

原子光谱分析

原子光谱分析是分析化学的重要分支学科，是广泛用于物质无机组分分析最有效的方法之一，是地质、冶金、矿山、机械、环境、医药、食品、法医等部门的实验室中重要的分析检测手段。原子光谱分析主要可分为原子发射光谱分析、原子吸收光谱分析和原子荧光光谱分析等几类。原子光谱分析作为一种重要的分析手段，凭借其独特的优势，在各个领域的物质成分分析中扮演着不可或缺的角色，为科学的研究和实际生产提供了有力的技术支持。

1.1 原子发射光谱法

原子发射光谱法(Atomic Emission Spectroscopy, 简称 AES)是较早期建立和发展起来的仪器分析方法，它是利用物质在外部激发源的激发下，元素的原子或离子发射出特征谱线而进行元素的定性和定量分析。原子发射光谱法可对约70种元素（金属元素及磷、硅、砷、碳、硼等非金属元素）进行分析，灵敏度高，选择性好，分析速度快，可同时分析多种元素试样，广泛应用于矿物、冶金、机械、环保、各种材料等试样的分析。传统的原子发射光谱仪以电弧、电火花作为激发源，大多数元素的检出限为 $10^{-3} \sim 10^{-5}\%$ ，利用新型的光源和检测手段则可以极大地提高分析的灵敏度和准确性。1971 年法西尔 (Fassel) 在第 19 届国际光谱学会议上做了一个长达 74 页的专题报告，系统总结了各种等离子体光源的发展和技术现状，标志着原子发射光谱进入了等离子体光源时代。

1.1.1 基本原理

物质的原子是由原子核和绕核运动的电子所组成。原子中的电子遵循一定的规则填充在核外的各壳层中。处在未满外层的电子称为光学电子，它与原子光谱的产生直接相关。多电子原子的能级状态取决于光学电子的组合能级状态，其组合能级可以用光学电子的光谱项符号 $n^M L_J$ 表示。式中， n 为光学电子的主要量子数； L 为总角量子数； M 为光谱多重项， $M=(2S+1)$ ； S 为总自旋量子数； J 为内量子数。原子能级的跃迁可以表达为光谱项符号的跃迁。

在通常情况下，原子处在最低的能级状态，即基态。基态原子受到外界能量作用时，可能接收能量而跃迁到较高的能态，这个过程叫激发。原子受激发后所处的较高能态叫激发态。激发态的原子平均寿命仅 $10^{-8}s$ 左右，它们迅速释放出能量而跃回基态(或其它低能态)。如果激发态的原子是以辐射的形式释放能量，那末就伴随着原子发射光谱的产生，其辐射能量与辐射波长(或频率)之间的关系用爱因斯坦-普朗

克公式表示：

$$\Delta E = E_H - E_L = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1-1)$$

式中， E_H 、 E_L 分别为高能态和低能态的能量； ν 为频率； c 为光速； λ 为波长； h 为普朗克常数。

原子能级的跃迁所引起的激发或发射都必须依照一定的光谱选律。原子的能级很多，允许能级间跃迁的数目也很多，所以同一元素的原子能发射出许多不同波长(或频率)的谱线。而不同元素的原子，由于原子结构不同，所以能级分布不同，能发生跃迁的能级差(ΔE)不一样，因此所发射谱线的波长(或频率)也各有差别。各种元素的原子都能发射其特征的谱线，通过识别元素的特征谱线可以进行元素的定性分析。谱线的强度 I 与该元素在被激发的试样中的浓度 C 有如下的关系：

$$I = aC^b \quad (1-2)$$

式中， a 、 b 是两个常数。 a 与原子的内在因素及试样组成、蒸发激发过程等因素有关； b 与谱线的自吸及激发源中的化学反应等因素有关。通过测量谱线的强度可以进行元素的定量分析。

1.1.2 等离子体发射光谱仪

等离子体发射光谱分析的仪器设备通常分为光源、分光系统和检测系统三个部分。光源为试样的蒸发、分解和激发提供能量，使之产生辐射；分光系统则通过光学系统把各种波长混合在一起的辐射色散成单色光；检测系统则对谱线进行识别或强度的测量，以达到定性或定量分析的目的。

1.电感耦合等离子体炬(ICP)光源

ICP 光源是六十年代以来发展起来的一种新型光源，它具有温度高、检出能力强、稳定性好、基体效应小和定量分析线性范围宽等特点，所以得到广泛的应用，是液体试样光谱分析的一种最佳光源。目前，ICP光源的粉末进样法也有颇多研究，且取得较快的进展，应用这种光源于粉末试样的光谱分析已见端倪。

气溶胶 ICP 光源一般由高频发生器、等离子炬管和雾化器三部分组成。高频发生器又称高频电源，有自激等离子体高频电源和他激式高频电源。在自激式电路中，等离子体的能量是由 LC 大功率自激振荡器直接获得。他激式电路中，等离子体所需的功率来自于大功率高频放大器。放大器的高频振荡由前一级，即激励级供给。激励级的振荡频率由石英晶体振荡器决定，与等离子体无关。石英晶体固有振荡频率为 6.78 MHz，一次倍频为 13.56 MHz，二次倍频为 27.12 MHz。大多数仪器厂商，包括热电公司的 ICP 一般采用 27.12 MHz 电源频率，比较特殊的是珀金埃尔默(PE)

公司采用 40.68 MHz 电源频率。目前多数 ICP 光源的频率是 27.12 MHz 及 40.68 MHz，这是由分析性能和国家电波管制规范所决定的。一般认为，较高的频率可以降低维持放电所需的功率；功率降低也可以节省大量冷却气体，改善 ICP 光谱分析的经济性；提高振荡频率将降低激发温度和电子密度；较高频率有助于形成较宽的等离子体中心进样通道，容易进样；振荡频率的增加将增加光源对基体效应的敏感性；较高频率可明显改善检出限；电源频率对测量精密度没有显著影响。

一般来说，当电源频率为 27.12 MHz 或 40.68 MHz 时，功率低至 300~500W 仍能维持 ICP 火焰的稳定。但欲获得良好的分析性能，高频发生器的功率应高于 800 W。当分析水溶液样品时，通常采用 800 ~ 1200 W 的功率，分析有机溶剂时应增加至 1350 ~ 1500 W。

等离子炬管是一个三层、同心的石英管，见图 1-1 所示。外层从切线方向通入冷却气，以保护石英管不被烧毁。中间层通入工作气，以点燃和维持等离子焰。内层通入带有试液气溶胶的载气(最常用的气体是氩气，故称为Ar-ICP)。炬管上端的外侧绕有 2~3 匝通有冷却水的紫铜管作为高频负载线圈。当高频发生器(频率为 25~40 MHz，功率为 3~6 kW)与负载线圈接通时，高频电流(i)通过线圈，产生一个轴向磁场(H)，这时若用高频点火装置(可用真空检漏仪)产生火花，使少量氩原子电离，形成的载流子(离子和电子)在磁场的作用下，与原子发生碰撞并使之电离，产生了更多的载流子，当它多到足以使气体有足够的导电率时，在垂直于磁场方向的水平截面上就会感生出流经闭合圆形路的载流子涡流，强大的电流产生高温又将气体加热，瞬间使气体形成最高温度达上万度的稳定的等离子炬焰。此刻负载线圈犹如是高频变压器的初级线圈，而带电粒子的涡流犹如短路的“单匝次级线圈”。通过耦合，前者不断向后者输送能量，维持等离子炬焰不灭。高频电流具有“趋肤效应”，ICP 中高频感应电流绝大部分流经导体外围，越接近导体表面，电流密度越大。由于高频电流的“趋肤效应”及其与供气系统气体动力学的共同作用，使得涡流主要集中在等离子体的表面层内，形成环状结构，造成一个环形加热区。由于载气带着试液的气溶胶可以从温度较低的环型中央通道顺利进入等离子体内，由于试样气溶胶周围是加热区，用热传到与辐射方式间接加热，使得组分的改变对ICP影响较小，因此等离子体焰炬具有很高的稳定性。试样被加热后发生蒸发、解离、电离、激发等行为。由于试样气溶胶在高温焰心区加热时间较长，在测光区平均停留时间较长，因此能够充分原子化，并有效地消除了化学干扰。

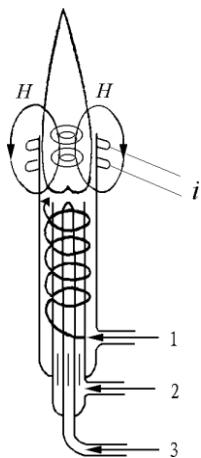


图 1-1 ICP 焰工作示意图

1.切向冷却氩气 2.辅助氩气 3.载气氩气和样品

将溶液引入原子化器，一般采用气动雾化、超声雾化和电热蒸发等行为。气动雾化器进样是利用动力学原理将液体试样变成气溶胶并传输到原子化器的进样方式。其中，同心雾化器的应用最为广泛。当高速气流从雾化器喷口的环形截面喷出时，在喷口毛细管端部形成负压，试液从毛细管中被抽吸出来。运动速度远大于液流的气流强烈冲击液流，使其破碎形成细小雾滴。

用 Ar 作 ICP 气源的优点：Ar 为单原子惰性气体，不与试样组分形成难解离的稳定化合物，也不像分子那样因离解而消耗能量，且电离电位比较低，有良好的激发性能，本身光谱背景简单。

2. 分光系统

由于 ICP 光源具有很高的温度和电子密度，对各种元素有很强的激发能力，可以激发产生原子谱线和离子谱线。由于等离子体各部分温度不同，还可发射出分子光谱，因此等离子光源产生的光谱的复杂性对分光装置提出了很高的要求。由于 ICP 光源具有多元素同时激发的能力，可以测定多达 72 种元素，各元素间数万条谱线很容易产生谱线重叠和干扰，因此，提高分光系统的分辨能力可以降低光谱干扰，改善测定的可靠性。此外，在 ICP 光源种，谱线的物理宽度在 2~5 pm 范围内，要获得谱线峰值强度测量的准确数值，定位精度至少在 ± 5 pm 范围内。

提高光谱仪分辨能力的有效途径是采用中阶梯光栅，其光栅常数（即相邻刻痕间的距离）介于阶梯光栅和衍射光栅之间，常为微米级，刻线密度 10~80 线/mm；常用谱级 20~200 级，可以得到高分辨率和大色散率。

典型的中阶梯光栅 ICP 光谱仪原理图如图 1-2。由 ICP 发出的光经过反射镜进入狭缝后，经过准直镜成平行光后射到中阶梯光栅上。分光后在经过棱镜分级和聚焦射到出射狭缝和检测器上，形成由多级光谱组成的二维光谱。

