

doi: 10. 20236/j. CJIAC. 2025. 03. 008

范博文, 黄秀, 高光晔, 等. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)发展与应用[J]. 中国无机分析化学, 2025, 15(3): 363-381.

FAN Bowen, HUANG Xiu, GAO Guangye, et al. Development and Application of Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2025, 15(3): 363-381.

电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES) 发展与应用

范博文¹ 黄秀¹ 高光晔² 袁姗姗³ 邢志^{1*}

(1. 清华大学 化学系, 北京 100084;

2. 衡昇质谱(北京)仪器有限公司, 北京 101318;

3. 河南省化工研究所有限责任公司, 郑州 450052)

摘要 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)商品化仪器问世已近50 a, 已成为元素分析的重要工具, 广泛应用于环境、材料、地质、冶金等各个领域。回顾ICP-OES仪器的发展历程, 并针对ICP-OES的观测、降本增效、样品引入、降低干扰等技术以及对在环境、食品、地矿、金属、无机非金属、化学化工样品中的应用进行综述。近些年, 激光诱导击穿光谱(LIBS)、微波等离子体发射光谱(MIP-AES)等其他一些分析方法相关研究逐渐增多, 它们具有成本相对低、测试通量大等优势。然而, 这些研究中有很大一部分方法研究最终仍通过ICP-OES进行验证, 这充分说明ICP-OES分析结果的可靠性。未来, ICP-OES仍有很大提升空间, 如仪器小型化、车载化、智能化等相关研究方向。

关键词 电感耦合等离子体发射光谱; 仪器发展; 技术发展; 元素分析

要点

- 1) 以时间为轴线, 回顾了ICP-OES仪器的发展历程, 分析各时间点的仪器部件发展方向以及不同结构仪器的优缺点。
- 2) 总结ICP-OES在观测、降本增效、降低干扰等几个方面的技术发展以及相关技术的发明对ICP-OES分析的意义。
- 3) 结合ICP-OES对不同种类样品的分析应用, 论述ICP-OES分析在样品所在领域的作用与意义, 并总结相关种类样品在ICP-OES分析中的要点。

中图分类号: O657. 31 文献标志码: A 文章编号: 2095-1035(2025)03-0363-19

自1975年第一台商品化电感耦合等离子体发射光谱(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES)仪器问世以来, 如今已将近50 a。ICP-OES以其快速、多元素分析、高灵敏度、高精密度等优势, 广泛应用于地矿、环境、材料、化工等多个领域的科研分析与样品检测。

ICP-OES早期也被称为ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry), 两者均指电感耦合等离子体发射光谱, 目前国际通

用ICP-OES表示。“AES”意为“原子发射光谱”, 而ICP作为激发源时, 除原子谱线外还产生大量离子谱线, 因此使用“AES”不够准确。故使用ICP-OES表示电感耦合等离子体发射光谱更为合适。

ICP-OES分析法是一种以电感耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma, ICP)为激发源的发射光谱分析方法。发射光谱分析是根据被激发原子(或离子)所发射的特征辐射线(光谱)来研究物质化学成分的分析方法, 而原子的电子跃迁激发辐射则是

收稿日期: 2024-11-14 修回日期: 2024-12-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22227803); 清华大学实验室创新基金资助项目(531060004)

作者简介: 范博文, 男, 工程师, 主要从事原子光谱、无机质谱以及单晶X射线衍射应用研究。E-mail: icp_2@mail. tsinghua. edu. cn

*通信作者: 邢志, 男, 正高级工程师, 主要从事原子光谱与无机质谱、离子色谱等方面的科学及应用研究。E-mail: xingz@mail. tsinghua. edu. cn

由电弧、火花、等离子体等激发源激发产生。目前等离子体作为激发源应用最为广泛, ICP便是其中之一。

ICP激发源通过电磁感应以非接触的方式将能量输送给工作气体而形成稳定的ICP炬焰。用于光谱分析的ICP炬焰呈环状结构, 中心温度低, 外围温度高, 样品从炬焰中心通过。该环状结构的形成主要是高频电流的趋肤效应与载气冲击双重作用的结果。炬焰环状结构是ICP分析性能优越的主要原因^[1]。另外, ICP炬焰温度不均匀, 可分为预热区、初始辐射区、正常分析区以及尾焰区, 径向观测时应注意观测高度, 轴向观测时应注意尾焰影响。

ICP-OES仪器可分为进样系统、ICP激发源、分光系统、检测器以及计算机控制系统, 图1为ICP-OES基本构成图。

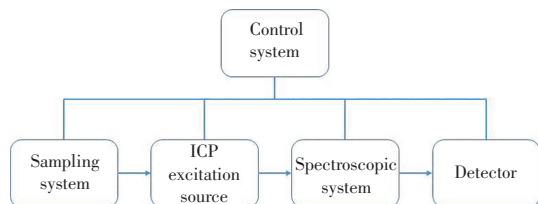


图1 ICP-OES基本构成图

Figure 1 Basic structure diagram of ICP-OES.

1 电感耦合等离子体发射光谱仪器发展

1.1 发射光谱仪器萌芽与摄谱仪发展

人类对自然界的解读从来就没有停止过脚步, 自从1666年英国物理学家Newton用三棱镜进行太阳光色散实验得到了一系列不同颜色的光谱, 从而解读了光谱的密码, 使光谱分析进入人们视野。而其中棱镜则是最早的分光器件。

1786年, 美国天文学家Rittenhouse利用细牙螺丝与细丝制作了最早的光栅, 观察到了光的衍射现象。1821—1822年, 德国物理学家Fraunhofer制造了第一块刻划光学光栅(平面光栅), 同时也发现了衍射光栅的特性。后来他将理论与技术实践密切结合, 创立了光栅光谱学^[2-3]。

1859—1860年, 德国科学家Kirchhoff和Bunsen共同开发了第一台实用光谱仪, 开启了光谱法研究物质的时代, 奠定了现代光谱分析的基础。

1882年, 美国科学家Rowland研制了凹面光栅^[4]。凹面光栅与平面光栅是发射光谱分光系统的核心分光器件, 分别代表了两种不同思路的分光系统设计, 至今仍被广泛应用于相关光谱仪器中。

1928年, 第一台商用发射光谱仪器Q-24石英摄谱仪问世^[5], 摄谱仪相比此前的设备最大的优势是测试结果可以通过照相干版直接留存, 精度提高。Q-24石英摄谱仪曾经是光谱分析领域的重要工具, 促进了原子发射光谱分析方法在冶金和地质领域的广泛应用。Q-24石英摄谱仪以棱镜作为分光器件。

1937年, 美国应用研究实验室(Applied Research Laboratories, ARL)的Maurice Hasler生产了第一台商品化光栅摄谱仪^[6]。光栅摄谱仪相较于传统棱镜摄谱仪展现出了更高的分辨率和更优秀的稳定性。光栅摄谱仪的问世, 标志着光谱分析技术的一个重要发展阶段。

1.2 发射光谱仪器的光电化时代

1929年, 美国科学家Langmuir提出了等离子体的概念^[7], 但在当时电弧、火花源仍是广泛使用的激发源。

1930年, 苏联科学家Leonid A. Kupriyanovich制造出第一支光电倍增管(PMT)。1936年, 美国无线电公司的俄籍物理学家ZWORYKIN等^[8]发表了关于PMT的重要论文。目前对于PMT的实际发明人尚有争议, 但PMT对于光谱仪器发展的重要性毋庸置疑, 至今仍有部分仪器使用PMT作为检测器。PMT的发明推动发射光谱仪器逐步向光电化时代转变。

1944年, ARL的HASLER等^[9]研制出了第一台光电直读光谱仪, 开启光电直读光谱的新时代, 光电法逐渐取代摄谱法。

1.3 ICP激发源与电荷转移器件的问世

20世纪60年代原子吸收光谱法等其他分析技术得到快速发展, 以电弧、火花作为激发源的发射光谱法存在重复性差、测量误差大、标样制备难度高等缺点, 原子发射光谱法逐渐失去关注。寻找稳定、可靠的激发源成为当时原子发射光谱法发展的关键。

1961年, 美国物理学家REED^[10]设计了能实现ICP长期稳定运行的ICP炬管。1969年, DICKINSON与FASSEL^[11]报道实现了具有中心通道的环状ICP炬焰。样品可通过阻力较小的中心通道进入ICP而非在炬焰外侧滑过或被反射, 使样品能够有效激发。他们通过实际的实验数据证明在发射光谱分析溶液中微量元素方面, ICP激发源比火焰激发源更有优势, 是ICP-OES分析发展过程中的重要节点。Fassel型炬管至今仍作为商品化ICP-OES仪器的常规炬管。

1969年, 美国贝尔实验室(Bell Laboratories, BL)Boyle和Smith成功研制出了世界上第一个电荷耦合器件(Charge Coupled Device, CCD), 同时期BL还提出互补金属氧化物半导体(Complementary

Metal Oxide Semiconductor, CMOS)。1973 年, 美国 General Electric 公司推出电荷注入器件(Charge Injection Device, CID)。这三项电荷转移器件的问世为应用于光谱分析的固态检测器奠定了基础。

1.4 ICP-OES 商品化仪器的诞生与分光系统演变

ICP-OES 仪器根据分光系统主要可分为三类, 分别基于平面光栅、凹面光栅以及中阶梯光栅作为核心分光器件进行设计。

1970 年, 美国 Spectra Metrics 公司推出了首款中阶梯光栅光谱仪(Spectra Span), 而中阶梯光栅是麻省理工学院的 Harrison 教授于 1949 年研制的^[12]。

1974 年, 第一台商品化的 ICP-OES 仪器问世, 凭借多元素同时检测、灵敏度高优势在当时的化学分析领域迅速获得了广泛应用。早期的 ICP 发射光谱仪大部分借鉴火花直读光谱仪的结构进行设计, 以 ICP 为激发源并配合凹面光栅分光系统以及多个固定通道 PMT。这类仪器如今被称为“固定通道(多通道)型 ICP-OES”, 其中凹面光栅同时具备色散、准直、成像的作用。该设计简化结构, 降低了分光过程的光能损失, 使得远紫外区谱线也能有较好的分析效果。优点是多元素同时测定、分析速度快、稳定性好、操作简单; 缺点是狭缝与通道的数目、位置固定导致元素谱线无法灵活选择, 无法进行定性分析。图 2 为固定通道(多通道)型 ICP-OES 分光系统示意图。

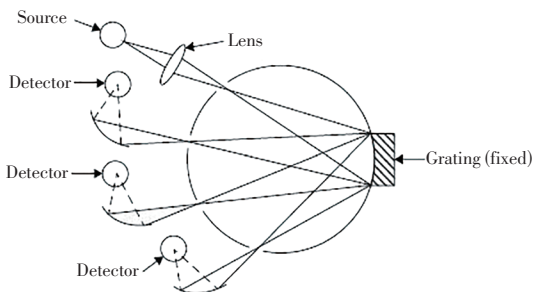


图 2 固定通道(多通道)型 ICP-OES 仪器分光系统示意图^[13]
Figure 2 Schematic diagram of the fixed channel (multi-channel) ICP-OES spectroscopic system.

