

# 目 录

<b>1 結論</b>	1
1.1 引言	1
1.1.1 ICP作发射光源	1
1.1.2 ICP光谱分析法的应用	3
1.1.3 ICP技术的简单性	3
1.1.4 ICP-AES的技术文献	4
1.2 ICP光谱分析的发展史	5
1.3 ICP定量分析的基础	7
1.3.1 样品引入(雾化)	9
1.3.2 样品激发系统	10
1.3.3 发射光谱的分析和定量	13
1.4 ICP-AES的可测元素范围	15
<b>2 ICP-AES的分析特性</b>	18
2.1 引言	18
2.2 分析特性	21
2.2.1 同时分析	21
2.2.2 顺序分析	24
2.2.3 ICP-AES的动态范围	26
2.2.4 干扰	28
2.2.5 检测限	34
2.2.6 精密度和准确度	35
2.2.7 溶液体积和样品质量	37
<b>3 ICP-AES的仪器设备</b>	39
3.1 引言	39
3.2 光谱仪	41

3.2.1 多元素同时测定系统	41
3.2.2 扫描单色仪系统	47
3.3 等离子炬管	51
3.3.1 格林菲尔德炬管	51
3.3.2 法塞尔炬管	53
3.3.3 炬管维护	56
3.3.4 小型等离子体的探索	57
3.4 雾化装置	58
3.4.1 引言	58
3.4.2 同心型气动雾化器	59
3.4.3 雾室	66
3.4.4 交叉流动雾化器	69
3.4.5 超声雾化器	71
3.4.6 其他类型雾化器	73
3.5 ICP系统的高频发生器	76
3.6 计算机和软件	78
3.6.1 ICP-AES的计算机系统	78
3.6.2 软件的要求	79
3.7 如何选择ICP系统	81
3.7.1 初步考虑	81
3.7.2 同时型与顺序扫描型ICP-AES系统的比较	82
3.7.3 在竞争的厂家之间选择仪器	83
4 硅酸盐岩石分析	87
4.1 硅酸盐的分解方法	87
4.1.1 引言	87
4.1.2 熔融分解法	87
4.1.3 氢氟酸溶解法	89
4.2 仪器校准	91
4.3 常量元素测定	93
4.4 微量元素测定	99
4.5 稀土元素测定	111

4.5.1	引言	111
4.5.2	样品分解方法	114
4.5.3	稀土元素的分离	115
4.5.4	稀土元素的谱线	118
4.5.5	结果评价	119
<b>5</b>	<b>应用地球化学中的ICP多元素分析</b>	<b>122</b>
5.1	应用地球化学的特点和发展	122
5.1.1	引言	122
5.2	应用地球化学分析的一般特性	124
5.2.1	应用地球化学的分析要求	124
5.2.2	实验室的质量控制	126
5.3	ICP仪器与应用地球化学的要求	132
5.3.1	引言	132
5.3.2	叠加干扰效应	133
5.3.3	倍加干扰效应	138
5.3.4	多元素分析中的其他仪器制约因素	142
5.4	应用地球化学分析中的样品分解方法	144
5.4.1	引言	144
5.4.2	大批分析的一般问题	148
5.4.3	用硝酸和高氯酸分解	153
5.4.4	用氢氟酸、硝酸和高氯酸分解	155
<b>6</b>	<b>气相样品注入法</b>	<b>160</b>
6.1	气相样品注入法的发展	160
6.2	氢化物注入法	163
6.2.1	设备	163
6.2.2	操作条件	166
6.2.3	氢化物发生——ICP系统的工作特性	167
6.2.4	干扰及其消除	170
6.2.5	不同化学形态砷的测定方法	173
6.3	氢化物注入法的应用	174
6.3.1	一般介绍	174
6.3.2	土壤和沉积物中痕量砷、锑和铋的测定	175

6.3.3 植物样品中痕量砷、锑和铋的测定	177
6.3.4 土壤和沉积物中痕量硒的测定	179
6.3.5 水中痕量砷、锑、铋、硒和碲的测定	181
6.3.6 岩石、土壤和沉积物中锡的测定	183
<b>7 固体样品的不连续进样法</b>	<b>186</b>
7.1 不连续进样法简介	186
7.2 电热蒸发导入样品	187
7.3 石墨棒直接进样	190
7.4 激光烧蚀不连续进样法	191
7.4.1 一般介绍	191
7.4.2 激光示踪装置	192
7.4.3 LMA10激光-ICP显微探针	195
7.5 液相包裹体的爆裂分析	204
7.5.1 液相包裹体及其分析	204
7.5.2 用于ICP爆裂研究的设备和方法	206
7.6 热释多元素分析的斜坡加热法	212
<b>8 水的ICP-AES分析</b>	<b>214</b>
8.1 引言	214
8.2 水分析的一般特性	216
8.2.1 采样	216
8.2.2 过滤	217
8.2.3 保存	217
8.2.4 稳定	217
8.2.5 玷污的避免	217
8.3 ICP-AES直接分析水	218
8.3.1 气动雾化器	218
8.3.2 其他类型的雾化器	222
8.3.3 气相注入	222
8.3.4 电热气化和其他不连续进样法	223
8.4 水分析的预富集方法	223
8.4.1 蒸发法	223
8.4.2 混合床离子交换法	224

8.4.3 选择性离子交换法	225
8.4.4 溶剂萃取法	225
8.4.5 聚合-溶剂萃取法	226
8.4.6 共沉淀法	229
<b>9 环境试样的ICP-AES分析</b>	<b>231</b>
9.1 引言	231
9.2 大气分析	232
9.2.1 挥发性污染物	232
9.2.2 微粒污染物	233
9.3 污水污泥分析	235
9.4 粉尘分析	237
9.4.1 生活粉尘	237
9.4.2 道路粉尘	238
9.4.3 工业粉尘	239
9.5 垃圾分析	240
9.6 动物和植物组织的分析	241
9.6.1 一般介绍	241
9.6.2 生物样品的分解	244
9.6.3 用高氯酸-硝酸混合酸破坏植物和动物 组织中的有机物	248
<b>10 ICP-AES的现在和未来</b>	<b>250</b>
10.1 目前状况	250
10.2 ICP-AES未来发展的估价	251
10.2.1 仪器的发展	252
10.2.2 试样制备方法的发展	258
10.3 ICP作其他分析技术的光源	261
10.3.1 ICP-原子荧光光谱法	261
10.3.2 ICP-质谱法	262
10.4 用于原子发射光谱分析的其他等离 子体	264
10.4.1 微波等离子体	265
10.4.2 直流等离子体	267

10.5 ICP-AES与其他分析方法的比较 .....	289
10.5.1 ICP-AES与原子吸收分光光度法 .....	269
10.5.2 ICP-AES与X射线荧光法 .....	271
10.5.3 ICP-AES与其他分析方法 .....	273
附录 1 安全 .....	275
附录 2 ICP系统制造厂 .....	279
参考文献 .....	283

# 1 緒論

## 1.1 引言

### 1.1.1 ICP作发射光源

20世纪60年代早期就有人提出了电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES)，现在大家已开始普遍接受这一技术了。从一开始它就显示出是一种本领非凡的分析方法，只要简略地叙述一下其主要特性就可清楚地证明这一点。电感耦合等离子体 (ICP) 是一种高效原子发射光源，从理论上讲，它可用于测定除氢以外的所有元素；该法表示被测元素浓度与仪器响应之间关系的校准曲线为直线，其线性范围一般宽达5个数量级；各元素的检测限（被测元素可产生检测信号的最低浓度）一般都很低，用普通的样品引入法，大多数元素的检测限在 $1\sim100\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的范围内；任何一个元素都有好多个灵敏度不同的波长可供使用，因此ICP光谱分析适合于从超微量到常量成分的所有浓度的测定；作为一种仪器分析法来说，ICP光谱法的精密度相当好，只要测定的方法适当，就能获得良好的准确度；ICP与合适的光谱仪联接，可以同时测定许多元素，仅消耗0.5mL试液，就能在短短的30 s 时间内完成一次多元素分析。

当然，上述所有的优良特性都有其局限性。尽管理论上是可行的，但并非所有元素都能方便地用ICP-AES加以测定。例如，测定不稳定元素时，需要用特殊设施来处理等离子体所排出的放射性烟雾；测定氟、氯、溴时，需要用特殊的光学系统来传输波长非常短的光；与其他方法相比或与元素的通常浓度相比，其中有几种元素（如氮和铷）的灵敏度相当差；ICP光谱分析要破坏试样，一般需将样品制成溶液，这样就限制了可以同时测定的元

素数目；虽然干扰效应一般比较小且易于克服，但有时也不得不加以考虑。尽管如此，当ICP-AES配备了专用计算机时（目前都如此），它就成了既简便而又具有多功能的测试手段。我们相信，ICP-AES将会成为元素分析的一支“主力军”，而在写本书的这一段时期内，它完全可以与原子吸收分光光度法相匹敌。

ICP-AES是一种普通的光谱技术，其优良的特性来源于所用的特殊激发光源——电感耦合等离子体。图1-1为其示意图。氩气连续通过绕有两匝或三匝感应螺管（或称“感应线圈”）的等离子炬管。然后通过螺管（其中有高频的交变电流）的感应加热，把能量转移给氩气，使氩气成了电离的等离子体气体，而这种导电的气体又起了变压器二级线圈的作用，将气体本身加热至10 000 K左右的高温。

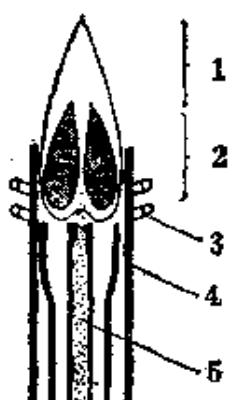


图 1-1 电感耦合等离子体  
1—观测区；2—等离子体；3—感应螺管；4—等离子炬管；5—样品气溶胶

炬管的几何形状使载有样品的中心氩气流能够从等离子体的平坦底部吹开一条垂直通道。这样，ICP最高温的区域就成了环形，试样可以穿过中心通道并达到8000 K左右的高温。在如此高的温度下，元素实际上已完全原子化，而且原子呈高度激发状态并有部分电离。等离子体非常明亮部位的上方为发射光谱观测区，此处背景低，适合原子发射的测量。正是等离子炬管的特殊几何形状赋予了ICP许多优良的光谱特性。

受激发的试样必须依靠中心气流——“注入气流”来载入等离子体。在大多数情况下，呈水溶液状态的样品仅被雾化器部分地转化成微滴，而只有这些微滴组成的气溶胶才能进入等离子体。事实上，比 $10\mu\text{m}$ 细的任何粒子都可在气流中传输而不会在管道上沉积很多，因此固体粒子的气溶胶也可以注入。此外，只要待测物能形成适当的挥发性化合物，它就能以气相注入。

### 1.1.2 ICP光谱分析法的应用

本书对ICP光谱法在天然物料分析上的应用方面作了探讨，这些物料包括岩石、矿物、土壤、沉积物、水、空气和动植物组织。因此，所讨论的方法显然可以用于以下几个方面：理论和应用地球化学、矿物学、农业和林业、畜牧业、化学生态学、环境科学，以及或多或少采用天然产物作原料的那些工业，如食品工业、水的净化和配给、发电等。

显然，ICP光谱分析法在制造工业上的应用前景是非常广阔的，但是，这一领域所包括的范围实在太大，而且各种可能的要求又过分悬殊，因此我们有意避免扩大本书的范围，未讨论加工材料和零件的分析。有些制造工业（如制陶业）的产品与天然物料非常相似，我们可以根据情况选用某些方法。有时制造厂还有一些环境委托分析，也属于本书的范围。无论如何，我们希望书中提出的一些ICP光谱分析方法，对无需特殊处理的物料分析具有足够的通用性。许多工业部门都需要ICP光谱分析，而这些部门都已拥有一大批化学专家，他们对其产品的实验室分析了如指掌，对所需的分解方法非常熟悉，这样他们就能轻而易举地将ICP光谱分析法的一般原理应用于他们的产品分析。

### 1.1.3 ICP技术的简单性

我们的意图在于说明ICP-AES不仅属于效率最高的方法，而且属于操作最简单的方法。

我们有意识避开了ICP光谱分析法原理方面的详细讨论，例如，发生在等离子体中的激发和其他过程、雾化器的控制、高频功率的产生等，并且也避开了对仪器的不必要的详细描述。我们

不提倡以“黑盒”(black box, 指结构复杂的电子仪器)方式搞分析, 同时认为不依赖复杂的理论也照样能有效地使用ICP-AES。

人们常常由于多元素分析而认识不清ICP-AES的简单性, 若用ICP-AES作单元素分析, 那么就再也没有比它更简单、更迅速和更安全的准确测定方法了。如硫、硼、磷、钛、锆和许多其他元素用AAS难以测定, 用ICP-AES测定就非常简单易行。

一般说来, 单元素分析方法的拟定是一件相当困难的事, 而多元素分析方法的拟定则更困难。造成这些困难的因素有: (1) 必须研究可能大量存在的相互干扰; (2) 试验需要高纯物质;

(3) 多元素标准溶液中元素之间有不相容性; (4) 在设计能定量分解全部待测成分的程序时会遇到各种问题; (5) 在无法获得全部待测元素都具有可靠定值的参考物质的情况下, 如何证实方法的准确性是个难题。因此, 认为多元素分析方法的拟定是一件轻而易举的任务是非常不切实际的想法。不过, 目前已有几位作者发表了有关拟定多元素分析方法的研究报道, 叙述相当详细, 使感兴趣的人可直接照他们的方法做而不必作任何变动。

另外, 一个使ICP-AES看起来不那么简单的因素是, 在文献中无休止地讨论诸如最佳条件选择、雾化器性能和干扰效应等“难题”。对困难方面谈论的东西比顺利方面谈论的东西多, 这会给读者造成错误的印象。我们在本书中设法避免“问题取向”, 要使技术成为乐趣而不是负担。尽管如此, 对困难还是要透彻地加以探讨。假如一切都一帆风顺, 那么就几乎没有正当理由来写这本书了。

#### 1.1.4 ICP-AES的技术文献

ICP-AES的技术文献有时使人感到非常失望。由于学术会议的会刊和制造厂商发的免费通报中的文章所占的比例非常大, 因此要从文摘刊物的文献中选出介绍ICP应用方面的文章常常是困难的。这类文章也很难从图书馆找到, 即使找到, 但与分析学术刊物上的权威论文相比, 它们也会令人失望。从1975年开始发行的

《ICP信息通讯》(ICP Information Newsletter),成了ICP工作者之间迅速交流思想的媒介。该通讯为读者提供的服务是很有价值的。不过这本杂志也许会产生副作用,因为有了它,使ICP工作者不在发行范围更广泛的其他分析刊物上发表文章,从而使一些非ICP专业的分析工作者看不到这一部分的ICP-AES资料。目前,这种情况已得到补救,大量的甚至是占压倒优势数量的ICP应用方面的论文,正在各种学术刊物上涌现出来。

就我们的经验所知,早期的ICP技术使用者由于被原始文献引入了歧途,使他们的期望往往远离了可能达到的现实。那时,人们对ICP-AES的分析特性的描写很不完整,因此,ICP光谱分析的先行者对在特殊应用领域内可能产生的一些错综复杂的情况并不完全了解,这就使得ICP使用者在实际应用ICP得到的结果与事先对它所希望的结果之间存在着很大差距,从而大伤脑筋。由于先行者和日常使用者采取的手段截然不同,因此在引用新的分析方法时常常会发生这样的问题。现在几乎所有的最有争议的问题都得到了解决,但是,至今仍然有许多东西有待进一步弄清楚。

## 1.2 ICP光谱分析的发展史

新的分析技术的发展与新的基础工艺学的发展几乎没有什 么关系。相反地,它往往只能应用已有的基本观念来发展。ICP光谱分析的发展也不例外。1961年里德<sup>[179]</sup>首先描述了大气压力下产生的ICP,并把它用于高温状态下的晶体生长技术。1964年格林菲尔德等人<sup>[91]</sup>以及1965年温德和法塞尔<sup>[241]</sup>的研究工作使人们认识到了该技术在分析上的潜力。这些早期研究工作者为使ICP成为光谱光源做了大量的卓有成效的研究工作,而目前我们用于ICP光谱定量分析的理论基础,正是他们在研究工作中所形成的观念的应用和提炼。格林菲尔德用一个2.5kW、36MHz的高频发生器来产生氩气等离子体。在以后的工作中<sup>[93]</sup>他又对其他注入气(包括氮气、空气和氧气)进行了试验工作。温德和法塞

尔<sup>[241]</sup>用一个5kW、3.4MHz的高频发生器来产生等离子体（氩气以层流状态进入炬管），他们认为这样的等离子体系统扰动性小，稳定性好。

格林菲尔德等向人们推荐用ICP光源体系作实际分析时，认为其检测限非常好，且不受基体影响<sup>[92]</sup>。他们用特斯拉(Tesla)线圈来点火，即为ICP“点种”，同时又强调，作定量分析时，一定要将溶液（以气溶胶引入）注入和通过等离子体的扁平底部。他们描述了一种具有三个同心管的可拆卸炬管，用等离子体上方的尾焰作光谱发射源（参见1.3）。1965年格林菲尔德等报道了用ICP光源得到的分析结果，其中包括磷酸盐岩石样品中铝和磷的测定<sup>[93]</sup>。

温德和法塞尔<sup>[241]</sup>用超声波雾化器把样品引入ICP，邓肯和普福尔<sup>[68]</sup>也采用了这种方法，其高频发生器是1~24kW，40MHz的。1967年普福尔<sup>[176]</sup>将ICP光谱法应用于润滑油中磨损金属的测定。特鲁伊特和鲁宾逊<sup>[222~223]</sup>于1970年介绍了将有机物引入ICP的办法。

到60年代末，ICP光谱分析法已成为一种富有生命力的分析方法，同时发表了无数介绍该方法在实际分析中各式各样的应用的论文。迪金森和法塞尔<sup>[66]</sup>于1969年发表了一篇重要论文，他们在文章中阐明了通过仔细调节操作条件可以改进性能，同时还列出了ICP体系的检测限（与谱线数据一起）。从检测限看出，ICP光谱法完全可以与AAS、火焰发射光谱法等其他方法相媲美。

ICP光谱分析在70年代初期又取得了一些进展，例如，柯克布赖特等<sup>[122]</sup>提出在等离子体和单色仪的检测器之间用氯气净化光路，在182.04nm测定硫，在214.91nm测定磷。该项成果后来又扩展用于测定碘、汞、砷和硒。1975年格林菲尔德等<sup>[94]</sup>介绍了他们在常规分析工作中用了好几年的分析系统，该系统将ICP光源与一个有30个通道的直读光谱仪联接，可以进行多元素同时分析，还可以自动控制样品的输入和数据读出。斯科特等<sup>[191]</sup>介

绍了一种“紧凑”型三管ICP炬管，它与气动雾化器构成同一个系统。他们预言单道光谱仪将被多道光谱仪所取代。该项研究工作以及博曼斯和德伯埃尔<sup>[34]</sup>、博曼斯等<sup>[35]</sup>有关高频发生器设计等论文都是ICP光谱常规分析最重要的先导成果，这些成果后来发展变成了完整的商品化ICP系统。

早期，人们多数用“自己组装”的炬管和高频发生器，与单道单色仪相联接来进行ICP光谱分析的研究。虽然这种系统很有价值，但它未能利用ICP光谱法的最大优点之一——多元素同时测定。多道直读光谱仪的制造厂家很快意识到了ICP光源的潜力，在70年代中期就引用了这种光源。“用螺栓联接”或结构改装的ICP光谱仪出现不久后，特制的ICP光源光谱仪也很快地出现了，现在全世界有许多厂家供应这种系统。随着近5年来ICP系统的大量使用，使用者在最佳折衷操作条件方面已经积累了丰富的知识，不过并非所有的成果都能发表。关于什么是常规分析工作中最有用的ICP系统，人们已逐渐形成了一致的意见，认为这种系统应如3章中概述的那样，是基于全氩气、低功率和高频率的ICP系统。

由于人们对ICP的特性越来越熟悉，其仪器系统也不断地得到了改进。此外，近几年来的一个重大进展是电子计算机应用的日益成熟。这无疑有助于仪器操作，而数据处理和图象方面的改进又促进了用户对ICP的接受。仪器操作系统内电子计算机的不断改进，导致了ICP技术取得了另一方面重大进展——扫描单色仪ICP系统的采用。现在在市场能买到许多种扫描系统的仪器，它具有顺序（与“同时”相比）分析的优点。将在3中介绍这些系统以及与多色仪进行比较。值得注意的是，顺序分析仪器适应性较强，投资较少，这就使它在某些应用方面成了非常有效的分析仪器。

### 1.3 ICP定量分析的基础

从事地质样品实际分析的人们对ICP光谱分析法的详细理论

叙述不感兴趣，而且这些内容已超出本书的范畴。在1.2中提到的许多早期论文已讨论了ICP光谱分析法的理论基础。不过，对该方法的基本原理进行简短的论述仍然是必不可少的。我们将在3章中介绍ICP光谱定量分析用的仪器设备，而这里仅作简单介绍，与此同时，根据常规分析的需要对应当如何使用ICP光谱仪进行了适当的说明。

现以简化的多道（多色仪）系统为例来说明ICP光谱法的原理（图1-2）。当然，ICP系统不止这一种，而是多种多样的，将在3

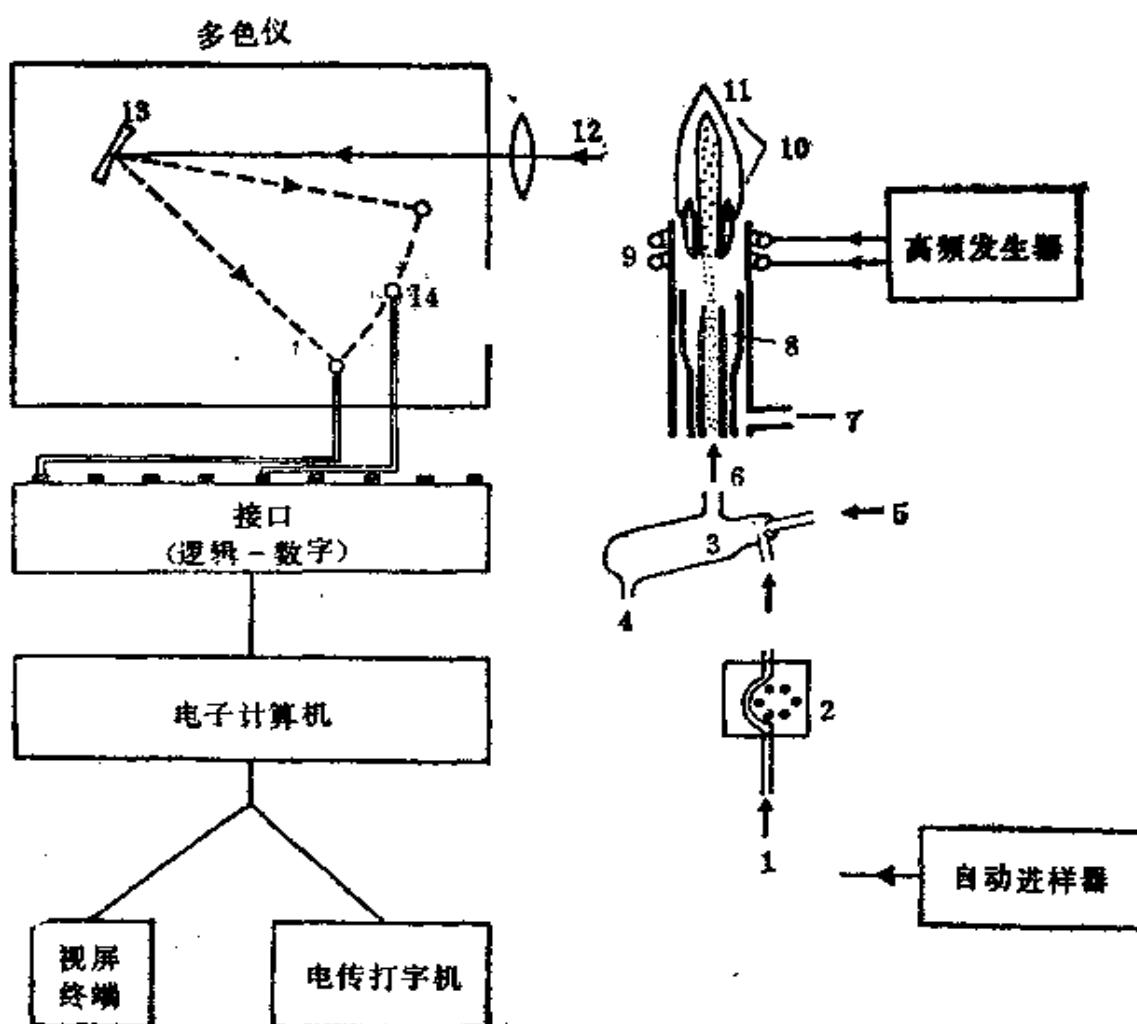


图 1-2 同时型多道ICP系统示意图

1—试液；2—蠕动泵；3—雾化器；4—废液；5—注入气(氩)；6—气溶胶(加注入气)；7—冷却气；8—辅助气；9—高频螺管；10—观测区；11—等离子体；12—透镜；13—衍射光栅；14—光电倍增管

章中讨论其中的几种。目前，多色仪系统仍然是最受欢迎的，在未来的一段时期内还要广泛地使用它。扫描单色仪系统正逐渐被采用，但它们在ICP光谱仪的市场上占有多大比例还有待观察。

在图1~2中，ICP系统可分成5个主要组成部分：（1）样品引入系统（雾化器）；（2）ICP炬管；（3）高频发生器；（4）光路和光谱仪；（5）电子计算机和接口。在结构最简单的设备中，待测元素的溶液呈含水气溶胶引入ICP炬管。ICP中的原子或离子发射的光通过光谱仪中的光电倍增管转变为电信号，再将电信号的强度与已知浓度的该元素先前测得的强度进行比较，即可计算出其浓度。

### 1.3.1 样品引入（雾化）

ICP分析的第一步就是要将样品引入ICP炬管。在原理上，样品可以是固态、液态或气态。固体进样和气体进样仅作为特殊应用，它们将分别在7和6章中予以讨论。溶液进样是样品引入的常规方法，其进样方式有好几种。将在3章中讨论适用于不同进样方式的装置，这些装置尽管方式不同，其原理都是一致的，即从大量溶液产生细微液滴状的气溶胶。

对ICP来说，样品引入最通用的装置是气动雾化器，有同心式和交叉流动式两种（见3.4）。为了高效率地产生气溶胶，这两种雾化器都要求有很高的气流速度（与声速差不多），因此要用很细的毛细管。若气流量为 $1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ，则用直径为0.5mm的气体毛细管。为了使气溶胶能有效地输入等离子体中，雾化器最好能产生直径小于 $10\mu\text{m}$ 的微滴。但实际上却同时产生了许多较大的液滴，必须将其除去。

注入气速度是影响ICP光谱分析精密度（重现性）的一个关键因素，因而其稳定性更为重要。气流速度的变化不仅使气溶胶的产率发生明显变化，而且能引起等离子体激发条件的波动，这种波动是不允许的。因此，最好用一个流量控制器来稳定气流速度，也可用一些别的装置来控制。

除了雾化器本身外，雾室的作用也非常关键。雾室的主要作

用是，在气溶胶进入ICP炬管之前，将其中的较大的液滴除去。在许多情况下还要用撞击球，这不仅有助于除去较大的液滴，而且当较大的液滴撞上时可产生更细的液滴。雾室内的压力只要有微小的变化就会对发射信号产生严重的影响，因此装配排液系统（除去不能达到ICP炬管的溶液）以减少压力波动是至关重要的。

就目前所用的大多数雾化器-雾室系统来说，当作废液排走的溶液所占比例是相当大的。其输送效率（达到等离子体的溶液量与已雾化的溶液量之比）一般低于2%，也可能小于1%，而与许多AAS的雾化器系统（输送效率可达到10%）相比则显得相形见绌。ICP的雾化器-雾室系统的信号稳定时间也无法与AAS系统相比，它需要20 s（某些结构要更长的时间）才能达到平衡，然后才可以开始测量，而AAS的雾化器-雾室仅需几秒。在ICP光谱分析中，用一台双速泵是有好处的，可以用它来增加液体流量以减少清洗雾化器系统所需要的时间，而在测定时则减小其流量。

我们常用（尽管不一定用）蠕动泵来控制进入雾化器的液体流量。虽然进入雾化器的液体流量的变化对ICP-AES发射信号的影响不大，但是蠕动泵有助于控制雾室的压力波动，同时对减少因溶液的粘度变化而造成的影响也有帮助。

### 1.3.2 样品激发系统

等离子体是一种原子呈电离状态存在的气体。对靠电磁感应维持的等离子体来说，电离了的原子必须有足够大的比率才能使气体导电。当高频电流在感应线圈内流动时，在线圈范围内就会产生一个迅速变化的电磁场。若带电粒子（如电离气体）穿过有高频电流通过的线圈（切割磁力线），就会产生焦耳热或电阻热。振荡磁场与流动气体之间的这种交互作用（或感应耦合）产生了ICP“火焰”。为触发气体的导电性，在气体流过线圈时用特斯拉火花“点火”，然后流动气体的感应热就将等离子体维持在6000~10 000 K的“燃烧”状态。高频发生器（见图1-2）的功能是为感应线圈提供高频电流。将在3中对ICP用的高频发生器予以介

绍。

ICP炬管由三个精确定位的同心石英玻璃管组成，最外层的管子也是最高的管子，其外面环绕着两圈用水冷却的铜螺管（图1-1）。高频交变电流在螺管范围内感应产生磁场，同时氩气流过石英管。三个管子及其相应气流的名称在过去一直有点含糊（见3.3.1的讨论）。最外层的气体（冷却气）以切线方向进入外管并旋流上升。气溶胶载气是通过最里面的内管射入等离子体的平底，造成一个穿过高温“火焰”的通道。明亮的等离子体上方的较冷的“尾焰”是用作观察和测量光谱的区域。外管和内管之间的中管气流即辅助气流可以使等离子体的位置提高，有助于防止盐分在喷管嘴部的固结。有机溶剂喷入ICP时，一定要用此气流。

虽然各种装置所用的气体流量各不相同，但外管氩气流量一般为 $10\sim20\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ，内管气（载气）流量为 $1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右，中管气（辅助气）流量为 $0\sim1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。高频发生器的频率一般在 $27\sim50\text{MHz}$ 范围内，全氩气ICP的输入功率一般在 $1\sim1.5\text{kW}$ 之间。分析工作测量用的尾焰范围通常是指螺管上方 $12\sim20\text{mm}$ 处的 $4\text{mm}$ 垂直窗口处。

ICP的优点不仅在于光源的温度很高，而且在于其加热样品的方式很独特。样品是沿中心通道引入的，虽然，此通道中的温度足以使样品气化和原子化，但与围绕的环形等离子体相比，还是相对地冷一些。因为样品是靠等离子体从外部加热，在通道内形成很宽的温度分布。当等离子体尾焰中某一点仅比螺管高达一定距离时，其温度分布才真正与其他高温源相似，即从中心点向外逐渐下降。图1-3为ICP火焰内不同高度处的温度分布图。从图可看出，样品通过ICP的平坦底部喷入；在ICP的较低部位，注射通道的温度比周围等离子体的温度要低得多；仅在ICP尾焰的较高部位，其温度分布才是从中心点向外逐渐下降。自吸效应和自蚀效应是电弧光源和火焰光源的特性，而ICP的加热方式能够避免这两种效应的产生。

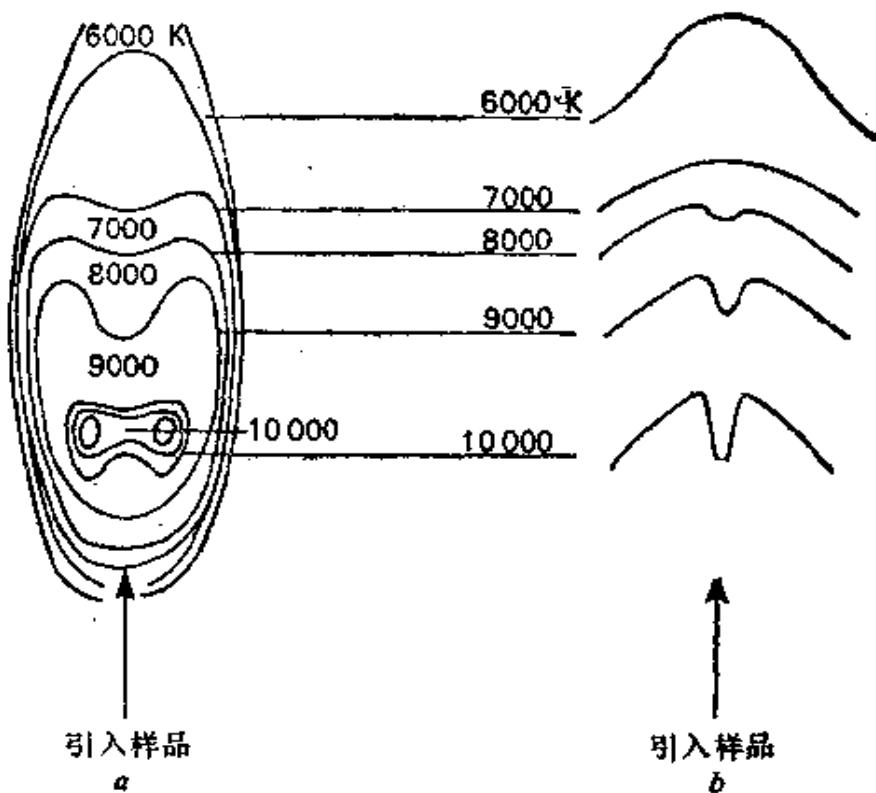


图 1-3 ICP 火焰的温度分布

a—ICP 火焰中的近似开氏温度, b—ICP 火焰内不同高度处温度分布的剖面图

处于激发态的原子或离子自发地返回低能态, 同时发射出光能, 这是所有发射光谱的基本原理。对定量发射光谱分析法来说, 人们假设发射能与原子或离子的浓度成正比。可是, 发射出来的某些光子有可能被同样的发射原子或离子所吸收, 结果使测量到的辐射减少, 进而破坏了元素浓度和发射光之间的比例关系。如有可能, 则应避免这种吸收效应 (自吸和自蚀的讨论见文献[29])。

ICP光谱分析法在非常宽的浓度范围内都能获得线性校准曲线, 这反映了ICP成功地克服了自吸效应和自蚀效应。格林菲尔德[91]还提醒人们注意, 用ICP的尾焰作光谱发射源时, 其背景很低, 这更有助于线性校准曲线(或宽的动态范围)低端的浓度的测定, 同时也降低了检测限。尽管有人报道在某些情况下曲线

稍有弯曲，但在实际分析中，可以认为在4~5个数量级范围内校准曲线都是线性。除了宽广的动态范围以外，ICP光谱分析法还具有特有的高灵敏度以及无干扰效应的优点。其高灵敏度来源于激发原子线或离子线的ICP的高温以及低背景辐射。不存在化学干扰无疑是ICP光谱分析的又一特性，这主要也归因于激发源的高温。但是，决不能认为在ICP-AES中一点也不存在干扰（见5章的讨论）。

### 1.3.3 发射光谱的分析和定量

ICP中元素的原子发出的光必须转变为可以定量测量的电信号。为此，先将光分解为光谱线（一般用衍射光栅），然后用光电倍增管在每条元素谱线的特定波长处测量光的强度。图1-2用图解法表示了这一过程。每个元素都有许多条可供分析用的光谱线，要善于选择分析所用的最佳谱线，则需要在ICP波长方面有丰富的经验。许多早期的ICP系统仅以直流电弧或火花光谱仪为基础并配上一个ICP光源。尤其令人遗憾的是，所选择的元素线常常是直流电弧光谱用的谱线，这些谱线对于ICP分析很不适合。在地质学领域内往往把整个ICP光谱技术看作是直流电弧技术的革新。直流电弧由于基体效应严重而名声不好。相反，ICP光谱法虽然没有完全摆脱干扰，但它比任何迄今可用的其他原子光谱技术要好得多。

与ICP装置联用的光谱仪主要有两种类型——多色仪和扫描单色仪。这两种类型之间的基本差别在于：多色仪是同时型仪器，即在同一时间内能测量全部谱线（通道）；而扫描单色仪是一个元素接一个元素地测量，可无限制地选择测定的波长，但是如对每个元素都用同样的积分时间，则需要更多的分析时间。虽然，这两种ICP光谱仪差别很大，但对许多基本操作的要求是一致的。光谱仪的高分辨率和滤除散射光的本领对ICP光谱分析是最重要的。光谱仪的分辨率对于能否成功地将邻近的光谱线分开而避免明显的元素间干扰，起着决定性的作用。不管光谱仪的分辨率有多么好，也无法避免因波长完全相同的两条谱线造成的谱线

直接重叠。虽然分辨率高的仪器不能完全消除谱线部分重叠（侧重叠），但在许多情况下它能减少这种重叠。在所有的“真正”ICP光谱仪中都发现有散射光出现，无论所用的光栅有多么好，某些强谱线产生的强发射都会造成散射光信号并被其他通道所记录。

在图1-2的同时型ICP系统示意图中，可以根据预选的波长来确定光电倍增管的位置。照在光电倍增管上的光既包括被测元素的发射光又包括其他来源的背景信号。识别“峰”和“背景”是非常有益的，这样就可以在许多情况下进行背景校正。一般用一个电动机控制的入射狭缝在波峰两侧进行光谱扫描，进行非峰位背景的校正。这种方法的局限性是很明显的，因为只有当波峰两侧的背景都能用来估量波峰底下的背景时，校正才能获得成功。背景校正在某些情况下可以大大地改进分析的效果和消除一些干扰，例如，对复合辐射造成的背景强度的漂移进行校正。复合连续光谱是由于自由电子被离子俘获成束缚态时形成的。地质学中的一个重要实例是铝能产生190~220nm波长范围的复合连续光谱。在2.2.4将对光谱干扰及其校正方法进行较详细的讨论。

在大多数商品化ICP系统中，光线照在光电倍增管上能产生很小的电信号，该电信号立即给微法拉电容器充电（一般充电时间为5~15 s），信号就被积分，这样能够提高系统的精密度。分析周期结束时，电容器上的电荷就被释放出来，并转换成数字信号，然后送入电子计算机。对许多ICP光谱的应用分析来说，通过计算机连续处理数据是比较简单的。由于校准曲线在好几个数量级都呈线性（或接近线性），所以从测得的强度转换成相当的浓度是一件简单的事情。实际上，大多数ICP系统可将早先测得的强度对浓度的校准曲线拟合成一次、二次或三次多项式，在某些情况下可用多边形逼近法。

多色仪ICP系统对计算机软件的要求大大低于扫描单色仪。多色仪需要一台能绘制标准曲线并能计算分析浓度的电子计算

机，当然它也必须能进行元素间校正，对数据进行数理统计评价工作。计算机的一个重要的但有点受忽略的功能是分析数据的报出和存储。分析结果的表示方法最好能比较灵活，例如，能够以氧化等效物来报出结果。计算机最好能存储数据和输出数据（用户常常想把结果按预定格式列成表打出）。提高精密度的最简单和最有效的途径之一是交替测定样品和标准，然后以标准的平均结果为基准计算样品的结果。令人吃惊的是，并非所有ICP系统的计算机软件都包含这个简单的程序。

顺序ICP系统中的计算机的工作任务要艰巨得多，除了数据处理，它还必须控制光谱仪的波长选择装置。当在所包括的光谱范围内扫描时，波长选择装置要以很高的速度运动。所有的扫描单色仪在谱线的精确定位方面都具有潜在的问题，不过可以用不同的措施来解决这一问题（见3中光谱仪的讨论）。计算机既要能满足精确定位的要求，又要能适应现代化的波长选择装置的运动速度。

今后的几年内，在ICP仪器的计算机控制方面可能会取得巨大的进步。目前还没有一个ICP系统能对分析提供一套完整的最佳参数选定程序。在不久的将来有可能研制出一套ICP仪器用的完整的计算机控制系统，能自动选定最佳的主要操作参数，如功率、气体流量（尤其是注入气）、观测高度、样品提升量、信号放大倍数等。在5.3.4将讨论有关计算机软件改进的其他建议。

#### 1.4 ICP-AES的可测元素范围

ICP光谱分析可测定的元素很多，大概比任何类似的分析方法都要多，而且现今肯定没有一种同时分析方法可以与之相匹敌。从理论上说，它可以测定周期表上除氩以外的全部元素。正如我们已了解的那样（1.1），即使全部元素的测定能够实现，实际上也是难以完成的。在测定惰性气体、卤素（碘除外）、氧、氯和放射性元素方面存在着特殊的问题（见1.1.1）。虽然如此，其他元素大多数都是能测上的，而且除少数元素外，它们在ICP光

谱测定中都显示了极好的灵敏度，这也包括许多至今难以分析的元素，如难熔元素、稀土元素以及锂、铍、硼等轻元素。

从地质学的角度来看，该技术的可测元素范围显然是有重大价值的。在地质样品中，周期表中的大多数元素都能用ICP光谱法测定，当然，这些元素并非在所有的样品中都能测定，而主要取决于样品的地质状况。在矿化的岩石样品中容易检测的元素在非矿化样品中也许就不能检出。与此类似，岩石中能够测定的元素在水样中常常不能检出，许多环境样品的元素总含量与普通硅酸盐岩石的元素总含量差异很大。在有关的内容叙述中，我们将考察ICP光谱法对分析不同类型地质样品的适应性以及其可测元素的范围。

当ICP-AES用于普通硅酸盐岩石分析时，可测元素的范围很大。含量大于 $10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的元素仅有一小部分不易用常规ICP光谱法来测定，而岩石分析中惯常以氧化物表示的10种元素（即 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ ）能毫无困难地加以测定。除 $\text{K}_2\text{O}$ 和 $\text{P}_2\text{O}_5$ 外，其他元素的分析灵敏度可达到0.01%以下（是平常要求的较低检测限）。虽然钾和磷（灵敏度稍好于钾）是最不灵敏的主元素，但就大多数岩石组成中所遇到的含量来说，它们的测定结果都是相当令人满意的。

常规分析法能测定的许多微量元素都能毫无困难地用ICP光谱法加以测定，这些元素有锂、铍、钡、钪、钇、镧、铈、铌、钽、铬、钴、镍、铜和锌。铍可测至 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 水平以下。除这些元素外，有几种微量元素当其含量高于“背景”浓度（即在矿化样品中）时，都可以测定，这些元素有钼、银、镉和汞。能够测定矿化样品中的铅，但不能测定硅酸盐中正常含量的铅（低于 $20\sim40\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ）。锡、钨以及铀和钍的检测限不好，但含量高于 $50\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 就能测定。利用富集技术，低至 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 水平以下的稀土元素也能测定<sup>[233]</sup>。

目前的文献中对通常以低含量（在某些情况下低于 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ）

存在的几种元素的测定仅有几篇报道，但是将来有可能用ICP光谱来测定这些元素，它们是铪、钽、贵金属、镓、铟、铊、铯、铷和碲。硼、硫、碳也能测定，但必须改进常用的样品制备方法。

上述列出的元素中唯一明显的遗漏是铷，它在地质勘查中是微量元素之一，而其ICP-AES的灵敏度很低，迄今所得结果是令人失望的，至于有什么样的改进还有待观察。但是用火焰发射光度法可以测定该元素，所用的溶液与ICP光谱分析所用的一样。

## 2 ICP-AES的分析特性

所有的分析技术既有优点又有缺点，在评价一个比较新的分析方法时，要区别事实和假想常常不容易。在这里我们将阐述ICP光谱法的分析特性，并根据ICP技术用于实际样品分析所获得的大量数据（已发表的和未发表的）来估价这些特性。

### 2.1 引言

在各个制造厂家的推销资料中，对赞赏ICP光谱技术的各种论点进行了着重宣扬，不管这些论点是否已证明正确，但不同仪器制造厂家和用户对ICP的称赞还是具有共同点的。首先赞赏的是同时进行多元素分析的能力，因为现在可以购买一套ICP系统能够同时测定大量元素（30~50个，甚至更多个）。其次得到赞赏的是具有良好的“动态范围”，即得到的校准曲线在几个数量级的范围内都成直线，这样既可以在低浓度（低于 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ）也可以在高浓度（数百或数千 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ）情况下测定元素。这是一个非常有价值的特性。如果要充分利用ICP光谱法的同时测定能力，这也是必不可少的。对大多数应用来说（当然大都是地质应用和类似的应用），不同的元素将以常量成分、微量成分以及可能是以“超”微量成分在各种不同的情况下出现。假如为了测量较高浓度的元素而必须稀释溶液，那么同时分析的优点就不明显了。

ICP光谱分析法主要是一种溶液分析技术，因此对其分析特性的评论大多数着重讨论溶液进样法。应当记住其他进样法也是可行的，我们将在 6 和 7 中进行讨论。ICP光谱分析在通常情况下是溶液法，但许多人把这一点看作是一个优点。对那些以溶液（水等）形式出现天然的样品，其优点是明显的，即使对固体样品，溶液法也有不少优点，例如固体样品经溶解后再分析，可以避免

许多干扰，这种情况是非常适合于各种非均匀物质，如岩石的分析。在同一样品中，各个元素总是在各种各样的矿物结构内进行化学结合。因此，在许多情况下，用于分析固体样品的方法必须在分析前分解样品。样品的分解使全部元素都转化成了同一形式。现在人们对适于岩石分解的方法已有了充分的研究和了解，而且这些方法也经受了大批样品分析的检验。溶液分析法的另一个优点是易于配制水溶液标准，这样，元素在标准中的形式与其在样品中的形式就完全一样了。

ICP技术受到称赞的另一个重要优点是相对不受干扰，而样品溶解更有助于消除干扰。ICP的独特性质，尤其是等离子源的异常高温，是使它避免干扰的主要原因。总的来说，ICP光谱法的干扰水平比较低，这就大大地简化了计算方法，在大多数情况下，也导致了元素浓度和分析仪器输出信号之间的简单的线性关系。

ICP光谱分析法的检测限非常好，这也是极其引人注目的。许多元素在溶液中的仪器分析检测限低于十亿分之几（小于 $1\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ）。即使把样品分解造成的稀释因素考虑进去，也可以期望固体样品中的检测限低于 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ （ppm）。我们不仅要重视具有出色检测限的元素，而且要重视具有“良好”检测限的更大范围的元素。检测限低于 $10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的元素在溶液中是相当多的，这样，岩石和有关物料中的许多微量成分可测至 $1\sim10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ （ppm）。将在10中对ICP-AES的检测限与其他分析方法的检测限进行比较。

当ICP仪器首次发展成“分析系统”时，人们都把重点放在微量元素的分析上，因此对精密度（重现性）没有作详细的考虑。当人们认识了ICP光谱分析法的全部能力，尤其是同时测定微量和常量成分的能力时，人们就把更多的注意力放到方法所能达到的精密度上了。仪器设备的改进使得ICP光谱法的精密度可以与火焰法（特别是AAS）媲美，日常分析的相对标准偏差可达到1%左右。虽然此精密度还不如某些分析方法（如XRF），但已能满足大多数的应用。ICP光谱分析法的短时间精密度要比日常分析的精密度要好得多，而在同时分析中用一个参考元素作内标，

必将进一步改善其精密度。在今后几年内，对ICP光谱法进一步改进，非常有可能使日常分析的相对标准偏差减少到0.5~0.2%。

仪器分析可达到的精密度，是影响别的重要参数如准确度的因素之一。一种方法的分析结果可能非常精确，但是假如存在严重的基体效应，分析结果的数值就会急剧下降。若预先采取适当措施，可减小ICP光谱分析的干扰。根据ICP光谱分析的结果与其他分析方法的结果相比较，大多数分析工作者已经认识到，只要操作合理，ICP分析的准确度并不比精密度差。在本质上，方法的准确度的确仅仅受其精密度的制约，因此，ICP光谱分析的准确度将会进一步得到提高。应当着重说明，对所有微量元素及许多常量元素的测定来说，ICP光谱法的精密度和准确度已相当不错了。只有当某些元素的含量很高而同时又要求尽可能好的结果时，才会引起某些问题。

ICP光谱分析的一个很大优点是仅需小体积的溶液进行测定，因此，作常量元素和微量元素的综合分析时只需少量的岩石、矿物试样等。制备小体积溶液颇为困难，因而在大多数情况下最好将样品制备成具有合理浓度的溶液(0.5~1.0%*(m/m)*)，使含量低的元素能达到最佳检测限。因此，文献介绍的大多数分析程序所用的样品质量都在0.05和1g之间。但仍有可能用更少量的样品作分析，例如进行法医和考古学分析时，样品量就很少。当使用0.2~0.5g的“常规”样品质量时，ICP-AES可与其他分析方法相匹敌。

最后，ICP光谱分析的成本优点必须予以考虑，这不仅可以根据仪器投资费的节省额加以判断，而且也可根据操作费用和人工费用上的节省额来加以判断。投资费是比较容易估价的，一台配有40条或更多元素谱线的、完全自动化的大型ICP系统的价钱，比作类似任务的XRF系统的价格要低廉得多，而扫描单色仪系统则更加便宜，当然它比“高档”AAS仪器要贵得多。于是ICP-AES填补了AAS和XRF之间的价格空档。多色仪的价格较贵，但其分析效率很高，非常适合于常规分析。扫描单色仪不可

能达到同样的效率，但是当每个样品需要测定3~4个以上的元素时，或遇到AAS难以测定的元素时，其成本与AAS系统相比还是合算的。

ICP系统的操作成本(如包括人工费用在内)不太好确定。所需气体(氩气)的费用与AAS所需乙炔的费用不相上下。虽然日常维修的费用高于AAS，但低于XRF。假如把ICP光谱法能测定的元素范围全部利用起来，则每个操作人员一个工作日的分析量必然超过任何其他分析方法。即使把样品处理的时间完全考虑进去，只要ICP系统使用得当，就能在大多数情况下大大节省分析费用。

## 2.2 分析特性

ICP光谱法在实践中已得到了充分的发展，使我们可以确切地估价该技术的先前的一些评论是否有根据。有关ICP光谱法用于实际样品分析的数据已发表了不计其数，这对合理地判断ICP光谱分析的适用性已绰绰有余了。当然，当各行各业的用户将此方法用于形形色色的基体复杂的样品时，出现某些失望乃至失败的事例是不可避免的。尽管如此，只要大多数用户稍为研究一下有关ICP的资料，就会发现ICP技术优越于他们以前所用的任何分析方法。ICP技术取得成功的最令人确信的证明之一，是ICP应用研究方面发表的论文数量的惊人增长和ICP光谱分析所包括的领域的多样性。

### 2.2.1 同时分析

在分析单个元素的相同的时间内，ICP-AES能够同时分析20~40种元素，这种能力显然是该方法的最基本优点之一。同时分析的价值是毋庸置疑的，不过它必须在许多分析条件下确定折衷条件。作单元素分析时，可为每一个元素分别选择仪器的最佳条件。此外，分析工作者还必须考虑限制被测元素数目的种种因素。

**折衷操作条件** 在绝大多数情况下，实际分析都能找到适当的仪器操作折衷条件，对此各个作者之间看来没有明显的异议。在ICP常规分析的早期，人们就悉知不同元素之间的仪器最佳条件

的选择存在着很大的差异。若仅仅分析单元素，则可以通过对每个元素分别选择最佳条件来提高分析灵敏度。

原子线与离子线在仪器条件上的技术要求有着明显的差异。巴恩斯<sup>[13]</sup>对1977年以前的ICP应用研究曾作过出色的评述。他指出离子线的发射强度对功率和载气的变化是比较敏感的；另一方面，在高频发生器螺管上方发射信号的光谱分布中，原子线的变化比较大。这对同时用原子线和离子线而又要求尽可能得到良好的结果（即最好的检测限）的测量造成了困难。碱金属元素是一个特殊问题。由于碱金属元素只能用原子线进行分析，又由于它们是易电离元素，在ICP放电中的行为与大多数其他元素不同。尽管有这些困难，大多数分析工作者认为寻找能满足各元素大部分要求的仪器操作折衷条件是没有什么大的问题的。仪器的灵敏度一般都留有足够的余地，用稍差的最佳条件也能进行令人完全满意的分析。可是有必要重申，必须小心对待已发表的“检测限”，因为这些检测限在相同的折衷条件下并非都能达到。

液体样品中可测元素的数目 大多数地质样品需要在测定前加以分解，但有几种样品已处于液态（特别是水样），其中可同时测定的元素数目是最多的。我们将在8中详细考察ICP光谱法在水分析方面的能力。这里应当指出，天然水的分析并非完全没有问题，虽然大多数水样都不需要“样品制备”，也不用稀释，但是天然水可能含有悬浮的颗粒。如分析海水时，因含有高量盐分而遇到麻烦，这些都是不容忽视的。

用ICP-AES作水分析时，可测元素的数目大部分受检测限的限制。天然水中含量比较高的阳离子（钠、钙、镁和钾）的分析很少会遇到问题，不过浓度低于 $1\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的钾的例行分析会遇到一些问题。极其灵敏的元素（如锶、钡）的测定一般也不会有困难。当进行“矿化”区的水样分析或所含元素浓度大大高于背景水平的水样分析时，其他元素也能够测定。正如我们在8中所指出的，几位作者用ICP光谱法测定水样中的元素得到了极好的检测限（一般低于 $10\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，甚至低于 $1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ）。气相进

样(氯化物发生)对提高水样中某些浓度很低的元素的灵敏度,是一种有效的分析技术(见5.3.5)。海水分析是个难题,其盐分含量很高,加上大多数元素的浓度极低,大大地限制了可测元素的数目。已有几位作者发表了用于海水ICP光谱分析的富集方法。

**固体样品中可测元素的数目** 地质的固体物料需要在分析前以某种方式加以分解,这就不可避免地要大大地稀释样品,从而使其检测限变差。从迄今发表的大多数应用研究报告可以清楚地看出,样品的制备方法是限制可测元素数目的主要因素。

制样除了会造成样品稀释并使可测元素的数目受到限制外,将某一特定元素额外引入也是一个因素。例如,由于用碳酸钠熔融试样而将钠引入溶液,这样就不可能测定硅酸盐中的钠。在有些情况下,由于某种分解方法不能溶解某一种矿物相,只能将处于该矿物相中的元素从分析程序中删去。

用一种无机酸进行溶解的方法常常能满足数量相当大的地质(或环境)样品对制样步骤的要求。这种制样方法广泛地用于勘探地球化学,类似的制样过程也常用于基本组分为有机物的样品(生物和农业)的“湿法消化”。能否采用这种制样方法,在很大程度上取决于样品的性质和基体溶解程度。文献中有关这种酸分解方法的报道是不计其数的,而它们能否满足分析上的要求,这几乎取决于制样方法的效率高低。沃德等[234]报道了用硝酸-高氯酸溶解来分析生物和农业样品中29个常量、微量和痕量组分。与此相类似,达尔奎斯特和诺尔[59]对ICP-AES在生物和土壤样品分析方面的应用进行了广泛的研究,测定了钠、钾、磷、钙、镁和微量铁、铜、锌、锰、铅、镉、钴、铬、镍、钛、钼、锶和钡。在水系沉淀物样品的分析方面也有几篇报道,如奥迪加德[167]的文章(见5章)。在大多数情况下,ICP-AES对这种样品中所要勘查的各个元素的分析都能胜任。

进行硅酸盐物料的“全”分析必须使样品完全分解,最好的一种方法是用氢氟酸-高氯酸混合酸来溶解样品。我们将在4、5章中详细介绍这种制样方法。在岩石的应用地球化学研究、岩石和

矿物的成因理论研究以及其他与地质相关的课题（考古学、环境研究等）中，普遍需要全分析。在硅酸盐分析中，ICP-AES可以测量全部常量和微量元素，根据这种能力，许多人判断ICP光谱分析在地质领域内一定能取得成效。

氢氟酸-高氯酸制样法不能用于硅的测定（由于硅在蒸发过程中被定量除去），但是能测定其他许多元素。几位作者报道了用这种溶液制备法所能测定的元素范围。沃尔什<sup>[231]</sup>、沃尔什和豪伊<sup>[232]</sup>用这种制样法测定了铝、铁、镁、钙、钠、钾、钛、锰、磷、钡、铈、钴、铬、铜、镧、锂、铌、镍、钪、锶、钒、钇和锌，并列举了标准岩石样品和矿物样品的结果。作者指出，只有两个被测元素的测定结果不太令人满意——锆（用这种制样方法不能定量溶解）和铷（其ICP光谱法的灵敏度不够）。丘奇<sup>[53]</sup>用氢氟酸-高氯酸制样法测定了硅酸盐中的元素多达40种。

进行“全分析”时，对地质样品的同时分析的限制就更显著了。硅酸盐主成分（包括硅）的分析，大多数都采用熔融制样法，这就不可避免地将额外的盐类引入了样品，因此对现今所用的大多数雾化器来说，要将样品导入ICP，必须将其大大稀释。沃尔什和豪伊<sup>[232]</sup>发现，用偏硼酸锂（样品与熔剂之比为1:3）熔融是十分令人满意的，但伯曼等<sup>[44]</sup>仅用1:1的比例（将在4中较详细地讨论这些方法）。虽然不同的作者用此熔融制样法来测定常量元素没有什么困难，但是对含量为百万分之几的微量元素来说，只能够测出6个。数目如此之少是由于为高含量元素选择了特定的最佳测定条件之故，测定中又优先考虑了精密度而忽略了检测限。随着ICP技术的改进，熔融分解法的可测元素数已大为增加。弗洛伊德等<sup>[79, 80]</sup>用扫描单色仪作硅酸盐分析时，采用了氢氧化钠熔融制样法。他们测定了地质样品中的元素多达50种，不过，在日常条件下能否达到这种程度还不清楚。

### 2.2.2 顺序分析

用于同时分析的ICP光谱装置已引起了分析工作者的极大兴趣以及制造厂家对它的重视。然而，近来令人意外的是，制造厂

家又纷纷引进了扫描ICP光谱仪。这种光谱仪能以可观的速度扫描谱线，按顺序一个接一个地测定元素，当然这样会大大增加每个样品的分析时间。但是，这种仪器的销售正在大量增加，因此有必要讨论这种趋向的原因，并评述使用这种仪器的经验。扫描单色仪的仪器结构将在3.2.2介绍。

ICP扫描系统得到推广的主要原因是降低了价格，其投资大约相当于多色仪系统的2/3；其适应性也有了很大的提高，因为从理论上说，几乎有无穷的分析线可供使用。这种仪器对分析基体变化很大的样品特别适用，对必然会出现的光谱重叠干扰可通过选择另一条谱线来完全避免。因此，扫描单色仪无疑地非常适合于许多研究工作以及非标准样品的分析。但是，在持续时间很长的例行分析中，它的性能如何尚不能肯定。目前，关于这种仪器与ICP多色仪系统进行比较的文章还相当少。

我们可以从仪器厂商那里得到有关使用扫描单色仪系统的资料。如尼普斯<sup>[163]</sup>和华莱士<sup>[229]</sup>在地质应用方面作了一些报道。弗洛伊德等<sup>[79~80]</sup>曾对扫描单色仪作过评述，并介绍了在常量、微量和痕量成分分析上的成功的应用实例。弗洛伊德等人的研究提供了大量测定数据，其中包括几个国际标准参考岩石样品的数据。他们利用扫描单色仪上对每个元素可以考察不同谱线的特点，针对不同的分析基体，选择了最佳谱线。弗洛伊德等指出，进行基体复杂的微量分析时，扫描单色仪选择分析线的能力要优越于多色仪。克里斯坦森等<sup>[50]</sup>曾用顺序ICP-AES作过硅酸盐分析，每个样品仅在5min内就测定37种元素。

在评价顺序ICP扫描系统时，分析大量元素所需的时间是一个相当重要的问题。到目前为止，分析所需的时间并没有统一的意见，因为制造厂在不断改进仪器的性能。使用多色仪系统的大多数分析人员给分析信号积分5~20s，一般不愿意把积分时间减到5s以下。顺序系统通常只能对波峰定位和空白扣除进行较短的积分。有的仪器在分析开始前可能需要40s来使信号稳定。最新的扫描装置已经将从一条元素线移到下一条元素线(转换)所花的

时间减到了最小(2~3s)。即使这样，要达到与多色仪相比较的精度，还必须大大延长分析的时间。

几位作者已经将顺序ICP分析的结果与AAS分析作过比较，一般是顺序ICP法占上风。例如，霍纳<sup>[108]</sup>曾将顺序ICP法用于贵金属分析。与AAS相比，ICP光谱法大大扩展了动态范围，一般不需要稀释，干扰较少，分析灵敏度与AAS一样好，而且往往优于AAS。

扫描单色仪和多元素多色仪联合装置的研制业已取得较大的进展，仪器制造厂已将这种设备投放市场。联合系统将顺序型光谱仪和同时型光谱仪装在一个ICP炬管的两边●，可以用同一台电子计算机。这看来是最佳的解决办法，因为它将两种分析方法的优点结合在一起了。当然，联合型的价格要相应增加，只有那些分析任务量相当多的大单位才愿意购买。

### 2.2.3 ICP-AES的动态范围

对许多分析方法来说，仪器输出信号和被测元素浓度之间的线性关系的范围都不宽，例如AAS就是这样。但是在ICP光谱分析中，从光电倍增管输出的毫伏信号与元素的浓度在几个数量级的范围内都成正比，因此，可用最简单的数学方式加以处理，以信号强度与元素浓度的关系作图即可得到一条直线。ICP-AES的这种“宽动态范围”当然给人们留下了深刻的印象。溶液中的元素浓度从 $0.01\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 直到(甚至超过) $1000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，其校准曲线基本上都呈直线。正如我们在前面(2.1)所指出的，这不仅是ICP技术的一个理想属性，而且是发挥同时分析的全部潜力所必不可少的。待测溶液一般既含有高浓度元素又含有低浓度元素，某些元素的浓度在不同的样品中变化很大。假如被测元素的校准曲线显著弯曲，那么就需要稀释样品，这样就削弱了ICP技术的一个主要优点。

ICP仪器制造厂家把ICP校准曲线的线性范围确定为3~6个数量级，文献报导中几乎对此无异议。但是，也可以这么说，对

● 目前的联合型的两种光谱仪都装在炬管的一边——译者注。

ICP校准曲线的线性精密度进行研究的文献实际上并不多。多数用户都了解，校准曲线并非完全是直线，在某些情况下校准曲线的弯曲会变成相当大的问题。有些参考文献如休曼和斯科特[11]曾提及存在曲线弯曲的问题，但是尚未发表过详尽的评价。线性范围为3个数量级和6个数量级的标准曲线有很大的差别，但这两种数字都在文献中使用。

费尔南多[75]研究了仪器参数变化对校准曲线弯曲的影响，并得出结论：“仪器参数的变化能导致非线性校准曲线”。不过他又发现，通过正确调节参数(特别是雾化器气流)，可以得到线性校准曲线。实验中所研究的浓度上限为 $1000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，但这对多数实际样品的分析还不够高，在这种情况下可能会遇到 $10\ 000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的浓度。梅森和鲍克[141]也对ICP光谱分析校准曲线的弯曲进行过研究，他们指出，如果仔细检查可发现ICP校准曲线并非是真正的直线，只是与直线的偏差很小，因此应用于实际分析时关系不大。梅森还指出，ICP校准曲线在较低浓度范围更接近直线，一般为3个数量级。

根据我们的经验，浓度为 $1000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 左右的ICP校准曲线都近于直线，但是溶液浓度高于此值，弯曲就成了不可忽略的因素。校准曲线究竟是在3个数量级还是在6个数量级范围内呈线性，这主要取决于 $1000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 以下可以测定几个数量级，即取决于检测限。在笔者(沃尔什)的实验室里，对浓度大于 $1000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的铝、铁、镁和钙的线性弯曲进行了有限的研究，所用的谱线为Al308.22、Fe259.94、Mg383.83、Ca315.89(见4.3和表4-1波长选择)。此项未发表的研究工作表明，这些元素在 $1000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $10\ 000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 浓度之间的线性弯曲是值得注意的。对不同的元素来说，线性弯曲程度显然存在着相当大的差别。铁的线性弯曲最厉害，而铝和钙仅稍有弯曲。这就需要更详细地研究影响ICP-AES线性弯曲的各种因素，必须估价仪器调节的变化效应，同时必须估价每个元素不同谱线的线性弯曲的程度。为分析程序选择谱线时，必须考虑这些情况。

### 2.2.4 干扰

许多新的分析技术刚刚出现时，人们往往称它们是“无干扰”的方法，但是，当把它们用于实际样品的日常分析时，这种“无干扰”的论点很少能保持完整无缺。业已证明，ICP-AES的经历也与此类似，但 ICP-AES 比任何其他类似的光谱技术都不易受干扰。在 ICP-AES 干扰方面显露出的总的画面是，一方面确实存在显著的干扰，另一方面这些干扰几乎在每个应用领域中又被轻易地克服掉，从而得到了完全满意的结果。更合理的说法是，在ICP光谱分析中必须去发现干扰，而其他分析技术则不必寻找就出现了干扰。

文献中已报道的干扰可以分成三类：光谱干扰（即光谱重叠，包括连续光谱或背景辐射）、散射光和基体效应。光谱干扰和散射光干扰与光谱仪有关，而基体效应与样品的引入和仪器的激发部分更密切相关。这些不同类型干扰的原因相当复杂，对其起因的详细讨论已超出了本书的范围。

目前在这三种干扰中，光谱干扰是了解得最清楚的。只要简单地提高光谱仪的分辨率或更换光谱线就能消除光谱干扰。图2-1为光谱干扰的三个实例。(a) 分析线和干扰线直接重叠。两条线的波长( $\lambda$ )非常相近而不能分开，因此必须减去干扰线的信号( $I$ )，才能得到正确的分析线信号值。(b) 分析线被一条干扰谱线部分重叠或侧翼重叠。这种情况不像(a)，只要提高光谱仪的分辨率就可能消除或大大减少干扰。(c) 背景连续光谱位于谱线之下，其信号既加到了背景上又加到了波峰上。①、②、③为干扰元素浓度不同时的背景强度，它们显示了背景干扰随着干扰元素浓度的增加而增强。一般只要通过简单地减去波峰两边各测一点得到的背景信号就能校正分析信号，但是“连续光谱”也许有某种精细结构，这就使这种校正复杂化了。尽管如此，对这种类型的光谱干扰只要进行恰当的修正就可以了。