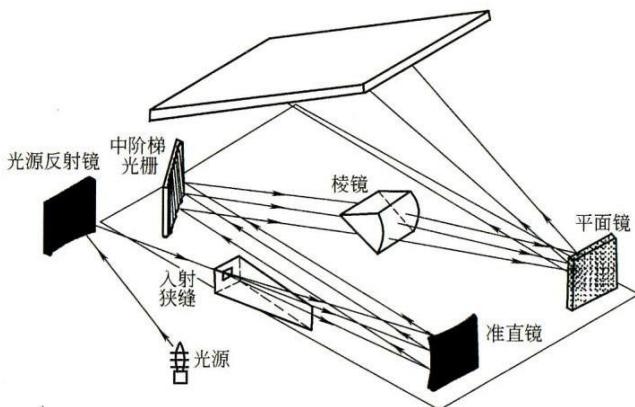


图 1-2 中阶梯光栅 ICP 光源原理图

3. 检测系统

电荷转移器件是新一代的光电转换器件，它是以半导体硅片为基材的平面检测器，具有产生电荷、收集电荷和转移电荷的功能，具有很宽的线性相应范围。目前已在 ICP 光谱仪中成功应用的有电荷注入器件(CID)和电荷耦合检测器(CCD)，可以与 ICP 光源低自吸收、宽线性特点相匹配。采用这类固态检测器的优点有：一次曝光可以摄取很宽波段内光谱，可以进行同时多元素测量和多谱线测量。例如，美国通用电气公司生产的专利 CID38PIC 检测器，有262000个感光单元，可以轻松实现全谱直读功能，提高分析效率。此外，在记录分析谱线的同时可以记录背景，方便扣除光谱背景，也方便内标法的应用。其缺点主要有：不易解决宽光谱波段与高分辨率的矛盾，为了提高光谱分辨率，只能观测很窄波段的光谱；为了提高分辨率，面阵式固态检测器多与中阶梯交叉色散分光系统组合成光谱仪，后者采用多级次光谱，谱线分布在多个光谱级次，谱线之间强度无可比性。

光电转换器件的噪声是影响原子光谱仪检出限的重要因素。固态检测器件的噪声由三部分组成：信号噪声、读数噪声和暗电流噪声。其中暗电流噪声是在不曝光条件下在检测器上电荷积累而形成的，是由热过程产生的电荷，与工作温度有关，温度降低可明显降低暗电流。CID 固态检测器一般通过半导体制冷的手段将检测器冷却至-40°C 来降低暗电流噪声，提高信噪比。

1.1.3 PerkinElmer Avio 550 max ICP-OES 操作简介

1. 开机

- (1) 确认电源供电正常，确认有足够的氩气（氩气总量 ≥ 1 瓶）。
- (2) 依次打开氩气开关（实验室壁上的气路开关），空气压缩机（2个开关，一个开关在压缩机后方），压力范围氩气(80~120psi)，空气 (80~120psi)。
- (3) 打开冷却水机。
- (4) 开启排风，确认仪器排风正常。
- (5) 打开仪器右侧面电源主开关（打到1，打开仪器电源）。

- (6) 打开电脑，打开软件，等待仪器通讯和仪器预热完成（通常预热70分钟左右）。
- (7) 确认进样系统安装正常。**蠕动泵为逆时针旋转，请确认蠕动泵管的缠绕方向正确。**把进样管放入纯水中。
- (8) 打开等离子体控制界面，并点击等离子体体开/关控制按钮，开始点炬。

如下图：



图1-3 等离子体控制界面

- (9) 等离子体稳定10-15分钟。

2.方法的建立

- (1) 在分析模块下的“方法”功能模块中点击“新名称”，新建一个方法。



图1-4 新建方法界面1

(2) 根据要做的样品类型，选择水溶液。然后点击确定。也可以拷贝已存在的或者激活的方法。

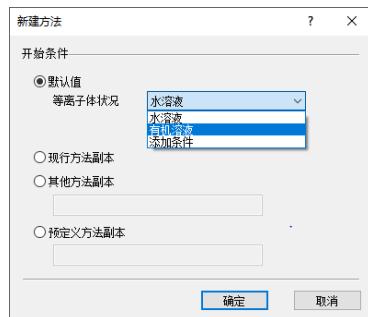


图1-5 新建方法界面2

(3) 定义分析物，可以键入元素符号，也可以通过元素周期表或者波长表添加元素。

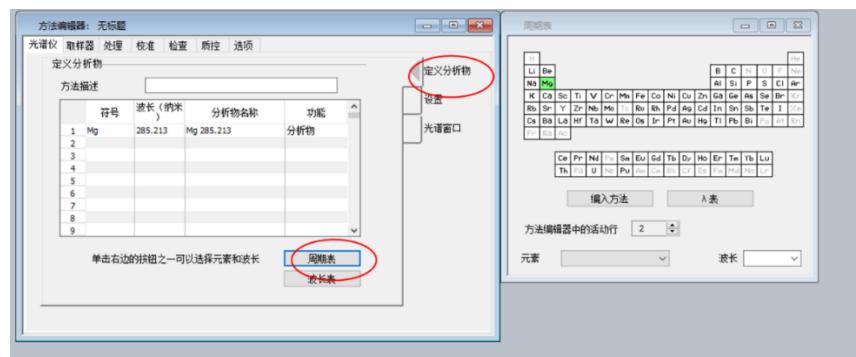


图1-6 新建方法界面3

(4) 设置，包括光谱设置，设定吹扫气流，示范扫描光谱图，分辨率等，通常简易方法采用默认设定。检测器的读数参数（通常设定为自动），读数延迟（通常设定为 40 秒），重复次数（通常设定为 3 次）。

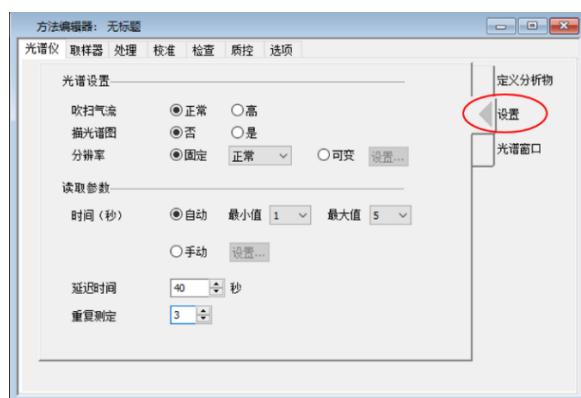


图1-7 光谱仪设置

(5) 定义标样，该功能是定义要做工作曲线的浓度梯度。含空白，标样，试剂空白等。校准单位和浓度，根据配置的浓度梯度键入浓度值。

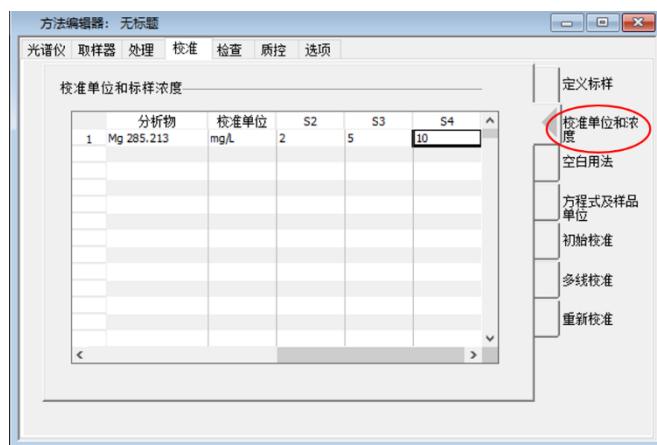


图1-8 校准设置界面

(6) 检查方法，完成方法编辑后，可以点击“分析”模块下的“方法”功能模块中“检查方法”。如果方法没有问题，软件会显示“方法可行”，否则会提示错误在哪里。

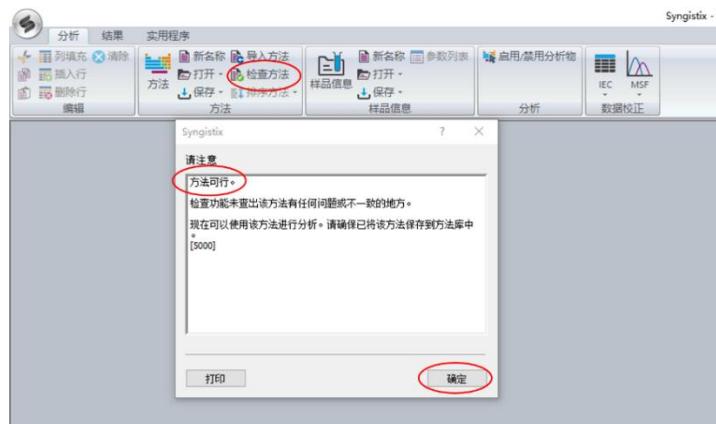


图1-9方法检查界面

(7) 保存方法，点击“分析”模块下的“方法”功能模块中“保存”。并键入方法名，点击“确定”。

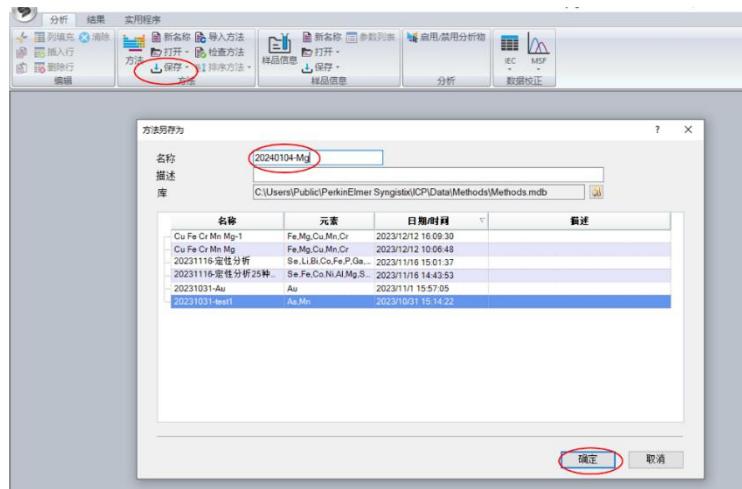


图1-10 方法保存界面

3. 分析样品

(1) 点击“分析”模块下的“分析”