1977 年, 采用平面光栅分光系统、单个 PMT 顺序检测的 ICP-OES 问世, 该类仪器如今被称为“顺序(扫描)型 ICP-OES”, 具备谱线选择灵活、均匀色散、全波段范围内均有较好的分辨率等优点。尤其是在波长 350~450 nm 内兼具谱线强度与分辨率, 使其成为稀土金属、氧化物中稀土与非稀土元素测定的最佳分析仪器, 而其他类 ICP-OES 仪器做这方面工作是很艰难的^[14]。该类仪器的缺点是需要按波长顺序进行扫描检测, 分析速度慢, 精度和重复性不如

同时期多通道 ICP-OES 仪器。另外顺序(扫描)型 ICP-OES 因为元素无法做到同时检测, 通常需要在分光系统内加设小型内标分光器才能实现内标法分析。图 3 为顺序(扫描)型 ICP-OES 仪器分光系统示意图。

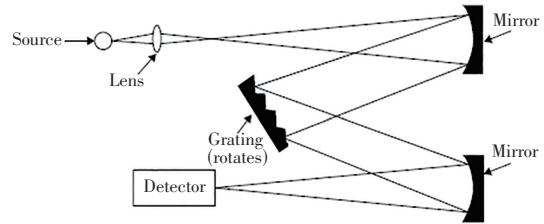


图 3 顺序(扫描)型 ICP-OES 仪器分光系统示意图^[13]
Figure 3 Schematic diagram of the sequential (scanning) ICP-OES spectroscopic system^[13].

20 世纪 70—80 年代, ICP-OES 仪器多采用电子管功率放大的高频发生器(RF), 需要大流量排风散热, 噪音大, 由于计算机技术水平落后, 仪器整体性能一般。

20 世纪 80 年代, 法国 Jobin Yvon 公司的光栅制造技术在当时处于领先地位, 该公司研制的主流仪器采用联合分光系统, 由 1 m 光栅多通道与 0.5 m 光栅单通道联合的双光路设计(也称 N+1 型), 因其性能优异受到用户的热捧。

部分 ICP-OES 生产工厂把光学系统的改进方向作为仪器研发重点, 发射光谱进入中阶梯光栅作为分光系统的时代。中阶梯光栅分光系统的特点是能获得多级光谱组成的二维光谱从而获得高分辨率。1983 年, 美国 Beckman 和荷兰 Philips 公司生产出了中阶梯光栅色散 ICP 光谱仪器。1986 年, 美国 Leeman 公司制造了光学系统中无可移动部件的中阶梯光栅 ICP-OES 仪。以中阶梯光栅为分光器件的光路系统凭借稳定性强、分辨率高的特点, 逐渐成为 ICP-OES 的主流分光系统。图 4 为棱镜与中阶梯光栅结合得到二维色散示意图。

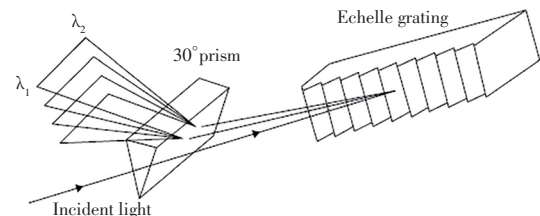


图 4 棱镜与中阶梯光栅结合得到二维色散示意图^[13]
Figure 4 Schematic diagram of two-dimensional dispersion achieved by combining a prism with a medium-resolution echelle grating^[13].

1.5 “全谱直读” ICP-OES 仪器的兴起

“全谱直读”一词并不严谨,2002年上海交通大学陆文伟^[15]已经发表文章进行了阐述。清华大学邢志发起制定的教育部标准JY/T 0567—2020中对发射光谱仪器分类重新进行了定义,将这类仪器定义为“基于固态检测器全波长范围即时读取型电感耦合等离子体发射光谱仪”。

20世纪90年代是ICP-OES技术大爆发的年代,固态检测器独特的多通道同时检测能力与能够提供高分辨二维光谱的中阶梯光栅分光系统结合,为原子发射光谱技术带来了革命性的变化。

1992年,美国Jarrel-Ash公司推出了全球首台配备CID固态检测器和二维分光系统的ICP-OES商品化仪器(IRIS),实现了近似全波长范围的信号即时读取。

1993年,美国Perkin Elmer公司推出搭载分段阵列电荷耦合器件(Segmented Array Charge-Coupled Device, SCD)检测器和二维分光系统的ICP-OES (Optima3000)。SCD属于CCD的一种,当SCD上的像素积分期间电子数超过其容量时,多余电子会被引导至输出寄存器并清除,保持像素区间信号隔离,提高测量结果的准确性和可靠性。

1998年,美国Varian公司推出了一种采用背照射技术提高量子效率的CCD固态检测器,以及配备该检测器的ICP-OES仪器(Vista PRO)。该系统还特别设计了防溢出结构,以防止在强光照射下发生电荷“溢出”现象。这种设计增强了CCD检测器在高光强条件下的性能,提高了信号的稳定性和测量的准确性。

20世纪90年代,基于固态检测器的全波长范围即时读取技术对ICP-OES仪器的发展产生了重大影响。使用该技术的仪器同时具备多通道同时测定与灵活选择谱线的优势,部分仪器工作波长范围可由真空紫外(Vacuum Ultraviolet, VUV)区至部分近红外(Near Infrared, NIR)区。此外,该类仪器分析过程中同时测定分析线附近背景值,可用于判断谱线干扰情况以及采用扣背景的方式消除部分干扰或保障微量分析数据质量。基于上述优势,中阶梯光栅二维分光系统搭配固态检测器的基于固态检测器全波长范围即时读取型ICP-OES仪器成为市场主流。

1.6 ICP-OES 仪器的成熟与多样化发展

进入21世纪后,ICP-OES仪器逐渐趋于成熟,技术发展步伐有所减缓,主要变革之一是RF开始由电子管放大转变为晶体管放大。RF主要功能是为ICP提供能量,可分为自激式与它激式两种,是根

据为炬焰提供能量那一级的电路性质分类的。RF的振荡频率基于分析性能与电波管理规定被定为27.12 MHz或40.68 MHz。早期因电波管理规定对于27.12 MHz允许变化范围更大,易于实现,故早期27.12 MHz频率使用较多^[16]。理论上提高RF振荡频率,可以降低维持ICP所需的功率与工作气体的消耗,并增强趋肤效应使ICP中心通道变宽,但会降低ICP激发温度、电子密度以及稳健性^[17]。关于RF工作频率与性能之间的关系一直存在很多争论,目前尚无足够证据证明哪种频率更优秀。另外,为维持良好的分析效果,RF输出功率与功率稳定性也是RF的重要指标。

2002年,德国Spectro公司推出了全球首台配备凹面光栅和线阵CCD检测器的ICP-OES仪器,继承了凹面光栅的固有优势,配合装有净化装置的密闭充氩气光室,可进行Cl、Br、I等高灵敏线在真空紫外区(VUV)的元素分析。

2004年,法国HORIBA Jobin Yvon公司推出了全球首台搭载平面光栅和CCD检测器的ICP-OES仪器,该仪器兼有固态检测器光谱响应范围宽与平面光栅均匀色散的特点。

2012年,德国Analytik Jena公司推出采用超大型中阶梯光栅的ICP-OES仪器(PlasmaQuant9000),光谱光学分辨率能达到3 pm,接近光栅光谱分辨率的极限^[17]。

2013年,我国江苏天瑞仪器股份有限公司、聚光科技(杭州)股份有限公司以及钢研纳克检测技术股份有限公司推出了首批基于固态检测器全波长范围即时读取型的国产ICP-OES仪器,型号分别是ICP3000、ICP-5000和Plasma 2000,其性能达到国外同类水平。同年,Leeman公司推出了用CMOS检测器的Prodigy7型ICP-OES仪器,该检测器有效像素为338万,具备低成本、低功耗、高整合度以及高读出速率等优点^[17]。自此,ICP-OES电荷转移器件固态检测器有CCD(包括SCD)、CID、CMOS三种。

固态检测器由于量子效率高(可达90%)、光谱响应范围宽(165~1 000 nm)、暗电流小、灵敏度高、线性范围大,有利于多谱线同时测定,是当前全波长范围即时读取型ICP-OES的主流检测器^[14]。上述三种固态检测器均无法按时序采集数据,但PMT检测器可以实现时序数据采集,故部分顺序型ICP-OES依旧使用PMT作为检测器。

2 电感耦合等离子体发射光谱技术

自21世纪以来,ICP-OES仪器已基本成熟,科研人员研究方向主要针对ICP-OES分析过程中存在的问题及需求。

2.1 观测技术

ICP-OES有两种观测方式,炬管水平放置进行轴向观测时能得到更高的灵敏度,但更容易受到尾焰与基体干扰影响;炬管垂直放置进行径向观测时能得到更高的抗基体干扰能力,但灵敏度不如轴向观测。图5为两种观测方式示意图。

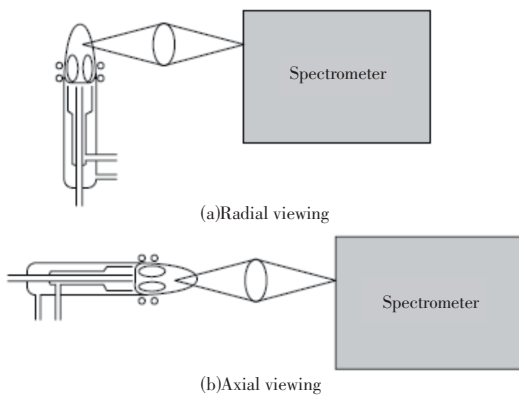


图5 两种观测方式示意图^[13]

Figure 5 Schematic diagram of two observation methods^[13].