**光谱重叠** 光谱重叠的问题已证明比我们最初的设计要严重，原因之一是我们在ICP的谱线激发方面的知识不全面。不过

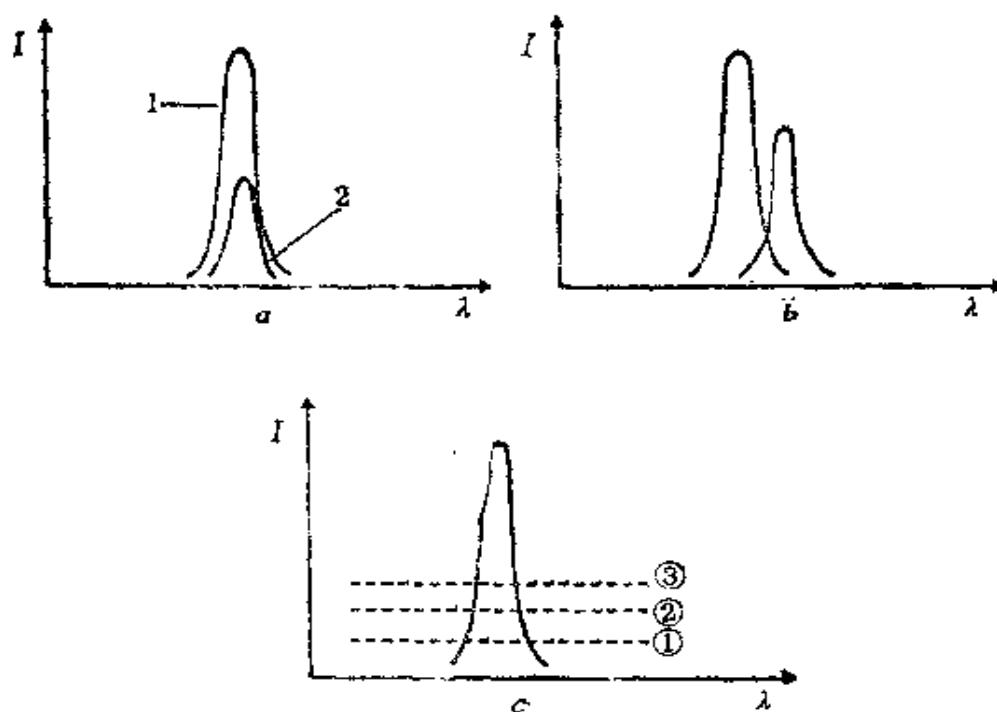


图 2-1 ICP光谱法中光谱重叠的三种类型

a—谱线直接重叠；b—谱线“侧翼”重叠或部分重叠；c—连续光谱重叠  
或背景重叠  
1—分析线，2—干扰线

现在可以买到适用于ICP光谱分析的谱线图谱集。许多早期的ICP研究工作是根据电弧和火花固体辐射源的资料推导所得的强度来选择谱线的。虽然MIT表<sup>[103]</sup> 和NBS表<sup>[144]</sup> 中的谱线表是有用的，但不能确切地指明ICP中出现的干扰。这对某些较弱的干扰尤其如此，因为ICP能够激发出旧谱线表上一点也没有记载的谱线。目前这种情况已大为改善，我们在对适合于多种样品成分的ICP 谱线方面已有了相当完整的知识，对许多可能产生的干扰有了实际认识。

默梅特和特拉西<sup>[147]</sup> 在研究中突出了ICP光谱分析中光谱干扰造成的问题，并提醒人们注意从ICP中激发出来的许多谱线。同时他们认为谱线变宽效应（由于多普勒变宽和碰撞变宽的结果）会增加ICP的光谱干扰问题。

ICP光谱分析遇到严重的光谱干扰时，唯一令人满意的途径

是用另一条谱线来避免干扰。这在许多情况下都是可行的，当进行大批常规分析而样品基体（即主成分）保持不变时，做起来是很容易的。作硅酸盐分析时，硅、铝、铁、钙、镁和碱金属可能以高含量存在，但是像钇和铕这样在天然岩石中很稀有的元素，就不可能出现高含量。因此，在选择普通微量元素（它们的谱线重叠效应最为严重）的波长时，要选择那些不受主成分干扰的谱线，而对微量元素之间的相互影响可以不必顾及。一般说来，用选择谱线来避免光谱干扰的办法是甚为有效的，但有几个元素可选择的谱线十分有限，干扰仍然不可避免。

若靠慎重选择谱线的方法仍不能避免光谱干扰时，便可用元素间的数学校正系数进行校正。例如，假设  $1000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  的 A 元素对通道 B 的干扰信号相当于  $10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  的 B 元素，那么只要进行简单的校正，就可在 A 元素存在时分析 B 元素。这种校正方法可经常使用，如果干扰系数小，即小于 10%（最好小于 5%），其效果相当好。不过，当干扰系数大于 10% 或两个元素之比十分悬殊时，校正造成的误差就会变得太大。在这种校正方法中，假定直接光谱重叠干扰是线性干扰，这种假定看来是有道理的，因为 ICP 光谱分析的校准曲线通常是线性的，由此可推断上述干扰为线性干扰。

当元素间干扰是由于谱线部分重叠造成时（如图 2-1 的 b），元素间的校正就很困难。其原因在于，光谱仪入射狭缝位置的小小变化就会对所用的元素间校正系数产生很大的影响。尽管现代 ICP 光谱仪具有极好的温度稳定性，但入射狭缝定位的微小改变将导致元素间干扰每天都在发生变化（见 3.2.1 有关光谱仪入射狭缝作用的讨论）。

目前，在文献中，有一种普遍看法，认为干扰校正中的数值不确定性是 ICP 光谱分析的限制因素，地质物料中微量元素的分析尤其是这样。伯曼等<sup>[18]</sup>在海洋沉积物的分析中研究了 ICP 光谱法的优越性，并得出了光谱干扰是分析中的主要问题的结论。丘奇<sup>[53]</sup>通过对地质分析的 ICP 光谱法作了大量的计算后，提出了

一份详尽的光谱干扰表（表5-1列出了类似的校正系数）。他指出了估价校正系数产生的误差，并对浓度比100倍检测限低时所测定的个别元素造成的困难作了说明。

图象装置正日益普遍地与较新的ICP光谱仪联合在一起，这对研究光谱干扰有很大帮助。现在大多数制造厂都提供这种附属装置。它们的运用在文献中已有介绍<sup>[76]</sup>。

有人曾做过若干尝试，以提高元素间校正的准确度<sup>[26, 28]</sup>，甚至设法完全消除光谱干扰<sup>[105]</sup>。博托<sup>[26]</sup>介绍了某些元素分析中由于光谱干扰而引起的麻烦，并推荐了提高校正准确度的办法。所采用的方法是，通过监测Cu324.75nm原子线与Mn257.61nm离子线的强度比，并在一恒定的强度比条件下工作，设法重现相同的等离子体条件。有人建议，通过测量原子线与离子线强度之比，可以准确地重现等离子体条件，从而使元素间干扰保持不变。博托<sup>[28]</sup>也介绍了用双通道多色仪减少干扰的办法，测定了砷、铍、镉、钼、铅、硒和铊等元素。有人曾用阶梯光栅在一定的光谱范围内运行来提高系统的分辨率。

希菲杰和唐尼<sup>[105]</sup>对消除干扰进行了进一步的试验，其办法是将选择谱线调制应用于分析线。由于仅对分析线调制和检测调制光，所以就可以避免来自另一个元素的重叠线所造成的干扰。但是，这种方法有很大的局限性，只能用于原子线，而ICP光谱分析所用的许多谱线都是离子线。尽管如此，这种方法或许为消除光谱干扰取得重大进展而指出了一条途径。

**背景连续光谱干扰** 在ICP光谱中可以清楚看到的一种光谱干扰是由复合辐射引起的。当等离子体中的具有连续能量分布的自由电子被离子俘获时，就产生了复合辐射，其结果是发出连续辐射光谱。这就是铝发射190~220nm的连续光谱的原因。样品中有铝存在时，在此光谱区域内的连续光谱具有精细结构且使背景漂移，结果造成了对几条重要的元素谱线的光谱干扰。铝在许多地质样品中都是主要成分，因此在选择其他元素的光谱线时，对铝产生的背景连续光谱必须给予认真的考虑。

下面以测定锌谱线为例，看选择谱线时如何考虑光谱干扰。博曼斯<sup>[33]</sup>记录了三条检测限低于 $10\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的ICP谱线，即Zn 213.85nm, Zn202.55nm和Zn206.20nm。其中Zn213.85nm线最灵敏，但受铜的干扰(即使铜线的灵敏度差100倍时)；Zn202.55nm线受镁的干扰，因为镁在许多岩石中是主成分，所以这种干扰显得更为严重；Zn206.20nm线受铬的干扰，因为铬在其附近有一条很强的谱线206.15nm。此外，这三条谱线均受到铝发射的190~220nm复合连续光谱的干扰。当然，锌还有许多其他ICP谱线，但其灵敏度要差几个数量级，由于大多数岩石中含锌量甚微，所以这些灵敏度较差的谱线不能用。实际工作中常选用Zn 213.85nm线(最灵敏)，因为铜的干扰不怎么严重。锌的含量一般与铜相近，而铝在此波长的干扰也比低于210nm处的干扰要小。

**散射光干扰** 在许多的情况下，要把谱线重叠和散射光区分开来是困难的。然而，最近采用的电动入射狭缝大大有助于测量散射光和避免其干扰。通过对分析线两边进行光谱扫描就可以测出散射光并能精确地加以校正。光谱仪结构上的最新改进也大大有助于减少散射光。目前人们趋向使用全息光栅，因为它的散射干扰比较小。

**基体效应** ICP中已证实的另一主要干扰类型是基体效应的存在。文献确认有这种干扰，而且对其不能忽略不顾，需要在ICP光谱分析中首先考虑这种干扰。本书在有关应用部分讨论了基体效应，并在第5章中对它作了详细评述(5.3.3倍加干扰效应)。

ICP系统的雾化(或试样引入)部分所发生的变化，对“基体”效应的影响很大。由于更换溶液而造成的酸浓度或溶解固体成分的变化，能使雾化率发生变化，从而改变分析的灵敏度。例如，永岛<sup>[160]</sup>指出，大量硫酸的存在会抑制分析线信号，但同时又得出结论：试样和标准的近似基体匹配足以避免镍、钽矿物分析中显著的误差。沈锡恩和陈其兰<sup>[196]</sup>对磷酸存在引起的干扰进行了有趣的研究，证明磷酸使信号强度显著降低，其降低程度与磷酸浓度成正比。他们还认为，干扰是雾化期间的去溶剂

化效应造成的，提高雾化器的工作温度证实了这一点，若将雾化器的温度提高到240℃，就能使磷酸引起的干扰几乎完全消失了。其他酸的影响是否也出现这种情况还有待观察。事实已证明，有些酸（硫酸就是一例）的基本效应比别的酸严重，因此，盐酸或高氯酸的稀溶液是最佳的分析介质。图2-2说明不同酸的浓度（指体积百分比）对ICP光谱分析信号强度的影响情况。其信号强度以原始信号的回收百分率表示。铝和锰的波长分别为308.2nm和257.61nm。

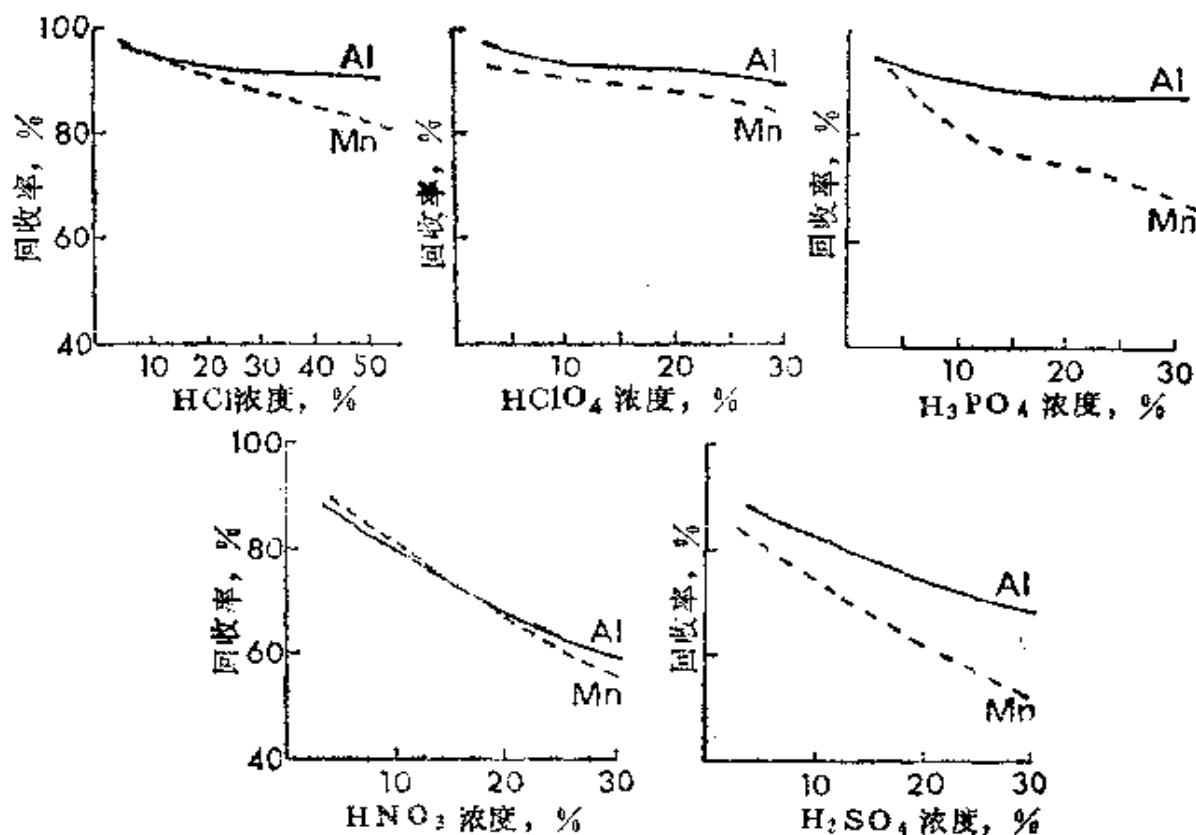


图 2-2 不同酸的浓度对ICP信号强度的影响

等离子体光源内部也会出现其他形式的基本效应，即当其他元素的含量变化很大时，就会影响激发过程，相应地影响信号的输出。梅森和德博尔<sup>[40]</sup>描述了大量钾、钠、镁和钙对8条离子线和5条原子线的基本效应。他们指出，随着这些元素的加

入，分析信号受到抑制，背景增加。基体效应的程度按下列次序增加：钾<钠<镁<钙。布莱兹和霍利克<sup>[20]</sup>也指出，虽然易电离元素的影响比不上AAS分析中所造成的“电离干扰”，但当其大量存在时就不能不考虑了。

最近发表的克服ICP基体效应的一个办法也应该引起注意<sup>[219]</sup>，即作者们研究了由一种主成分浓度的变化造成全部基体效应的办法。试样溶解后用ICP-AES分析，算出主成分的大致含量，再用计算机计算出需要稀释的倍数，以便使主成分的浓度调节至一确定的标准浓度。然后，在计算机控制下进行稀释，再对试样进行分析。这种“变互性基体匹配”能够消除基体干扰，对某类样品（如钢中铁和石灰石中的钙）是有用的。

总之，正如达尔奎斯特和诺尔<sup>[60]</sup>的早期研究所指出的，ICP-AES的基体干扰比较小，这一点已得到从事实际样品分析的ICP使用者的赞同。试样和标准之间的合理基体匹配将会使大部分干扰降低至易于控制的水平。

### 2.2.5 检测限

大于零且肯定能检出的最小浓度，称做一个分析方法的检测限。它是评价一个方法或一种仪器的重要指标。在某些情况下，将它用于判别实际样品的常规分析结果时，它是最能引起误解的参数之一。在已发表的文献中，每个作者所引用的ICP光谱分析检测限之间的差异非常大，因为许多数值是依赖于取得数值的方法，所以许多已发表的检测限数值能否完全进行对比是令人怀疑的。

根据测定背景噪声所测得的标准偏差( $\sigma$ )来计算检测限是公认的方法，它是将标准偏差转换成等效值浓度，再将 $2\sigma$ 或 $3\sigma$ 所对应的浓度定为检测限。这种方法的困难在于，背景一般非常稳定，假如在蒸馏水喷入ICP的同时通过许多连续读数来测量，则背景尤为稳定。在这种条件下，所测得的信号乃是等离子体的背景噪声与所用的光电倍增管和电子线路的噪声之和。通过较长时间的测量，尤其在测量基体类型不同的试样时，所测得的背景变化是根本不同的，而与实际分析更接近。在AAS分析中，一般

用基态原子线作分析线，其背景噪声与信号噪声水平不相上下；ICP光谱法是一种发射分析法，它是用激发态的谱线作分析线，其信号噪声水平大于背景噪声水平。因此，测量ICP的背景要非常小心，以相当 $3\sigma$ 的浓度作检测限是合理的。

我们将在本书的有关部分讨论ICP-AES用于地质样品分析时达到的检测限。例如，我们将在4章中评价已发表的硅酸盐岩石分析的检测限：4.4讨论用“ $3\sigma$ ”计算的检测限，表4-3对计算所得的检测限，与在常规操作条件下所得的真实检测限作了对比。将在8章中讨论影响天然水中元素检测限的因素。

许多ICP的应用分析得到了非常好的检测限，氢化物发生法的应用是其中的一例，它能摆脱传统雾化器的限制，使被测元素成为气相直接喷入等离子体，其检测限比气动雾化器的要低几个数量级。我们将在6章中详细讨论这些方法的应用。在7章中所讨论的某些方法也能得到极好的检测限，用电热样品引入法尤为引人注目。

### 2.2.6 精密度和准确度

原先人们就认为ICP-AES是一种精密度很好的方法，现在我们可以从已发表的数据和我们本身的工作对其进行合理而又令人满意的估价。从重复分析结果的标准偏差的计算（以测定浓度的百分数表示）就能方便地估价一种分析方法的精密度。早先人们认为ICP光谱法的精密度为1%左右<sup>[32, 13]</sup>，这看来是可以接受的。对许多实际应用分析来说，1%左右的精密度就算不错了，而对大多数微量和低量元素的研究来说则绰绰有余了。对大部分常量元素分析来说，此标准照理也相当令人满意了。但是，对要求最佳质量数据的常量元素分析及试金品位测定，此精密度确实不够。

正如检测限的情况一样，在讨论“精密度”时，搞清楚所引用的数值是否靠接二连三地对单个溶液进行简单地重复测量来获得的也是重要的。相反地，花较长时间进行包括样品制备等在内的重复测定，可使一种方法的精密度得到更严格的试验。但在许

多已发表的论文中并没有对这两种方法作出区别。我们在讨论中所用的方法为后一种。

要求优于1%精密度的用户很多，但是，对一些应用研究的调查表明，如果不采用特殊的方法来提高精密度，常规分析的精密度是很少能优于±1%的。沃尔什和豪伊<sup>[232]</sup>用偏硼酸锂熔融法进行硅酸盐主成分的常规分析，得到了1%左右的精密度。芒特和格兰特<sup>[158]</sup>发现，在植物和土壤萃取物的分析中，在短时间(20min)范围内可获得小于1%的精密度，但长时间(一周)分析的精密度为2~5%。沃特斯和诺里斯<sup>[237]</sup>在无试样引入的情况下，测得ICP系统的精密度小于0.5%，但是，引入试样的则获得了1~2%的值。丘吉<sup>[53]</sup>在岩石的常量元素分析中获得了2~3%的精密度，但在微量元素分析中却增加到5%左右。丘吉还指出，在接近检测限时进行微量元素分析，其精密度的数值就会显著增加。沃尔什等<sup>[233]</sup>研究了岩石中稀土元素的测定方法。当浓度接近检测限时，精密度就从1~3%增加到更高的数值。

迹象表明，ICP光谱分析精密度的改善不仅是必要的，而且也是能够实现的。在ICP光谱信号中，一个已知噪声源是来自高频发生器电源的微小波动。ICP光谱信号对电源波动是非常敏感的，大多数早期电源的允许偏差已经不能满足其高精度的工作。最近制造的仪器都具有密封的特性，电源的允许偏差可达±0.1%。

在ICP光谱分析所得信号中，噪声的另一主要来源是雾化系统。雾化条件方面的小小变化会造成输出信号强度的很大漂移，雾室内压力的小小波动会大大改变发射信号<sup>[237]</sup>。因此，改善ICP光谱分析精密度的一个措施是对雾化作用的可变因素，尤其是注入气流量进行更好的控制。拉森等<sup>[133]</sup>用质量流动控制器来稳定气流，其他作者也采用过这个办法，但收效不大。有人认为采用改良雾化器，特别是高压雾化器能够使精密度改善至1%以下。安得森等<sup>[9]</sup>声称，用高压交叉流动雾化器可使精密度从

2~3%降低至0.5%以下。

有的作者<sup>[167, 232]</sup>用内标法来改进精密度。内标法的困难在于，并非所有元素在ICP中都具有相同的行为，因此，必须使内标与被测元素进行“匹配”。将适当的元素加到试液中去并测量其强度比，以此来证明ICP光谱分析的精密度优于0.2%是肯定相当容易的。当这种办法用于日常分析时，就遇到了困难。然而，内标法尽管遇到了问题，但在一定条件下它们还是实用的，而且随着我们对ICP特性认识的提高，其应用将会增多。

一种分析方法的准确度部分地由该方法的精密度来决定。限制准确度的其他因素是系统的影响，例如由于缺乏基体匹配造成的影响、干扰效应等。在ICP光谱分析中，由于遇到的干扰程度低且易于控制，其结果令人相当满意（见2.2.4的讨论）。具体应用方面的干扰问题将在书中的有关部分进行讨论。ICP光谱分析中遇到的干扰总水平随不同的应用略有不同，而概括的论述会造成错误的印象。尽管如此，由此得出“在大多数情况下可将干扰减少至低水平”的结论或许是合理的。因此，在许多应用中，ICP光谱分析的准确度主要是受其精密度制约。例如，文献中叙述的硅酸盐岩石分析方面的许多实例都在标准岩石样品的分析中获得了极好的结果。正如沃尔什和豪伊<sup>[232]</sup>指出的，当用常规分析程序来分析特殊的样品时，ICP光谱法不像大多数方法那样易于产生严重的偏差。他们用国际标准岩石样品制作仪器校准曲线，分析了以前分析过的几种矿物，并对分析方法的准确度进行了严格的考核。

### 2.2.7 溶液体积和样品质量

能够用少量样品和小体积溶液作分析的价值是明白无疑的，在ICP光谱分析中唯一可争论之处，仅仅是实际可用的质量和体积究竟能小到什么程度。

用普通的雾化法作ICP同时分析时需要1~3mL溶液，制此体积溶液仅需很少量的样品。这种方法的局限性与试样的准确称量有关，尤其是在称少量试样（小于1~10mg）来作大量原始

试样的代表时。尽管如此，能够用少量样品分析的确是ICP光谱法的优点之一，而此优点尚未引起人们的足够重视。在许多实际应用中可以证明这是非常宝贵的，例如，从大量样品中钻出少量矿物进行分析时，不需用耗时的矿物分离，就能提供常量元素和微量元素的数据。

有人尝试过用非常小体积的溶液进行分析，有的已取得了成功。里普森和德盖兰<sup>[182]</sup>讨论了在减少溶液体积方面可预料到的进步，他们认为，用不连续进样系统取代通常的连续流动雾化器可能是最满意的途径。例如，有人采用了小体积注入装置<sup>[184]</sup>，井远等<sup>[115]</sup>研制和应用了微升注入装置，此装置仅用40μL试液作分析。布鲁凯尔特等<sup>[43]</sup>讨论了采用小体积(100μL以下)溶液所涉及的困难，并建议，如用小体积溶液，则最好用较大功率的等离子体。

卡特利克和希克曼<sup>[49]</sup>论述了ICP光谱法对分析少量试样的实用价值。使用超声波雾化器和新的样品引入系统，几乎可使所有可用的试液都引入ICP炬。所介绍的方法证明，这种办法在法医研究中用于分析毫克量以下的玻璃碎片很有价值。

最后值得指出的是，在7中将详细讨论的许多不连续进样方法，实际上是将“小”量试样引入ICP。但是，至今这些方法还仅仅是专门的样品引入措施。

扫描单色仪需要很多的溶液来作几种元素的分析。所需的溶液体积取决于元素数目和每条元素线选择的积分时间。测定20个元素可能需要5至10mL溶液，有的单色仪制造厂作了缩短分析时间的尝试（但并非溶液体积），装配了双速泵，以便更迅速地清洗雾室。

# 3 ICP-AES的仪器设备

## 3.1 引言

这里将对如何选择仪器予以评述。我们将在10中简要地叙述ICP仪器的最近的发展及其前景，而此处主要考虑目前的实用问题，对读者选择或使用ICP仪器没有帮助的细节将不多费笔墨，例如对等离子体高频发生器的内部工作情况没有进行详细描述，因为普通使用者不能控制这些因素和不需要自己去修理或调节发生器。厂商通常也不会提供几种型号的发生器来供你选择。另外一点是，就整体来说必须弄清仪器的分析性能，但是要了解仪器良好的特性是否归因于高频发生器、光谱仪、炬管、雾化器、气流控制、软件，或甚至放置仪器的房间，通常是非常困难的。与此相反，对雾化器和等离子炬管(也许是ICP系统最关键的部件)作了较为详细的讨论，因为用户需要对这两个部件作出客观的选择。

过去，详尽的讨论都集中于ICP系统最佳条件的选择问题上，这是由于ICP光谱法的分析特性以相当错综复杂的方式与一些可调节的参数发生关系，例如氩气流量、炬管几何形状、观测高度、高频发生器功率、试样提升量等。其复杂性在于：(1)各个元素一般不具有相同的最佳参数；(2)某一具体元素的不同分析特性，可以在参数范围内的不同点达到最佳状态，可见最佳参数的选择确实是一件艰难的任务。但是，大多数制造厂都推荐了已经最佳化的操作条件，因此普通用户无需为此烦扰，只要按说明书使用就行。其中的很多参数即使不能调节变动，也能获得较好的结果，如果用户得到一套具有固定观测高度和不可调节气流阀门的ICP，也不必沮丧。由于它有严格固定的条件，即使参数

稍次于最佳状态，也能获得很好的再现性结果。在大多数实际情况下，这是比较好的选择。相反，若调节十分灵活，但操作不小心，要想每天都得到较好的再现性是十分困难的。另一方面，固定系统的工作特性可以非常迅速而又准确地加以确定，同时具有随时间增长而越来越稳定的优点。

除仪器专家外，分析工作者不要使用改装的ICP光谱仪（即ICP光源与现成的光谱仪联接装置）。光谱上的匹配是相当困难的，尤其是较陈旧的光谱仪所用的激发光源具有与ICP完全不同的立体特性。据我们所知，那些用ICP光源来改装其电弧或火花光谱仪的光谱专家们，对其所得结果（尤其是检测限）总是感到失望。与改装关联的另一个主要困难是，人们必须研制一个新的软件包来操纵仪器和处理数据。

除原子发射光谱法之外，ICP在其他仪器分析方面的应用正在日益增加。例如，ICP与质谱法（作离子源）和原子荧光法的组合，我们将在10.3讨论这些应用。除了这里讨论的标准型光谱仪外，ICP还可以与其他类型的光谱仪联接，例如ICP激发光源已与阶梯光栅光谱仪联用。目前有人正在研究ICP与傅里叶变换光谱仪联用的可能性。其他类型的等离子体（如微波等离子体和直流电弧等离子体）也能够作为光谱化学的激发光源而用于地球化学分析，这将在本书的10.4进行讨论。

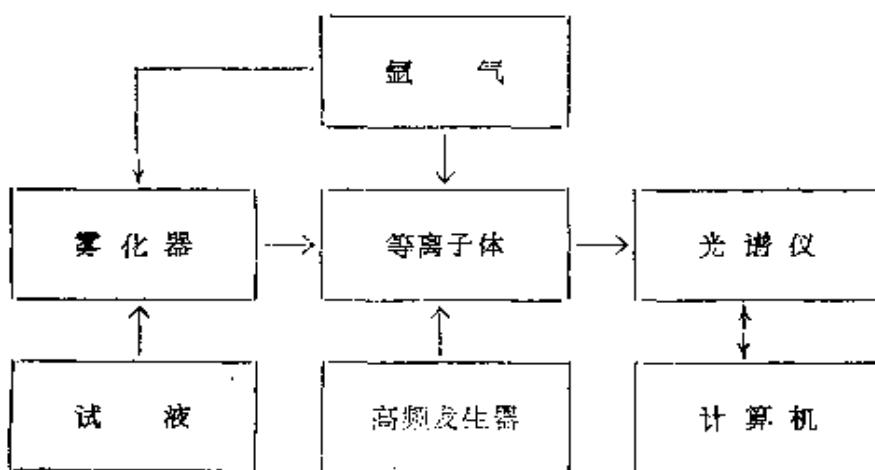


图 3-1 气动雾化-ICP系统方框图

根据图3-1可以对ICP系统有一个大概的了解，其组成部分及其特点将在下面接着讨论。

## 3.2 光 谱 仪

### 3.2.1 多元素同时测定系统

ICP-AES本质上是一种多元素分析方法。最初人们用一台有固定狭缝的多色仪进行同时测定。目前，这种ICP系统已繁衍了好几代，其性能达到了很高的水准。它们被广泛地用于样品量大而分析元素又很多的单位，如地质和环境部门。这种仪器缺乏选择分析波长的灵活性，但可通过下述途径予以弥补：对难以分析的元素预备一条以上的谱线，或增加所谓“ $n+1$ 通道”，或用一台附加的单色仪与多色仪平行运行。最近，单色仪系统越来越受到欢迎，其主要原因是价格低廉，而且其谱线可自由选择，使它比较容易对付复杂的基体、不常见的分析对象以及不了解的浓度范围等。然而，它们的分析效率无疑低于多色仪系统。究竟选择哪种仪器为最佳，它取决于各位用户的要求和财力。

ICP系统所用的多色仪的基本结构是非常简单的，主要包括透镜、入射狭缝、衍散光栅和出射狭缝（将已色散的谱线分离开）。其典型的结构如图3-2所示，各组件装置在一个密闭不透光的箱内，而真空光谱仪还需要密闭不透气。实际上，大多数ICP多色仪都是如此简单，为了保证具有足够的分辨率、弱散射光、机械稳定性以及良好的聚光本领等基本性能，精细的设计是非常重要的。有的多色仪要稍微复杂一点，具有额外的反光镜，两个光栅和两套出射狭缝架等，这样可测量更多的光谱线。所有的多色仪都具有可以扫描小波段光谱的附加装置。

真空光谱仪用于测量小于200nm的波长。在200~170nm左右的光谱区内有许多有用的元素谱线，这对碳(193.1nm)、磷(178.2nm)和硫(180.7nm)的测定是必不可少的。低于170nm时，由于石英光学零件造成的吸收，使光谱仪的能力受到了限制。应当指出，可以用空气光路光谱仪来测定Se196.1nm和

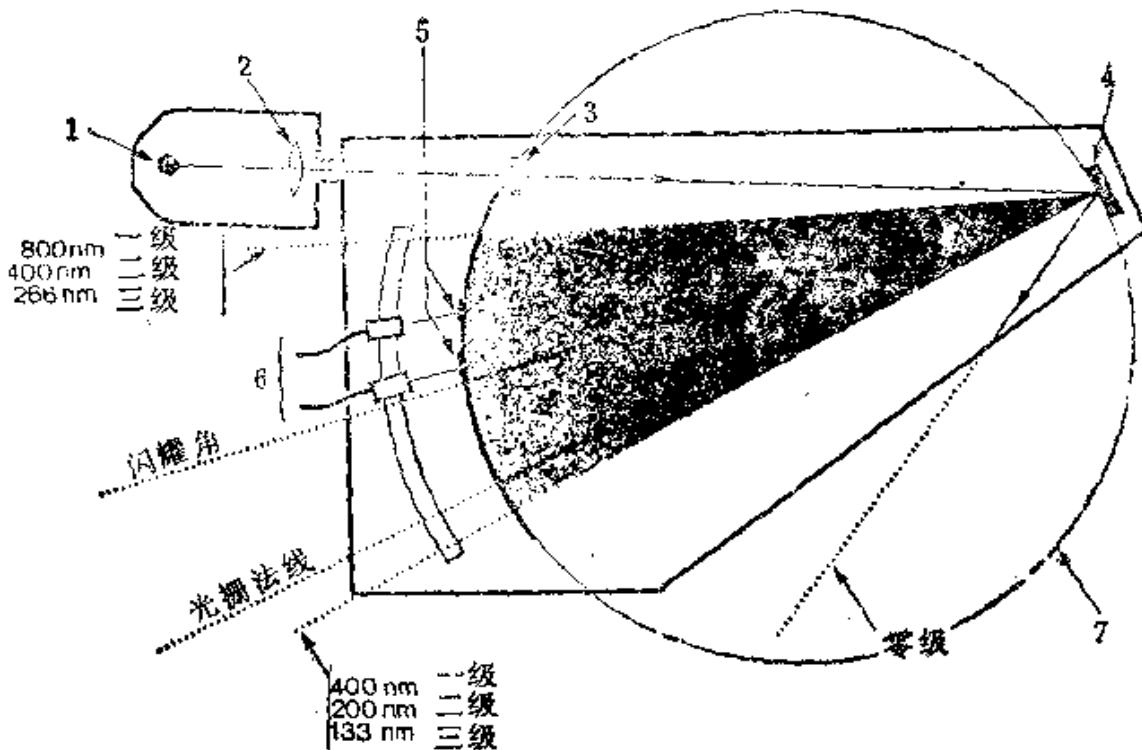


图 3-2 帕邢-龙格型多色仪系统的光学示意图

1—ICP；2—透镜；3—入射狭缝；4—光栅；5—出射狭缝；6—光  
电倍增管；7—罗兰圆

As193.7nm这两条很有用的谱线。对光谱仪结构的技术细节感兴趣的读者可参阅斯莱文[197]或索恩[221]等的专著。

**透镜** 凸透镜是主要的光学部件，由高纯石英制成，安装在等离子体和入射狭缝之间，它把光线聚焦在入射狭缝附近（但不必聚焦在狭缝上）。在真空光谱仪中，透镜可同时用来密封仪器以防止空气泄漏，因此，要将透镜取出进行清洗，而又不破坏真空必须采用特殊的装置。在真空光谱仪中，通向透镜的光路还要用一根末端靠近等离子体的短管来封闭，在短管内通入氩气排出空气，以便达到更大的透光率。

透镜的清洁是很重要的，尤其是真空光谱仪。由于微量的真空气油能迅速地积聚在透镜上，形成吸收紫外光的有机薄膜，这种污染严重地影响了短波线的灵敏度。因此，最好每周清洗一次

透镜，清洁时应遵照厂家的建议。

**入射狭缝** 通过透镜的光照射到入射狭缝上，这种狭缝通常为 $20\text{mm} \times 20\mu\text{m}$ ，与等离子炬管的长轴平行（但并非所有光谱仪都是这种布局）。狭缝装在光栅的“罗兰圆”(Rowland circle)上起光谱仪光源的作用。大多数多色仪有使狭缝在其中间位置的两边沿罗兰圆作短距离移动的装置，其移动方式或者靠人工来转动测微器，或者在电子计算机控制下用一台步进电动机来实施。移动的结果是略微改变一下落到光栅上的人射光的角度，从而使照在出射狭缝上的光谱发生移动，这样可以对每个分析波长的两边 $1\text{nm}$ 的小范围内（一级谱线）进行扫描。通过这样的短距离扫描，可以考察分析线附近的光谱情况，以便进行基体校正和背景校正，此外还能检查出射狭缝的定位情况。

用一个称作“光谱换相器”的交变装置也可达到与移动入射狭缝相同的结果。“光谱换相器”是一个紧靠着入射狭缝后边的石英折射镜，在正常位置上它与入射光垂直，但可围绕与狭缝平行的轴转动。当折射镜转动一个小角度时，能使从狭缝射入的光通过折射而发生横向位移（图3-3），从而产生了与入射狭缝的物理运动相类似的效果。

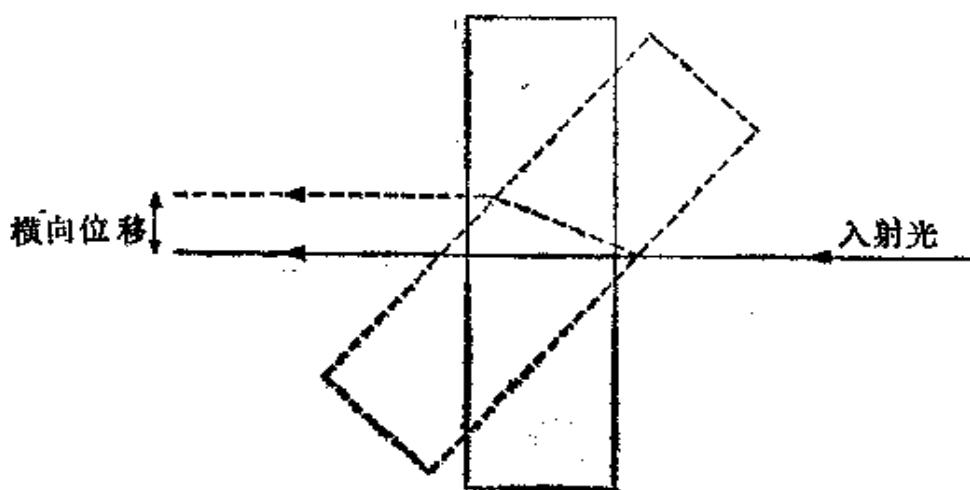


图 3-3 折射镜光路图

**衍射光栅** ICP-AES多色仪总是用凹面光栅作色散元件。

棱镜不能提供所要求的色散。多色仪中的光栅有两种，即复制机刻光栅和全息光栅，这两种光栅各有优缺点。复制机刻光栅存在各种不同的缺陷且大小有限。其刻线误差能产生光谱“鬼线”，它们是在不应该有谱线的地方出现的“假线”，会引起干扰问题，但这在ICP实际应用中一般并不产生什么麻烦；虽然复制光栅的有限的宽度影响了分辨率，但似乎没有产生什么问题。

全息光栅是将激光产生的干涉条纹用全息照相法记录下来而制成的光栅。其制作成本相对便宜一些，从特性上看比复制光栅大得多，因而可提供较好的聚光率和较高的分辨率。另外，这种光栅也避免了在光谱中出现鬼线的缺陷。这些优异的性能使它们在ICP光谱仪中得以被广泛地采用。不过，全息光栅的较高级光谱的灵敏度比较低，因此人们并非总是选用它。倘若复制机刻光栅能在恰当的角度闪烁，则能在第二谱级和第三谱级提供高强度光谱，这样就提供了非常宽的波长范围。例如，图3-2所示的光谱仪光栅，在400~800nm间的一级光谱，200~400nm间的二级光谱以及133~266nm的三级光谱中，都具有很高的照明强度。用这种装置进行同时测定，其中长波线测碱金属，真空紫外线测硫和磷。装有单个全息光栅的光谱仪通常是不能提供这样宽的波长范围的，因为其二级和三级光谱的灵敏度要低得多。用长波线测定碱金属，这对地质分析是非常有价值的，因为其他谱线要弱得多或易受干扰，所得的结果并非都令人满意。有的制造厂在光谱仪内部装一个小型辅助光谱仪，使其测定范围扩张至长波光谱区。辅助光谱仪是利用干涉滤光片或第二个光栅将长波线与零级谱线的反射分开。这种结构的光谱仪所得结果是很好的。

凹面光栅一般以图3-2的帕邢-龙格(Paschen-Runge)几何结构来装配。当入射狭缝和光栅均位于“罗兰圆”上，且光栅与圆相切时，从小孔射入的光产生的衍射谱线也聚焦在圆上。罗兰圆的直径与光栅的曲率半径相等，ICP多色仪一般具有直径为1m或更大的罗兰圆。如光栅的刻线为 $1200\text{条}\cdot\text{mm}^{-1}$ 时，一级光谱在出射狭缝上就能获得 $1.0\text{nm}\cdot\text{mm}^{-1}$ 左右的倒数线色散率，而在更

高级光谱则能获得更高的色散率。于是，孔径为 $50\mu\text{m}$ 的出射狭缝就能将 $0.05\text{nm}$ 左右的一级光谱分离开来。

**出射狭缝装置** 多色仪中的各个通道由出射狭缝、一个反射镜、一个光电倍增管以及对分析信号进行积分、放大和输出所需的电子线路组成。此狭缝是在薄的金属狭长片或膜片上精确地雕刻而成的，这种情况的狭缝是不可调的；另一种是由独立支持的两块膜片构成的分离装置，其内的狭缝要宽得多，它沿着罗兰圆作微小的移动，可以精确地调节波长。这两种狭缝系统各有其优缺点。雕刻的膜片狭缝是比较容易校直的，但它不能修改以适应后来安装的附加谱线；可调狭缝系统对校直要求相当高的技巧和很长的时间，但只要狭缝框架不太拥挤，以后安装的附加谱线不会妨碍现有的谱线。

在狭缝架后面，用一块小的凹面镜把分离的谱线聚焦在光电倍增管上。光谱仪内的谱线通道数取决于狭缝架后面可容纳凹面镜和光电倍增管的空间大小。有的光谱仪利用谱线反射离开光学平面来缓和此空间的矛盾，因此光电倍增管可安装在狭缝架的上方和下方。用这种排布方法，在 $1\text{m}$ 光谱仪内最多可安装100个通道。各套狭缝装置的总宽度限制了两条相邻的有用谱线的靠近，若两条谱线比要求的限度更相近，则必须设法用不同的谱级。

虽然为ICP光谱分析设计的光谱仪内的光散射特别微弱，但从狭缝射出的光的光谱纯度仍有提高的余地。在各个狭缝后面都装有窄通带干涉滤光片，而不再用单纯按谱级分类的滤光片。但是，出射狭缝滤光片只能滤掉不同颜色的光，而不能滤掉纯连续光谱背景或其他元素射出来的重叠光谱线。

目前还没有一种为大家所接受的元件来替代光电倍增管作测光装置，实际上也没有必要这样做。当光电倍增管处于完全黑暗之中时，阴极热发射产生的电流，叫做光电倍增管的“暗电流”，约为 $10^{-9}\text{A}$ 。可测量的最大光强由阴极饱和电流来确定，饱和电流比暗电流大 $10^8$ 倍以上。只要供给的电压在最高光强时没有达到饱和，光电倍增管在整个范围内都能提供真正的线性响应。

这样，光电倍增管的线性范围就很容易超过ICP光谱仪的线性校准范围，它的这种能力与能够提供 $1/10^6$ 的数据分辨率的电子输出系统相结合，使光电倍增管成了ICP-AES的理想部件，同时其灵敏度也完全合乎要求。光电倍增管对ICP光谱分析所需的波长范围都能够适用，不过在200nm以下和650nm以上必须用特种光电倍增管。

光电倍增管不能对所测的光进行空间分辨，但用光电二极管阵列对来自ICP不同部位的光发射作专门研究已获得了这种空间分辨特性<sup>[20]</sup>。在现阶段，光电二极管还不能提供与光电倍增管一样好的灵敏度，因此光电倍增管尚无被取代的危险。另一种检测器“视象管”已被“IDES”①系统中的ICP光谱仪所采用，只要用一个检测器就能检验全部光谱。虽然该系统在概念上颇令人感兴趣，但它还不能提供与普通光谱仪一样好的灵敏度，因此尚未达到试制样机的阶段。

**辅助单色仪** 配置一台辅助单色仪就可增添多色仪的灵活性，同时它又可当作ICP的主光谱仪，并能在任何预选的波长工作。单色仪的电子系统与主光谱仪的电子系统相耦合，因此它可有效地作为可变波长的测量通道，即所谓“ $n+1$ 通道”。于是，我们可根据特定的要求来考察或使用多色仪原先没有的谱线，其所得检测限通常接近于多色仪获得的检测限。

**小单色仪** (0.5m)通常装在与多色仪相对的等离子体的另一侧。飞利浦(Philips)系统用的是另一种结构，光谱仪内有一个“巡回检测器”，它可沿着多色仪出射狭缝架的整个长度移动，这样就不需独立的单色仪了。此巡回检测器仅由一个单元组成，里面有一面镜子，将光反射离开光谱仪的光学平面，并通过狭缝照到光电倍增管上。虽然此单元的阴影有一小部分会投射到出射狭缝架上，使这部分光谱变暗，但巡回检测器的性能与固定狭缝差不多一样好。巡回检测器不适用于真空光谱仪。

---

①不知是何系统，且未查到——译者注。

**温度控制** 在多色仪中，热胀冷缩是不能允许的，因为光栅和出射狭缝的相对位移会使穿过狭缝的光谱发生变化，这样波峰就会偏离图形（即在狭缝夹片之间呈不对称分配），从而使测得的强度变弱且不稳定。因此多色仪必须在30~40℃范围内保持一恒定温度（温度变化不超过0.5℃），使室温的小变化不会影响光谱仪的温度。

### 3.2.2 扫描单色仪系统

靠计算机控制波长移动的单色仪可以用于ICP-AES中对许多元素进行顺序测定。计算机控制的步进电动机（变速），使仪器高速传动到恰好比预选波长小的地方，然后，波长传动装置再一小步一小步地慢慢移动，跨越并超过预测的波峰位置，同时在每一点上进行短时间积分（扫描）。将数据拟合到峰形的特定数学模式中，即可算出波峰（如果有的话）的真实位置和最大强度。在波峰两侧的预选波长处进行测量，可估算出波峰下面的光谱背景。测量完毕后，单色仪转到为下一个元素确定的波长处，再重复上述过程。

现在许多制造厂都生产与上述相类似的仪器，并作某些小的改进。应用最广泛的光谱仪采用如图3-4中的切尔尼-特尔纳(Czerny-Turner)装置的平面光栅，它是通过转动光栅来实现波

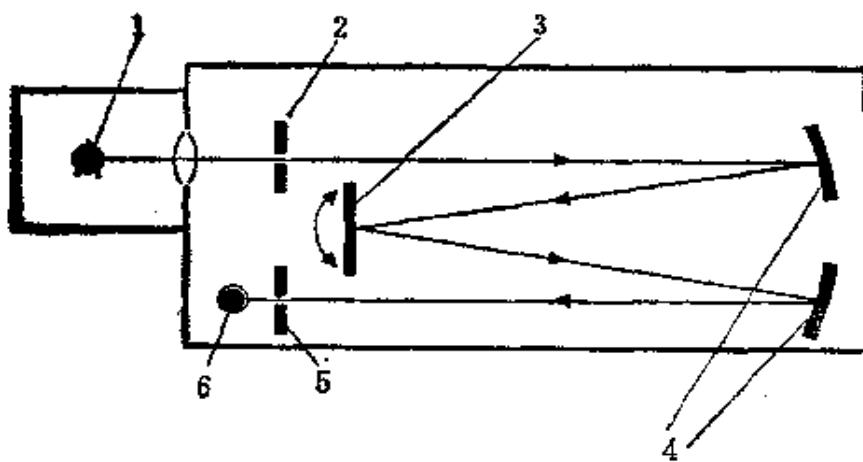


图 3-4 扫描单色仪的光学系统

1—ICP，2—入射狭缝；3—光栅；4—反射镜；5—出射 狹缝；  
6—光电倍增管

长的回转和扫描，使需要扫描的光谱依次通过出射狭缝，而光栅的转动则依靠用计算机控制的步进电动机。这种步进电动机的运转是极其精确的，但是，由于不可避免的机械不稳定性和热不稳定牲，它还不能足以精确到可以直接转到波峰上立即进行强度测定。

前面叙述的有关多色仪特性的大多数评论也适用于单色仪，因此无需重复了。其主要区别在于扫描单色仪用的衍射光栅是平面光栅而不是凹面光栅，它降低了对温度稳定性的要求，并且只要一个输出通道，该通道用一个光电倍增管就能应付范围广泛的波长和谱线强度。光电倍增管具有宽广的光谱响应，当仪器从一个通道一个通道扫描过去时，可以自动控制其增益来改变供给光电倍增管的电压。令人惊奇的是电压调节如此频繁并没有带来什么不稳定性，下述事实证明了这一点，即对于同样的谱线和色散，扫描光谱仪得到的检测限与多色仪得到的检测限是非常相近的。文献[121,200]中介绍了几种顺序系统，在目前的产品中，至少有一种模式是在出射狭缝前面用折射镜在所选谱线的区间内扫描光谱，这是否比用步进电动机作扫描有优越性，现在还不清楚。

弗洛伊德等<sup>[80]</sup>对扫描单色仪的技术要求作了极其简要地概括：

(1) 计算机控制的扫描单色仪。它具有在选定的波长之间进行程序化的非线性扫描的能力。

(2) 自动找峰程序。用于测定选定谱线的波峰强度。

(3) 谱线的存储。对ICP-AES可测定的70个左右元素中的每个元素的大多数先锋谱线，能按选好的次序列表，存储在记忆装置中。

(4) 预选分析线。每个待测元素可预选一个或几个已被存储的分析线。

(5) 预选精确的波长。在此波长处进行分析线的光谱背景强度测量。

(6) 波长的顺序排列。计算机软件可按波长由小到大的次序对所选的分析线和相应的背景波长进行重新排列，以便于顺序

测量和缩短分析时间。

(7) 视屏终端。用来显示复杂的背景和分析校准曲线数据的拟合优度。视屏终端也有助于为某一具体分体问题适宜地选择最有用的谱线。

(8) 检查仪器性能的检测限程序。基于信噪比的检测限测量，为整个仪器提供了方便而又灵敏的性能检验。

(9)  $10^6$  的信号测量范围。利用ICP激发光源动态范围宽的特性来达到这种要求。

找峰方法 各个制造厂家在扫描仪中用于特定谱线定位和定值的方法略有差异，但所有系统均包含下列的基本阶段：

(1) 在氩光谱中选择一条给定谱线的位置作为光谱仪中的定位点（另一种方法用辅助汞放电灯产生的谱线），该谱线可用作所有以后的校准的参比点。

(2) 波长移动校准。对于一台机械性能和光学性能完美的仪器来说，步进电动机离开参比点所取的步数与在出射狭缝上所得波长之间，有一个恒定而简单的关系式。实际上，仪器都存在机械和光学的缺陷，这就引起由线性计算所得的波长与实际波长之间有微小的系统偏差。该系统误差在光谱中随点的不同而变化，因此在用仪器作分析之前，必须掌握此情况。在测量过程中将误差校正加在开始算出的步数上，以致于所需要的光谱部分能够准确地定位。

(3) 波峰定位。尽管校正了波长移动中的系统误差，但是由于瞬时的热变化和机械变化，偏差仍然存在，因此不能直接对波峰的波长定位，而代之以在适当的波长范围内的仪器扫描。扫描的步长很短，同时每一步都对光强进行短暂的积分。当背景上方的谱线很强时，要对最靠近的波长确定波长扫描步数并不存在任何问题。扫描后将测得的最高光强值拟合到波峰的数学模式中，算出实际的波峰强度，就可用于分析信号的定值。例如，图3-5 ARL 35 000系统将三个最高值拟合到高斯方程式中，将计算出的波峰结果用作校准和分析，在波峰两侧的恰当位置上测量背景。如果

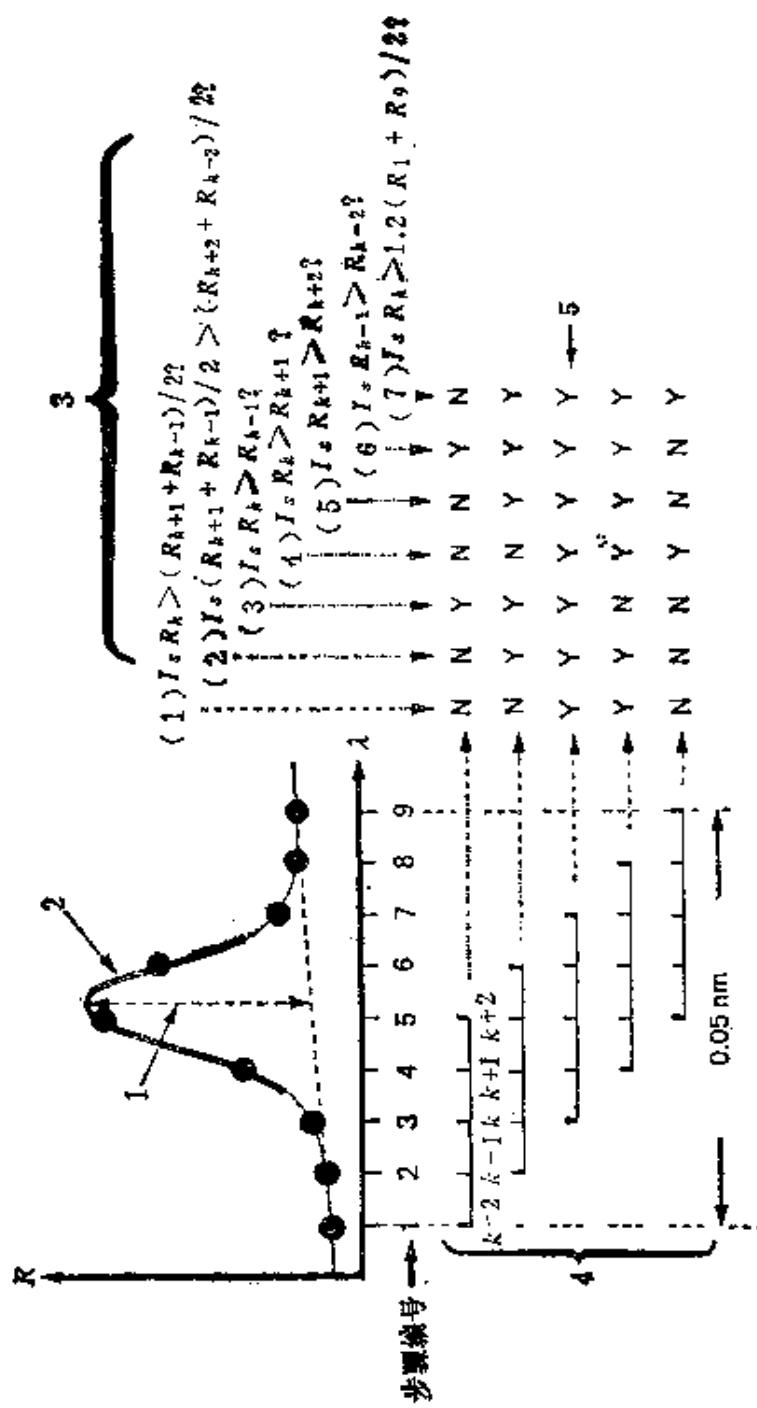


图 3-5 扫描单色仪中用于识别谱线波峰并对其进行定值的程序  
 1—算出的波峰强度；2—拟合于三个最高点的曲线；3—一对“窗口”  
 中点的检验；4—“窗口”的相继位置；5—通过全部检验

不存在结构背景，就可简单地从算出的波峰强度中减去背景。

然而，应该注意保证已定位的是真正的谱线波峰，而不是一个纯粹的数理统计变量或背景结构。在ARL系统中，在0.05nm左右的光谱范围内进行跨越波峰位置的9步扫描（见图3-5）。为给波峰定位，让一个5步“窗口”越过9个步长，以检查这5个点是否跨在波峰上。“窗口”每向前移动一步，就测量5个点的强度( $R_n$ )（测量从窗口的中心(K)开始），同时进行计算和检验：

- (1) 中心点的强度大于邻近两点的平均值吗？
- (2) 邻近两点的平均值大于外部两点的平均值吗？
- (3) 中心点的强度等于或大于前一点吗？
- (4) 中心点的强度等于或大于下一点吗？
- (5) 下一点的强度等于或大于窗口的最终点吗？
- (6) 前一点的强度等于或大于窗口的第一点吗？
- (7) 中心点的强度是否比根据整个扫描（不仅仅是窗口）的第一点和最终点的平均值算出的背景值高20%？

假若窗口中心点位于第三步时，上述7点检验都得到否定的回答，那么窗口的中心位置就移到第四步，重复上述的检验。整个过程不断重复，直到发现了波峰或否决了第七步。

假若用这种方法找不到波峰，则将中心位于第五步时测得的强度当作波峰强度，同时要减去恰当的背景。显然结构背景会对强度低的元素的波峰的定位和定值引起麻烦，应当尽可能予以避免。为此目的，加长等离子炬管(3.3)是有益的。

其他扫描光谱仪具有类似的找峰算法，只不过是所测步长和步数以及波峰的核实和定量程序不同而已。

背景扫描校正系统对同时发生的谱线重叠不能检出或补偿。这未免削弱了扫描系统有较大灵活性的优点，只要同时也测定干扰元素，多色仪就能方便地对谱线重叠进行小的校正。

### 3.3 等离子炬管

#### 3.3.1 格林菲尔德炬管

里德[179~180]首先发现了用感应加热来维持石英炬管中氩气流的等离子体，同时预言等离子体在熔融、晶体生长、高温化学等各种领域及光谱学中有广泛的用途。格林菲尔德等[92]解决了把分析试样注入等离子体的问题，制成了专为光谱法设计的第一个炬管。此炬管具有三个同心气管（图3-6），其外径为29mm，环形间隙为0.5mm，注入管喷嘴的直径为2mm。冷却气流和辅助气流从切线方向引入，形成的等离子体呈环形，注入的试样经过中心管穿入等离子体。以后的所有各种型式的炬管都保持了这种特色。

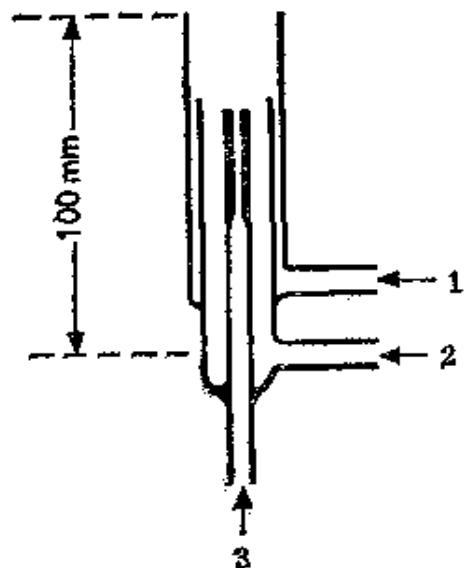


图 3-6 格林菲尔德炬管

1—冷却气流；2—辅助气流；3—注入气流

必须注意本书采用的气流命名法，以避免混乱。外管气体遵循通常的习惯称作“冷却气”(Coolant gas)。有的作者称它为“等离子体气”(plasma gas)，由于这一术语以前曾用于中间气流，因此这种称呼会造成混乱。中心的携带试样的气流在这里称为“注入气”(injector gas)<sup>①</sup>，早先的文献称为“气溶胶气”(aerosol gas)，这显然不能令人满意，因为试样也可能呈气相

<sup>①</sup>国内外不少学者称此气体为“载气”(Carrier gas)——译者注。

载入和注入。中间的气流原先称为“等离子体气”，但由于大多数仪器能在中管气流为零的情况下满意地工作，因此它对维持等离子体显然并非必不可少，在这里把它称作“辅助气”(auxiliary gas)。

格林菲尔德仿照里德用了一个大直径的炬管，外径为29mm。用这种炬管需要大气流量（如 $12\sim38\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的氩气加上 $20\sim70\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的氮气）和很高的耦合功率（高达8kW）。他所用的雾化器也就是原来用于AAS的大型同轴雾化器，其效果十分理想。这种大炬管能允许诸如同心度较差一类的制造方面的缺陷，也可以允许大量其他气体的注入，如空气或氢气。格林菲尔德小组坚持使用大功率有好几年，因为大功率能改善分析特性，如干扰效应较小，但目前持此观点的人已不多了。

### 3.3.2 法塞尔炬管

1965年温特和法塞尔<sup>[241]</sup>介绍了具有三个同心气管的较小炬管（冷却管内径为22mm）及其获得的结果。其气溶胶管（中心管）内径为5mm，气流量仅为 $0.5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 氩气，因此它不能够在等离子体中间冲出一个中心通道。试样只能沿等离子体外部通过，因而试样原子化和激发的效率不高。他们后来又重新设计了较小的炬管以克服此缺点，其型式已成为通用的式样。这种式样的炬管通常称作法塞尔炬管或斯科特炬管。这种标准式样的演变如图3-7所示，从图可看出：（1）只有注入管喷嘴很小的炬管（1969年及以后）才能产生有益的环状等离子体，因此最终采用了毛细注入管喷嘴；（2）最终的辅助气管为喇叭形。图中管壁厚度是按比例绘制的。炬管直径的尺寸：注入管喷嘴孔为1.5mm，冷却气环状间隙为1.0mm。

法塞尔炬管需要的气流量比格林菲尔德炬管要少得多，载气（氩气）流量一般为 $1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ，冷却氩气流量约为 $10\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ，大大节约了氩气成本，这可能是此种较小炬管唯一的最重要的优点。这种较小的炬管是否改善了分析特性还是个悬而未决的问题，因为对这两种炬管都有实际经验的试验者并不多。笔者（汤普

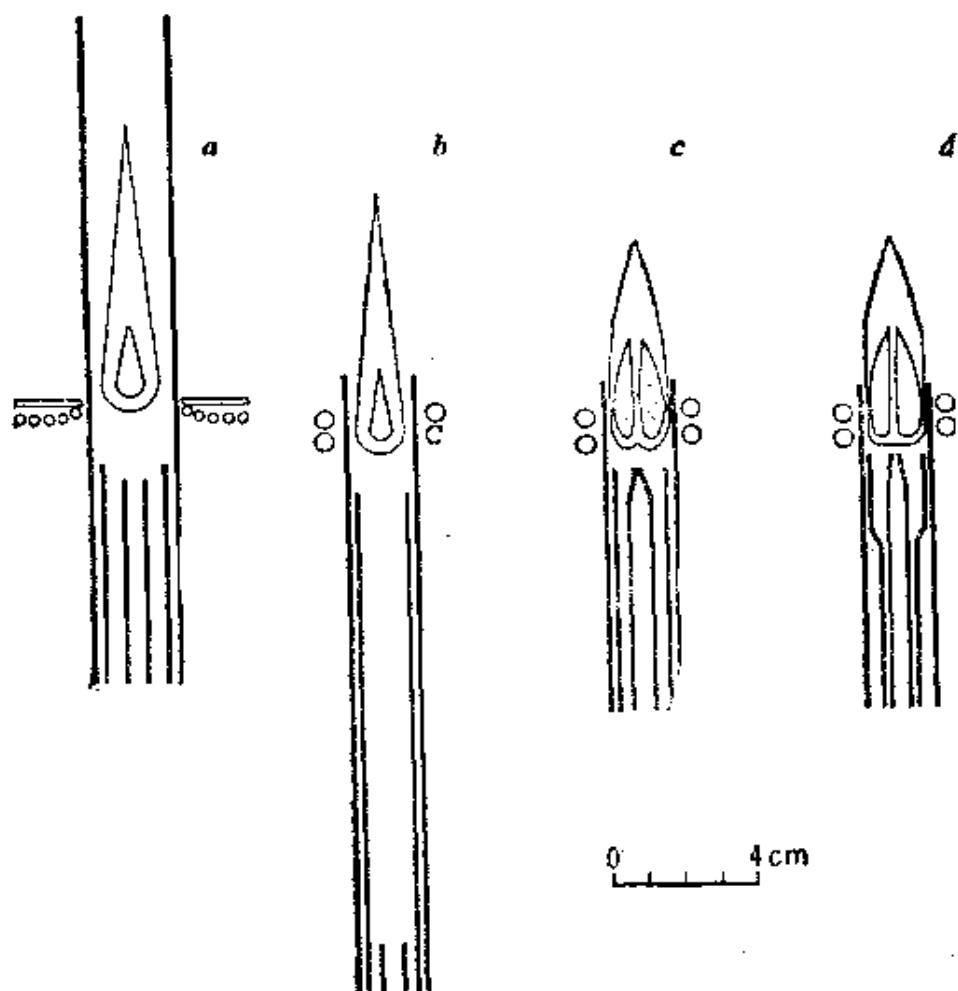


图 3-7 法塞尔炬管的演变

a—1965年温特和法塞尔<sup>[241]</sup>, b—1968年法塞尔和迪金森<sup>[73]</sup>,  
c—1969年迪金森和法塞尔<sup>[66]</sup>, d—1974年斯科特等<sup>[191]</sup>

森)的经验表明, 法塞尔炬管对离子线提供较低的检测限, 但却损害了某些原子线(如碱金属)的检测限。法塞尔炬管的一个小缺点是不能允许空气的注入, 假如雾化器在空气中自由工作几秒钟, 在某些仪器中就会导致等离子体的熄灭。

法塞尔炬管在基本构造方面的实质性改进已达到了极限, 可以设想大多数变动都导致了性能上的恶化而不是改善。炬管外壁和喇叭形辅助气管之间的环形孔隙(通过冷却气)的最佳尺寸看来为1.0mm, 而注入管喷嘴的直径为1.5mm。注入管有三种不

同形式(图3-8)。注入管采用毛细管喷嘴，它能使喷嘴比原先的锥形喷嘴耐烧蚀。这种烧蚀能使石英玻璃逐渐失去透明性和剥落，从而炬管的性能渐渐地被改变(总是变坏)。完全用毛细管作注入管甚至更有益。固体物质总是趋向于在注入管颈缩成毛细管的地方沉积，假如连续喷入高盐分溶液，这种沉积尤为严重。在颈缩靠近顶部的炬管中，沉积物受热辐射和紫外辐射的烘烤，变得难以用化学法除去。有人推测，沉积物使注入管喷嘴加速失去了透明性。这些毛细注入管炬管无疑已为我们提供了最好的服务。

古尔特<sup>[87]</sup>介绍了一种与氢氟酸溶液雾化装置联接使用的法塞尔型炬管，其注入管以聚四氟乙烯(PTFE)衬里，注入管的喷嘴用氮化硼加工制成。

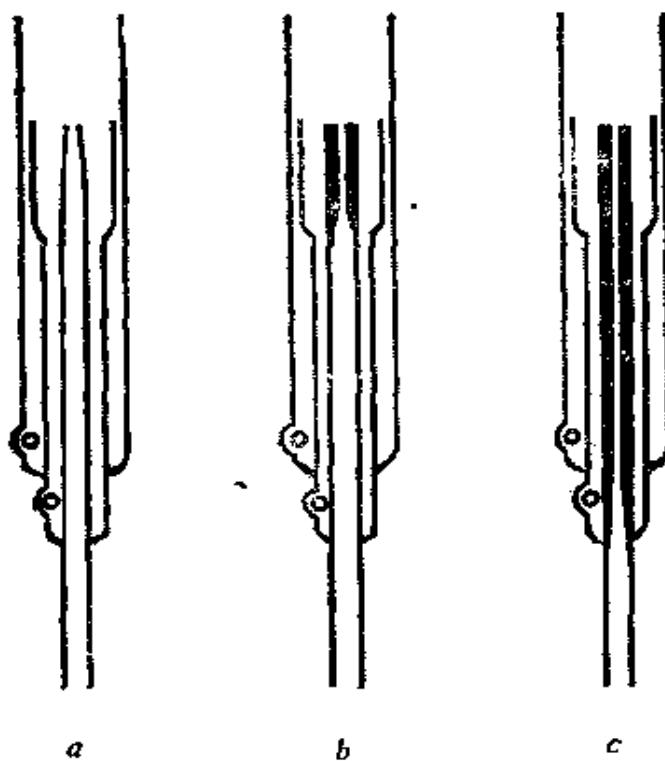


图 3-8 法塞尔型炬管的三种不同注入管喷嘴  
a—锥形注入管喷嘴；b—毛细注入管喷嘴；c—完全毛细注入管

加长炬管 迪瓦因等<sup>[65]</sup>指出，只要将等离子炬管的外管(冷却气管)加长3mm，就能使某些分析线波长的等离子体背景得到

改善，其主要作用在于降低了OH光谱的强度。这就大大地启发了人们，OH光谱是来自等离子体外沿吸入的空气，而不是来自雾化了的试液。对某些被测物来说，加长炬管对减少分析线底下背景的光谱结构起了有利作用。这对扫描单色仪系统是有益的（见3.2.2），但对多色仪系统来说，不一定有益，因为加长炬管会或多或少地增加大多数分析线的背景。加长炬管的灵敏度几乎不变。