(2) 点击“手动”分析样品。勾选保存数据到数据集，并键入结果名称（一般按照日期命名）。如下图：

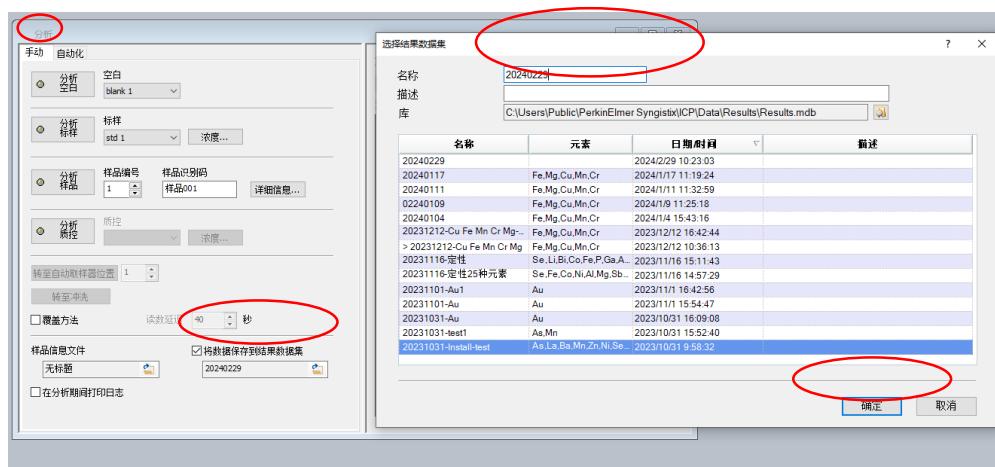


图1-10 手动分析界面

依次按照分析标准空白→分析标准序列→分析样品的流程，逐次分析。

(3) 查看结果，点击“结果”模块下的“校准”可以查看校准曲线，“结果”查看测试结果。

4. 关机

(1) 测试完成后，用2%硝酸清洗2分钟，用去离子水/纯水清洗1分钟。

(2) 熄灭等离子炬，在等离子体控制窗口点击“等离子体开/关”控制按钮，

熄灭等离子体。

- (3) 松开蠕动泵管。
- (4) 关闭空压机（前后2个开关），按放气阀，直到听不到放气声音。
- (5) 关闭冷却水机。
- (6) 退出 Syngistix软件。
- (7) 关上氩气开关。
- (8) 登记仪器运行记录本。

1.2 电感耦合等离子体质谱法

电感耦合等离子体质谱法 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) 是上世纪八十年代发展起来的一种元素质谱分析方法，在地质、环境、半导体、生物、医学、冶金、石油、核材料分析等领域得到广泛应用。其基本原理是待测元素（除第一电离能比氩 Ar 高的氟 F、氦 He 和氖 Ne 外）在高温 (6000-8000K) 的 Ar 等离子体中被离子化，经过接口区域进入质量分析器，最终被检测器检测到，离子的质核比 (m/z) 用于元素的定性，信号强度用于定量分析。其优点在于快速、高灵敏度、极宽的动态线性范围、操作简便、能够进行多元素和多同位素同时分析，可以分析几乎地球上所有元素 (Li-U)；但是对于一些低原子量的元素面临基质效应高、同位素和多原子离子干扰大的问题。本实验以 PerkinElmer NexION 1000G ICP-MS 仪器（图 2-1）为例进行相关介绍。

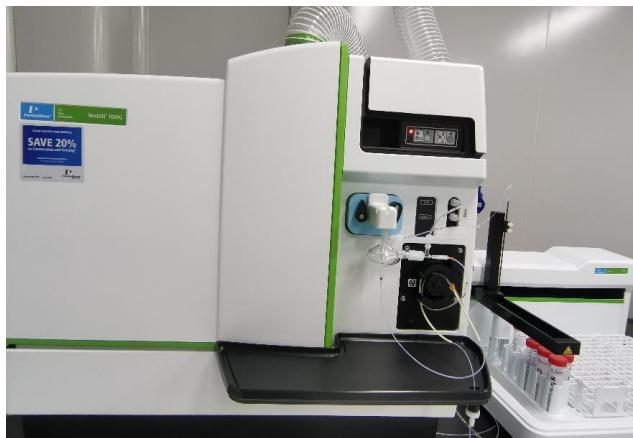


图 2-1 PerkinElmer NexION 1000G ICP-MS

1.2.1 ICP-MS 仪器及原理

ICP-MS 仪器基本结构如图 2-2 所示，主要包括进样系统、等离子体系统、质谱仪系统（接口部分和质量分析器）、电路系统、检测器、软件系统和维持这些系统正常功能的配套组件。

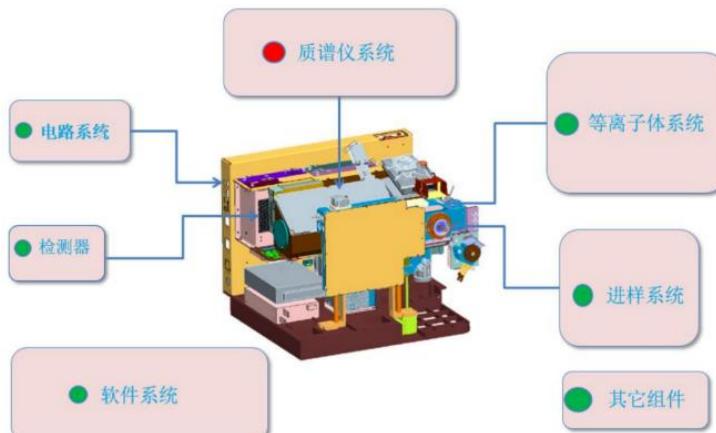


图 2-2 ICP-MS 的基本构造

1. 等离子体系统

等离子体系统是产生电感耦合等离子体 (ICP) 的场所，同时也是 ICP-MS 的离子源。其主要包括射频发生器、射频线圈以及炬管。

(1) ICP 炬管

当前的传统 ICP 炬管由三个同心石英管组成（图 2-3）。两个切向气流入口分别连通炬管的外层和中间层通道，而中心气流入口位于炬管底座。外管中的氩气（冷却气）流量（7-18 L/min）在维持等离子体并冷却炬管，以防止炬管熔化。通常，外管直径范围为 9 至 27 mm。中间层氩气（辅助气）流量（0-2 L/min）将等离子体维持在炬管的中心管上方。外管和中间管之间的间距最小，以确保它们之间的气流以高速出现，并保持螺旋切向流动模式。内部氩气（雾化气）流量（0.5-1.5 L/min）将样品气溶胶输送到等离子体的中央通道。由于内部通道（即中心管）的直径很小，高速样品气溶胶可以穿过等离子体的底部。在存在有机溶剂的情况下，中间氩气流也可用于稀释内部气流，以尽量减少碳沉积。



图 2-3 PerkinElmer NexION1000G ICP-MS 炬管

(2) ICP 的产生

炬管顶部由一个射频负载线圈包围（图 2-4），该线圈与射频发生器相连。



图 2-4 射频负载线圈

射频发生器用于提供交流电，该交流电以与发生器频率（34 MHz）相对应的频率振荡。高频电流振荡在炬管顶部产生电磁场。将射频功率（500-1600 W）施加到负载线圈上，氩气流经炬管，之后使用高压电火花使负载线圈区域内的一些氩原子电离。由此产生的电子在磁场的作用下加速，并在碰撞时以链式反应电离更多的 Ar，最终形成高温等离子体。等离子体通过电感耦合过程在负载线圈区域（即炬管口）内维持（图 2-5）。

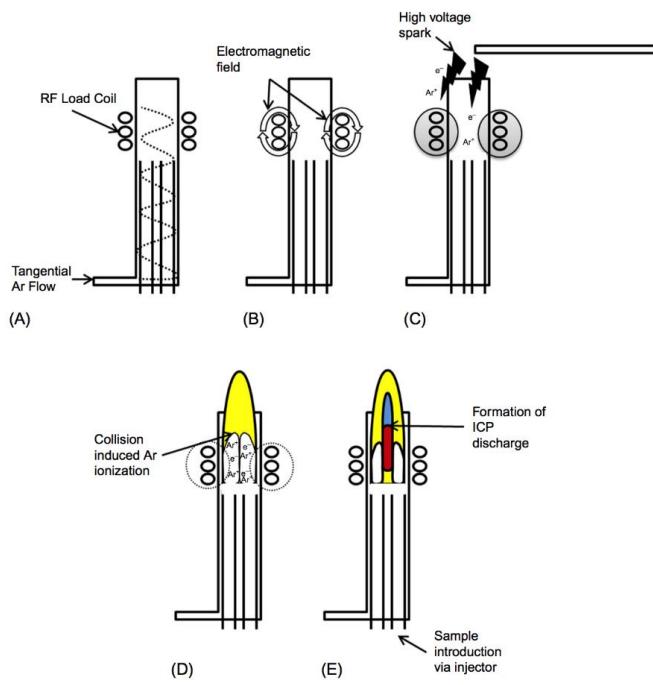


图 2-5 ICP 的产生过程

(3) 样品的离子化

ICP 中存在几个区域(图 2-6)。等离子体的甜甜圈形基底称为感应区(Induction Region)，温度约为 10000 K。感应区是能量通过电感耦合过程从负载线圈传输到等离子体的地方。当样品气溶胶通过中心气流(即雾化气或载气)引入 ICP 焰管中心通道时，将在预热区(Preheating Zone)发生去溶剂化、蒸发和原子化过程。去溶剂作用是去除样品气溶胶液滴中的溶剂，从而形成固体微粒。固体微粒蒸发成气相分子，然后分别在蒸发和原子化步骤中裂解成原子。产生的样品原子的电离发生在正常分析区(Normal Analysis Zone, NAZ)，其温度为 6000 - 8000 K。产生的离子束通过 ICP-MS 中的接口区域传输至质量分析器。ICP 的顶部称为尾羽流(Tail Plume)。

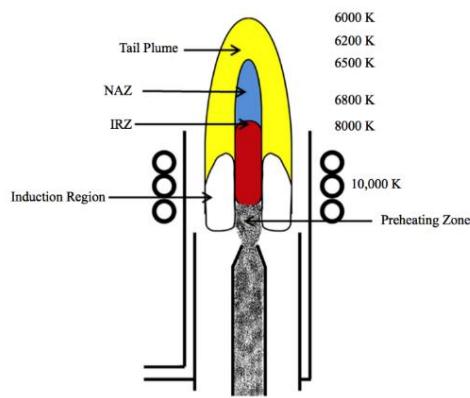


图 2-6 ICP 的不同区域和温度

电离的过程被认为涉及样品原子与高能电子的碰撞和/或来自 Ar^+ 的电荷转移。失去一个电子形成分析物离子所需的能量称为该分析物的第一电离能。假设 ICP 处于局部热力学平衡 (LTE) 条件下, Saha 方程可用于间接估算分析物的离子化效率:

$$\frac{n_i n_e}{n_a} = \frac{2Z_i}{Z_a} \left(2\pi m k \frac{T}{h^2} \right)^{3/2} e^{\left(\frac{-E_i}{kT} \right)}$$

其中 n_i 、 n_a 和 n_e 分别表示离子、原子和电子的数密度, Z_i 和 Z_a 分别表示离子和原子的配分函数, T 表示等离子体温度, k 表示玻尔兹曼常数, h 表示普朗克常数, m 表示电子质量, E_i 表示第一电离能。然后, 可以通过 n_i 与 $(n_i + n_a)$ 之和确定离子化效率。根据 Saha 方程, 离子化效率取决于分析物的电子数密度、等离子体温度和第一电离能。对于给定的电子数密度 (即 Ar 等离子体: $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) , 可将分析物的离子化效率确定为第一电离能和等离子体温度的函数, 第一电离能越低, ICP 温度越高则电离效率越高。