2.1.1 双向同步观测技术

双向观测技术最早在20世纪90年代的商品化仪器上应用。多数传统双向观测技术主要针对径向观测与轴向观测中的一种进行优化,另一种观测方式则在折中条件下进行。早期,双向观测仪器多以炬管水平放置的轴向观测为主,现今则大多数以炬管垂直放置的径向观测为主,拥有更高的抗基体效应能力。在测试过程中不同观测方式顺序进行,依次进行信号读取,同一样品完整分析最多需要读取四次。这极大增加了测试时间,降低测试通量并增加了消耗。

2015年,Agilent公司推出了智能光谱组合技术(DSC)。该技术实现了两种观测方式同步进行,同时读取轴/径向光谱信息,缩短样品的分析时间。此外,DSC能够反射或透射特定波长的光,实现一定程度的波长筛选,可以说是轴向观测与径向观测的彻底融合。双向同步观测技术充分吸纳了轴向观测与径向观测两种观测方式的优点,同时测试时间没有明显增加,对ICP-OES的灵敏度、抗干扰能力等多方面皆有所提升。

2.1.2 尾焰消除技术

ICP炬焰的温度分布并不均匀,对于高含量元素可能形成尾焰。尾焰存在会通过自吸收形成非线性响应,尤其是对观测等离子体中心通道的轴向观测方式有显著干扰。因此,消除尾焰干扰能够有效提升动态线性范围。目前存在多种尾焰处理方式,例如利用气体进行切除、冷锥进行截断等。

2.1.3 垂直同步双观测技术

垂直同步双观测(DSOI)技术是Spectro公司推出的一种等离子体视图设计方法。采用垂直等离子体炬,两个光学接口捕获从等离子体两侧发射的光谱信息,仅使用一个额外的反射,提供了传统径向系统的两倍灵敏度,同时避免了垂直双视图模型的复杂性。

2.2 降本增效

若想降低ICP-OES仪器运行成本,需重点考虑如何降低实验气体(氩气)消耗的成本。通常情况下,形成、维持等离子体是氩气消耗的主要因素,想降低氩气消耗通常在等离子体源的相关结构上进行创新。

2.2.1 炬管形状改进

等离子体炬管的几何形状对于样品于ICP中心通道集中、样品加热效率以及点火等功能均起着重要作用^[18-19]。

早在20世纪70年代便已有通过降低炬管直径(即减少等离子体体积)探究冷却气消耗量的相关研究^[20]。现今也有部分仪器公司的商品化仪器配备了小型炬管选购件,例如Shimadzu公司的“Mini炬管系统”,目前已应用多年。

ALAVI等^[21]介绍了一种新型ICP炬管。该炬管呈锥形几何结构,相较于传统圆柱形炬管能够减少70%的氩气消耗和50%的功率需求。GUO等^[22-23]针对样品粒子轨迹、轴向观测性能等方面进行传统炬管与锥形炬管的对比实验。结论是锥形炬管对比传统炬管具有相当甚至更好的性能,能在现有基础上提升ICP技术应对苛刻分析应用的能力。同时该新型炬管能够大幅度降低氩气的消耗,对于降低ICP-OES测试成本有着重要意义。

2.2.2 光源结构改进

TIRK等^[24]提出一种炬管与光学系统间的新型接口系统。该系统能够收集最初供应给炬管的所有氩气,对收集的氩气进行冷却和净化,并将大部分氩气送回炬管的外部气口。因此,在不限制射频功率的情况下,能够将标准炬管的总氩气消耗量由14 L/min降至1.4 L/min。尽管损失了部分元素的分析性能(27种元素的检出限和定量限放大了约5倍),但对于氩

气获取困难或氩气使用成本高昂的地区使用ICP-OES具有重要意义,并且能够显著降低测试成本。

2011年,PerkinElmer公司推出了平板等离子体技术。这项技术使ICP在氩气流低至8 L/min时也能保持稳定,从而降低气体的消耗。此外,该技术在轴向观测时也可以产生横向对称的等离子体,有助于防止挥发性样品从等离子体区域外部逸出,从而实现更高的等离子体稳健性和稳定性。

2.2.3 低消耗待机模式

ICP-OES测试过程并非所有时间皆处于样品分析状态,样品间总会有待机状态的碎片时间。Shimadzu公司设计了一种低消耗待机的节能运行模式(Eco模式),在样品间的待机过程中可降低氩气流量至5 L/min。从Eco模式转换回常规分析模式仅需1 s。我国杭州谱育科技发展有限公司的ICP-OES产品也有类似的设计,能够有效减少氩气的浪费。

2.2.4 光室吹扫

部分基于固态检测器全波长范围即时读取型电感耦合等离子体发射光谱仪需提前用氩气吹扫光室,以消除光室中氧气、水蒸气等对光谱传输有影响的物质,对于VUV区元素谱线分析有重要意义。目前部分仪器采用填充氩气配合密闭光学系统的方式来减少相关消耗^[25],也有仪器采用光室抽真空的设计,从而彻底消除了这部分氩气消耗。

2.3 样品引入方式

2.3.1 液体进样

样品引入技术一直是ICP-OES技术发展中的重要领域。目前ICP-OES常规引入方式以液体进样为主,常见有气动雾化、超声波雾化两种方式。

气动雾化是最常见的方式,其中同心雾化器是ICP-OES的常规配置,具有结构简单、精密度高、价格便宜等优势,缺点是为确保ICP的稳定性,大部分大颗粒气溶胶被雾室筛除,实际样品引入效率低。目前除同心雾化器外,还有交叉雾化器^[26]、Babington雾化器、双铂网雾化器^[27]等多种结构的气动雾化器。

超声波雾化是利用超声振动的空化作用使液体样品雾化,由载气带入ICP的进样技术。超声雾化器优点是产生的气溶胶细且均匀,雾化效率高;缺点是进入ICP的溶剂量很大,容易引起ICP不稳定^[28],需想办法去掉溶剂影响。目前常规商品化超声雾化器结构中一般包含去溶装置,装置体积大、价格贵。田梅等^[29]通过实验对比了双铂网雾化与超声雾化进样对于ICP-OES分析性能的影响,结论是应结合样品特点选择进样方式,盐分、待测元素较低时使用超

声雾化进样能得到更好的灵敏度与精密度。

2.3.2 电热蒸发进样

电热蒸发(Electrothermal Vaporization,ETV)与各种液体进样的雾化器相比有显著优势。首先,ETV能够直接处理部分固体样品(也可以处理液体),减轻样品处理的工作量,降低样品处理过程中产生的误差。此外,传输效率有显著提高,能提高灵敏度。

MÖRTENKÖTTER等^[30]利用ETV-ICP-OES方法测定了山毛榉、炭化木、麦秸、芒草和云杉树皮中7种重要微量元素和痕量元素的浓度。该实验采用了另外四种分析方法与EVT方法进行对比和验证。结果显示,ETV法结果误差符合生物质样品的预期范围,能适用于生物质样品中微量元素和痕量元素的分析。除了生物质材料,ETV-ICP-OES在玻璃^[31]、煤^[32]、金属材料^[33-34]等各类样品的元素分析中也有着出色的应用。

此外,ETV还有一个有趣的特点,通过优化试剂与反应气体,可以提高灵敏度和准确性^[35-36],使其拥有更大的进步空间。

2.3.3 化学蒸气发生进样

样品中溶剂、基体的存在限制了引入ICP的样品量。因此,部分研究人员提出将待测元素转化为气体形态进样更适合ICP-OES分析的观点,其中相对体系化的方式是化学蒸气发生(Chemical Vapor Generation, CVG)。由于最终分析的样品是蒸气发生后产生的蒸气,去除了溶剂与基体的干扰影响,极大提高了样品引入效率,对于基体复杂、基体效应干扰严重的样品分析具有得天独厚的优势。

在CVG中,光化学蒸气发生(Photochemistry Vapor Generation, PVG)技术是一个重要方式。其不再需要大量试剂,是一种相对环保的样品引用技术。LUO等^[37]采用金属有机骨架MIL-125-NH₂作为PVG的催化剂,建立ICP-OES测定痕量硒的方法。在优化条件下,该方法催化效率可达到80%以上。实验结果证明,该方法对于Se(IV)和Se(VI)的检出限相同,均低至0.3 ng/mL,Se(IV)和Se(V)在20 ng/mL时的相对标准偏差分别为2.7%和2.1%(*n*=11)。

2.3.4 激光剥蚀进样

激光剥蚀(Laser Ablation, LA)是利用激光束照射,使试样蒸发、气化,再利用载气带入ICP的样品引入方式。其优点是能够直接将固体样品引入ICP-OES中进行分析,降低样品处理环节的复杂程度与误差;缺点是若样品不均匀则影响分析结果,且固体标准物质难以获得等。此外,若设备配置了激光显微装

置则能够进行微区分析。CHIRINOS等^[38]采用LA将植物材料样品直接引入ICP-OES,并对部分营养元素和必需(非金属)元素进行了分析。实验结果表明该方法精密度为1%~8%,金属元素检出限为0.4~1 mg/kg,非金属元素检出限为25~640 mg/kg,该方法能够用于植物样品中部分元素的测定。

2.4 减少测试干扰

2.4.1 消除基体效应干扰

ICP-OES在分析复杂基体样品时常见干扰为待测元素引起的基体效应。通常采用稀释法、内标法或标准加入法校正分析结果。稀释法通过试样的简单稀释可以降低基体效应,但此方法不适用于待测元素含量较低的情况。内标法操作相对容易,但需要找到与被分析物具有相似特性且未被干扰的内标谱线,对于复杂基体样品效果也不太显著。标准加入法在消除基体效应方面十分有效,但工作量大且相对耗时。

目前有科研工作者尝试利用人工智能对基体效应进行量化,从而消除干扰。CARTER等^[39-40]分别采用无监督/有监督的数据驱动方法,对ICP-OES中的碳和易电离元素引起的基体效应进行了量化。该方法根据等离子体中的背景物质(Ar、H、O等)来识别和量化因复杂基体引入而引起的等离子体变化。目前该工作仅是概念验证研究,尚需进一步工作以评估其对不同分析物、样品基质以及分析物/非分析物浓度比的适用性。

2.4.2 光谱干扰校正

在ICP-OES工作波长范围内通常有着数十万条谱线,谱线重叠干扰是常见问题,一直是相关科研工作者的研究重点。消除光谱干扰最直观的方式便是选择非干扰谱线。然而,实际工作中可能因灵敏度、复杂元素构成等情况难以实现,此时通常采用各种校正方法。

常用的传统校正方法是干扰系数校正(Interference Element Correction, IEC)法,其原理是基于干扰与干扰物浓度呈线性关系假设。通过测定不含待测元素的干扰元素溶液中干扰元素分析线强度与待测元素分析线强度,计算干扰系数。在测定样品时,同时测定干扰元素含量,利用干扰系数进行校正。需注意,该方法需要识别干扰元素并保持其浓度要在线性范围之内,同时确保干扰元素溶液与样品基体成分相似。

目前,更先进的光谱校正方法是使用先进的检

测器系统捕获整个发射光谱,通常称为自动背景校正软件算法(Automated Background Correction Software Algorithms, ABCA)。传统的IEC法是基于干扰与浓度是线性关系假设,而ABCA不依赖于简单的假设。ABCA不仅测量干扰,还测量基体的背景贡献,从而建立一个软件校正公式,提升准确性并降低检出限。ABCA包括多种类型,如快速自动曲线拟合(Fast Automated Curve-Fitting, FACT)、多组分光谱拟合(Multicomponent Spectral Fitting, MSF)等。这些算法都使用数学建模,通常使用基于纯分析物、基体和空白分析的多重线性最小二乘模型^[41],目前大多数被内置在仪器操作软件中,对光谱干扰的校正有很大帮助。