**可拆卸炬管** 在ICP-AES的开创时期，许多研究工作者都喜爱可拆卸炬管，它可用几段石英管迅速地组装起来。这种炬管有两个优点：（1）可以不依赖玻璃吹制而迅速地研究炬管几何结构的变化；（2）可迅速而廉价地修理故障（炬管烧熔）。目前，尽管整体炬管价格昂贵，但可拆卸炬管并不受欢迎。首先，法塞尔炬管在结构上的精密度要求相当高（比格林菲尔德炬管的要求高得多），尤其是为冷却气通过的环形间隙的同心度，可拆卸炬管是难以达到这种精度的。用等离子体作常规分析的用户要求仪器的参数有长期的一致性，这对可拆卸炬管来说也是难以达到的。另外，由于有现代化装备，炬管的故障很少，除非机械损坏，一个炬管通常至少可使用1000个工作小时，相当于正常使用6个月左右。

### 3.3.3 炬管维护

使用中的炬管在等离子体附近会迅速地被玷污。在注入管内部，喷嘴口下面约2~10mm处，因玷污而变成棕色；而在顶端的注入管外部和“喇叭管”内部会形成白色皮壳。除非注入管喷嘴内部和其周围的大量的沉积物足以阻碍通过注入管的气流，这些污迹对炬管的分析性能没有明显的影响。除非连续喷雾高盐分溶液，在正常使用时炬管不需要每天清洗。如喷雾的溶液浓度小于0.5%，炬管可以1个月左右清洗一次。清洗方法：把炬管浸在浓硝酸或王水中过夜（这样做不能除去棕色的和白色的污迹，它们似乎已熔合到石英中去），用小硬毛刷清扫注入管的顶部，用硬钢针（如皮下注射的粗针头）小心弄松堵塞注入管孔的物质。

洗涤和干燥后，装入仪器。

只有下述情况才需更换炬管：一是炬管分析性能变差（通常由于注入管喷嘴的烧蚀）；二是冷却气管在负载线圈附近穿空，导致在等离子体和线圈之间产生电弧。有的厂家提供了炬管“保护罩”，用它可使穿空效应减到最低程度（图3-9）。等离子体炬管外管的损坏，可用玻璃吹制修复。

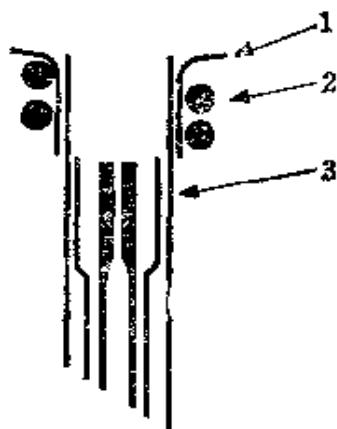


图 3-9 用炬管罩保护炬管

1—保护罩，2—螺管，3—炬管

### 3.3.4 小型等离子体的探索

尽管法塞尔型等离子炬管已被普遍接受而投入了实际应用，但研究工作者和仪器制造厂对小型等离子体的研究仍很活跃，所谓小型等离子体就是功率输入和氩气流都比较小的ICP。在工业化国家中，氩气成本只占ICP光谱仪操作总成本的很小部分，但有的地方氩气价格相对较高，妨碍了ICP-AES的采用。因此，减少氩气用量而又不损害分析特性，将会大大有助于ICP-AES的推广。随着功率的减少，又会带来别的好处，可用较小的高频发生器，如固态电路发生器。因此，尽管法塞尔炬管已取得了成功，但经过相当时间之后，它无疑将被小型ICP炬管所取代。

萨维奇和希菲杰<sup>[137]</sup>研制了一种比法塞尔炬管小33%的等离子炬管，但其结构的其他方面未变，它可在1kW的高频功率和8L·min<sup>-1</sup>的冷却氩气下进行工作。此炬管的分析特性似乎与普

通尺寸的炬管很相近。曾研制小型炬管的还有阿利芒德等<sup>[7]</sup>、科恩布卢姆等<sup>[129]</sup>。科恩布卢姆等介绍了一种水冷炬管，氩气总流量非常低，仅为 $1.4\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ，但是所得结果还不能与普通炬管的结果相比。

## 3.4 雾化装置

### 3.4.1 引言

雾化器是利用注入气流将液体试样雾化成微细的气溶胶状态并输入ICP的装置。几乎所有地质方面的用户和大多数其他用户都使用气动雾化器。该雾化器是利用通过小孔的高速气流产生的低压来提升液体并将其碎裂成微细的雾滴的装置。虽然气动雾化器不是效率最好的雾化器，但却是一种最方便的型式。与ICP联用的其他雾化器有超声波雾化器、多孔玻璃雾化器和巴宾顿(Babington)型雾化器。直径小于 $10\mu\text{m}$ 的液滴，除在尖锐的拐角处以外，一般能顺利地被注入气输送而不会沉积。装有法塞尔型炬管的ICP光谱仪(见3.3.2)要求注入气流量为 $1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 或略高一点，因此雾化器也必须在此气流量下操作。这与AAS大不相同，AAS喷雾器的气流量一般要高得多( $10\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右)，而ICP气动雾化器要略小一点，这样对制造工艺上的公差要求就更严格，雾化器也更加易于堵塞，要做到不损坏而消除堵塞则相应地比较困难。

除气流量外，雾化器的特性操作参数还有：(1)液体提升量；(2)雾化率，即已提升的溶液注入等离子体的比例。这两个参数的乘积决定溶液进入等离子体的引入率，它是决定灵敏度的一个主要因素。由于雾化率一般都比较小(大多数常用的雾化器小于2%)和难以测量，ICP系统的绝对(质量)校准是行不通的。因此，校准以浓度为基础进行，为此，在一段时间范围内雾化器的操作条件必须保持前后一致，其中包括样品溶液和标准溶液两者的注入。要做到这一点，必须特别小心。同样地，标准溶液和样品溶液的全部物理性质(表面张力，粘度，密度等)必须基

本保持一致。借助标准分析法，一般可以毫无困难地达到这一目的，但必须永远牢记这一点。

雾化装置的其他重要特性是清洗时间和信号稳定时间。

### 3.4.2 同心型气动雾化器

迈恩哈德 (Meinhard) 雾化器 格林菲尔德的大型炬管系统 (3.3.1) 可以适应AAS同心雾化器的注入气流。比较经济的法塞尔炬管(原先与超声波雾化器组合)需要一个小得多的雾化器，70年代中期进行实验时，用普通的加工方法制成了一种小型金属雾化器。虽然这种雾化器<sup>[86]</sup>取得了一定成效，但用标准玻璃吹制技术制造的迈恩哈德雾化器<sup>[145]</sup>受到了普遍的接受，使人们减弱了对机械加工的雾化器的兴趣。图3-10显示了迈恩哈德雾化器的几何结构，其构件材料为硼硅酸盐玻璃。迈恩哈德雾化器是玻璃加工的杰作，它几乎是被采用的唯一类型的同心雾化器，也许是各种类型ICP雾化器中使用最为广泛的。人们可制成各种性能规格的迈恩哈德雾化器，但是，最广泛采用的式样的氩气流量约为 $1.0\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ，线性压力为300kPa，在不接毛细管并且没有水头压力下工作时，水的提升量为 $1.6\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

应当指出，检查通过雾化器的气流时，流量计应在接近大气压力下操作，即应当接在雾化器的出口处，否则将得出使人误解的测量结果。

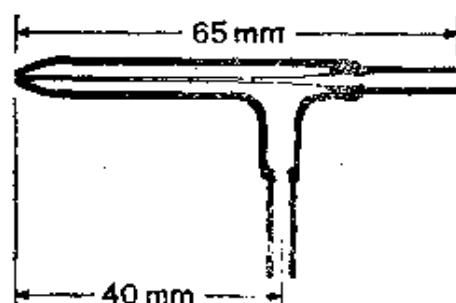


图 3-10 典型的迈恩哈德雾化器的几何结构

维护和保养 当用迈恩哈德雾化器喷雾稀的水溶液 (即含有小于 $4000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 阳离子的水溶液) 时，可以保持长期的稳

定。但是这种雾化器易于堵塞，进样毛细管容易堵，毛细管和外管之间非常精细的环形间隙（图3-11，环形间隙仅为 $10\sim35\mu\text{m}$ ，作气体出射口）更易堵。因此，必须十分小心操作以免堵塞。试液中的固体颗粒用过滤或离心除去，这可以大大减少毛细管的堵塞。在提升管末端接一小段（长为2mm）细毛细管（内径为0.2mm）有助于防止细颗粒的偶而进入。过滤氩气的同时要仔细过滤喷嘴洗涤液，这样可避免环形间隙的堵塞。堵塞环形间隙的主要肇事者是纤维素，因此最好用薄膜过滤器过滤。



图 3-11 迈恩哈德雾化器的喷嘴

堵塞必须用最小的力来处理，因为雾化器的毛细管是非常脆弱的，喷嘴处任何一个最小的碎屑都会损坏操作性能。用于清除AAS雾化器堵塞的强硬措施在这里是完全不适用的，而机械插入仅作为最终的保留手段。发现严重堵塞时，首先进行仔细检查，以查明堵塞的性质和位置，此时最好用低倍双筒显微镜进行检查，然后用皮下注射器向进样管道中注水，可以清除进样毛细管中的某些小的堵塞物。由于这种措施可以在原处进行，而不必熄灭等离子体或卸下雾化装置，因此这是首先值得试一试的措施。这样做失败后，用皮下注射器逆流洗涤雾化器也许可除去毛细管或环形间隙的外来物。更有效的处理方式是，握住雾化器对着超声清洗器的底部，同时用水或氩气（或其他的气体）进行逆流洗涤。

假如水力法消除堵塞无效，应用化学法试一试。热的无机酸（硝酸、高氯酸①、盐酸）非常适合于溶解一些有机和无机物

① 见附件1安全注意事项——原注。

质。机械法可作为最后的尝试办法，但一定要非常小心。可用一根直径合适的硬尼龙丝或单股纤维（如硬的钓鱼线），从两个方向刺探毛细管。卡在环形间隙中的纤维材料可用一把新的解剖刀片小心地“刮”雾化器的表面来除去，这样就割断了突出部分，然后用前面描述的方法即可将残留物倒洗出去。笔者（汤普森）使用上述方法已获得成功，但不能保证它们在别处也能成功。堵塞物清除后，应当用测量气流量和溶液提升量来检查雾化器的性能。

虽然我们在这里强调了迈恩哈德雾化器的困难方面，据经验所知，堵塞达到需要拆卸雾化装置的情况是非常罕见的，即使对那些仅受过简单训练的操作者来说也是如此。雾化器每天都使用可用好几年，但它仍能保持性能的一致性。虽然对强碱溶液的处置要特别小心，但无机酸仿佛一点也不会损伤雾化器。即使氢氟酸已用硼酸“中和”过，也仍然会对毛细管嘴造成非常迅速的腐蚀，从而使雾化器立即遭受严重损坏甚至报废。虽然我们对氟化物是否真的造成损坏没有经验，但对浓氟化物溶液还是小心处置为好。

**雾化器的盐析** 当迈恩哈德雾化器用于喷雾阳离子总含量超过 $4000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 左右的溶液时，气流特性随时间而变化，灵敏度也下降。这种现象是由“盐析”造成的，即试液干燥时析出的部分溶质堵塞了环形气孔，从而使溶液提升量和雾化率下降。根据对雾化器工作的照相研究，夏普[195]得出结论，其效应是由于在雾化器喷嘴附近呈涡流循环回流的液滴落回雾化器喷嘴表面，并在这里蒸发至干，沉淀逐渐积累，从而堵塞了气流。

由于这种现象得到的灵敏度不稳定，而且对它进行补救十分困难，因此这种现象成了整个ICP光谱分析法主要的局限因素。最成功的补救办法是以水湿润氩气注入气来抑制气孔附近试液滴的蒸发。另一种成功的办法是，在两个试样测定之间，在雾化器进口处，将小体积水（0.2mL左右）注入雾化气流之中，此水可除去或溶解积聚在孔隙中的任何溶质。现行的ICP-AES仪器都有这两

种装置，并联合使用，可以减轻由于盐析造成的不稳定，但不能完全消除不稳定性。对这种联合装置的功效，不同的研究工作者有不同的观点，这取决于他们的应用情况。笔者（汤普森）发现，两种方法一起使用时，只要在样品之间进行短时的酸洗涤（即在每个试液之间喷雾 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 纯盐酸 $10\sim20\text{s}$ ），就可长时期地喷雾固体溶解物含量大于 $4000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液，而灵敏度却没有太大的变化（如 $\pm 10\%$ ）。其他人也曾宣布，可以喷雾固体溶解物含量高达 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>①</sup>的溶液，而无盐析问题（指在较短的时间范围内）。当然，使用如此浓溶液的工作者，应当每天都卸下雾化器（以及等离子炬管），并在酸中浸泡过夜，以除去沉积的盐分。若盐分含量限制在 $4000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下，就不需要每天清洗了。

盐析无疑是ICP光谱分析中同心雾化器的主要缺点，这也是人们对研制其他类型的雾化器总感兴趣的一个原因。流动注射法也许能够减轻高盐分溶液的盐析问题，它已应用于AAS分析中。

自吸雾化器和泵送雾化器 同心雾化器都是自动吸液的，当注入气通过缝隙喷射而出时，产生负压且使溶液提升上去，这种提升方式叫做“自吸”。在自吸中，液体输送速度取决于溶液的粘度和液体提升的垂直距离。为了减小上述两个因素所造成的提升量变化，许多制造厂家都提倡用蠕动泵，以固定体积的流量将液体输入到雾化器中。消除粘度效应是否真正有用是一个悬而未决的问题，因为谨慎的分析工作者一般会将试液的总组分调节至一个恒定的水平。尚无明显的迹象表明，可以用泵送试液保持液体流量的恒定来补偿盐析效应。对气体流量和液体流量两个因素来说，进入等离子体的样品量主要取决于气体流量，因此，在盐析的情况下，即使液体流量保持恒定，其雾化率仍然要降低。使用蠕动泵的意义在于，液体流量不随着气流的变化而变化，同时也可防止在更换溶液时注入过多的空气（通过调节提升毛细管的

① 原文用%或%(m/V)表示固体溶解物的溶液含量的，均改为 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ——译者注。

长度和内径，也能在某种程度起到这两个作用)。

当用泵送入试液的流量大于雾化器的“自然”提升量(即用与雾化器相接的毛细管所得到的提升量)时，分析信号看不到有什么变化。更为令人惊奇的是，当用泵输入低于自然提升量的流量的液体时，信号随着提升量的减小而略有增加，但变化不大。当提升量下降到自然提升量的1/3时，信号就达到最大值。只有当提升量仍然在减小时，分析元素的信号才真正开始下跌(图3-12)。泵送流量对分析信号的噪声影响也非常有趣，在最大信号的泵送流量处，噪声可降低到明显的最低点。因此，流量为 $0.5\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右时，泵送雾化器可得到最佳结果(从信噪比的观点来看)。另外—个优点是可以节省试液，即在没有特殊设备条件下也能对总体积小于 $0.5\text{mL}$ 的试液作出很好的分析。有时用一根又长又细的提升毛细管也能得到类似的结果，但这可能导致提升时间的延长。不过，用一根内径 $0.5\text{mm}$ 、长 $300\text{mm}$ 的管子也可以达到上述要求，水的提升量为 $0.7\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右，提升延时是可

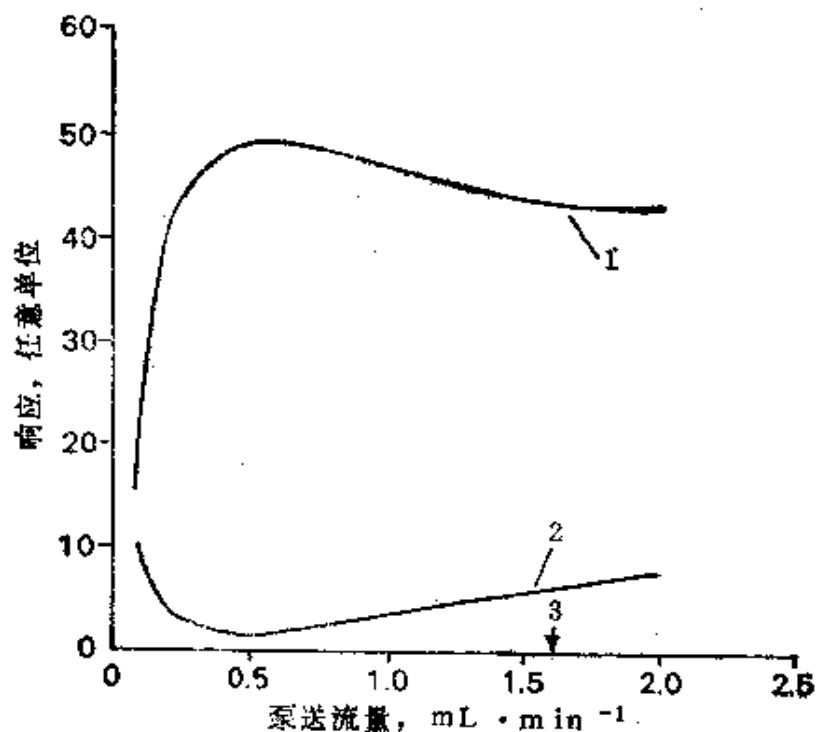


图 3-12 泵送流量对ICP信号和噪声的影响  
1—信号，2—峰值与波峰噪声之比，3—“自然”提升量

以接受的。

只有当所用蠕动泵的质量很好且适于工作时，才能运用上述结果。一台合适的蠕动泵可通过改变管道的粗细和泵头的转速来达到所需要的流量。蠕动泵的每个滚柱的分隔运动会造成液体流的脉动，泵的快速转动可以确保气溶胶通过雾室后来消除这种脉动。为达此目的，其最小的脉动频率应为2Hz左右。细管道能使提升延时和洗涤体积都很小。图3-13说明了脉动频率小于1Hz时不同直径管道的影响。图中的a-a'线表示钙溶液取代水的时间；b-b'线表示以水取代钙溶液。提升量固定为 $0.8\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。从图可看出，自吸雾化器的噪声是最小，对溶液变换的响应是最快。泵送雾化器的噪声和响应时间是随管子直径的增加而增加，而泵的速度随之减小，以保持流量不变。用2mm的管道时，达到稳定的时间特别长（以致在图上表示不出来），而且能使分析信号产生频率为0.2Hz的大而有规律的脉冲尖峰，此脉冲信号与泵的滚柱的运动完全相对应，并且对一个5s积分的信号造成严重的噪声。用1.2mm管道时，其噪声水平是所用的最细管道（0.5mm）的两倍左右，而最细管道所造成的噪声水平与自吸雾化器是不相上下的。

据我们看来，只要蠕动泵使用得当，不管用泵送雾化器或自吸雾化器，都能从ICP获得同样好的结果。

**记忆效应和提升延时** 除了因判断不当选择了粗孔提升管而造成提升延时外，提升毛细管与迈恩哈德雾化器的联接方式不对头，也能造成信号稳定和试样清洗方面的更严重的延时。迈恩哈德雾化器的容量相当于0.15mL液体，全部通过约需10s。但是如果让这个空腔空着，由于前后两种溶液要在此空腔内混合，所以就造成相当长的延时，而且新溶液必然会被前面的样品玷污。图3-14显示了雾化器末端的不同几何结构。a和b为造成长久记忆效应的提升毛细管联接方式，其中a较差，在固定毛细管的硅橡胶密封套后面有容积比较大的空间；b最差，在毛细管的伸出端后面有死空间；c为最好的联接方式，已对雾化器的大的末端作了改造，插入铂毛细管并以硅橡胶密封剂加以密封。在这个系统

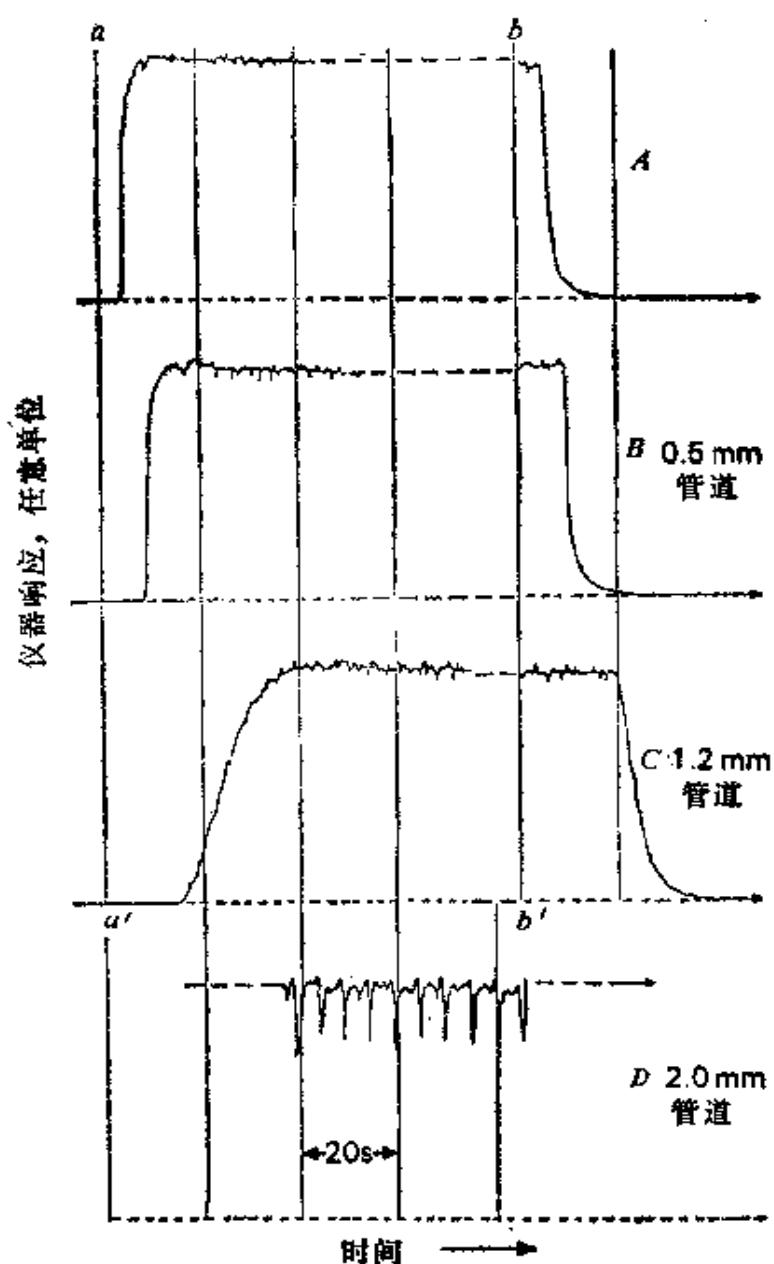


图 3-13 不同直径的管道对 $2000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 钙的ICP响应的影响  
A—自吸雾化器, B~D—泵送雾化器

内不再有能截留前一样品残余溶液的死空间, 因此不会引起记忆效应。

**耐腐蚀雾化器** 玻璃雾化器易被氢氟酸溶液损坏, 这导致人们设法重新制造一种雾化器, 它所用的材料对包括氢氟酸在内的

浓酸完全不起化学作用，并以通常的工艺技术制成。结构上的主要问题是要求高精度公差的尺寸和环形间隙的同心度，但塑料的精密机械加工又相当困难。现在这种雾化器已有制成品[87]，它是由一个聚三氟氯化乙烯外管和一根铂-铱毛细管构成，雾化器装在聚四氟乙烯雾室中，其性能与迄今所研究的迈恩哈德雾化器非常相近。

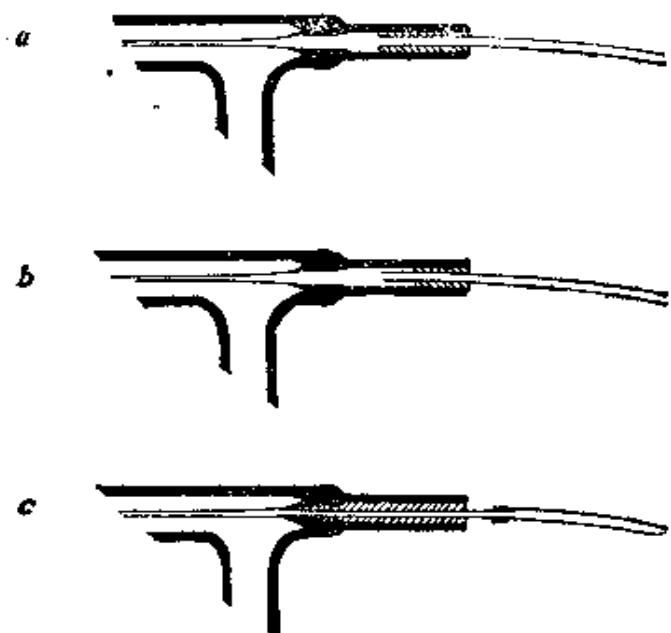


图 3-14 软质提升毛细管与迈恩哈德雾化器联接方式的比较

a—差；b—劣；c—优

### 3.4.3 雾室

将气溶胶引入ICP的办法通常是让溶液通过雾化器喷雾进入装在炬管正下方的雾室。雾室用玻璃制造，其式样有许多种，其容积大多为 $100\sim200\text{cm}^3$ 。雾室的作用在于将较大的液滴（直径大于 $10\mu\text{m}$ ）从细微的液滴中分离出来，并阻止它们进入等离子体。这种分离通过迫使注入气突然改变方向来实现。比较小的液滴跟随气流一起流走，而较大的液滴由于惯性较大，不能如此快地转向而撞击在雾室的固体表面上，这些液体聚集在一起向下流，并通过最低点处的管道离开雾室。各种气动雾化器产生的液滴，其大小变化很大，直径为 $0.1\sim100\mu\text{m}$ 。较大的液滴进入火炬会

使等离子体发射信号的噪声非常大，并且因引入太多的水分而使等离子体过分冷却。

最常遇见的雾室式样是双管雾室，与斯科特等[191]的描述相类似（图3-15a）。此种雾室的结构是相当紧凑的，可避免花过多的时间来稳定信号以及避免记忆效应。此外，应当尽量减小如图3-15b所示的死空间（即不在气流方向上的空间，图中的阴影部分）。当样品移去时，气溶胶仍在死空间的涡流中环流徘徊而不离去，这就使被测元素信号降到背景所花的时间大大地增加了，从而增加了清洗时间。令人感到惊奇的是，现在仍然可发现这种不受欢迎的特性存在于许多ICP系统中。图3-16为另一种式样的雾室，喷出的水雾与离雾化器喷嘴约10mm处的撞击球相碰撞，这种碰撞也许有进一步使大液滴变小的作用，但其确切的作用方式尚鲜为人知。

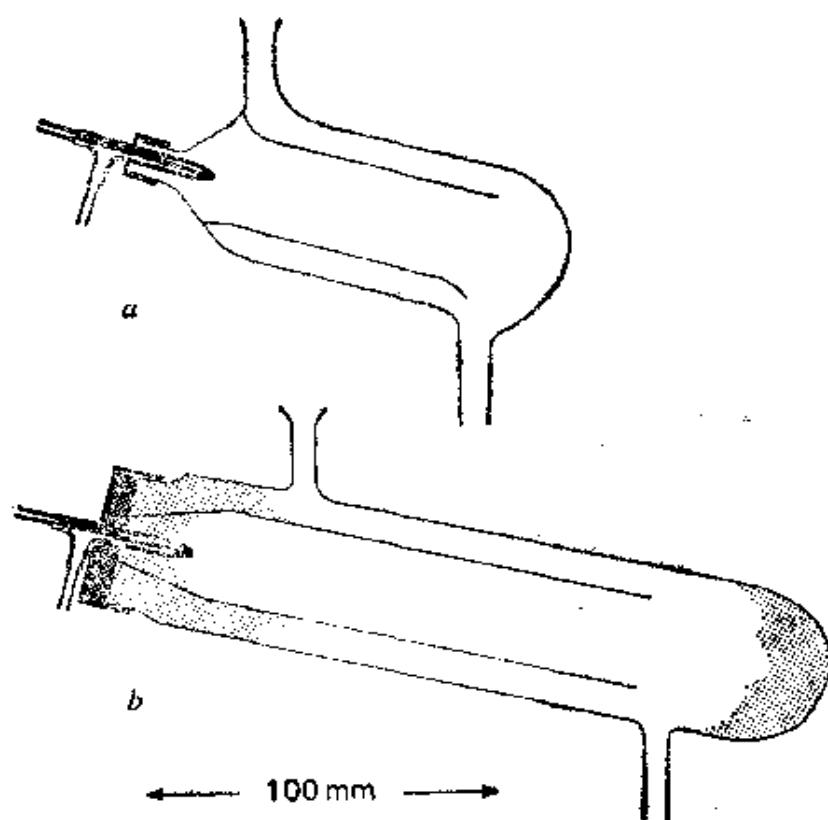


图 3-15 双管雾室  
a—斯科特型，b—有死空间的双管雾室

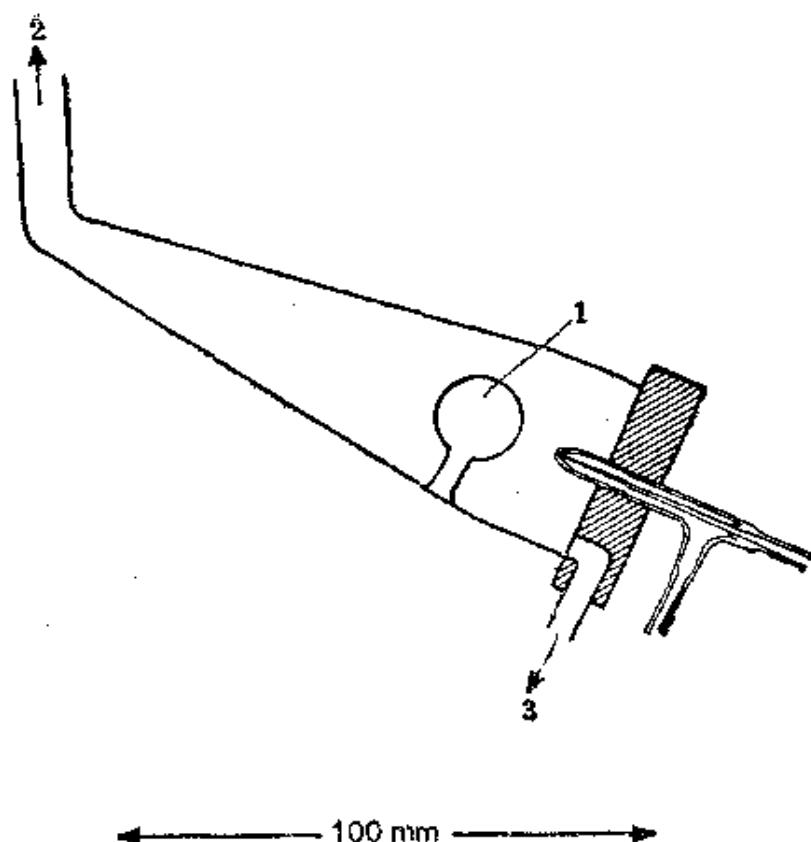


图 3-16 带撞击球的小型雾室  
1—撞击球；2—等离子炬管；3—排水管

在雾室中要保持小的正压，以迫使气溶胶通过注入管。利用一根长约150mm的环形排水管可以做到这一点。液体从排水管流出必须平稳，否则会造成雾室中压力的波动而产生脉动分析信号。某些用于排水的塑料管，尤其是可塑聚氯乙烯管，具有不浸润性，它使排放液体以断续的几毫升的体积排出，而不是连续排放，这样就会造成雾室中压力的波动。我们可用恰当的材料作封气管来避免这种效应。留在排水管中的液体的水平高低看来对雾室的性能没有影响。

如果雾室内表面无油脂的话，则是可浸润的，一般可改善废液的排放。对可拆卸雾化系统，将雾室浸泡在实验室用的洗涤剂溶液中即可做到这一点；对装配在一起的雾化系统，可以用5% ( $V/V$ ) 的实验室洗涤剂溶液或家用洗涤净液体（要求无颗粒）。

粒物存在) 进行间隙式清洗。令人惊奇的是, 在雾室中不产生任何泡沫, 并且在以后的喷雾试液时会获到更精密的分析结果。

涡流型雾室已用于AAS的雾化系统中, 但不如双管雾室那样更适合于ICP<sup>[70]</sup>。

#### 3.4.4 交叉流动雾化器

交叉流动雾化器在ICP 系统中的应用日益增长, 其作用是基于著名的“香水喷雾”原理, 即气体的水平喷射流横穿一垂直细管的顶端, 借此造成减压使液体从垂直管吸上来, 到达顶部即被粉碎成细微的液滴。然而, 并非所有的交叉流动雾化器都是自动吸液的, 因此蠕动泵是这种型式的雾化器必不可少的配件。事实证明要获得适合于ICP-AES 的交叉流动雾化器的可靠结构是困难的, 虽然个别研究者制作的雾化器很好, 但是直到现在仍然难以保证大批量生产制品的性能。

尼斯利等<sup>[28]</sup>设计的雾化器属于早期成功的式样, 它具有可调式毛细管, 既可调节气体流量又可调节样品提升量(图3-17), 以流量为 $1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右的气流提升 $3\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右的水溶液。虽然可调雾化器允许通过“拧扭”改变结构来使操作调到最佳状态(即利用从ICP来的性能信息的反馈), 但在实际分析中主要关心的是长期稳定性(是几个月而不是几个小时)和可替换性。长期稳定性可以使花了很大力量得到的复杂校准曲线用很长时间, 可替换性可保证更换损坏的雾化器而仪器的性能不受大的影响。ICP用的各种可调雾化器都不具有这两个很好的特性。

固定交叉流动雾化器克服了稳定性差的问题, 但难以重复制作。诺瓦克等<sup>[166]</sup>解决了这一问题, 他们制造了带有撞击球的固定交叉流动雾化器, 它具有不寻常的抗“盐析”能力, 能长期喷雾 $200\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯化钠溶液(我们不推荐将如此高的含盐溶液用于实际分析, 因为这对等离子炬管有害)。当气流量相近时, 诺瓦克雾化器的检测限与迈恩哈德雾化器的是非常近似的。几家ICP仪器制造厂把玻璃交叉流动雾化器作为一种样品供应, 其中MAK<sup>[9]</sup>雾化器坚固耐用, 日益受到欢迎(图3-18)。

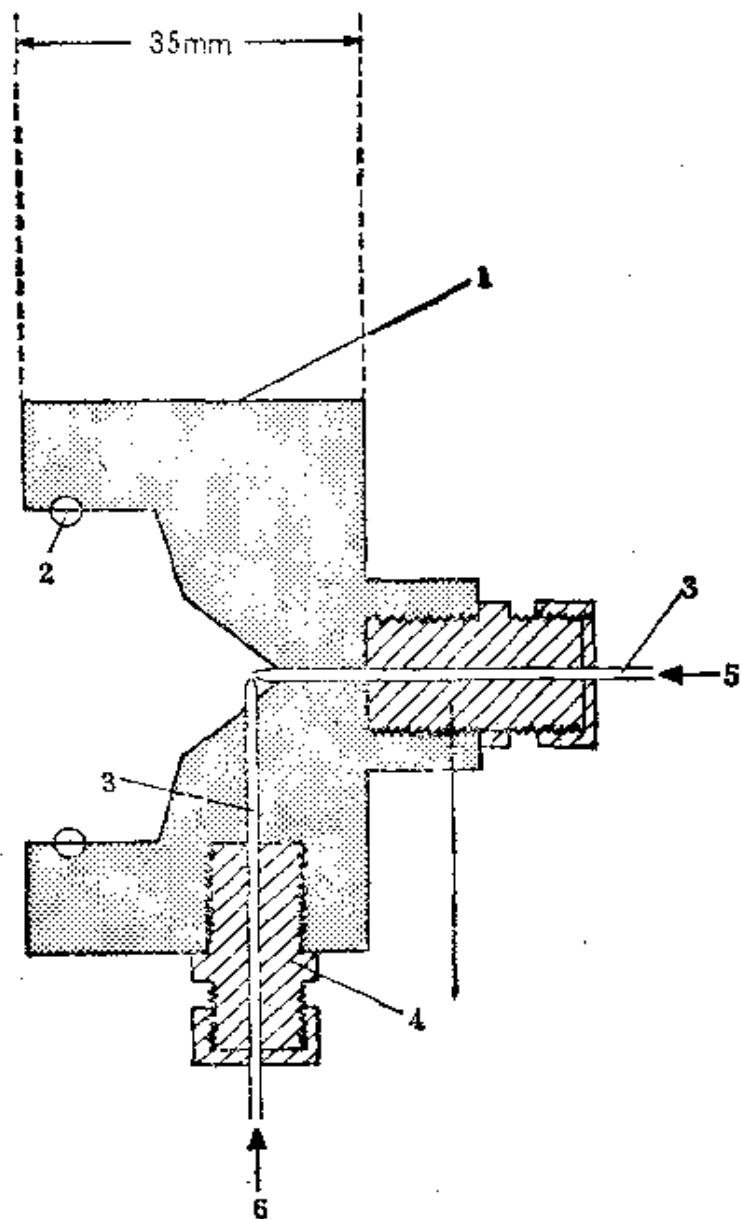


图 3-17 可调式毛细管交叉流动雾化器简图  
 1—PTFE主体；2—卡住雾室的圆环；3—玻璃针管；4—针管锁定装置（高倍放大）；5—氩气人口；6—提升溶液

交叉流动雾化器肯定不像同心雾化器那样易于“盐析”，虽然这方面的能力在不同型号之间表现各不相同，但是它们能长期喷雾固体溶解物含量高达 $20\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液而无漂移问题。在地质分析中，这种类型的雾化器优于同心型雾化器。除了产生盐析外，正同讨论迈恩哈德型雾化器一样，气动雾化器使用中的一般行为和

实际制约适用于交叉型雾化器，用相近的注入气流量可获得相近的液体提升量，使用同一式样的雾室则可获得相近的检测限。不过，喷嘴洗涤装置和气体湿润似乎没有必要采用。

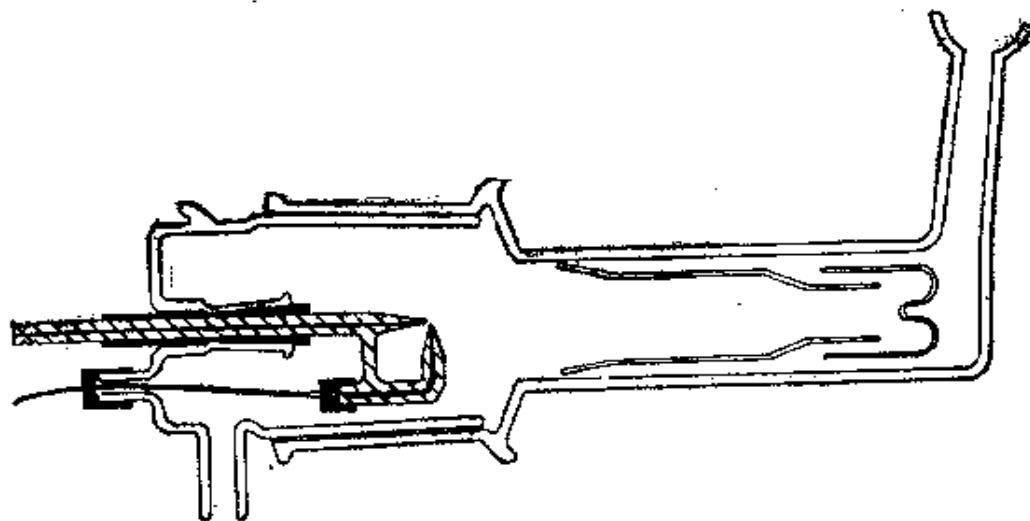


图 3-18 雾室中的 MAK 雾化器

### 3.4.5 超声雾化器

在ICP光谱分析的最早时期，人们就把试液产生气溶胶的超声波方法视作一种可供选择的方法<sup>[241]</sup>。该方法是用超声波振子产生的兆赫频率超声波来搅动液体，使液体表面不断粉碎，连续逸出气溶胶。由于溶液气溶胶中小于10μm的液滴比例很大，所以雾化率非常高。因此，不必相应增加气流量，试液引入等离子体的比率比气动雾化器所能达到的比率至少高20倍，所以在原理上可得到低得多的检测限。

然而，这种潜在的检测本领受两个因素的限制。第一个限制因素是，进入的水量较多，这就大大地降低了等离子体的温度，从而降低了光谱灵敏度，使检测限只能改善两倍<sup>[168]</sup>。采用气溶胶去溶剂技术可以克服这一影响。稀水溶液获得的检测限比用气动雾化器获得的检测限要低一个数量级。第二个限制因素是，检测限常常在很大程度上取决于叠加干扰校正中的误差，它能影响高盐分基体样品的分析（如岩石和土壤）。因为干扰元素进入等离子体的速率与被测元素传送速率以同样的倍数增加，所以干扰误

差本身也随着被测元素灵敏度的提高而成比例增加。于是，只有低基体样品（如淡水或通过溶剂萃取分离了基体的微量元素溶液）或叠加效应很低时，超声雾化器才能大大降低检测限（因为超声雾化与用蒸发使样品溶液预富集10倍左右的情况是完全等效的，其局限性将在8.4.1作详细讨论）。

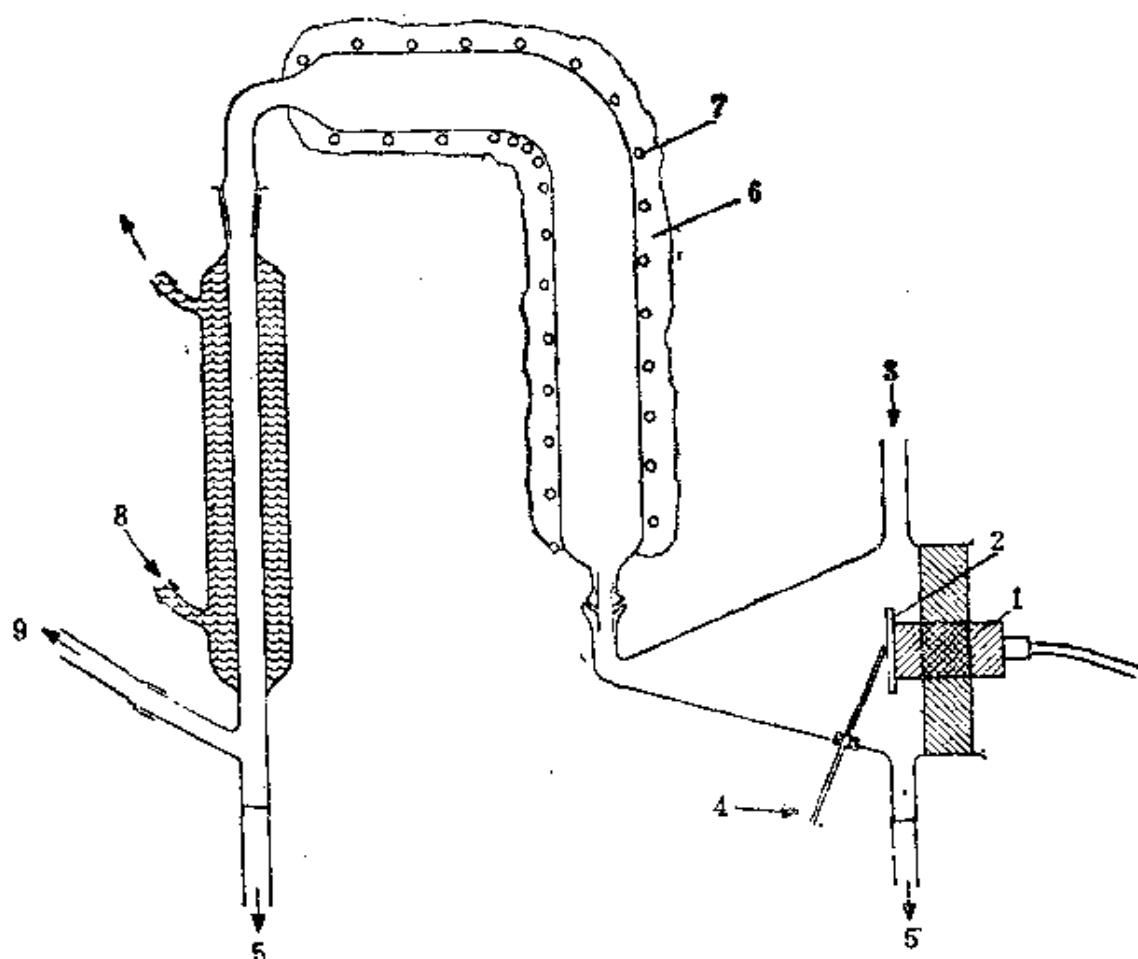


图 3-19 ICP 的超声雾化器-去溶剂装置示意图  
1—超声波振子；2—振子膜片；3—注入气；4—样品入口；5—废液；  
6—保温材料；7—电热丝；8—冷却水；9—等离子炬管

图3-19为超声雾化装置的略图。当试液被泵送到超声振子的表面时，就激发了雾化作用，然后气溶胶被沿切线方向输入雾室的氩气流带入到一外部加热的玻璃管中，使全部水滴蒸发而只留下溶质微粒的气溶胶，此时气体排出的温度达到200℃左右。然后气

体再通过一水冷冷凝器，使水蒸气分子聚集在冷凝器的表面上，而溶质微粒仍然悬浮在其中，并进入等离子体。

尽管对超声雾化器的兴趣持续不断，但是介绍它们用于实际样品的常规分析的文章是很少的，主要是在样品之间要使装置得到有效的清洗是公认的难事。文献中曾提到清洗时间为2~5min，但是目前尚未普遍被接受，这些数字也许是最乐观的数字。这对超声雾化器可在稀溶液获得非常低检测限的优势来说是不利的。也许对装置的细节加以改造能够改进这些不受欢迎的特性。超声雾化器的价格比较高阻碍了应用分析工作者对它的尝试。

#### 3.4.6 其他类型雾化器

**巴宾顿型雾化器** 巴宾顿<sup>[12]</sup>于1973年研制成功了一种完全新型的雾化器，在此装置中，水膜越过玻璃球上的一条很窄的槽沟，空气在中等压力下冲出槽沟，破裂的水膜以较高的效率形成了细微的气溶胶。由于液相无需通过小孔，因此人们认为这种形式的雾化器在ICP光谱分析中的应用是非常有前途的，似乎不存在悬浮固体造成堵塞的可能性，或者不存在含高盐分溶液造成“盐析”的可能性。虽然这种雾化器尚未广泛地采用，但地质领域内使用它的人越来越多。巴宾顿型雾化器将会最终证明它对ICP工作是最合适的。

许多ICP雾化器的结构都是基于这一原理设计出来的。所有的式样都是用泵将试样溶液（甚至悬浮液）送到雾化器顶部的凹槽中，靠重力向下流过一小圆孔，氩气以高速从小孔喷出。溶液的输送流量和气流量都在ICP气动雾化器所用的范围内。获得的检测限也与通用雾化器所获得的检测限是非常接近的。但是，在耐高盐分方面，巴宾顿型雾化器显然要胜过一筹。含有 $100\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 或更浓的氯化钠的溶液甚至悬浮液都能连续喷雾而无明显的堵塞。

这些用含盐量很高的溶液所作的试验是没有什么现实意义的，由于炬管有堵塞的危险，雾化器不能长时期地耦合到运行的ICP上。例如埃布登和凯夫<sup>[70]</sup>用 $200\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯化钠溶液喷雾

2min 检查了  $1\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  锰的发射。他们的巴宾顿型雾化器的稳定性明显胜过玻璃同心雾化器。尚无更长时间（如8h）试验的详细结果发表。由于炬管堵塞问题，要长期进行含盐量超过  $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的溶液的分析看来是不可能的。

萨登多夫和博耶<sup>[203]</sup>制作了一种由镀金不锈钢主体构成的雾化器（图3-20a），上面刻有一条1mm深的V形凹槽，在金属块中心的V型槽底部有一个小孔（直径为0.23mm），作为气体出口。雾化器与一根撞击棒一起安装在塑料壳内。样品以  $3\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的流量用泵输入，沿沟槽流下，接着以5%的效率雾化。这种雾化器获得的精度优于交叉流动型的精度，而且其长期稳定性有明显提高。

沃尔科脱和索贝尔<sup>[244]</sup>制作了一种玻璃制的小型雾化器，结构与上面型号基本相似。其V型槽深为0.4~0.9mm，在V型槽的底部刻有0.2mm深的一条矩形沟供试液流下（图3-20b），在矩型沟的底部钻了一个气孔（直径为0.2mm）。此雾化器可在138~144kPa的气体压力下工作，气流量在  $0.4\sim1.2\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  之间，它所需的溶液流量相当小 ( $0.1\sim2.0\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )。

西林<sup>[206]</sup>和富勒等<sup>[82]</sup>介绍了以这种型式为基础的各种雾化器。富勒用此装置将含有  $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  岩石粉末的悬浮液直接喷入ICP。用添加剂使研磨得极细的粉末悬浮在触变介质中，同时使悬浮液保持稳定。他们使用了标准化的条件，用标准岩石样品作校准曲线，测定了这些岩石的主要成分和次要成分，获得了准确而又精密的结果。仅列举了微量元素钇的含量（即低于几百  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ），所以微量元素的测定是否令人满意还不太清楚。制备岩石悬浮液必须极其细心，这能否使悬浮液进样法用于硅酸盐分析时会比偏硼酸锂熔融法（4.1.2）等常规方法有更好的经济效益还不清楚。但是，需要着重强调的是，在此方法上花更大的力量研究是非常值得的，因为从原理上它能消除所有溶液法固有的潜在问题，即某些矿物难以分解的问题。

多孔玻璃雾化器 阿佩尔等<sup>[11]</sup>以及最近的莱曼和利希

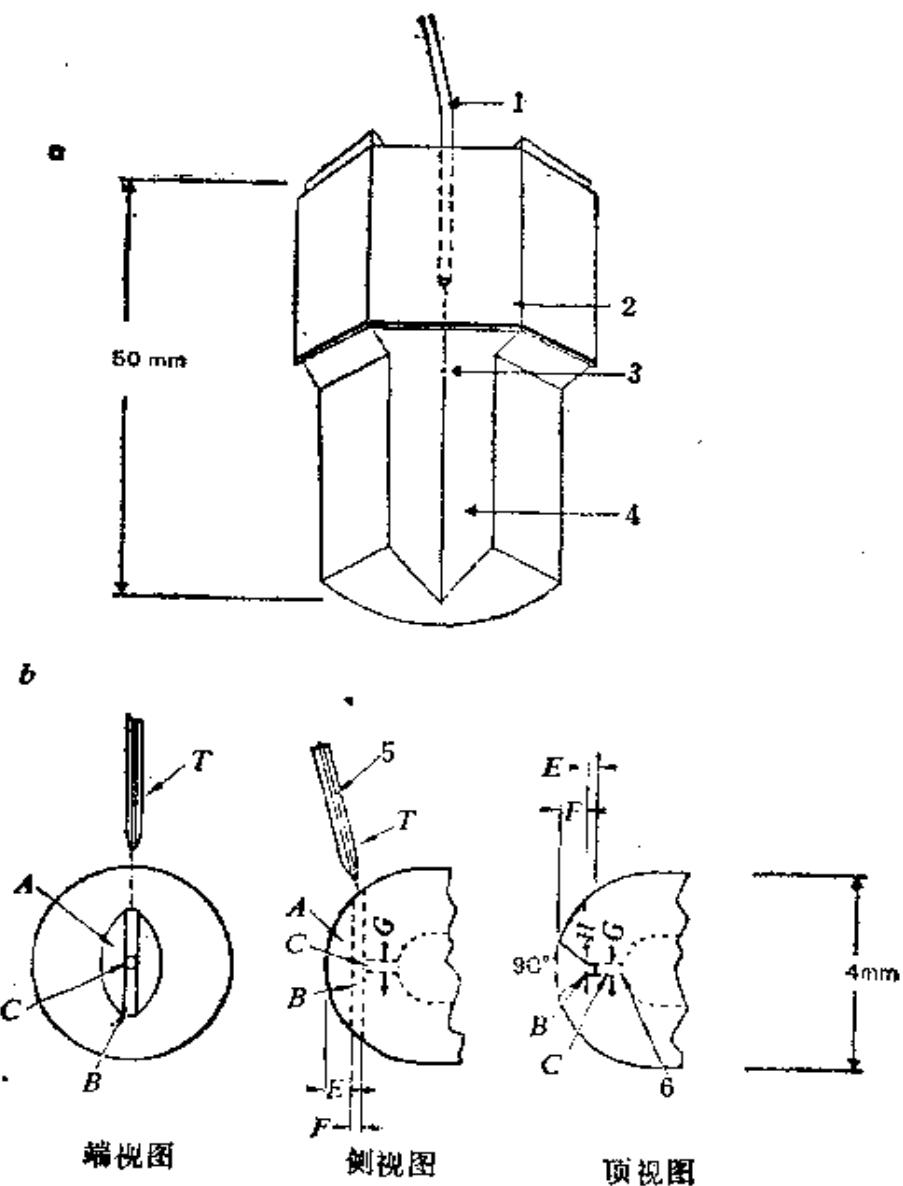


图 3-20 巴宾顿型雾化器

a—萨登多夫和博耶的雾化器；b—沃尔科脱和索贝尔的雾化器

1—样品引入管；2—保护套；3—气体出口孔；4—基座中的V型凹槽；5—样品溶液；6—气流

A—V型凹槽；B—矩形沟；C—气孔；T—毛细输液管；E—V型凹槽深度为0.4~0.9mm；F—矩形沟的深度为0.1~0.3mm；G—气孔直径为0.2mm；H—矩形沟的宽度为0.2mm

特[134]介绍了一种新型的雾化器，用泵将溶液输到细密的多孔玻璃板表面，而注入气则通过多孔玻璃板喷出。当液体流量小时，

雾化器的雾化率非常高，由于液体不通过细孔，所以雾化器不易堵塞。这种类型的雾化器不易清洗，但可以从其背后通过多孔玻璃板（即与气流相同的方向）注入洗涤液进行清洗。这种多孔玻璃雾化器在地质工作上是否具有特别的优点尚不清楚，由于其雾化率很高，所以当所用的溶液体积很小时，它是非常有用的。

### 3.5 ICP系统的高频发生器

ICP系统中的高频发生器的功能仅仅是向感应螺管提供高频电流。在这里我们将集中讨论ICP发生器的技术要求，同时简述其操作原理。

通常用一个真空电子管来为ICP提供较高功率(1~2kW)的高频振荡电流。现在固态电路高频发生器已能生产，但价格很高，所以它还未广泛应用起来。所有发生器的高频振荡电流都是利用从输出到输入的正反馈产生的。为此，仪器制造厂家设计了各种各样的不同结构的线路。

其中一类发生器是“自激”发生器，它可使振荡电流的频率随等离子体阻抗的变化而变化；另一类发生器是“石英稳频”发生器，它利用压电晶体的振荡来调节电流频率，以保持频率的恒定。这两种类型的发生器已被广泛地采用，至今未得出令人信服的证据来证明这两种类型中的哪一种优越。两种系统都能提供令人满意的结果。

发生器在螺管中产生的高频电流为ICP的工作提供了必不可少的振荡磁场。螺管中产生的废热通常靠水冷却来散热。螺管是用铜或镀铜的银制成的。所有的发生器的主要技术要求是进入等离子体中的输入功率要有极好的稳定性。事实证明，第一代商品化发生器未能满足功率稳定的要求。如果预计总分析精度为1%，那么功率稳定性应该优于0.5%甚至0.2%才是合适的。但是有人在详细的应用研究中指出，输入到ICP的功率有0.1%的漂移就能产生超过1%的相对强度的变化。强度的变化随元素的不同有很大的差异。因此，功率稳定性最好能优于±0.05%，而现代化的

发生器均能达到这一要求。

ICP选择什么样的频率已争论了好几年,格林菲尔德等<sup>[15]</sup>认为, ICP的放电不论在高频或低频中并没有很大的差异, 主要取决于注入气流量, 在1MHz和60MHz的频率之间ICP都能被启动。根据法律要求, 所有的高频振荡器应有合适的保护罩, 对石英稳频发生器来说, 其工作频率的工业标准是27.12或40.68MHz, 但装了合适的高频保护罩后, 对所用频率就沒有限制了。

有人<sup>[1,14]</sup>评价了不同频率对ICP光谱分析的影响, 他们指出, 在较高频率时, 形成较低温度的等离子体, 而电子密度增加, 其背景连续光谱减少。频率较高时, 检测限也显然较好。虽然制造频率较低的发生器成本要低一点, 但是最近各厂家采用的 ICP发生器的频率有所变化, 即从27MHz频率向较高频率(40或56MHz)转移。

目前, 大多数制造厂家供应低功率(低于2kW)的全氩气ICP。格林菲尔德曾使用可交替使用氩气和氮气的高功率(5kW及更高)ICP, 但这种ICP在商品化的仪器中尚未发现有很多应用。经验指出, 在全氩ICP系统中, 功率增大, 信号随之增强, 但功率超过某一水平时, 背景会以更大的比例增加。虽然功率对不同元素的影响差异很大, 但适当的功率有助于获得较好的检测限。现在大多数厂家推荐1kW左右的功率作常规的多元素分析(在折衷条件下工作)。

当然, 调定的发生器功率仅仅是发生器本身的功率(正向功率), 并没有给出输入等离子体的实际功率, 要测量它是十分困难的, 只能得到试探性的数值, 其能量损失随结构的不同而不同。例如, 博格戴恩等<sup>[24]</sup>认为, 一台仪器的能量, 其中输入螺管为43%, 在阻抗匹配箱中损失了10%, 在输电线中损失了2.5%, 在振荡管中损失了30%左右。设计上的改进能大大减少能量损失。

等离子体的放电是利用特斯拉线圈向氩气施加高电场来触发的。细丝状的放电沿冷却气流总体方向中的离子轨迹进行。当这些细丝放电非常密集时, 就大大增加了气体的导电性, 电磁感应

将大量能量耦合到气体内，于是就形成等离子体。点火后，其阻抗匹配电路必须能从点火所需的高电场状态迅速转变为等离子体稳定工作所需的高磁场状态。

## 3.6 计算机和软件

### 3.6.1 ICP-AES的计算机系统

所有的ICP光谱仪，不论是顺序型或同时型，都需要专用的计算机，用于仪器功能的控制、数据的处理、存储和输出。大多数厂家提供一台带有双卡软磁盘存储的小型计算机或微处理机，作为仪器的一个综合部件。其软盘系统用于ICP-AES的三个不同方面，也就是：

(1) 操作系统。这是一个软件包，其中包含操纵各种仪器功能和处理结果数据所必须的各种程序，例如，用于校准波长扫描或样品溶液分析的程序等。

(2) 作业规程。作业规程（或“作业文件”）含有用于特定作业的操作指令，例如各个元素及其输出次序、标准曲线、进行校准时现有灵敏度与原有灵敏度的比较、信号稳定时间、积分次数和积分时间、背景校正系数等。

(3) 分析数据。从样品分析开始到作业结束所得到的数据按顺序存储起来。然后以报表形式（即元素的结果列表）或别的打印格式，或转 到另一台计算机将数据输出。

用于ICP系统的计算机的一个重要特性是，它能为ICP光谱分析校准范围提供合适的分辨率，也就是1 000 000位数中1位（十进制）。较小的分辨率意味着整个校准范围不能被充分利用。通过调节放大系数，使所有待测元素波长处的背景发射都落在10~100之间，从而能够准确地确定背景噪声。由于所使用的标准曲线的最高浓度常常比背景噪声高5个数量级，所以要充分发挥ICP光谱分析的能力，就需要计算机有 $1/10^6$ 的分辨率。同样要求电子系统（即把光电倍增管得到的逻辑信号转换成计算机用的数字信号）必须有类似的分辨本领。

目前，最好用FORTRAN或BASIC这样的高级语言来编制软件包，以便用户修改制造厂的软件使之适应他们本身需要。一般说来，厂家会提供满足用户日常分析需要的一套综合程序。目前这一代软件给大多数用户找到了改进的途径。可以设想，未来的软件执行程序将具有非常好的综合能力，使用户没有必要去修改程序。仪器的功能驱动器可以用汇编语言或机器代码编制的软件来控制，也可用高级语言编写的软件来控制某些条件，如积分时间、炬管高度、喷嘴洗涤、扫描装置、光电倍增管电压等。

### 3.6.2 软件的要求

计算机的软件必须能承担一定数量的基本任务，以便同时型ICP系统的操作。顺序ICP系统的具体操作已列于3.2.2，但这里描述的许多性能对扫描或顺序型的操作同样适用。一个软件包应当包括下述全部特性（读者应注意，这里的描述并不是全面的叙述）。

（1）仪器组态程序。有关通道数目、元素符号、波长和检测限，如需要的话，可以对它们进行修改。

（2）诊断程序。仪器的关键参数（如电源电压、光谱仪温度和压力等）可列表显示，当某一参数超出了规定的允许值时，此程序则中断正常操作。

（3）“作业文件”程序。它可以使操作人员对某一具体的分析作业拟订操作条件，并将它们存入磁盘。确定的操作条件有：1) 需要测定的各个元素；2) 元素的输出次序；3) 积分时间、积分次数和信号稳定的预积分时间；4) 扰校正；5) 用作校准的标准溶液的数目和组成。

（4）校准程序。它是用来记录标准溶液在各个指定通道的响应，接着为每一个通道计算浓度和响应之间的数学关系式，然后将计算出来的各条曲线与作业文件一起存储。

（5）“分析”程序。输入样品的识别符、质量和体积时，它提供必要的提示，引导分析人员通过分析程序，同时用作业文

件中的信息，将从ICP得到的原始信号转换成对空白和干扰作了校正的浓度值。分析数据写在输出装置（打印机或视屏终端）和指定的存储磁盘上。

(6) “归一化”程序。它与分析程序交错使用，用于调节以前确定的标准曲线的截距和斜率，并可补偿分析过程中的漂移。

(7) 扫描程序。利用入射狭缝或折射镜的变位对每一个待测元素波长附近作小的光谱扫描（见3.2.1）。当步进电动机到达适宜扫描之处时，该程序就会驱动电动机，否则它将提示操作者进行手动扫描步序。最后，把扫描的结果写在磁盘上。

(8) 驱动人射狭缝或折射镜的程序。它可以使入射狭缝或折射镜移位至分析峰一侧的指定位置，进行非峰值背景测量，然后从峰值测量将其扣除（此程序和第7个程序适用于多色仪系统，而顺序测量则需要更复杂的扫描程序）。

(9) 图象程序。把扫描程序获得的结果以图象形式打印出来，它适用于已存储在磁盘上的元素的任何指定的试液和数据。

(10) 输出结果的程序。以不同的复制报告格式将存储在磁盘上的结果输出。

(11) 计算检测限和背景等效浓度(BEC)的程序。

(12) 其他程序。这些程序用于驱动与ICP联接的自动进样器，并将测量结果存储在磁盘上，使结果与以前输入的样品识别符、质量和体积的明细表发生联系。

写出上述程序时，应有足够数量的明晰的提示符，以便操作者可以无错误地进行复杂的规程操作，同时可以避免因重复而浪费时间。这样做也有不利之处，即这种“填鸭法”也许会使分析人员逐渐形成不鉴别、不思考的工作方法。因此，实际工作应当预防这一点。

目前，数据组编辑程序尚未包括在软件包中，它对分析人员是非常有用的。它包括下列选择项：(1) 分类(按样品的识别符或样品类型的代码分类，或按各个被测元素的浓度分类)；(2) 任选

试剂的空白扣除；（3）一列或一行的数据乘以一个系数（便于对输入不当的质量或体积作处理）；（4）删去或替换指定行或列的数据；（5）对非有效数进行四舍五入。另一个非常有用的程序是综合分析质量控制系统，它根据从标准参考样品、重复分析等获得的结果，对每一批分析样品提供一份“分析人员之报告”。

对已有软件的改进也包括校准曲线的拟合。非直线性曲线总是用多项式（最高为三次）进行拟合。但是，有一点是相当清楚，即校准曲线决不会与多项式曲线的形状完全一样，因而拟合有时并不是非常好，甚至在校准点上面也不是非常好。当将很长的校准曲线（如5~6个数量级）拟合于多项式时，能出现非常糟糕的结果，即在曲线的两头，尤其在接近浓度为零的截距处，会出现很大的相对误差。此问题有待理论光谱学家对等离子体的发射模型进行演算来解决。另一个能够改进的性能是归一化步骤，将在5.3.4讨论。

## 3.7 如何选择ICP系统

### 3.7.1 初步考虑

准备购买ICP系统的人首先要搞清楚ICP是否能适应他们对分析的要求，然后才谈得上在不同厂家的仪器之间作出选择。为此，在这里归纳一下ICP-AES不能做的工作或不能非常有效地做的工作也许是很有意义的。

（1）ICP-AES不能区别同一元素的不同形态。在许多实际应用中，这确实是一大优点。如果需要价态方面的资料，那么预先进行价态选择性化学分离或电化学分离是必不可少的。

（2）ICP-AES不能用通常的方式直接测定氟、氯和溴，而氧和氮的灵敏度也很差。碳是可以测定的，但难以控制外来的玷污。

（3）与地质丰度相比，某些元素的ICP-AES的检测限比较差，如铷、钨、钛和大多数贵金属。这些元素中没有一个可以在样品溶解后直接测定的，即如果不用预富集方法就不能测定。

未来的使用者必须为此仪器提供合适的实验室条件并恰当地使用它。安装仪器的房间至少应为 $15\text{m}^2$ ，最好更大一些，室温的变化应控制在 $\pm 2^\circ\text{C}$ ，同时要有排除高频发生器产生的废热和等离子体产生的烟气的设施。在仪器室内不能进行化学制备工作，以防止仪器的电子元件与腐蚀性烟气接触而遭其害。空气中必须尽量没有研磨粉尘，因为它能妨碍软磁盘的驱动。除了常规的电源外，大多数制造厂都要求有一根为高频发生器单独使用的高频地线。

从事ICP光谱分析的人应当在化学分析方面具有相当丰富的经验（最好懂得一些仪器使用、电子学和计算机方面的知识），并要求他们对仪器负责和把大部分时间都奉献给所承担的任务，即使仪器被其他人作日常使用也应这样。对仪器运转所需的周期性耗费必须有充足的保证，包括维修、备品备件和消耗品（主要是氩气）的费用。此外，如果要使仪器的分析能力得到充分发挥，则需要有相当大规模的试样制备和分解的设施。

