

ICP 发光分光分析 原理及应用

1. 首先

ICP 发光分光分析法从开始普及到现在已有大约25 年,在现在已作为无机分析的最通用的方法之一被广泛利用。其特长是,被与原子吸光分光分析法比较的例子很多。相对于原子吸光分光分析法的空气—乙炔火焰的激发温度为2000—3000K,氩ICP 的激发温度为5000—7000K 的高温,许多的元素能够被有效激发。另外,使用惰性气体(氩气)的话不容易生成氧化物以及氮化物的事情等也已经被认知。

2. ICP 发光分光分析法的原理

ICP(高频波感应耦合等离子体)是取英文的Inductively Coupled Plasma 的第一个字母的简称,是发光分光分析法的其中一个方法。从外部向分析试料施加等离子体的能量之后,含有的成分元素(原子)被激发。这些被激发的原子在回到低能量次序的时候发光线(光谱线)被释放出,是相当于光量子的波长的发光线的测量方法。从发光线的位置来判断成分元素的种类,从其强度来寻求各元素的含有量。

关于等离子体的生成,首先,放出氩气,将炬管顶端部位的线圈(WORK COIL)通上高频波电流。通过高频波电流,由于在炬管内生成的电磁场使氩气发生电离,产生等离子体。此等离子体具有高电子密度以及高温(10000K),通过这个能量来激发试料发光。溶液试料是在雾化状态下由炬管中央的细管被导入到等离子体内的。

3. ICP的分析化学的特长

ICP 发光分光分析法是与以同样的目的被使用的原子吸光法比较,具有以下显示的特长

- 1) 可以进行多元素同时分析、逐次分析
- 2) 测量线的直线范围很广
- 3) 化学干扰、离子化干扰少,可以进行高矩阵试料分析
- 4) 高灵敏度(检测下限为对于大多数的元素是10 ppb 以下)
- 5) 能够测量的元素较多,对用原子吸光法分析困难的Zr、Ta、稀土、P、B等能够容易地进行分析
- 6) 稳定性好

这些特长的大多数都是由于作为光源的等离子体的构造、特性而产生的。

4. 装置

发光分光分析的装置是,由光源部分、分光部分、检测部分、以及数据处理部分等构成的。根据分光部分、检测部分的不同,有多个不同形式的装置。最为代表的装置如图1 所示。

1) 顺序型 分光部分采用了Czerney Turner 型的单色仪,而检测部分采用光电倍增管的装置是最普通的。用这个装置时,在对多元素进行测量的场合,能够逐次移动分光器的设定波长进行测量。因此,虽然多元素的测量时间稍稍变长了,但是因为能够使用高分辨率的分光器,所以对高矩阵的测量是有利的。

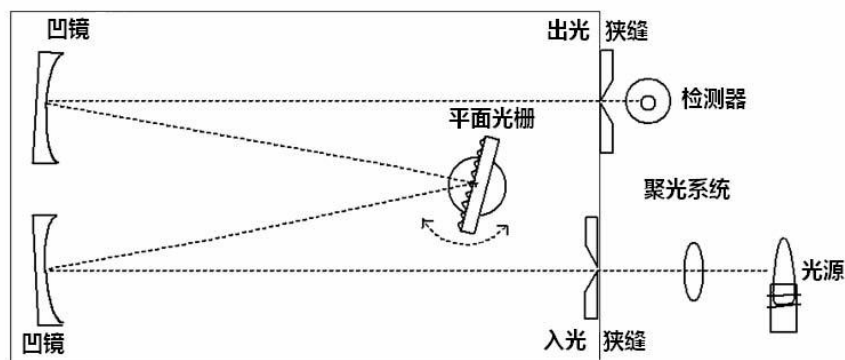


图1 顺序型ICP 发光分光分析装置

2) 多元素同时分析型 分光部分采用了Echelle Cross 型的装置, 检测部分采用CCD 等半导体检测器的装置是代表性的。Echelle Cross分光器是通过组合棱镜与Echelle 格子镜, 使测量可能的波长区域的光在检测器上用分光器分散成二维并与CCD 检测器组合, 使之能够测量任意波长的多元素。这个装置无可争议的特长就是在于高速测量, 通常通过1—2 分钟的测量就能够知道关于72 种元素的全部情况。