3 电感耦合等离子体发射光谱应用

ICP-OES以其多元素同时分析、分析速度快、灵敏度高、精密度高等优势,广泛应用于地矿、环境、材料、化工等多个领域的科研分析与商品检测。我国广大的ICP-OES技术相关科技工作者不仅发表了大量文章,同时也将研究成果转化为各类标准(包括国家标准223项、行业标准430项、地方标准54项、团体标准68项,其中国家标准中有8项强制性标准)。

3.1 环境样品分析

在水质分析领域,目前行业标准HJ 776—2015《水质32种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》、HY/T 191—2015《海水冷却水中铁的测定》等多项标准将ICP-OES作为分析仪器。ICP-OES在检测水样品时需要注意样品基体是否会对测试有影响,如含盐量较高的盐碱地水源、海水、地热水等。这些样品测试过程中易造成电离干扰或基体干扰,影响检测结果并增加炬管、雾化器等部件的损耗。通常这类情况可以进行稀释处理,但这样做将面临待测元素含量降低的情况。为解决上述问题,可对样品进行分离富集。其中最常用的分离富集方法是液-液萃取(Liquid-Liquid Extraction, LLE)^[42-44]、浊点萃取(Cloud-Point Extraction, CPE)^[45-47]与固相萃取(Solid-Phase Extraction, SPE)^[48-51]。

在土壤分析领域,目前国内许多土壤中元素分析的标准均有ICP-OES法。工业化、金属矿业和垃圾填埋是土壤金属污染的最大来源。镉、汞、铅、砷和铬等微量金属元素和类金属元素对人体健康危害极大^[52],利用ICP-OES测定土壤中有害金属具有重要意义。利用ICP-OES分析土壤样品的关键控制点是样品的前处理方法,目前通常使用微波消解仪、电

热消解仪等设备配合各种酸体系进行消解^[53-55]。研究表明,元素在土壤中存在多种形态,其生物有效性不仅和总量有关,更大程度决定于形态分布^[56]。例如,近年来不少采用不同提取方法提取土壤中六价铬的报道(六价铬毒性远高于三价铬)^[57-59];也有利用ICP-OES测定土壤中有效磷^[60]、有效硼^[61]等有效态元素的方法研究。

植物样品是生态地球化学评价的重要依据,植物内元素含量能够反映其生长地的生态。ICP-OES测量植物中元素含量需要提前处理样品,传统处理方法通常是基于酸或酸与氧化试剂混合物,采用常压湿法消解、高压密闭消解、干灰化法以及微波消解等方法处理。植物样品前处理过程相对繁琐,可能导致系统误差的出现,简化改进样品前处理方法值得研究^[62]。例如采用王水溶样超声辅助消解^[62]、高压热水萃取法^[63]等。此外,也存在一些利用固体引入技术直接测定植物样品中元素的方法研究,例如采用LA-ICP-OES^[38,64]、ETV-ICP-OES^[65]等方法直接测定植物样品。

3.2 食品样品分析

在食品样品分析领域,利用ICP-OES分析食品样品中人体必需元素、非必需元素以及潜在有毒元素,可用于食品质量安全控制、加工工艺^[66]以及生物可及性^[67]等研究方向。

食品样品种类繁多,需根据样品、待测元素特性选择合适样品处理方式。常规方式是使用湿法消化^[68]、干灰化法^[66]、微波消解^[69]、超声提取^[70]等方法将样品处理成溶液。应对部分待测元素含量低、基体影响大的情况,可使用CPE^[71]、SEP^[72-73]等方法对待测元素进行分离富集。

另外,部分食品因其产地、工艺、品类不同在价值上存在巨大差异。应用ICP-OES进行多元素分析结合化学计量学可对食品产地、品类、工艺的真实性进行鉴定,例如对产地有附加价值的意大利佩科里诺奶酪进行产地鉴定^[74]、对陈化年份有附加价值的普洱茶进行年份鉴定^[75]等。

3.3 地质、矿物样品分析

ICP-OES技术广泛用于地质、矿物样品中各种元素的分析检测,分析结果主要用于地球化学勘查、矿产资源评价、环境监控、矿产加工等方面。ICP-OES技术在地质、矿物样品分析过程中主要需要解决样品前处理方法与测试干扰问题。此外,近些年也有矿物物相分析相关研究。

样品前处理通常采用酸消解或熔融消解。酸消解方法包括水浴消解、常压湿法消解、微波消解、高压密闭消解等。对于地质、矿物样品,通常需根据测试需求选择合适的酸消解试剂,多种试剂混合使用,以尽可能将样品消解完全^[76-80]。熔融法常用于处理钨、铌等高温元素以及氟化物等酸处理难以处理的样品。通常选择四硼酸锂、偏硼酸锂、过氧化钠、氢氧化钠等熔剂单独或混合使用,并使用盐酸、酒石酸等试剂作为提取溶剂^[81-85]。

地质、矿物样品通常含有较高的硅酸盐等基体,易产生基体干扰,尤其使用熔融法处理时会引入大量熔剂元素,严重影响测试结果。同时,地质、矿物样品中元素组成也相对复杂,容易产生元素谱线干扰。除常规的稀释、基体匹配方式消除基体干扰外^[83, 85-87],还可采用使干扰物沉淀^[88-89]、掩蔽剂络合干扰元素^[90]等方法分离干扰元素或消除干扰元素影响。

矿石样品物相分析有助于制定选冶工艺方案,并揭示尾矿或矿渣中可回收元素的状态和含量,为资源综合利用提供依据^[91]。目前通常使用化学物相分析的方法进行分析,采用不同的样品提取方法,逐步将样品中不同物相的物质提取并进行检测。近些年,有进行锰矿石^[92]、钛铁矿石^[91]、红柱石原矿^[93]、铅矿石^[94]、蓝晶石^[95]等矿物样品物相分析方法的研究报道。

3.4 钢铁、有色金属及其合金样品分析

通过使用ICP-OES分析钢铁、有色金属及其合金样品的元素组成、比例以及其中部分特定元素含量,对于其产品质量控制、加工工艺研究以及材料科学研究等多方面具有重要意义^[96-97]。同时,很多金属废料具有很高回收价值,准确测定目标元素含量很有必要^[98]。

钢铁及其合金样品特点是有很高的铁基体,通常利用ICP-OES分析杂质元素。因此待测元素含量可能较低,需注意基体、谱线干扰;有色金属及其合金样品特点是种类繁多,样品处理与测试难度差别大,需按具体情况分析。

钢铁、有色金属及其合金材料样品通常采用酸消解处理,根据样品性质与待测元素选择恰当的消解体系,选用恰当的无机酸或多种酸混合使用进行消解处理^[99-101]。需要注意钨、铌、钽等元素易水解生成沉淀,从而影响分析结果。可以加入酒石酸或柠檬酸络合,以抑制沉淀生成,延长样品保持时间^[102-105]。此外,对于部分酸消解难以处理的样品也有使用碱

熔融^[106]、碱液加热消解^[107]等方法处理的报道。

钢铁、有色金属及其合金材料样品测试过程中的干扰通常可分为基体干扰与共存元素干扰两方面。基体干扰通常采用稀释法、基体匹配法、标准加入法以及内标法消除。在部分特殊情况下,可通过使基体元素沉淀^[108-109]或挥发^[110-111]的方式分离基体,从而消除基体干扰。共存元素干扰相对复杂,通常优先进行待测元素分析谱线的筛选,尽可能选择没有干扰且相对灵敏的谱线。对于无法避免的干扰,可通过离峰背景扣除^[112-113]、IEC^[114]、SMF^[115-116]等方法校正或通过定量加入干扰元素进行匹配的方式消除共存元素干扰^[105]。

3.5 无机非金属材料样品分析

ICP-OES在无机非金属材料分析方面也具有相当广泛的应用,包括陶瓷材料、玻璃材料、碳化硅/硼、碳材料等。

陶瓷、玻璃是用途广泛的材料,分析相关样品中元素含量对于产品质量监控、材料组成与性质关系研究等方面具有重要意义^[117-118]。此外,玻璃、陶瓷材料是常见的容器材料,材料中元素溶出向内容物迁移的研究也十分重要^[119]。

碳化硅拥有诸多优异的性能,适用于高温窑具、核能系统等高温环境,同时也是优秀的半导体材料;碳化硼常用作防弹材料、防辐射材料、特种耐酸碱侵蚀材料以及原子反应堆控制与屏蔽材料。这两种材料的纯度与杂质的含量会对性质产生较大的影响。使用ICP-OES分析碳化硅/硼难点在于样品处理。碳化硼可采用微波消解法消解(硝酸、氢氟酸、硫酸混合酸体系)^[120]或熔融法处理^[121]。碳化硅可使用无水碳酸钠与硼酸混合熔剂进行熔融法处理^[122]。

碳材料指主要由碳元素组成的材料,包括石墨、石墨烯、碳粉、碳纳米管等,具有独特的物理和化学性质。碳材料中杂质元素对其本身性质以及后续应用具有重要影响。前处理方法有微波消解法^[123]、干灰化法^[124]、微波氧燃烧法^[125-126]等。

3.6 化学、化工产品分析

ICP-OES在化学化工领域主要分析对象包括化学试剂及化工产品、催化剂等。

ICP-OES是化学试剂、化工产品杂质元素分析的重要工具。目前,GB/T 23942—2009《化学试剂

电感耦合等离子体原子发射光谱法通则》与GB/T 30902—2014《无机化工产品 杂质元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)》两项国

家标准即是使用ICP-OES测定化学试剂与无机化工产品中杂质元素的标准方法。

ICP-OES在催化剂的制备、表征和性能评估中扮演重要角色,催化剂的催化性能与其元素组成和含量密切相关。通过ICP-OES分析催化剂中元素组成及含量,与其他表征技术结合,能够更深入地分析催化剂组成与性质的关系,评估催化剂的性能,指导催化剂的设计和制备,深入研究催化机理^[127-129]。此外,部分催化剂中含有钨、铂、铑、铱等贵金属,利用ICP-OES准确测定其含量对催化剂商业价值评估^[130]以及废催化剂回收利用具有重要意义^[131]。

4 结语

ICP-OES已成为元素分析的重要工具,广泛应用于环境、材料、地质、冶金等各个领域。本文回顾了ICP-OES仪器的发展历程,并针对ICP-OES在观测技术、降本增效、样品引入、干扰消除几方面的技术发展以及在部分领域中的应用进行综述。ICP-OES的技术发展与应用不止上述几个方面,但受限于篇幅以及笔者自身学识,在此只能相对片面的进行综述。