### 3.7.2 同时型与顺序扫描型ICP-AES系统的比较

要在多元素同时型（多色仪）系统和顺序扫描型（单色仪）系统之间作出抉择，需要考虑以下因素：最突出的因素是价格，因为扫描系统的价格一般为同时测定40个元素的多色仪系统的60%。但是，开始的支出并非事情的全部过程，因为这两种系统的运转费用差不多，而扫描系统的生产能力（单位时间测定元素的个数）则显然小得多。

假若分析速度是头等重要的，那么同时型仪器必然比扫描式仪器更值得可取，除非只测定几个元素。目前，扫描ICP光谱仪在完成相同任务的操作上比AAS仪器要略慢一点。顺序型ICP比AAS优越之处主要不在于速度，而在于测定的质量（检测限较低，基体效应较小）、灵活性（谱线选择的范围宽得多）和可测的元素的范围广。

顺序扫描系统可供选择的谱线是非常多的，这是它的主要实力。通常是根据被测元素的浓度范围和基体成分来挑选每次测定

的理想谱线。这一点对各种“困难的”基体尤其重要，例如某种过渡元素含量高的物料，它们具有密集的谱线（如钛、锆和镧系元素等）。自由地选择谱线可以避免光谱重叠，使叠加干扰问题减到最小。在多色仪系统中装配可供选择的两条谱线，其价格是昂贵的，如经费固定的话，这样做就会减少可测元素的数目。

在分析特性方面，这两种系统在同一谱线上的性能相差不多，因此，同一厂家生产的扫描系统与多色仪系统的检测限和精度几乎没有什么区别。长期稳定性以及主要取决于样品引入和等离子体高频发生器的基体效应等因素，在两种系统中基本相同。在叠加干扰的校正方面，两种仪器的能力略有差异，多色仪既可以进行峰值校正又可以进行非峰值校正，因此能够克服谱线的重叠和背景的增加。顺序系统在背景校正方面占有优势，因为它可以在许多位置进行扫描，但它不能对干扰元素进行同时测量，因此对谱线重叠无能为力。迄今未见有关地质试样的峰值校正和非峰值校正方法的优缺点的报道。

在大多数情况下，多色仪系统用来分析地质样品和环境样品，其经济效益较好，速度也较快。因为像硅酸盐和碳酸盐岩石、土壤、沉积物、草本植物、水等的基体一般不会产生难以克服的复杂光谱，而且完全有可能选择一组背景干扰不太大的分析谱线。不过，如果对矿石或精矿中微量元素进行分析，应考虑到可能存在的复杂基体光谱，那么选择扫描系统为好。

### 3.7.3 在竞争的厂家之间选择仪器

由于ICP系统是一项昂贵的投资，打算买该仪器的人应当乐于花一小部分钱用于调查和试验，以保证他们为自己的需要选择最好的仪器，这是很有意义的。制造厂家非常了解这种要求，一般很乐意在他们的应用实验室内安排试验和示范，并常常向未来的顾客提及使用类似仪器的现有用户。意欲购买仪器的人应当充分利用这种安排，同时对严格试验仪器的一系列实验作出细致的计划。应当尽可能以统一的方式进行试验以便保持严格的可比性，试验方案将在下面介绍。应当小心对待那些不愿意进行这种

试验的厂家。但是，仪器性能并非是适用性的唯一标准，厂家在维修和销售后的服务（尤其是紧急修理）方面的声誉以及提供这些要素的能力都是非常重要的。如果用户对能否得到恰当水平的维修还没有把握时就买了一台仪器，那么他就犯了一个错误。

一套ICP系统的各种性能的系列试验测试如下。

**检测限、精密度和稳定性试验** ICP系统的制造厂家通常对这些因素给予担保，对不愿担保的厂家应予以怀疑。规定的检测限是对仪器的一种评价，它是这样得来的：对空白溶液 ( $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸或其他适宜的介质) 作10次5s积分，然后计算出标准偏差的两倍所相当的浓度值。这是在一般条件下（预富集除外）获得的最佳检测限，对实际应用未必是现实的预测。不过它确实给仪器的比较提供了一种有效的方法。用同时型仪器时，应当力图在折衷条件下获得检测限，而不要在各个元素的最佳条件下获得检测限，因为这样才能代表正常的操作方式。应当注意，由于积分的次数少（10次），如上测定的检测限将会有很大的误差范围。因此，算出的检测限有 $\pm 50\%$ 的偏差并不奇怪，这是无关紧要的。

精密度是通过分析被测元素的浓度约为其检测限1000倍的溶液（许多元素为 $10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 左右）来估价的，也是作10次连续5s的积分。大多数元素的COV应当在 $0.2\sim 0.5\%$ 的范围内。检测限和精密度的测量不能在等离子体点火后的1h内进行，因为在段时间内背景发射和灵敏度都仍然可能有明显的漂移。

背景发射和灵敏度的稳定性是通过重复分析一个空白溶液和一个多元素标准溶液来测试的，它可安排在一个工作日内的适当时候，每隔一段时间重复一次。这两项试验可与这里建议的其他试验交替进行。COV也是仪器总稳定性的一个有用标志，除此以外，还应当考查数据的系统效应（如漂移或周期性变化）和断续性。背景读数或灵敏度的漂移每小时超过5%时，则需要经常进行归一化，从而导致了同批分析中分析精密度和检测限的变差。

干扰效应试验 用四种试液就能迅速测试干扰效应的情况（虽然不能完全表示其特性）。这四种溶液与特定基体中的微量分析元素的测定有关，其成分如下：

(1) 空白溶液(分析介质)。它是一种纯无机酸的稀水溶液，其浓度与样品的溶解有关，如 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 。

(2) 含有适当浓度的微量分析元素的空白溶液。如含有 $10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的钴、镍、铜等的 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 。

(3) 含有适当浓度的基体元素的空白溶液。它是由高纯化学试剂配制的，其中微量分析元素的含量(作为杂质)是微不足道。如含有 $5000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 钙的 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ ，该溶液可用 $\text{HCl}$ 溶解石灰石得到的溶液来模拟配制。

(4) 含有溶液(2)和溶液(3)的空白溶液。如含有 $5000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 钙的和 $10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 钴、镍、铜等的 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 。

人们一般以常规操作方式来分析这四种溶液，同时收集被元素响应的原始数据。 $(r_2 - r_1)/c_o$ 为某一元素在 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 中的灵敏度，其中 $c_o$ 为该元素的浓度， $r_1$ 、 $r_2$ 为由溶液(1)、

(2)产生的该元素的响应。同样， $(r_4 - r_3)/c_o$ 为分析元素在基体溶液中的灵敏度，而 $(r_4 - r_3)/(r_2 - r_1)$ 就是由基体造成的纯倍加干扰系数。在实际工作中，这种干扰一般通过标准溶液与样品溶液进行基体匹配来克服。但是，倍加效应越严重，在匹配上可允许的差异就越小，不匹配的后果就越糟糕。 $(r_3 - r_1)$ 表示某一元素的叠加效应(背景漂移和谱线重叠)。在评价背景漂移的意义时，可采用近似计算法，把漂移 $1/10$ 的等值浓度作为检测限。溶液(1)和(3)也能以“分析”方式测定(即进行有背景校正的完全校准)，来检验背景校正系统的功效。

进行此试验时，有几点必须加以注意。即基体溶液中必须确实没有待测元素，否则会得出使人误解的结果；对基体溶液进行光谱扫描，检查与待测元素完全重合的峰，常常可以诊断微量的杂质；叠加效应和倍加效应的大小强烈地受某些仪器参数的影响。

响，尤其是观测高度和注入气流量；事先把拟试验的项目告诉制造厂比较稳妥，以便厂家可相应地将这些参数调到最佳状态。

其他性能试验 除了上述项目的试验外，未来的买主应对ICP系统的其他性能给予关注。应当检查信号稳定时间和清洗时间，最好用可以提供时间分辨信号的快速图象记录仪，而且在一个信号通道上进行。喷雾浓度相当高的待测元素溶液（譬如说检测限的10 000倍左右）。信号稳定后，以纯水代替溶液，在记录器的响应上检查清洗情况。信号降到原有水平的0.01和0.001所需的时间是比较有用的参数。应当要求制造厂家演示全部可利用软件。软件应以FORTRAN和BASIC这样的高级语言编写，使用户能够易于修改程序以满足特殊需要。虽然完整的操作软件配备是ICP系统整体的一个部分，但用户总有一天希望根据自身的具体情况来使它达到最佳状态的。值得要求厂家提供的另一试验是炬管和雾化器的可互换性。在此试验中，用户应确认：(1) 炬管和雾化器的更换很容易；(2) 背景和灵敏度不会因更换而有明显的变化。如果用标准配件都不能使工作特性维持在高水平，这种仪器根本就不值得买。

# 4 硅酸盐岩石分析

硅酸盐岩石全分析即“全岩分析”既用于地质学的应用研究领域，又用于地质学的纯理论研究领域，要把这两种研究领域截然分开往往是不可能的。按照惯例，学术上的定向研究涉及硅酸盐岩石全分析，而应用地球化学则对贱金属分析更感兴趣，这种贱金属分析不分解硅酸盐基体，仅用酸提取元素。现在，尤其是随着岩石地球化学研究的发展和从事应用研究的学术机构的增加，这种区别意义并不大。然而为了便于分析工作而作适当的区分是必要的。这里将讨论用ICP-AES进行硅酸盐岩石全分析，5章将研究ICP-AES在应用地球化学中的应用。4章和5章在方法上不可避免地有所重复，但是其重复之处所强调的研究重点往往不同。例如，应用地球化学和硅酸盐岩石全分析中都使用氢氟酸制备样品的方法，但是应用地球化学强调的重点是样品分析的产率和成批分析，而硅酸盐岩石全分析则更重视所测定的元素个数。

## 4.1 硅酸盐的分解方法

### 4.1.1 引言

虽然在某些试验中有人曾尝试将粉末状岩石样品直接注入ICP，但是现在惯用的ICP光谱定量分析方法仍为溶液法。有关硅酸盐分解方法的文献很多，这里仅需简要地概括一下。这方面的专题评述很多，例如有希尔布兰德等<sup>[106]</sup>，杰弗里和哈奇森<sup>[116]</sup>，马克斯韦尔<sup>[143]</sup>，多尔泽尔等<sup>[67]</sup>和博克<sup>[22]</sup>。

用于定量分解岩石中所有矿物相的方法主要有两类：（1）基于样品熔融的方法；（2）基于用氢氟酸溶解样品的方法。

### 4.1.2 熔融分解法

许多种试剂已用作硅酸盐分解的熔剂，这里不论证或评价所

有可用的试剂。许多试剂仅限于溶解一定范围的矿物组成，或者含有某些不适宜用ICP系统进行多元素分析的元素。此外，尽管人们已用过的熔剂种类很多，但目前广泛使用的熔剂种类却非常有限。

硅酸盐的常量元素分析（包括 $\text{SiO}_2$ 的测定）一般使用通过熔融法制备得到的溶液。经典分析方法主要用碳酸钠作熔剂<sup>[235]</sup>，硅酸盐分析的赖利（Riley）方案主要以氢氧化钠熔融分解样品，用比色法测定 $\text{SiO}_2$ <sup>[181]</sup>。这样的熔融法可用于ICP光谱分析，但由于它排除了测定钠的可能性，所以不可能得到广泛应用。ICP光谱分析法（用多色仪系统）能够同时测定包括钾和钠在内的所有常量元素，因此，主元素分析时一般应避免使用这些元素的化合物作熔剂。

近年来已广泛使用硼酸盐熔剂，特别是偏硼酸锂<sup>[112,204]</sup>是一种对常量元素测定无干扰的熔剂。目前，文献中所报道的常量元素的成功测定，大多数用的熔剂是偏硼酸锂<sup>[232,39,44]</sup>。

偏硼酸锂（有时和四硼酸锂混合使用）是一种非常有效的熔剂，可以分解所有主要造岩硅酸盐和大多数副矿物<sup>[55]</sup>。因为可采用相对较小的熔剂与样品之比（4:1或更小），所以偏硼酸锂也适用于ICP光谱分析。由于溶液中固体成分超过 $10\sim20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，大多数ICP系统工作不易进行，所以用10:1的熔剂与样品之比进行熔融时需要将溶液大量稀释。

## 方 法

### 安全措施

除了遵循日常使用酸和加热坩埚的实验室采取的安全措施外，不需要有特殊的安全措施。

### 设 备

(1) 铂坩埚（容量25~35mL）。也可以用金-铂合金坩埚；石墨坩埚的使用请参见注意事项。

(2) 电磁搅拌器和包有聚四氟乙烯的搅拌棒。

(3) 250mL聚丙烯烧杯。

(4) 250mL容量瓶。

## 试剂

- (1) 无水偏硼酸锂。
- (2) 硝酸(分析纯)。

## 操作步骤

准确称量0.5g粉末状岩石样品于铂坩埚中。加入1.5g无水偏硼酸锂，均匀混合(为确保稳定矿物，如锆石、铬铁矿等的完全分解，按这种样品与熔剂之比，完全混合尤为重要)。在梅克(Meker)灯<sup>●</sup>上或马弗炉内于1000°C熔融30min(含有大量铬铁矿的超基性岩石需要熔融45min)，熔融过程中需缓缓摇动坩埚几次，冷至室温，将坩埚浸入约175mL的蒸馏水(内含10mL硝酸)中。将搅拌棒放入浸没在水中的铂坩埚内，立即在电磁搅拌器上搅拌。熔珠在1~2h内逐步溶完，得到澄清、稳定的溶液，稀释至250mL后再进行ICP光谱测定。

## 注意事项

偏硼酸锂熔融也可使用石墨坩埚，虽然其使用寿命有限，但其价格要便宜得多。假如岩石中腐蚀铂坩埚的元素(如铅、铜等)含量相当高，则必须使用石墨坩埚。用石墨坩埚熔融，可将熔融物从坩埚直接倾倒入稀硝酸中，使样品的溶解更为迅速。因为铁含量高的样品倒出比较困难，所以熔剂量必须增加。此外，最终溶液中可能含有未分解的石墨颗粒，因此溶液在注入ICP之前应将其除去。

### 4.1.3 氢氟酸溶解法

用氢氟酸与高氯酸、硝酸和硫酸联合溶解是分解硅酸盐的好方法。假如溶液在敞口的容器(可用铂坩埚或PTFE坩埚)里进行化学溶解，并将其蒸发以除去过量的氢氟酸，那么硅将以挥发性的四氟化硅而损失。尽管不应该忽视钾(可能还有铷)的高氯酸盐的不溶性，但是由于各种高氯酸盐的溶解度比大多数硫酸盐的大，所以用高氯酸优于用硫酸。硝酸也可用来代替高氯酸，但由于其沸点较低而使氯离子除去的效率较低。

这种溶液制备法并不能测定硅，不过我们正好利用硅这种岩石中最丰富元素的损失来制备比较浓的溶液。利用ICP-AES具有极好的动态范围，这样制备的溶液可以测定所有常量元素和很多

● 煤气灯——译者注。

微量元素。在作者的实验室里，现在以这种方法制备的溶液已进行了30余种元素的例行分析。

## 方 法

### 安全措施

除通常的实验室安全措施以外，应了解使用氢氟酸的危害性。虽然氢氟酸的腐蚀性小于某些无机酸，但它有毒，若与皮肤接触，不管时间长短都会被人体吸收而造成严重的灼伤。应穿戴合适的防护服，如手套等。一旦氢氟酸与皮肤接触，应马上冲洗干净。务必确保通风橱能有效地排出氢氟酸和高氯酸蒸气，最好有水淋洗装置。此外应检查通风橱在升降门不同位置的空气流通的情况。

### 设备

- (1) 铂坩埚(容积25~35mL)，也可以用价格便宜的聚四氟乙烯坩埚代替。
- (2) 适合氢氟酸和高氯酸用的通风橱。
- (3) 50mL容量瓶。

### 试剂

- (1) 氢氟酸(40%(*m/m*)，分析纯)。
- (2) 高氯酸(60%(*m/m*)，分析纯)。
- (3) 盐酸(分析纯)。

### 操作步骤

准确称取0.5g粉末状岩石样品于铂坩埚或聚四氟乙烯坩埚中，加入4mL高氯酸和15mL氢氟酸。摇动溶液，在低温下加热若干小时后将溶液蒸至近干，冷却，加入4mL盐酸，加水至坩埚的1/2处，加热溶解盐类。冷却后，用蒸馏水将溶液稀释至50mL，贮存于带盖的聚乙烯瓶里。

另一种用氢氟酸制备样品的方法是在密闭的容器(即密闭罐)中溶解硅酸盐[19, 104, 177]。几种结构不同的密闭罐可在市场上买到，一般在钢制容器内有一层聚四氟乙烯衬里，容器可以密封(内装岩石粉末、氢氟酸，可能还有另一种无机酸)，并可加热至180℃。不仅大多数矿物都能有效的分解，而且硅也没有损失，过剩的氢氟酸可用硼酸络合。由于与氢氟酸络合所需的硼酸量很大，所以这种方法并没有真正使最终溶液中固体成分低于熔融法。此外，在该温度和压力条件下聚四氟乙烯有吸收物质的趋势。

势，要从聚四氟乙烯衬里中除去所有这些元素可能比较困难。

还应注意该方法保留了氟离子，当络合溶液喷入ICP火焰时，将会产生元素氟，一定要将其从实验室里有效地排除出去。

## 方 法

### 安全措施

决不能忽视密闭罐受热，尤其在偶然过热时有发生爆炸的可能性。因此，一定要在密闭罐完全冷却后才能将其打开。

### 设备

- (1) 聚四氟乙烯衬里的钢密闭罐。
- (2) 能很好控制温度(0~250°C)的烘箱。
- (3) 200mL容量瓶。

### 试剂

- (1) 王水。
- (2) 氢氟酸(40%*m/m*)，分析纯。
- (3) 硼酸。

### 操作步骤

准确称量0.1g(或0.2g)粉末状岩石样品于聚四氟乙烯衬里的密闭罐中，加入0.5mL王水，随后加入3mL氢氟酸。仔细密封好容器，放入烘箱，于130°C加热45min，冷却至室温。打开容器，加入以最少量水溶解的2g硼酸后，立刻将罐密封好，再于130°C加热10min，冷却至室温。然后将此溶液全部移入200mL容量瓶，稀释定容。

上述操作过程包括有硼酸存在时的第二次加热密闭罐，这是普赖斯和怀特塞德<sup>[17]</sup>所作的改进，以避免形成难溶氟化物。假如此溶液既用于测定微量元素又用于测定常量元素，必须注意避免前一个样品对后一个样品的影响，因为聚四氟乙烯能够吸留少量元素，尤其在加压受热时更是如此，因此进行重复“空白”测定是必要的。

## 4.2 仪 器 校 准

早期文献声称ICP光谱法完全没有基体效应，现在对此则比较慎重(见2)。尽管如此，有关ICP光谱分析受基体效应的影响小于任何其他分析方法的论点还是有一定道理的。按理应导致用合成标准来校准仪器，这样就可以排除因使用组分不定的天然岩石标样而产生不精确的校准问题。但是，实际上这种方法尚未得

到广泛的应用。配制含有浓度不等的各种元素的合成标准岩石溶液与制备天然岩石标样几乎同样困难，但是某些作者已经使用了合成标样。

麦奎克等<sup>[139]</sup>、沃尔什与豪伊<sup>[232]</sup>讨论了仪器校准问题。豪伊使用范围很宽的通用硅酸盐岩石标样，为他们的仪器制备了校准曲线。所得的大多数校准曲线，甚至在含量很高( $1000\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 或更高)时都非常接近于直线。用两个实验室岩石标准样品作仪器的每日重复校准。ICP光谱仪的日常重复校准一般仅需测定每个被测元素的含量最高点和最低点。这种再校准使存贮在计算机系统中的强度——浓度校准曲线发生移动。每条校准曲线的最低点或低点常常从试剂空白溶液中测出。任何天然产出的硅酸盐岩石无论如何都不可能含有所有需测元素的“最高”含量，因此一般最少要有两种岩石标样，图4-1说明了所用的校准步骤。

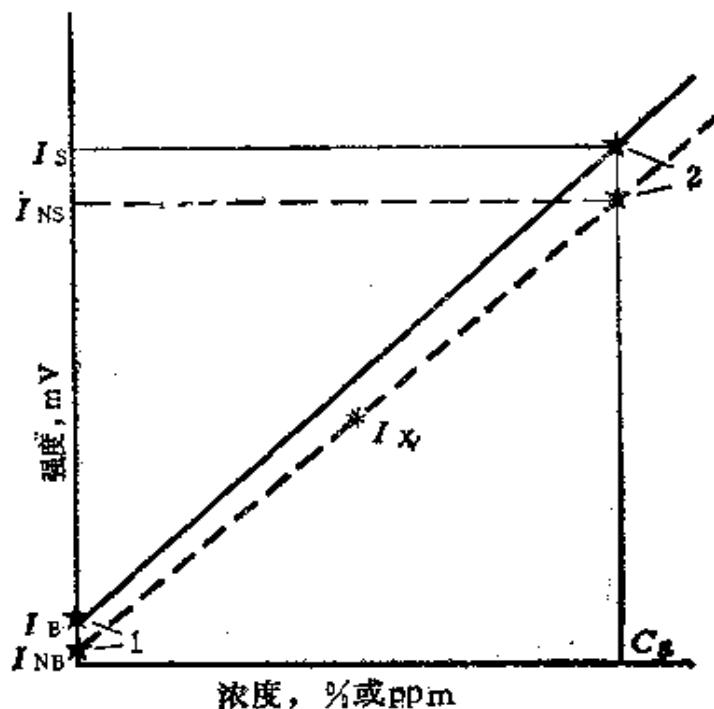


图 4-1 ICP光谱仪的校准曲线

1—空白溶液；2—含量最高的标准溶液

图4-1的ICP光谱仪的校准以强度(光电倍增管的毫伏信号)对元素浓度(用已知准确成分的标准物质)作曲线。正常得到的校准曲线都近于直线。在校准曲线上同时包括两个参考溶液，一

一个高点 ( $c_s$ ) 和一个低点 (一般为空白溶液)。高点应是一个已知浓度的标准，其浓度应尽可能接近校准曲线的顶端。仪器条件的变化使校准曲线从实线位置移至虚线位置上。最高点信号强度的变化 ( $I_s$  至  $I_{N_s}$ ) 和低点信号强度的变化 ( $I_b$  至  $I_{N_b}$ ) 能使仪器校准中的任何变化定量化。这样对一个在新的仪器条件下具有强度  $I_x$  的未知溶液就可以计算其在原校准曲线上的等值浓度。

这种方法适用于所有被测定的元素。从理论上来说，两种溶液 (空白溶液和最高点的标准溶液) 就能用作所有被测元素的再校准，但是由于将所有最高浓度的元素配制在一个溶液中甚为困难，所以这实际上也许是不可能的。

### 4.3 常量元素测定

硅酸盐常量元素成分的常规 (经典) 分析需要测定  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}^+$  (结合水)， $\text{H}_2\text{O}^-$  (非结合水)， $\text{TiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{MnO}$ 。它们通常以氧化物计量，这些成分的总量应在 99.50~100.25% 之间 [235]。

ICP 光谱分析法和其他类似的方法 (如 XRF, AAS) 一样，不能区分不同价态的铁，也不能测定水分含量；但是能够测定其他 10 种常量元素。为了解决水含量和铁氧化态的测定问题，ICP 光谱分析常常采用 X 射线荧光分析所用的“烧失量”法 (尽管这种测定方法并不合适 [96]) 来设法获得分析总量。

当然，用现有的仪器设备期望硅酸盐的 ICP 光谱分析法得到和经典分析方法一样准确的总量是不现实的。目前 ICP 光谱分析能达到的精密度 (重现性) 为  $\pm 1\%$  的变异系数，这表明其测出的物质总量应在 99~101% 之间，此范围对大多数地球化学研究工作是可以接受的。

虽然 ICP 光谱分析法并非完全没有干扰，但有记载的那些干扰对许多常量元素的测定不会有明显的影响。由于有宽广的谱线选择范围，常量元素谱线常为一级谱线或二级谱线，有时甚至可选用三级谱线。许多谱线的灵敏度都能满足常量元素成分分析的

要求，所以几乎总是可以避免光谱干扰（谱线叠加）或散射光干扰。应注意溶液基体的影响（溶液粘度不同会影响其雾化速度），但是至今发表的一些结果表明，只要在标准溶液和待测溶液之间进行匹配，那么基体效应可以略而不计。沃尔什和豪伊<sup>[282]</sup>，沃尔什<sup>[231]</sup>以及布尔纳等<sup>[39]</sup>指出，凡使用偏硼酸锂熔融制备的溶液，在酸性和碱性岩石之间，或不同的硅酸盐矿物之间，不存在明显的基体效应。

因此，虽然目前ICP光谱分析法的精密度也许不如其他方法，但是其分析的准确度并不比精密度差。

$\text{SiO}_2$ 硅往往是各种岩石和许多矿物中最丰富的元素，从超基性岩石至花岗石岩石，硅的含量范围（氧化物）从40~45%增加到大于70%。在ICP光谱分析中，硅是一个相当灵敏的元素，可以毫无困难地选择合适的光谱线（表4-1提供了一些可用的谱线）、251.61nm看来是最灵敏的硅线，但是大多数作者一直使用288.16nm谱线。这两条谱线均适用于笔者的仪器，大量日常分析的结果表明，288.16谱线可获得更可靠的精密度。

表 4-1 常量元素的测定谱线

波长, nm		波长, nm		波长, nm		波长, nm	
Si	251.61	Fe	239.56	Mg	279.55	Mn	336.12
	288.16 <sup>①</sup>		259.94 <sup>②</sup>		280.27		323.45
	250.69		234.35		285.21		337.28 <sup>③</sup>
	252.85		240.49		279.81		257.61 <sup>①</sup>
	309.28		259.84		202.58		259.37
	396.16		261.19		279.09 <sup>③</sup>		260.57
	237.32		Ca		383.83 <sup>③</sup>		178.29 <sup>③</sup>
	226.92		396.85		588.99 <sup>③</sup>		213.62 <sup>③</sup>
Al	308.22 <sup>③</sup>		317.93 <sup>③</sup>	Na	589.59		214.91
	394.40		422.67		766.49 <sup>③</sup>		
	238.20		315.89 <sup>②</sup>		334.94		
① 推荐使用的谱线。							

在原子吸收分析中，硅的测定存在很多问题，硅作为耐高温

元素须使用氧化亚氯-乙炔火焰。只要能配制稳定的硅溶液，用温度很高的ICP测定硅是不存在什么问题的。某些作者指出，用偏硼酸锂熔融硅有不完全溶解的可能性，这确实要加以小心。

硅酸盐岩石和矿物中硅的测定的一个重要问题是最佳精密度的需要。由于二氧化硅是最丰富的氧化物，因此在大多数情况下都需要有1%（相对）的精密度，在常规分析的条件下为了达到这一精密度，人们研究了内标的使用。有几个元素已用作内标：镧[232]，钪[39]和镓（沃尔什，未发表）。未来发展的目标毫无疑问将集中于改善ICP光谱例行分析的精密度，而内标对此将起重要作用。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  虽然在大多数岩石和矿物中铝的含量一般小于硅，但是其正常含量范围（10~20%氧化物）仍然位于ICP-AES能达到的最佳精密度范围内。硅酸盐分析实验室可能会遇到一些 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量大于40%的试样（如铝土矿和某些陶土），用4.1.2介绍的熔融方法有些困难，建议增大熔剂和样品的比例。除此以外，尚未报道过用ICP-AES测定硅酸盐中的铝有什么困难，其灵敏度是绰绰有余，且可选择合适的谱线（表4-1）。虽然 $\text{Al}$  308.22nm线并非最灵敏谱线，但大多数作者均用它作硅酸盐分析，而且取得了良好的结果。

ICP-AES也能测定碳酸盐岩石中低含量的铝（小于0.5%）。但高含量钙会产生光谱干扰和散射光。业已发现，按照4.1.3的制备方法用纯碳酸钙（56% $\text{CaO}$ ）配制的溶液，其结果仅相当于0.02%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ （沃尔什，未发表），因此一般可认为这种干扰无足轻重。如有必要，也易于校正。但是较严重的问题是铝对其他元素的干扰，尤其在短波区（小于220.0nm），有几个元素在此范围内有最灵敏的谱线（As193.7, Mo202.0, Sb206.8等）。铝发射的宽光谱带覆盖了这个短波区，并且干扰了某些常需要在低含量测定的元素，这就成了估价这些元素“真正”检测限的不利因素。采用自动背景校正系统可能改善这一问题。

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  铁在ICP中发射出复杂的谱线，因此有许多非常灵敏

的谱线可供选择和使用（见表4-1）。虽然预料硅酸盐中铁的测定不会有什么问题，至今的确也没有作者报道过，但是应考虑到某些沉积岩中可能有很高含量的铁（大于40%的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ），以及铁的许多谱线会对其他元素造成干扰问题。因此，在谱线选择程序中应当考虑来自高含量铁的可能干扰。

高含量铁产生的另一个问题发生在偏硼酸锂的熔融过程中。假如使用铂坩埚，则在整个熔融过程中必须要保持氧化状态。若用石墨坩埚，高含量铁可能改变熔体的粘度，以致难以将熔融物从坩埚中倒出，因此有必要增大熔剂对样品的比例。

用ICP-AES测定硅酸盐中的铁，虽然也用过其他一些谱线，包括最灵敏的 $\text{Fe}$  238.30nm谱线，但应用最为广泛的是 $\text{Fe}$  259.44 nm线<sup>[70]</sup>。根据笔者的经验，虽然 $\text{Fe}$  259.44nm 线给出较好的结果，但是当铁含量很高时，其曲线比其他某些元素更易于弯曲。 $\text{Fe}$  259.44nm的信号强度对浓度的曲线在铁的浓度高至 $2000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时基本上都呈直线。当铁含量高于此浓度时，曲线会产生明显地弯曲，而且超过了类似含量的 $\text{Al}$  308.22nm、 $\text{Mg}$  383.83nm和 $\text{Ca}$ 315.89nm。现在，我们对ICP光谱分析法中曲线弯曲程度的了解是有限的。事实证明，校准曲线基本上是线性的，但是在含量较高时校准曲线确实会弯曲，并且明显地影响测定结果。我们并不了解铁的其他谱线是否优于259.44nm线，或者改变其他因素（如喷雾器结构）能否使曲线弯曲的影响减至最小。

$\text{CaO}$  在ICP光谱分析中钙是最灵敏的元素，任何分析工作者在作硅酸盐分析时，完全没有必要分析低于检测限的钙。将两条最灵敏的钙谱线（393.37nm和396.85nm，见表4-1）都装配在光谱仪中用于地质分析是否明智，这是值得怀疑的。这个领域中的大多数作者选择了其他谱线，如315.89nm或317.93nm线均取得了极好的结果。

相对而言，测定大多数硅酸盐岩石和矿物中含有的钙（小于20%的 $\text{CaO}$ ）是一件比较简单的事情，据文献报道，存在的问题很少。但是某些富碳酸盐矿物（石灰岩）的测定则存在某些问

题，它们有可能遇到高含量的钙（纯碳酸钙在岩石中含56%CaO），其测定难以得到所需要的精密度。此外，笔者（沃尔什）的一个实验室的研究表明：钙是ICP光谱分析中发射谱线强度对小功率电源的波动特别敏感的元素之一。详细研究（沃尔什，未发表）表明：在50MHz自激飞利浦（Philips）ICP系统中，当传递到ICP的功率发生变化时，发射光谱的波动相当大。虽然在正规实验室条件下功率波动大大低于±0.5%，但是业已发现，供给ICP的功率仅有0.1%的波动就能引起钙的发射强度的变化大于1%。钙似乎是对这方面最为敏感的元素之一，而且其精密度不如其他元素。这一点是否适用于其他结构的仪器还有待观察。

富钙物质分析中的另一个问题是钙发射所产生的叠加于其他元素谱线上的高背景（高于普通的富硅物质的背景），而且要在这种高背景中测定低含量的元素（样品中含量小于 $20\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ）。这个问题是否容易解决还有待调查，有必要进行详细的研究工作。自动背景校正系统可能有助于解决这一问题，尤其是克服散射光的干扰。对机刻光栅和全息光栅的优缺点进行客观的检验也是有益的。效率较高的机刻光栅也许会被光谱“较纯”的全息光栅所取代，对干涉滤波器的应用也应仔细研究。

MgO 虽然镁在ICP光谱分析中不如钙灵敏，但镁的灵敏度远远超过了在硅酸盐岩石和矿物中将镁作为主要成分测定的要求。许多有用的分析线可供人们选择（表4-1）。沃尔什和豪伊<sup>[233]</sup>使用过Mg 383.8nm线，也有人用过279.1nm线。这些谱线用于硅酸盐分析时未见有干扰。

Na<sub>2</sub>O和K<sub>2</sub>O 50年代初期在硅酸盐分析中第一次采用了“仪器”方法——简单的滤光片火焰发射光度计，它取代了传统的重量法，从此仪器分析得到了不断的发展。虽然用6000K以上的ICP火焰代替了温度较低的压缩空气-天然气火焰，但ICP光谱分析本质上仍然是火焰发射光度法。

钠和钾的谱线选择与硅酸盐中大多数其他主要成分（及许多微量成分）不同，它要受到一定的限制。588.995nm原子线已成

功地用来测定钠， $588.59\text{nm}$ 谱线也可用来测定。钾要用 $766.49\text{nm}$ 谱线来测定。这些谱线与大多数其他所用谱线处于不同的波长范围，因此为了包括所需的波长范围将不得不限制衍射光栅和仪器结构的选择。此外，在ICP中碱金属元素的行为与其他许多元素不同，虽然对大多数元素来说获得良好的折衷操作条件相对容易一些，但碱金属却并非如此。假如ICP系统调至硅这样元素的最佳分析条件，那么这一条件也大致接近于铝、铁、镁等元素的最佳条件，但这却不可能是钠和钾的最佳条件。钠和钾只能用原子线测定，但是它们的电离电位又很低。高温 ICP 使钠原子大部分电离，因此在电离度较小处（即在ICP火焰的较高部位）能获得最大的发射强度。钾的问题非常严重，它与钠不同，其电离度非常高，以致在ICP中仅有一小部分元素保持原子状态，因此钾的灵敏度很低。虽然我们能够测定作为硅酸盐中主要成分的钾，但是假如钾的含量很低（小于0.05%），则它的测定就十分困难。由于用氢氟酸-高氯酸蒸发浓缩造成的稀释倍数较小，所以它得到的结果（4.1.3）比熔融制样法所得到的结果（4.1.2）要好。对钠而言，这两种样品制备方法的结果都很好，且具有极佳的灵敏度，可以满足硅酸盐分析的要求。

$\text{TiO}_2$  钛在ICP光谱分析中是一个灵敏的元素，有许多可选择的谱线（见表4-1），并且能完全避免在原子吸收分析中的化学干扰<sup>[230]</sup>。在大多数硅酸盐岩石的含量范围内，钛的测定不会遇到什么困难。

$\text{MnO}_2$  锰在ICP光谱分析中比钛更灵敏，有好几条可使用的谱线（表4-1）。大多数作者使用最灵敏线 $257.61\text{nm}$ 均取得了很好的结果。习惯上把锰看作主要元素，但如需要时，测定低至 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下的锰无疑是可能的。

$\text{P}_2\text{O}_5$  磷用真空光谱仪测定比用空气光路光谱仪得到更好的结果。磷的最佳谱线为 $178.29\text{nm}$ ，它需要用真空光谱仪。对空气光路光谱仪来说， $213.62\text{nm}$ 谱线效果较好<sup>[233]</sup>，已知这条谱线受铜的干扰，假如样品中含有百分含量级的铜，则干扰就比较严

重。此线也受来自铝发射的背景连续光谱的干扰，但这种干扰一般易于校正。总的来说，真空光谱仪对磷的测定有利，但是对于大多数样品而言，用空气光路光谱仪就能取得令人满意的结果。

#### 4.4 微量元素测定

硅酸盐中的常量元素和微量元素的区别往往是人为划分的，但是按照惯例将4.3未包括的所有元素都看成“微量元素”是比较方便的，这些元素中的许多元素能达到百分含量级，或者低至用现有分析方法都不能检测的含量水平。

下面将评价我们目前在硅酸盐岩石中微量元素测定方面的能力。我们确信，将来这方面的能力必将增强而不会减弱，仪器的改进将使可达到的检测限进一步减小。ICP光源光谱分析已经能够测定硅酸盐中某些微量元素成分低至任何可能存在的低含量水平。例如，低于 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 含量的钡和锶的测定，对于其他许多元素来说，ICP光谱法的灵敏度是足够的。这一方法将能满足地球化学工作者的全部需要，能够可靠地测定低至2或 $3\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的含量水平。对某些元素来说，该法的灵敏度只能勉强满足要求，而在个别情况下（如铷和铯），其灵敏度完全不能满足要求。仪器设备的改进对这些元素的测定将会有极大的影响，不过将来能否满足铷（更不用说铯）测定的要求还有待考察（参见10.5）。

ICP光谱法是第一个同时测定大量微量元素，并能满足岩石学和地球化学研究所要求的准确度的实用方法。现已发表了几篇有关硅酸盐中微量元素测定的一般报道<sup>[79,232,53]</sup>，某些文献则着重论述特定元素或元素组的测定。

在今后几年内，为了测定岩石中许多含量特别低的元素，富集方法的研究将越来越受到人们的注意。一个已取得进展的富集技术实例是在岩石中能够测定低于 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 含量的稀土元素。4.5将详细讨论这一技术的进展<sup>[232]</sup>，它为ICP技术开辟了新的潜在用途，令人为之庆幸。

其他某些含量极低的元素的测定也具有重要的经济意义，因

此文献中已注意到金、银、镉、铅、钴、锌等一类元素及其他低含量元素的分析问题。本冈等<sup>[157]</sup>已将某些原先用于原子吸收分析的方法<sup>[227]</sup>改进后用于ICP光谱法，来测定地质物料中低含量的银、金、铋、镉、铜、铅和锌。其方法使用了提取法(盐酸-高氯酸钾)，或用氢氟酸将样品全部溶解，然后将需要分析的元素萃取入甲基异丁基酮(MIBK)和氯化三辛基甲铵中，这样，它们在与主元素分离的同时就被富集了许多倍。所得到的检测限(与背景标准偏差两倍的净信号强度相当的含量)为：Ag 0.003 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，Au 0.008 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，Bi 0.12 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，Cd 0.015 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，Cu 0.002 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，Pb 0.34 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，Zn 0.10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

表4-2列出了硅酸盐基体中适于微量元素ICP光谱分析的谱线。这是一个有点人为规定的谱线表，它并非不可改变。表4-2试图总结用ICP-AES分析硅酸盐岩石选择谱线的现有知识，并尽可能指出能够使用的谱线和已经使用的谱线。该表用于微量元素测定(与表4-1所列的用于主元素测定的元素大不相同)，且给出了许多元素最灵敏的ICP谱线。现在我们用ICP光谱法进行硅酸盐微量元素分析已有了丰富的经验，对许多元素都能提出明确的建议并指出了推荐使用的谱线。其检测限引自文献[33]，它是按照背景信号测量的 $2\sigma$ 标准偏差所相当的浓度算出的。用氢氟酸-高氯酸制备样品的稀释比例为1:100，因而表4-2中的值乘以100就等于ICP光谱分析硅酸盐的检测限。实际上，这能否对例行分析中的检测限作出真实的估计是令人怀疑的。此问题在表4-3中作了说明，它汇集了文献中的 $3\sigma$ 检测限，包括(1)弗洛伊德等<sup>[79]</sup>，(2)丘奇<sup>[53]</sup>，(3)沃尔什(未发表)。这些检测限值考虑了样品制备过程中的稀释因素，所选择的这些元素的检测限大多数低于 $1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。表中第(4)列为笔者(沃尔什)关于元素可测定的最低含量的个人意见，大多数值在 $1\sim10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

**锑** 大多数硅酸盐岩石中锑的含量非常低(在花岗岩中低于 $1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，在基性岩中低于 $0.2\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )，以致不可能用常规样品制备程序进行ICP-AES测定。毫无疑问，它可以直接采用在原子

表 4-2 微量元素的测定谱线

	波 长 nm	检 测 限 ng·mL <sup>-1</sup>		波 长	检 测 限
				nm	ng·mL <sup>-1</sup>
Ag	328.07 <sup>①</sup>	4.7	Ni	221.65	6.7
	338.29	8.7		232.00	10
As	193.70 <sup>①</sup>	35	Pb	231.60 <sup>①</sup>	10
	197.20	51		220.55 <sup>①</sup>	28
Au	242.80	11	Rb	780.02	—
B	249.77	3.2	Sb	206.83 <sup>①</sup>	21
	249.87	3.8		217.58	29
Ba	455.40 <sup>①</sup>	0.87	Sc	361.38 <sup>①</sup>	1.0
	493.41	1.5		357.25	1.3
	233.53	2.7		363.08	1.4
	230.42	2.7		424.68	1.8
Be	313.04	0.18	Se	196.03 <sup>①</sup>	50
Bi	223.06	23	Sn	189.98 <sup>①</sup>	17
	306.77	50	Sr	407.77 <sup>①</sup>	0.28
Cd	214.44	1.7	Ta	421.55	0.51
	228.80	1.8		301.25	15
	226.50 <sup>①</sup>	2.3		226.23	17
Co	238.89	4.0	Te	214.20	27
	228.62 <sup>①</sup>	4.7	Th	283.73	43
Cr	205.55	4.1		283.23	47
	206.15	4.7	U	385.98	160
	267.72 <sup>①</sup>	4.7		367.01	200
Cu	324.75 <sup>①</sup>	3.6		263.55	220
	224.70	5.1	V	309.31	3.3
Ga	294.36	31		310.23	4.3
	417.21	44		292.40	5.0
	287.42	52		290.88 <sup>①</sup>	5.9
Ge	209.43	27	W	207.91	20
	265.12	32		245.15	24
Hf	277.34	10		224.88	29
Hg	184.96	—	Y	371.03 <sup>①</sup>	2.3
	194.23	17		324.23	3.0
Li	670.78 <sup>①</sup>	19		360.07	3.2
	610.36	21		377.43	3.5
Mo	262.03	5.3	Zn	213.86 <sup>①</sup>	1.2
	379.83	5.3		202.55	2.7
	386.41	6.5		206.20	3.9
	313.26	7.3	Zr	343.82	4.7
Nb	309.42	24		339.20 <sup>①</sup>	5.1
	316.34 <sup>①</sup>	27		257.14	6.5

① 推荐使用的谱线。

表 4-3 微量元素的 ICP-AES 检测限

元 素	(1) $3\sigma$	(2) $3\sigma$	(3) $3\sigma$	(4)
Ag		0.5	0.4	1
Ba		0.003	0.08	1
Bi	2.5	15	7	10
Ce	2	7	2	10
Cr	0.5	0.6	1.3	
Co	1	0.3	0.3	2
Cu	0.2	0.5	1	2
La	1	0.7	0.5	5
Li		0.7	0.4	2
Mo	3	2	1.4	10
Nb	0.5		0.5	10
Ni	1	2	0.8	5
Pb	10	4	5	20
Sb	15	6	2.5	10
Sc	0.05		0.09	1
Sr	0.01	0.007		1
V	0.1	0.5	0.6	2
Y	0.04		0.09	1
Zn	0.1	0.4	0.9	5
Zr	0.5	0.4	0.17	

吸收分析中使用的特殊样品制备方法〔205, 240, 137〕。虽然锑可以作为“氢化物形成”的一个元素，且利用氢化物发生法来测定它（见6章），但是文献中尚未报道过硅酸盐矿石中低于 $1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  锑的测定。岩石中“非硅酸盐”态的锑（例如在化探样品中，用5.4.3中的样品制备方法）也易测定。常用的锑谱线为206.8nm，某些文献中已报道了此光谱范围内有来自铝连续光谱的“光谱背景”的干扰。

砷 大多数硅酸盐岩石中砷的含量低于 $5\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，但是当有硫化矿存在时，砷的含量可能超过 $100\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这样高含量的砷用ICP-AES以As193.7nm谱线可以相当容易地加以测定。此元素在地球化学勘查过程中特别有用，利用氢化物发生法能够测定很

低含量的砷（见6章）。

**钡** 钡在ICP光谱分析中是一个极其灵敏的元素（见表4-2），也许能够测定硅酸盐岩石中低于 $1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 含量水平的钡。然而在大多数岩石中，钡是较为广泛存在的微量元素之一，其含量从基性岩中的 $100\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右到花岗岩石中的 $1000\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上，因此ICP光谱法测定钡的灵敏性就不能充分显示出来。尽管如此，ICP-AES却真正代表了钡的测定方法的进展，而其他方法都没有完全成功。钡具有相当的应用价值，例如在大陆玄武岩成因学中有关地壳混杂作用的研究中特别有用。

虽然其他谱线几乎都具有足够的灵敏度，但Ba 455.4nm线是最灵敏的谱线，大多数作者均使用这条谱线，4.1.3给出的样品制备法是以氢氟酸与高氯酸来分解样品并蒸发制成溶液，这对钡的测定是相当满意的。如果估计硫化物的含量很高，那么应在分析之前灼烧样品，否则将可能形成硫酸钡，从而使钡不能全部溶于氢氟酸-高氯酸中。钡在ICP光谱分析中的高灵敏度使之完全有可能用偏硼酸锂熔融岩石法制备的溶液来测定钡。

已发现在分析纯的化学试剂中有含量相当高的钡，而且还发现钡常常玷污玻璃器皿。笔者（沃尔什）的经验表明，这是ICP-AES测定中的一个严重问题，因此，假如要准确地测定钡，就必须相当小心。

**铍** 铍是ICP光谱分析中第三个或第四个最灵敏的元素，可得到令人相当满意的分析结果，在硅酸盐岩石分析中可达到低于 $1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的检测限。一般均采用最灵敏的铍谱线（313.0nm，见表4-2）。现已能令人满意地测定硅酸盐岩石中低含量的铍（从基性岩中的 $0.2\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右增加到花岗质岩石中 $1\sim3\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ）。虽然氢氟酸-高氯酸溶解方法的灵敏度最高，但是由于主要含铍的硅酸盐——绿柱石部分不溶解，所以应该慎重地对待用这种方法所得到的结果。除了高度矿化的岩石以外，偏硼酸锂熔融法（4.1.2）能保证所有岩石中常见含量的绿柱石全部分解。铍是不能用XRF测定的轻金属元素之一，虽然AAS法测定铍的灵敏度相当高，但

是需要用氧化亚氮-乙炔火焰。

在测定岩石中铍的含量时，特别在配制标准溶液时，要注意铍盐的毒性。

硼 在采用ICP-AES以前，用于测定岩石中的硼的方法总是令人不满意，由于XRF不能测定硼，原子吸收法的灵敏度低而且存在严重的干扰问题。大多数分析主要依赖于比色方法，尤其是姜黄法。虽然用ICP-AES测定硼可获得很好的结果，但是这一点至今还没有被充分地加以利用。通常的样品制备法对硅酸盐中硼的分析是不适宜的。用氢氟酸-高氯酸溶解会造成硼的损失，同时也不能用偏硼酸锂熔融法。如果需要分解硅酸盐，则应采用熔融法（通常用碳酸钠或氢氧化钠），熔融物能溶于稀酸（盐酸），或用水浸取，最后将所得溶液用于ICP光谱分析。样品制备技术的改进，有可能大大地改善目前所得到的检测限（约 $50\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ）。

铋 基性岩和花岗质岩石中未矿化硅酸盐岩石里铋的含量均很低（小于 $2\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ）。在ICP光谱分析中铋是一个不灵敏元素（见表4-2），除非采用特殊的分离和富集技术，否则不可能测定硅酸盐中的铋。矿化样品中铋的测定可以得到令人满意的结果，一般可用氢氟酸-高氯酸或硝酸-盐酸溶解样品中的铋。Bi 306.77nm线用得最为广泛。

镉 硅酸盐岩中镉的含量一般很低，除非采用特殊的富集方法，否则它不能用ICP-AES测定。然而镉在ICP光谱分析中是一个灵敏的元素，尽管不知道它能否和AAS分析中最好的灵敏度相比，但是凡是在镉量高于“背景”的地方就能用ICP-AES获得良好的分析结果。正如铋和其他一些“贱金属”元素一样，完全可以采用硝酸-高氯酸或硝酸-盐酸来溶解镉。镉往往不赋存于硅酸盐相中。一般使用Cd 226.5nm线，而 Cd 228.8nm线有来自砷的干扰。

铈 4.5将详细讨论稀土元素的测定问题，但是作为含量最丰富的稀土元素铈也能采用4.1.3所叙述的氢氟酸-高氯酸制备样品的方法来测定。基性岩中常见的铈含量低于 $25\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，但在花

岗质岩石中铈可达好几百 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。估计利用氢氟酸-高氯酸制备样品的方法能够测定的铈的最低含量为 $10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。沃尔什和豪伊[232]采用了Ce 418.66nm线，但此线受到来自钻的少许干扰，也许选用Ce 413.77nm或413.38nm为更好些。

钴 大多数火成岩中钴的含量的变化趋势，从基性岩和超基性岩中的略大于 $50\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 至花岗质岩石中的 $5\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的有规律地逐渐减少。在ICP光谱分析中钴的灵敏度不低，用4.1.3介绍的氢氟酸-高氯酸溶解方法能测定岩石中低至 $1\sim 2\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的钴。使用最广泛的谱线是Co 228.6nm，它在正常含量范围的硅酸盐岩石分析中，未见有任何光谱的干扰。

铬 硅酸盐岩石中铬的含量变化范围远远大于像钴一类的元素。它在花岗质岩石中可低至 $1\sim 5\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，在基性火成岩中往往超过 $100\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，在超基性岩石中则可高达千分之几或百分之几。铬是岩浆分异的良好指示标志，因而火成岩中铬的测定比较重要。

在ICP光谱分析中，铬的灵敏度与钴差不多，岩石中低至1或 $2\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的铬的测定都不存在任何严重问题。由于用氢氟酸-高氯酸不能完全溶解某些含铬矿物(例如铬铁矿)，所以应当用偏硼酸锂熔融法制备溶液来分析铬，尤其是有大量的铬铁矿赋存的超基性岩石。

ICP光谱中铬有好几条谱线的灵敏度都很好，但用得最多的是267.7nm线。

铜 大多数硅酸盐矿物中铜的含量均很低，往往不能肯定铜在岩石中是以夹杂物存在，还是真正赋存于硅酸盐晶格中。无论铜在硅酸盐矿物中怎样分布，岩石中铜的含量一般都很高，其范围从几个到几百个 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，在矿化的样品中可含有百分含量级的铜。用ICP光谱法测定铜能取得非常好的结果，而且可以毫无困难地测定 $1\sim 2\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的铜。在AAS分析中铜的检测限很好，ICP-AES的结果与AAS的同样好，但是ICP-AES的动态范围比AAS宽，这一点在铜含量范围变化大时特别有用。

Cu 324.75nm原子线是最灵敏的ICP铜线，基本上没有光谱

干扰的问题。

**镓** 在ICP光谱分析中镓有较好的灵敏度，但决非是很好的，加之许多岩石中其含量相对较低（小于 $50\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ），导致很少有人用ICP-AES来测定硅酸盐中的镓。弗洛伊德等人<sup>[79]</sup>曾用最灵敏的谱线294.36nm作过测定。由于大多数分析工作者认为不值得为硅酸盐中镓的测定投资安装专用的镓通道，或占用ICP扫描系统所需的额外分析时间，所以对谱线选择作出明确的建议还缺乏足够的经验。然而，随着ICP仪器正在逐渐改进和完善，这个元素的测定将成为可能。

**锗** 在ICP光谱分析中锗的灵敏度类似于镓，但它在硅酸盐中的丰度要低得多（很少高于 $5\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ），因此不可能用上述样品制备方法直接测定锗。然而，作为一个可以形成氢化物的元素，利用6中介绍的技术能够测定低含量水平的锗。

**铪** 它比镓和锗灵敏，其丰度为 $5\sim 10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，它处于ICP光谱分析能力的边限附近。铪有许多灵敏度大致相等的谱线，似乎还没有人详细研究过哪些谱线适于硅酸盐分析，因而也就不可能对它们进行推荐。铪的测定在玄武岩熔融的岩石成因学研究中颇为重要，正如分析稀土元素一样（见4.5），有必要研究化学富集方法以准确测出岩石中低至 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下含量级的铪（可能与其他元素一起）。

**镧** 岩石和矿物中的稀土元素的含量很低，其测定将在4.5讨论。然而镧和铈相类似，它是最丰富的稀土元素之一，用氢氟酸-高氯酸溶解岩石的方法能有效地加以测定。镧的含量变化范围从许多基性岩中的 $20\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下增加至某些花岗质岩石中的 $100\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上，不需要用4.5所介绍的分离方法，只要用ICP-AES就能测定岩石中 $5\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的镧或更低的含量。 $\text{La}$  379.48nm线已有人采用<sup>[232]</sup>，并发现钙对它有一点干扰。

**铅** 非矿化的硅酸盐岩石中铅的含量往往较低，在基性岩中为 $10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 或更低，在花岗质岩石中为 $50\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 或略低。在ICP光谱分析中铅的灵敏度并不怎么高，非矿化的硅酸盐岩石中

铅的测定是比较困难的。实际“工作”检测限（与用合成试液测得的 $2\sigma$ 或 $3\sigma$ 的理论检测限相对照）约为 $10\sim20\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，因此ICP-AES是否适合于硅酸盐中铅的测定是有争议的。铅的ICP灵敏度与火焰AAS的灵敏度相仿；与火焰AAS相比，目前用ICP-AES测定铅并没有显示出明显的优越之处。然而，ICP光谱分析法的改进可能使它达到测定硅酸盐中铅的含量的目的。只要矿化样品中铅的含量高于“背景”，铅就能和其他贱金属元素一起不费力地加以测定。

作者们似乎一致同意用 $\text{Pb } 220.35\text{nm}$ 作为ICP测定的最佳谱线。

**锂** 虽然曾报道过几个样品的锂的含量相当高，但大多数基性岩中锂的含量都低于 $20\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，在许多花岗岩中也不超过 $50\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。利用氢氟酸-高氯酸溶解这些岩石所得到的溶液，ICP-AES能够令人满意地测定这些含量相对较低的锂。在大规模使用偏硼酸锂熔融的实验室里不应忽视玷污的危险性。

已有人使用了 $\text{Li } 670.78\text{nm}$ 线，其结果很好且无干扰。灵敏度略低的 $\text{Li } 610.36\text{nm}$ 线也能取得令人满意的结果。

**钼** 大多数未矿化的火成岩和沉积岩中钼的含量太低（ $2\sim3\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下），因而不能用ICP-AES直接测定。然而，人们可以用富集和萃取技术使钼的测定成为可能。当钼的含量提高到“背景”水平之上时，其测定要相对简单一些。作为一个比较灵敏的元素（见表4-2），用ICP光谱法可测定样品中低至 $5\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 或更低的钼。钼的最灵敏谱线为 $202.0\text{nm}$ ，它已被几位研究人员采用。但是，在此光谱区存在铝的复合连续光谱产生的严重的背景干扰。利用“扫描入射狭缝”或通常所称的自动背景校正系统来校正这一背景所取得的有成效的报道是相互矛盾的。关于到底采用哪一条钼线合适也没有一致的意见，因此目前不可能明确推荐合适的谱线。

**汞** 大多数硅酸盐岩石中所含的汞不能用ICP-AES检出。因为在样品溶解过程中会造成汞的损失，所以4.12和4.13中所介绍的样品制备方法在任何情况下都不适用。6章将讨论用气相注入法

测定低含量汞。

铌（钅） 此元素在比较碱性的火成岩中的含量为 $10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右，在花岗质岩石中可增加到 $20\sim 30\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 或更高。由于铌的含量不高而且它在ICP光谱分析中不是一个十分灵敏的元素，所以它的测定存在着很多困难。值得注意的是，作为“不相容”元素组中之一员，铌是一个有用的元素，特别是在岩浆地球化学研究中。此外，它可用X射线荧光法非常容易地测定。ICP光谱分析中，铌最灵敏的谱线为309.42nm，不过它受到来自钒的明显的光谱干扰。

镍 大多数火成岩的镍含量从花岗质岩的 $20\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下逐渐增加到基性岩的 $100\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右，直到超基性岩石的 $1000\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上。镍在地球化学作用过程中的倾向与铬相伴随，虽然它一般没有显示出像铬那样的高度富集，但在某些岩石中它能像铬那样达到百分含量级水平。

镍在ICP光谱分析中的灵敏度较好，用通常的氢氟酸-高氯酸样品制备方法分析硅酸盐岩石中低至 $5\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下的镍都能得到良好的结果。Ni 231.60nm是ICP-AES最常用的谱线，且没有明显的干扰。

钪 仅在特殊的情况下硅酸盐中才含有超过 $50\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的钪。钪的含量在基性岩中一般为 $30\sim 40\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，从中性岩至花岗质岩石逐渐降到低至 $10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下。在大多数火成岩中，钪的含量是岩石总成分的一个比较好的指南。钪的ICP分析灵敏度相当高，它有几条实际上不存在干扰的谱线，用氢氟酸-高氯酸样品制备法(4.1.3)能测定岩石中低至 $1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 含量的钪。钪的最灵敏谱线为361.38nm，它不受明显的干扰。

硒、碲和锡 将在6中讨论用氢化物发生法测定这些元素，大多数硅酸盐岩石中的这些元素含量不能用ICP-AES直接测定。

银 在ICP光谱分析中银的灵敏度很高，其检测限极佳，可与AAS分析相匹敌。未矿化岩石中银的含量(低于 $1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )一般不能测定，但是只要其含量高于背景水平，就能够测出低至

$1\sim 2\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  的银。实际分析中几乎总是采用 $328.07\text{nm}$ 的银谱线，且取得了很好的结果。钴对银的测定有轻微干扰（一般并不严重），因此在分解样品时不应使用钴坩埚。氢氟酸-高氯酸制备样品法适于银的测定，也可以使用贱金属勘查中所用的简单的盐酸-硝酸提取法。

**钽** 火成岩中钽的含量，一般从花岗质岩石中的 $100\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  或更低增加至中性岩和基性岩中的 $500\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上。钽在ICP光谱分析中具有非常高的灵敏度（见表4-2），它能测至特别低的（或许很少的）含量。氢氟酸-高氯酸溶解制备方法的效果令人十分满意。由于灵敏度很高，所以也能用偏硼酸锂熔融法（参见4.1.2）制备的溶液测定钽。 $\text{Sr } 407.77\text{nm}$ 线一般是适用的，所得的结果很好且不受干扰。

**钽** 虽然ICP-AES不能测定低于 $1\sim 10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的钽，但人们现在仍对岩石中低含量钽的测定存在着极大的兴趣，不久的将来该元素的富集技术可能会取得较大的进展。

**铀和钍** 这两个元素，尤其是铀在ICP光谱分析中的灵敏度相当差，除非富集和分离后再进行测定，否则它们的含量即使高于 $10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，其测定也是不可能的。

**钒** 钒常常取代岩石中的三价铁，主要富集在铁的氧化矿物（磁铁矿和钛铁矿）中。基性火成岩中钒的含量变化很大，但正常情况下为 $200\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 或更高，而花岗质岩石中钒的含量则低得多，常低于 $20\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

钒在ICP光谱分析中的灵敏度很高，有几条线可供选择（见表4-2），它们对硅酸盐岩石中钒的含量的测定具有足够的灵敏度。不仅用氢氟酸-高氯酸溶解制备方法可以容易地测定钒，而且因其ICP光谱法的灵敏度很高，也可以用偏硼酸锂熔融法（见4.1.2）来测定它。虽然它还可以用XRF、AAS和比色分析等方法测定，但是ICP光谱法的结果可能要优于这些方法。

由于可选择的谱线很多，所以到底哪一条谱线是最适合于钒的ICP谱线还没有取得统一的意见。几条谱线都能得到很好的结

果，而 $309.3\text{nm}$ 线看来是最灵敏的谱线；笔者之一（沃尔什）用 $290.88\text{nm}$ 线未见干扰；有人用 $311.0\text{nm}$ 线，看来受铁的干扰，但很容易校正。

钨 硅酸盐中钨的含量一般很低（低于 $5\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ），它在ICP光谱分析中的灵敏度相当低，目前还不能直接测定硅酸盐中钨的含量。用富集技术有可能成功地测定钨，也有可能在矿化样品中有效地测定钨的含量。

钇 在火成岩的岩石成因学研究中，硅酸盐岩石中钇的测定有其特殊的价值。在岩浆分异过程中钇表现为一个不相容的元素，此外它常常与重稀土元素伴生，铈与钇的比值可以合理地代表轻稀土与重稀土元素的比值。钇也是ICP光谱分析中比较灵敏的元素之一，已成功地加以测定。用氢氟酸-高氯酸或偏硼酸锂熔融分解制备法均可以测定岩石中低至 $1$ 或 $2\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 含量的钇。钇的含量范围一般从基性岩中的 $10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下增加至花岗质岩石中的 $30\sim50\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上。

$Y371.03\text{nm}$ 是所用的最灵敏的ICP谱线[33]，未见有明显的干扰，应用很成功。

锌 未矿化的硅酸盐岩石中锌的含量不高，在基性岩中，锌的含量为 $100\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右，许多花岗岩也具有类似的或稍低的含量。

ICP光谱分析中锌的灵敏度尚好，可用的谱线仍受一定的干扰。虽然未矿化岩石可能得到很好的分析结果，但是ICP-AES是否能够得到与AAS一样好的检测限是值得怀疑的。氢氟酸-高氯酸溶解法通常适用于大多数岩石的测定。

最灵敏的锌谱线为 $213.86\text{nm}$ ，它有点受铜的干扰。也可以用 $Zn 202.55\text{nm}$ 线，它可能受 $Mg 202.58\text{nm}$ 的干扰。

镥 火成岩中镥的含量从基性岩的 $100\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 或稍低增加到中性岩和某些花岗质岩石的 $500\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上。硅酸盐中的镥大部分赋存于镥英石中，它在岩石中可能会出现高达百分含量级的富集。镥英石在风化过程中是非常稳定的，因此在某些地区已发现

了含锆的石英砂，其中锆英石含量很高，具有一定的经济价值。

用XRF能够测定锆，但是其他方法，如AAS或比色法的应用则十分有限。ICP-AES是测定锆的一个非常好的方法，其灵敏度高且有几条可用的谱线。ICP的高温为测定这个“耐高温”元素提供了良好的条件。由于用氢氟酸-高氯酸不能溶解锆英石，所以必须用偏硼酸锂熔融法（见4.1.2）来测定。从表4-4中可看出，用氢氟酸-高氯酸分解时，相当多的锆英石不能溶解。表4-4列出了美国地质调查所（USGS）的几种标准岩石样品的分析结果。比较表中偏硼酸锂熔融法和氢氟酸-高氯酸溶解法所得的测定值，偏硼酸锂熔融法的分析结果与例行的弗拉纳根法<sup>[77]</sup>的结果十分一致，说明偏硼酸锂的分解是有效的；右边一列数据说明，用氢氟酸-高氯酸溶解某些酸性岩石时，岩石中有75%或甚至更多的锆不可能进入溶液。

表 4-4 美国地质调查所标准岩石样品中锆的含量， $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

样品代号	弗拉纳根法	偏硼酸锂熔融法	氢氟酸-高氯酸溶解法
G2	300	308	65
GSP-1	500	493	53
AGV-1	225	231	210
BCR-1	190	182	165
W-1	105	99	83

## 4.5 稀土元素测定

### 4.5.1 引言

硅酸盐岩石和稀土矿物中稀土元素（REE）的测定是现代岩石学中火成岩、变质岩和沉积岩成因研究的重要基础。我们对稀土元素成分的了解在很多情况下将大大有助于对岩石形成过程的理解，准确测定各种岩石类型中稀土元素的含量已为近年来地球化学工作者的深入研究提供了根据。稀土元素的比较行为以及常量元素、微量元素和选择性同位素的含量已成为近来地球化学文献应用最广泛的数据。

单个稀土元素对岩石成因研究的价值并不大，但稀土元素化学性质的系统性差异却在很大程度上限定了岩石的成因模式。稀土元素的离子半径从镧(0.103nm)至最重的稀土元素镨(0.086/nm)逐渐减小<sup>[194]</sup>，这就导致了某些矿物中重稀土元素比轻稀土元素先进入矿物晶格，或者正好相反。例如石榴子石和锆英石是富重稀土元素的矿物。稀土元素一般以三价出现，但其中的稀土元素铕能呈二价或三价状态。当铕以二价离子存在时，它能取代钙（一般取代进入斜长石中），从而导致了相对于其他稀土元素的异常的铕含量。铕以三价存在，而在强氧化条件下则以四价出现。

稀土元素的测定要达到其分析要求尚存在着严重的困难，尤其是“重”稀土元素，它们要求低于 $0.1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的分析检测限（在岩石中）。稀土元素含量的测定必须根据它们的“球粒陨石丰度”来加以判断——La(0.33), Ce (0.865), Pr (0.122), Nd(0.63), Sm (0.20), Eu (0.077), Gd(0.275), Tb(0.052), Dy (0.342), Ho(0.076), Er(0.225), Tm(0.032), Yb(0.22), Lu (0.034)。括号内的所有值均为 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[161]</sup>。“球粒陨石丰度”是指球状结构陨石中的元素丰度，其值为常数，可将它看成是地球岩石中通常遇见的最低含量。这些值也可以作为一种比率来进行元素间的比较，这样可消除元素绝对自然丰度的变异，且能看出岩石中的丰度变化。一般以元素作横坐标，以样品含量对球粒陨石丰度之比作纵坐标画曲线图来表示。

在采用ICP光谱分析以前，几乎所有发表的稀土元素测定都是由中子活化法或（小部分）同位素稀释质谱法完成的。某些其他方法也使用过，但是未广泛地用于常规分析。近几年，大家一致公认，用同位素稀释法可获得最好的结果<sup>[207]</sup>。但是这种方法既慢又昂贵，而且除少数几个实验室外，其他实验室都没有放射源。中子活化仪器分析是当前使用最为广泛的方法，文献中已对这种方法作了一些报道，包括戈登等<sup>[84]</sup>、沃尔德特（Voldet）和黑尔迪<sup>[228]</sup>以及怀特利等<sup>[242]</sup>。目前在稀土元素的中子活化分析方面已积累了丰富的经验，许多困难已得到解决，其分析时间不

太长，除了稀土元素以外，还能测定几个其他有用的元素。这种方法虽然适用于大多数稀土元素分析，但是，其“周转工作周期”太长。每次测定的稀土元素的数目较少。中子活化法的费用也难以估计，放射性计数设备约需20 000~30 000英镑的投资，但是放射性设施的具体费用难以估价。

