种元素的离子则在淋洗中洗脱而存在于淋洗液中。

2.2 地矿样品

在地质及地球化学学科中,被测样品包括多金属矿物、岩石、土壤、水体沉积物等的多元素分析。测定浓度范围宽、干扰大,传统的分析技术大都需采用分离富集等方法,操作繁琐,不能满足大量样品分析的要求。电感耦合等离子体原子发射光谱法可以直接或者经分离富集后测定分析常见元素、有色金属元素、稀有及稀散元素、贵金属元素等70多种元素,其含量范围从ng/g级到常量^[14-15]。具有激发强度大、分辨率高、测定浓度范围宽、抗干扰能力强等特点,是实现多元素快速测定的现代分析仪器。

崔德松采用电感耦合等离子体发射光谱法对重晶石标准物质定值,同时测定重晶石矿石中Pb、Zn、Cu^[16]。重晶石中Pb、Zn、Cu含量一般较低,采用单一基体匹配的方法误差较大,所以采用全面基体匹配的方法来消除基体效应,基体效应可以完全消除,最终测试结果令人满意。刘稚等通过对样品溶解方法、基体及共存元素等影响因素的研究,建立了采用ICP-AES法测定了镍矿中镍、铝、铬、镁、钴元素含量的方法^[17]。铁会使所测大部分元素谱线背

景强度增高,采用基体匹配的方式消除基体干扰,即在混合标准溶液中加入与样品中含量相当的铁元素。ICP-AES法测定镍矿中镍、铝、铬、镁、钴,方法简便、快速。经用回收率验证及与经典方法对照,方法准确,已用于检验。胡郁等采用ICP-AES方法,对地质样品中砷、锑的测定进行了研究。建立了一种准确测定土壤及金矿化岩石样品中砷、锑的方法^[18]。砷、锑常常和金组合在一起,准确地测定金矿化岩石样品中砷、锑的含量非常有意义。常规手段采用原子荧光方法测定高含量砷、锑样品^[19-21]。和原子荧光法(AFS)相比,在前处理方面,原子荧光法测定As、Sb需用硫脲-抗坏血酸作为预混合还原剂来还原样品,测定时还需硼氢化钾参与反应生成氢化物气体,所用的试剂比较多,化学处理过程较为复杂。而采用ICP-AES法测定As、Sb则不需要生成氢化物气体,也不需要还原,只需用简单的混酸溶解样品,即可直接进行测定。这样既节省材料又节省时间。在测定范围上,采用ICP-AES法测定As、Sb的含量范围很广,从 $\mu\text{g/g}$ 级到常量的范围内均可测定,尤其是测定高含量样品准确度更高。方法的测定上限远超过了原子荧光法的测定上限,克服了原子荧光法测定高含量样品的局限性。

2.3 环境、水体样品

环境样品包括水、大气、土壤、沉积物、污水、淤泥、工业烟尘、粉煤炭等。在一般情况下,土壤、沉积物、淤泥、烟尘等都可以用溶解地质样品的方法予以溶解^[22-24]。但很多环境样品中的有机杂质比较高,因此加 HClO_4/HF 之前,先加浓 HNO_3 长时间加热予以分解(100℃,24h,然后在150℃下再加热10h),以氧化那些不稳定的有机物质。在有油类或脂类存在时更为重要。

杨定清等采用硝酸-高氯酸消解,电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES法)测定食品中铝^[25]。采用混合酸,加盖浸泡过夜,加上漏斗于电炉上消解,直至样品消解完全。从绿色分析出发,消解液可以直接用水定容,考虑到硝酸化合物的溶解性较好,同时考虑其他金属元素联测等因素,标准曲线配制用5% HNO_3 为宜。通过与现行国家标准分光光度法比较,ICP-AES具有线性范围宽、相关系数好、检出限低、简便、准确等特点,用于测定食品中铝的测定具有很好的应用前景。游宗保采用ICP-AES测定污水中的磷^[26],水样不必消解,直接进样测定。适当提高入射功率,降低雾化压力,能确保磷被充分激发。另外,样品的介质应尽可能采用盐酸

或硝酸,以降低试液的粘滞性,提高雾化效率。此法可用于各种污水中总磷的测定。唐姣荣等采用石英滤纸和隔膜真空泵自制采样装置,对大气采样^[27]。首先将采样后的石英滤纸剪碎,于聚四氟乙烯消解罐中经预处理后进行消解。运用微波消解技术及ICP-AES法测定大气悬浮颗粒物中重金属含量,测定结果准确、可靠且灵敏度高、快速、简便,适合于同时测定大气环境中重金属元素Cu、Pb、Zn、Fe、As、Cr、Cd的含量。