ICP-OES是一种强大的元素分析技术,具有广泛的应用,但它也有一些局限性,包括固体进样不便、使用成本较高等问题。为了解决这些限制,研究人员开发了许多新技术,如各种样品引入技术、干扰校正技术等。这些新技术有助于提高ICP-OES的性能,使其成为一种更加通用和强大的分析技术。近些年,LIBS、MIP-AES等其他的一些分析方法相关研究逐渐增多,它们具有测试通量大、成本相对低等优势。然而,这些研究中有很大一部分方法研究最终仍通过ICP-OES进行验证,这也说明了ICP-OES分析结果的可靠性。

未来,ICP-OES仍有很大提升空间,包括仪器车载,以实现现场检测;仪器进一步小型化,节省空间;进一步智能化,简化操作,降低对测试人员经验需求以及进一步降低使用成本、提升性能等。

致谢 在本综述论文的撰写过程中,得到了中国计量科学研究所的孙公伟副研究员、杭州谱育科技发展有限公司的陈帅工程师等在文章结构、资料梳理等环节上的帮助,以及赛默飞世尔科技(中国)有限公司、珀金埃尔默股份有限公司、安捷伦科技(中国)有限公司、杭州谱育科技发展有限公司等单位的资料支持。

参考文献

- [1] 郑国经. 分析化学手册. 3A. 原子光谱分析[M]. 第3版. 北京: 化学工业出版社, 2016.
ZHENG Guojing. Handbook of analytical chemistry. 3A. Atomic spectroscopy analysis [M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.
- [2] 刘战存. 衍射光栅发展历史的回顾[J]. 物理实验, 1999(1): 49-50.
LIU Zhancun. A review of the development history of diffraction gratings[J]. Physics Experimentation, 1999(1): 49-50.
- [3] SCHMAHL G, RUDOLPH D, 梁体山, 等. 全息衍射光栅[J]. 光学仪器, 1979(1): 66-91.
SCHMAHL G, RUDOLPH D, LIANG Tishan, et al. Holographic diffraction grating[J]. Optical Instruments, 1979(1): 66-91.
- [4] MOORE A D, HENRY A. Rowland[J]. Scientific American, 1982, 246(2): 150-161.
- [5] 郑国经. 原子发射光谱仪器的发展、现状及技术动向[C]//2017年中国光谱仪器前沿技术研讨会. 北京, 2017.
ZHENG Guojing. Development, current status, and technical trends of atomic emission spectroscopy instruments[C]//Proceedings of the 2017 China Spectroscopy Instruments Frontier Technology Symposium. Beijing, 2017.
- [6] THOMSEN V. A timeline of atomic spectroscopy[J]. Spectroscopy-Springfield then Eugene then Duluth, 2006, 21(10): 32.
- [7] TONKS L, LANGMUIR I. A general theory of the plasma of an arc[J]. Physical Review, 1929, 34(6): 876-922.
- [8] ZWORYKIN V K, MORTON G A, MALTER L. The secondary emission multiplier: a new electronic device[J]. Proceedings of the Institute of Radio Engineers, 1936, 24(3): 351-375.
- [9] HASLER M F, DIETERT H W. Direct reading instrument for spectrochemical analysis[J]. JOSA, 1944, 34(12): 751-758.
- [10] REED T B. Induction-coupled plasma torch[J]. Journal of Applied Physics, 1961, 32(5): 821-824.
- [11] DICKENSON G W, FASSEL V A. Emission spectrometric detection of elements at nanogram per milliliter levels using induction coupled plasma excitation[J]. Analytical Chemistry, 1969, 41: 1021-1024.
- [12] 黄本立, 杨芑原, 王小如, 等. 多道光谱仪发展的新动向——中阶梯光栅光谱仪[J]. 光谱学与光谱分析, 1991, 11(2): 61-64, 66-67, 69.
HUANG Benli, YANG Pengyuan, WNAG Xiaoru, et al. Echelle spectrometers, a new trend in multichannel spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1991, 11(2): 61-64, 66-67, 69.
- [13] DEAN J R. Practical inductively coupled plasma spectrometry[M]. 2nd ed. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd., 2019.
- [14] 郑国经, 罗倩华, 余兴. 原子发射光谱分析技术及应用[M]. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2021.
ZHENG Guojing, LUO Qianhua, YU Xing. The technology and applications of atomic emission spectrum analysis[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2021.
- [15] 陆文伟. 等离子体发射光谱仪分类与“全谱直读”一词[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(2): 348-349.
LU Wenwei. The classification of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and the words “Full Wavelength Range Direct Reading” [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2002, 22(2): 348-349.
- [16] 何红蓼. 电感耦合等离子体原子发射光谱的光源设计[J]. 国外科学仪器, 1990(2): 15-21.
HE Hongliao. The design of the light source for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Modern Scientific Instruments, 1990(2): 15-21.
- [17] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 第3版. 北京: 化学工业出版社, 2018.
XIN Renxuan. Plasma atomic emission spectrometry[M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2018.
- [18] ALLEMAND C D, BARNES R M. A study of inductively coupled plasma torch configurations[J]. Applied Spectroscopy, 1977, 31(5): 434-443.
- [19] 辛仁轩. 电感耦合等离子体原子光谱光源工作气体的现状与发展[J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(2): 23-29.
XIN Renxuan. Current status and latest progress of working gases in inductively coupled plasma torches[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015, 5(2): 23-29.
- [20] ALLEMAND C D, BARNES R M, WOHLERS C C. Experimental study of reduced size inductively coupled plasma torches[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(14): 2392-2394.
- [21] ALAVI S, KHAYAMIAN T, MOSTAGHIMI J. Conical torch: the next-generation inductively coupled plasma source for spectrochemical analysis[J]. Analytical Chemistry, 2017, 90(5): 3036-3044.
- [22] GUO X, ALAVI S, DALIR E, et al. Time-resolved particle image velocimetry and 3D simulations of single particles in the new conical ICP torch[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2019, 34(3): 469-479.
- [23] GUO X, ALAVI S, MOSTAGHIMI J. Analytical performance of the Conical torch in axially viewed inductively coupled plasma optical emission

- spectroscopy[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(10): 2126-2135.
- [24] TIRK P, WOLFGANG M, WILTSCHE H. Reduction of argon consumption to less than 2 L/min by gas recycling in inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(14): 7352-7357.
- [25] SCHULZ O, HEITLAND P. Application of prominent spectral lines in the 125–180 nm range for inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 371(8): 1070-1075.
- [26] 欧长青, 张怀溪, 刘勇, 等. 固定式交叉型气动雾化器的研制[J]. *分析仪器*, 1985(3): 5-9.
OU Changqing, ZHANG Huaixi, LIU Yong, et al. Development of a fixed cross-type pneumatic nebulizer[J]. *Analytical Instrumentation*, 1985(3): 5-9.
- [27] 赵永魁. 用于ICP分析的H-G双铂网雾化器[J]. *分析仪器*, 1992(3): 67-68, 22.
ZHAO Yongkui. H-G double platinum mesh nebulizer for ICP analysis[J]. *Analytical Instrumentation*, 1992(3): 67-68, 22.
- [28] 周世萍, 荣惠锋, 尹家元, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱中超声雾化进样技术的研究进展[J]. *化学世界*, 2001(11): 601-603. 578.
ZHOU Shiping, RONG Huifeng, YIN Jiayuan, et al. Research progress on ultrasonic nebulization sampling technology in inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy[J]. *Chemical World*, 2001(11): 601-603, 578.
- [29] 田梅, 韩小元, 卓尚军, 等. 双铂网雾化和超声雾化进样系统对ICP-AES分析性能的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(5): 1376-1380.
TIAN Mei, HAN Xiaoyuan, ZHUO Shangjun, et al. Analytical figures of merit of hildebrand grid and ultrasonic nebulization in inductively coupled plasma atomic emission[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(5): 1376-1380.
- [30] MÖRTENKÖTTER H, GRÜNWALD D, FENDT S, et al. Validation of electrothermal vaporization for the analysis of biomass samples and comparison with other methods of analysis[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2023, 14(10): 3489-3502.
- [31] HOMMEL C, HASSLER J, MATSCHAT R, et al. A fast and robust direct solid sampling method for the determination of 27 trace, main and minor elements in soda-lime glass based on ETV-ICP OES and using a gaseous halogenating modifier[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36(8): 1683-1693.
- [32] HOMMEL C, LAABS M, VOGT T, et al. Continuous measurement of K and S release by means of ETV-ICP-OES for high-temperature coal conversion processes[J]. *Fuel*, 2022, 316: 123292. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.123292.
- [33] NAKATA K, OKAMOTO Y, ISHIZAKA S, et al. Spectrometric estimation of sample amount in aliquot for a direct solid sampling system and its application to the determination of trace impurities in silver nanoparticles by ETV-ICP-OES[J]. *Talanta*, 2016, 150: 434-439.
- [34] HARRINGTON K, AL HEJAMI A, BEAUCHEMIN D. Use of a mixed argon-hydrogen-tetrafluoromethane carrier gas for the analysis of nickel materials by electrothermal vaporization coupled to inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(3): 461-466.
- [35] SCHEFFLER G L, POZEBON D, BEAUCHEMIN D. Improving the analytical performance of electrothermal vaporization coupled to inductively coupled plasma optical emission spectrometry using a mixed-gas plasma[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(5): 891-898.
- [36] AL HEJAMI A, BEAUCHEMIN D. Effect of sheathing the sample aerosol with hydrogen, nitrogen or water vapour on the analytical performance of solid sampling electrothermal vaporisation coupled to inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(7): 1426-1432.
- [37] LUO J, XU F J, TU J P, et al. Amine-functionalized titanium metal organic framework for photochemical vapor generation for determination of selenium by inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. *Microchemical Journal*, 2017, 132: 245-250.
- [38] CHIRINOS J, OROPEZA D, GONZÁLEZ J, et al. Analysis of plant leaves using laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry: use of carbon to compensate for matrix effects[J]. *Applied Spectroscopy*, 2016, 71(4): 709-720.
- [39] CARTER J A, SLOOP J T, HARVILLE T, et al. Non-analyte signals and supervised learning to evaluate matrix effects and predict analyte recoveries in inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(4): 679-692.
- [40] CARTER J A, SLOOP J T, MCSWEENEY T, et al. Identifying and assessing matrix effect severity in inductively coupled plasma optical emission spectrometry using non-analyte signals and unsupervised learning[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1062: 37-46.
- [41] DOUVRIS C, VAUGHAN T, BUSSAN D, et al. How