测定岩石中稀土元素的ICP光谱法不仅提供了一种能有效地代替中子活化的方法，而且也对ICP光谱分析在地质学领域的应用有重要的影响。在稀土元素的例行分析中ICP光谱法是一种快速而又可靠的有效方法，尤其是这种方法也能用于常量元素和微量元素的分析，这对地质学研究是极为有利的。

据某些作者报道，在ICP光谱分析中各个稀土元素的灵敏度都很好，一般用这些元素的离子谱线作分析<sup>[162,41]</sup>，稀土元素的发射光谱很复杂，其中有大量的强离子谱线，这可能引起谱线选择的困难。虽然有许多谱线可供选择，但谱线重叠的情况很多。稀土元素谱线的复杂性，要求测定的含量又很低，再加上来自常量元素的干扰，导致了分离技术的应用，以除去大量常量元素，同时将岩石样品中的稀土元素富集到溶液中去。4.1介绍的样品制备方法可用ICP-AES来测定轻稀土元素镧和铈，一些作者已指出利用这种样品制备方法测定其他几个稀土元素的可能性<sup>[53,79]</sup>，没有一定的分离步骤，能否测定所需要的低含量的各个稀土元素是值得怀疑的。

分离和测定地质样品中低至球粒陨石丰度的稀土元素的第一个ICP光谱法是由沃尔什等采用的<sup>[233]</sup>。此方法利用简单的离子交换分离技术测定了除铽和铥以外的所有稀土元素，它们的含量为球粒陨石丰度。此方法用氢氟酸—高氯酸溶解岩石，而不溶矿物（其中锆石最难溶）用氢氧化钠或氯氧化钾熔融。按照斯特洛和杰克逊以前介绍的方法<sup>[201]</sup>，用Dowex50树脂分离稀土元素，用 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCl}$ 将常量元素和大多数微量元素从树脂上洗脱，然后用 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCl}$ 将稀土元素定量洗提下来，将其蒸干，制成小体积溶液。博尔顿等人<sup>[25]</sup>用苯酚甲醛离子交换树脂拟定

了类似的方法，测定了镧、铈、钕、钐、铕、钆、镝、镱和钪以及钇。克罗克和利希特<sup>[57]</sup>也介绍了类似的分离步骤，采用ICP-AES测定稀土元素。然而，他们要进行两次离子交换分离，这势必大大地增加操作时间。

#### 4.5.2 样品分解方法

用ICP光谱法测定稀土元素时，除了应考虑样品溶解方法的一般问题外，还必须考虑到其他两个因素。首先，必须将所有含有稀土元素的矿物完全溶解。由于副矿物中含有的稀土总量占岩石中稀土总量的大部分，所以这一点就显得特别重要。锆石矿物含有大量稀土元素，且较重的稀土元素含量较高，它不能定量地溶于氢氟酸-高氯酸。榍石和石榴子石中稀土元素的含量也很高，同样不溶于氢氟酸-高氯酸。其次应考虑的是，假如采用分离方法，则必须使这些元素进入适于分离的介质中。

沃尔什等人<sup>[233]</sup>介绍的分解方法是先用氢氟酸溶解，然后用氢氧化钠或氟氯化钾熔融残渣。人们试验了熔融用的熔剂，发现碳酸钠和过氧化钠不能像所希望的那样去分解锆石，而氢氧化钠比它们要好得多。也有人用过偏硼酸锂，它的效果不错（参见文献<sup>[55]</sup>关于使用偏硼酸锂作为矿物熔剂的讨论）。偏硼酸锂的一个不足之处是，虽然，其熔融混合物易溶于硝酸，却很难溶于盐酸。沃尔什等人曾经用盐酸分离法富集稀土元素，他们也用了氟氯化钾，并且发现它是分解锆石的最好的熔剂，即比所有已研究过的其他熔剂都要好。然而，由于必须再次蒸发熔融过程中留下的HF，所以它的速度较慢。当已知岩石中含有大量锆石时（如某些变质体中偶然出现的情况那样），这个方法可能是最令人满意的。氢-氧化钠熔融较快（熔剂易溶于盐酸），且可以在银坩埚或镍坩埚（和石墨坩埚<sup>[79]</sup>）中进行。

在许多岩石中，不能溶解的副矿物不会产生严重的问题，不必采用熔融步骤，大多数基性火成岩和许多沉积岩均属于这类岩石。博尔顿等人<sup>[25]</sup>使用氢氟酸-高氯酸溶解而未经熔融步骤的方法测定了许多岩石标样，取得了很好的结果。克罗克和利希

特<sup>[57]</sup>也采用了这种样品制备方法，但是他们建议，当怀疑有难分解矿物存在时，一定要用偏硼酸锂熔融，将熔块溶于硝酸。不过需经两次离子交换分离，其中第一次是硝酸分离。

### 方 法<sup>[235]</sup>

#### 安全措施

见4.1.3。

#### 设备

- (1) 铂坩埚(容量25~35mL)，也可用聚四氟乙烯坩埚。
- (2) 银坩埚(容量约20mL)，也可用镍坩埚代替。
- (3) 砂浴(装在适于使用氢氟酸-高氯酸的通风橱内)。
- (4) 马弗炉(温度0~1000°C)。

#### 试剂

- (1) 氢氟酸(40%(m/m)，分析纯)。
- (2) 高氯酸(60%(m/m)，分析纯)。
- (3) 盐酸(分析纯)。
- (4) 氢氧化钠(分析纯)。

#### 操作步骤

准确称量0.5g磨细的岩石粉末样品，置于干净的铂坩埚中。加入5mL高氯酸和12mL氢氟酸，混合后，加热至溶液蒸干，冷却后溶于20mL的热盐酸(1+3)中。将溶液过滤(最好通过42号滤纸)，将残渣放在银坩埚中于800°C灰化，加入氢氧化钠在800~850°C熔融15~20min。熔融物冷却后溶于25mL盐酸(1+3)中，将此溶液与滤液合并，然后将最终溶液稀释至100~125mL。应仔细操作以保证所有多余的高氯酸都已蒸发除去。滤纸需洗净，以避免滤纸和高氯酸一起点燃。银坩埚加热决不能超过900°C(银的熔点为960°C)。

假如锆石的含量估计很高(超过5%)，则最好用氟氯化钾熔融法。将残渣和0.5g氟氯化钾置于铂坩埚中，在煤气灯上慢慢加热熔融(必须在通风橱内进行)。熔融后，必须重复氢氟酸-高氯酸蒸发步骤以除去多余的氢氟酸，然后将残渣溶于25mL盐酸(1+3)中。

#### 4.5.3 稀土元素的分离

用于稀土元素测定的分离过程的目的是，为了在不明显损失

稀土元素的情况下，最大可能地除去大量常量元素和微量元素，同时将稀土元素浓缩于可被ICP喷雾的小体积溶液中。由于测定时可允许少量其他元素的存在，所以不必将它们完全分离。

离子交换法使稀土元素与其他阳离子分离的技术已应用了一段时期，并已发表了几个操作方法。斯特洛和杰克逊<sup>[201]</sup>曾用过阳离子交换法，用盐酸从Dowex50树脂上洗提，使稀土元素与大多数其他元素分离，然后用火花源质谱法测定稀土元素。沃尔什等人<sup>[233]</sup>用这种分离技术的修改方案进行了稀土元素的ICP测定。制成盐酸溶液后将其加到Dowex AG50W-X8树脂(0.038~0.074mm)上，用1.5~1.75mol·L<sup>-1</sup>HCl可将吸着较弱的各种常量元素和微量元素洗出，当盐酸的酸度增加到4mol·L<sup>-1</sup>时，稀土元素和钡、钪及部分锶一起从树脂中洗提下来，可定量回收稀土元素。可能还有微量的其他元素（值得注意的是钙）伴随稀土一起来，但是这对ICP测定并不是一个严重问题。这些作者所用的分析程序如下。

## 方 法

### 设备

玻璃色层柱（长250mm，内径20mm），带有多孔玻璃盘和PTFE滴定管旋塞。

### 试剂

- (1) Dowex AG50W-X8树脂，0.038~0.074mm。
- (2) 盐酸（分析纯，4mol·L<sup>-1</sup>, 1.7mol·L<sup>-1</sup>, 1mol·L<sup>-1</sup>）。

### 操作步骤

用1mol·L<sup>-1</sup>HCl浸洗离子交换树脂后将树脂装入色层柱，树脂沉下后的高度至少为12cm。然后用600mL 4mol·L<sup>-1</sup>HCl洗涤，再用1mol·L<sup>-1</sup>HCl洗涤。试样经如前所述的酸溶、过滤、熔融残渣后制成溶液，将其稀释使盐酸酸度低于10% (V/V)，然后将溶液移入色层柱，用450mL 1.7mol·L<sup>-1</sup>HCl淋洗。由于这部分洗出液中含有所有的常量元素和大部分微量元素，所以一般都将其弃去。稀土元素仍定量地保留在树脂上。用600mL 4mol·L<sup>-1</sup>HCl洗提，当洗提液从色层柱流出时，最好用42号滤纸过滤，以除去难免要洗出的很少量的树脂。洗提液包括所有的稀土元素，加上钇、钪、钡和部分锶、镥、铪以及极少量的其他一些元素。重稀土元素首先从色层柱中洗

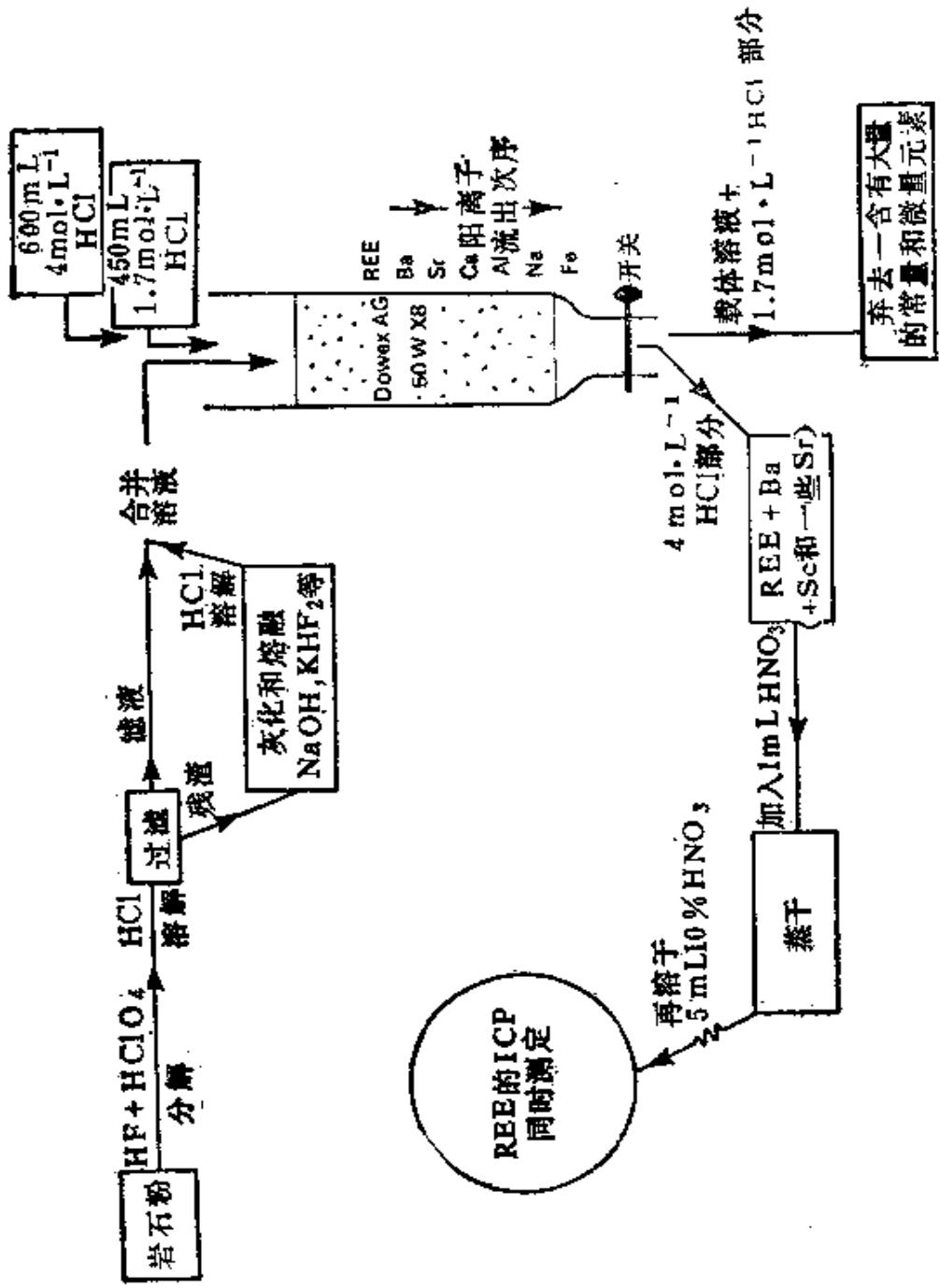


图 4-2 ICP 测定稀土元素的分离流程示意图

出，而镧及部分的铈则要到200~300mL盐酸通过色层柱后才被洗提下来。将 $4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 的体积增至600mL，以确保轻稀土元素全部洗出，并可避免在两个样品之间洗涤树脂。向洗提液加入2~3mL硝酸，蒸干，再以5mL的10%( $V/V$ )硝酸溶解稀土元素，然后将其直接喷入ICP进行测定。图4-2说明了用ICP测定稀土元素的分离步骤。

范德沃特及其合作者<sup>[226]</sup>改进了这一方法，使用少量苯酚甲醛树脂CG-120(0.074~0.147mm)，而且用160mL $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 洗提就能除去各种常量元素。然后用160mL $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 将稀土元素洗提下来。在ICP光谱分析前最终有1g物质溶于15mL稀盐酸，而前面所介绍的方法有0.5g物质溶于5mL稀盐酸。克罗克和利希特<sup>[57]</sup>在后来的研究中使用了更复杂的分离步骤，首先在Dowex AG 80-X8树脂上用硝酸进行分离，将洗提液蒸干后再用Dowex AG 1-X8树脂和盐酸进行阴离子分离，使铁呈氯化络合物阴离子除去。由于克罗克和利希特发现用盐酸浓度的增减不能使碱土金属元素(钙、镁、钡、锶)与稀土元素分离，所以他们宁愿采用这种两步分离法。由于其他分析工作者都认为斯特洛和杰克逊的方法令人相当满意，而且在笔者的实验室里将它用于常规分析，得到了十分满意的结果。但是人们不清楚克罗克他们这样做的理由是什么。不过克罗克和利希特没有对他们怎样试验盐酸分离提供细节。沃尔什等人<sup>[233]</sup>介绍了用 $1.7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 洗提时常量元素(包括钙和镁)在不同部分的洗提率。

#### 4.5.4 稀土元素的谱线

稀土元素在ICP中发射的复杂谱线，既为我们提供了机会，又为我们造成了困难。一方面它们发射的大量谱线为分析人员提供了广泛的谱线选择范围；另一方面，光谱重叠问题则变得更为严重。稀土元素的光谱特征是，它们不仅有大量很强的谱线，而且许多谱线间的强度差异很小。由于ICP对激发稀土元素的各种离子形式都非常有效，所以它们的许多谱线为离子谱线。谱线波长也趋向于集中在340~440nm的光谱范围内，这对那些靠用二级谱线测量低于350nm波长的光谱仪可能带来额外的问题，因为这

一部分的光谱变得非常密集。

稀土元素的发射谱线表并不缺乏，某些出版物<sup>[33,186]</sup>已提供了ICP光谱分析中稀土元素的谱线灵敏度和适用性等有关资料。沃尔什等人<sup>[233]</sup>也初步评价了ICP光谱分析中适用于地质分析的稀土元素光谱线，其中不仅考虑了分析谱线的灵敏度和光谱干扰，而且也考虑了地质样品中预计的稀土元素的相对丰度。在大多数岩石和矿物的分析中，在一定宽广的含量范围内能够估计稀土元素的含量。例如，对镥谱线的光谱干扰有10%来自铈就显得十分严重，但对铈谱线的光谱干扰有10%来自镥则是允许的，而不会对地质分析有明显影响。

沃尔什等人<sup>[233]</sup>选择了ICP谱线(1)，并与范德沃特<sup>[226]</sup>(2)和克罗克和利希特<sup>[57]</sup>(3)的谱线进行了比较(见表4-5)。

表 4-5 适用于稀土元素分析的 ICP 谱线

元 素	谱 线, nm		
	(1)	(2)	(3)
La	398.85	379.48	398.85
Ce	418.66	413.76	418.66
Pr	422.29		422.2
Nd	430.36	401.61	430.36
Sm	359.26	359.26	442.23
Eu	381.97	381.97	381.97
Gd	335.06	342.25	303.28
Tb			367.64
Dy	353.17	353.17	340.78
Ho	345.60		345.60
Er	390.63		369.27
Tm			313.13
Yb	328.94	328.94	328.94
Lu	261.54		261.54

#### 4.5.5 结果评价

至今那些已发表过地质样品的稀土元素分析方法的作者们都是用人工标准溶液作仪器校准，其原因是双重的。首先，也是最

重要的原因，假如不能得到数据非常可靠而数量又足够多的岩石标准，要配制非合成标准是十分困难的。其次，配制不同的稳定的稀土元素混合溶液是可能的，而且其中的一种溶液能为仪器校准提供所有的“高”点。也可以用合理的价格购买单个稀土元素的溶液。然而，稀土元素标准溶液的制备比初步想象的要困难得多。商品化标准溶液对其他稀土元素的杂质含量几乎没有什 么保证，因此用这些标准溶液去制备组合标准溶液是不太合适的。最常用的方法是将高纯（99.99%或99.999%）氧化物溶于硝酸，制得储备溶液。用氧化物时一定要小心，因为许多氧化物既吸收水又吸收二氧化碳，所以在称量以前应将它们全部加热至800℃，以保证其化学计量成分。三氧化二钕特别容易转化为碳酸盐。铈标准溶液的制备也有不少困难，其氧化物（和其他许多化合物），或者是不易溶解而得不到化学计量的成分，或者是含有大量的其他稀土元素杂质。根据笔者的经验（沃尔什）最好用硝酸铵铈（IV）单独制备铈标准溶液。

尽管制备标准溶液有不少困难，但是合成标准的确有其优点，可以通过分析岩石标样来判断方法的“准确度”。同样值得注意的是其他分析方法（如中子活化法）也具有同样的问题，此法的常规分析程序也是用合成标准。

在评价ICP稀土元素分析方法时，指出用分离方法能够定量回收稀土元素是重要的。沃尔什等人<sup>[233]</sup>，范德·沃特等人<sup>[226]</sup>以及克罗克和利希特<sup>[57]</sup>均得到了稀土元素的100%或非常接近100%的回收率。沃尔什等人发现必须用大于4mol·L<sup>-1</sup>的HCl进行非常仔细地洗涤树脂以保证轻稀土元素的彻底洗出。

ICP-AES测定结果的精密度一般可达到1~2%，足以满足日常稀土元素分析的要求。表4-6列出了不同方法得到的检测限，其数值为岩石样品中的元素含量（μg·g<sup>-1</sup>），已经考虑了样品溶解过程中的稀释因素。表中（1）为文献[233]和沃尔什等人未发表的数据。括号内的数值为重复制备样品时得到的检测限，它是在例行分析条件下的实际检测限。（2）引自文献[266]，其数据是假

定检测限为背景的1%“噪音”计算出来的。作者将表中数据乘以5作为“实际检测限”。(3)引自文献[57]。要慎重对待所引用数据间的差别，它们所用的稀释系数各不相同，而且仪器最佳条件的不同也能使检测限产生较大的差异。

表 4-6 ICP 光谱法测定稀土元素的检测限

元 素	检 测 限, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$		
	(1)	(2)	(3)
La	0.05(0.75)	0.1	0.022
Ce	0.09(0.86)	1.2	0.155
Pr	0.10 (0.16)		0.32
Nd	0.11 (0.67)	0.4	0.11
Sm	0.05 (0.11)	0.2	0.15
Eu	0.008(0.02)	0.02	0.0045
Gd	0.05 (0.14)	0.2	0.09
Tb			0.29
Dy	0.016(0.05)	0.1	0.125
Ho	0.017		0.018
Er	0.03 (0.08)		0.04
Tm			0.026
Yb	0.009(0.04)	0.02	0.011
Lu	0.004(0.01)		0.005

虽然对这些数值应当有所保留，对其检测限的解释必须十分谨慎，但是它们的确说明用ICP-AES对低至（假如不低于）球粒陨石丰度水平的稀土元素进行测定是完全可行的。方法能达到的准确度仅能用分析国际岩石标样所得结果来估计。沃尔什等人[233]分析美国地质调查所几个岩石标样得到的数据与发表的标准值具有良好的一致性。ICP光谱分析的大多数结果与标准值的相对偏差不超过5%，这与用稀土元素最好的复杂分析方法所得的结果相比至少是一样好。

# 5 应用地球化学中的ICP多元素分析

## 5.1 应用地球化学的特点和发展

### 5.1.1 引言

应用地球化学分析以它非常明显的特点而区别于地质学其他领域内的分析方法<sup>[238]</sup>，这种差别的存在是由于那些在应用地球化学研究领域中使用微量元素数据的工作者，很少需要优于±5%的相对准确度（即5%的COV）的分析结果（参见序言中有关精密度的定义）。这是因为取样步骤、分析以及数据的解释都是总体上已经优化的综合活动的每一个组成部分。在为争取得最大经济效益的同时，要充分考虑到采样误差、采样密度、分析误差及其他经济因素。因为提高分析的准确度和精密度将要增加费用，所以分析工作者不应致力于将精密度和准确度提高到超出它们的实用水平。这就是在应用地球化学分析中应自觉遵循的原则。地球化学分析是一个高度发展的领域，因此必须仔细考虑经济效益的平衡，以满足市场竞争的特殊需要。

应用地球化学开始于矿产勘查，至今仍然是矿产勘查最重要的应用领域。为了鉴别某些特殊元素含量异常高的局部范围（通常称为“异常”），应在陆地上进行大面积系统采集土壤或其他介质的样品。这些元素的高度富集往往与那些地表没有显示的（隐伏）矿产有关。经常勘查的元素是主要矿石元素（铜、铅、锌、锡、钨、金等），但偶尔也勘查其他一些称为“指示元素”的元素。指示元素与矿化有关，它们比所寻找的矿石元素更分散，因此它们能形成较大的靶区，不易因采样部署而被漏掉。应用地球化学中广泛使用的分析方法为光谱分析、比色分析和原子

吸收等，这些方法能取得最大的经济效益。应用地球化学的样品分析数量非常大（全世界每年一般超过一千万件）。对绝大多数样品而言，它们的分析仅有一个结局，即当所寻找的元素处于背景含量水平而不能指示成矿情况时，这些样品所代表的区域就要在今后的研究中删除掉<sup>[183]</sup>。

随着那些明显的靶区被发现，用上述的简单方法来寻找新的矿床已变得越来越难，所以必须寻找能够反映矿化的更加微弱的异常。这微弱异常可能纯属高于背景中的低衬值，这就要求数据有较高的精度（包括采样精度和分析精度）。其次可以测定某一元素以各种特殊形式出现的异常值（如“冷提取”部分）。人们认为这种形式与矿体中次生分散的关系要比与样品中金属总含量的关系更为密切。第三种可能的途径是从总体上更详细地研究样品的组成，以便了解其总成分中的矿石金属元素。这就需要具有适当精度的全分析方法，随着同时型ICP-AES的出现，这是完全可能的，目前仅是一个经济问题。

近10年来，应用地球化�除用于矿产勘查外，已开始转入环境研究，如工业污染的研究和农作物、牲畜甚至人体中微量元素失调的研究。这种发展是因为在环境研究中能够直接利用那些为矿产勘查所收集的数据，并且这两个研究领域内的采样和分析方法十分相似。由于人们感兴趣的元素是多种多样的，以及在确定这些元素在生物圈中的作用时它们可能相互作用，因此多元素数据在环境地球化学中显得特别有价值。于是，ICP多元素分析已成为应用地球化学这一分支中必不可少的一部分。

这里将详细地讨论ICP光谱分析法在应用地球化学中的应用。由于这种分析方法有与众不同的特点，除了讨论ICP的分析特性以外，还将重点讨论样品的制备和分解方法。最初，人们用范围非常广泛的各种物料（不同成分的土壤、岩石和沉积物）对ICP-AES进行了充分的试验，要求ICP-AES能在一个分析程序中分析这些物质。其他类型的样品，如植物组织或水等，也属于应用地球化学的研究范围，但本书将在其他部分讨论它们的分

析问题。

## 5.2 应用地球化学分析的一般特性

### 5.2.1 应用地球化学的分析要求

**精密度** 地球化学数据的偏差主要来自三个方面：（1）采样误差；（2）分析误差；（3）地球化学变化。为了鉴别地球化学变化，必须使它明显地大于采样误差和分析误差之和。因此，为了最大限度地揭示地球化学变化，从理论上来说应将采样误差和分析误差减小到最低的程度，实际上减小采样误差是十分困难的。为了勘查的目的，应该选用简单的采样方案（指比较经济的方案）。人们接受了它们的缺陷，并通过调整采样密度来对它加以部分补偿。对那些以微量赋存于样品中的主成分元素（如锌赋存在粘土矿物中），在水系沉积物和土壤等介质的采样中，采样精度很少优于10%。面对那些以微量矿物出现的元素（如黄金或锡石中的锡），其采样精度比10%还要差得多。由于总的偏差是采样误差和分析误差的影响的综合，所以要求分析精度显著优于采样精度是没有意义的。据经验所知，在应用地球化学的大部分研究中，5%的COV是适当的。在某些情况下甚至允许更大的COV。

**准确度** 某些勘探工作者声称，在应用地球化学中并不需要绝对的准确度，只要在数据中能保持其一致性，并能看出有意义的变化模式即可。这一点在有限的区域内可能是正确的，但是由于长期工作中准确度可能会产生变化，采取这样的方针是危险的。这种准确度的变化可能来自各个互不相关的方面：（1）由于偶然引入了系统误差，而使各批样品分析之间产生了不同的偏差；（2）由于样品类型不同而产生变化，例如某种样品基体（如灰岩）对待测元素测定的干扰，在来自另一区域（如页岩）的样品中就不存在这种干扰；（3）当一种分析方法与另一种分析方法相比较或被其取代时，可能会产生这种变化；（4）当样品是由许多不同实验室分析时，可能会产生变化。唯一可靠的方

针是在任何时候都要努力地将偏差降低到可接受的程度。适当的准则可以保证任何偏差都落在精密度所规定的范围之内。

**检测限** 检测限是精密度的一个方面，它可看成是精密度为100%时的浓度<sup>[211]</sup>。为了成功地进行测定，被测元素应当至少具有检测限三倍的浓度，这一含量有时称做测定下限或最低定量浓度。根据汤普森和豪沃思(Howarth)的精密度定义<sup>[212]</sup>，对最佳精密度为10%的分析方法，在测定下限处的精密度为37%( $COV=19\%$ )。在某些多元素分析的情况下，为了分析那些含量很少超过测定下限的元素(如银、钼)，必须筛选样品。测定下限在很大程度上可以作为ICP多元素分析方法能否有效地用于某一具体待测元素的判断标准。

**样品分析产率和周期** 通常在应用地球化学中需要有最大可能的样品分析产率，以便尽快地回收设备投资。过去用非ICP-AES的方法时，是靠损失部分精密度的代价来提高仪器分析产率的。但是人们似乎很少以这种方式来提高ICP-AES的产率。目前，很多人都认为ICP系统在7h工作时间内的合理生产率是100~150个多元元素分析。在这7h工作时间内，相当一部分是花费在各种标准的检查上。这部分后面将讨论使ICP系统取得最大效率的方法。由于单色仪系统的产率太低，显然它不能完全适应地球化学的多元元素分析<sup>[53]</sup>。

样品的分析周期部分地取决于仪器的效率，同时也取决于某些其他因素，即样品制备设施、数据处理和程序检查。人们总是希望分析周期越短越好，以便那些野外季节工作时间不长的勘探工作者在没有重新回到野外的时候，就能根据原始资料来决定重复采样的方案。

虽然ICP系统在搬运中相当坚固，但是在目前试图将它们制成像AAS仪器那样的便携式(例如装在活动实验室中)似乎没有什么好处。一般说来，ICP系统需要稳定的电源，其光学系统和电子线路均十分复杂，看来要迅速与制造厂的维修工程师取得联系是相当重要的。将来可能生产出轻便得多的仪器。

### 5.2.2 实验室的质量控制

我们在5.2.1已经说过，应用地球化学几乎不需要最好的精密度和准确度，为了得到较大的生产率，确实需要在某种程度上降低对精密度和准确度的要求。分析程序得到的精密度与所花费的分析时间和仔细程度有关，图5-1从理论上说明了这一点。在曲线的较高部位，样品分析花费的时间长，操作仔细，每次分析时间的小变化不会对精密度有显著的影响；在曲线的较低处，分析时间较短，操作不够仔细，精密度易受每次分析时间变化的影响，因此必须严格地遵守操作规程，以免出现不允许的低精密度。与其他分析工作领域相比，在应用地球化学分析中更要精心设计分析数据的质量评价方案。分析数据像其他任何大规模生产的产品一样，要经常用准确度和精密度的规范对它们的偏差作例行检查。

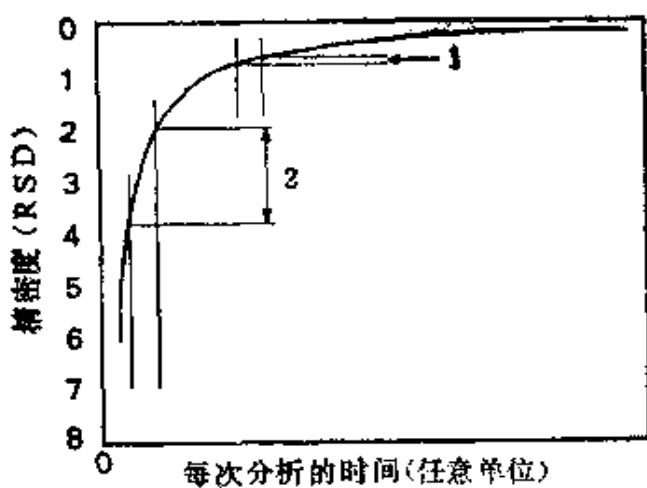


图 5-1 精密度和每次分析时间的关系示意图

1—小变化，2—大变化

弗利特<sup>[78]</sup>和汤普森<sup>[210]</sup>介绍了详细可行的方案。这一控制方案包括对成批分析样品的检查，检查比例高达10%。下面将介绍检查样品的三种方式，即参考试样、重复分析和空白试验。表5-1是一个随机抽样方案的实例（AGRG分析实验室）。这个例子中所用的质量控制样是相当密集的。

表 5-1 AGRG分析实验室随机抽样表实例

试管号	样品标号	是否抽样	运行
7 001	SMV11		
7 002	SMV18		
7 003	SMV4		
5 004	HRM1	←	
6 005	SMV6 <sup>①</sup>	←	
7 006	SMV2		
7 007	SMV21		
7 008	SMV13		
6 009	SMV15 <sup>②</sup>	←	
7 010	SMV13A		
7 011	SMV16A		
5 012	HRM2	←	
7 013	SMV7		
7 014	SMV8		
6 015	SMV22 <sup>③</sup>	←	
7 016	SMV20		
8 017	RBLANK	←	
7 018	SMV10		
7 019	SMV9		
6 020	SMV15 <sup>④</sup>	←	
7 021	SMV14		
7 022	SMV1		
6 023	SMV22 <sup>⑤</sup>	←	
7 024	SMV5		
7 025	SMV12		
5 026	HRM2	←	
7 027	SMV14		
7 028	SMV16		
7 029	SMV19		
6 030	SMV6 <sup>⑥</sup>	←	
7 031	SMV3		
7 032	SMV17		
7 033	SAP2		
7 034	SPC1		
7 035	SAP1		

续表 5-1

试管号	样品标号	是否抽样	运 行
7	036	SAPS	
7	037	SPC2	
7	038	SAP7	
5	039	HRM1	←
7	040	SAP8	
7	041	SAP6	
7	042	SAD3	
6	043	SAD1 <sup>①</sup>	←
7	044	SPC3	
7	045	SPC1A	
8	046	RBLANK	←
7	047	SAP4	
7	048	CK235	
7	049	CK235A	
7	050	CK236	
7	051	CK497	
7	052	CK546	
6	053	CK516 <sup>①</sup>	←
6	054	HRM1	←
7	055	CK520A	
7	056	CK545	
7	057	CK559A	
6	058	CK535 <sup>①</sup>	←
7	059	CK533	
7	060	CK491	
7	061	CK524	
7	062	CK531	
7	063	CK525	
7	064	CK505	
6	065	CK535 <sup>①</sup>	←
5	066	HRM2	←
7	067	CK501A	
7	068	CK510	
8	069	RBLANK	←
7	070	CK559	

续表 5-1

试 管 号	样 品 标 号	是 否 抽 样	运 行
7	071	CK490	
7	072	CK533A	
6	073	CK516①	←
7	074	CK501	
7	075	CK488	
7	076	CK512	
5	077	HRM1	←
7	078	CK552	
7	079	CK565	
7	080	CK576	
7	081	CK518	
7	082	CK555	
7	083	CK550	
6	084	CK529①	←
7	085	CK667	
7	086	CK507	
7	087	CK503	
6	088	CK529①	←
7	089	CK563	
8	090	RBLANK	←
7	091	CK550A	
7	092	CK522	
6	093	CK557①	←
7	094	CK514	
6	095	HRM2	←
7	096	CK554	
7	097	CK527	
7	098	CK509	
6	099	CK557①	←
7	100	CK561	

- 注：1. 标有箭头的为质量控制溶液。  
 2. HRM1和HRM2为参考试样。  
 3. RBLANK为独立的操作空白溶液，其他标号均代表样品。  
 ① 为随机重复样品。

**参考试样** 参考试样是与样品组成相似的试样，用它来模拟样品分析在准确度和精密度方面的行为。参考试样应该与同批样品（如石灰岩、泥质粘土等）具有相同的类型，并磨细以保证大量参考样品的均匀性和一致性。为了代表样品中可能具有的整个含量范围，至少需要两个参考试样：一个具有待测元素的背景含量，另一个具有相当高的含量，这对多元素参考试样可能难以达到。为了便于用数理统计加以说明，必要时在每批样品中分别插入各种参考试样。为了确保参考试样的分析没有人为处理或优先处理，它们必须任意地插入一批样品中的各个位置，并且最好与其余样品也不能区别。虽然参考试样能从各个不同的国家标准机构中得到，但是在日常的质量控制中一般并不用，因为其价格昂贵或数量有限，不可能用于日常分析。地球化学实验室应当备有数量较大的自制参考试样（已准确定值的）。

最好用参考试样来控制批量分析的准确度。每个参考试样中的各个分析元素的每批平均结果都应画入控制图中，取置信界限为95%，落在此置信界限外的批量平均值可以考虑予以剔除。当剔除一批分析结果时应该考虑有两种重要的挽回的可能。首先，因为多元素分析中各单个元素的置信界限为95%，因此有可能至少有一个元素纯粹由于偶然因素而落到这一界限以外（在正常情况下，真正不合格的一批样品中的许多元素将同时超出这一置信范围）。其次，批量误差在数理统计上可能是有意义的，因为它还没有大到非要整批剔除不可，这只是根据使用者的要求来判断。在许多情况下，使用两个参考试样就可说明偏差是叠加偏差（即在待测元素的整个含量范围为一恒定值），还是倍加偏差（即由一个与含量无关的不变因素引起的变化）。

即使重复使用参考试样也未必能指示批量内精密度的好坏。参考试样都是经过精细研磨的，这意味着最大程度地提高其精密度。此外，假如它们与样品的匹配不好，参考试样的准确性与样品之间就没有多大关系。

**重复测定** 随机的重复测定是控制批量内精密度的最能揭露

问题的方法[212]。用50个或更多的重复分析结果，能够查明精密度随含量变化的情况，但是这样做需要重复分析的样品数量太多，使它在日常质量控制中不能使用。用较小的重复分析来检验分析结果是否优于预定的各种置信水平下的精密度是容易做到的。假如需要的话，可用含量的函数表示精密度的判别式，或用不同含量的重复分析结果之间的绝对差值的百分曲线分布表示，也可以用样品质量控制图（图5-2）来表示，但是对于多元素分析而言，最好用计算机来计算。

在数据质量控制中，对重复分析没有什么特殊的要求。用于重复分析的样品应在同一批中进行随机抽样，并缩分称量，然后将重复样随意插入分析次序中，以便使位置配置上没有系统关系。最后把它们当作普通的单个样品处理直至分析结束。

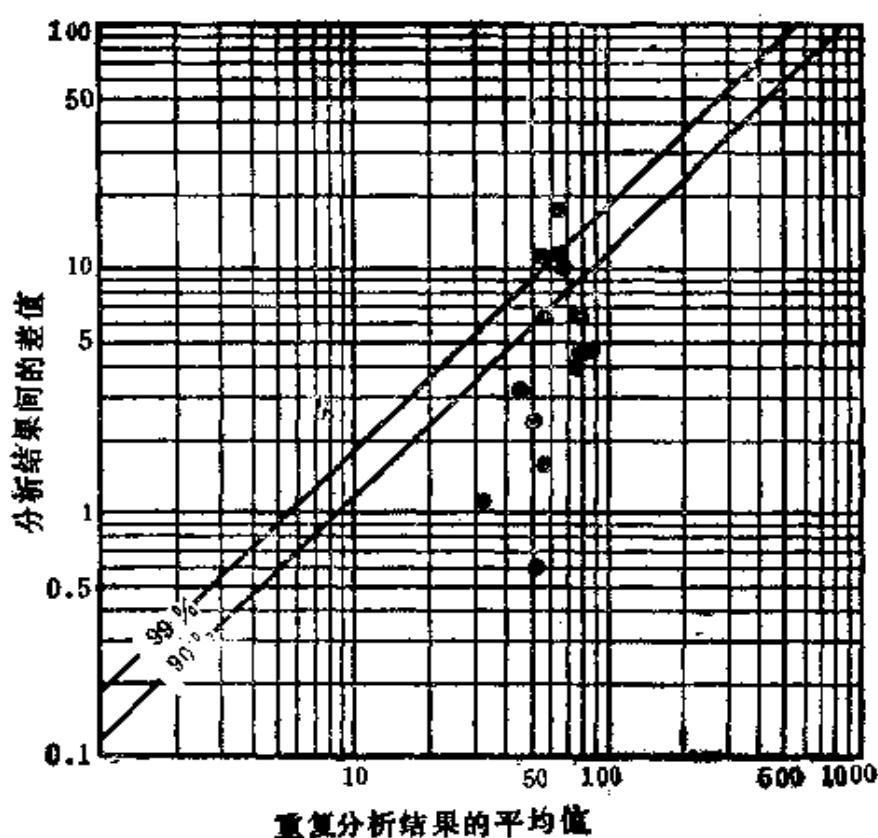


图 5-2 重复分析的精密度控制图

**空白试验** 分析一般要求进行空白试验，这样就可以允许所用试剂中有待测元素存在。在应用地球化学中以特别严格的方式进行空白试验，其要点在于每批样品不仅仅只做一个空白而是要同时做好几个空白。将不称样品的试管或烧杯任意插入分析顺序的位置中，同时在样品溶解过程中加入有关试剂，也可以用合适的模拟样来代替空试管，例如沸石可以加速酸的排出，只要它不含待测元素就可当作样品。酸单独蒸发的速度要比它和粉末状样品混合在一起蒸发的速度慢得多，这样就不必延长整批样品的分解时间。空白试验不仅可检查试剂的纯度，而且也可检查溶解器皿的干净程度以及在操作过程中空气尘埃的玷污情况。为此，可将它们称作“操作空白”。

## 5.3 ICP仪器与应用地球化学的要求

### 5.3.1 引言

目前，全世界有相当大量的ICP多元素分析系统被各个国家的地质调查所、大学中的研究小组和矿产勘探公司用于应用地球化学分析。在过去5年内，人们在这个领域里已进行了大量的研究工作，尽管如此，有关这方面的详细报道仍然很少。

一个特殊的问题是，地球化学工作者基本上在研究一种不管样品性质如何而能适用于任何样品分析的方法，一种包治百病的灵丹妙药。这是一种很有吸引力，但并不现实的想象。实际上，我们不得不综合地考虑方法所包括的样品类型的范围和分析结果的准确度。样品类型越有限，得到的结果也就越准确。

最近发表的一些论文讨论了在地球化学中与多元素同时分析有关的ICP的性能，并对有关问题进行了详细程度不等的研究[192, 52, 72, 155, 157, 225, 135, 167]。不过至今最全面的报道是丘奇的论文[53]，他详细讨论了问题的许多方面，包括样品制备、校准和干扰，并且通过54个地球化学参考试样的分析验证了他的方法。他最有价值的贡献是：（1）论证了叠加干扰是由于光谱的直接影响而不是光散射产生的，所以我们能进行仪器之间的对

比；（2）清晰地解释了叠加干扰的校正对待测元素检测限的影响。

这些已发表的论文以及其他很多未发表文章的研究工作者的一致意见是，ICP光谱分析法能够满足应用地球化学对一组25~30个常量、微量和痕量元素的多元素分析的要求。这些研究者所得出的结论基本相同。下面将详细讨论遇到的主要问题。ICP对特殊元素分析的适用性已在4中详细地讨论过。

### 5.3.2 叠加干扰效应

当某一特定浓度的干扰造成的恒定误差加到待测元素的表观浓度上时，就产生了叠加干扰效应。由于这种干扰与待测元素的含量无关，当待测元素的含量很低时（正如在应用地球化学中经常遇到的那样），它显然要产生非常严重的问题（即较大的相对误差）。在2中已经概述了叠加干扰的实质和起因以及通过校正而减少其影响的方法。利用多色仪可选用峰位或非峰位校正方法。地质分析中多色仪系统的非峰位校正法的技术效果还有待发表文章来详细评价。然而，因为这种方法要对每一种溶液进行多重积分，所以分析花费的时间略有延长。由于这种方法与多元素同时分析的宗旨相反，所以在长时间分析中最好使用峰位校正法。

丘奇<sup>[53]</sup>总结了他所发现的重要的叠加干扰及其校正系数。表5-2是在笔者（汤普森）实验室里进行应用地球化学分析时必须考虑的校正系数。此表与丘奇的结果（包括范围和校正系数的值）十分一致，它进一步证实了丘奇的论断，仪器和仪器之间的叠加干扰效应是相似的，而散射光在这种校正中所起的作用很小。这一论断与早期仪器的实际情况，尤其是用ICP光源改装的旧的电弧-火花光谱仪不一定相同。用早期的仪器测量，其干扰系数<sup>[155]</sup>可能要高一个数量级，这说明在那些较旧的、不是专为ICP制造的光谱仪中散射光较高，并解释了它们的分析结果为什么没有原装ICP仪器好的原因。

丘奇<sup>[53]</sup>的结果实际上是溶液中被测元素的表观浓度与干扰

表 5-2 叠加干扰的校正系数

校正编号	干扰元素	分析元素	校 正 系 数		
			B(0)	B(1)	B(2)
1	Ca24	La35	0	0.0001982	-0.5065E-8
2	Ti29	V22	0	0.01171	-0.2209E-5
3	Ca24	V22	0	0.4696E-5	-0.1265E-9
4	Mn11	V22	0	0.0003583	-0.5557E-8
5	Fe12	V22	0	0.2047E-4	0
6	Mg15	Cr36	0	0.3892E-4	-0.276E-8
7	Ca24	Cr36	0	0.4498E-5	0
8	Mn11	Cr36	0	0.0001358	-0.4501E-8
9	Fe12	Cr36	0	0.3319E-4	-0.1161E-8
10	Mg15	Mo16	0	0.0006148	-0.31497E-7
11	Ca24	Mo16	0	0.2312E-4	-0.5835E-9
12	Al21	Mo16	0	0.0018102	-0.4787E-7
13	Mn11	Mo16	0	0.0008319	-0.9772E-8
14	Fe12	Mo16	0	0.3768E-4	-0.9336E-9
15	Fe12	Co30	0	0.3034E-4	0
16	Mg15	Ni9	0	0.3735E-4	-0.9768E-9
17	Ca24	Ni9	0	0.4882E-5	0.2047E-9
18	Mn11	Ni9	0	0.0001199	-0.6299E-8
19	Fe12	Ni9	0	0.7847E-4	-0.203E-8
20	Ca24	Cu26	0	0.3262E-5	-0.3229E-10
21	Fe12	Cu26	0	0.8877E-5	-0.3307E-9
22	Mg15	Ag27	0	0.4728E-5	0.3191E-10
23	Ca24	Ag27	0	0.27511E-5	0.348E-10
24	Ti29	Ag27	0	0.0002637	0
25	Mn11	Ag27	0	0.9621E-4	0
26	Fe12	Ag27	0	0.71045E-5	0
27	Mg15	Zn2	0	0.0001457	0.7919E-9
28	Al21	Zn2	0	0.0001211	-0.3392E-8
29	Mn11	Zn2	0	0.0000196	0.4202E-8
30	Fe12	Zn2	0	0.5721E-4	-0.1185E-8
31	Mg15	Cd7	0	0.5112E-5	0.1088E-9
32	Ca24	Cd7	0	0.143E-5	0.5045E-11
33	Al21	Cd7	0	0.2939E-4	-0.1059E-8
34	Mn11	Cd7	0	0.8112E-5	-0.4414E-9

续表 5-2

校正编号	干扰元素	分析元素	校 正 系 数		
			B(0)	B(1)	B(2)
35	Fe12	Cd7	0	0.0001841	-0.99012E-8
36	Mg15	Pb5	0	0.0001396	-0.9539E-9
37	Ca24	Pb5	0	0.2187E-4	0.1493E-8
38	Al21	Pb5	0	0.00144	-0.3156E-7
39	Mn11	Pb5	0	0.0003682	-0.125E-7
40	Fe12	Pb5	0	0.40418E-3	-0.20477E-7
41	Mg15	P13	0	0.7677E-4	0.1943E-8
42	Ca24	P13	0	0.8177E-5	0.4671E-9
43	Al21	P13	0	0.0003249	-0.9484E-8
44	Mn11	P13	0	0.004773	-0.3204E-6
45	Fe12	P13	0	0.7596E-4	-0.195E-8

注: 1. 各分析元素的波长, nm (谱级) 为: La, 398.8 (2); V, 311.0 (2); Cr, 267.7(2); Mo, 281.6(2); Co, 228.6(3); Ni, 231.6(2); Cu, 324.7(2); Ag, 328.0(2); Zn, 202.5(3); Cd, 226.5(2); Pb, 220.3 (2); P, 178.2(2)。  
 2. B(0)、B(1)、B(3) 分别为校正方程式中的常数项以及一次项、二次项的系数。

物浓度关系曲线的斜率, 这意味着他发现了产生的系统误差和干扰物含量间的线性关系。在笔者 (汤普森) 的实验室 (和其他一些地方) 里已经发现, 此关系曲线在许多情况下是显著弯曲的, 因此需要在校正方程式中用二次指数 (见表5-2)。图5-3显示了典型干扰曲线的弯曲程度, 其斜率在干扰程度较高处减小。如果采用干扰含量中值点上测定的斜率, 完全有可能对高含量范围的数值产生严重的校正过度, 而对痕量待测元素则可能出现负含量的情况。

任何背景校正方法都给测定带来额外的误差, 并且增加了待测元素的有效检测限。丘奇的结论是: 所增加的误差的大部分是来自于校正系数量值的不确定性, 它一般约为相对±5%。汤普森等<sup>[219]</sup>同意用5%作为ICP-AES水分领域里干扰研究的经验估

计值。校正项  $t_1 = f_{a1} c_1$  (校正系数  $f_{a1}$  乘以干扰物含量  $c_1$ ) 使待测元素的检测限增加了  $0.1t_1$ 。对一个待测元素的几种干扰进行校正，每一项分别产生一个增值，使检测限增高，情况会变得相当严重。由于校正后的有效检测限与大多数岩石或土壤中待测元素的背景含量差不多或更高，所以灵敏度很好的谱线都不能用于应用地球化学。

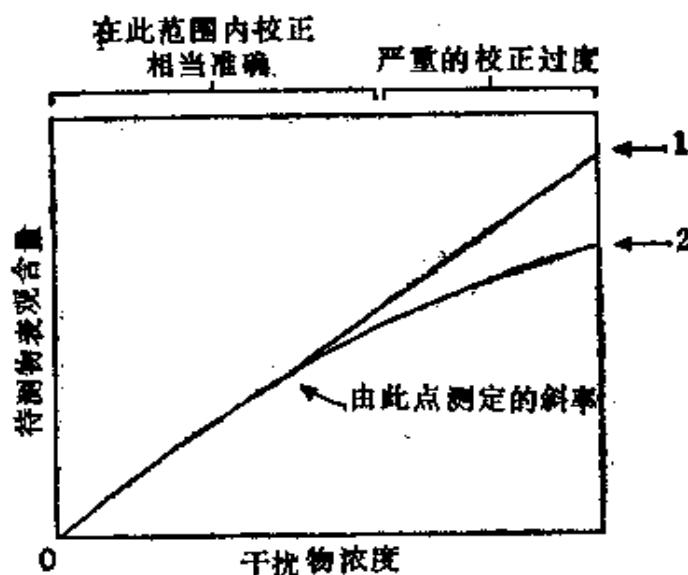


图 5-3 叠加干扰物浓度与待测物浓度之间的曲线关系图  
1—用于校正的关系曲线；2—实际关系曲线

表5-3说明了土壤中痕量元素的4条重要分析线的检测限变坏的情况。这里考虑到实际分析中的额外不确定性，所引用的原检测限是将空白分析的标准偏差乘以6得到的，考虑溶解时的稀释应将它们乘以50。根据土壤等介质中干扰元素的一般含量计算校正值，并将它们与通常测得的实际检测限合并。对于钼的281.6nm谱线来说，其干扰主要来自于铝，它使钼的有效检测限从 $0.6\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 升至 $0.2\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，高出土壤中钼的一般含量，因此这条谱线就不能用于土壤分析（有趣的是，石灰岩中 $c_{\text{Ca}} \approx 400000\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，当 $0.1t_1$ 的值为0.8时，有效检测限为 $\sqrt{0.8^2 + 0.6^2} = 1.0\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，这条谱线可有效地用于石灰岩分析）。虽然，银受钛的干扰严重，但检测限仅增至 $0.32\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，这数值稍高于土壤中

银的正常含量，仍然可以检出银的异常含量。对于镉而言，主要由于铝和铁的干扰，使镉的检测限从 $0.3\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 增至 $0.98\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，它与土壤中镉的一般含量大致相同，所以能够很容易地检出镉的异常含量。钴的检测限几乎不受校正的影响，而且大大低于土壤中的一般含量水平 $10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，因此能轻而易举地测定土壤中的钴。由于干扰元素含量相当低，为简便起见，上面所有例子中均省略了其二次（平方）项。

表 5-3 干扰校正的不确定性对检测限的影响

待测元素	干 扰	土壤中 元素的 一般含量 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	校正系数	校正项	可能误差 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	原检 测限 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	有效检测限 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
				$t_i$			
a	i				$f_{ai}$	$t_i$	$0.1t_i$
						d	$(d^2 + \sum(0.1t_i)^2)^{1/2}$
Mo	—	2.0	—	—	—	0.6	9.2
	Mg	30000	$6.1E-4$	18.3	1.8		
	Ca	50000	$2.0E-5$	1.0	0.1		
	Al	50000	$1.8E-3$	90	9.0		
	Fe	50000	$3.0E-5$	1.5	0.15		
Ag	—	0.2	—	—	—	0.3	0.32
	Mg	20000	$4.7E-6$	0.094	0.01		
	Ca	50000	$2.7E-6$	0.13	0.01		
	Ti	4000	$2.6E-4$	1.0	0.10		
	Mn	1000	$9.6E-5$	0.096	0.01		
	Fe	50000	$7.1E-6$	0.36	0.03		
Cd	—	1.0	—	—	—	0.3	0.96
	Mg	20000	$5.0E-6$	0.1	0.01		
	Ca	50000	$1.0E-6$	0.05	0.05		
	Al	50000	$2.9E-5$	1.5	0.15		
	Fe	50000	$1.8E-4$	9.0	0.90		
Co	—	10	—	—	—	1.0	1.01
	Fe	50000	$3.0E-5$	1.5	0.15		

叠加干扰校正造成的不确定性是限制简单多元素扫描法可测定元素数目的因素之一。其他因素包括：（1）分析元素（例如

铷) 本身的检测限差; (2) 分析元素(如贵金属)的地壳丰度低; (3) 被测元素的矿物(例如锡石)难以溶解。分析元素含量较高时(即大大高于有效检测限时), 干扰校正不会产生什么问题, 恰恰能改善分析的准确度。

用有机溶剂从水相中萃取重金属已成为能完全消除叠加干扰的一种有效方法, 它能够将感兴趣的元素选择性地萃取入有机相, 而将那些能够引起问题的主要元素(钙、镁、铝和铁)留在水相中<sup>[157]</sup>, 分离后的有机相直接用ICP-AES分析。萃取法还有其他优点。用体积很小的有机相从水相中萃取能起到预富集的作用, 从而有可能测定含量低的检测限差的元素, 如金、铀、钨等。比较严重的倍加干扰(见5.3.3)也可用溶剂萃取的方法来消除。虽然惯常的溶剂萃取法既慢又不方便, 但是将它们改成适合于应用地球化学分析用的大批量方法是完全可能的, 每一个操作人员能处理多达200个的一批样品。溶剂萃取的优点很多, 但是值得注意的是ICP-AES工作者对多元素选择性萃取系统所做的研究工作似乎太少, 而过去研究工作者的注意力一直集中在设法使溶剂萃取对单个元素具有特效性(例如在比色分析方法中)上, 对通用的多元素萃取法的研究一直不予关注。

### 5.3.3 倍加干扰效应

当一特定含量的干扰使分析元素的信号以一个固定的系数增加时, 就发生了倍加干扰效应。与叠加效应相反, 这个系数对各种含量范围的分析元素均产生同样的作用, 当分析元素的含量低时它就不显得十分重要了。这就是为什么有时候可以忽略倍加干扰的原因。但是ICP光谱测定中的许多干扰都遵循简单的回转模式, 当分析元素以痕量水平存在而干扰物又是主成分时, 干扰趋向明显。当分析元素的含量和干扰物的含量差不多时, 它们之间相互作用可能更加复杂。

ICP光谱测定中的倍加干扰来自两个主要的物理因素。第一, 主要成分的含量可能影响溶液的整体物理性质或表面物理性质(如密度、粘度和表面张力), 这些物理性质又影响雾化率。

例如，溶液中无机酸的含量和性质能影响雾化作用，因此在标准溶液和所有样品溶液中保证酸的浓度一致性是重要的。在分析过程中只要小心地调节酸的浓度就可以做到，但是样品中主成分的浓度却比较难以控制。

产生倍加干扰效应的第二个物理因素是光谱学方面的。等离子体中形成激发态离子和原子的效率，即待测元素的发射强度，取决于样品中主要组分（如钠、钾、镁、钙、铁等）的含量。由于各个样品的主要组分的含量变化很大，所以对各个待测元素施加的倍加干扰效应也是不同的。这两种物理因素所产生的影响在ICP光谱测定中常同时出现，除非利用特殊的方法（如复式雾化器），否则用实验方法也是无法将它们分开的。

迄今为止，人们对ICP中的倍加干扰效应或者忽略不计，或者对其性能描写很差。业已了解，在实际分析条件下，个别主要组分对痕量分析元素具有特性影响，这可用图5-4钙的影响来说明。该图仅展示倍加干扰，即存在的叠加干扰已扣除。起初钙含量的增加所造成的影响上升得很快，但是当其含量接近 $10\text{ 000}\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 时，其影响就趋于一恒定的水平。大多数分析元素都以类似的方式受到影响，但各个元素受到抑制（或增强）的程度各不相同，各个干扰物产生的影响也各不相同。人们尚未能确切地了解几种干扰因素的综合影响是否是各种影响的简单累加，但这似乎是不可能的。

假如用与主元素分开的微量元素（即单独的微量元素标准溶液）进行仪器校准，那么样品溶液中的阳离子总浓度将比微量元素标准溶液中的阳离子总浓度高得多。这样就对样品的分析结果产生了倍加偏差（相对于校准值），在许多情况下，分析结果要比真实值低10%（相对值）。将微量元素分开配制成单独的标准溶液是一种诱人的权宜办法，因为它避免了叠加误差产生的所有问题（特别当分析元素含量很低时），同时也避免了主元素中的微量杂质所引起的问题。但是，某些厂家的计算机程序中已考虑了校准过程中的叠加误差和杂质引起的误差。配制标准溶液常用

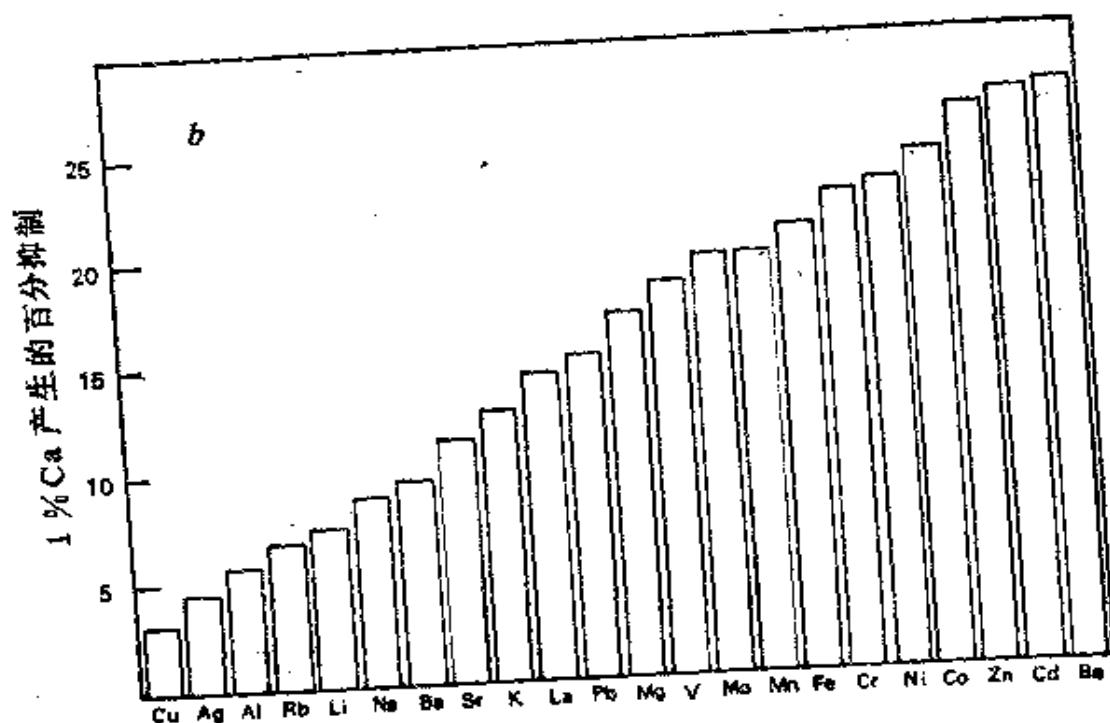
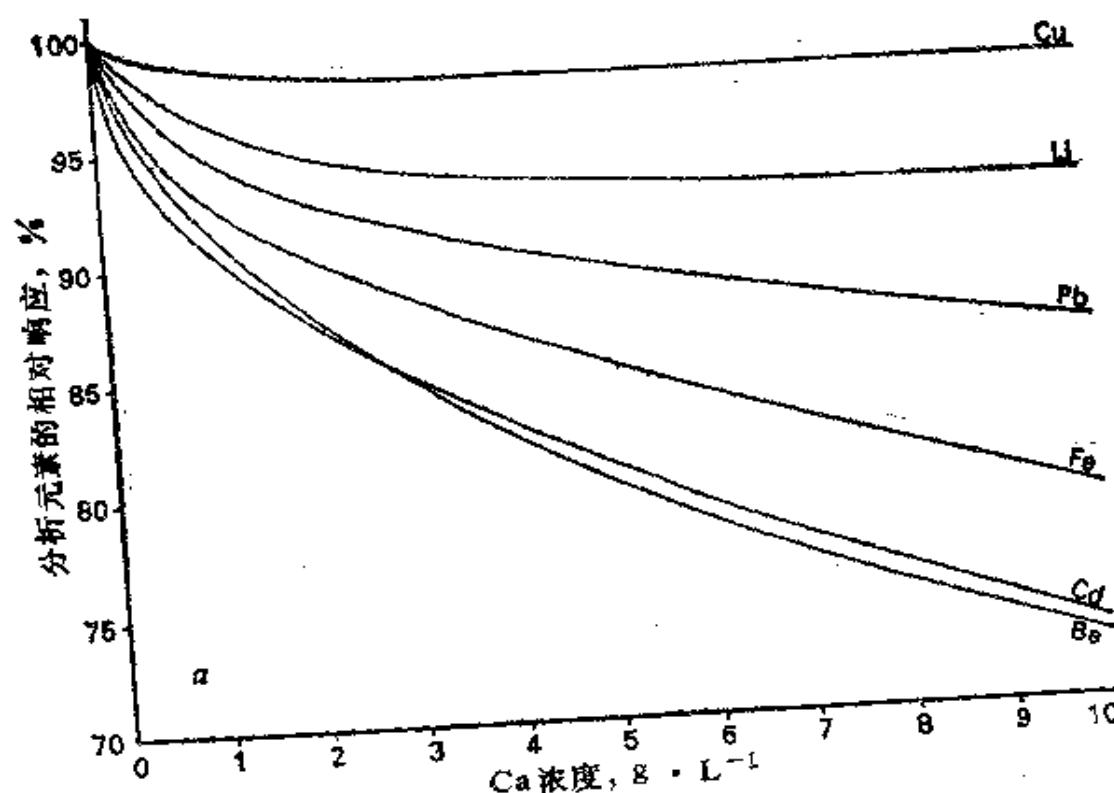


图 5-4 钙对其他元素分析的影响  
 a—钙浓度的增加对分析元素信号的影响(各种分析元素的浓度固定不变); b— $10\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  钙对各种分析元素的信号的抑制程度

的其他方法,如用储备标准溶液进行系列稀释,也可能产生倍加误差。

由于主成分干扰物的抑制作用相当明显(如地球化学分析中抑制比例为干扰物含量的5~20%),某些形式的补偿是非常合乎要求的。克服此问题的一个简单措施是始终使倍加干扰物的浓度在标准溶液中与所有样品溶液中确保一致。例如,在相当纯的石灰岩分析中,设法做到这一点相当容易。但是,应用地球化学分析需要能够分析具有各种基体的样品,这样在一般情况下其基体匹配是不可能的。同样,标准加入法在多元素分析中是不切实际的,而且对应用地球化学也往往消耗太多的时间。

丘奇<sup>[53]</sup>假定不同主要组分的倍加干扰是类似的,而且是累加的。他建议尽可能使标准溶液和样品溶液中的固体溶解物的总含量保持一致,即总阳离子浓度为 $2500\sim 3000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 之间。这必将改善常量元素和某些微量元素的测定准确度。在大多数实际分析中,要事先估计最终溶液中的阳离子含量是不大可能的,所以丘奇所说的溶液是难以付诸实现的。另外一个可能的办法是首先初步测定每一个样品溶液的阳离子含量,然后据此设法进行数学校正,但是这种方法尚没有人报道过。假如按丘奇所建议的那样配制标准溶液,那么任何分析元素的最大倍加误差就不会超出相对±5%的范围。即使非常近似的校正也可能将误差减小到相对2.5%的范围内,这对大多数应用分析已是相当好了。

在熔融后的硅酸盐岩石全分析中(见4章),由于固态溶解物总含量(即样品与熔剂的质量)保持不变,这样能成功地防止倍加干扰的问题。尽管样品成分的变化相当大,但倍加效应似乎并不显著,这就证明了以下观点:溶液中固体溶解物总含量的大小是倍加效应的重要决定性因素。在这种情况下,溶液中高浓度的锂可能对等离子体中的电子密度有缓冲作用。

克服倍加干扰的另一种方法是采用内标或参考元素。例如奥迪加德<sup>[167]</sup>建议用锂和钇作内标。这种方法的合理性是大家都十分熟悉的。假如两个元素对倍加干扰程度的变化具有近似的响

应，如镍和钴或锌和镉对钙引起的干扰（图5-4b），而其中一个（内标）在样品溶液中的含量固定不变，那么就能用它的响应去测量其他待测元素的倍加效应，随之就能进行校正。

目前这种方法在多元素分析中的作用似乎是有限的，因为对倍加干扰的行为十分相似而又可以用作内标的元素看来没有多少。值得注意的是，奥迪加德[167]的数据表明他的内标法仅仅在减少偶然误差上取得了成功，但对系统误差却无效，而较大的倍加干扰的避免是由于将干扰物的浓度限制在 $800\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 以下取得的。

倍加偏差对微量元素影响一般均在应用地质学的允许误差之内，多半没有什么重要的影响。大多数人似乎同意忽略它们，但是发明有效的校正方法，从而提高测定的准确度，这看来是有可能的。遵照丘奇的建议，将用于校准的标准溶液中的固体溶解物的总含量与样品溶液中固体溶解物的总含量保持同样水平，肯定是明智的预防措施。假如为比较熟悉的和不变的样品配制标准溶液，那么基体匹配是可以做到的。

#### 5.3.4 多元素分析中的其他仪器制约因素

与前面讨论过的准确度和精密度所不同，在应用地球化学分析中影响经济效益的主要仪器因素是那些影响分析速度和劳动量的因素。它们可分成两个方面来加以讨论，即硬件制约，它由仪器的机械构型所决定；而软件性质则由仪器内部编制的数据收集和处理方式所决定。这些方面将另文讨论，因为它们与应用研究有特殊的关系，所以这里简单地重复一下。

减少每个样品分析费用的一种途径是增加产率，即缩短每个样品的分析时间。分析时间由几个部分组成：（1）信号稳定时间，包括前一个样品的清洗时间；（2）测量信号的积分时间；（3）数据处理、存储和显示所花的时间以及辅助操作花费的时间；（4）仪器预热时间；（5）仪器校准和稳定性检查时间；（6）由于差错和喷雾器堵塞而消耗的时间等。辅助操作时间在一批分析的全部样品间进行分配。在所有这些因素中，由于积分

时间最短，所以它很少有缩短的余地（一般为 $3 \times 5$ s）。

**硬件因素** 不同实验室的信号稳定时间变化很大，约为15~100s，所以它往往有改善的余地。有两个因素有助于缩短稳定时间：雾室的良好结构可保证其容积最小，同时不存在雾化微滴在涡流中长时间回转的死空间；雾化器提升管有最小的容积也可保证信号的快速响应。采用细孔管（0.5mm）和堵住雾化器后面任何不必要的空间（如迈恩哈德雾化器，见图3-14）均能提高信号的响应速度。采用蠕动泵也能不必要地延长稳定时间，需要快速分析的工作（即用迈恩哈德雾化器）不要用蠕动泵。利用这些手段，从一个样品到下一个样品的完全稳定的时间需要15s，甚至从高浓度溶液换成空白溶液也能达到完全有效的稳定。