2.4 食品、农作物

食品或饲料多为有机物或含有机物,干法灰化是常采用的样品分解方法。测定食品或饲料中易挥发性的砷、锑、硒、汞、锆、铅等元素时,干法灰化容易造成挥发损失,损失的量取决于灰化的温度和时间,在某些情况下取决于试样中元素存在的化合形式,如砷、铅、锑在卤素存在下更易于产生挥发损失。陈桂鸾等用干法消化对饲料中的钼、硫、钨的测定进行了研究^[28],由于饲料中含有较高成分的淀粉,灰化前一定要炭化完全,避免样品在灰化过程中着火,造成损失。干法处理,易于大批量样品同时处理,由于样品灰化后有机物已经破坏,消除有机物的干扰,有利于仪器测定。采取适当的灰化温度和灰化时间,达到了良好的效果,为处理试样量大的有机物中痕量组分测定提供了一种简单、快速、廉价的新方法。

湿法消解也适用于各种食品或饲料样品,此方法挥发损失或吸附损失均较小,但是使用的试剂量大,容易导致空白值过高。对于高油脂等样品很难消解完全,对电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定有干扰。张金渝等采用湿法硝酸-过氧化氢消解样品^[29],消解重复操作3~4次,用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)分析技术同时测定中药滇重楼中钾,铜,以及多种微量元素。实验中方法变异系数为0.7%~4.6%,回收率在93.7%~108.2%。结果比较理想。

密闭消解法是消解食品或饲料试样用于易挥发元素砷、锑、硒、汞、锆、铅等测定的较好消解方法,具有试样消解完全、待测定组分不发生挥发损失、试剂用量小且利用率高、操作空白低和对环境污染小等特点。石荣丽等采用微波消解,ICP-AES分析方法对262份我国小麦微核心种质库的籽粒微量元素(Fe, Mn, Zn, Cu)和其他矿质养分(Mg, Ca, K, P)含量进行了分析测定^[30],该法简便、准确、灵敏度高、干扰少、能满足快速分析的要求。

2.5 石油、化工产品

在石油化工产品的分析中,分析的对象多是有有机物中的无机金属元素,且元素含量差别很大,大多数金属元素不能直接进行分析。石油及化工产品多为易挥发、易燃、易爆和有毒物品,所以样品的预处理非常复杂和危险,难度较大。

黄俊华等研究了以航空煤油作稀释剂,选择合适的稀释比例,在电感耦合等离子光谱仪(ICP-AES)上采取直接进样测定不同类型油样中硫的方法^[31]。进行了与国家标准的对照实验,结果相当吻合,证明了以航空煤油作稀释剂,选择合适的稀释比例,采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)直接进样测定油中硫在方法是可行的,此法具有简便、快速、准确、灵敏等优点,尤其在分析不同种类、大批量的样品时更加方便、快捷。

2.6 生物、医药

近年来采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定各种生物样品中的重金属元素,已成为分析测试的常用手段^[32-33]。

生物样品主要有以下几种类型:血液、尿液、毛发、指甲、各类脏器、骨骼和牙齿。由于生物组织的组成复杂,待测定元素砷、铅、锡、汞、硒、锑、锆等的浓度极低,存在形式不确定,且具有易挥发性,因此生物样品的采集、前处理、制备过程都比较困难和复杂^[34-36]。

张淑华等就可能影响ICP-AES法测定人血清中的Se、Pb和Mn空白值的因素,如实验用水、混酸用量及纯度、消化器皿、仪器条件及样品测定数量等进行了分析^[37]。李萌等探索了电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定血硼的方法^[38],全血经1 mol/L HNO₃处理后用ICP-AES法测定血硼,精密度及回收率均较理想,可以作为测定血硼的参考方法。许军等采用ICP-AES和ICP-MS同时分析丹东某硼矿附近工人组和对照组精液中37种元素的含量水平^[39]。样品通过过氧化氢-纯化硝酸体系消解,采用稀释分析及双内标铼(Re)和铑(Rh)进行校正。该方法加标回收率、最低检出限及分析精密度均能满足精液样品的分析要求。

按照药品的成分、制法、性质、形态及原料来源的不同,药品大致可分为中成药、化学药物及制剂、生物制剂等^[40-42]。制剂形式的药品多为复方制剂,基体成分复杂。除部分溶液类药品及可溶性的药品外,采集来的样品多数需要进行样品的前处理^[43-44],通过破坏有机基体,制备成均匀的代表性的分析

用试样或溶液介质后用于测定。

张胜帮等采用湿法硝酸-过氧化氢进行消解,用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)同时测定中药吴茱萸中的钾、铁、铬、砷、铅、锰、锌和铜等元素,为中药微量元素的功效研究提供了一条新途径^[45]。王云美等使用流动注射-氢化物发生-电感耦合等离子体原子发射光谱联用技术同时测定中药大花红景天中的有害微量元素铅、砷、汞和镉的含量^[46]。中药材基体复杂,微量元素含量较低、用常规的原子发射光谱法、原子吸收法进行测定比较困难,而与流动注射氢化物发生技术的联用可将单独的原子光谱法的灵敏度提高1到2个数量级,且可降低基体干扰。使用该方法同时测定中药大花红景天中的有害微量元素铅、镉、砷和汞,结果满意。

3 结语

电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)作为一种常规的分析方法,成功地应用于多领域的液、固成分检测,进样系统仍将是今后研究的重点。另外,采用新型检测器,达到具有更高灵敏度的全谱直读目的也已成为新一代ICP-AES的发展方向。分析仪器联用技术的应用研究,智能化、小型化适合野外现场分析的仪器等分析工作中的切实需要,都将推动ICP-AES测试技术的飞跃发展。

参考文献

[1] 卫生部和国家标准化管理委员会. GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,2006.