2. 进样系统

进样系统主要由蠕动泵、雾化器和雾化室组成。

(1) 蠕动泵

蠕动泵的工作的原理是由蠕动泵驱动器提供动力, 驱动泵头运转。依靠数个滚轮沿着一个弹性软管交替挤压、释放产生的泵送效能来工作的。泵管内受到挤压的流体产生流量输出、压力消失后管子依靠自身弹性恢复原状时, 容积增大, 产生真空, 吸入流体, 从而将样品输送至雾化器。



图 2-7 蠕动泵

(2) 雾化器

雾化器的作用是将均匀的液体样品溶液转化为气溶胶, 以便有效地传输到 ICP 中, 在 ICP 中快速地去溶剂化、蒸发、解离、然后电离。由于液滴中溶剂的蒸发速率是表面积与体积比的函数, 因此液滴越小, 其去溶剂化越快、越彻底。



图 2-8 气动式同心雾化器

研究表明，气溶胶中液滴大于 $8 \mu\text{m}$ 时将难以在 ICP 中去溶剂化，并且会降低 ICP 的温度，甚至导致 ICP 的熄灭。只有尺寸小于 $3 \mu\text{m}$ 的液滴才能完全电离。虽然雾室能够起到将大液滴筛除的作用，但是如果雾化器产生的所有的液滴都大于 $8 \mu\text{m}$ ，那么将没有样品能够被离子化，因此控制雾化器产生的液滴大小非常重要。

液滴直径由以下经验公式得出：

$$\frac{D_{32}}{d_c} = C_1 \left[\frac{\Delta P_{g*}}{(1 + \mu)^2} \right]^m (1 + C_2 On^j)$$

其中： $\frac{D_{32}}{d_c}$ 为索特直径，代表液滴尺寸； On 为奥涅佐格常数，代表液体粘度的影响； ΔP_{g*} 为气体-液体的压力差； $\mu = m_l/m_g$ 为液体和气体的质量流量比； C_1 , C_2 , m 和 j 由雾化器本身结构决定。

因此，当液体样品种类和流速，以及雾化器结构确定时，只需调节雾化气体的流速便能对雾化效果进行优化。

目前，人们认为液体和气流在两个区域相互作用（图 2-9）。在初级区域（Primary region），当与气流开始进行相互作用时，液体流表面会形成波。随着波长变短，波的振动变得剧烈，从而导致破裂。然后，二级区域（Secondary region）出现，在该区域中新形成的液滴分裂成更小的液滴。

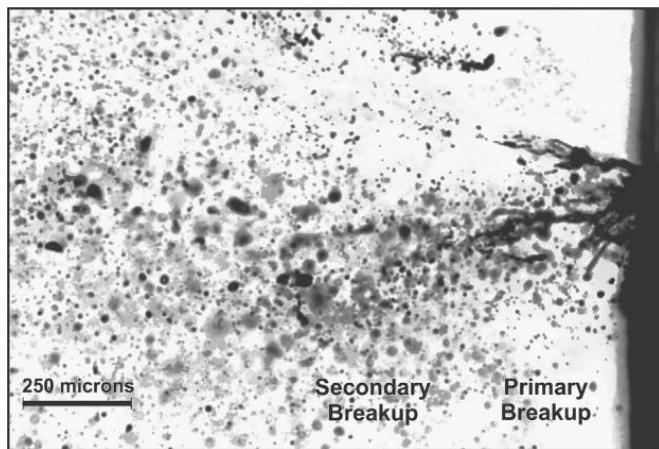


图2-9 液滴形成过程

进行常规模式测试时，PerkinElmer NexION 1000G 主要配备的是最佳样品流速为 $350 \mu\text{L}/\text{min}$ 的 TR-30-AA 气动雾化器，进行单颗粒和单细胞模式测试时需要配备低流速（ $20\text{-}100 \mu\text{L}/\text{min}$ ）的高效雾化器（High Efficient Nebulizer, HEN）。

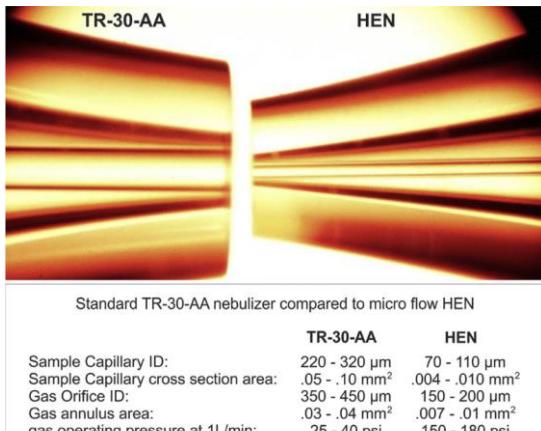


图 2-10 TR-30-AA 和 HEN 参数对比

(3) 雾化室

前面提到大粒径的液滴在 ICP 中离子化效率很低，并且有降低 ICP 温度甚至导致 ICP 熄灭的风险，因此需要尽量保证进入 ICP 的液滴具有较小的尺寸。雾化室的主要作用正是进行液滴尺寸的筛选，大尺寸的液滴会在雾室中聚集并且随着废液被排出。除了筛除尺寸较大的液滴，雾化室还具有稳定蠕动泵进样时带来的脉冲波动的问题。通常，更大的雾化室体积意味着更小的波动和更平稳的传输；但是更小的雾化室体积会带来更高的传输效率，意味着更高的灵敏度，因此需要在其中寻找到一个平衡点。PerkinElmer NexION 1000 GICP-MS 在进行常规模式和单颗粒模式测试时配备的是体积约 15 mL 的旋流雾室（图 2-11）。在进行一些特殊需求的分析时，可能需要使用特殊的雾化器或雾化室。



图 2-11 旋流雾室

3. 质谱仪系统

质谱仪系统包括接口部分和质量分析器。

(1) 接口部分

ICP 灶管通常与接口部分对齐，接口部分用于通过压差泵系统从大气压等离子体中提取离子，压差泵系统可排除大部分 Ar。压差泵与 ICP 的界面通常由两个镍 (Ni) 或铂 (Pt) 锥组成，位于水冷的铜或铝箱体内，该箱体内压力使用机械泵维持在~2 Torr。第一个锥 (取样锥) 的锥口直径为 0.8 - 1.2 mm，而第二个锥 (截取

锥) 的孔口直径为 0.4 - 0.8 mm。在 NexION 1000G 仪器中还有第三个锥(超截取锥)，进一步减少提取离子束的发散。离子通过提取锥，并通过四级杆离子偏转器(QID)引导至质量分析仪和检测器。为了获得最大灵敏度，ICP 的定位应确保采样锥孔位于 IRZ 尖端下游几毫米处(即靠近 NAZ 起始点)。

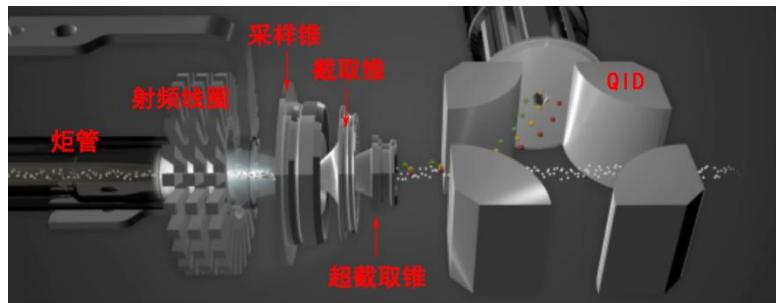


图 2-12 NexION1000G 接口部分

(2) 质量分析器

质量分析器的作用是根据质量-电荷比(m/z)的不同对 ICP 中产生的离子进行分辨。它通常使用涡轮分子泵保持在真空状态($<10^{-6}$ Torr)。有几种不同类型的质 量分析器，它们都会在整个质量范围内表现出质量偏差。该质量偏差可通过外标或内标的方法进行校正。ICP-MS 仪器中常使用的三大类质量分析器是四极杆、扇形场和飞行时间质量分析器。NexION 1000G 仪器中使用的是四级杆质量分析器。

质量分析器一个重要特征是其分辨能力(R_{MS})：

$$R_{MS} = m / \Delta m$$

式中， m 是目标峰的标准质量， Δm 是两个等强度的可分辨峰之间的质量差。典型的四极杆的分辨能力为 300 - 400。相应的分辨率，即峰高 10% 时的峰宽，通常为 0.7 - 1.0 amu。双聚焦扇形场质量分析器具有最高的分辨率，高达 10000 左右。目前商用的 ToF 仪器具有 2000 - 3000 的中等分辨率。

当分析物与干扰离子具有相同的 m/z 时，可以使用四极杆或其他质量分析仪上游的碰撞/反应池(CRC)来减轻干扰。碰撞气体会使干扰的多原子离子碎裂，而反应气体会则对干扰(或分析物)离子进行化学修饰。这两种方法都用于改变干扰离子(或分析物离子)的 m/z ，以便在没有干扰的情况下以对待分析物进行测定。也可通过向中空的截取锥中引入碰撞气体达到类似效果。虽然使用 CRC 通常会导致灵敏度损失，但信噪比有所提高。氦(He)、氢(Ne)、氧(O₂)、甲烷(CH₄)和氨(NH₃)通常用作碰撞/反应气体。根据分析物的不同，也可使用其他气体。串联 MS-MS(CRC 位于两个四极杆之间)也有助于减轻干扰，同时也可大幅提高选择性、准确性和线性范围。

4. 检测器

检测器位于质量分析仪之后，使用静电偏转器将分离的离子推入离散的双节点电子倍增器(DDEM)，该倍增器通常垂直于离子束轴，因此可以最小化来自中性粒子和光子的背景。一系列的倍增节点(10 - 24 个)被用于放大一个入射离子

击中主倍增节点的信号，并在其上施加越来越负的电位梯度。如果入射离子的质量和能量能够克服倍增管的电镀功函数，则初级倍增管将发射次级电子，这些次级电子被推进到该系列的下一个倍增管，从而通过该系列倍增管产生更多次级电子，依此类推，DDEM 的信号增益为 $10^4 - 10^8$ 。