随着大多数ICP系统都装配有计算机系统，数据处理及其在软磁盘上的存储速度很少有明显改变的余地。然而，数据显示的时间可能很长，例如，30个通道的分析结果全部打印出来需要45s。使用快速打印机能够稍微减少显示时间，视屏显示装置则速度更快。除了控制样的快速检查以外，在分析进行期间很少需要得到实际结果，数据显示设备（VDU）和软盘组合形成了有效的输出，然后在稍晚些时候（也可以在晚上光谱仪不开动时）从软盘上打印出分析结果，原则上可以利用换样品和稳定之间的交错进行数据显示。这在自动化系统中较容易做到，但在手动控制系统中，每个样品循环的时间（在不太紧张的情况下）要花约45s。

自动控制原则上能使熟练的技术人员从重复性劳动中解放出来，但是由于现有的自动系统还缺乏“智能”，所以很难认为它们是令人满意的。现行自动系统都需要使校准样品和被测样品均处于预先确定的分析顺序的位置上。分析期间出现的不允许的准确度偏差仅在复查时才能检出，而且只有通过样品的重新分析才能加以改正。“智能”自动化所需要的系统是无需操作人员的干预就能进行例行检查，它能够自行决定什么时候需要重新归一化以及自动执行这些变化。借助于在所有样品溶液中加入固定含量的

参考元素，智能自动化系统也能够对雾化器的运行状况进行例行检查（即检验是否堵塞）。在装有高效微型计算机的仪器中，研制这种系统的相对来说是方便的，但令人惊奇的是仪器制造厂家至今对这种需要尚无反应。

仪器设备的良好管理和操作，可以使仪器“预热”时间、日常维修和检查时间以及雾化器堵塞的停机时间减到最少。

软件 厂家的软件往往要考虑顾客的各种需要，使所提供的软件具有通用性，因此它可能非常“啰嗦”。尤其是它使那些并不需要非常全面方法的各种专门程序难以加快运行。

归一化是一个十分消耗辅助操作时间的程序，一般要花15min，重复的间隔时间为3h。在归一化中，校准曲线上的每个待测元素需要两个检查点，一个检查灵敏度，另一个检查截距，可分别用标准溶液和空白溶液来检查。当采用多元素标准时，许多元素能够同时归一化。测定20个或更多的元素时，用两个或更多的标准溶液往往较为适宜，以避免待测元素之间不必要的相互作用。某些厂家的软件要求每一个标准均有其自身的空白，而实际上大多数使用者对所有的校准只用一个共同的空白。这样的软件使程序过于冗长，造成不必要的时间浪费。可以对此软件作小小的修改，使之能承认共同空白。

在一天中每隔一段时间定期将验证溶液当作模拟样品进行测定，可以从根本上减少归一化时间，因为这比不必要的归一化要快。验证溶液本身就能够提供归一化的资料，假如发现其中任何元素的测定值超过了允许界限，就自动执行归一化。目前用户必须自己修改软件，这就需要对程序编制比较熟悉。

已知7h工作日中仪器分析样品的时间仅用4h，每个样品分析周期为45s，那么，假如仪器能调到最佳状态，每天应当能分析300个以上的溶液。

## 5.4 应用地球化学分析中的样品分解方法

### 5.4.1 引言

**熔融法** 岩石、沉积物和土壤的ICP多元素分析要求样品以最大可能的比例进入待测试液。现有最有效的样品分解技术是用偏硼酸锂熔融，然后将熔块转入酸溶液（见4.1.2）。虽然在熔融过程中某些元素会因挥发而减少和损失，但是用这种方法不能分解和溶解的矿物是很少的。这种熔融方法对微量分析的主要缺点是引入了很高的稀释倍数（典型的为500或1000倍），这就使许多令人感兴趣的元素的浓度低于或接近其检测限。其他的次要问题是：（1）熔剂中某些元素的杂质含量可能高于允许水平；（2）操作过程中劳动强度较大。

**氢氟酸溶解法** 在敞开的器皿中，将氢氟酸与其他无机酸混合溶解样品的方法似乎是目前应用最广泛的方法（见4.1.3）。稀释倍数一般为40~100，这样的稀释倍数有可能测定含量为地壳丰度水平的30个左右元素。这种方法的另一个优点是酸可以通过蒸馏除去杂质而提纯，而熔融法就不行。该法能够完全分解和溶解碳酸盐、磷酸盐和大多数硅酸盐，并能完全氧化中等含量的有机物质。但是遗憾的是它不能完全分解或一点也不能分解许多种氧化矿物，包括锡石、黑钨矿和铬铁矿之类的重要矿物，这是该法的主要局限所在，同时由于挥发会造成某些元素的损失（如碘、硼，当然有硅）。

在密封溶样罐内加热至200℃能够大大增强氢氟酸的分解能力<sup>[114]</sup>（见4.1.3）。能被溶样罐分解法（但不是在敞开的容器里）完全分解的矿物有：绿柱石、蓝晶石、十字石、黄铁矿、黄铜矿、电气石、石榴子石、钛铁矿、铬铁矿、钽铁矿、金红石和刚玉等。在操作过程中氢氟酸没有挥发损失，通常在分解结束时将它与过量硼酸反应而“中和”。由于这种方法使待测溶液中的固体溶解物含量很高而导致雾化器“盐析”，所以这种分解方法对ICP光谱分析不适宜。还应该注意的是，氢氟酸（即使已用硼酸处理）能极迅速地腐蚀玻璃雾化器。根据笔者（汤普森）的经验，这种溶液通过迈恩哈德雾化器仅1min就使雾化器不能再使用了。因此，最好在高温下初步分解后，从敞开的罐中将氢氟酸蒸发除

去。因为溶样罐分解法不便于大批处理样品（费用很高），而对于大多数情况来说，用敞开的容器已经可以取得满意的结果，所以它一般不适用于应用地球化学分析。然而，它有助于扩大多元素分析的范围（包括某些难以分析的元素）。

正如3.4.2所指出的那样，至少有一个厂家正在销售“耐腐蚀”雾化器，它由聚三氟氯化乙烯聚合物主体和铂-铑合金毛细管构成。雾室由聚四氟乙烯制成，炬管的注入管用聚四氟乙烯衬里，以氯化硼作喷嘴。这种雾化系统<sup>[87]</sup>显然能够毫无问题地用于未处理过的氢氟酸溶液。

氢氟酸分解法有很多种，且各有不同，但最好的是兰迈尔和斯维恩<sup>[131]</sup>所研究的方法，他们搞清楚了分解过程中的一些重要因素。正常的操作步骤是将混合酸和样品一起蒸发至干，然后将固态残渣再溶于盐酸以备测定。除氢氟酸以外，最常用的混合酸中还含有高氯酸和硝酸。高氯酸的作用有两个：首先它作为强氧化剂，破坏那些未被较低温度的硝酸破坏的微量有机物质；第二，由于其沸点较高（与水的共沸点为203℃），所以它能从保留在残渣中所有难溶氟化物中将氟化氢赶掉。氟化钙的分解特别重要，因为这种难溶物质能与样品内的大部分铅相结合。某些分析步骤要求，将富钙样品以氢氟酸分解后，要用高氯酸冒烟两次，这对下面介绍的“试管”分解法没有必要，因为它没有不溶性氟化钙残渣留下，甚至分析石灰岩时也是如此。硫酸和磷酸能够对AAS产生不允许的化学干扰问题，所以必须竭力避免使用，但在ICP-AES中却没有这种限制，不过硫酸能形成不溶性硫酸盐而产生其他问题。除了钾盐以外，高氯酸盐的溶解度都很大，高氯酸钾在0℃纯水中的溶解度为 $7.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，虽然过量的高氯酸离子会使其溶解度降低，但是在硅酸盐分析中钾盐很少会引起什么问题。这就是为什么用高氯酸溶解并蒸干（即去掉多余的高氯酸）和将残渣再溶于盐酸能取得很好实际效果的原因。银和铅在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCl}$ 中的溶解度对大多数岩石和土壤分析已足够了。

氢氟酸溶解过程用的实验室器皿几乎总是用聚四氟乙烯材

料，只要使用温度不高于240℃，其使用寿命是很长的。

4.1.3已详细叙述了用于硅酸盐岩石的氢氟酸分解方法，我们将在下面介绍适于大批量分析的“试管”法。

其他分解方法 由于氢氟酸分解法成本较高而且需要小心操作，另外由于在应用地球化学分析中一般用不太严格的分解方法就足够了，所以氢氟酸法并非规范方法。例如，经常采用硝酸和高氯酸的混合酸，王水，逆王水，也常用单独的浓硝酸。这些溶解方法的优点在于它们能在玻璃器皿中进行，且能非常有效地溶解许多令人感兴趣的元素<sup>[82]</sup>。这是因为在大多数情况下，那些令人感兴趣的金属元素（如铜、铅、锌、镉、钴、镍、锰等）都被附在粘土矿物上或以其他易分解的相态存在，而不是处在稳定的架状硅酸盐的晶格中。然而，这些方法一般不能分解稳定矿物，所以诸如锡、铬、钨、铍等元素是不溶解的。这些方法是为原子吸收分析而设计的。除了这些强酸分解方法以外，弱的水提取浸蚀法的应用也相当普遍<sup>[183]</sup>，而且能方便地用于AAS分析。

并非上述所有方法都能直接用于ICP光谱测定。用硝酸或王水溶解，使土壤和沉积物样品中一部分有机物质保持不氧化或部分氧化状态。残余有机物将逐渐堵塞ICP用的小孔雾化器，可能在雾化器毛细管中形成胶状沉淀物，它对毛细管的堵塞使之在1h的测定过程中就能引起灵敏度的显著变化。此问题在AAS分析中是不重要的，首先它所用的雾化器孔径较大，所以任何沉淀对样品溶液的通过影响不大；其次它能够非常快速地检查灵敏度（实际上是经常地检查）；此外，AAS的雾化器坚固耐用，且能用金属丝插入毛细管的办法方便地进行清除。对ICP使用者来说，就没有这种迅速的处理方法来对付雾化器的堵塞了，除非使用巴宾顿型雾化器，否则他们必须避免使用那些导致部分氧化有机物的方法。由于用高氯酸溶解并蒸发至干的方法使有机物已破坏殆尽，所以不会产生上述问题。因此高氯酸溶解法与使用普通气动雾化器的ICP系统能很好地结合在一起，下面将介绍与此有关的分解方法。

弱水溶液提取法不能和ICP光谱分析法很好地结合，因其固体成分含量较高。这种提取物常常含有 $10\sim50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的固态物质，往往会堵塞气动雾化器，甚至在大批溶液分析过程中会堵塞等离子体炬管。因此，假如要将通常的弱提取方法与ICP-AES相结合，则需要加以改进。

与AAS相比，ICP光谱分析法允许使用各种无机酸，这就有可能对样品分解方法作出各种新的探讨。摩根索勒<sup>[53]</sup>建议在高温下用浓磷酸作为分解各种地质样品的方法，虽然它对石英不起作用，但是可以分解大多数硅酸盐和氧化矿物。分解结束时要使磷酸的最终浓度为 $10\sim25\% (V/V)$ ，结果玻璃都能溶于温水了。但是雾化率在此磷酸浓度范围内有大幅度的变化，一般会使灵敏度降低 $2\sim10$ 倍。没有人详细报道过这种方法的效率，但是由于摩根索勒发现磷酸没有背景效应，所以它也许具有广泛的适用范围。

#### 5.4.2 大批分析的一般问题

在大批分析中，值得尽最大努力使分析步骤中的每一个细节从一开始就最佳化，以便使一个分析人员就能够很容易地处理一大批样品，同时使最昂贵的设备得到最大限度的利用(如通风橱)，因此，像配药器这样的省力装置和像电热板的温度程序控制这样的节时装置都是受人欢迎的投资，因为它们的费用分给了许多样品。这里将讨论这一类问题的某些普遍性问题。

溶解器皿 PTFE烧杯(50mL或25mL)适用于氢氟酸溶解样品的方法(见4.1.3)，下面将介绍的另一种方法是用PTFE试管( $18\times100\text{mm}$ )。在溶解以后，最好将溶液移入玻璃或聚苯乙烯试管中待分析。厂家提供的自动进样系统所用的聚苯乙烯试管非常干净(就微量元素而言)，可不经洗涤直接使用，同时这些试管也很便宜(每支不到2便士)，可以考虑用一次就扔掉。对不用氢氟酸的方法，硼硅玻璃试管非常适用，最方便的为中型无沿试管。常规使用的玻璃试管的清洗很简单，废液倒出以后，将试管倒转，对着上喷的自来水冲洗来除去固态残渣。然后用硝酸溶

液( $1\% (V/V)$ )洗涤，再用蒸馏水或去离子水冲洗两次，在涂塑料的试管架上倒置干燥。在实验中(汤普森，未发表)发现这种方法是完全有效的，在试管中溶解重金属含量很高的模拟样品后，对试管进行了空白测定，结果未见有玷污。在试管清洗过程中必须完全避免金属污染源(如金属丝柄的试管刷，镀锌的或被腐蚀的烘箱内部)。用类似的方法也能方便地清洗PTFE试管。

**称样和度量** 称样是一般分析过程中样品受到特别注意的少数步骤之一。必须作出一切努力来使操作方便，如用带有自动扣除样品盘质量的电子天平和振动称样勺等。大多数程序都采用固定的称样量(一般为 $0.1$ 或 $0.25\text{g}$ )以简化计算，而且避免不必要的准确称量是重要的， $\pm 1\text{mg}$ 的误差范围完全足够了，这样比(譬如说) $\pm 0.1\text{mg}$ 误差的称量要快得多。然而，目前人们正普遍将天平与中心电子计算机联接，以实时存入样品质量，而电子计算机又同时与仪器读出部分联接，用以最后计算出含量值。在这种情况下，只要样品质量在合理的范围之内(譬如说相对 $\pm 5\%$ )，就无需固定称样量。

加液器是快速分析中重复量取小体积样品( $\leq 10\text{mL}$ )不可缺少的装置，通常完全由玻璃和耐腐蚀的塑料制成，适用于大多数浓酸(即硝酸、盐酸、高氯酸)的长期储存。加液器向试管中加酸进行样品分解是十分有用的，每根试管仅需 $2\sim 3\text{s}$ 。由于加液器体积变化幅度一般很小，所以它们相当精确(即误差为 $\pm 0.01\text{mL}$ )，但是必须对它们仔细调节以得到准确的体积。然而，一旦加液器准确调好以后，它们就能代替移液管或量筒进行加速定量加液。遗憾的是市场上还买不到令人满意的适于加氢氟酸的加液器，虽然能用可调节的全聚乙烯移液管作小体积(小于 $2\text{mL}$ )加液，但是通常仍然用小量筒。要尽可能避免将液体从一个器皿移入另一个器皿，但利用大号(5或 $10\text{mL}$ )柱塞式移液管可方便地进行移液，它配有不浸润的活动套(假如在试样溶液之间用水洗涤，活动嘴实际上能多次使用)。

**试剂质量** 所有加入样品的试剂均要求为分析纯。幸运的是

大多数酸都很容易提纯，而且价格也比较合理。水可用蒸馏水或去离子水。某些试剂似乎总是含有不能减少的特定的金属成分（例如，氢氟酸含有铬和镍），在这种情况下就必须从样品分析结果中扣除适当的空白值。

大多数试剂商店供应的用于AAS的储备标准溶液可用来配制微量元素的多元素标准溶液，这样比较经济。然而，使用它们要加以小心。虽然这些标准溶液中的分析元素含量总是非常接近额定值，但是在某些情况下可能含有杂质元素。这在AAS分析中不会引起什么大问题，但是在多元素标准溶液中则可能会造成麻烦，特别是当某些加入元素的含量大大高于其他元素时。将元素按浓度的相近分成几组，每一组配成一个标准溶液，就可将引入杂质元素的问题减小到最低程度。假如分析元素A和B加入的浓度相同，那么在B的储备溶液中A杂质的浓度就很小，它对A的总浓度没有多大影响。

常量元素的校准，尤其是研究干扰，需要用高纯物质配制相当浓的储备溶液，最高达 $50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这样的溶液一般不能从试剂商店买到，而必须通过将分析元素（或干扰物）的超高纯化合物溶于适当的介质来配制。虽然这些试剂的纯度通常很高可满足要求，但是不能认为这种假设是理所当然的，不同的试剂商店供应的超高纯物质带来的另外一个问题是，它们的化学计量并不总是可靠的。例如，一个标称成分为三氧化二铁的样品可能完全不含其他金属元素，但可能含有接近四氧化三铁的成分。因此，除非一开始就用保证试剂，储备溶液配制后都应当进行标定。

**加热装置** 利用前面所介绍的装置可以处理大量PTFE小烧杯，并在电炉上加热。但是，电炉并不那么容易控制，其表面的温度在不同的地方变化很大。这样，各个样品溶解的进展状况在某种程度上是无法预料的，随着样品在电炉上位置的不同，样品得到处理的程度也不同。

电热板块可以代替电炉加热来解决这个问题。电热板块是铝板块，上面钻了很多孔以插入试管（100~250个），其温度分布

非常均匀，且能精确地加以控制。试管高出铝板块顶部约10mm。因为它能够精确地控制温度，所以同一批试管中样品的加热程度能保持一致，工作人员用不着过多地照管样品即能得到高度规格化的处理。在略低于酸沸点的温度下加热，可使酸不因蒸发而造成过多损失，从而延长样品溶解时间。此外，可将液体温度升高到仅低于其沸点0.5℃，这时溶液蒸发得很快，但又不会发生由于沸腾或暴沸所产生的问题。

使用温度程序控制器可以不用人工操作就能完成全部溶解过程。其效率的提高能大大节约通风橱的使用空间。例如，以硝酸-高氯酸溶解时，可在上午9时将试管放在冷的电热板块中，立刻加热至100℃，保持3h以氧化大部分有机物质，并开始分解样品。然后将电热板块的温度升高到130℃，硝酸将缓缓蒸发。3h以后（下午4时左右）将温度升高到185℃，这时高氯酸完全分解并且氧化了所有残留的有机物质，同时逐渐蒸发至干。这大约在晚上10时完成，切断电流。第二天早上电热板块已冷却，可以准备装入下一批样品。

电热板块溶解法有下列优点：

- (1) 所用工作面小，即250个样品只要一个通风橱；
- (2) 使用程序升温可获得较高的产率；
- (3) 一个操作人员只需偶而关照一下就能有效地处理一大批样品；
- (4) 利用温度控制可使试剂得到有效的利用，从而将它的用量减少到最低程度，节省了经费，减少了试剂空白；
- (5) 由于不需要操作人员察看通风橱内的情况而减少了危险性；
- (6) 假如用PTFE试管，电热板块能用于氢氟酸分解样品（见图5-5）。

每处理一批样品，可在电热板块顶部放一片新的民用铝箔，以保护其不受腐蚀。试管从铝箔中穿过，即使用氢氟酸，其腐蚀也相当的弱。此外，铝箔还有助于减少电热板块顶部腐蚀产物所

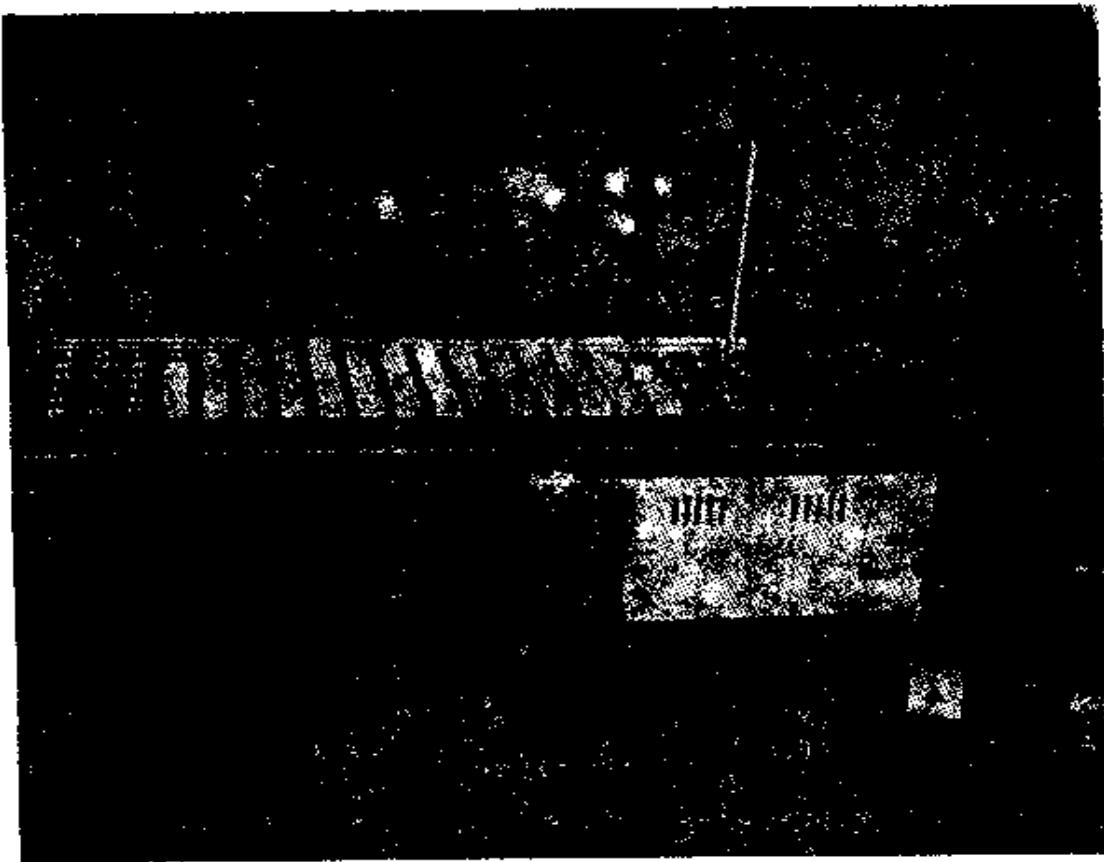


图 5-5 PTFE试管的深孔电热板块

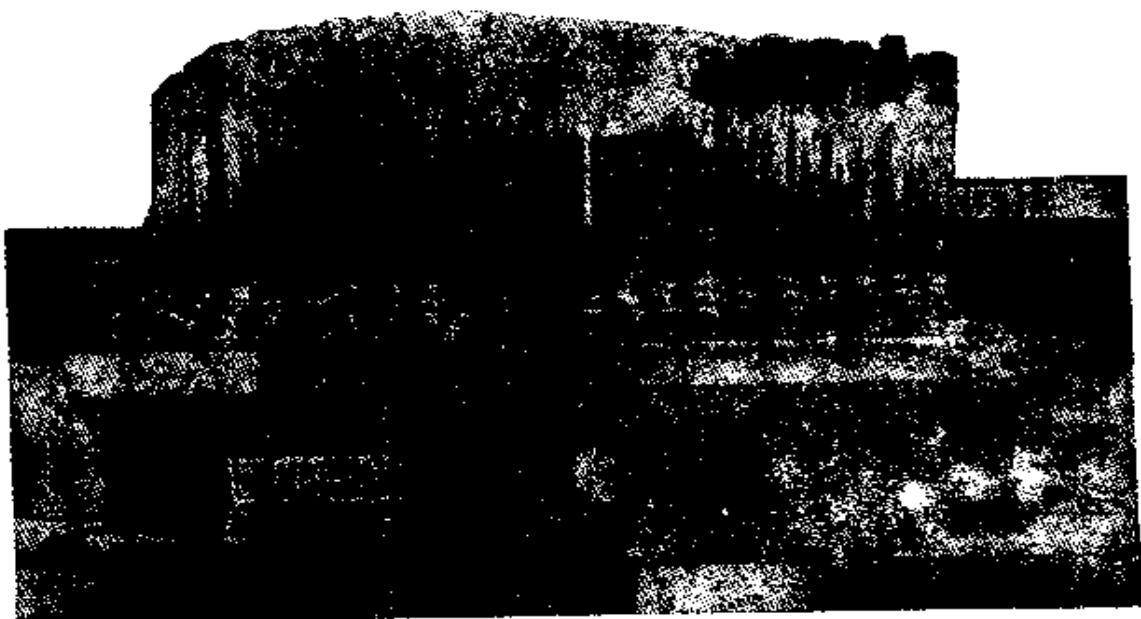


图 5-6 浅孔电热板块

产生的污染。

分解完毕后，将试管放在一个浅孔电热板块上溶解高氯盐残渣是很方便的。将一块厚约50mm的铝板切割成与标准电炉一样大小，在铝板上钻25mm深的孔，使试管不用支持就可以站立在孔内，仔细调节电热板块的温度控制装置，在铝板上就可保持相当均匀和十分稳定的温度<sup>[48]</sup>（图5-6）。

**安全** 正如附录1所指出的那样，氢氟酸和高氯酸是危险性物质，必须小心处置。在着手任何实际工作以前，准备使用氢氟酸或高氯酸的人必须熟悉它们的预防措施。然而本章所介绍的这些方法，只要按说明进行都是安全的。在作者的实验室里已进行了成千上万次（大于200 000次）这样的分解而没有发生任何事故。这些方法是为岩石、土壤和沉积物设计的，不应该用于处理重金属矿物或重金属矿物含量比例高（譬如说大于5%）的样品。许多重金属元素的高氯酸盐是易爆炸的，对热或振动比较敏感。用高氯酸处理泥炭质土壤不会产生问题，但是应避免用于含油或沥青（即油页岩）的样品，因为它们非常可能引起爆炸。

#### 5.4.3 用硝酸和高氯酸分解

这种方法将岩石、土壤或沉积物样品与硝酸和高氯酸的混合酸一起在玻璃试管中加热，直至酸完全蒸发，然后将残渣溶入盐酸以进行ICP光谱测定：这种方法可有效地溶解粘土矿物，使大多数微量元素游离出来。对于某些造岩硅酸盐来说，就碱金属的提取而论，溶解实际上可能是完全的（例如长石、橄榄石、辉石、黑云母和角闪石），而留下无定形二氧化硅或次生的硅酸盐残渣。褐铁矿和红壤能被强烈地分解。但这种方法不能分解某些常见的金属矿物（例如锡石、锆石、绿柱石、金红石和铬铁矿）。当硫化物为次要成分时，大部分被分解和溶解。有机物通常能完全氧化。此法适用于下列元素：钡（直到 $1000\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ）、稀土元素、钒、铬、钼、铀、锰、铁、钴、镍、铜、银、锌、镉、铅、磷和铋。某些含有这些元素的矿物也可能不分解（例如锆石中的铀和镧）。

## 方 法

### 安全措施

必须遵守使用强酸的安全措施，此外，对高氯酸使用已有一些特殊要求（见附录1）。本方法仅用于指定类型的矿物，不准用于含油或沥青的样品。

### 设备

- (1) ICP多色仪系统。
- (2) 电热板块，人工温度控制或程序控制，装在合适的通风橱内。
- (3) 浅孔电热板块，50°C。
- (4) 试管（硼硅玻璃制品，中薄管壁）和试管架。
- (5) 加液器（4个）。
- (6) 试管涡流混合器。

### 试剂

- (1) 高氯酸 (60%，*m/m*)。
- (2) 硝酸 (70%，*m/m*)。
- (3) 盐酸 ( $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )；将534mL浓盐酸 (36%，*m/m*)，用水稀释至1L。
- (4) 标准空白 ( $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ )。
- (5) 标准溶液（按5.4.4的方法）。

### 操作步骤

- (1) 称样，置于编号的洁净干燥试管中。
- (2) 向每个试管加入4.0mL硝酸，如存在碳酸盐，则要缓缓加入。
- (3) 向每个试管加入1.0mL高氯酸。
- (4) 将试管置于冷的电热板块中，按照下列顺序升温：100°C为3h，150°C为3h，190°C为6h（如无自动开关就加热过夜）。检查残渣是否干了。
- (5) 让试管冷却（如有必要），然后向每个试管加入2.00mL盐酸。
- (6) 将试管置于浅孔电热板块中（50°C），加热1h以后将试管移到试管架上冷却。
- (7) 向每个试管加入10.00mL水，充分混匀。
- (8) 放置过夜（或将溶液离心分离），让固体残渣沉降。直接从试管中喷雾溶液，注意不要搅起残渣。

### 校准

本方法与5.4.4的方法使用相同的标准溶液和操作步骤，只是某些元素

溶解不完全。

#### 5.4.4 用氢氟酸、硝酸和高氯酸分解

为了改进氢氟酸溶解法的性能而设计了这种方法。将样品与高氯酸、硝酸和氢氟酸混合一起，在PTFE试管中于电热板块（图5-5）上加热。首先将混合物在100℃加热3h（氢氟酸的损失微不足道），可以有效地分解较稳定的矿物。然后升温至140℃，加热3h，驱赶氢氟酸和硝酸。最后在180℃加热约5h慢慢蒸干高氯酸，在高温下长时间加热能分解最初形成的氟化钙。

虽然这种方法仍然不可能完全溶解那些稳定矿物，但是这种分解方法比用烧杯分解能更有效地溶解那些半稳定矿物，如黄铁矿、黄铜矿、绿柱石、电气石和金红石等。当然，样品磨得细会提高溶解效率，但是有的矿物几乎不溶解，这包括锡石、某些磁铁矿样品、锆石和黑钨矿。钡以重晶石出现时，仅当样品中钡的总含量低于 $2000\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 时它才能被完全溶解。钡含量高时，就留下不溶性硫酸钡残渣，它们常常弥散在溶液中。这种方法比烧杯处理方法更容易损失形成挥发性氟化物的元素。因此，一部分铬可能会以氟化铬酰的形式而损失。因为试管溶解法能有效地溶解铬铁矿，这种铬的损失是令人遗憾的。

表5-4列出了这种方法的检测限和可测定的元素。硫可在180.7nm处近似测定，检测限约为 $10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。表中所用谱线未必是最灵敏线。远远高于检测限含量时所获得的精密度约为6%（COV为3%），与丘奇<sup>[53]</sup>引用的精密度类似。中等含量的精密度可用序言中的公式计算。

### 方 法

#### 安全措施

除了遵守使用浓酸的安全措施以外，必须满足氢氟酸和高氯酸的特殊要求（见附录1）。绝对不能用这种方法处理含油或沥青含量较高的样品，也不能处理重金属含量较高的矿物样品，以避免爆炸的可能性。

**表 5-4 氢氟酸快速溶解—ICP-AES测定的元素和检测限**

元素波长, nm	实际检测限 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	元素波长, nm	实际检测限 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Ag 328.0	0.3	Mg 279.0	10
Al 308.2	5	Mn 257.6	2
Ba 455.4	1.0	Mo 281.6	9④
Be 313.0	0.1	Na 589.0	5
Ca 317.9	5	Ni 231.6	1
Cd 226.5	1	P 178.2	4
Co 228.6	1	Pb 220.3	6
Cr 267.7	1	Rb 780.0	20
Cu 324.7	0.5	Sr 407.7	0.4
Fe 259.9	5	Ti 337.2	6
K 766.4	10	V 311.0	0.6
La 398.8	1	Zn 202.5	1
Li 670.7	0.4		

① 在铝含量低的样品中检测限可能低得多。

## 设备

- (1) 多色仪ICP系统。
- (2) 聚四氟乙烯试管(18×100mm, 带有聚乙烯塞子)。
- (3) 聚苯乙烯试管(18×100mm)。
- (4) 电热板块(可加热到200°C, 装在合适的通风橱内)。
- (5) 浅孔电热板块(50°C)。
- (6) 加液器(4个)。
- (7) 聚乙烯量筒及用于加氢氟酸的塑料盘。

## 试剂

- (1) 氢氟酸(40%,  $m/m$ )。
- (2) 高氯酸(60%,  $m/m$ )。
- (3) 硝酸(70%,  $m/m$ )。
- (4) 盐酸( $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )，将534mL浓盐酸(36%,  $m/m$ )用水稀释至1L。

## 操作步骤

- (1) 称取0.100g样品置于编号的洁净干燥的PTFE试管中，为避免因静电吸引使样品粘在试管上部，用长柄称样勺比较方便。

表 5-5 用于多元素应用地球化学分析的标准溶液中各分析元素的浓度

溶液 编号	分 析 元 素 浓 度, $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$																							
	Li	Na	K	Rb	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Al	Ti	V	Cr	Mo	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd	Pb	F
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	0.1	-	-	0.1	0.01	-	-	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0.01	-	-	0.1	0.1	0.1	0.01	0.1	0.01	0.1	-	-
10	1.0	-	-	1.0	0.1	-	-	1.0	1.0	-	1.0	1.0	0.1	-	-	1.0	1.0	1.0	0.1	1.0	0.1	1.0	-	-
11	10	-	-	10	1.0	-	-	10	10	-	10	10	1.0	-	-	10	10	10	1.0	10	1.0	10	-	-
12	100	-	-	100	-	-	-	100	100	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	100	10	-	-	100	100	100	-	100	10	100	-	-
14	-	30	-	-	75	150	-	-	75	-	-	-	-	-	-	50	150	-	-	-	-	-	-	-
15	-	60	60	-	-	150	300	-	-	150	-	-	-	-	-	100	300	-	-	-	-	-	-	-
16	-	120	120	-	-	300	600	-	-	300	-	-	-	-	-	200	600	-	-	-	-	-	-	-
17	-	500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	-	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	-	1500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	-	2000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21	-	-	500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

续表 5-5

溶液号	元素浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$																							
	Li	Na	K	Rb	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Al	La	Ti	V	Cr	Mo	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Zn	Cd	Pb
22	-	-	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
23	-	-	1500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
24	-	-	2000	-	-	-	-	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
25	-	-	-	-	-	-	-	-	2500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2500	-	-	-	-	-	-	-	-	
35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5000	-	-	-	-	-	-	-	
36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1000	-	-	-	-	-	-	
37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2500	-	-	-	-	-	
38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1000	-	-	-	-	
39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2500	-	-	-	
40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5000	-	-	-	
41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7500	-	-	
42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10000	-	

(2) 向每个试管加入2.0mL硝酸和1.0mL高氯酸，轻轻振摇（向含碳酸盐的样品中加酸时要格外小心）。

(3) 向每个试管加入5.0mL氢氟酸，将试管置于冷的电热板块中。

(4) 按下列顺序加热试管：100°C为3h, 140°C为3h, 190°C为6h(如不用时间开关，则可加热过夜)。

(5) 检查酸是否已蒸干，让试管冷却。加入6mol·L<sup>-1</sup>HCl 2.00mL，再将试管置于浅孔电热板块中加热30min (50°C)。

(6) 取出试管，加入10.00mL水，塞紧塞子，快速振摇几秒钟。

(7) 将每个试管中的溶液倒入有标号的进样试管中供ICP-AES分析(不需要定量转移)，

(8) 这种方法的稀释倍数为120倍。

### 校准

表5-5给出了校准方案，列出了标准溶液中分析元素的浓度。此方案并不打算补偿样品溶液中固体溶解物的总含量(见5.3.3的讨论)。将可能会引起沉淀的元素(钛和磷)单独组成了标准溶液。常量元素也单独组成了标准溶液以避免相互产生过大的倍加干扰。与此校准有关的叠加干扰的校正在表5-1中予以说明。

# 6 气相样品注入法

## 6.1 气相样品注入法的发展

就原理而论，以气相引入样品物质对ICP光谱法是一种理想的技术。当然，假如这种进样方法能够挥发一大批元素，而且对ICP仪器使用便利、适用，那么它将得到广泛的应用。气相注入方法的主要优点是：（1）避免使用雾化器。雾化器正是ICP-AES中问题产生的主要原因，它限制了试液中盐类的含量；（2）可望获得近100%的雾化率，而气动雾化器所获得的最大雾化率仅为2~5%左右；（3）均相介质注入等离子体，并以较低的能量输入就可使样品完全原子化。遗憾的是很少有人提出这样的气相注入系统，而且的确也难以想象在正常的实验室温度下能够挥发许多元素。

元素锗、锡、铅、砷、锑、铋、硒和碲在室温下可形成气态氢化物，而且很容易从水溶液中生成。费尔南德斯（Fernandez）于1973年提出用四氢硼酸钠（ $\text{NaBH}_4$ ）<sup>①</sup>的水溶液作还原剂，用冷焰原子化进行AAS分析，获得了很高的灵敏度。自此以后，这一技术的能力在AAS分析中得到很好的利用。自从汤普森和托默森<sup>[208]</sup>采用高温（800℃）石英管原子池以来，氢化法原子吸收法在测定这些难以测定的重要元素方面获得了广泛的应用。但是史密斯<sup>[198]</sup>指出，在这种方法中存在大量的干扰效应，包括还原过程中的化学作用和原子池中化合物形成的问题。显然，如果这些气态氢化物能注入ICP作为原子发射源，则至少具有两个优点：（1）消除了原子池中的化合物形成作用；（2）能够尝试同时测定某些元素。

<sup>①</sup>即硼氢化钠。——译者注

然而，早先一些研究人员将氢化物注入等离子体的试验成效甚微，其主要的问题是因为使用了当时流行的（现在仍然使用的）用于AAS分析的类似的氢化物发生器。这些氢化物发生器是将一份一份的四氢硼酸钠溶液不连续地加入反应器内的酸化试液中。氢化物加上过量的氢气，以脉冲形式注入原子池（图6-1），然后将反应器清洗干净，重复进行上述过程。由于氢分子对有关的波长吸收很小，所以氢化物脉冲对AAS系统没有什么不利的影响，但是在ICP系统中，氢化物的注入则产生两个重要的影响：减少了背景辐射；引起了等离子和高频发生器间的阻抗失配，从而导致高的反射功率，并常使等离子体熄灭。因此氢化物脉冲注入所得到的结果反复无常，使这一系统难以应用。人们的注意力从氢化物转移到其他可能用于气相注入的对象上来，从而有人提出了或描述了用溴化物和氯化物发生法注入ICP。因为卤化物挥发需要相当高的温度，所以尽管它能够挥发相当多的元素，估计这种办法要用于常规分析是行不通的。

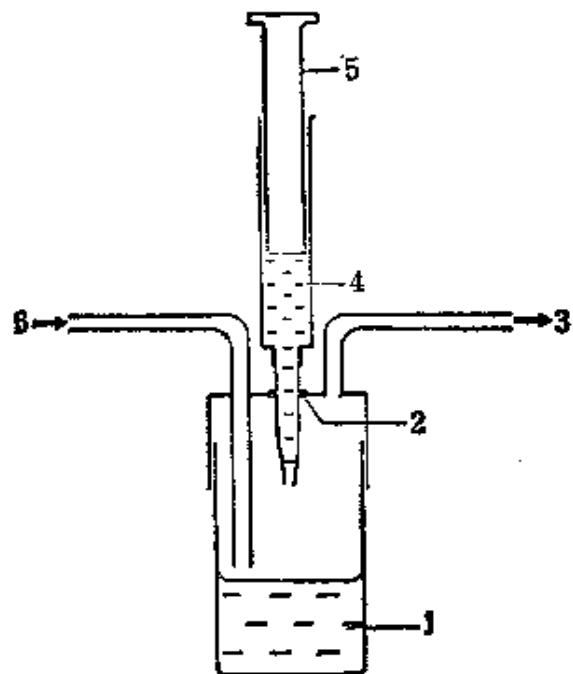


图 6-1 AAS用不连续进样氢化物发生器示意图  
1—酸性溶液，2—密封圈，3—进入原子池（如火焰），4—四氢硼酸钠，5—注入器或活塞移液管，6—载气

后来汤普森及其合作者提出〔213, 214〕，假如四氢硼酸钠溶液和试液在连续流动的系统中混合，那么就能用氢化物注入法得到稳定的等离子体条件，由此重新引起了人们对氢化法的兴趣。这种方法的氢气生成速率能保持恒定，而且能准确调节高频发生器，使之与等离子体阻抗匹配，这就得到了稳定的等离子体条件和低的反射功率。它所获得的极低检测限是三个因素的综合产物：(1)低的背景发射(由于在等离子体中有氢气)；(2)将被测元素转移进入等离子体的效率很高；(3)使被测元素与样品中的某些主要成分(镁、钙、铝等)分离。在用雾化器注入样品时，正是这些主要成分在某些被测元素所需的短波长处(表6-1)产生了严重的谱线重叠和背景干扰，例如从表中可看出 $1.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的钠相当于 $0.06\times 10^{-3}\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铅，挥发性氢化物生成法则完全消除了这种干扰，表6-1中空缺处表示未测出干扰。这种系统在某些地球化学分析方面的应用已经有了报道。已介绍过的其他氢化物ICP系统中，有一种是用普通雾化器和氢化物发生器联合使用的精巧的方法〔245〕，但是还不清楚这些比较复杂的系统是否能够在实际中应用。

表 6-1 从水溶液喷雾时常量元素对可形成挥发性  
氢化物的元素的叠加干扰系数

干扰 元素	分析元素(谱线)							
	Sn (190.0)	Pb (220.3)	As (193.8)	Sb (206.8)	Bi (223.1)	Se (196.1)	Te (214.3)	Hg (194.2)
Na	—	0.06	—	—	—	—	—	—
K	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg	0.13	0.11	—	—	0.08	—	0.03	0.02
Ca	0.01	0.04	—	—	0.03	0.27	0.03	0.01
Al	0.42	1.4	5.5	2.5	0.07	1.6	0.43	0.18
Fe	0.10	0.33	0.08	0.23	0.36	0.42	0.28	0.03
Mn	0.03	0.38	0.08	—	0.91	0.48	0.08	0.05
Ti	0.50	0.45	—	1.7	3.1	—	2.0	0.05

注：干扰系数的数值应乘以 $10^{-3}$ 。

最近已有人着手制造商品化ICP用氢化物发生器<sup>[88]</sup>(图6-2)，但是这种氢化物发生器与前面所说的不同，它具有三个连续流动的通道，因此过氧化氢、四氢硼酸钠能连续加入酸性试液中。过氧化氢提高了铅的灵敏度，且减少了生成氢气的体积，使装置具有标准雾化器注入系统一样的等离子体的调谐要求。虽然反应的化学过程还不太清楚，但是这种系统显然能够同时测定上述全部元素(包括铅)以及汞。用这种装置一般可以得到很低的检测限，但至今还没有报道过它们的应用情况。

与连续流动系统相比，人们虽然很少推荐使用不连续注入法，但是最近仍报道了一些成功的不连续注入法。

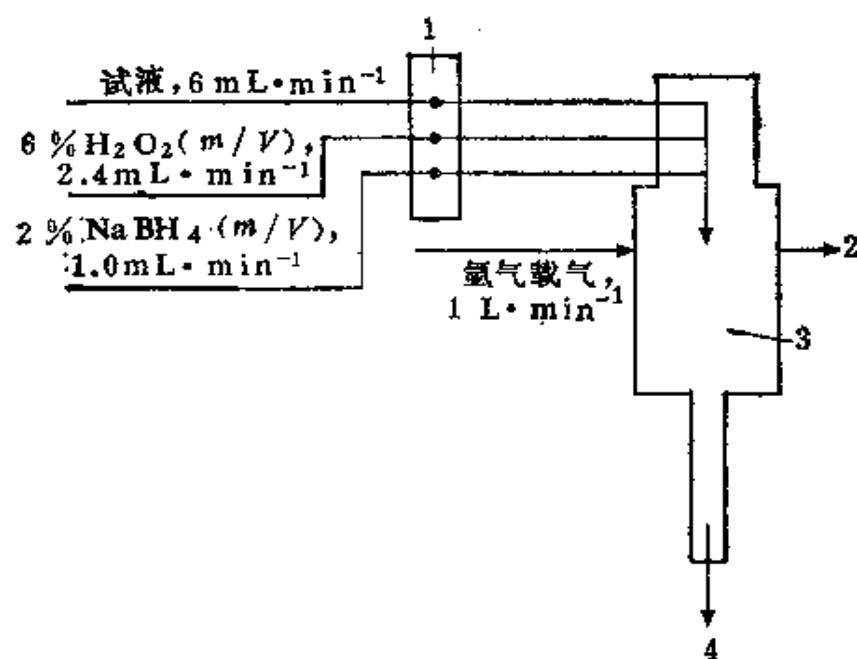


图 6-2 ICP的ARL氢化物发生器  
1—蠕动泵；2—氩气+氢化物(注入等离子体)；3—相分离器示意  
图；4—废液

## 6.2 氢化物注入法

### 6.2.1 设备

图6-3为氢化物发生器的示意图(汤普森型)。蠕动泵通过小

口径管道输送酸性试液和四氢硼酸钠，使其在毛细管丁形接头处会合，产生激烈的反应。溶液在这处略微减速，放出氢气，然后进入气液分离器。氩气将气态产物从气液分离器带入等离子体，剩下的液体通过一根短U形管流出，此管可产生足够的反向压力使气体进入等离子炬管的注入管。

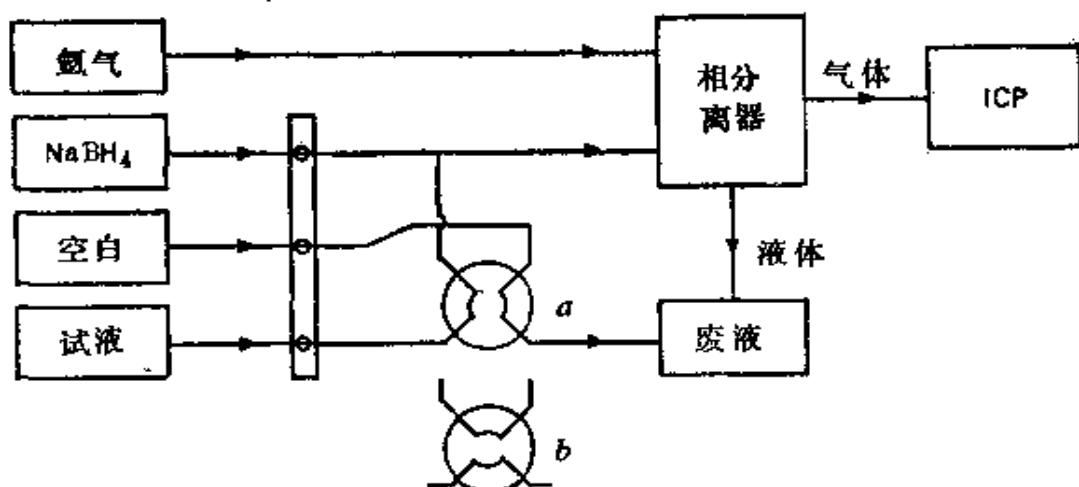


图 6-3 ICP的氢化物连续发生器示意图

a—转换阀处于试液测定状态；b—转换阀处于空白或更换试液测定状态

为了得到好的性能，需要注意某些结构细节。蠕动泵应该是快速旋转型，而且使用小口径的硅胶管。这样可方便地用0.5mm和0.8mm的硅胶管分别达到 $4.5$ 和 $9.2\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速。与用较慢的旋转泵得到同样的流速相比，它有几个优点：(1)与正常的ICP积分时间(5s)和相分离器中的混合时间相比，这种泵产生的脉动时间比例很小(约10Hz)，这样就不会影响积分信号的噪声水平，若用较粗的泵管将产生极不稳定的分析信号；(2)因为管道内溶液流动的线速度很快，所以大大地减少了提升时间(从提升管插入试液开始到分析信号稳定止)(图6-4)；(3)充满系统仅需最小体积的试液。

四通阀是由聚三氟氯化乙烯制成的精密小孔系统，来进行试液和空白溶液的瞬时转换，因此在试液转换期间，提升管吸人

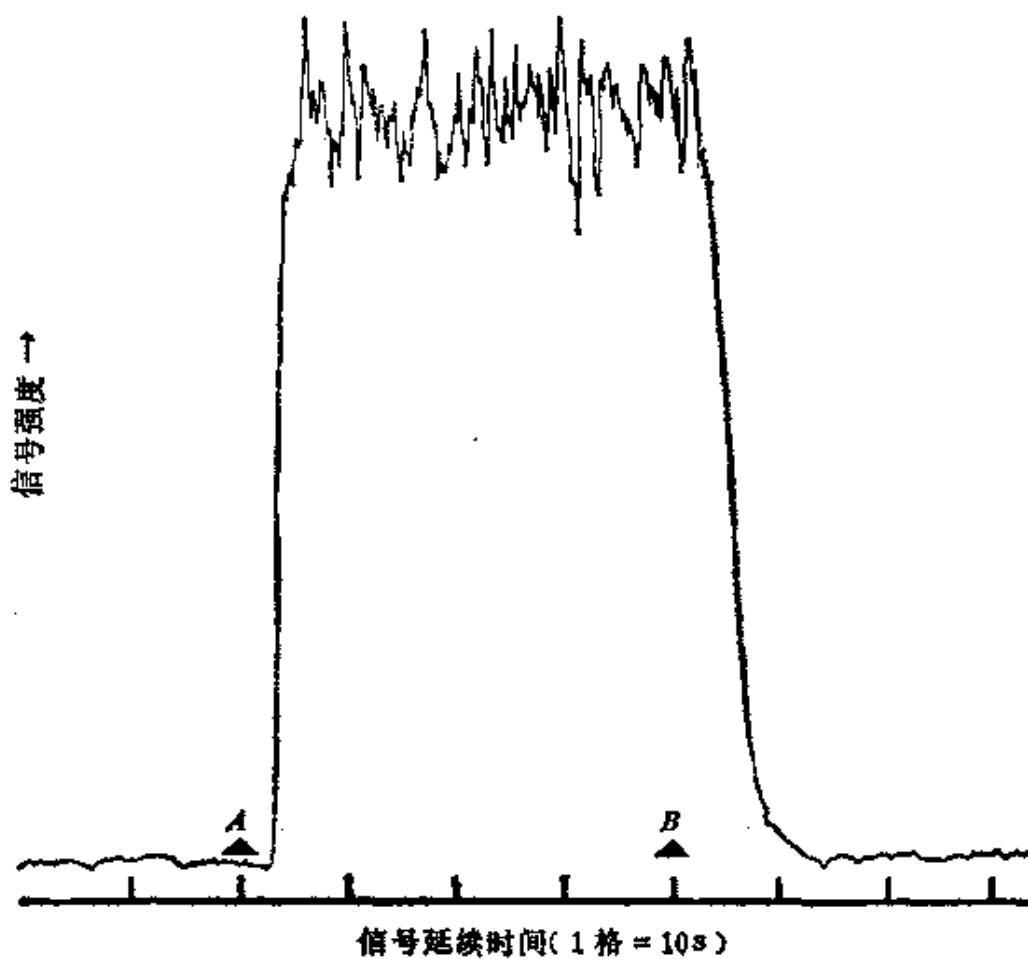


图 6-4 含砷溶液 ( $0.1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 产生的时间分辨信号  
A—接通溶液的时间; B—恢复到空白溶液的时间

空气，氢气发生不会中断。

从溶液混合点到相分离器之间仅有一条很短的连接管（约10cm），当溶液流入相分离器时，反应几乎完全结束了（图6-5）。有人研究了在混合点和相分离器之间加上延时管道的影响，适度的延时似乎改善了信号的稳定性。但遗憾的是延时管道使某些化学干扰效应更严重，估计可能是延长了氯化物与含有过渡金属元素废液接触时间的结果。

反应中的起泡作用会产生一定量的雾状物，在相分离器和等离子体炬之间的气体管道中松散地塞进玻璃纤维，可除去这些雾状物。含有表面活性物质的试液（这往往是有机样品不完全溶解

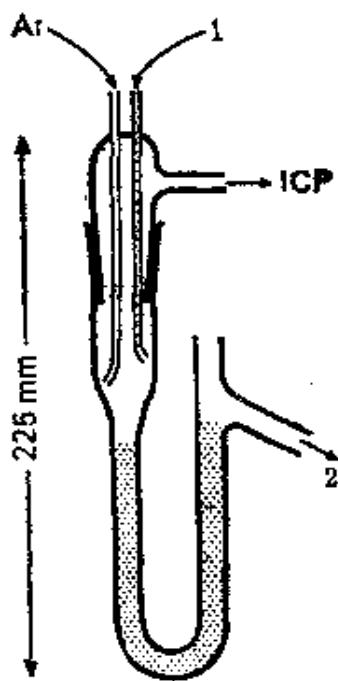


图 6-5 用于连续产生气态氢化物的相分离器

1—试液+四氢硼酸钠；2—废液

的结果) 在相分离器内会产生泡沫。灭泡剂有时有助于缓和这个问题, 但是最好的办法还是解决其来源问题, 即在样品分解过程中更有效地破坏有机物质。

### 6.2.2 操作条件

表6-2详细列举了为氢化物发生-ICP光谱法所制定的操作条件。除了注入气流量较大(为 $1.3\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )以外, 表中所列出的进入等离子体的气体流量和正向功率与气动雾化器一致。较大的气体流量并不能提高分析的灵敏度, 但却有其他一些优点, 即(1)将氢化物较迅速地吹入等离子体中, 使不稳定的氢化物在相分离器和联接管中分解的机会较少; (2)较大程度上稀释了氢气, 这就使ICP的调谐更加容易。

除了大大地超出正常含量范围以外的溶液不用水作中间洗涤, 仅预积分20s就足以清除所有的溶液。由于铋能沉淀在连接管和等离子炬管中, 所以高含量的铋会产生长时间的记忆效应。

在这种情况下要用5mL左右的试液来测定。

表 6-2 氢化物发生-ICP系统操作条件<sup>[172]</sup>

ICP条件:	
等离子炬管	法塞尓型, 毛细注入管
注入气流量	1.3L·min <sup>-1</sup> 氩气
冷却气流量	12L·min <sup>-1</sup> 氩气
辅助气流量	0.8L·min <sup>-1</sup> 氩气
正向功率	1.25kW
反射功率	15W
观察高度	高于负极螺管14mm
预积分时间	20s
积分时间	2×5s
氢化物发生器条件:	
试液提升量	9.2mL·min <sup>-1</sup>
四氢硼酸钠溶液提升量	4.5mL·min <sup>-1</sup>
还原溶液的成分	在0.1mol·L <sup>-1</sup> NaOH溶液中含有 10g·L <sup>-1</sup> 四氢硼酸钠
蠕动泵管道孔径:	
试液管	0.8mm
四氢硼酸钠溶液管	0.5mm
蠕动泵型号	Watson-Marlow, MHRE-200

必须记住, 氢化物发生是一种化学反应, 其反应速度取决于反应物的温度, 因此这种方法的灵敏度可能与溶液的温度有关。为此, 要求试剂溶液, 尤其是样品溶液和标准溶液的温度相等, 且与仪器室温度保持平衡是十分重要的, 这样在分析期间就不会产生温度漂移。最好是在分析前将所有有关的物品在仪器室放置一昼夜。

### 6.2.3 氢化物发生-ICP系统的工作特性

虽然在酸性溶液中用四氢硼酸钠可以还原所有能形成氢化物的元素, 但是人们很早就知道还原效率在很大程度上不仅取决于试液中酸的浓度大小, 而且随着酸(甚至是强无机酸)的种类不同而发生明显的变化。汤普森等人<sup>[213]</sup>指出: 砷、锑、铋、硒和碲能在中等强度的酸性溶液(如5mol·L<sup>-1</sup>的HCl)中得到最

好的还原(图6-6)，但是锗和锡仅在酸度很低的条件下，如在 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ (图6-7)或 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 酒石酸这样的弱有机酸中(图6-8)才能被有效地还原<sup>[215]</sup>。因此，即使能够设计出一种单独的样品制备方法，要同时测定这7种不同元素的可能性是很小的。因为溶液酸度、温度和混合动力学性质等操作条件的微小变化能引起还原效率有较大的变化，所以人们除了不希望灵敏度降低外，也非常不希望出现分析物还原不完全的情况。假如还原效率接近于100%，那么对这些参数偶然发生微小变化所造成的影响予以忽略。

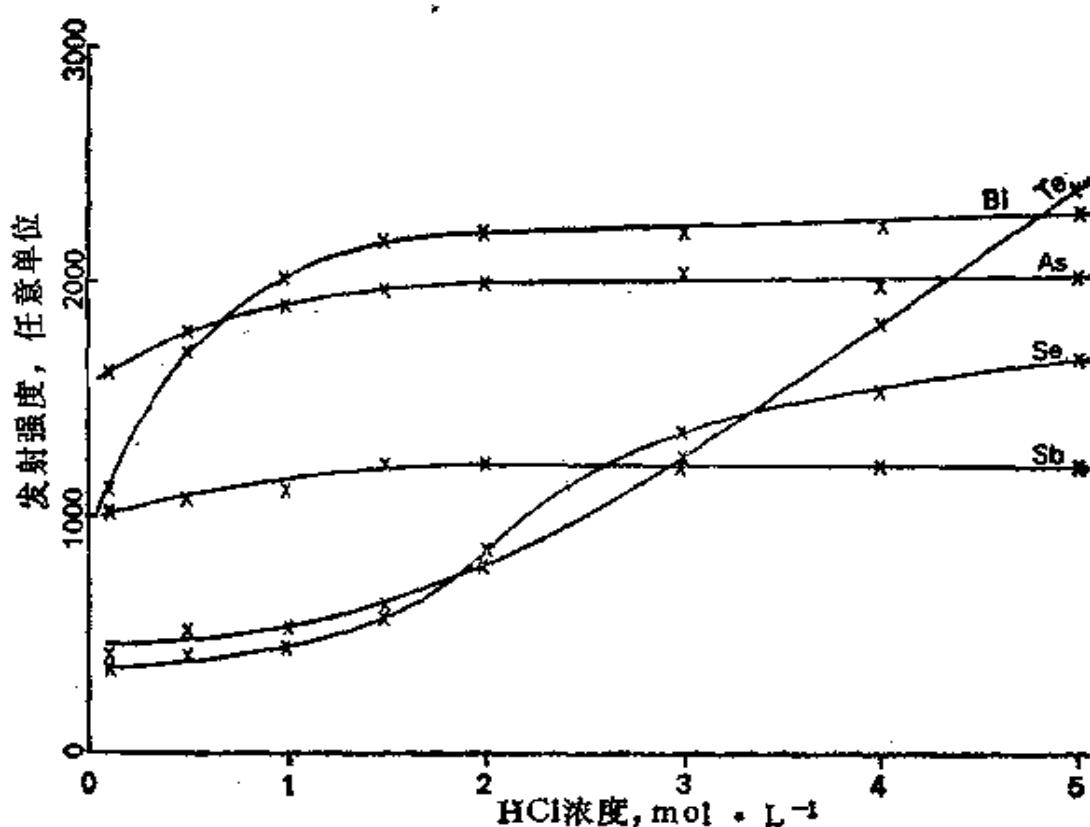


图 6-6 氢化物发生-ICP系统中盐酸浓度对仪器响应的影响

在 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 中能够同时测定As(II)、Sb(II)、Bi(II)、Se(IV)和Te(IV)，图6-9即为得到的校准曲线。而高价氧化态—As(V)、Sb(V)和Se(VI)的氢化物发生效率则比较低。

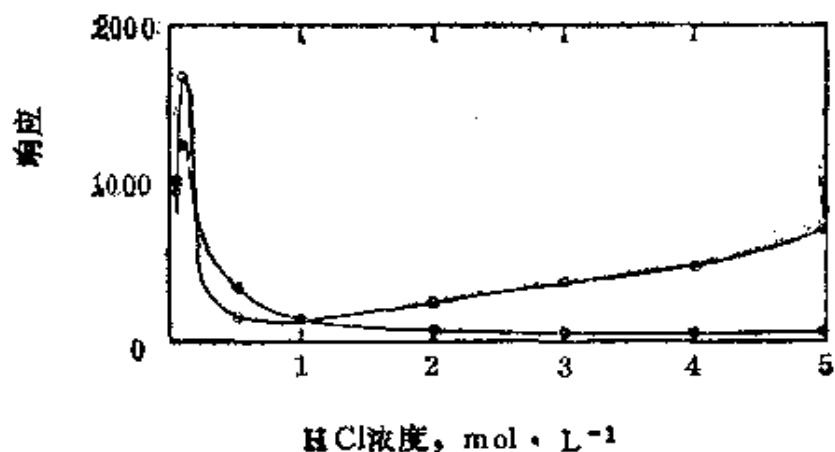


图 6-7 氢化物发生—ICP系统中盐酸浓度对锡(●)和锗(○)还原的影响

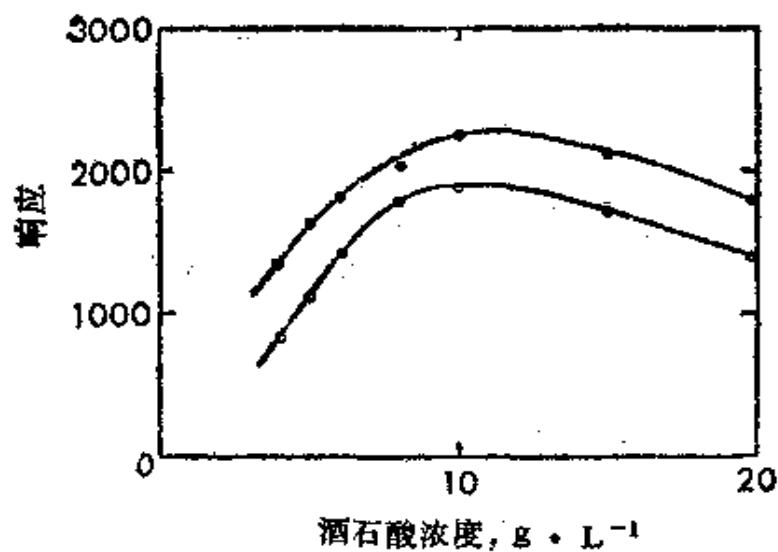


图 6-8 酒石酸浓度对锡(●)和锗(○)还原灵敏度的影响

因此在实际分析中，在氢化物发生以前必须采用还原步骤以保证这些元素处于较低的氧化态。这一点对于Sb(V)和Se(VI)特别重要，可能由于动力学因素使它们在上述指定条件下几乎完全不能还原。用碘化钾水溶液很容易将As(V)和Sb(V)还原成三价，但是Se(VI)的还原不可靠，因为正常的弱还原剂（包括碘化钾）

使它生成Se(0)，而Se(0)不会与四氢硼酸根离子反应。将Se(VI)还原成Se(IV)的经典方法是在100℃条件下与盐酸作用1h。然而，酸性溶液中的溴离子能在更方便的条件下（即在60℃下作用20min）起同样的还原作用，而且也能将As(V)和Sb(V)还原到三价。

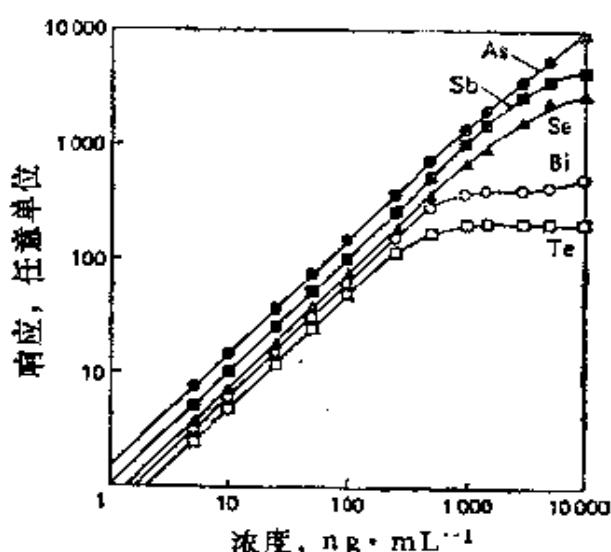


图 6-9 氯化物发生-ICP光谱法校准曲线

氯化物发生-ICP系统分析信号的短期噪声稍大于气动雾化器的噪声，它可以从图6-4看出，但是其灵敏度漂移的趋势更强。这可能是由注入气流量变化所引起，也可能是实验室温度的微小变化对氢化物发生动力学性质的影响所致。表6-3列出了各种元素易于达到的检测限以及吉尔特<sup>[88]</sup>氢化物还原体系的检测限。这些检测限与AAS-氢化物发生系统（不连续加样法）的检测限不相上下，但是其校准曲线的范围则明显大于AAS系统。

#### 6.2.4 干扰及其消除

在地球化学和环境研究的大多数分析样品中形成挥发性氢化物的元素都是微量或痕量组分，在这种情况下，这些元素之间的相互影响可以忽略不计<sup>[214]</sup>。假如样品的主要成分可以还原成挥发性氢化物，则可能就会出现一些问题，这已有报道。但是在

表 6-3 不同氯化物发生器获得的近似检测限,  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 

元素	谱 线 nm	汤普森系统 (各种介质)	ARL系统 (0.5%硝酸)
Ge	303.91	0.03	—
Sn	189.98	0.03	0.08
Pb	220.35	—	4
As	193.76	0.1	0.2
Sb	206.83	0.2	0.2
Bi	223.06	0.2	0.6
Se	196.09	0.2	0.8
Te	214.3	0.2	—
Hg	184.95	—	0.05

任何研究工作中都不应该忽视这种干扰的可能性。例如在诸如毒砂和碲金矿等特殊矿物的分析中。然而，似乎在任何条件下都不可能发生由于等离子体中的再化合所造成的干扰。

Sn(II)、Sn(IV)和Ge(IV)在酒石酸溶液( $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )中能够很好地被还原成氢化物， $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 酒石酸溶液为反应提供了合适的pH，且使待测物在溶液中保持稳定。酒石酸还掩蔽了某些过渡金属元素，避免了锡和锗的氢化物生成效率降低的干扰作用。

因为氢化物的生成保证了氢化物生成元素与该溶液中其他成分的完全分离，碱金属和碱土金属元素的离子以及常见无机酸阴离子对还原效率的影响可以忽略不计， $\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{La}^{3+}$ 一类的过渡金属离子(具有阿兰德等<sup>[4]</sup>定义的“a”级特性)的影响也同样可以忽略不计(表6-4)。形成偏酸性氯化物( $\text{BiH}_3$ 、 $\text{SeH}_2$ 和 $\text{TeH}_2$ )的元素易于受到 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 一类离子(具有强“b”级特性)的干扰，略受 $\text{Fe}^{3+}$ 的影响，估计生成了不溶性硒化物、碲化物等。锡和锗生成的氢化物溶液的酸性要比其他元素低，它们似乎比其他形成挥发性氯化物的元素更易受到干扰，甚至会受到铝这类元素的干扰。

尽管这些干扰作用的影响是严重的，但是人们已经设计了各

表 6-4 各种干扰物对 $1.0\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的砷、锑、铋、硒和碲的回收率影响