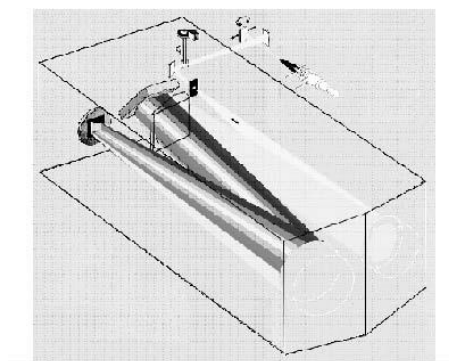


图2 多元素同时分析型ICP 发光分光分析装置

5. 应用例

1) 钢铁分析 ICP 发光分光分析的主要应用领域的其中之一是素材分析。在这里所示的是进行钢铁试料分析的一个例子。

装置 顺序型ICP发光分光分析装置SPS 3000型

试料 使用将JSS钢铁标准试料150号(强韧钢) 0.5g溶解于盐酸与硝酸的混合酸溶液100 ml。

标准液 把溶解纯铁(99.9%) 0.5 g 的100 ml 溶液清空, 与在里面添加测量元素的8 种元素的标准液的溶液作出检测线(矩阵组合法)。

分析条件 因为使用此类高矩阵的试料会产生矩阵元素(此类场合为铁)等而发生重合的情况, 所以要确认光谱图表, 选择最适合的分析波长进行测量。

分析结果 将关于测量的3 件试料的结果作为标准试料的认证值显示于表内。将表示出非常良好的一致性。

表1 强韧钢系列的分析结果

单位%

试料	500-2		501-2		502-2	
元素	认证值	实测值	认证值	实测值	认证值	实测值
Si	0.29	0.29	0.27	0.22	0.26	0.22
Mn	0.49	0.50	0.74	0.74	0.70	0.70
P	0.025	0.025	0.024	0.024	0.019	0.019
Ni	0.10	0.10	0.062	0.059	0.050	0.046
Cr	1.10	1.11	1.03	1.04	1.00	1.00
Mo	0.19	0.19	0.17	0.17	0.18	0.17
Cu	0.12	0.12	0.10	0.11	0.068	0.068
V	0.006	.007	0.007	0.007	0.004	0.004

2) Bastnesite 的分析 Bastnesite 是钇系稀土类的矿石。因为稀土类在用原子吸光法进行分析的时候, 光源灯不容易找到、稀土类容易产生氧化物难以进行原子化等问题点比较多, 而使用ICP 发光分光分析的话就基本不会发生这些问题, 所以ICP 发光分光分析被广泛使用领域之一。在分析稀土类时的很大的问题点在于因为稀土类的发光线的数量比较多, 容易发生对于分析波长接近线的干扰。

将Bastnesite 0.5 g 用氟化氢酸、硝酸、过氧化氢水进行处理并溶解为100 ml。

测量结果 稀土类以外的元素与稀土类的分析结果如表所示。能够测量从含有量30%的氧化铈到含有量0.11%的氧化铈。

表2Bastnesite 分析结果

单位 %

Fe ₂ O ₃	7.12		La ₂ O ₃	16.0
P ₂ O ₅	5.16		CeO ₂	30.3
PbO	0.44		Pr ₆ O ₁₁	3.31
MnO	0.15		Nd ₂ O ₃	9.01
ZnO	0.063		Sm ₂ O ₃	0.64
MoO ₃	0.018		Eu ₂ O ₃	0.11
Y ₂ O ₃	0.12		Gd ₂ O ₃	0.24

3) 毛发分析 人的毛发里会留存有一定程度的人的健康情况履历，而且是否是人体内的重金属类的排泄器官而受到普遍重视，因为能够使用的量很少，以及关于多元素的相关知识的要求等原因，所以在进行分析时的问题较多。但是如果使用多元素同时分析型的装置，使以少量的数量就能得到有益的知识成为可能。

装置 多元素同时型ICP 发光分光分析装置 Vista-PRO

试料 洗净毛发后称量0.5 g，把它放入加压容器中用硝酸进行分解，把它制成10 ml 进行使用光谱图表，显示一部分的分析结果。素分析结果

单位 $\mu\text{g/g}$

	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mg	Mn
1	8.3	260	2.5	2.1	2.2	16.2	4.3	12.8	0.17
2	4.7	190	1.1	1.9	1.2	13.4	4.6	17.7	0.17
3	3.0	270	0.40	1.9	1.8	13.2	3.2	22.4	0.24
4	11	1100	1.0	1.8	2.9	15.9	2.9	46.5	0.35
5	2.8	150	0.15	0.87	1.5	7.3	2.5	8.5	0.11

6. 总结

ICP 发光分光分析法是现在，作为被广泛应用的分析方法而被高度评价，在国内的运转台数超过2000 台。作为环境测量的方法，也与原子吸光法、ICP 质量分析法并列占有重要的地位，预计今后该方法会被广泛利用。