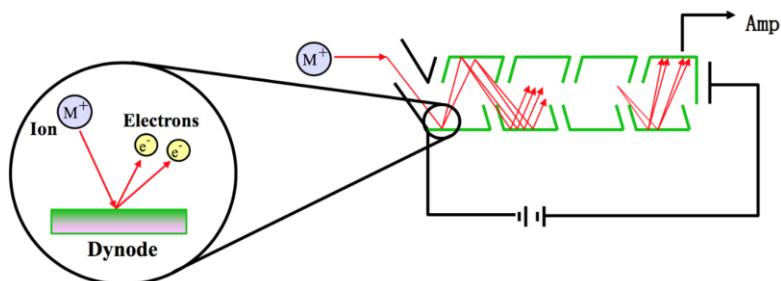


图 2-13 电子倍增器工作原理

5. ICP-MS 分析方法评价

对于 ICP-MS 的分析方法，通常可以用以下指标进行评价：

(1) 检测的元素数量

ICP-MS 可检测的元素数量取决于仪器的质量检测范围（通常为 1-320 amu）和选择性。

(2) 选择性（克服干扰的能力）

ICPMS 中的选择性可通过质量分析器的分辨率、丰度灵敏度（低质量和高质量侧）和扫描速度 (amu/s) 以及检测器的线性动态范围进行测量。

(3) 准确性（重复性）

精密度通常是通过数次 (>10) 测量分析物信号（显著高于检测限）的相对标准偏差百分比 (%RSD) 来确定的。

(4) 长期稳定性

长期稳定性可以定义为选定的 m/z 的预热时间和仪器漂移。预热时间是指仪器从等离子体点火到收集稳定的分析物发射信号所用的时间 (%RSD<5)。仪器漂移通过长时间运行期间分析物信号的%RSD 进行测量。

(5) 稳健性（克服基质效应的能力）

在 ICP-MS 中，通常将 Be^+/Li^+ 的比率作为稳健性指标，其中应从 Be 和 Li 的等摩尔溶液中获得 $0.25 - 0.30$ 的比率。另外，氧化物 (MO^+/M^+) 和双电荷 (M^{2+}/M^+) 分数应约为 1.5%。消除基体效应和完全电离具有高电离电位的元素（如 As 或 Zn ）的能力也被用来表征等离子体的稳定性。

(6) 检出限

检出限 (LOD) 被定义为能够可靠地检测到的最低分析物浓度。LOD 通常定义为空白信号标准偏差除以标准曲线斜率（即灵敏度）的三倍。

6. ICP-MS 中的干扰

ICP-MS 中的干扰是由于两个离子具有相同的 m/z ，这可能是一个重大问题，因为每个分析物只有少数甚至没有可替代的同位素。等质荷比和多原子干扰可能来自单原子和多原子等离子体 (Ar^+ , Ar_2^+)、大气 (CO^+ , CO_2^+ , N_2^+ , N^+)、制备样品时使用的酸 (SH^+ , SO^+ , NOH^+)、基质元素、其他分析物以及这些物质的任意数量的组合 (如 ArH^+ , ArOH^+ , ArCl^+ , ArS^+ , ArNa^+)。虽然没有具有足够分辨率的商用 ICP-MS 仪器来解决所有这些干扰，但可以使用替代策略，其适用性取决于分析物、干扰物各自的性质。例如，将一定比例的 N_2 与外部氩等离子体气流混合，在降低氧化物水平方面更有效。虽然通常会同时牺牲灵敏度，但它也具有提高等离子体稳健性的优势。使用前面介绍的 CRC 技术可以有效消除干扰。

7. ICP-MS 校正方法

(1) 标准工作曲线法

标准工作曲线法是最简单的校准策略。该方法使用一组标准溶液进行外部校准，这些标准溶液包含在样品中预期浓度范围内的相关分析物。分析物减去空白的信号与标准浓度的线性回归分析产生一个最佳拟合的线性方程式，可以将分析物的强度转化为其在样品中的浓度。

(2) 标准加入法

当样本基质未知或太复杂而无法使用外标法时，可以使用标准加入法。该方法是将已知的、浓度逐渐增加的分析物添加到样品中，外推出最佳拟合曲线，然后得出待测样品中的分析物含量。由于未知分析物浓度是通过外推确定的，因此必须加入至少六种不同浓度的标准物来实现良好的准确度。因此，多元素的标准加入法非常繁琐，通常不适于常规分析。

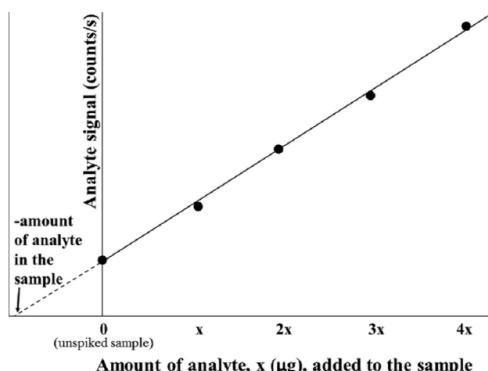


图 2-14 标准加入法示意图

(3) 同位素稀释法

同位素稀释法，可以分为常规测试时使用的同位素稀释和与 HPLC 联用时使用的同位素稀释。

常规测试时，将所需分析物的富集同位素添加到样品中，以使产生的同位素比率大致为 1（图 2-15）。平衡后，测量所得同位素的比率 (I_R)，校正质量偏差，并使用以下方程确定样品中的浓度：

$$C = m_s K \frac{(A_s - B_s I_R)}{V(B I_R - A)}$$

其中 m_s 为富集同位素的质量， K 为待测元素与富集同位素之间的原子量比， V 为样品体积， A 和 B 分别为样品中参考同位素和加入示踪同位素的自然丰度， A_s 是富集同位素中参考同位素的丰度， B_s 是富集同位素中加入示踪同位素的丰度。由于富集同位素与待分析物的元素相同，因此它可以作为理想的内标物。

进行与 HPLC 的联用时，根据加入同位素的时间的不同，分为柱前同位素稀释（pre-column）和柱后同位素稀释（post-column）；基于不同的定量原理，又分为特定形态同位素稀释（species specific ID, SSID）和非特定形态同位素稀释（species unspecific ID, SUID）。这里主要介绍常用的柱后同位素稀释 SUID 的方法。

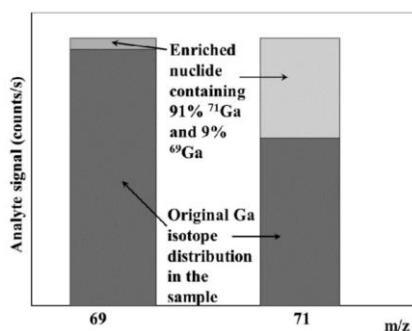


图 2-15 同位素稀释法示意

柱后同位素稀释 SUID 定量的计算公式为：

$$MF_{sample}(t) = MF_{spike} \frac{M_{sample}}{M_{spike}} \frac{(h_{spike}^a - h_{spike}^b R_{sample}(t))}{(h_{sample}^b R_{sample}(t) - h_{sample}^a)}$$

其中， MF_{sample} 和 MF_{spike} 分别表示样品和柱后同位素稀释剂中待测元素的质量流； M_{sample} 和 M_{spike} 表示待测元素在样品和富集同位素中的原子量； $h_{spike}^{isotope}$ 和 $h_{sample}^{isotope}$ 分别表示不同的同位素在富集同位素和样品中的丰度； $R_{sample}(t)$ 是 ICP-MS 测到的同位素 a 和 b 的比值。

1.2.3 PerkinElmer NexION 1000G ICP-MS 简易操作

1.开机

- (1) 确认仪器供电正常，确认有足够的氩气（储量 ≥ 1 瓶）。
- (2) 确认仪器自带减压阀（仪器后方）的压力为（85~100 psi）。
- (3) 打开排风系统。
- (4) 打开机械泵电源开关。

- (5) 依次打开仪器左面板的仪器开关和射频发生器开关。
- (6) 打开仪器操作软件，等待软件与仪器通讯初始化。
- (7) 打开仪器控制界面，抽真空，等待真空 Ready。
- (8) 打开循环冷却水机。
- (9) 确认进样系统安装正确，蠕动泵管缠绕方向正确。
- (10) 点击等离子体开关，点燃等离子体。



图 2-16 仪器控制界面

- (11) 当仪器应用方法需使用反应气或碰撞气时，请打开需要使用的气源。

2. 仪器优化（每次重新开机必做）

(1) 优化项目介绍

每日性能检测，主要是检测仪器的 Be, In, U 的灵敏度是否达标。 $(CeO/Ce \leq 2.5\%, Ce^{++}/Ce \leq 3\%, 220 \text{ bkgd} < 1 \text{ cps})$ 如果性能不能达到标准，就需要优化下面的三个参数：

炬管定位，为炬管位置校准，是用调节炬管相对于采样锥的位置，从而使 In 的灵敏度最高。

(STD/KED) 雾化器流量，为用调节雾化气流速从而使仪器 In 灵敏度最高，并且满足 $CeO/Ce < 2.5\%$ 。

四极杆离子偏转器，为调节离子偏转四级杆的电压，选择对各质量数最佳的偏转电压，并计算出 Mass/voltage 的 4 次曲线。从而在做样过程中采用插入法得到对各质量数最佳的偏转电压。

(2) 点击“智能调谐”，点击软件左上角的“打开文件”按钮。选择打开“SmartTune Daily-手动.swz”文件。出现如下页面。勾选“使用手动取样”。

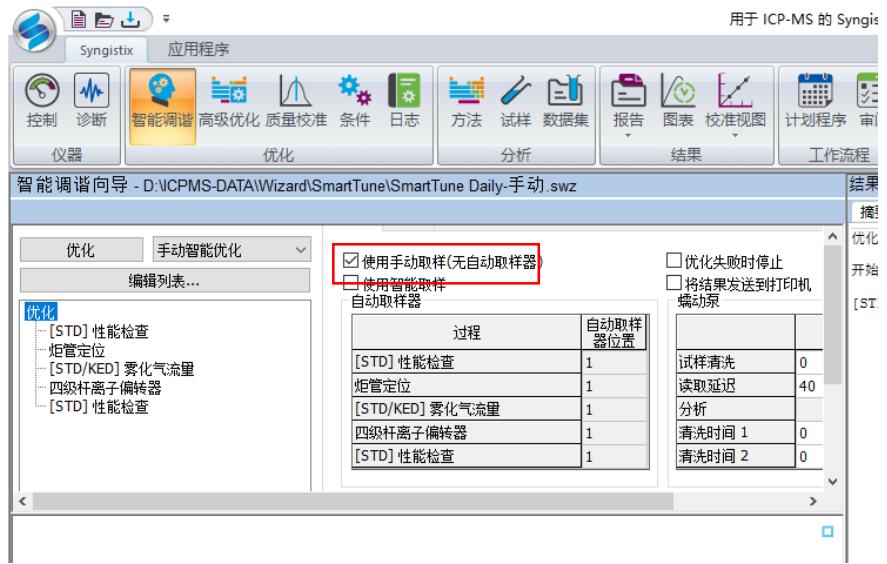


图 2-17 优化界面

(3) 将进样管置于调谐液中, 点击左上角“优化”依次对各个项目进行优化, 在每个项目优化完毕后, 点击“确定”直至所有项目优化完毕。优化完毕, 可以进行测样分析。