干 扰 物	浓 度 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	分析信号的变化, %				
		As	Sb	Bi	Se	Te
Na(I)	10000	0	0	-2	+2	+2
K(I)	10000	0	0	0	+1	+1
Mg(II)	10000	0	+1	+1	0	+1
Ca(II)	10000	+2	-2	0	+2	+1
Fe(III)	10000	-2	-5	-8	-26	-10
	1000	0	0	0	-8	-3
Fe(II)	10000	0	+6	+10	-81	0
Mn(II)	10000	+1	+2	0	0	-10
Al(III)	10000	+1	+7	0	0	-6
Ti(IV)	1000	+1	-1	-1	-3	-5
V(V)	1000	0	-15	0	-11	-50
	100	0	0	0	-1	-1
Cr(VI)	1000	-50	-34	-2	-5	-60
	100	-5	-2	0	0	-8
Cr(III)	1000	-3	-3	-1	0	-4
Mo(VI)	1000	0	0	0	-15	-10
Co(II)	1000	+1	+1	-4	-4	-39
	100	0	0	0	0	0
Ni(II)	1000	-2	-11	-6	-12	-72
	100	0	0	-1	0	0
Cu(II)	1000	0	-4	-92	-99	-99
	100	0	0	-77	-77	-99
Zn(II)	1000	-6	-7	-3	-7	-61
	100	0	0	0	0	-3
Cd(II)	1000	+2	-7	-4	-12	-99
	100	+1	+2	0	-2	-3
Hg(II)	1000	0	+15	-83	0	-70
	100	0	+10	-20	0	-15
Pb(II)	1000	-2	-16	-5	-53	-99
	100	0	0	0	-2	-12

注：表中数据为对分析元素信号抑制的百分比。

种分析程序以完全避免此问题。测定砷和锑时，干扰是微不足道，但是在测定铋、硒和碲时，这些元素必须与具有干扰作用的

过渡金属元素进行分离。利用被测元素与氢氧化镧共沉淀可做到这一点，这种方法是比达德和克尔比塞<sup>[16]</sup>为测定高纯铜中这些元素所设计的。样品分解以后先加入含镧溶液，然后再加入氨水，随后就生成氢氧化镧沉淀，它将砷、锑、铋、硒和碲带了下来，而Cu<sup>2+</sup>则主要以Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>保留在溶液中。此分离步骤已经用于地质样品，而且发现这种方法不仅能够使被测元素有效地与铜分离，而且也能与镍、钴、锌等其他干扰物质分离。然而，铁被氢氧化镧带了下来，从而不能用这种方法将其分离。因此含铁高的样品可能会对硒和碲产生一定程度的干扰，此问题还有待解决。

应该注意，文献中有关这些干扰作用是否存在和严重程度大小的看法有很大分歧。这些不同的看法无疑是由于各种装置设计不同而产生的硼氢化钠和酸性试液的混合动力学性质的差异以及反应后相分离速度的不同所引起的。在硒的测定中，假如含有大量的铁，延长气相和废液的接触时间则会导致这种干扰作用的恶化（汤普森，未发表）。因此对于这一对元素来说，相分离速度快的系统产生的干扰问题较少。毫无疑问，在酸度较大的溶液中因为不容易形成不溶化合物（如硒化物和碲化物），所以有的干扰作用也比较小。锗和锡在较高pH能有效地生成氢化物，像酒石酸盐这样的掩蔽剂就能有效地抑制这种干扰。高氧化态的砷、锑和硒的还原率也是主要的分歧所在，这些分歧毫无疑问是由同样的一些原因，即酸度、混合和相分离的动力学所引起的。

### 6.2.5 不同化学形态砷的测定方法

若干从事AAS-氢化物方法研究的工作者指出，虽然As(II)能在近中性溶液中被四氢硼酸钠有效地还原成氯化物，但As(V)仅仅在低pH值的溶液中才能有效地被还原。甲基胂酸和类似的含砷有机化合物能被还原成挥发性砷化三氢，在分级蒸馏<sup>[110]</sup>或色谱分离<sup>[10]</sup>以后可分别测定这些化合物。因此已有人利用选择性氢化物生成法研究了河水和海水中不同形态的砷。

帕勒万普尔和汤普森<sup>[173]</sup>阐明了选择性还原与ICP结合测定

不同形态砷的可能性。他们研究了三种形式的砷，发现无机As(Ⅲ)在 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸溶液中单独被还原成氢化物。在 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl溶液中As(Ⅲ)和甲基胂酸( $\text{CH}_3\text{AsO(OH)}_2$ )都生成挥发性砷化氢，而As(V)基本上没有什么作用。在含有 $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 碘化钾的 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl溶液中可选择性还原无机砷化合物，而有机砷化合物几乎没有影响。虽然这种选择性不十分圆满，但是可以进行小的校正使之准确地测定这三种砷。这种方法已试用于英格兰康沃尔群卡农河(Carmon River)的河水，此河受到铜-锡矿山的严重污染，河水中总砷含量很高( $50\sim 100\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )。并且发现各种形式砷分配的近似比例与其他研究者所得的结果类似：砷(Ⅲ)，8%；砷(V)，87%；有机砷，5%。

选择性还原法在砷的化学形态研究中看来颇有潜力，而且也许能将这种方法扩展到研究硒的化学形态，但至今还很少有人进行这种实验的报道。

### 6.3 氢化物注入法的应用

#### 6.3.1 一般介绍

据报道，氢化物注入ICP的方法已用于岩石、土壤、沉积物、植物、水和粮食的分析，但是尚未能实现开始诱人的设想——同时测定所有形成挥发性氢化物的元素。部分原因是由于为了将这些元素还原成氢化物需要不同的反应介质，利用古尔特装置已经在某种程度上解决了这个问题。然而主要问题在于用一次样品分解使所有的元素以活性形式进入溶液是不可能实现的。帕勒万普尔<sup>[169]</sup>已经广泛地研究了用于这一目的的样品分解方法，但是没有找到一个解决此问题的通用方法。

锡和锗能够同时还原成为氢化物，但是它们常常不能从地质样品中一起进入溶液。锗主要以痕量出现，在许多种硅酸盐中取代硅，因而需要采用完全破坏硅酸盐晶格的方法，如用氢氟酸与其他酸的混合物。另一方面，锡基本上以锡石矿物( $\text{SnO}_2$ )存在，氢氟酸实际上对它不起作用。碘化铵挥发法可能是分解锡石

的最好方法（由于它能将锡从大量可能产生干扰的元素中分离出来），它不分解硅酸盐。用偏硼酸锂等熔剂熔融后溶解熔块，能够使锡和锗同时进入溶液，但是还不了解从这样的溶液中是否能够成功地生成其他氢化物。

此外，人们还必须设计能够将第V族和第VI族元素以活性形式进入溶液的方法。由于锗和锡容易被样品中其他成分，如Fe(II)以及土壤、沉积物和植物样品中的有机物还原成单体，因此，如果要将锗和锡保留在溶液中，一般需要使过程自始至终保持氧化条件。在适当的条件下用强氧化性的硝酸和高氯酸分解样品，为这两族元素的测定提供了有效方法。不过这种分解方法对第V族元素的提取效果不能令人满意。利用这些方法能够基本上（虽然不是全部地）提取出大多数地质和植物样品中的砷。但是锑一般被氧化成Sb(V)的水解产物，它不能再被四氢硼酸钠还原成三氯化锑(SbH<sub>3</sub>)。其他氧化分解方法，如用过氧化钠熔融是溶解砷和铋的好方法，也遇到了同样的问题。

看来仅在高浓度氯离子存在的弱还原条件下才适合于锑的溶解，估计Sb(II)在溶液中可能形成了稳定的氯根络合物。因为砷、锑、铋常常与易溶于浓盐酸的铁(II)的氧化物共生，所以这种条件也非常适于测定次生矿物中的这三个元素。但是硒在这种条件下常被还原成元素硒而不能回收测定。

一般说来，同时测定几个形成挥发性氢化物元素的可能性似乎很小，鉴于近年来ICP单色仪系统销售额的剧增，这也许并不是什么大的缺点。

### 6.3.2 土壤和沉积物中痕量砷、锑和铋的测定

在这种方法中，样品和浓盐酸一起放在带盖试管里，置于电热板上于150℃溶解（详见方法介绍）。此溶解方法对于沉积岩和风化带中的大多数矿物非常有效，对某些低含量的硫化物（如闪锌矿、方铅矿、黄铜矿）也非常有效，但是几乎不溶解黄铁矿。样品溶解后，在溶液中加入碘化钾以保证砷和锑处于+3价氧化态，同时防止铜对氢化铋生成的干扰作用。只要试管密封好，那

么这种方法的每一个元素的分析精度 ( $RSD = (0.1/c + 0.04)$ ,  $c$  的单位为  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 都是符合要求的。处于线性校准范围以外的样品溶液 (大于  $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的砷和锑, 大于  $0.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的铋) 应该加以稀释和重新测定。由于高含量的待测元素 (特别是铋) 会玷污系统, 所以对那些含量可能远远超出线性范围的样品应当小心处理 (即要先稀释)。由于含有大量有机物的样品在相分离器内可能产生起泡现象, 所以应该用下面介绍的另一种方法来处理它们。各种参考样品 (CCMP土壤和GXR系列) 的分析结果均很好, 但当样品含有有机物质时, 锗的分析数据有点偏低<sup>[173]</sup>。

## 方 法

### 安全措施

这种方法使用了加压玻璃器皿, 在缺少防止试管爆炸的确切安全措施的情况下绝对不能采用本法。当试管加热时, 分析人员必须始终保证不受飞出的玻璃碎片和酸雾的危害。必须尽一切努力来防止电热板过热而导致试管的爆炸。另外, 在PTFE密封罐中要十分安全地进行这种分解。

### 设备

(1) ICP和氢化物发生器 (如上所述)。

(2) 带螺旋盖试管。试管 ( $160 \times 16\text{mm}$ ) 为硼硅玻璃制成; 其盖子是特制的, 用硅胶 (厚  $3.2\text{mm}$ ) 作衬里, 上面盖一层氟化乙丙烯 (FEP) 薄膜 (厚  $0.36\text{mm}$ , A型) (图6-10)。也可使用其他带螺旋盖的结实试管, 但是必须仔细检验这些新型试管承受压力的能力。

(3) 电热板块上面钻有  $65\text{mm}$  深的孔以便装入试管。用民用真空吸尘器产生的气流来冷却试管凸出的顶端和塑料螺帽。

(4) 加液器 (2个)。

### 试剂

(1) 浓盐酸 (约  $10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

(2) 稀盐酸 (1+1)。

(3) 碘化钾溶液  $2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(4) 四氢硼酸钠溶液  $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 以  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$  溶液配制, 现用现配。

(5) 标准溶液 (含 As(Ⅲ), Sb(Ⅲ) 和 Bi(Ⅲ) 各  $100\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 以盐

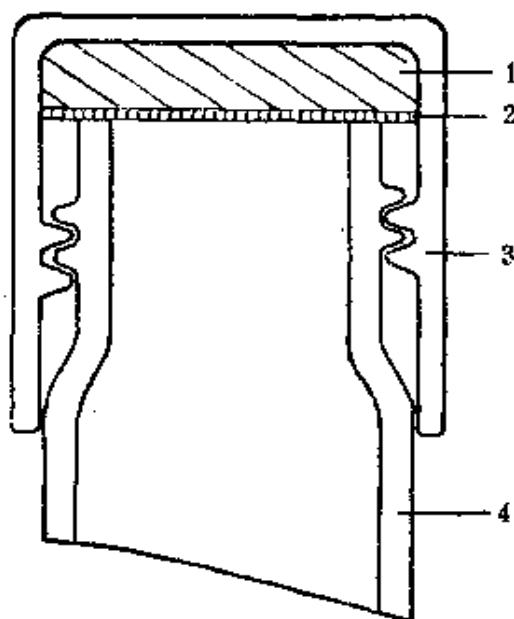


图 6-10 加压浸取法中的试管  
的螺旋盖

1—硅橡胶；2—FEP薄膜；3—塑料螺旋盖；  
4—玻璃管顶部

酸(1+1)配制)。

#### 操作步骤

- (1) 称量0.250g干燥的粉末样品于试管中。
- (2) 加入5.00mL浓盐酸。如果样品中有碳酸盐时加酸要小心，将试管放在一边直到停止冒气。
- (3) 盖紧试管盖，将试管放入加热器，于150°C加热2h。
- (4) 小心取出试管，放入冷水浴中快速冷却，打开试管盖。
- (5) 加入5.00mL碘化钾溶液，盖上试管盖，振荡混匀。
- (6) 将试管静置4h，让固体物质沉淀，然后取上层清液按前述条件直接测定。

#### 6.3.3 植物样品中痕量砷、锑和铋的测定

本方法是通过在硝酸镁存在下灼烧样品来破坏有机物质，这既有助于氧化又提供了大量的氧化镁灰分，从而能保留待测元

素，防止它们由于挥发或其他机理而损失。这种灰分易溶于盐酸，由于镁对还原没有影响，所以溶液能直接用于氢化物发生。用这种方法处理泥炭质土壤，甚至基本上为无机质的土壤，都能得到良好的结果，不过在后一种情况下分析元素的回收率可能会稍低一些。这种方法易于使用，并且不具有前面所介绍的加压浸取方法的潜在危险性。但在灰化过程中损失了硒，碲基本上得以保留，因而有时能有效地对其加以测定。植物样品中过渡金属元素的含量一般很低，对分析元素没有什么干扰（长在矿化土壤中的植物的情况未必是这样）。

分析标准参考样品时，碲和锑的准确度很好，但是铋的测定值差得太大。然而这三种元素的标准加入土壤样品的回收率都很好。当三种元素的含量 $c$ 均为 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 量时，粉碎牧草样品的分析精密度大约为 $\text{RSD} = (0.005/c + 0.04)$ 。

假如炉温合适，就可使样品完全灰化并且得到纯白色的残留物。然而，由于某些炉子温度分布明显不均匀，尤其在炉门附近温度较低而不能完全灰化样品，所以需要注意样品在炉中的位置。干燥的植物样品有时难以用硝酸镁溶液浸湿，用表面活性剂的稀溶液有助于润湿样品<sup>[174]</sup>。

## 方 法

### 安全措施

此法无特殊要求。

### 设备

- (1) ICP和氢化物发生器（如前述）。
- (2) 烧杯(100mL, 离型, 硼硅玻璃制品)。
- (3) 试管(15mL, 聚苯乙烯或其他材料制)。
- (4) 马弗炉。

### 试剂

- (1) 硝酸镁(饱和溶液)。
- (2) 浓盐酸(约 $10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )。
- (3) 碘化钾溶液 $2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(4) 四氢硼酸钠溶液( $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )：以 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液配制，现用现配。

(5) 标准溶液(含有As(Ⅲ)和Sb(Ⅲ) $0.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、Bi(Ⅲ) $0.2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，以盐酸(1+1)配制)。

(6) 空白溶液(盐酸(1+1))。

#### 操作步骤

(1) 将样品在 $50^{\circ}\text{C}$ 干燥48h，然后粉碎通过 $0.5\text{mm}$ 筛。

(2) 称 $1.00\text{g}$ 样品于烧杯中。

(3) 加入 $2.0\text{mL}$ 硝酸镁溶液，用玻璃棒搅匀。

(4) 将一批烧杯放入凉的马弗炉中，逐渐升温： $100^{\circ}\text{C}$ ，4h； $200^{\circ}\text{C}$ ， $0.5\text{h}$ ； $450^{\circ}\text{C}$ ， $5\sim 15\text{h}$ 。

(5) 将烧杯从马弗炉中取出，冷却，缓缓加入 $5.00\text{mL}$ 碘化钾溶液，然后加入 $5\text{mL}$ 浓盐酸，搅拌。

(6) 灰分溶解后将溶液移入试管。

(7) 当所有固体残渣均沉淀后，按前述条件直接用该溶液进行测定。

(8) 用无灰纤维素絮片或碎滤纸作试剂操作空白试验。

#### 6.3.4 土壤和沉积物中痕量硒的测定

硒可用硝酸和高氯酸溶解出来。一般需要采用强氧化分解方法将硒从其有机化合物中释放出来，以防止溶液中的硒还原成Se(0)。由于加热的临界温度为 $170^{\circ}\text{C}$ ，且绝不能过热(否则就会损失硒)，所以要用铝板块加热器加热。最终分解阶段的判断也十分重要，必须凭对样品外表观察的经验来掌握这一点。除含量特别高以外，大多数土壤成分都不会产生干扰作用，但也有例外，即甚至是极少的铜也能抑制硒化氢的生成，因此在测定前要用氢氧化镧共沉淀来分离硒。用溴化钾将氧化分解而生成的Se(Ⅵ)还原成Se(Ⅳ)以备测定。

本法的结果与2,3-二氨基萘(DAN)荧光法的结果相一致，但这种分解方法适于大批样品的处理，并且一般比DAN法简便、更快速<sup>[217]</sup>。分析的精密度大约为： $\text{RSD} = (0.01/c + 0.05)$  (其中c的单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )。

## 方 法

### 安全措施

必须遵守高氯酸使用的安全规则。绝对不能用这种方法分解含有石油或沥青的样品，也不能用于矿石样品。

### 设备

- (1) ICP和氯化物发生器(如前述)。
- (2) 电热板块(深孔型, 可恒温控制)。
- (3) 水浴锅。
- (4) 离心机。
- (5) 试管(硼硅玻璃制品,  $19 \times 150\text{mm}$ )。
- (6) 离心管(硼硅玻璃制品,  $16 \times 120\text{mm}$ , 在 $10\text{mL}$ 处有刻度)。

### 试剂

- (1) 浓硝酸( $\rho$ 为 $1.42\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 70%(*m/m*))。
- (2) 高氯酸(72% (*m/m*))。
- (3) 氨水( $\rho$ 为 $0.88\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )。
- (4) 盐酸( $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 也用作校准的空白溶液)。
- (5) 溴化钾溶液(将400g溴化钾溶于1L水中)。
- (6) 硝酸镧溶液 $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
- (7) 四氢硼酸钠溶液 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 以 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液配制, 现用现配)。
- (8) 标准溶液(含Se (IV)  $0.1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 以 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 配制)。

### 操作步骤

- (1) 称量 $0.500\text{g}$ 风干的粉末样品于试管中。
- (2) 加入 $2\text{mL}$ 硝酸和一些碎玻璃, 在 $50^\circ\text{C}$ 加热过夜。
- (3) 试管冷却后加入 $1\text{mL}$ 高氯酸, 混匀, 放入电热板块, 于 $100^\circ\text{C}$ 加热直至棕色烟雾停止产生。
- (4) 将加热器温度升高到 $170^\circ\text{C}$ , 当样品变白但还没有干时(约1h)将试管取下。
- (5) 将试管冷却, 加入4滴盐酸, 用 $5\text{mL}$ 左右的水将试液移入离心管。
- (6) 以 $4000\text{转}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度将试管离心分离 $30\text{s}$ , 然后将清液小心倾入有刻度的 $10\text{mL}$ 离心管中。
- (7) 在每个试管中加入 $0.5\text{mL}$ 硝酸镧溶液, 摆匀后加入 $2\text{mL}$ 氨水,

再次摇匀。以4000转·min<sup>-1</sup>的速度离心分离30s。

(8) 弃去液体，用1mL氨水和3mL水洗涤沉淀，再次离心试管后弃去液体。

(9) 将沉淀物溶于5mL盐酸，加入1mL溴化钾溶液，在50°C加热50min。

(10) 以盐酸定容(可能有不溶性高氯酸铵存在，但无影响)。

(11) 直接用该液进行测定。

### 6.3.5 水中痕量砷、锑、铋、硒和碲的测定

水样中这5种元素含量低至0.5μg·L<sup>-1</sup>都能够直接测定，但是这种方法存在某些局限性。首先待测元素的存在形式必须能与四氢硼酸钠起反应。已知砷以各种形式存在于河水和海水之中，主要为As(V)，小部分为As(III)、烷基次胂酸和烷基胂。这些有机化合物在正常的反应条件下(5mol·L<sup>-1</sup>HCl和KI)不能完全转化成挥发性砷化氢，因此这里所介绍的方法中可能没有考虑到这一点。虽然除砷以外的元素都很可能进入生物循环，上述元素有可能部分以有机化合物形式存在，但是人们对其他待测元素的存在形式还了解得不多。估计用某些成熟的方法，如紫外线照射或用臭氧处理均可以将所有这些有机化合物氧化，从而转化成无机化合物形式。

此外，在未受污染的水中，这5个元素中只有砷的正常含量高于直接测定的检测限。用预富集方法可以部分地解决这个问题，如从大量的水样中(200mL)用氢氧化镧与这些元素共沉淀。然后将含有这些元素的沉淀溶于10mL盐酸溶液，进行ICP光谱测定，其富集倍数为20，检测限约为0.01μg·L<sup>-1</sup>。这样的灵敏度是相当高的，但是仍然不能满足中等含量的铋和碲的测定。汤普森等人[218]详细地介绍了这种方法。

因为人们缺乏合适的对照方法，所以要对测定如此低含量的分析方法加以证实是十分困难的。然而，将标准加入河水样或海水样，使各元素的最高含量达到1μg·L<sup>-1</sup>或更高，其回收率非常好。氧化态的砷和硒的回收率也同样好，但是这些元素的有机化

合物能否回收还不清楚。假如标准加至最高含量 ( $1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 时, 上述元素的样品重复分析的精密度为:  $\text{RSD} = (0.01/c + 0.03)$  ( $c$  的单位为  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 对砷来说, 测定天然水也能得到同样的精密度。而对砷以外的待测元素来说, 由于天然水中的含量很少能高于其检测限, 所以上述精密度关系式还有待证实。

水样中的砷主要以 +5 价氧化态存在, 硒和锑可能部分或全部以高价氧化态存在。用溴化钾可将所有这些高价形式还原成较低的价态。

共沉淀方法的另外一个优点是能使样品中像  $\text{Cu}^{2+}$  这样的可能干扰物分离。虽然大多数天然水中铜的含量很低, 但受污染的样品中仍可能相当高而引起对硒、碲和铋测定的干扰, 因为即使极低浓度的铜 (如  $1.0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 也会影响这些元素的测定。不过氢氧化镧法的分离是完全的。

在过滤后的水样中加入 0.5% 的浓盐酸 (按体积计) 可以稳定水样而防止分析元素的损失。用这种方法在  $20^\circ\text{C}$  左右存储河水样品, 其中的天然砷可有效地保存 5d, 16d 以后略有损失 (损失 5~20%)。其他元素加标至最高含量的样品溶液可以稳定 5d, 16d 以后也有损失, 尤其是硒和碲。

## 方 法

### 安全措施

本方法无特殊的安全措施。

### 设备

- (1) ICP 和 氢化物发生器 (如前所述)。
- (2) 离心瓶 (容量为  $200\text{mL}$ , 聚乙烯制品 (最好是圆锥型))。
- (3) 试管 (硼硅玻璃制品,  $16 \times 120\text{mm}$ , 并配有盖子)。
- (4) 水浴锅 (或恒温加热器)。

### 试剂

- (1) 硝酸镧溶液 ( $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )。
- (2) 氨水 (1+1)。
- (3) 溴化钾溶液 ( $50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 以  $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$  配制)。

(4) 标准溶液(分别含有 $0.2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的As(Ⅲ)、Sb(Ⅲ)、Bi(Ⅲ)、Se(Ⅳ)、Te(Ⅳ)，HCl浓度为 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

(5) 校准空白( $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl)。

(6) 四氯硼酸钠溶液( $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )，以 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液配制，现用现配)。

### 操作步骤

(1) 量出 $200\text{mL}$ 已过滤的稳定溶液于离心瓶中。

(2) 先后加入 $0.50\text{mL}$ 硝酸镧溶液和 $2.0\text{mL}$ 氨水，每次加入后均充分摇匀。

(3) 将盖上盖的瓶子以 $4000\text{转}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心分离 $60\text{s}$ ，轻轻倾出清液，将其废弃，尽量少留液体。

(4) 一边搅拌，一边加入 $10.0\text{mL}$ 溴化钾溶液，沉淀溶解后将溶液尽量转移入试管(因为无进一步稀释，所以不必定量转移)。

(5) 盖紧试管，在水浴锅中于 $50^\circ\text{C}$ 加热 $50\text{min}$ 。

(6) 如前所述，用氢化物发生和ICP测定方法直接分析冷却后的溶液。

### 6.3.6 岩石、土壤和沉积物中锡的测定

假如将锡石和碘化铵一起加热，锡石中的锡则可以挥发，而结合在硅酸盐晶格中的锡(如黑云母)则不受影响<sup>[3]</sup>。如用偏硼酸锂熔融，这两种形式的锡都能熔出<sup>[102]</sup>。在氢化物发生-ICP测定的文献中，已报道过的方法仅用第一种方法<sup>[170]</sup>，这种挥发方法不仅使锡溶出，而且也使锡与一大批可能干扰氢化物发生的元素实行非常有益的分离。在升华物中常常有少量的铁、铜、锌和钒，但在酒石酸还原介质中能有效地掩蔽它们。存在于样品中的大部分的锑和小部分的砷也能挥发，但这些对锡的测定似乎没有什么影响。

挥发过程是在两节式试管中进行的(试管的下一节为加热反应管，上一节为空气冷凝管)。卸下空气冷凝管，含有锡的升华物就能与样品残渣分开，因而它可不受玷污地浸出。在恒温控制的加热器中加热样品最为有效，这样各个样品的受热温度都一致(图6-11)。加热试管和空气冷凝管由镍形管和套管组成。十分

奇怪的是，升华过程以后它们并不粘在一起，而很容易分开。

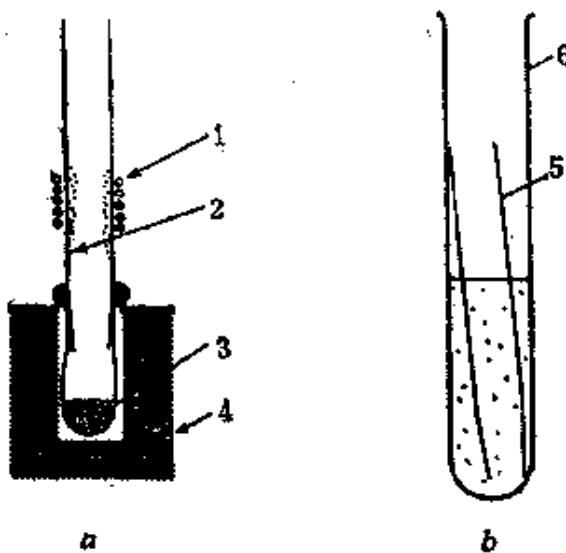


图 6-11 锡的升华装置

a—使用碘化铵挥发锡的装置，b—浸出升华物

1—冷却管，2—升华物，3—样品，4—加热器，5—空气冷凝管，

6—试管

因为氢化物发生-ICP方法测定锡的灵敏度极高，所以这种方法非常适合测定低含量的锡，如 $50\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下。然而，这种方法能适合地球化学勘查中的土壤和岩石样品，但是不适合水系沉积物，因为在水系沉积物中锡石的沉积分异能使锡含量大大增高。这种高灵敏的方法可以有很多用途，有的至今尚未发表，其中包括河水悬浮物中锡的测定和液相包裹体浸提物的分析。当然，含量大于 $50\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的样品可以通过稀释来测定，但是用雾化ICP方法也能直接测定，而且速度更快，更简便。喷雾含有碘的溶液（如升华物浸出液）存在一个潜在问题，即碘在磷常用谱线的波长（178.2nm）处有很强的发射，它也能产生长时间的记忆效应。因此用于含有大量碘化物或碘的溶液的雾化系统可能会连续很多小时却给出磷含量很高的假结果。

## 方 法

### 安全措施

这种方法不会遇上什么特别的危险。

## 设备

- (1) 样品分解管，如图6-11所示，由锥形管和套管组成。
- (2) 硼硅玻璃试管(中厚壁)。
- (3) 电热板块加热器，它可在600°C进行恒温控制，并具有用外径0.32cm(1/8英寸)铜管制成的冷却管(图6-11)。
- (4) 水浴锅，或用在50°C浸取的薄层板块加热器。
- (5) ICP-氢化物发生系统，如前所述。

## 试剂

- (1) 碘化铵。(分析纯，磨碎至200μm)。
- (2) 酒石酸溶液( $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )，当天配制，也用作校准空白。
- (3) 四氢硼酸钠溶液( $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )， $\text{NaOH}$ 浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，现用现配)。
- (4) 标准溶液(含 $\text{Sn(II)}$   $1.00\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，其中酒石酸浓度为 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，使用当天从储备液配制)。

## 操作步骤

- (1) 称量粉碎的0.200g样品和0.30g碘化铵放入样品分解管中(下部)混匀。
- (2) 在每根分解管上装上空气冷凝管(上部)。
- (3) 在600°C加热分解管10min，同时在其上部让水流过铜管进行冷却。
- (4) 将整个分解管和空气冷凝管放平冷却。
- (5) 卸下冷却了的冷凝管(水平取下，避免升华物质流出)，将其放入试管中。
- (6) 在每个试管中加入10.0mL酒石酸，在50°C加热20min，浸提升华物。
- (7) 一边摇动，一边用钩状玻璃棒将冷凝管取出，然后倾泻剩下的溶液。
- (8) 如前所述，直接分析此溶液。

# 7

## 固体样品的不连续进样法

### 7.1 不连续进样法简介

ICP 响应的计量通常采用的办法是，当被测物以恒速连续送入仪器时，对产生的信号进行一定时间的积分。对水溶液来说，靠雾化器和氢化物发生器就很容易实现这种连续流动。对固体样品来说，曾有人尝试用吹入法<sup>[58]</sup>和火花扬析法<sup>[190]</sup>等一类方法将试样连续引入等离子体，但这些方法尚未能用于实际的常规分析中。迄今为止，巴宾顿雾化器喷雾悬浮液（见3.4.6）看来是固体连续进样的最佳手段。

与这些连续法相反，这里描述的方法是不连续引入固体的方法。这种方法是以脉冲方式注入试样的，随之就产生一个来自 ICP 的瞬变信号，此信号从底线上升至最高点，然后又下降至底线（图7-1）。它正像 AAS 中的石墨炉原子化一样，根据底线上方的峰高对这样的信号进行定量。但是，人们一般认为峰面积比峰高对总分析信号的测量有更好的再现性，在 ICP 仪器上不难做到这一点，只要对信号自始至终进行积分即可，同时尽可能把背景信号不包括在积分之中。

这里将介绍下列方法：

- (1) 从各种基底（主要是石墨棒）产生的电热蒸发；
- (2) 用石墨棒将样品直接送入等离子体；
- (3) 用激光蒸发固体样品；
- (4) 靠加热产生内压使液相包裹体破裂，然后爆炸释放其中的物质；
- (5) 以线性温度梯度将试样加热至中等温度，使不稳定成

分受热释放而蒸发。

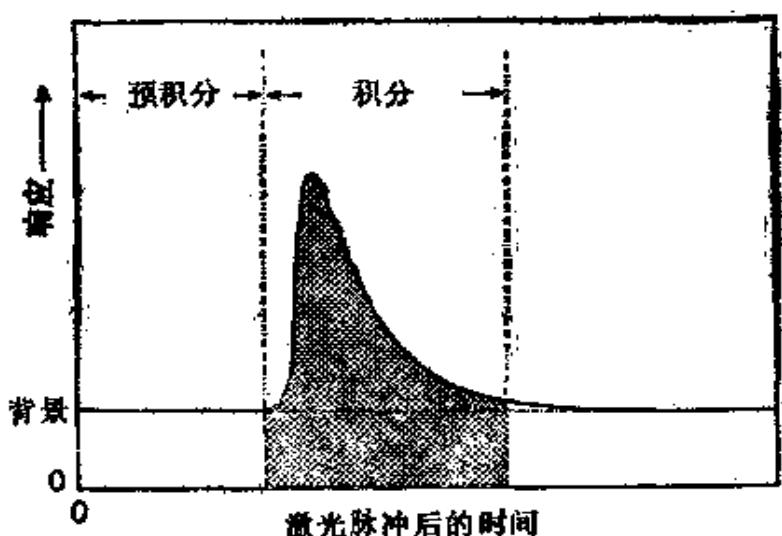


图 7-1 不连续进样后的一个通道的时间分辨响应曲线

方法(3)~(5)已用于地质试样，它们已显示出广阔的前景。应着重强调一下，即不连续进样法在目前仅仅是一种实验手段，在世界上还只有少数几个小组在研究其特殊应用。因此，它们并不具有4~6中所介绍的那些方法的同样地位，那些方法都已广泛用于日常分析，也是经过考验的方法。尽管如此，不连续进样法仍是值得注意的，因为它们已清晰地证明了，ICP-AES能轻而易举地承担新的测定任务，并且可在各种分析过程中用作多元素检测器。任何物料，只要能转化成气体或粒度小于 $5\mu\text{m}$ 的分散相，那么它们都能用氩气流载入ICP后进行分析。

应当指出，不连续进样法用于实际分析时需要采用多色仪系统。校正背景干扰用的非峰位校正法不能用于瞬变信号，因此，唯一可用的校正方法是只有多色仪才具有的峰值校正法。

## 7.2 电热蒸发导入样品

电热蒸发技术用于原子吸收光谱分析已有详细的论述，将它用于等离子体的不连续进样只不过是这种方法的直接引用。AAS电热蒸发法的主要方式是将试液注入位于 AAS 仪器光路中的石

墨管，将水分赶走，并加热到500℃左右使有机物分解，然后靠电阻加热使石墨管突然升至高温（高达2600K），使被测元素的原子释放出来，造成光吸收并记录下来。由于石墨管的两头是开口的，原子云很快从管内消失，所以吸收信号是瞬变的，一般用最大信号来定量。

石墨炉原子化存在许多固有的问题：背景吸收高而且变化大，不少金属元素能生成非挥发性碳化物，其线性范围窄，有各种各样的干扰效应，有时候被测元素能被过早释放等。如果能克服这些问题，该原子化方法就能提供非常低的检测限，并在许多领域内加以应用。

将电热蒸发技术用于 ICP 测定的基本原理在于，通过从时间和空间上将初始试样的蒸发与最后的测定分开来消除上述问题。因此，只需用电加热器加热，使被测物蒸发，在注入气中产生一个蒸气脉冲（单独的或与基体混合物在一起），接着在效率很高的 ICP 中进行原子化和激发。本方法对蒸发器的要求并不严格：（1）无需非常严格地控制温度范围；（2）不必在电热蒸发这一步产生原子化；（3）不必将被蒸发的待测物限制于小体积内；（4）不必在很短的时间内测量信号。一般没有必要从基体选择性地蒸发被测元素，反之亦然。但是，某些被测元素会形成难熔碳化物，这是 ICP 法和 AAS 法都存在的类似的问题。

快速热蒸发技术与 ICP-AES 结合已用于测定固体试样和样品溶液的固体残渣，但迄今尚未用于地质物料的分析。已用作蒸发的基底有石墨棒<sup>[98,124]</sup>；石墨丝<sup>[59]</sup>和钽丝<sup>[164]</sup>。此方法在地质分析中看来是有前途的，因此值得特别加以考虑。早期的研究工作者已阐明了该技术的试样蒸发和输送问题，这些问题也同样可应用于其他不连续进样系统。

柯克布赖特的分析小组使用了与原子吸收研究用的相类似的石墨棒装置<sup>[98,149]</sup>。其装置安装在一个通过载气（氩）的溢流的大玻璃容器（约1L）中（图7-2）。由于加热碳棒将相当大量的能量引入了系统，在气流中产生了“活塞效应”，结果在分析信号

上形成了一个压力峰。将蒸发的物料通过一根长塑料管，即可将此压力峰信号与被测元素通过等离子体产生的信号分开。只要蒸发物在遇到固体表面之前能凝结成微粒气溶胶，那么它的有效输送就不成问题。气溶胶可沿管子传送好几米而无明显的损失。不过，假如蒸发物在气相状态时就遇到了表面，那么它的大部分就会被吸收而损失，为此使用了大的蒸发室。该小组也报道了易挥发成分的选择性损失问题，它肯定与输送问题有关，而与挥发期

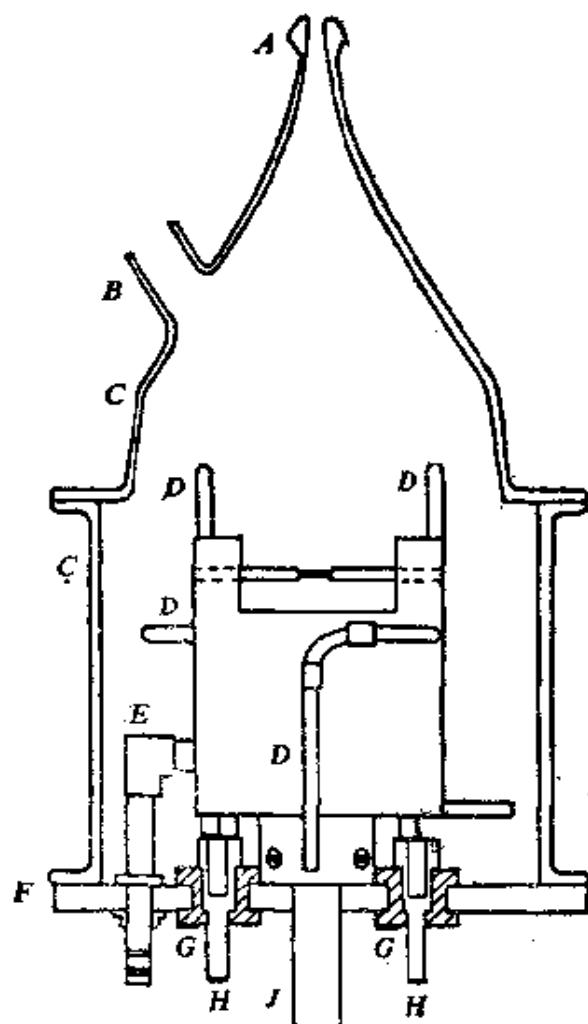


图 7-2 石墨棒蒸发装置

A—连结等离子炬样品人口的球形接口；B—送样口；C—圆柱形玻璃筒；D—水冷接头；E—氩气入口；F—环形黄铜底座；G—塔夫诺尔（Teflon）绝缘块；H—电极接头；J—安装柱

间的化学反应无关。但是只有那些非常特殊的化合物才会遇到这种输送问题，大多数地质物料是不可能产生这些问题的。

将氟利昂23之类的卤化碳掺到氩气中充溢蒸发室，可在很大程度上避免形成难熔碳化物元素的损失<sup>[124]</sup>。

电热蒸发法已用于全血中镍和锰<sup>[46]</sup>、人奶中镍<sup>[47]</sup>以及碲化镉汞中杂质元素<sup>[54]</sup>的测定。

### 7.3 石墨棒直接进样

最近几年内，有几个研究小组试验了用石墨棒将干燥了的液体试样直接插入ICP。塞林和霍利克<sup>[185]</sup>将碳棒沿轴向插入等离子炬管的注入管内，该碳棒同时用来为每次插入试样起燃2.5kW的等离子体。萨默和奥尔斯<sup>[199]</sup>用类似的方法实现了等离子体的连续操作，它具有明显的稳定性好的优点。

柯克布赖德和沃尔登<sup>[126]</sup>用图7-3所示装置进一步改进了该项技术。他们发现，在3mm直径的平头棒顶上放置5μL试液为最佳条件，同时还介绍了可得到最佳信背比的一组最佳操作参数，采用的注入气流量为零。许多金属元素获得了良好的检测限（Cd, 20pg; Co, 20pg; Cu, 20pg; Fe, 40pg; Mn, 6pg; Ni, 65pg; Pb, 35pg），但是生成耐热化合物（特别是碳化物）的元素给出的响应非常差。如同前述的电热蒸发法（7.2），用含氟利昂23的注入气大大地改善了这一问题<sup>[125]</sup>。利用这种系统，铀、锆和钛的检测限改善了两个数量级，降低到1~2ng的范围。业已发现，利用直接插入法得到的校准曲线，在2~3个数量级的分析浓度范围内呈线性。

直接插入法的应用尚未见报道，但是，当把此技术用于蒸发基体复杂的试样时，其困难（不同于至今所用的纯元素溶液）是可预料的，它必然会遇到在直流电弧摄谱法中所遇到的许多选择性蒸发问题（不过在ICP中的激发，基体效应问题比电弧法要小得多）。因此，仅当被测物实际上不含基体元素时，此技术才可能显示出有价值。

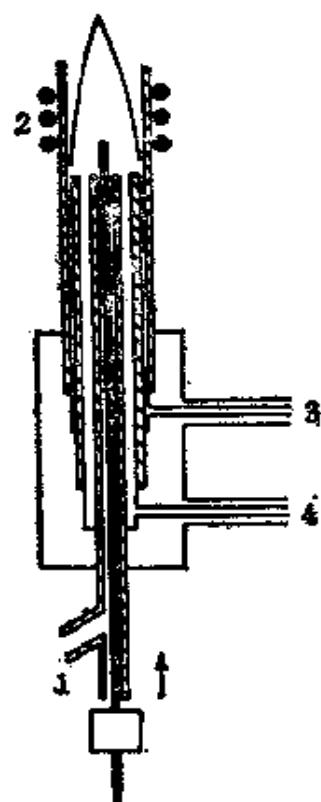


图 7-3 石墨棒直接进样设备

1—石墨棒，2—感应螺管；3—冷却气 ( $14\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  氩)；4—辅助  
气 ( $0.5\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  氩)

## 7.4 激光烧蚀不连续进样法

### 7.4.1 一般介绍

多伦多的巴林格 (Barringer) 地球化学勘探技术小组最先采用激光烧蚀作为一种蒸发物料的手段，然后将蒸发物注入 ICP<sup>[2]</sup>。不过将激光烧蚀与火花发射法相结合用于包括地质试样在内的各种物料的痕量分析已有许多年。ICP 取代火花源仅仅是扩展和简化了的一种已经非常成熟的分析方法<sup>[151]</sup>。激光烧蚀法也已经与微波等离子体光源<sup>[113]</sup>和质谱法联用。

作为一种蒸发样品的方法，激光烧蚀法优于电热法和直接插入法，它不必使用与试样同时加热的大块基底，因此用极小的能量输入（通常小于1J）就能使足够的试样蒸发。与电热法不同，

这么小的能量不会搅乱注入气流，因而在分析信号中不会产生“压力峰”，这样就简化了信号的定量。另一优点是激光法的蒸发室是比较小。此外，用于显微探针分析中的激光脉冲持续时间在 $10^{-9}$ 至 $10^{-6}$ s内，与慢得多的电热法相比，这短促的时间最大程度地限制了样品的选择性蒸发范围。激光在烧蚀点可产生极高的温度，一般的耐热物质都能像挥发性物质一样轻易地被烧蚀掉。不过像玻璃这样的透明材料，由于它可透过激光束而难以烧蚀。

坎恩等[98]观察到，蒸发了的（又随后冷凝了的）试样可以像气溶胶那样经过很长的管道输送而没有损失，这在激光烧蚀研究中已得到了充分证实（汤普森，未发表）。图7-4表示钢样受到激光脉冲的作用后铁的ICP响应。其中6次测量(*a*~*f*)的操作条件（激光能量、仪器灵敏度等）都相同，但烧蚀池和等离子炬管之间的管道长度在0.4~7.6m之间变化。随着管道（内径6mm的聚氯乙烯软管）长度的逐次增加，激光脉冲后信号的到达就随之延迟，信号峰相继降低，轮廓拉长。但是，曲线下的面积总是与输入等离子的铁量成正比，从*a*~*d*保持不变，即使是最长的管道（7.6m）也仅有轻微的减小。

#### 7.4.2 激光示踪装置

激光示踪装置是由多伦多的巴林格研究公司研制的，在污染和探矿研究中它用来分析空气中的悬浮粒子[2]。该项研究使用了世界上第一台商品化仪器的样机ARL ICPQA137，这是ICP-AES在地球化学上的最早应用的实例。在整个装置中，空气中的悬浮粒子是用旋流器富集，然后利用飞机上的自动化设备通过碰撞将其收集在透明的粘结带上。当在3mm直径的部位内收集了足够量的尘粒时，粘结带就向前移动，再继续采集样品。在胶带重新卷起来之前，将用过的粘结带上盖上一层聚四氟乙烯不粘带作夹层，以防止收集到的样品损失掉。

为了用ICP-激光系统进行分析，将卷好的样品带装在激光示踪装置的“重放”器上（如图7-5所示）。当每个样品班绕到特殊设计的匣中的激光烧蚀位置时，就剥去了聚四氟乙烯复盖带，

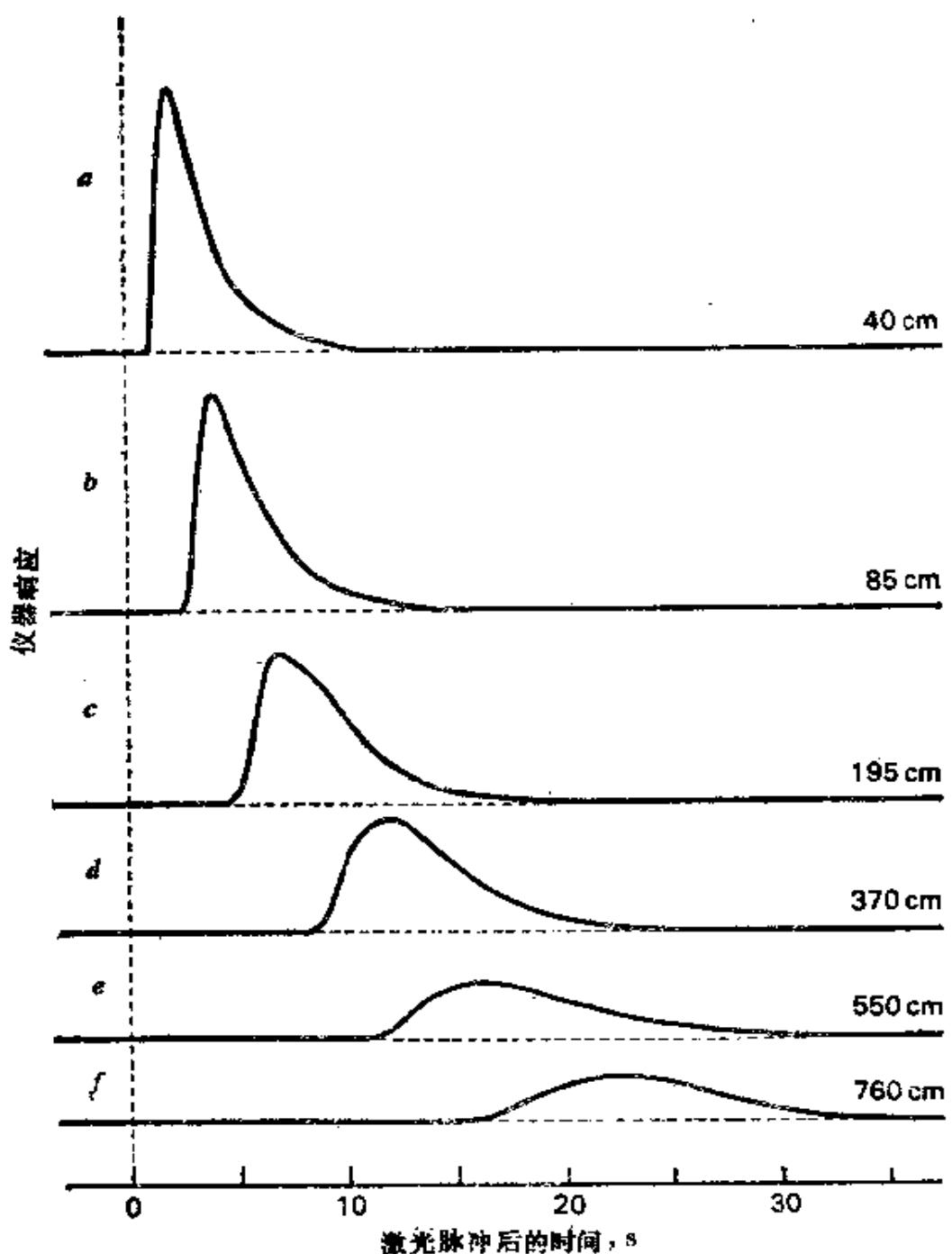


图 7-4 连接管长度对单次激光脉冲后瞬变信号的到达时间和持续时间的影响

经激光脉冲照射后, 将蒸发物吹入等离子体, 其效率为80%左右。从激光脉冲开始积分3s后, 此系统需要大约7s的时间把数据转换成浓度单位, 并将其记录在电子计算机中。与此同时, 此系统已

将样品带转到下一个斑点，激光再次射击。用这种方法每10s可进行一次多元素分析，这的确是已报道的最快的分析仪器之一。该系统也已用于粉末分析，只要将粉末装到粘结带上就行了。

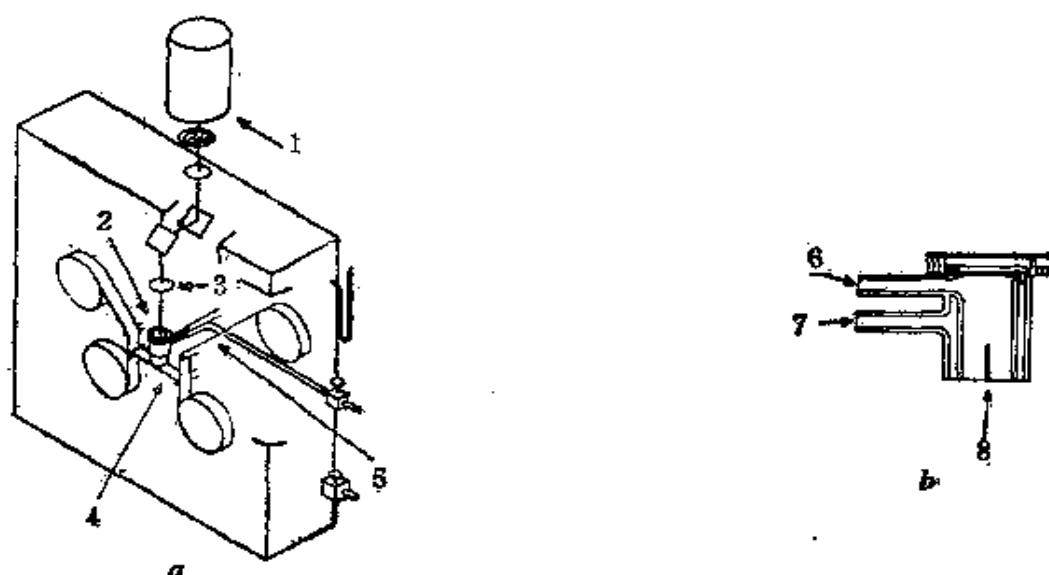


图 7-5 激光示踪装置和烧蚀匣

a—巴林格激光示踪装置；b—烧蚀匣

1—激光；2—烧蚀匣；3—透镜；4—样品带；5—聚四氟乙烯复  
盖带；6—进入ICP的样品氩气流；7—氧气入口；8—挡板

将粉状的标准岩石和标准土壤装载在粘结带上来进行ICP-激光系统的校准，通过蒸发不同量的同一参考样品以及恒定量的不同参考样品，为系统建立了校准曲线。由于在烧蚀和输送过程的不同阶段效率的差异，所以绝对的校准曲线（即仪器响应作为等离子体中被测元素量的函数的曲线图）是不可能得到的。业已发现，对一套参考试样来说，将两个元素的仪器响应之比与含量比之关系作图，可以获得一条相对的校准曲线。这条线的斜率实际上是“灵敏度系数”。这一系数乘以未知样品测得的响应比，即得出未知样品的浓度比。由于所考虑的试样基本上是含硅试样，所以在求比值中选作分母的元素就是硅。在参考试样中，除氧以外的所有主成分的浓度比都是可利用的，因而通过氧化物总量（巴林格所用样品为90%）的归一化可以推导出样品的质量组

成。

虽然激光示踪装置提供的结果可与土壤和岩石的常规分析方法的结果相比拟，但是尚未有人详细报道过这种校准方法的定量效果。伦敦帝国理工学院用较简单的仪器进行了类似的研究，将在7.4.3作详细介绍，该仪器的性能估计可能与激光示踪装置大致相似。

#### 7.4.3 LMA10激光-ICP显微探针

仪器的结构与性能 该仪器由Carl Zeiss Jena LMA10显微光谱分析仪与ARL 34000 ICP系统非常简单地组装在一起，如图7-6所示<sup>[217]</sup>。LMA10由高倍双筒显微镜组成，其中装有一个红宝石激光头，此激光头在600nm波长能发送总能量高达1J的脉冲。在通常情况下，其显微镜用来鉴别使人感兴趣的目标物。将目标物放在目镜的十字准线的焦点上，然后在几秒内就能启动并发射激光。激光光束穿过显微镜的镜片聚焦在十字准线下的样品表面，结果就产生一个直径为0.1~0.3mm的半球形弧坑，烧蚀了几微克试样。在原先的LMA10装置中，让火花放电穿过羽状蒸气，用普通的摄谱法测定原子发射光谱来分析烧蚀材料。在这里介绍的ICP系统中，样品安装在位于显微镜载物台上的烧蚀室中：烧蚀室是一个密封的圆柱形玻璃箱，上方有一个光学石英窗，两边有两个气孔让等离子体注入气流过，进入的气体通过喷嘴以相当大的线速度吹向激光束的焦点，使激光羽状蒸气迅速被冷气体稀释。羽状气体同时凝聚成细微的气溶胶，沿2m长的平滑的聚乙烯软管输送进入等离子炬。可从一个分析通道来记录仪器响应的连续信号（如图7-1所示）。要作定量分析时，可对所有通道的信号进行积分，积分从信号到达的时间开始直至衰减到近乎回到基线。烧蚀室附近装有光导纤维探头，当激光脉冲照射试样时，其散射光就通过光导纤维传递到“光启动”开关，将其打开，即开始ICP光谱分析的积分和数据记录。因此，总系统由两个商品化的仪器通过一个极其简单的接口联结组成。

烧蚀室和等离子炬管之间有一个三通阀，其作用是当打开烧

蚀室更换样品时，隔断等离子体，以防止空气进入而使等离子炬熄灭，同时为等离子炬管提供了可选择的注入气流。当烧蚀室再次密封时，让氩气流通过三通阀，排放几秒钟，以清除空气；然后迅速转动三通阀，将烧蚀室与等离子体再次联接。

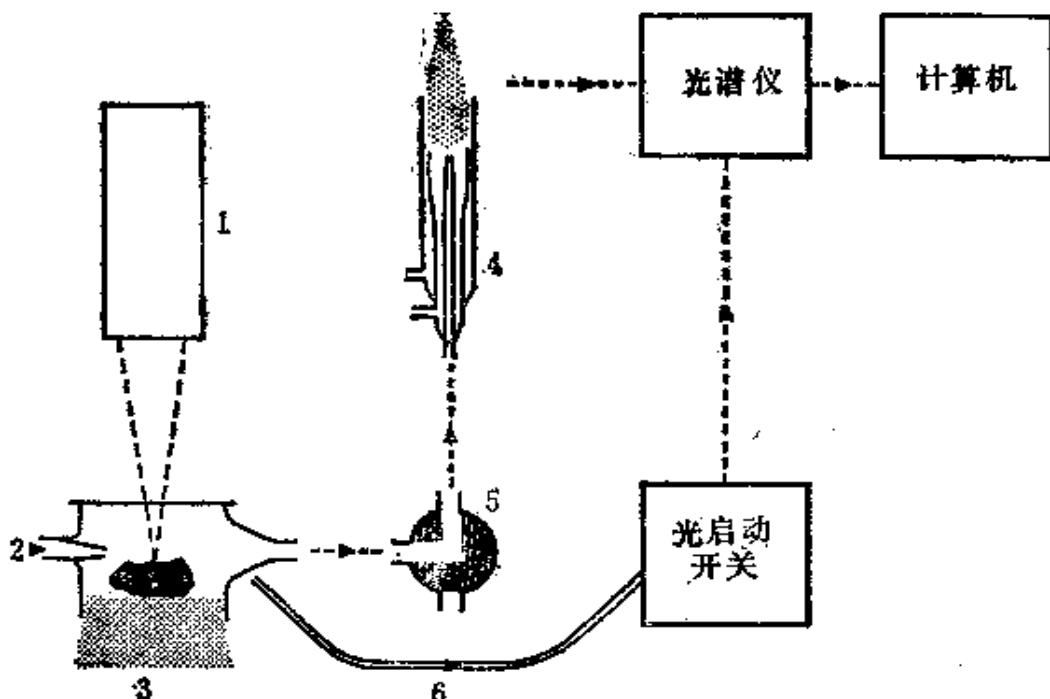


图 7-6 ICP-激光显微探针示意图

1—激光显微探针物镜；2—氩气；3—样品烧蚀室；4—等离子炬管；  
5—三通阀；6—光导纤维

该系统的初步试验是在磨光的钢样上进行的。选择这种参考试样而不选地质试样，是因为整块钢样非常均匀（地质参考试样总是细粉末，且常是多矿物的）。系统的重现性是用重复的激光脉冲检验的，每一次激光脉冲都射在样品表面的新鲜部位。用10次测定的结果来计算样品主成分的精密度，列于表7-1。铁和镍的COV都小于2%，表明整个系统的精密度可能非常好。此COV可能包括下列几方面的变化：（1）激光脉冲能量；（2）烧蚀试样的输送效率；（3）等离子体的稳定性。有些元素（铜、铬）的精密度稍差，而硅的精密度不好（RSD为24%），因为它熔析在

钢的次要相中。被测元素响应的变化与系统的总效率有关，而与样品的非均匀性无关(如对镍)。以生成分铁作内标，将被测元素的响应与铁的响应相比，它能改善重现性。假如被测元素响应的噪声比内标噪声的两倍还要大得多，那么用内标法就不可能很好改善精密度。

表 7-1 用激光-ICP显微探针测定BCS402  
参考钢样的重现性

数理统计	Fe	Ni	Ni/Fe	Cu	Cr	Si
BCS402中的含量, %	96.3	0.73	0.76	0.23	0.55	0.27
平均响应, mV	440.33	25.31	0.057	26.56	74.81	53.85
标准偏差, mV	8.07	0.39	$6.4 \times 10^{-4}$	1.26	7.00	13.26
RSD, %	1.8	1.5	1.1	4.7	9.0	24.6

用一套参考钢样(英国化学标钢01~10)研究了校准。每个标钢得到了重复四次的结果后，同样的数据以两种方式绘制了校准曲线：(1)以仪器响应与元素含量的关系直接作图；(2)以被测元素与铁的响应比和含量比的关系作图。显然，第二种情况中点的离散要小一些(图7-7)，因此可以得出结论：内标法是可取的。另外，浓度为零时，两条校准曲线在响应轴上的截距与等离子体空白的积分(即无激光脉冲，是指无试样的积分)一致。这一般是正确的，并且为校准曲线确定零点找到了一条捷径。铜、铬、锰、钼、钒、磷和硫的校准曲线令人满意，但硅不行。该法的检测限比样品分解稀释后通过雾化所得的检测限要高(表7-2)，因为用烧蚀法进入等离子体的样品总量(约2μg)比喷雾法的(约20μg)要少。但是其绝对检测基本上相近，而硫和磷例外，看来它们用激光系统测定比较好。该法的绝对检测限与报道过的电热蒸发法和碳棒直接插入法的绝对检测限也差不多。因此，看来这些检测限代表了ICP激发系统的基本局限性，而并非是样品引入技术的基本局限性。

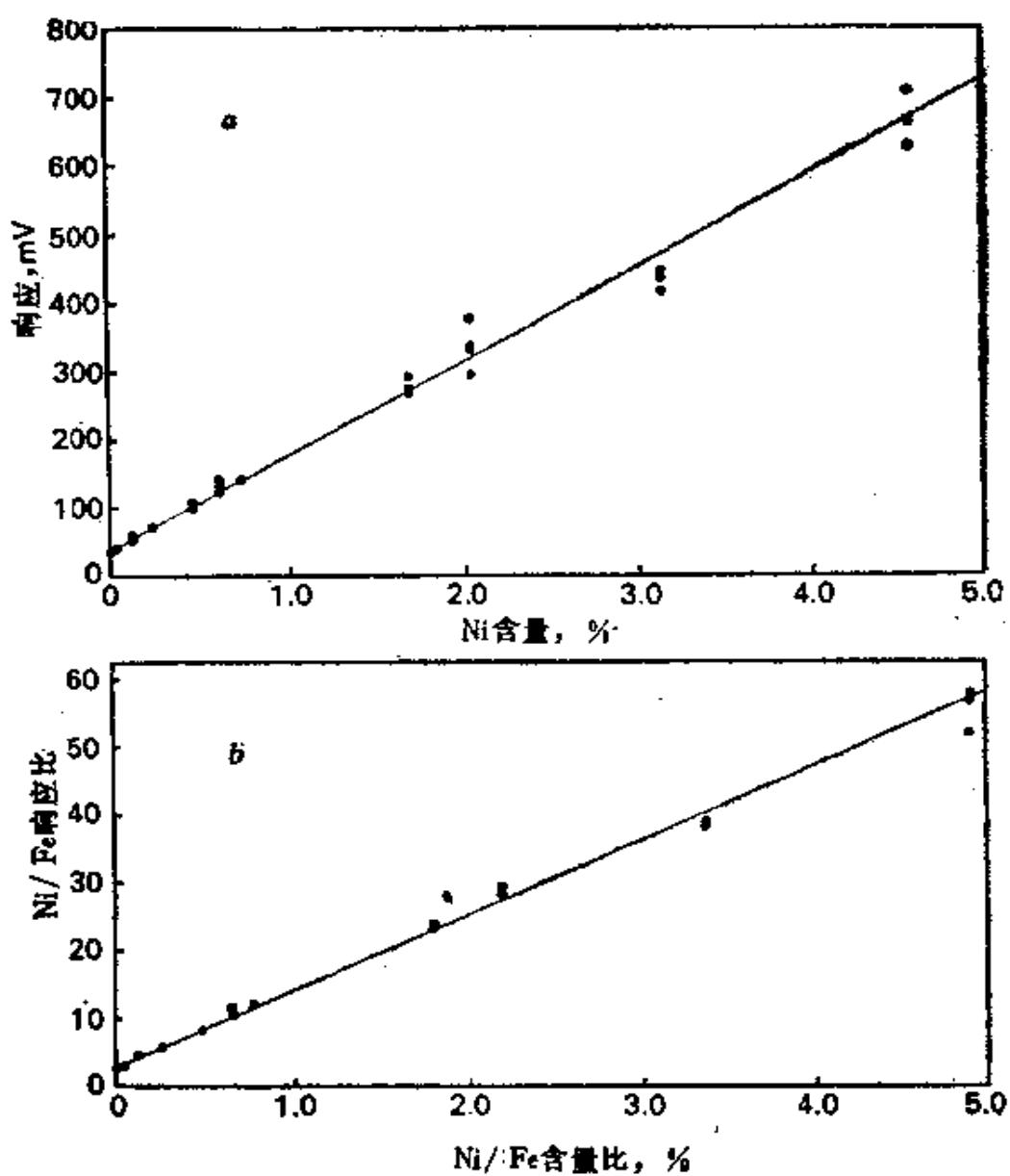


图 7-7 ICP-激光显微探针测定标准钢样的校准曲线  
 a—仪器响应和镍含量的关系; b—Ni/Fe响应比和Ni/Fe 含量比的  
 关系

用激光-ICP显微探针法分析土壤和岩石样品 土壤和岩石在本质上是不均匀的，为了能成功地用激光-ICP 显微探针进行分析，这种样品必须尽可能地弄均匀，使烧蚀部分的试样具有代表性。起初，要求将样品磨得很细，即用一个小型玛瑙球磨机，

从1mm大小的试样开始磨，约1min即能磨好。有人试了几种装样方法，使制成的这种试样在分析中具有代表性：（1）用透明粘结带装成开式或闭式夹层；（2）用偏硼酸锂熔融成玻璃熔珠；（3）借助于粘合剂压成片。在这些方法中，熔珠无疑是均匀的，但是最不成功，因为它是半透明的，激光束会穿透熔珠，同时将其打破，而不是从表面烧蚀试样。将粉末装在粘结带上，已证明并不如预料的那样合适，不像激光示踪装置那样获得成功，这可能是由于所用的粉末、激光能量和波长不同所致。除了少量试样挥发外，绝大部分试样只是被激光脉冲的气流吹出了粘结带，使所得结果变化很大。

表 7-2 激光-ICP显微探针与同一ICP  
仪的雾化法的检测限比较

元 素	相对检测限, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$		绝对检测限, pg	
	激 光	雾化器 <sup>①</sup>	激 光 <sup>②</sup>	雾化器 <sup>③</sup>
Cr	15	2	15	25
S	15	45	15	250
P	10	35	10	150
Mn	80	2	80	5
Mo	60	4.5	60	20
Cu	20	1.5	20	12
V	10	1.5	10	20
Ni	70	1.0	70	70

①假设钢溶液浓度为 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

②假设烧蚀样品量为 $1\mu\text{g}$ 。

③假设提升量为 $0.7\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 雾化率为2%。

最成功的方法是将粉末样品与10%的聚乙烯醇溶液混合，以29.4kN(30t)力压成直径10mm的样片。这些样片在处理过程中没有破碎的危险，而且被激光脉冲额外吹走的试样也很少。在最初的试验中，从跨越镍矿化带的横断面取来了土壤样品，粉碎，压片，然后在激光-ICP显微探针上测定。没有必要对系统进行

校准，只要将输出的元素的原始信号简单地与标准化学分析法所得的结果进行比较就行。图7-8表示镍含量变化的结果与沿横断面位置的函数关系。其结果表明，两组数据非常一致，证明用LMA10-ICP系统作定量分析是可能的。

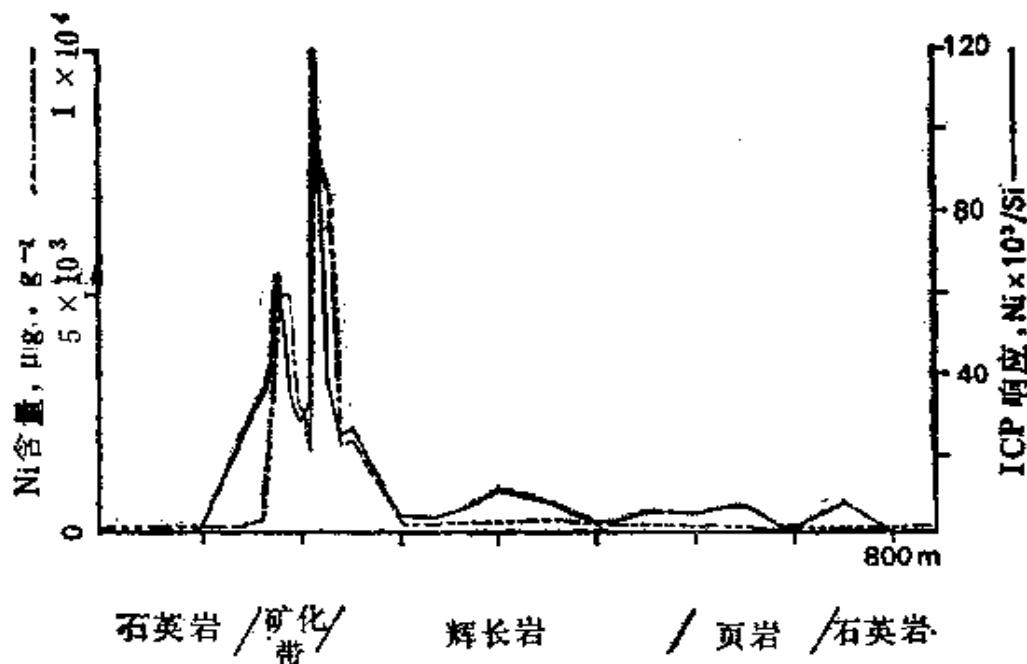


图 7-8 赞比亚镁铁矿体上土壤横断面的镍含量

利用硅酸盐参考样品制得的和合成硅酸盐标准制得的样片对校准的系统作了进一步的尝试。按前面叙述的方法(7.4.2)对校准试样计算了相对于硅的灵敏度，然后用来计算“未知”样品（实际上是另外一些组成非常确定的参考试样）中各元素的质量比。将主成分的氧化物归一化至100%，可以计算未知样品的质量的组成，然后与已知成分相比较（惠特利（Wheatley），未发表）。像硅和钠这样的常量元素的典型结果如图7-9所示。显然，其结果没有达到正常主元素分析所达到的标准，却显示了对微量样品进行近似快速分析是有前途的。如表7-3所示，对硅酸盐样品中的微量元素来说，其结果是不适用的，因为获得的检测限太高。由于压片试样不均匀，其检测限比从钢样获得的检测限（表7-2）要大1个数量级左右。