- ICP-OES changed the face of trace element analysis: review of the global application landscape[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 905: 167242. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.167242.
- [42] 王永伟. 离子液体-分散液相微萃取法萃取分离水体痕量铝离子[J]. *安徽农业科学*, 2017, 45(4): 67-68, 155. WANG Yongwei. Extraction and separation of trace aluminum ions in water by ionic liquid-dispersed liquid microextraction[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2017, 45(4): 67-68, 155.
- [43] GUEDES L F D, BRAZ B F, FREIRE A S, et al. Assessing the harmfulness of high-salinity oilfield-produced water related to trace metals using vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. *Microchemical Journal*, 2020, 155: 104714. DOI: 10.1016/j.microc.2020.104714.
- [44] LEME F O, LIMA L C, PAPAI R, et al. A novel vortex-assisted dispersive liquid-phase microextraction procedure for preconcentration of europium, gadolinium, lanthanum, neodymium, and ytterbium from water combined with ICP techniques[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(11): 2000-2007.
- [45] MORTADA W I, AWAD A A, EL-DEFRAWY M M, et al. Selective micelle mediated extraction of thorium from uranium and some lanthanides and its determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry[J]. *Microchemical Journal*, 2021, 161: 105778. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105778.
- [46] BIATA N R, MASHILE G P, RAMONTJA J, et al. Application of ultrasound-assisted cloud point extraction for preconcentration of antimony, tin and thallium in food and water samples prior to ICP-OES determination[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2019, 76: 14-21.
- [47] SOUZA E J D, AMARAL C D B, NAGATA N, et al. Cloud point extractors for simultaneous determination of Pd and Pt in water samples by ICP OES with multivariate optimisation[J]. *Microchemical Journal*, 2020, 152: 104309. DOI: 10.1016/j.microc.2019.104309.
- [48] NEYESTANI M R, SHEMIRANI F, MOZAFFARI S, et al. A magnetized graphene oxide modified with 2-mercaptobenzothiazole as a selective nanosorbent for magnetic solid phase extraction of gold(III), palladium(II) and silver(I)[J]. *Microchimica Acta*, 2017, 184(8): 2871-2879.
- [49] KILINÇ E, OZDEMIR S, YALÇIN M S, et al. A new method for the preconcentrations of U(VI) and Th(IV) by magnetized thermophilic bacteria as a novel biosorbent[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2021, 413(4): 1107-1116.
- [50] AHMAD H, HASEEN U, UMAR K, et al. Bioinspired 2D carbon sheets decorated with MnFe₂O₄ nanoparticles for preconcentration of inorganic arsenic, and its determination by ICP-OES[J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186(9). DOI: 10.1007/s00604-019-3753-6.
- [51] 吴少雄, 邢志, 陈红兵, 等. 磁性纳米四氧化三铁选择性富集-电感耦合等离子体原子发射光谱测定砷[J]. *分析化学*, 2009, 37(5): 711-714. WU Shaoxiong, XING Zhi, CHEN Hongbing, et al. Nano-magnetic material ferrous oxide separation/enrichment and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry for determination of arsenic[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2009, 37(5): 711-714.
- [52] JOON N K, EK P, ZEVENHOVEN M, et al. On-line microcolumn-based dynamic leaching method for investigation of lead bioaccessibility in shooting range soils[J]. *Chemosphere*, 2020, 256: 127022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127022.
- [53] 赵兢兢, 王瑾, 李璐, 等. 石墨消解仪-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中镉[J]. *清洗世界*, 2021, 37(3): 40-41. ZHAO Jingjing, WANG Jin, LI Lu, et al. Graphite digestion apparatus-determination of cadmium in soil by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Cleaning World*, 2021, 37(3): 40-41.
- [54] 颜新云, 莫葵芬. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中铜锌铅镉铬[J]. *当代化工研究*, 2023(15): 29-31. YAN Xinyun, MO Kuifen. Microwave digestion-determination of copper, zinc, lead, nickel, and chromium in soil by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Modern Chemical Research*, 2023(15): 29-31.
- [55] 杨娜, 张文舒, 沈文杰, 等. 电热石墨消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定河道底泥中铬、锌、镉、镍和铜[J]. *化学分析计量*, 2021, 30(10): 23-26, 32. YANG Na, ZHANG Wenshu, SHEN Wenjie, et al. Determination of Cr, Zn, Cd, Ni, Cu in river sediment by electrothermal graphite digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2021, 30(10): 23-26, 32.
- [56] 冯俊, 杨发忠, 何袖辉, 等. 云南富源某地区土壤8种有效态元素的测定[J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(6): 61-66. FENG Jun, YANG Fazhong, HE Xiuhui, et al. Determination of 8 available elements in soil of Fuyuan, Yunnan province[J]. *Chinese Journal of Inorganic*

- Analytical Chemistry, 2022, 12(6): 61-66.
- [57] 赵庆令, 李清彩, 谭现锋, 等. 微波碱性体系消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定固体废物中的六价铬[J]. 岩矿测试, 2021, 40(1): 103-110.
- ZHAO Qingling, LI Qingcai, TAN Xianfeng, et al. Determination of hexavalent chromium in solid waste by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with microwave digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(1): 103-110.
- [58] 贾春芳. 恒温水浴震荡提取-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤和沉积物中的六价铬[J]. 山东化工, 2023, 52(4): 134-136.
- JIA Chunfang. Determination of hexavalent chromium in soil and sediment by inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. Shandong Chemical Industry, 2023, 52(4): 134-136.
- [59] 门倩妮, 王鹏, 孙建伟, 等. 物理化学还原法处理-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定污染土壤中的六价铬[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(6): 536-542.
- MEN Qianni, WANG Peng, SUN Jianwei, et al. Determination of hexavalent chromium in contaminated soil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after physical-chemical reduction[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(6): 536-542.
- [60] 刘珂珂, 董学亮, 李果果, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定石灰性土壤中有效磷[J]. 冶金分析, 2021, 41(9): 77-82.
- LIU Keke, DONG Xueliang, LI Guoguo, et al. Determination of available phosphorus in calcareous soil by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(9): 77-82.
- [61] 郭家泽, 姚瑞, 程江, 等. 热水浴浸提-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中有效硼[J]. 岩矿测试, 2022, 41(4): 614-620.
- GUO Jiaze, YAO Rui, CHENG Jiang, et al. Determination of available boron in soil by ICP-OES with hot water bath extraction[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(4): 614-620.
- [62] 赵文志, 张填昊, 张元, 等. 基于电感耦合等离子体发射光谱法测定植物样品中多元素的前处理方法研究[J]. 地质与资源, 2023, 32(4): 505-511, 516.
- ZHAO Wenzhi, ZHANG Tianhao, ZHANG Yuan, et al. A pretreatment process for determination of multiple elements in plant samples based on ICP-OES[J]. Geology and Resources, 2023, 32(4): 505-511, 516.
- [63] NUAPIA Y, AL-HAMIMI S, MATSHEDISO P G, et al. Selective pressurized hot water extraction of nutritious macro-nutrients vs. micro-nutrients in Moringa oleifera leaves: a chemometric approach[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2020, 412(11): 2495-2503.
- [64] THYSSEN G M, HOLTKAMP M, KAULFÜRST-SOBOLL H, et al. Elemental bioimaging by means of LA-ICP-OES: investigation of the calcium, sodium and potassium distribution in tobacco plant stems and leaf petioles[J]. Metallomics, 2017, 9(6): 676-684.
- [65] MAUNG P, BEAUCHEMIN D. Development of a method for the direct determination of fluorine in solid samples using electrothermal vaporization coupled to inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020, 35(6): 1097-1102.
- [66] DE OLIVEIRA A P F, MILANI R F, EFRAIM P, et al. Cd and Pb in cocoa beans: occurrence and effects of chocolate processing[J]. Food Control, 2021, 119. DOI: 10.1016/j.foodcont.2020.107455.
- [67] DE HIGUERA J M, SANTOS H, DE OLIVEIRA A F, et al. Bioaccessibility assessment of Cu, Fe, K, Mg, P, and Zn in thermally treated lamb meat[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2021. DOI: 10.21577/0103-5053.20210103.
- [68] 贾玮, 周媛媛, 许牡丹, 等. 湿法消解-电感耦合等离子体发射光谱法检测富硒豆类中硒蛋白含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(19): 7520-7526.
- JIA Wei, ZHOU Yuanyuan, XU Mudan, et al. Determination of selenium protein in Se-enriched beans by wet digestion-inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(19): 7520-7526.
- [69] GAMELA R, COSTA V, DE MELLO M, et al. Multivariate analysis: use of doehlert design(DD) for optimization of a simple sample preparation procedure for the determination of inorganic constituents in cocoa beans employing microwave acid digestion and ICP-OES[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2020. DOI: 10.21577/0103-5053.20200109.
- [70] UL-HAQ I, AHMED E, SHARIF A, et al. Optimization of ultrasound-assisted extraction of essential and non-essential/toxic trace metals in vegetables and their determination by FAAS and ICP-OES: an evaluation of human health risk[J]. Food Analytical Methods, 2021, 14(11): 2262-2275.
- [71] MORTADA W I, EL-DEFRAWY M M, ERFAN E, et al. Cloud point extraction coupled with back-extraction for speciation of inorganic vanadium in water and determination of total vanadium in food samples by ICP-OES[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 108: 104445. DOI: 10.1016/j.jfca.2022.104445.