3. 分析方法的设置 (标准工作曲线法)

(1) 激活主界面的“方法”页面, 点击左上角软件图标, 选择“新建”, 在弹出的对话框中选择“定量分析”。

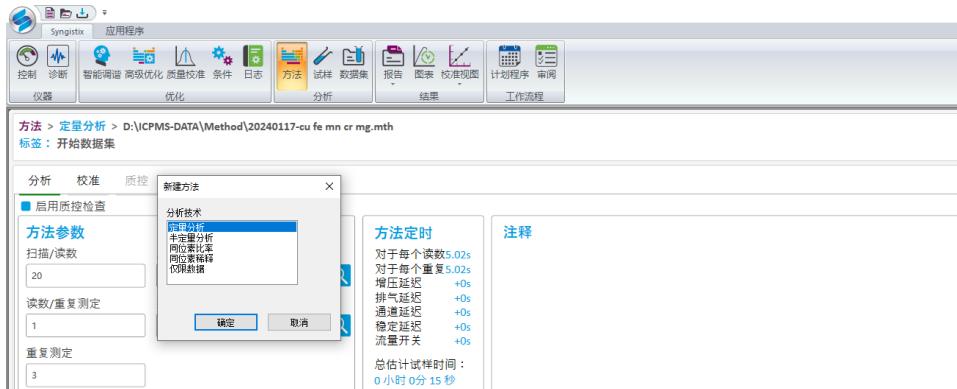


图 2-18 方法设置界面 1

(2) 分析页面设定: 被测元素可以通过手动键入, 也可以通过右侧的元素周期表选择对应的元素及其质量数。扫描/读数 20, 读数/重复测定 1, 重复测定 3 , 每 AMU 停留时间 (Dwell time) 全部 50 ms。配置文件中根据使用方法的不同, 右键选择不同的模式 (STD 或 KED), 并在相对应的的流量栏填写对应的反应碰撞气流速。

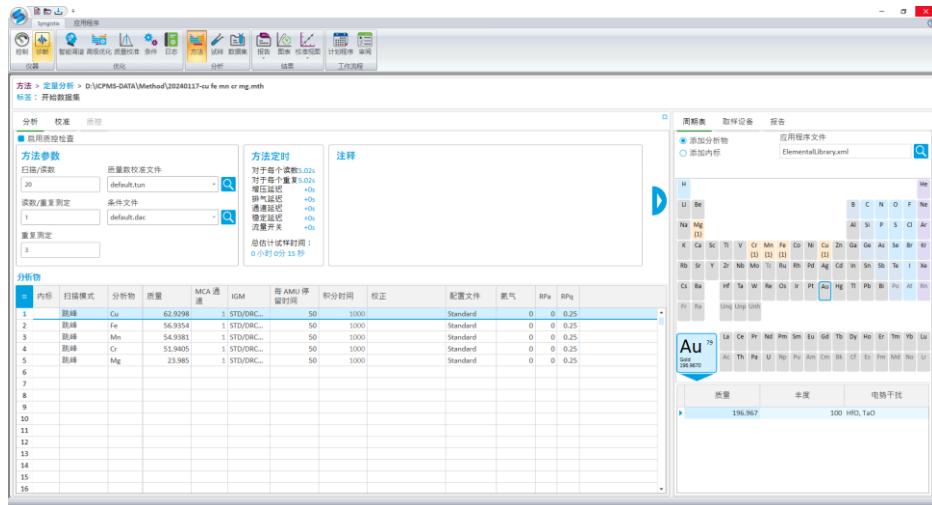


图 2-19 方法设置界面 2

(3) 校准页面设定：需要设定样品单位，标样单位和配置的浓度梯度。



图 2-20 校准设定界面

(4) 取样设备设定：通常手动进样，试样清洗设定为0，读数延迟设定为40，清洗设定为0。



图 2-21 取样设备设定界面

(5) 报告页面设定：根据需要进行相应设置。

(6) 保存方法，点击“保存”按钮 ，并键入方法名称，将方法保存于选定的文件夹中。

4. 样品测试（标准工作曲线法）



(1) 分析样品前，激活主界面的“审阅”，将所有需要调用的界面调用到当前。可以按下图设定三项。方法：要运行的方法，数据集：运行样品的存储路径（建议以日期新建存储路径），报告模板：选择合适的报告模板(定量分析选择：“Quant Summary.rop”), 点击“确定”。

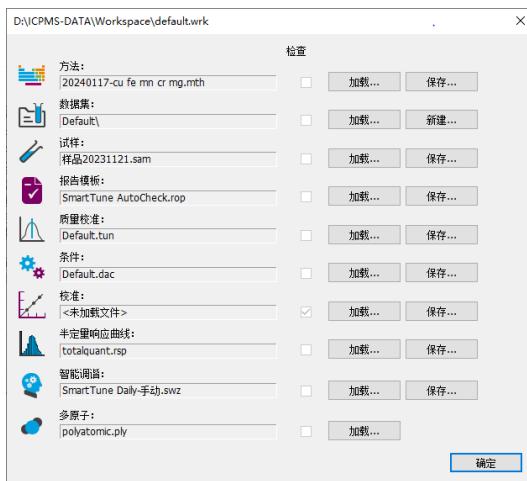


图 2-22 审阅界面

(2) 点击“试样”，点击“手动”，依次按照分析空白溶液，分析标准溶液，分析样品的流程，逐一分析各样品。

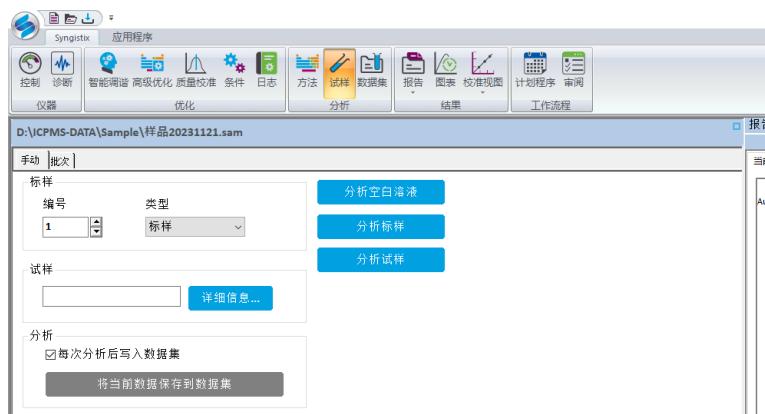


图 2-23 试样手动分析界面

(3) 空白测定：将进样管放入空白溶液中，点击“分析空白溶液”，等待测试完成。

(4) 标准曲线测定：根据设置的标准曲线，依次按照浓度由低到高测定所有标准样品。每测试完一个样品需要在左侧修改标样的标号。

(5) 标准曲线测定结束后，可以点击主界面的“校准视图”观察标准曲线的相关性。

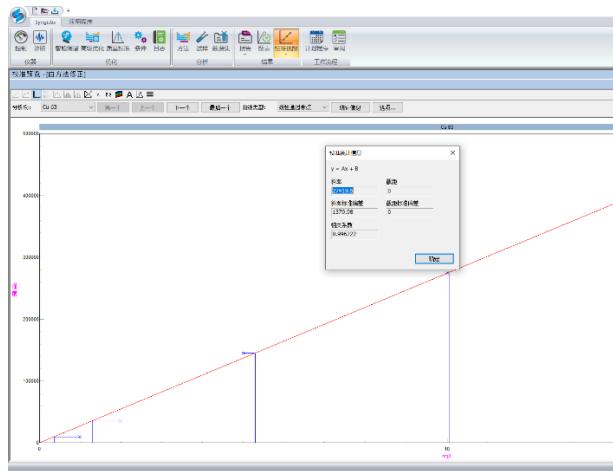


图 2-24 校准曲线结果界面

- (6) 如果标准曲线线性符合要求（通常大于 0.999）则可以开始测试样品。
- (7) 测试样品时，先将进样管放入 2% HNO₃ 中清洗，回到“试样”界面，在左侧编辑样品名后，点击“分析样品”进行样品测试。每个样品测试完后都应用 2% HNO₃ 清洗管路。
- (8) 结果查看：点击“结果”中的“报告”，样品测试的结果会显示在右侧“报告预览”处可以查看浓度结果。

5.关机

- (1) 测试完成后，用 2% 硝酸清洗 2 分钟，用去离子水/纯水清洗 1 分钟。
- (2) 激活主界面“控制”页面，点击“等离子体”按钮，熄灭等离子炬。
- (3) 松开蠕动泵管，关闭循环冷却水，关闭仪器排风系统。
- (4) 通常仪器维持当前的待机状态。
- (5) 退出 Syngistix 软件。
- (6) 登记仪器运行记录本。

1.3元素形态分析

1.3.1 概述

形态分析是分析化学的一个分支，国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）于2000年统一规定了形态分析中涉及的一些名词的定义。化学形式是指一种元素的特有形式，如同位素组成、电子或氧化状态、化合物或分子结构等；一个元素的形态即该元素在一个体系中特定化学形式的分布；形态分析是指识别和（或）定量测量样品中的一种或多种化学形式的分析工作。

不同形态的元素化合物，在生态环境中和生物体内的化学行为，表现出不同的化学、生物效应和毒性。

如砷的主要形态有亚砷酸盐、砷酸盐、一甲基砷（MMA）、二甲基砷（DMA），砷胆碱、砷甜菜碱和砷糖等，其中的无机砷的毒性比有机砷大，As(III)的毒性是As(V)的60倍，而有机砷中仅有MMA、DMA的毒性较小，砷甜菜碱（AsB），砷胆碱（AsC）和砷糖基本是无毒的。Cr(III)是维持生物体内葡萄糖平衡和蛋白质、脂肪代谢的必需微量元素之一，Cr(VI)却是已确认的致癌物之一，通常认为Cr(VI)的毒性比Cr(III)强100倍。Fe(II)能被生物体吸收利用，而其他形态的铁却不能，因此食品中总铁含量不代表可吸收利用的有效铁。锡和镉的有机形态的毒性远大于无机形态，如三丁基锡是极毒的，二甲基镉的毒性大于氯化镉。有机汞包括甲基汞、二甲基汞和乙基汞等毒性远超过无机汞；20世纪发生在日本的水俣病就是因有机汞污染所致。无机铝的毒性大于有机铝，游离的铝离子、水合羟基铝等是有毒形态，而铝与氟结合后形成的配合物以及有机态配合物基本上是无毒的。