[2] 王叔淳. 食品卫生检验技术手册[M]. 第3版,北京:化学工业出版社,2002.

[3] 赵玉珍,吕佩德. ICP-AES法测定钨铁硼永磁材料中常量及微量元素[J]. 分析实验室,1997,16(6):25-28.

[4] 叶晓英,李帆. ICP-AES法测定铁钨合金中主量元素钨及7种杂质元素的研究[J]. 光谱实验室,2001,18(5):697-699.

[5] 李帆,叶晓英. ICP-AES测定Nd-Pr合金中的杂质元素[J]. 光谱实验室,2003,20(1):122-124.

[6] 刘永明. ICP-AES法测定钨铁硼永磁材料中常量元素[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(10):1257-1259.

[7] 叶晓英,李帆,庞晓辉. ICP-AES测定铁钨合金中Ho、Er、Tb、Tm、Cu、Mo、Nb等7种杂质元素[J]. 光谱实验室,2003,20(1):113-116.

[8] 蒋苏琼,张忠亭,邓飞跃. 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定铝-钛-硼合金中10种元素[J]. 中国无机分析化学,2011,1(1):65-68.

[9] 陈安明. 电感耦合等离子体发射光谱法测定低合金钢中

痕量硼[J]. 理化检验:化学分册,2007,43(8):644-646.

[10] 国家药典委员会,编. 中华人民共和国药典[M]. 北京:化学工业出版社,2000.

[11] 邹玲玲,张学俊,郭玉生. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高纯钛中痕量元素[J]. 理化检验:化学分册,2007,43(3):213-214,220.

[12] 陈焯荣. 二氧化钛中微量杂质的光谱分析[J]. 光谱实验室,1994,11(3):67-69.

[13] 侯列奇,王树安,李洁,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铈-钨合金中15种微量杂质元素[J]. 理化检验:化学分册,2007,43(3):179-184.

[14] 王鐔,陈芝桂,于静,等. ICP-AES在地质与环境样品分析中的应用[J]. 资源环境与工程,2009,23(2):195-198.

[15] 何飞顶,李华昌,冯先进. 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定红土镍矿中的Cd、Co、Cu、Mg、Mn、Ni、Pb、Zn、Ca 9种元素[J]. 中国无机分析化学,2011,1(2):39-41.

[16] 崔德松. 电感耦合等离子体发射光谱法测定重晶石矿石中Cu、Pb、Zn[J]. 计量与测试技术,2009,36(11):12-14.

[17] 刘稚,丁仕兵,闵国华. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镍矿中镍铝铬镍钴[J]. 冶金分析,2008,28(Z1):621-623.

[18] 胡郁,孟红,苏丹. 应用ICP-AES法测定地质样品中的砷和铋[J]. 吉林地质,2007,26(3):62-64.

[19] 温晓华,邵超英,张琢,等. 悬浮液进样-氢化物发生原子荧光光谱法测定土壤中的砷铋硒[J]. 岩矿测试,2007,26(6):460-464.

[20] 罗锡明,赵立谦,徐步县. 离子色谱-氢化物发生-原子荧光法测定含金尾矿中砷[J]. 光谱学与光谱分析,2008,28(1):206-208.

[21] 何孟常,万红艳. 环境中铋的分布、存在形态及毒性和生物有效性[J]. 化学进展,2004,16(1):131-135.

[22] 张世涛,徐艳秋,王宇. ICP-AES同时测定钨矿石中多种元素[J]. 光谱实验室,2006,23(5):1042-1045.

[23] 秦青,李海霞,王俊伟,等. ICP-AES法测定土壤中铜、钒、镍和铬[J]. 四川环境,2008,27(5):16-18.

[24] 杨卫国,曲强,崔卫国. ICP-AES法同时测定铁矿石中Al₂O₃、P、MgO、CaO、Cu、As、Zn、Pb、Mn含量[J]. 检验检疫科学,2006,16(Z1):50-52.

[25] 杨定清,周娅,谢永红,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定食品中的铝[J]. 四川环境,2010,29(5):49-50,53.

[26] 游宗保. ICP-AES直接测定污水中的总磷[J]. 环境化学,2008,27(1):126-127.

[27] 唐姣荣,陆建平,童张法. ICP-AES测定南宁市大气颗粒物中重金属含量[J]. 环境科学与技术,2010,33(5):126-128.