- [72] AHMAD H, KOO B H, KHAN R A. Enrichment of trace Hg (II) ions from food and water samples after solid phase extraction combined with ICP-OES determination [J]. *Microchemical Journal*, 2022, 175: 107179. DOI:10.1016/j.microc.2022.107179.
- [73] OZDEMIR S, TURKAN Z, KILINC E, et al. Preconcentrations of Cu (II) and Mn (II) by magnetic solid-phase extraction on *Bacillus cereus* loaded γ -Fe₂O₃ nanomaterials [J]. *Environmental Research*, 2022, 209: 112766. DOI: 10.1016/j.envres.2022.112766.
- [74] DI DONATO F, FOSCHI M, VLAD N, et al. Multi-elemental composition data handled by chemometrics for the discrimination of high-value italian pecorino cheeses [J]. *Molecules*, 2021, 26(22). DOI: 10.3390/molecules26226875.
- [75] LIU H L, ZENG Y T, ZHAO X, et al. Monitoring the authenticity of pu'er tea via chemometric analysis of multielements and stable isotopes [J]. *Food Research International*, 2020, 136: 109483. DOI: 10.1016/j.foodres.2020.109483.
- [76] 黄秀, 李铭, 范博文, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定 Nd : YAG 中 Al、Y、Nd 元素的含量 [J]. *分析仪器*, 2020(5): 27-31.
HUANG Xiu, LI Ming, FAN Bowen, et al. Determination of Al, Y, Nd in neodymium-doped yttrium aluminum garnet by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry [J]. *Analytical Instrumentation*, 2020(5): 27-31.
- [77] 王金凤. 电感耦合等离子体发射光谱法测定离子型稀土矿混合稀土氧化物中三氧化二铁的含量 [J]. *福建冶金*, 2024, 53(3): 66-71.
WANG Jinfeng. Determination of iron trioxide content in mixed rare earth oxide of ion-absorption rare earth ore by ICP [J]. *Fujian Metallurgy*, 2024, 53(3): 66-71.
- [78] 秦海娜, 尚世超, 倪高波, 等. 硫酸磷酸溶解-电感耦合等离子体发射光谱法测定钨矿石中的钨钼铜 [J]. *分析仪器*, 2023(2): 57-61.
QIN Haina, SHANG Shichao, NI Gaobo, et al. Sulfuric phosphoric acid dissolution-determination of tungsten, molybdenum, and copper in tungsten ore by inductively coupled plasma emission spectrometry [J]. *Analytical Instrumentation*, 2023(2): 57-61.
- [79] 赵伟, 李悟庆, 周洪, 等. 敞口酸溶-电感耦合等离子体发射光谱法测定地质样品中的硫 [J]. *化学分析计量*, 2022, 31(7): 63-68.
ZHAO Wei, LI Wuqing, ZHOU Hong, et al. Determination of sulfur in geological samples by open acid dissolution-inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2022, 31(7): 63-68.
- [80] LU Y, LI G, LIU W, et al. The application of microwave digestion in decomposing some refractory ore samples with solid fusion agent [J]. *Talanta*, 2018, 186: 538-544.
- [81] 王家松, 王力强, 王娜, 等. 偏硼酸锂熔融-酒石酸络合-超声提取-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定岩矿型锆矿石中 10 种元素的含量 [J]. *理化检验-化学分册*, 2024, 60(2): 125-133.
WANG Jiasong, WANG Liqiang, WANG Na, et al. Determination of 10 elements in hard-rock type zirconium ores by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with lithium metaborate fusion, tartaric acid complexation, and ultrasonic extraction [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2024, 60(2): 125-133.
- [82] 郑程, 陈雯, 周峰, 等. 碱熔-电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)法测定锡矿中的锡、硅、锌、铜、铁、铅、砷、铋、锑 [J/OL]. *中国无机分析化学*, 1-9. [2024-12-28]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.6005.06.20240701.1018.004.html>.
ZHENG Cheng, CHEN Wen, ZHOU Feng, et al. Determination of tin, silicon, zinc, copper, iron, lead, arsenic, bismuth, antimony in tin ores by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES) with alkali fusion [J/OL]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2024: 1-9. [2024-12-28]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.6005.06.20240701.1018.004.html>.
- [83] 吴领军, 梁亚丽, 马琳, 等. 基体匹配-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定砂岩型铀矿中的铀硅等主量元素 [J/OL]. *中国无机分析化学*, 1-11. [2024-12-28]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.6005.06.20240621.1034.002.html>.
WU Lingjun, LIANG Yali, MA Lin, et al. Determination of major elements such as uranium, silicon in sandstone-type uranium ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with matrix matching [J/OL]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2024: 1-11. [2024-12-28]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.6005.06.20240621.1034.002.html>.
- [84] 严慧, 戴长文, 叶明, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定石煤钒矿石中钒、铁、钛的含量 [J]. *中国无机分析化学*, 2024, 14(3): 324-329.
YAN Hui, DAI Changwen, YE Ming, et al. Determination of vanadium, iron and titanium contents in stone coal vanadium ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2024, 14(3): 324-329.
- [85] 肖细炼, 夏金龙, 李小丹, 等. 碱熔-电感耦合等离子体

- 发射光谱法测定湖南香花岭矿区锡铅锌矿床中的锡铅锌[J]. 岩矿测试, 2023, 42(1): 125-135.
- XIAO Xilian, XIA Jinlong, LI Xiaodan, et al. Determination of tin, lead and zinc in a tin-lead-zinc deposit in xianghualing mining area, Hunan province by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with alkali fusion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(1): 125-135.
- [86] 秦婷, 吕晓华, 张金龙, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定锡矿中7种元素的研究[J]. 广州化工, 2024, 52(2): 179-180, 183.
- QIN Ting, LYU Xiaohua, ZHANG Jinlong, et al. Determination of seven elements in tin ores by microwave digestion-inductively coupled plasma spectrometry method[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2024, 52(2): 179-180, 183.
- [87] 陈尤和. 电感耦合等离子体发射光谱法测定钴镍矿中银铜铅锌铝铁镁[J]. 世界有色金属, 2023(14): 129-131.
- CHEN Youhe. Determination of silver, copper, lead, zinc, aluminum, iron, and magnesium in cobalt nickel ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *World Nonferrous Metals*, 2023(14): 129-131.
- [88] 冉福林, 鄢中妮, 梅朝阳, 等. 混合酸溶ICP-AES测试碳酸盐岩石中硼元素[J]. 山西化工, 2023, 43(2): 44-45, 53.
- RAN Fulin, YAN Zhongni, MEI Zhaoyang, et al. Determination of boron in carbonate rocks by mixed acid dissolution ICP-AES[J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2023, 43(2): 44-45, 53.
- [89] 王景凤. 基体分离-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定辉钼精矿中痕量铼[J]. 冶金分析, 2023, 43(1): 62-67.
- WANG Jingfeng. Determination of trace rhodium in molybdenum concentrate by matrix separation-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2023, 43(1): 62-67.
- [90] 张莉娟, 方蓬达, 王力强, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定砂岩型铀矿中的铀钍[J]. 岩矿测试, 2022, 41(5): 798-805.
- ZHANG Lijuan, FANG Pengda, WANG Liqiang, et al. Determination of uranium and thorium in sandstone uranium deposits by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with microwave digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(5): 798-805.
- [91] 夏传波, 张文娟, 姜云, 等. 钛铁矿中铁的化学物相分析[J]. 冶金分析, 2023, 43(7): 60-68.
- XIA Chuanbo, ZHANG Wenjuan, JIANG Yun, et al. Chemical phase analysis of iron in ilmenite ore[J]. *Metallurgical Analysis*, 2023, 43(7): 60-68.
- [92] 姜云, 周鑫, 陈明桂, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法用于锰矿石中碳酸锰、氧化锰和硅酸锰的物相分析[J]. 冶金分析, 2024, 44(1): 81-86.
- JIANG Yun, ZHOU Xin, CHEN Mingguai, et al. Application of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in phase analysis of manganese carbonate, manganese oxide and manganese silicate in manganese ore[J]. *Metallurgical Analysis*, 2024, 44(1): 81-86.
- [93] 余蕾, 张小毅. 化学物相分离-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定矿石中红柱石[J]. 冶金分析, 2021, 41(10): 57-62.
- YU Lei, ZHANG Xiaoyi. Determination of andalusite in ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after chemical phase separation[J]. *Metallurgical Analysis*, 2021, 41(10): 57-62.
- [94] 程鑫, 虞洁. 电感耦合等离子体发射光谱法测定青海省玛温根铅矿区中铅矿石物相分析[J]. 分析仪器, 2021(4): 36-39.
- CHENG Xin, YU Jie. Detection of lead ore phase in the Maowang lead mining area of Qinghai province by inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. *Analytical Instrumentation*, 2021(4): 36-39.
- [95] 谢海东, 鲁海妍, 杨晓文, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法用于甘肃某矿区蓝晶石的物相分析[J]. 冶金分析, 2023, 43(2): 46-53.
- XIE Haidong, LU Haiyan, YANG Xiaowen, et al. Application of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in phase analysis of kyanite in a mining area of Gansu province[J]. *Metallurgical Analysis*, 2023, 43(2): 46-53.
- [96] 王丹, 王春浩, 李辉. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定镍基/钴基高温合金中硼磷硅[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(1): 60-63.
- WANG Dan, WANG Chunhao, LI Hui. Determination of boron, phosphorus, and silicon in nickel-based or cobalt-based superalloys by inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2021, 11(1): 60-63.
- [97] 易勇. ICP-OES测定不锈钢中铬含量的不确定度评定[J]. 四川冶金, 2020, 42(5): 49-51, 58.
- YI Yong. Evaluation of uncertainty in determination of chromium content in stainless steel by ICP-OES[J]. *Sichuan Metallurgy*, 2020, 42(5): 49-51, 58.
- [98] 蒋建航, 张承龙, 蹇祝明, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定银钯合金中银和钯[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(6): 77-81.
- JIANG Jianhang, ZHANG Chenglong, JIAN Zhuming, et al. Determination of silver and palladium in silver-palladium

- alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(6): 77-81.
- [99] 刘东辉, 钟轩, 熊以俊. ICP-OES法测定钴白合金中主元素含量[J]. 广州化工, 2020, 48(17): 64-67.
LIU Donghui, ZHONG Xuan, XIONG Yijun. Determination of main elements in white cobalt alloy by inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2020, 48(17): 64-67.
- [100] 姜世娟, 国飞, 王呈利, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法快速测定钛合金中铝、铬、钼、钒[J]. 化学分析计量, 2020, 29(增刊1): 39-42.
JIANG Shijuan, GUO Fei, WANG Chengli, et al. Rapid determination of aluminum, chromium, molybdenum, and vanadium in titanium alloy by inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2020, 29(Suppl. 1): 39-42.
- [101] 李冀辉, 李蒙, 杨帆, 等. ICP-OES法测定镍硼合金中磷、硫量[J]. 金属功能材料, 2024, 31(3): 43-47.
LI Jihui, LI Meng, YANG Fan, et al. Determination of P and S content in nickel boron alloy by ICP-OES method[J]. Metallic Functional Materials, 2024, 31(3): 43-47.
- [102] 王明珠, 曹方, 詹平. 标准加入-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定K465高温合金中的铪[J]. 广东化工, 2024, 51(11): 170-172.
WANG Mingzhu, CAO Fang, ZHAN Ping. Determination of hafnium in K465 superalloy by standard addition inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Guangdong Chemical Industry, 2024, 51(11): 170-172.
- [103] 王明珠, 詹平, 曹方. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定IC10高温合金中钽的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2024, 60(6): 620-623.
WANG Mingzhu, ZHAN Ping, CAO Fang. Determination of tantalum content in IC10 superalloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis(Part B: Chemical Analysis), 2024, 60(6): 620-623.
- [104] 颜京, 蒙益林, 高帅, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镍基高温合金中铂、钯含量[J]. 分析仪器, 2022(1): 14-17.
YAN Jing, MENG Yilin, GAO Shuai, et al. Determination of platinum and palladium in Ni-based superalloy by ICP-AES[J]. Analytical Instrumentation, 2022(1): 14-17.
- [105] 朱天一, 冯典英, 李本涛, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镍基单晶高温合金中钨钼钨铪[J]. 冶金分析, 2020, 40(4): 29-35.
ZHU Tianyi, FENG Dianying, LI Bentao, et al. Determination of tungsten, tantalum, hafnium, and rhenium in nickel-based single crystal high-temperature alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(4): 29-35.
- [106] 鲁雪飞. 电感耦合等离子体发射光谱法测定钼铬合金中9种元素[J]. 铁合金, 2024, 55(3): 51-54.
LU Xuefei. Determination of 9 elements in molybdenum chromium alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy[J]. Ferro-Alloys, 2024, 55(3): 51-54.
- [107] 李晓云, 刘文俊, 王良芳, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铝及铝合金中17种微量元素的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2022, 58(5): 535-541.
LI Xiaoyun, LIU Wenjun, WANG Genfang, et al. Determination of 17 microelements in aluminum and aluminum alloy by ICP-AES[J]. Physical Testing and Chemical Analysis(Part B: Chemical Analysis), 2022, 58(5): 535-541.
- [108] 孔会民, 董更福, 王景凤, 等. 基体分离-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定精铋中10种杂质元素[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(3): 71-74.
KONG Huimin, DONG Gengfu, WANG Jingfeng, et al. Determination of ten impurity elements in refined bismuth by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with separating matrix[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(3): 71-74.
- [109] 那勃, 孟建华. 基体分离-电感耦合等离子体发射光谱法测定高纯银中21种杂质元素[J]. 化学分析计量, 2021, 30(9): 30-33.
NA Bo, MENG Jianhua. Determination of 21 impurity elements in high purity silver by matrix separation-inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(9): 30-33.
- [110] MEDVEDEV N S. Matrix volatilization ICP-OES and ICP-MS for trace elements analysis in high-purity tellurium materials[J]. Atomic Spectroscopy, 2023, 44(1): 430-436.
- [111] LUNDOVSKAYA O V, MEDVEDEV N S, TSYGANKOVA A R, et al. Multi-element optical emission and mass-spectrometry analysis of high-purity cadmium with vacuum preconcentration by matrix volatilization[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2021, 177: 106049. DOI: 10.1016/j.sab.2020.106049.