因此测量体系中元素的总量已不能满足研究该元素在体系中的生理、毒理作用的需要，而需要对元素的形态有进一步的了解。

1.3.2 元素形态分析方法

元素形态直接分析方法有化学分析法和仪器分析法，最常用的仪器分析法，包括电化学法、色谱-原子光谱联用技术等。

化学法包括化学沉淀技术和逐级提取技术，主要基于元素的不同形态有着不同的化学特性，用适当的方法分离或提取元素的不同形态进行测定，可以获得试样中元素不同形态的含量。

元素形态的电化学分析法包括循环伏安法、离子选择电极法、极谱法等，电化学分析法是利用元素不同形态的电化学性质的差异进行分离或测定。

在元素形态分析中，价态分析相对来说比较容易，通常的单一光谱仪器都能满足测定需求。而多种不同形态化合物的分析则需要依靠仪器联用来完成。色谱-原子光谱联用技术综合了色谱的高分离效率与原子光谱检测的专属性和高灵敏度的优点，是分析元素形态最有效的方法之一。气相色谱（GC）、离子色谱（IC）、高效液相色谱（HPLC）、毛细管电泳（CE）与原子光谱联用分析元素形态，通过直接分离或衍生化反应将元素转化为适合于检测的形式。

1. 电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）

ICP-MS 具有极高的灵敏度、干扰少、可以多元素同时检测、动态范围宽等特点。但是，ICP-MS 仪器较昂贵，维护费用高，对操作人员技术要求较高，且存在同量异位素、多原子子离子以及多电荷离子的干扰问题。ICP-MS 对在色谱分离 中常常使用的高盐组分和高含量有机组分承受能力有限，一定程度上限制了 ICP-MS 与 HPLC 的联用。

2. 原子荧光光谱（AFS）

AFS 具有分析灵敏度高、线性范围宽等特点。采用蒸气发生—原子荧光(VG-AFS) 联用在某些元素上具有和 ICP-MS 相当的检出限和灵敏度。对于 ICP-MS 不耐受高盐组分和高含量有机组分的问题，由于蒸气发生技术(VG-AFS)实现了待测组分与基体的有效分离，可以更大程度的避免盐、有机组分的干扰。另一方面 AFS 成本低、易维护、干扰少，更易于推广。

1.3.3 北京吉天SA-20形态分析仪

1. 工作原理

首先，样品经预处理装置进行预处理之后（分离柱分离、在线紫外消解等），样品再与硼氢化钾反应，载气将气液分离后的氢化物带入原子化器，氩气和氢气在特制点火装置的氢气和氩气在特制点火装置的作用下形成氩氢火焰，使待测元素原子化。

待测元素的激发光源（一般为空心阴极灯或无极放电灯）发射的特征谱线通过聚焦，激发氩氢焰中待测元素原子，得到的荧光信号被日盲倍增管接收，然后经放大，解调，再由数据处理系统得到结果。

2. 仪器结构

SA-20 形态分析仪主要由三部分组成，即 SA-20 原子荧光检测器(AFS-8230)、SAP-20 形态分析预处理装置和数据处理工作站，如图 3-1。SAP-20 形态分析预处

理装置单元包括高压液相泵、柱后管路连接和气液分离装置等，原子荧光检测器单元对产生的气态氢化物进行检测。

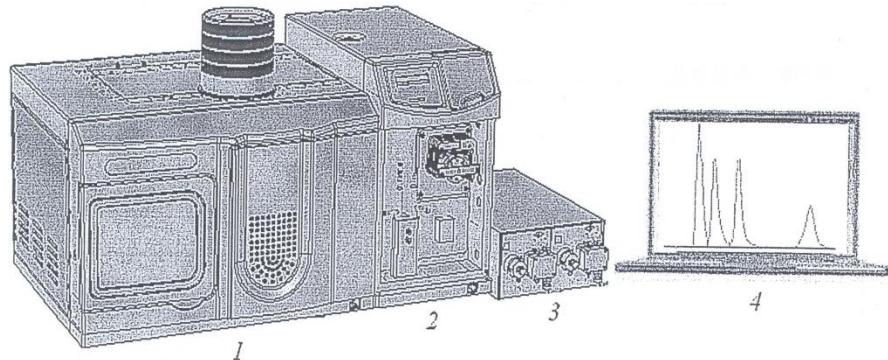


图 3-1 形态分析仪系统组成

1. 原子荧光检测器 2. 形态分析样品预处理装置 3. 梯度液相泵 4. 数据处理工作站

(1) SAP-20 形态分析预处理装置

SAP-20 装置如图 3-2 所示。紫外线对人体有损伤，在紫外灯工作时，确勿打开屏蔽罩，避免直接照射对皮肤及眼睛造成损伤。形态分析仪提供了两种可以在线切换的连接管路，即无紫外消解连接系统和在线紫外消解连接系统，如图 3-3 所示。当选择无紫外消解连接系统时，四通切换阀的 A 位和 B 位连通时，C 位和 D 位连通，此时样品经分离柱分离之后，先与盐酸混合，到达四通切换阀的 A 位和 B 位，再与硼氢化钾反应，在气液分离后用原子荧光检测。当选择紫外消解连接系统时，四通切换阀的 A 位和 C 位连通，D 位和 B 位连通，此时样品经分离柱分离之后，先与过硫酸钾(UV)混合，到达四通切换阀的 A 位和 C 位，再加入空气(UV)切割，经紫外消解之后与盐酸 (UV) 混合，到达四通切换阀的 D 位和 B 位，最后与硼氢化钾反应，经气液分离后与原子荧光检测器检测。

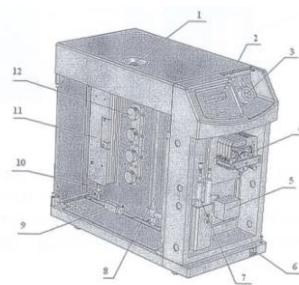


图 3-2 SAP-20 装置构成

1. 四通切换阀 2. 控制面板 3. 进样阀 4. 蠕动泵 5. 混合器 6. 电源开关 7. 气液分离器 8. 紫外灯 9. 保护柱 10. 色谱柱 11. 恒温箱 12. 三通

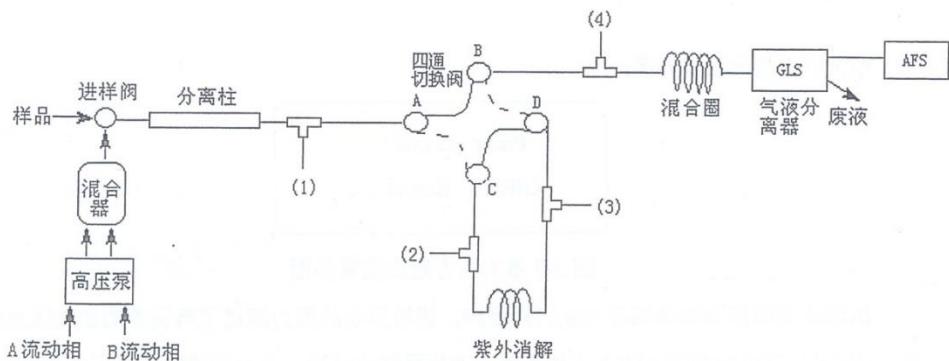


图 3-3 形态分析管路连接图

(2) 原子荧光检测器（见北京吉天 AFS-8230 型原子荧光光度计）

2. 仪器的使用方法

(1) 平衡色谱柱

a) 将滤头放入事先配置好的流动相之内，然后打开形态预处理主机的电源，将排空阀逆时针拧松半圈，长按 **HPLC** 按钮，屏幕会自动进入 purging（高速排废界面），出现排废 120 秒倒计时，时间到零后泵自动停住。

b) 屏幕自动跳入到液相操作界面，然后顺时针旋紧排空阀，压紧所用到的蠕动泵泵管压块，短按 **HPLC** 按钮，高压泵开始运行，观察柱压是否正常，色谱柱开始平衡，保证色谱柱最少平衡 30 分钟以上。

(2) 预热

a) 打开电脑，进入到系统桌面，然后在检测器端换上要检测的元素灯（严禁带电插拔元素灯），打开仪器电源并调光，然后将形态预处理装置的载气和样品气管路与原子荧光部分连接好。

b) 双击桌面上的软件图标，进入主界面。点击**数据采集**按钮，仪器进入测量界面，点击**联机通讯**，观察软件最下排是否显示联机正常。然后点击**元素识别**，点击**不用的灯道**，然后选择**手工设置**，将灯道屏蔽掉，点**确定**。点击**仪器参数设置**，将条件改至平时常用的仪器条件，然后点击**设定**。再点击**采集参数设置**，选择所要保存的路径以及名称排列，点击**设定**。点击**点火**图标，点亮电炉丝。点击**启动采集**，仪器开始测量，使之检测最少 30 分钟，对灯进行预热。（以基线平直为标准，且此过程不用开气）

(3) 检测

a) 在仪器预热平衡期间，配制检测所用到的载流、还原剂、氧化剂，标准溶液、样品。

b) 首先打开氩气瓶开关，使分压表分压在 0.3 Mpa，正确放置所用的试剂，保证所用的管路都接触到对应的试剂，将排废管放入废液桶，确保排废管高于废液液面。

c) 点击预处理装置屏幕下的 **p/s** 按钮，使蠕动泵运行，同时观察溶液是否正常进入泵管，气液分离器中溶液是否反应正常。

d) 点击软件上的**启动采集**按钮，软件开始进行采集基线，观察基线至平稳时开始注射标准溶液和样品溶液，保存采集所得谱图。

(4) 数据处理

a) 点击软件**数据处理**按钮，出现数据处理界面。

b) 首先点击**单谱图**打开，选中要分析的谱图，点击**打开**，然后点击**自动寻峰**按钮，并观察软件对谱图峰型的自动划分，根据所显示的谱图信息在选项中调整谱图分析的各种参数，然后重新自动寻峰。如果还不满意谱图分析状态数据，可以使用手动寻峰来自主分峰，处理谱图，处理之后点击**保存谱图**按钮，在文件名栏内输入所要保存的名称，点击**保存**。

c) 将曲线谱图全部处理好之后，点击**外标校准**按钮，来制作工作曲线。首先点击**多谱图**，选中所有标准曲线的谱图，然后点击**峰归并**，使同一保留时间的峰排列在一起，然后输入各个组分的名称，和每个组分的浓度梯度，右键点击“已经设置好的浓度”，选择“应用本组浓度”，然后点击**拟合**，在对话框空白处会出现曲线信息。观察各个组分的曲线是否能够达到分析要求，如不能可将不符合要求的谱图重新分析，然后重复以上操作，重新拟合曲线。然后点击**保存**按钮，出现保存对话框，输入要保存的名称，点击**保存**，在数据处理的主界面选择生成报告，打印曲线。

d) 点击**定量计算（外标法）**按钮，出现对应的对话框，然后点击**打开谱图**，选择要计算的谱图，然后点击**载入校准表**，选中之前保存的曲线，点击**打开**，然后点击**计算**，得到所测样品待测组分的浓度。如果所测组分的保留时间和曲线所对应的组分的保留时间不一致导致的无法计算浓度，可以通过对话框中间的保留时间控制选项来增减时间，使曲线组分的保留时间和样品组分的保留时间一致，从而计算样品的浓度。然后点击数据处理主界面的生成报告，查看并打印报告。

(5) 仪器清洗

a) 工作结束之后，要对色谱柱和管路进行清洗。首先关闭氩气开关，然后关闭检测器电源。

- b) 在测试结束后，用超声波脱气之后的超纯水清洗柱子 30 分钟以上，如果仪器长不用，还需再用甲醇溶液（1+9）清洗 30 分钟以上。
- c) 将蠕动泵上所有进溶液的管路放入到超纯水中，点击 **p/s** 按钮，冲洗管路，冲洗最少五分钟。短按 **p/s**，停住蠕动泵。
- d) 短按 **hplc**，停住液相泵，松开泵管压块，关闭 SAP-20 预处理装置、液相泵、电脑。

3. 注意事项

- (1) 流动相在使用之前一定先经过 0.45 μm （或更小孔径）水系膜过滤，过滤之后超声波超声 15 min 脱气。
- (2) 在更换流动相之前，一定要先关停液相泵，以防气泡进入液相泵和色谱柱。
- (3) 更换元素灯时，一定要在主机电源关闭情况下，不得带电插拔灯。
- (4) 紫外灯工作时，请勿打开屏蔽门，防止紫外线对人体皮肤和眼睛造成损伤。
- (5) 实验结束后，用超声波脱气之后的超纯水清洗柱子 30 min 以上，如果仪器长不用，还需再用甲醇溶液（1+9）清洗 30 min 以上。用纯水冲洗 SAP-20 预处理装置管路，关闭氩气，并打开压块，放松泵管。

实验1 电感耦合等离子体发射光谱法测定食品中多元素

1. 实验目的

- (1) 了解 ICP 光源的基本原理、特点及实验操作技术。
- (2) 初步掌握用 ICP 作光源进行光谱定量分析的方法。

2. 实验原理

ICP 光源是利用高频感应加热的原理使流经石英管的工作氩气电离而产生的等离子炬焰，作为一种新型光源其良好的性能已为世人所公认。由于它具有很好的稳定性和检出能力，所以已普遍用作直接强度法进行光谱分析的光源，尤其是液体试样的分析，已有很好的应用。

在一定的实验条件下，等离子炬焰的某一观测区内，谱线的强度的对数与载气带入等离子体炬焰中分析物的浓度的对数成正比的关系。因此，可以用标准工作曲线法进行定量分析。

3. 仪器与试剂

- (1) 仪器：PerkinElmer Avio 550 max ICP-OES
- (2) 试剂：各元素标准储备溶液：Al、As、Cd、Cu、Fe、Mn、Se 和 Pb 浓度为 $1000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 标准溶液。硝酸（优级纯）

4. 实验步骤

- (1) 试样消解
大米、海藻等样品经粉碎均匀过筛（100 目）后，称取 0.3~0.4 g 于 50 mL 离心管中，加硝酸 2 mL，于消解仪上 120°C 加热 1h。待冷却后，用超纯水定容至 50 mL。
- (2) 标准溶液的配制，吸取适量体积的各元素标准储备溶液，用 2% 硝酸稀释配制含 Al、As、Cd、Cu、Fe、Mn、Se 和 Pb 的浓度分别为 $10.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $50 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合标准溶液。
- (3) 参照 Avio 550 max ICP-OES 的仪器操作步骤，启动仪器，开始测定分析。
- (4) 从低浓度到高浓度的顺序测定标准系列溶液。
- (5) 测定试样消解液。
- (6) 实验结束后，按仪器的使用方法熄火后关机。

5. 结果处理

- (1) 计算试样中 Al、As、Cd、Cu、Fe、Mn、Se 和 Pb 的含量。

6. 注意事项

- (1) 必须严格按照仪器的操作程序进行操作，将分析方法设置好后方可点火分析样品，以节省氩气的用量。
- (2) 由于雾化器可能被水样中存在的悬浮物质所堵塞，因此实验中必须随时监视试液的提升量，若发现有变化，应及时报告指导教师查明原因进行处理或调整。
- (3) 雾化器的废液管应保持畅通，废液管出口应始终浸没在废液中保持水封。

7. 思考题

- (1) ICP 光源有哪些特点?为什么可用于直接强度法进行光谱定量分析?
- (2) ICP 光谱法谱线的强度与哪些因素有关?实验中应注意哪些事项?

实验2 电感耦合等离子体质谱法测定食品中的重金属

1. 实验目的

(1) 了解 ICP-MS 的基本原理、特点及实验操作技术。

(2) 初步掌握 ICP-MS 定量分析方法。

2. 实验原理

样品溶液经过雾化由载气送入 ICP 焰焰中，经过蒸发、解离、原子化、电离等过程，转化为带正电荷的离子，经过离子采集系统进入质谱仪，质谱仪根据质荷比进行分离。对于一定的质荷比，质谱的信号强度与进入质谱仪中的离子数成正比，即在一定的浓度范围内，样品中待测元素浓度与各元素产生的质谱信号强度成正比。通过测量质谱的信号强度来测定样品溶液中各元素的浓度。

3. 仪器与试剂

(1) 仪器：PerkinElmer NexION 1000G ICP-MS 质谱仪。

(2) 试剂：各元素标准储备溶液：As、Cd、Se 和 Pb 浓度为 $1000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 标准溶液。混合标准使用溶液：取适量的各元素标准储备液，用 2% 硝酸逐级稀释配制含 As、Cd、Se 和 Pb ($1.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 的混合标准使用液。质谱调谐液： $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Be、Ce、Fe、In、Li、Mg、Pb、U 混合溶液。

4. 实验步骤

(1) 试样消解

大米、海藻粉碎均匀后称取 0.3~0.4 g 于 50 mL 离心管中，加硝酸 2 mL，于消解仪上 120℃ 加热 1h。冷却，加入超纯水定容至 50 mL。

(2) 标准溶液的配制，吸取适量体积的混合标准使用溶液，用 2% 硝酸逐级稀释配制 As、Cd、Se 和 Pb 的浓度分别为 $0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $100.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 混合标准溶液。

(3) 参照 NexION 1000G ICP-MS 的仪器操作步骤，启动仪器，开始测定分析。

(4) 从低浓度到高浓度的顺序测定标准系列溶液。

(5) 测定样品消解液中 As、Cd、Se 和 Pb 的含量。

(6) 实验结束后，按仪器的使用方法熄火后关机。

5. 结果处理

(1) 计算各试样中 As、Cd 和 Pb 元素的含量。

6. 注意事项

(1) 必须严格按照仪器的操作程序进行操作，将分析方法设置好后方可点火分析样品，以节省氩气的用量。

(2) 由于雾化器可能被水样中存在的悬浮物质所堵塞，因此实验中必须随时监视试液的提升量，若发现有变化，应及时报告指导教师查明原因进行处理或调整。

(3) 雾化器的废液管应保持畅通，废液管出口应始终浸没在废液中保持水封。

7. 思考题

(1) ICP-MS 和 ICP-OES 有哪些相同和不同之处。

(2) ICP-MS 存在哪些干扰，怎么消除这些干扰？

实验3 液相色谱-原子荧光光谱联用检测海藻中砷形态

1. 实验目的

- (1) 了解 SA-20 形态分析仪的工作原理及其使用方法。
- (2) 了解液相色谱—原子荧光光谱联用检测砷形态的分析方法和样品前处理方法

2. 实验原理

含有四种形态砷 (As(III)、As(V)、一甲基砷 (MMA) 和二甲基砷 (DMA)) 的标准溶液和样品提取液以液相色谱进行分离，在酸性条件下再与硼氢化钾反应，生成气态砷化合物，以原子荧光光谱仪进行测定。按保留时间进行定性，外标法定量。

3. 仪器与试剂

仪器：SA-20 形态分析仪；高强度砷空心阴极灯；Hamilton PRP-X100 型阴离子交换柱色谱柱（ $250\text{mm} \times 4.1\text{mm}$, *i.d.*, $10\mu\text{m}$ ），阴离子交换色谱保护柱（ $20\text{mm} \times 4.1\text{mm}$, *i.d.*, $10\mu\text{m}$ ）；超声波清洗器；高速离心机；氩气钢瓶； 1mL 进样针。

试剂：所用试剂均为 AR 级或以上。

- (1) $1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 砷混合标准液：分别含有 $1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (以 As 计) 的 As(III)、As(V)、一甲基砷 (MMA) 和二甲基砷 (DMA) 的砷混合标准贮备液。
- (2) 流动相： 15 mmol L^{-1} 磷酸氢二铵，精确称取 1.98 g 磷酸氢二铵溶于 1000 mL 纯水中，用 10% 甲酸调节 pH 至 6.0 ，使用前经过过滤和超声除气处理。
- (3) 提取液： 0.15 mol L^{-1} 硝酸。
- (4) 还原剂： 2% (W/V) KBH_4 ：溶解 3.5 g KOH 于 1000 mL 纯水中，加入 20 g KBH_4 ，混匀。
- (5) 载流： 7% HCl。

4. 实验步骤

(1) 试样提取

称取样品 0.5 g (精确至 0.01 g) 于 15 mL 离心管中，加 10 mL 0.15 mol L^{-1} 硝酸溶液，漩涡振荡均匀后，于 60°C 超声萃取 1.5 小时， 8000 r min^{-1} 离心 10 min ，移取上清液；上清液过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜后测定。同时做试剂空白。

(2) 按照仪器的使用方法启动仪器，平衡色谱系统。设置各实验参数，点燃原子化器炉丝，预热 $20\text{-}30\text{ min}$ 。仪器实验参数：灯电流： 65 mA ；辅助电流： 30 mA ；负高压： -300 V ；原子化器高度： 8 mm ；载气流量： 300 mL min^{-1} ；屏蔽气流量：

800 mL min⁻¹; 流动相流速: 1 mL min⁻¹, 蠕动泵流速: 80 r min⁻¹。

(3) 标准曲线制作

于 10 mL 容量瓶中, 分别加入 1 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 砷混合标准溶液液 0.20 mL、0.50 mL、1.0 mL 和 2.0 mL, 加水稀释至刻度, 配制 20、50、100、200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 砷形态混合标准液。吸取标准系列溶液 100 μL 注入形态分析仪进行分析, 得到色谱图。

(4) 样品的测定: 吸取 100 μL 的样品溶液注入形态分析仪进行分析, 记录色谱图。

(5) 实验结束后, 工作结束之后, 要对色谱柱和管路进行清洗。按照仪器操作步骤关机。

5. 结果处理

- (1) 以峰面积对各组分含量绘制标准工作曲线。
- (2) 根据样品的保留时间和峰面积大小进行定性定量分析。

6. 注意事项

参照仪器使用的注意事项。

7. 思考题

- (1) 就4种砷形态的出峰顺序, 请说明原因。
- (2) 为什么相同量的各种砷形态的峰面积不同?