- [112] 王佳. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定镍-铬基高温合金中铝、钴、铁、锰4种元素含量[J]. 江西化工, 2024, 40(3): 49-53.
WANG Jia. Simultaneous determination of 4 elements with aluminum, cobalt, iron and manganese in nickel chromium based superalloy by inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2024, 40(3): 49-53.
- [113] 李绿叶, 杜米芳. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定船用钢中硼钴镍钨[J]. 冶金分析, 2021, 41(1): 75-79.
LI Lvye, DU Mifang. Determination of boron, zirconium, niobium, and tungsten in steel for ship by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(1): 75-79.
- [114] 张亮亮, 吴锐红. 干扰系数校正-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定镍基高温合金中磷[J]. 理化检验-化学分册, 2020, 56(5): 543-546.
ZHANG Liangliang, WU Ruihong. Interference coefficient correction-determination of phosphorus in nickel-based high-temperature alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis(Part B: Chemical Analysis), 2020, 56(5): 543-546.
- [115] 黄小丽, 黄蓉, 刘静, 等. MSF-电感耦合等离子体发射光谱法测定铜合金中微量磷[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2024, 48(1): 62-67.
HUANG Xiaoli, HUANG Rong, LIU Jing, et al. Determination of trace phosphorus in copper alloy by MSF inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Journal of Hebei Normal University (Natural Science), 2024, 48(1): 62-67.
- [116] 于英杰, 李辉, 张重远. 多元谱线拟合-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钢中微量铌[J]. 冶金分析, 2022, 42(5): 74-79.
YU Yingjie, LI Hui, ZHANG Chongyuan. Determination of trace niobium in steel by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with multi-component spectral fitting[J]. Metallurgical Analysis, 2022, 42(5): 74-79.
- [117] SAIJO Y, MURATA M, KAJIHARA T, et al. Speciation of tin ions in oxide glass containing iron oxide through solvent extraction and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after the decomposition utilizing ascorbic acid[J]. Analytical Sciences, 2022, 38(6): 881-888.
- [118] 刘悦婷, 刘亮, 徐林, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定Si-B-C-N陶瓷材料中的硅和硼[J]. 化学分析计量, 2023, 32(7): 7-11.
LIU Yueting, LIU Liang, XU Lin, et al. Determination of silicon and boron in Si-B-C-N ceramics by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2023, 32(7): 7-11.
- [119] 王悦雯, 梁炎, 陈蕾, 等. ICP-OES法测定口服固体药用陶瓷瓶中26种金属元素的浸出量[J]. 中国药品标准, 2023, 24(3): 313-318.
WANG Yuewen, LIANG Yan, CHEN Lei, et al. ICP-OES determination of leaching content of 26 metal elements in oral solid medicinal ceramic bottles[J]. Drug Standards of China, 2023, 24(3): 313-318.
- [120] 李艳玲, 李朝阳, 冀克俭, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定碳化硼标准物质中的铁、硅、铝[J]. 化学分析计量, 2018, 27(增刊1): 37-39.
LI Yanling, LI Zhaoyang, JI Kejian, et al. Determination of Fe, Si and Al in boron carbide reference substances by inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2018, 27(Suppl. 1): 37-39.
- [121] 费浩, 廖志海. 微波消解-电感耦合等离子体光谱法测定碳化硼中杂质元素[C]//中国核动力研究设计院科学技术年报(2011). 北京, 2013.
FEI Hao, LIAO Zhihai. Microwave digestion-inductively coupled plasma spectroscopy for the determination of impurity elements in boron carbide[C]//China Nuclear Power Research and Design Institute Science and Technology Annual Conference (2011). Beijing, 2013.
- [122] 姚永生. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定碳化硅中杂质元素[J]. 冶金分析, 2010, 30(7): 48-51.
YAO Yongsheng. Determination of impurity elements in silicon carbide by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(7): 48-51.
- [123] 肖刘萍, 周智勇, 谢丽芳, 等. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定天然石墨中铝铁钙镁钠钛钾[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(3): 102-109.
XIAO Liuping, ZHOU Zhiyong, XIE Lifang, et al. Determination of aluminum, iron, calcium, magnesium, sodium, titanium, and potassium in natural graphite by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with microwave digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(3): 102-109.
- [124] 周智勇, 肖刘萍, 涂莉娟. 固硼灰化-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高纯人造石墨中硼[J]. 中国测试, 2020, 46(8): 58-62.
ZHOU Zhiyong, XIAO Liuping, TU Lijuan. Determination of boron in synthetic high purity graphite by boron-fixing ashing-inductively coupled plasma atomic

- emission spectrometry [J]. *China Measurement & Test*, 2020, 46(8): 58-62.
- [125] 张艾蕊, 查鹏飞, 王晓康, 等. 微波氧燃烧-高分辨电感耦合等离子体质谱法测定石墨烯中硫[C]// 第三届全国质谱分析学术报告会. 厦门, 2017.
ZHANG Airui, ZHA Pengfei, WANG Xiaokang, et al. Microwave oxygen combustion-high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of sulfur in graphene [C]// The 3rd National Academic Conference on Mass Spectrometry Analysis. Xiamen, 2017.
- [126] 张艾蕊, 王海, 王海峰, 等. 微波氧燃烧样品前处理法在元素分析中的应用[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(12): 1654-1660.
ZHANG Airui, WANG Hai, WANG Haifeng, et al. Application of microwave-induced combustion as sample pretreatment method in elemental analysis [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2016, 35(12): 1654-1660.
- [127] ZHANG X Z, SONG L A, BI F B, et al. Catalytic oxidation of toluene using a facile synthesized Ag nanoparticle supported on UiO-66 derivative [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 571: 38-47.
- [128] MA Y L, LI A R, WANG C, et al. Preparation of HPW@UiO-66 catalyst with defects and its application in oxidative desulfurization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 127062. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127062.
- [129] LE T A, KIM Y, KIM H W, et al. Ru-supported lanthania-ceria composite as an efficient catalyst for CO_x-free H₂ production from ammonia decomposition [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 285: 119831. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119831.
- [130] SENILA M, CADAR O, SENILA L, et al. Performance parameters of inductively coupled plasma optical emission spectrometry and graphite furnace atomic absorption spectrometry techniques for Pd and Pt determination in automotive catalysts [J]. *Materials*, 2020, 13(22). DOI: 10.3390/ma13225136.
- [131] 熊方祥, 杨炳红, 符招弟, 等. 镍钨试金-铝共熔-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定废催化剂中铑钇钇 [J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(2): 72-75.
XIONG Fangxiang, YANG Binghong, FU Zhaodi, et al. Determination of rhodium, iridium and ruthenium in spent catalysts by inductively coupled plasma emission optical spectrometry with nickel sulphide fire-assay and aluminium eutectic [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2022, 12(2): 72-75.

Development and Application of Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy

FAN Bowen¹, HUANG Xiu¹, GAO Guangye², YUAN Shanshan³, XING Zhi^{1*}

(1. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Hansel (Beijing) Instrument Co., Ltd., Beijing 101318, China;

3. Henan Chemical Industry Research Institute Co., Ltd., Zhengzhou, Henan 450052, China)

Abstract Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) commercial instruments have been available for nearly 50 years and have become an important tool for elemental analysis, widely used in various fields such as environment, materials, geology, metallurgy, and more. The development history of ICP-OES instruments was reviewed, and a comprehensive overview of techniques such as observation, cost reduction and efficiency improvement, sample introduction, and interference reduction in ICP-OES was provided. The application of ICP-OES in environmental samples, food samples, geological and mineral samples, metal samples, inorganic non-metallic samples, and chemical and chemical engineering samples was summarized. In recent years, researches on other analytical methods such as laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and microwave inducted plasma atomic emission spectroscopy (MIP-AES) have been increased. These methods offer advantages such as relatively lower costs and higher testing throughput. However, a large portion of these research methods still require validation through ICP-OES, which fully attests to the reliability of analytical results provided by ICP-OES. In the future, there is still considerable room for advancement in ICP-OES, particularly in research directions such as the miniaturization, vehicle-mounting, and intelligent operation of the instruments.

Keywords ICP-OES; instrument development; technological advancement; elemental analysis

HIGHLIGHTS

- 1) Traced the timeline as an axis, the development history of ICP-OES instruments was reviewed. The development direction of instrument components at various time points, as well as the advantages and disadvantages of instruments with different structures, were analyzed.
- 2) The technological advancements of ICP-OES in areas such as observation, cost reduction, efficiency enhancement, and interference reduction were summarized. Additionally, the significance of these developed technologies for ICP-OES analysis was discussed.
- 3) Based on the application of ICP-OES in the analysis of different types of samples, the role and significance of ICP-OES analysis were discussed in the fields where the samples were found. The key points of ICP-OES analysis for related types of samples were also summarized.