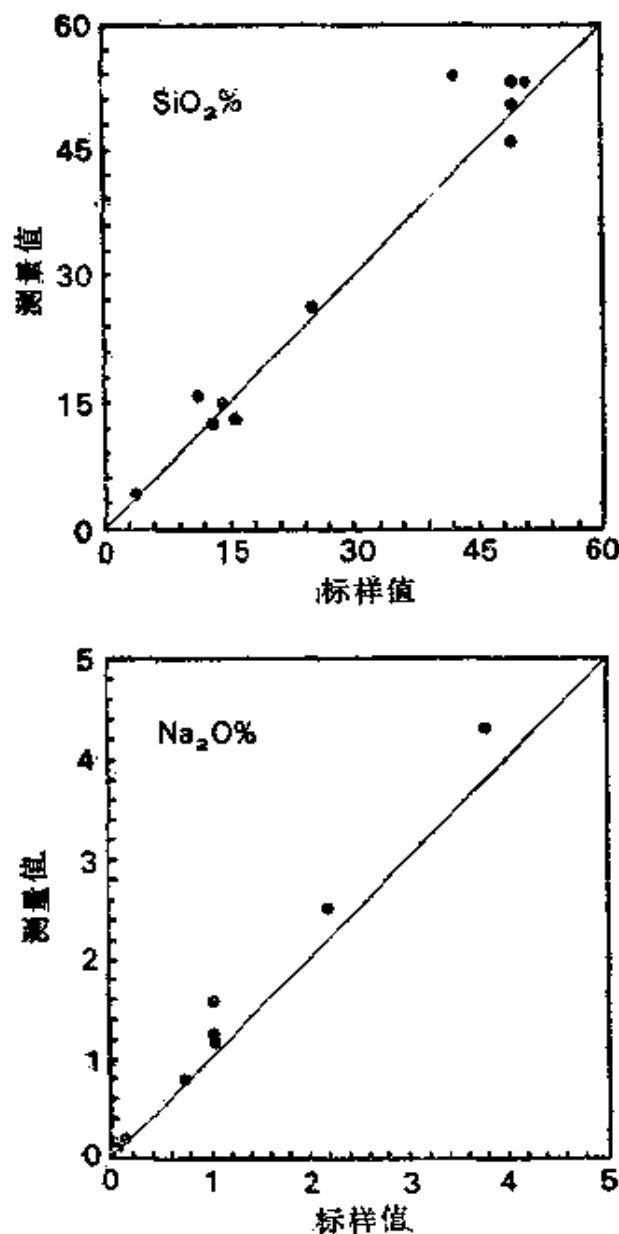


图 7-9 激光-ICP法分析以压片岩石标样获得的典型校准曲线

分散矿物颗粒的分析 虽然激光-ICP显微探针不能与作土壤样品批量分析的标准方法相竞争，但它却非常适宜于单矿物颗粒的鉴定和分析。只要将单矿物颗粒固定在不含被测元素的垫托上就可鉴定，即使其直径小至0.05mm（比激光束小）也能满意地被鉴定。另一方面，较大颗粒的单矿物（直径大于0.3mm）可

表 7-3 激光-ICP显微探针分析土壤和  
其他硅酸盐的压片样品获得的检测限

元素	Ag	As	B	Ba	Be	Bi	Cd	Co
检测限, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	50	1000	50	100	5	1000	50	100
元素	Cr	Cu	La	Li	Mo	Ni	Pb	Sb
检测限, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	150	1000	300	50	500	500	1000	4000
元素	Sn	Sr	Tl	V	W	Zn		Zr
检测限, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	200	100	1000	60	200	400		200

在小的岩石标本中的原始位置上检测，而且无需磨光或涂层之类的特殊处理。

汤普森等（未发表）用激光-ICP显微探针对可能在淘金盘中发现的一系列重矿物进行了检查。淘金盘是探矿中正式使用的一种选矿工具。如果重要矿物的颜色或光泽不明显，或表面被铁的氧化物或其他矿物所覆盖，就可能被这种淘洗法所遗漏。在这里的测定中，送到激光下的矿物只是一小粒（直径约1mm），或在某些情况下（如锆英石），也只是一粒细砂子。用聚苯乙烯粘结剂（聚苯乙烯溶于四氯化碳）把样品固定在聚乙烯垫托上。其他固定方式，如粘结带和专利橡胶泥等已不合适。样品颗粒如不能牢牢粘在垫托上，就会被激光羽焰的反作用力提前吹走，从而导致了蒸发度非常小和样品粒子的损失。

该研究利用喷雾水溶液得到的相对灵敏度来进行校准，这是获得相对灵敏度的一种非常方便的途径。喷雾水溶液的等离子体条件与激光烧蚀的等离子体条件十分相近，因此可将喷雾水溶液的结果转换为激光烧蚀的结果，但是起先并不清楚这一点。为了保证结果尽可能相近，在激光系统中用同样的雾化器来做注入气流的节流阀，以保持注入气流量自始至终不变（如图7-11所示）。此外，等离子体的背景和灵敏度与水分含量有关，正如同喷雾水溶液时一样，激光系统的注入气也要完全湿润，结果发现雾化器的灵敏度系数非常适合于激光方法的校准。

表 7-4 用激光-ICP显微探针测得的某些矿物的近似化学式

矿 物	各 次 测 得 的 原 子 比			
	1	2	3	4
黄 铁 矿	Fe	1.00	1.00	1.00
	S	1.30	1.37	1.30
黄 铜 矿	Fe	1.00	1.00	1.00
	Cu	0.81	0.79	0.82
	S	1.72	1.63	1.70
砷 黄 铁 矿	Fe	1.00	1.00	1.00
	As	0.73	0.62	0.62
	S	1.44	1.39	1.26
辉 锡 矿	Sb	1.00	1.00	1.00
	S	0.94	0.99	0.96
闪 锌 矿	Zn	1.00	1.00	1.00
	S	0.73	0.71	0.72
方 铅 矿	Pb	1.00	1.00	1.00
	S	0.72	0.71	0.72
	As	0.002	0.002	0.002
	Zn	0.005	0.001	0.005
	Sb	0.001	0.001	0.001
	Ag	0.0002	0.0002	0.0002
重 昂 石	Ba	1.00	1.00	
	S	0.68	0.57	
锆 英 石	Zr	1.00	1.00	
	Si	1.38	1.23	
钛 铁 矿	Fe	1.00	1.00	
	Ti	1.09	1.15	
	Mn	0.11	0.13	
	V	0.01	0.01	

由于研究的目的是要鉴别矿物，因此决定以分子式来表达粒子的表观成分（这仅仅针对可以用ICP光谱测定的元素。值得注意的是氧的遗漏，因为它难以用ICP光谱测定；碳也没有列入，因为所用的光谱仪没有装备碳谱线）。每次激光脉冲后，将每个元素的仪器响应（以mV计）除以各自的原始灵敏度（水溶液中 $1\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的mV响应），得到相对质量。将这些相对质量除以相对原子质量（原子量）得到原子比率，然后将所有结果除以主要元素的结果。所有这些结果都是计算机在积分结束后的几秒钟内做的，其结果以正规的分子式打印出来。表7-4为说明本方法准确度和重现性的几个实例。

从上表可看出，计算所得的分子式可以用来鉴定矿物。但是，在矿物的其他主要成分仅有氧和碳的情况下，不可能作出明确的鉴定。例如，尽管菱铁矿( $\text{FeCO}_3$ )、赤铁矿( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )和磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )的外观对其辨别常常很有帮助，但仅靠成分是不能够区别。对硅酸盐矿物来说，虽然可推断矿物的一般性质，但并不总能得到肯定的鉴别。不过对大多数矿石来说，鉴定是明确的，而且能明显区别基本元素和次要元素。在许多情况下，微量和痕量元素的测定是有把握的。如钛铁矿中的钒和方铅矿中的银。对硫的含量比始终低估了约35%。

## 7.5 液相包裹体的爆裂分析

### 7.5.1 液相包裹体及其分析

液相包裹体是矿物结晶时残留在晶体中的母液，当晶体围绕它们生成时，就包裹了小囊液体。在适当的条件下，它们可稳定保持很长时期。液相包裹体的成分非常有价值，它能对矿物结晶时的流体成分提供确切的资料，对沉淀的机理作出推断。尤其是脉石矿物中的液相包裹体中的溶液内的各种重金属成分具有指示意义，它可以指示含金属元素的溶液在其某个历史的阶段曾存在于岩石或矿脉之中，也许在其附近就有金属矿床。这一假设需要进行检验，但是由于缺乏合适的分析方法，这种检验在不久以前是

不能进行的。不少研究工作者曾设想过，有的金属元素（如铜、铅、锌等）在包裹体中的浓度可能相当高，但是由于包裹体太小（一般直径小于 $100\mu\text{m}$ ），分布量低（小于矿物体积的1%），几乎不可能对其中的重金属进行检测。

以前的分析都基于将包裹液体提取到体积大许多倍的水溶液中，其办法是将基质晶体压碎，然后以水浸取，或是将样品全部溶解。这使包裹液体至少要稀释200倍。在如此稀释的溶液中，液体中的主成分（如 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{F}^-$ 等）可用成熟的分析方法加以测定，但是重金属不易测定，因为其浓度一般都低于常用的AAS、ICP光谱法等的检测限。此外，还存在着下列一些问题：由于压碎产生了大面积的新表面，它们的化学吸附作用会造成各种多电荷离子的损失；被测元素除了从液相包裹体中释放外，还会从母岩矿物的基体释放出来。由于这些问题，已报道的包裹液体中重金属成分的价值相对比较小。

当含有液相包裹体的晶体受热时，它们常常爆裂。随着温度上升，包裹体内部的压力不断上升，直至晶体破裂，破裂的温度通常在 $300\sim 600^\circ\text{C}$ 之间。晶体一爆裂，包裹体的液体部分和松散的固体子相就猛烈地喷出，溶解的固体物质形成了细微气溶胶，与水分同时蒸发。气溶胶形成的效率看来很高，因此，如果在氩气流中进行烧爆，大部分的包裹物质都可由此注入等离子体。这种高效率与压碎浸出分析法形成了鲜明的对照，由于气动雾化器具有不可避免的低效率，压碎浸出法的包裹物质充其量也不过仅有2~3%左右进入等离子体。爆裂法的效率实际上比喷雾法高10~20倍，因此，包裹体中的许多元素可在较低浓度下进行测定，这样可研究的范围就更大了。利用这种手段已鉴定了锂、铍、钠、镁、铝、硅、钾、钙、钛、钒、锰、铁、镍、铜、锌、锶、锡、钡、铅、银、硫、磷、硼和硒等元素，并尝试地测定了石英、黄玉、磷灰石、重晶石和萤石等矿物中的液相包裹体中这些元素的近似浓度<sup>[216, 178, 5]</sup>。

遗憾的是，将物质从试样移至等离子体的输送过程并非为爆

裂释放物所特定设计的。释出物质的其他作用过程有：（1）爆裂期间母岩矿物小碎片的产生；（2）杂质矿物上物质的蒸发；（3）被测元素从母岩上蒸发或从暴露的、但未因爆裂而流动的子相上蒸发（图7-10）。在这些作用过程中，第一种作用过程总是以某种程度发生，其影响取决于母岩矿物的性质，但母岩中石英矿物的影响可忽略不计，将细粉状二氧化硅注入等离子体，并在所有的其他通道上测量其响应，测得的响应很弱，从而证明了这一点。但是其他矿物并非如此。对含钙的矿物来说，当碎片通过等离子体时，干扰效应很可能出现在许多通道上。第二种作用过程必须减少到可忽略的程度，它可以通过从原始样品非常小心地选择所需的矿物来做到这一点。爆裂中止后，蒸发在石英上发生了，通过仔细选择积分时间范围可将其分开。

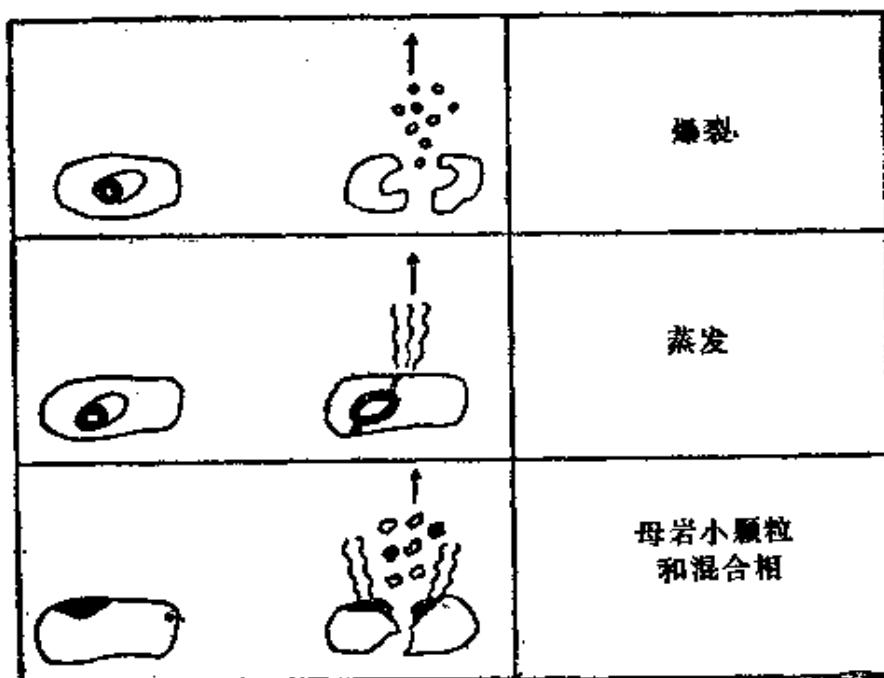


图 7-10 加热时物质传递到等离子体的作用过程

### 7.5.2 用于ICP爆裂研究的设备和方法

迄今所用的爆裂研究的设备极其简单，如图7-11所示，在一支硼硅酸盐玻璃试管中加热样品，同时让氩气流过试管，将爆裂

物带进等离子体。靠一支堵塞了末端的喷雾器来调节控制注入气的流量，随后又用同样的雾化器和气流喷雾标准水溶液，以确定灵敏度比值。爆裂之前，对样品的外部和试管的内部同时进行清洗，其方法是：（1）以 $5\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 在装有样品的试管中缓慢回流；（2）接着以去离子水洗涤和倾泻5次；（3）在干净的烘箱中于 $80^\circ\text{C}$ 烘干。试样通常是从破碎的岩石和水系沉积物中用手选出来的，最常用的颗粒大小是在 $1\sim2\text{mm}$ 范围内。

将装有干燥样品的试管放入一台简易的管式炉内，在 $800^\circ\text{C}$ 左右加热。图7-12表示样品所需的温度。虽然线性加热速率是可取的，由于提供这样条件的炉子的加热和冷却循环系统非常慢，所以这种炉子不适于每 $2\text{min}$ 分析一个样品的用途。

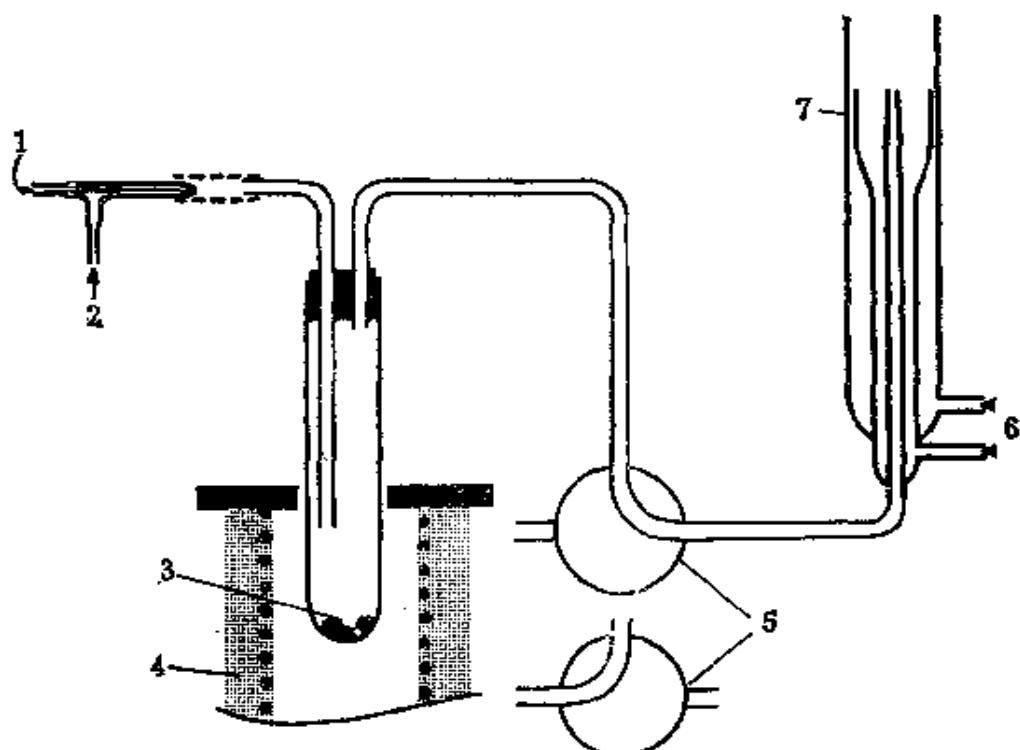


图 7-11 用于液相包裹体爆裂-ICP分析的设备

1—堵塞了末端的雾化器；2—注入气（氩）；3—样品；4—加热炉；  
5—三通阀；6—氩气；7—等离子炬管

获得数据的方法 图7-12为在石英样品的爆裂期间，钠通道响应的典型的时间分辨轨迹，它表示将试管放入炉子后各段时间

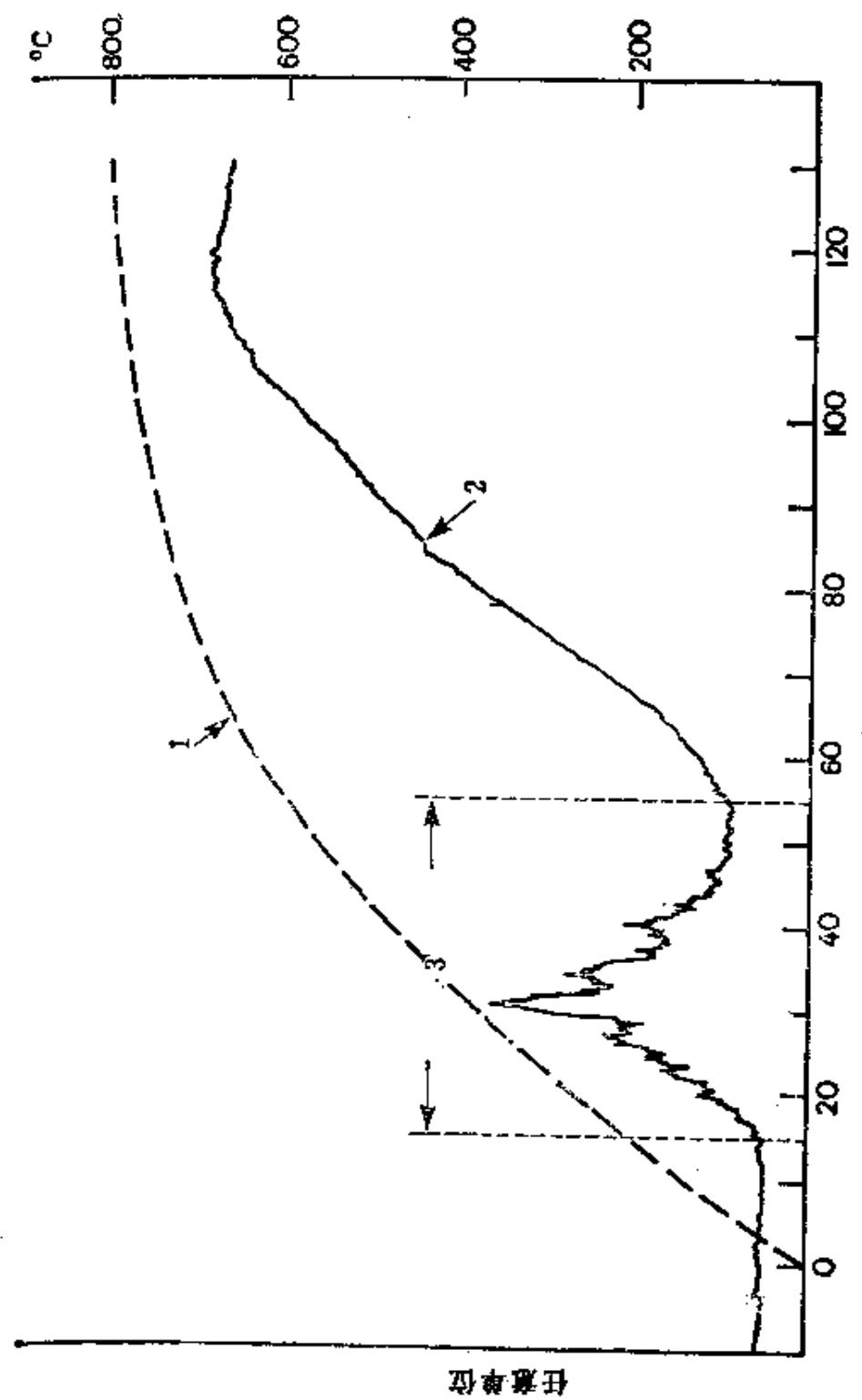


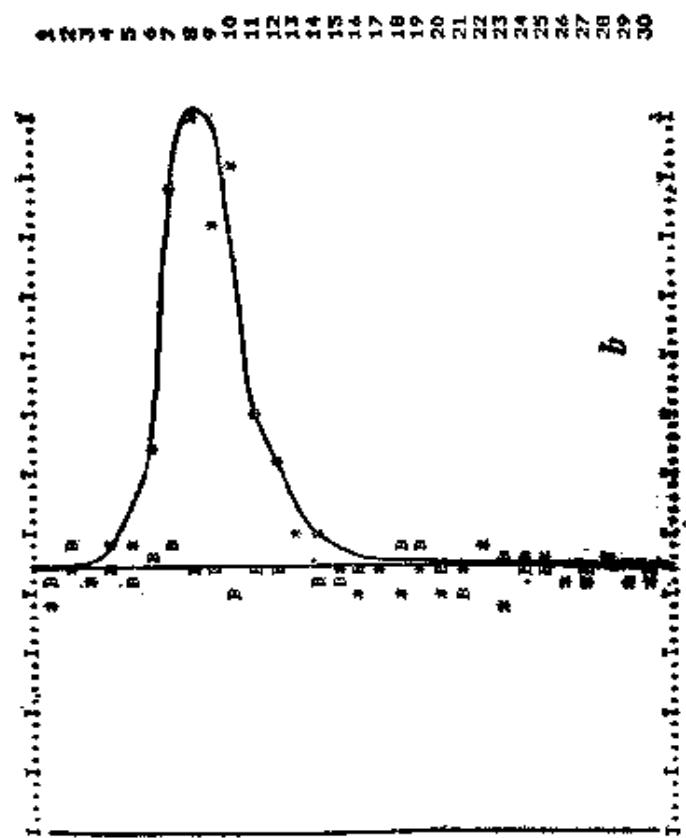
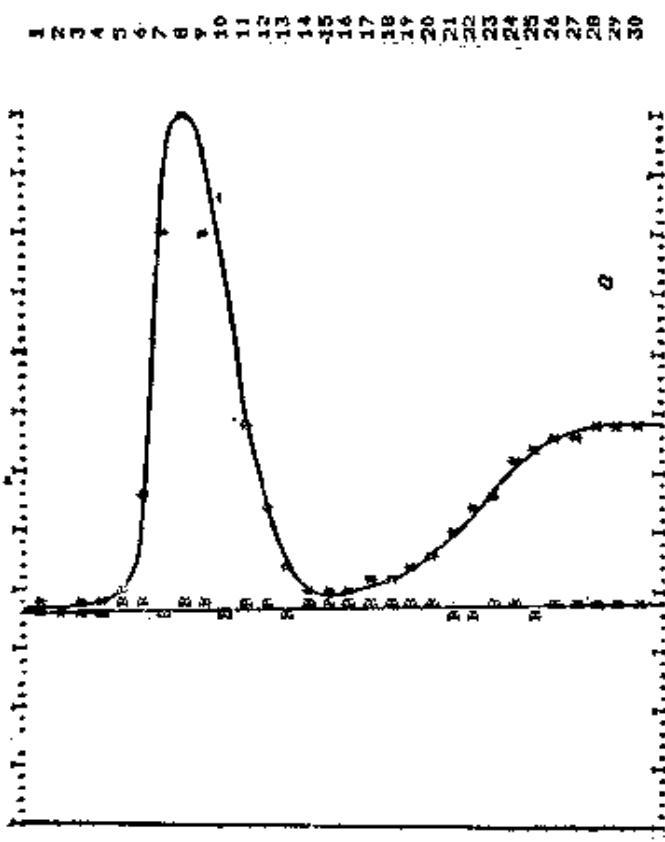
图 7-12 花岗岩中的石英晶体在爆裂期间获得的热响应曲线  
1—样品温度; 2—热响应; 3—积分时间

的响应。在开始的15s内基线没有变化；爆裂开始后，响应在15s内上升至峰顶，然后在50s处下降至最低点。这部分的轨迹非常尖锐，其尖峰相当于来自单一爆裂的物质的猝发。此后，响应轨迹又开始上升，形成了相当平滑的峰，记录了平稳的蒸发过程，其蒸发可能来自包裹体缓慢释放的盐类（与爆裂相对照）。由于所研究的元素大多数不如钠的挥发性强，通过适当地选择积分终止时间（如图7-12所示），将爆裂出来的物质与挥发出来的物质分开是可能的。

在所用的ICP仪器（ARL34 000）上，一次只能为一个通道取得时间分辨曲线图。然而，通过一系列的短时（1s）积分，以多元素模式将爆裂过程作为时间的函数进行研究仍然是可能的。每次积分后，数据均存储在磁盘的文件中，36个元素共花4s。运行完成时，可利用描绘波长扫描图的软件，将数据转换成曲线图。于是，每5s能够重复一次1s的积分，并为同时测定的36个元素各产生一条粗略的响应-时间曲线。图7-13为钠、锶、硫、硼的四条曲线，它们是通过30次多重积分（每次5s）得到的点绘制而成的。纵坐标为仪器响应（以mV表示）；横坐标代表样品从环境温度加热至750°C的时间跨度。钠的曲线（图7-13a）再次表明爆裂区和蒸发区是可以分开来的，同时也说明了其他元素是在爆裂期间而不是在随后的蒸发期间被释放的（图7-13b,c,d）。

日常使用该方法时，仅作一次（包括整个爆裂过程的）积分，对石英来说，在样品放入管式炉后的15~60s之间。将干净空试管代替样品放入管式炉进行空白测定。此空白可作为每个通道测量响应的基准点。

**校准问题** 由于包裹液体的体积不可测量，爆裂和输送过程的效率未知且多变，到目前为止尚不能实现包裹体液体中金属离子浓度的直接测定。在将来某个时期，人们通过在光谱仪中设置氢线通道，也许能测定放出的水分，但现时的ICP-AES只能测定各溶质的浓度比。由于液体中的钠浓度可以单独测定，所以间接推导出其他元素的浓度乃是可能的。

*b**a*

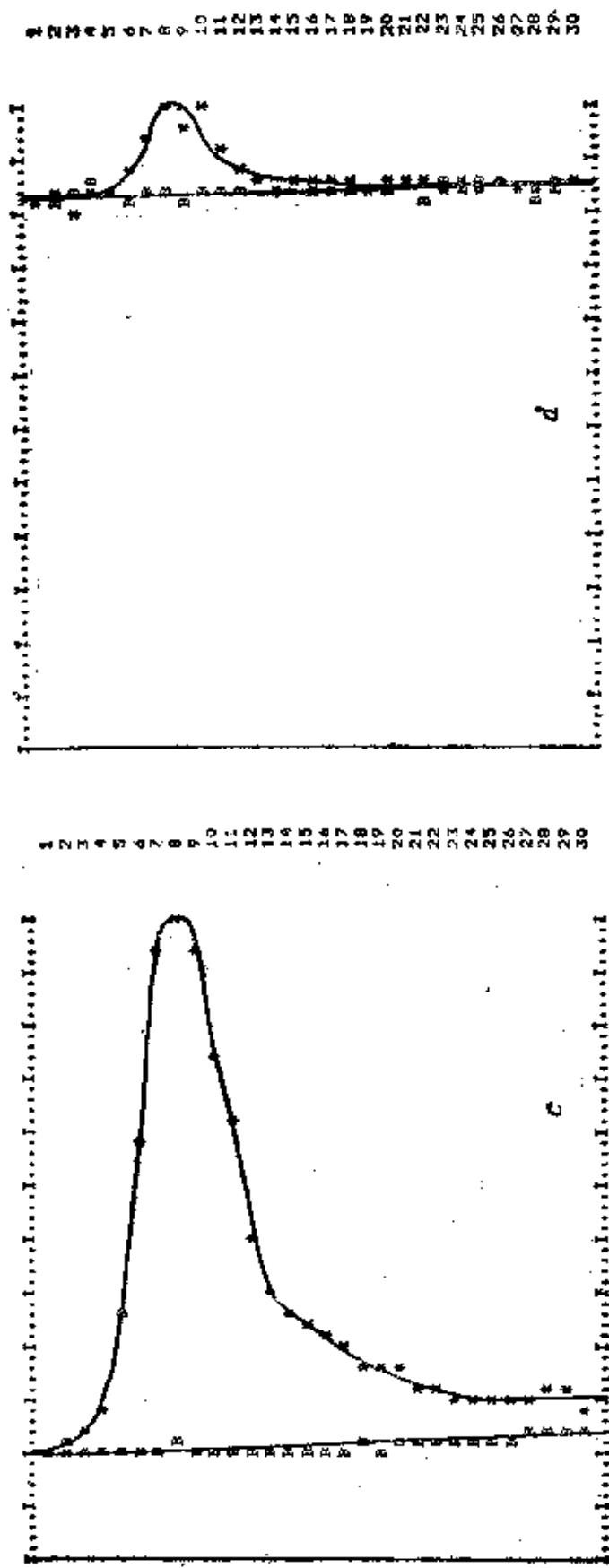


图 7-13 从液相包裹体获得的同时测定钠、钾、硫、  
硼的伪连续发射曲线图  
 a—钠，b—钾，c—硫，d—硼  
 \*—从石英样品得到的信号；B—铂空试管产生的空白

正如7.4.3叙述，浓度比可以通过喷雾水溶液获得的灵敏度系数和仪器的毫伏响应来确定。用水湿润爆裂的注入气，以便使等离子体的条件在爆裂过程和喷雾过程中尽可能相近。这样，喷雾过程中确定的灵敏度系数在爆裂过程中仍然有效。遗憾的是，虽然它在激光烧蚀研究期间提供了合理的准确度，但尚无简易的方法来检查上述这些假设。通过与压碎浸取法获得的数据进行比较，在一定程度上证实了爆裂法确定的浓度比。这样碱金属的浓度比K/Na和Li/Na是已经确定的，但是对多电荷离子来说，由于压碎和浸取过程的损失，只能得到了稍微分散的结果。目前，利用人造包裹体的爆裂来证实校准的尝试尚未获得成功。此领域的进一步的检验工作正取得新进展：（1）包裹体中的重金属元素的表观浓度是否真实；（2）浓度是否与岩石中输送矿物金属元素溶液的通路有关。

## 7.6 热释多元素分析的斜坡加热法

斜坡加热法与液相包裹体的爆裂法非常相似。将一份样品在几分钟内加热到1000℃左右，然后把从样品中蒸发出来的物质带进ICP进行测定。样品通常为岩石、土壤或沉积物，而被测定的元素是一些挥发性最强、主要位于周期表右边的元素，即硫、硒、碲、砷、锑、铋、铅、锌、镉和汞。随着化学键类型的变化，各元素分别在较高或较低的温度情况下释放出来，并在浓度-时间曲线上的特征温度处以波峰被检测。所用样品质量一般为1g左右。由于样品的主成分（尤其是钙、镁和过渡金属元素）的蒸发程度不大，所以干扰效应可以忽略不计，但其输送效率非常高。于是，上述元素的含量即使低至 $100\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下也能够测定。

迄今为止，该领域的实验技术仅有局部的发展。热释多元素分析法在地质勘探中的基本原理在于，挥发性物质能以小浓度从矿体转入围岩及覆盖层。当覆盖层是外来物而不是残留物时，蒸发作用和水成分可能是物质迁移的唯一作用过程。在矿床上方

的外来覆盖层中常常发现异常含量的二氧化碳、氧和挥发性硫化合物，但至今尚不知其他元素是否也显示出异常含量。目前，人们认为在土壤、沉积物等介质中游离的微量元素，不管在什么介质中它们都是松弛地联结，因此它们容易在较低温度时逸出，这与牢牢地融合到结晶良好的母岩矿物里的元素大不相同。最近的试验已证明此假设是正确的，用热释多元素分析法已发现有几个挥发性元素可以勾划外来覆盖物下的矿床。

# 8 水的ICP-AES分析

## 8.1 引言

即使在那些水源丰富的地方，水也是一种宝贵的资源。在很多研究领域中，水中溶解物或悬浮物的性质均极其重要。在当今时代里，人类活动对水源的污染是极其普遍的事，显然需要对人类的用水进行处理。食物生产（例如农田灌溉和养鱼业生产）的用水的成分同样非常重要。工业污染对水体环境的影响需要定期监测，这就意味着要了解水中的物质成分，要了解各种污染物进入水体中的模式及其最终结果。此外，许多工业生产流程需要采用质量有保证的水。大多数国家都制定了有关的法律，以控制工业上排入全国性的水系和下水道中的废水的质量。这种对于水成分的广泛注意需要对其分析设施进行相应的投资，而ICP光谱在这方面起的作用正在不断增长。

即使在纯地质学研究领域中，水作为许多重要地质过程的媒介起着关键性的作用，水也是搬运地表物质的主要介质，因此必须深入地研究水中的物质成分。

ICP光谱分析法的能力看来在许多方面与水分析的要求十分一致。作为一种液体，水是注入ICP的最有利的形式，而且除了分析元素的含量太低需要预富集以外，仅仅需要对水样进行稳定处理而不需要任何其他化学预处理。尽管不同的水样中分析元素的含量变化很大，但是除了少数元素以外，其含量均很低。在这种情况下，ICP系统除了宽的校准范围以外，其检测限低也特别有利于水的分析。

此外，因为水中所含物质的浓度很低，所以一些有点麻烦的元素，如钙、镁、铝、铁等引起的干扰影响或者微不足道，或者

能被非常简单地加以处理。当然，ICP还能够非常迅速地测定种类众多的元素，其中某些元素，如硼、硫、硅和磷，用其他方法测定是颇为费事或者费用较高，但是用ICP-AES可以容易地和十分准确地加以分析。

ICP光谱法的一个不足之处在于它不能够鉴别同一元素的不同化学形式。一个金属元素会以各种形式存在：溶液中的简单水合离子，氯络合物，与不确定的有机物质（如“腐植酸”）的络合物，不同氧化态的氢氧化物胶体，氧基阴离子，或在某些情况下的有机金属化合物。除了靠水进行的元素迁移的基本研究以外，假如元素的形式不同而导致毒性相差很大，例如Cr(II)和Cr(VI)或As(II)和As(V)，那么这种区别就十分重要。ICP-AES不能直接区别这些化学形式。然而，在用选择性化学方法分离相对不活泼的化合物形式之后，有时可用ICP光谱进行间接的化学形式研究。此外，还可以从热力学的理论去推导元素的存在形式。

在多数情况下，ICP对元素的化学形式不灵敏无疑是一大优点。在水的化学分析方法中，必须先进行水样的预处理以保证所有待测元素处于活性的形式，一般要与标准中的形式一样。例如必须使胶状悬浮态的铁溶解，必须破坏稳定的有机络合物（例如用紫外线照射），在这之后使用比色试剂或有机萃取才有效。此外，为了说明所用方法对元素形式的选择性（例如“钼酸盐活性”硅），可能需要鉴定分析结果。因为在ICP光谱分析中同一元素的所有形式均以同样的效率原子化了，所以这些问题可放心地搁在一侧。但这并不是说试液的总体成分可以改变。在样品和标准溶液中，任何影响水的水力学性能或等离子体背景的参数（如酸的浓度、总盐分、有机物质的高含量等）都必须保持不变。

天然水中很多元素的含量都非常低，其正常含量往往远远低于它们的ICP-AES检测限。在某些实际情况中（例如排放水）可能不用重视这个问题，那里往往具有可允许的元素最高含量，大多数情况下均高于ICP光谱分析法的检测限。但是，在地质学

研究和环境研究中以及在某些其他研究领域里，水中元素的实际含量是十分重要的，在这些情况下进行ICP光谱分析常常有必要对分析元素进行预富集。例如，用ICP-AES很少能够直接测定未污染海水中的微量重金属元素。

预富集方法已广泛用于许多痕量分析技术，尤其是分光光度法和AAS。这些方法利用某些处理技术，如蒸发、溶剂萃取、共沉淀和离子交换等，其富集系数为10~100倍。虽然ICP光谱分析要求尽可能地进行多元素预富集，但是上述富集方法大多数能够直接用于ICP光谱测定。当然，多种痕量元素同时与主要干扰成分进行分离乃是某些预富集方法非常理想的特性。

这里不打算广泛讨论水的分析问题，而是着重说明ICP-AES在水分析上的应用，尤其是多元素分析能力。打算进行水中痕量元素分析的读者应参阅这方面的专著。坎特尔<sup>(48)</sup>的《原子吸收光谱法》一书中有关水分析的章节特别有用。

## 8.2 水分析的一般特性

水中痕量元素的分析是一项严密的工作，稍不注意就会出现问题。因为水样不稳定，以及因为分析元素含量极低时，玷污问题就显得十分突出，所以必须非常注意制样和分析的所有步骤中的操作细节。水分析的这些特点在许多书籍和评述中已作了详细讨论，这里仅作非常简要的说明。

### 8.2.1 采样

由于空间和时间的潜在的差异，在水分析中综合取样是必不可少的。出现在湖中的空间差异是由于冷水和热水的分层现象所引起，而出现在河流中的空间差异则因为支流中携带的物质在其下游很多公里处可能还没有与主河道中物质完全混合所引起。在河口附近，淡水趋向于漂浮在密度较大的盐水之上，这种倾向和潮汐的作用一起，使两种水混合的动力学性质变得十分复杂。时间差异在自然环境和有人污染的地方都十分重要，因此应当根据能包含这些差异的时间表来采集样品。最好利用连续的“在线”

分析来监测水体中的瞬时变化（如剧毒物质的突然排入），如果为此目的而使用ICP系统则费用太高。

采样时应尽可能避免沉积物的干扰，并注意避免采样装置、采样船等可能带来的玷污。在采集工业流程中的水样时也要考虑类似的问题。

### 8.2.2 过滤

天然水总是含有一些微细的悬浮物，它们所携带的待测元素可能比真溶液中的还要多。尽管在某些情况下能够分析全部水样，但这种水样由于悬浮物的沉降而不稳定，需要做某种处理以溶解待测元素。在一般情况下都要过滤水样，常常在现场用 $0.45\mu\text{m}$ 孔径的塑料滤膜过滤。通过这种滤膜的物质被认为是“溶解”的。如有必要，在经过适当的溶解处理后可另行分析滤渣。

### 8.2.3 保存

水样最好保存在硼硅玻璃瓶、高密度聚乙烯或聚丙烯瓶中。因为塑料器皿避免了与玻璃发生碱金属离子，尤其是硼的交换，所以在大多数ICP光谱分析中最好用塑料器皿。瓶子在使用前必须用稀硝酸(1+20)仔细清洗干净，并且仔细检查其适用性。

### 8.2.4 稳定

在采样和分析之间通常要用1%的无机酸酸化水样以保持稳定，这将减少容器表面对痕量金属离子的化学吸附并防止阳离子水解和沉淀，同时也强烈地抑制了由于生物作用而引起的变化，这对诸如汞和砷这些容易进入生物圈的元素是十分重要的。在 $0^\circ\sim4^\circ\text{C}$ 保存样品以及在某些情况下深冻能进一步减少不稳定成分的损失或变化。当各种待测元素的化学形式是很重要的因素时，必须对稳定剂可能产生的化学影响予以适当的注意。

### 8.2.5 玷污的避免

在所有超痕量（低于 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ）分析中，尤其是水中低含量物质的分析中，避免玷污是一个必须加以高度重视的首要问题。玷污是从其他来源而不是从样品进入待测元素的分析系统造成的，可能的来源包括取样装置、水样瓶、化学试剂（包括提纯的水）、

分析过程中所用的器皿、实验室环境，甚至包括分析人员（他们的装饰品、服装和化妆品）。

通过仔细注意一些细节问题，往往还通过惨痛的经验，人们将玷污减小到了最低程度。水分析实验室应该特别干净，可利用稍高的室内气压和胶合门垫来隔绝灰尘，以保护实验室清洁。应避免金属表面的暴露。水分析实验室的所有玻璃器皿都必须仔细清洗和小心保存。除了那些在操作步骤中所用的试剂以外，不应该在实验室里使用和保存其他任何试剂。只要试剂的可测定空白值不超过待测元素的含量就可以允许使用。严重的玷污往往可能来自某些次要部件（如瓶盖的密封圈），大多数种类的橡胶制品非常容易引起重金属的玷污。为了监测恒定玷污（如试剂空白等）和偶然玷污（如由于在城区里开窗户而导致含铅灰尘的突然进入），在每一批水样分析中都应该包括较高比例（也许10%）的操作空白。

### 8.3 ICP-AES直接分析水

#### 8.3.1 气动雾化器

表8-1列出的检测限是用典型的商品多色仪ICP系统配上气动雾化器获得的。表中还将它们与河水和海水中分析元素的中等含量进行了比较，同时列出了卫生管理机构所允许的饮用水中元素的最高含量（欧洲经济共同体(EEC)规定的环境标准）。因此该表对仪器分析能力与使用者的要求进行了正确的比较。从表中可以看出，一大批元素（钠、钾、镁、钙、锶、钡、铁、硼、硫和硅）都能令人满意地通过直接分析而加以测定，即不需要对待测元素进行预富集。另外一些元素当其浓度高时可满意地加以测定，不过其中等含量则与检测限差不多或更低。然而对于许多元素而言，在未污染的天然水中很少能够遇到可检出的含量水平。

水的直接分析肯定是ICP-AES在实际中的最简便应用，除了酸化以外，无需对淡水样品做任何处理，这样使水样与标准溶液的酸的含量保持一致。因为元素的含量很低，所以校准曲线都

表 8-1 ICP的仪器检测限

元 素	波 长 nm	检 测 限 <sup>①</sup> $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	中等含量, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		EEC允许的 最高含量 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
			河 水	海 水	
能够直接测定的元素					
Na	589.0	20	6300	$10.5 \times 10^6$	$1.8 \times 10^5$
K	766.5	60	2300	$3.8 \times 10^5$	$1.2 \times 10^4$
Mg	279.1	70	4100	$1.3 \times 10^6$	$5 \times 10^4$
Ca	317.9	40	5000	$4 \times 10^5$	$1 \times 10^5$ <sup>②</sup>
Sr	407.8	1	50	8000	
Ba	455.4	2	20	30	100 <sup>②</sup>
Fe	259.9	10	100	(10)	200
B	249.7	1	10	4000	
S	180.7	80	3700	$8.8 \times 10^5$	$8.3 \times 10^4$
St	288.2	30	1300	3000	
预富集20倍以后基本上可测定的元素					
Li	670.8	2	3	170	
Be	313.0	0.1	0.47	$(6 \times 10^{-4})$	
V	311.1	2	0.9	2	
Cr	267.7	3	1	(0.05)	50
Mo	281.6	4	1.5	10	
Mn	257.6	10	15	(2)	56
Ni	231.6	8	1.5	2	50
Cu	324.8	2	3	3	100 <sup>②</sup>
Zn	202.5	8	20	10	100 <sup>②</sup>
Al	308.2	40	—	10	200
P	178.3	10	20	70	2182

续表 8-1

元 素	波 长 nm	检测限 <sup>①</sup> $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	中等含量, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		EEC允许的最高含量 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
			河 水	海 水	
预富集20倍以后还不能测定的元素					
Co	228.6	7	0.1	0.1	
Ag	328.1	2	0.3	0.04	10
Cd	226.5	2	0.03	0.1	5
Hg	194.2	5	0.07	0.03	1
Pb	220.3	20	3	0.03	50
As	193.8	20	2	3	50
Sb	206.8	90	1	0.5	10
Bi	223.1	30	0.005	0.02	
Se	196.1	80	0.2	0.4	10
Te	214.3	20	?	?	

① 没有预富集的仪器检测限（相当于 $2\sigma$ 的浓度）。

② 为建议含量。

非常直，仅有少数元素（即钠、钙、镁）可能具有产生非线性问题的含量，因此两点校准的结果是令人满意的。由于所需的最高含量通常低于 $1\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，所以可将许多种分析元素配在一个标准溶液里，不过要将呈阳离子的元素与呈阴离子的元素分成两种单独的溶液看来要慎重一些。低含盐度保证了非常稳定的等离子体条件，因此仪器的重复校准不必太频繁。

淡水分析中唯一可以测出的线性干扰是来自钙和镁所引起的背景变化。钙、镁的含量在一般水平时，它们的影响相当小，且能够利用非峰位法或峰位法加以校正。但是所应用的校正方法本身含有不确定因素，而且这种不确定因素加至已存在于分析元素通道中的噪声之上。这将使分析通道的精密度略为变差，从而影响了若干分析元素的检测限。表8-2说明了淡水中和已浓缩20倍的淡水中可能存在的最高含量的钙和镁对某些元素检测限的影响。一般来说，这种影响是轻微的。有关这个问题的更详尽讨论请参见文献[219]。

在海水和其他种类咸水的分析中可能会遇到某些问题。如果溶液中溶解的固体物质大于  $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，并连续喷雾（即几小时），即使采用润湿和冲洗喷嘴的办法，迈恩哈德雾化器也易于产生盐析。较高的盐含量在短时间内是可以允许的。因为待测元素的含量很低，所以水分析中的背景稳定性是极为重要的，同时由于盐析是不能容许的，因而在这些条件下不能进行海水的大批分析。若将样品稀释10倍可使溶液的总盐度符合分析的要求，不过这要大大地损坏其检测限。

**表 8-2 用峰值法校正钙和镁的背景引入的随机误差与检测限的比较**

元 素	波 长 nm	检 测 限 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	随机误差, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	
			河 水	河水浓缩20倍
V	311.1	2	0.01	0.2
Cr	267.7	3	0.01	0.2
Mo	281.6	4	0.03	0.6
Ni	321.6	8	0.01	0.2
Zn	202.6	8	0.02	0.4
St	288.2	30	1.2	24
Pb	220.3	20	0.1	2
P	178.3	10	0.03	0.6
S	180.7	80	6.1	120

交叉流动雾化器能允许盐分稍高一点的溶液，可能会超过迈恩哈德雾化器所确定的上限（见3.4.4）。但是即使在同一个厂家的产品中，交叉流动雾化器的结构和调节可能比同心型雾化器更难以标准化。目前还难以对这些雾化器雾化盐水的性能作出全面的结论。萨登多夫和博耶指出<sup>[203]</sup>，用商品交叉流动雾化器会出现盐析不稳定现象，在高盐度（未定量）的溶液流过30min以后，盐析增加了48%。

布鲁凯尔特和莱兹<sup>[41]</sup>介绍了以迈恩哈德雾化器为基础的另一系统。据称，这种雾化器用于盐含量高达  $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的废水样

品时不会产生盐析问题。在这一雾化系统中将一份50mL的试液移入一个小PTFE杯中，通过蠕动泵注入雾化器。限制通过雾化器的溶液流量是免于盐析的基本原因。但是作者并未说明多次连续注样对校准基线的稳定性和灵敏度的影响，所以很难判定这种方法是否真正解决了大量高盐分溶液的雾化问题。汤普森在普通连续注样系统中用一根长毛细管限制了迈恩哈德雾化器的样品提升量，每个样品通过雾化器的体积相等(500 $\mu$ L)，但是当溶液中固体溶解物含量大于4g·L<sup>-1</sup>时，最终仍然有盐析产生。

### 8.3.2 其他类型的雾化器

**超声波雾化器** 由于具有去溶装置的超声波雾化器能在一个单位时间内注入大量样品，这样就增加了分析的灵敏度(一般为10倍)。这种雾化器可以在市场上买到，但是令人惊讶的是却很少有人用此方法进行水样直接分析，其原因可能是这种雾化器会产生很多问题。很多报告指出，在实际条件下它不能达到博曼斯和德埃尔所报道的检测限[36]。乍看起来，假如不是为其他目的，超声波雾化器似乎是淡水样品理想的雾化器，因为其分析元素含量低，不会产生记忆效应和基体干扰问题。然而似乎还没有人发表过有关这种应用的文章。

因为大大地增加固体物质的注入容易在等离子体炬管上产生盐析，所以高盐分水样可能不太适于超声波雾化器[36]。为了避免盐析和基体效应，其盐分上限应该小于1g·L<sup>-1</sup>。哈斯等人[99]介绍了用超声波雾化的ICP-AES尿样分析(可看作含盐水样)，但是实际样品分析得到的检测限是令人失望的。

**巴宾顿型雾化器** 巴宾顿雾化器的检测限和其他工作特性看来自交叉流动式雾化器大致类似，但是它显然不易产生盐析现象(见3.4.6)。它看来适用于海水分析，但尚未见有关这方面的应用性文章的介绍。

### 8.3.3 气相注入

汤普森等人[218]介绍了水中某些可形成挥发性氢化物的元素(砷、锑、铋、硒、碲)的直接同时测定，并已用于被采矿作

业污染的河水分析中。利用相对原始的ICP装置所获得的检测限为 $0.5\sim1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。现在这种方法的元素分析范围能够扩大到铅、锡、锗和汞。这种直接分析方法当然非常灵敏，足以检测供水中某些有毒元素硒、砷和汞的超标含量（即前面所说的最高允许含量），但是不适用于监测背景地区的正常含量水平。此方法的详细情况见6.3.5。

#### 8.3.4 电热气化和其他不连续进样法

样品注入方法中的电热气化法（7.2）已用于水溶液分析，原则上它也能用于水样分析，但是与AAS大不相同，用这种方法测定水样中微量成分至今看来还没有得到所希望的检测限。它们的主要区别似乎在于AAS分析的时间间隔非常短。在ICP光谱分析中，挥发后的物质是通过管道传送到等离子体，这样就延长了它们的到达时间（至少3s），同时被稀释，而且增加了在噪声背景上测定的困难。

### 8.4 水分析的预富集方法

预富集技术使待测元素转入比原水样体积小的试液中，从而使分析方法可扩大应用于低含量分析。现有预富集方法可分为非选择性（样品中所有的溶解物质都等同富集）和选择性（仅某些待测元素富集，其余的弃去）两种。在ICP光谱分析中，选择性方法特别有用，因为这种方法常常能富集样品中低含量的重金属元素，且能剔除有时会引起干扰和造成雾化器盐析等问题的常量元素。

在已经与ICP光谱法联用的预富集方法中，利用蒸发减少样品体积的方法是主要的非选择性方法，而溶剂萃取和共沉淀则用作选择性方法。离子交换法根据所用技术的特点和树脂的种类可以是选择性的或非选择性的。

#### 8.4.1 蒸发法

通过蒸发而减小水样的体积显然是富集水样中待测物的一种简易方法。这种方法大体上类似于具有去溶剂过程的超声波雾化

法，这个过程是从溶液去掉了一些水分，再将更多的样品注入到等离子体中。由于雾化器对样品中固体溶解物含量的限制，以及钙和镁含量的增加使背景干扰效应增大，所以这种方法的应用仅限于淡水。正因为这个原因，这种方法尚未得到广泛应用。尽管如此，对于大多数淡水来说，蒸发仍是一种迅速和简单的方法，它能富集 $10\sim20$ 倍。只要需要，它也能够进行大批样品的蒸发。各种简单而又迅速的方法在水分析中具有特有的吸引力，因为这类方法很少有污染问题或待测元素的损失。此外，蒸发法不依赖离子间的反应，因此与其他方法不同，它能富集非离子形态成分和惰性离子。

汤普森等人<sup>[219]</sup>介绍了一种蒸发方法，它可得到同时型ICP系统分析所用的小体积试液。将水样（10或20mL）置于硼硅玻璃试管中，在铝电热板上于99℃加热，快速蒸发至 $1\pm0.1$ mL。蒸发之前，在试管中加入1.00mL含有镧( $10.0\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )的盐酸( $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )。蒸发后所得到的溶液用ICP-AES按正常方式分析。考虑到水样最终体积的不一致，用镧作内标。由于体积的差异而造成酸浓度的变化不大，且对测定没有影响，所以可以忽略酸的损失。

这种方法的优点是样品能够直接放在最终分析的器皿中，除了酸化以外，水样完全没有外来的接触。除了挥发性元素以外，其他元素的回收率均很好。如果蒸发装置足够大，就能同时处理多至300个样品。较长时间地用硝酸加热处理能有效地清洗试管，但是也可能从电热板带来铝的玷污。

### 8.4.2 混合床离子交换法

在水样中加入混合床离子交换树脂能够达到完全去离子化。鲍卡姆等人<sup>[15]</sup>介绍了这种方法，将水样采集在塑料瓶中，之后立刻加入树脂，随后以采样车辆行驶造成的振动就足以搅拌混合各相态的物质，从而完成去离子化。倾倒上层液体后，用酸处理树脂，就能使待测元素以较小体积回收。由于这种方法是非选择性的，所以除了挥发性元素没有损失这一点以外，其优点和局限性

与蒸发方法相类似。此外，树脂在加入水样之前必须是极纯的（即不含待测元素）。权衡之下，蒸发方法似乎更好一些。

#### 8.4.3 选择性离子交换法

Chelex-100是一种选择性离子交换树脂，用它捕集痕量金属离子，并已广泛地用于AAS测定前的痕量金属元素的富集<sup>[48]</sup>，最近也已用于ICP-AES分析。斯特金等人<sup>[202]</sup>在用ICP-AES分析之前用Chelex-100树脂富集海水中痕量元素，富集倍数为25倍，并将结果与其他方法的结果进行了对比。其中铁、铜、铅、镉、锌、镍和钴的回收率均很好，且去掉了99.9%以上的主成分（钠、钾、钙、镁），所以测定时没有基体影响。因为未污染的外海海水样品富集以后所含的镉、铅、铬和钴的含量仍然很低，所以这几个元素还是不能测定。伯曼等人<sup>[17]</sup>使用了同样的预富集方法以及配有去溶-超声波雾化装置的ICP仪器。虽然他们得到的锰、锌、铜和镍的结果与石墨炉AAS和同位素稀释质谱法的结果相比好得多，而且检测限比气动雾化器也改善了一个数量级，但是仍然不能令人满意地测定那些低含量元素（铅、镉、铬和钴）。

#### 8.4.4 溶剂萃取法

正如离子交换法一样，溶剂萃取法已经广泛用来预富集水中痕量的阳离子状态待测元素，然后再用AAS测定。克雷塞<sup>[56]</sup>已综述了这方面的工作。在众多的可能体系中，最适用于ICP光谱分析的方法是那些用二硫代氨基甲酸盐的萃取方法，它们能够同时萃取很多令人感兴趣的重金属元素。这些方法能够完全除去干扰元素，而且其多元素富集能力是一个有利于ICP光谱分析的重要因素。至今仍然很少有人报道在水分析中应用溶剂萃取-ICP光谱法。

麦克劳德<sup>[138]</sup>等人已证明了同时富集和测定外海海水中镉、铜、铁、钼、镍、钒和锌的可行性。在500mL海水中加入缓冲剂（pH=4）和混合络合剂（即四甲撑二硫代氨基甲酸铵和二乙基二硫代氨基甲酸二乙胺）以后用三氯甲烷萃取，其富集倍数可达

250或500倍。然后将待测元素从有机相中反萃取出来，再溶于1或2mL稀硝酸中供ICP测定。这种方法的检测限已适用于前面所说的外海海水中那些元素的含量，但是还不适于铅和钴（它们的ICP检测限太差）以及铬和锰（它们难以萃取）。

溶剂萃取法的前景 和ICP光谱测定联合使用的溶剂萃取体系在可完全萃取的元素数目方面大有增加的余地。但是由于随着样品量的增大而使玷污问题也迅速增加，所以富集倍数似乎不可能超过1000倍。将含有萃入待测元素的有机相直接雾化的技术已在AAS中普遍采用，它当然也能用于ICP-AES，而且能提供某些优点。据报道，它并未能提高AAS分析的灵敏度。鉴于将有机溶液雾化注入ICP中产生了少许伴生问题，因此在分析之前将待测元素反萃取到水溶液中更为可取。

#### 8.4.5 融合-溶剂萃取法

在这一方法中，痕量元素镉、钴、铜、铁、锰、镍、铅和锌在缓冲溶液中与二乙基二硫代氨基甲酸钠进行反应后，用三氯甲烷进行萃取。500mL原始样品中的待测元素最终进入5mL的水溶液中，富集倍数为100倍<sup>[236]</sup>。利用普通雾化技术，即用同时型ICP系统只需0.5~2mL的溶液就能完成分析，所以分析人员可制成本体积更小的最终溶液，因此还可以得到更大的富集倍数。假如要测定全部的8个元素，顺序系统则可能需要大于5mL的体积。

在操作过程中的所有步骤都必须保持器皿的初始清洁和避免玷污。玻璃器皿应预先浸泡在聚乙烯盆里的硝酸(5mol·L<sup>-1</sup>)中，然后再浸泡在浓度为5%实验室清洗剂（如“Decon”）的去离子水溶液中。就在使用之前用纯水淋洗5次来完成洗净。分析工作者将会发现，在这样初次洗净以后，随着器皿的连续使用，空白测定值将逐步减少。分液漏斗应在使用之前用模拟萃取进一步洗净，洗完之后马上就用。将水样瓶装满5mol·L<sup>-1</sup>HNO<sub>3</sub>，放置24h以后再清洗，然后用纯水淋洗3次。

每测定10个样品以后应该进行重复测定和空白测定。此外，

在一批样品中应定期分析若干含量最大的样品以检查萃取效率，还应该用几个单位提供的水“参考样品”对准确度作总体检查。

这种分析方法可区分“可溶”待测元素的测定和“总”待测元素的测定。通过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤后的水样用于测定“可溶”成分；以硝酸处理过滤前的水样用于测定“总”成分。

## 方 法

### 安全措施

要求有适于化学实验室的常规安全措施。此外，使用三氯甲烷时要格外小心，应避免让其蒸发或与皮肤接触。

### 设备

- (1) 精密pH试纸。
- (2) 1L锥形分液漏斗(硼硅玻璃制品，PTFE 塞子)。
- (3) 100mL 锥形瓶(硼硅玻璃制品，玻璃塞子)。
- (4) 电炉(放在合适的通风橱内)。
- (5)  $0.45\mu\text{m}$  滤膜(装在合适的洁净大号布氏漏斗中以收集滤液)。
- (6) 玻璃棒。
- (7) 加液器。
- (8) 1L量筒。
- (9) 1L水样瓶(高密度聚乙烯制品)。

### 试剂

(试剂应为“优级纯”或同等级别)

- (1) 冰乙酸。
- (2) 氨溶液：从市售纯氨水( $\rho$ 为 $0.880\text{g/mL}$ )等温蒸馏制得(将氨水与同等体积的水分别放在烧杯中，置于空干燥器内于室温进行平衡)。
- (3) 三氯甲烷。
- (4) 去离子蒸馏水。
- (5) 盐酸( $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )：将89mL盐酸稀释至1L。
- (6) 硝酸(约 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )：将65mL硝酸稀释至1L。
- (7) 三水合乙酸钠。
- (8) 二乙基二硫代氨基甲酸钠(SDDC)。
- (9) SDDC缓冲溶液：将250g乙酸钠溶于500mL水中，加入6mL乙

酸，搅匀。向溶液加入50g SDDC，再次搅拌直到固体物质全部溶解。用水稀释至1L。如有必要，将pH调至8.0~9.0。每次用30mL三氯甲烷在分液漏斗中萃取金属杂质的SDDC络合物，直至萃取液呈无色。将缓冲液放入干净的硼硅玻璃瓶中于暗处保存。配制好的溶液pH为9，至少稳定一个月。

### 操作步骤

#### (1) 样品初步处理——“可溶”部分：

1) 在现场将滤膜装入干净的玻璃过滤装置中，用盐酸洗涤后再用水淋洗3次。

2) 采样后尽快过滤样品(约1.1L)。

3) 向滤液加入2mL硝酸，然后装入水样瓶中，直至瓶口。

#### (2) 另一种样品初步处理——“总”金属部分：

1) 向水样瓶中的水样里加入2mL 硝酸，充分混匀。

2) 将水样瓶至少放置4d，每天摇晃一次。

3) 用洗涤过的滤膜过滤样品，将滤液放入水样瓶中保存。

#### (3) 萃取步骤：

1) 将预处理过的样品(500mL)放入分液漏斗中，用氨溶液将pH值调至7左右。

2) 加入20mL SDDC 缓冲溶液，混匀，如有必要，滴入硝酸或氨水将pH值调至5.8~6.1。

3) 将分液漏斗放置5min，不时摇动，然后加入30mL三氯甲烷。

4) 将漏斗振荡5min以保证各相充分混合。

5) 让有机相与水相分层，然后将三氯甲烷层放入锥形瓶中。

6) 向漏斗中再加入20mL三氯甲烷，按步骤4) 和5) 重复萃取，将分层的三氯甲烷放入同一锥形瓶中。

7) 向盛有三氯甲烷萃取合并液的锥形瓶加入1 mL 硝酸，在电热板上缓缓加热蒸发至干。重复加入硝酸直到残渣变成白色或浅黄色为止。

8) 加入5.00mL盐酸( $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )，残渣溶解后塞紧瓶子，摇动以混合内容物。用该溶液作ICP光谱测定。

### 注意

(1) 凡样品含有异常高含量的待测元素时，加入SDDC试剂以后颜色很深或者立刻产生沉淀，需要用三氯甲烷重复萃取几次(步骤4)和5))。三氯甲烷层无色即表明萃取完全。

(2) 因为待测元素的(正常)含量很低, 所以这种方法的ICP光谱分析的校准很容易。由于不会遇到非线性问题, 只要用一个所有待测元素的浓度都为 $10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的标准溶液( $\text{HCl}$ 浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )加上空白作校准就足够了。因为萃取步骤实际上把钙和镁一类元素完全除去, 所以也不会出现干扰问题。

#### 8.4.6 共沉淀法

自本世纪40年代以来, 人们一直利用共沉淀作为同时富集许多种微量元素的方法<sup>[150]</sup>, 但是它在水分析中至今还很少应用。马洛里<sup>[142]</sup>介绍了用硫脲从天然水中沉淀各种金属元素的氢氧化物和硫化物的方法。将沉淀物过滤后进行光谱分析, 成功地测定了砷、锑、铋、镉、铜、铅、铝、铍、铬、铁、镧、钛、锌和锆。

博伊尔和埃德蒙<sup>[38]</sup>提出, 利用APDC●共沉淀可将分析元素富集至400倍, 但是能够满意回收的元素很少, 仅有铜、镍、镉、锌和铁。用钴的络合物将各个络合物沉淀载带下来(即加入钴作载体), 将沉淀溶于丁酮-2和硝酸的混合溶液中, 直接雾化注入AAS。

氢氧化镧共沉淀方法已用于砷、锑、铋、硒和碲的ICP光谱分析<sup>[218]</sup>。虽然这些元素以气态氢化物形式注入ICP进行分析是一种非常灵敏的方法(见6), 但是为了测定这些元素的背景含量还需要有更低的检测限。向离心瓶中的水样(200mL)先后加入硝酸镧溶液和氨水, 进行共沉淀, 待测元素可富集20倍。以 $4000\text{转}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度离心60s聚集氢氧化镧沉淀, 慢慢地倒出上面的清液, 将其舍弃。将沉淀溶于10mL盐酸( $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )中, 此溶液即可用于直接测定。从淡水和海水中似乎能安全回收待测元素, 而且用现代ICP仪器会得到 $10\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的检测限。受采矿影响的科尼什(Cornish)河水就是用这种方法测定的。

● ammonium pyrolysine dithiocarbamate 焦赖氨酸二硫代氨基甲酸铵的缩写——译者注。

平出等人<sup>[107]</sup> 报道了用氢氧化镧作载体的类似的共沉淀方法，它可富集淡水和咸水中的铬、锰、钴、镍、铜、镉和铅。用泡沫浮选法分离氢氧化物沉淀，然后将其溶解于硝酸溶液中进行ICP光谱测定能使分析元素的富集倍数达240倍，且有效地除去碱金属和碱土金属元素。这种富集方法简单、快速，而且可在现场进行。

# 9 环境试样的ICP-AES分析

## 9.1 引言

环境试样包括大气、植物材料、动物组织、生活粉尘、道路粉尘、工业和民用垃圾、污水污泥、水（包括废水和用水）、沉积物和土壤。8已专门讨论了水的分析，而论述应用地球化学的5则介绍了土壤和水系沉积物的最佳分析方法。目前，所有其余的环境试样（一般指重金属成分）主要采用AAS法进行分析，若将ICP应用于环境试样的分析时，在某种程度上来说只需要对现有的样品分解方法略作修改，最多在必要时对超痕量分析元素进行一下预富集。分析人员仅仅利用ICP-AES的多元素分析能力来增加其检测范围，当元素的含量发生意想不到的无规律的变化时，也能加以测定。例如，尽管至今还未采用ICP-AES分析大气微粒，但这看来是一个有吸引力的手段。

正常受重金属严重污染的物料（如污水污泥、生活粉尘、工业废水等）的分析，不存在任何特殊问题，因为令人感兴趣的元素的含量水平很高，正好位于ICP-AES的常规分析范围内。与此形成鲜明对照的是生物材料，其中许多待分析的痕量元素（有毒的和基本的）的含量接近或低于ICP光谱法的检测限。

AAS已用于分析植物材料、动物组织等试样中的痕量元素，而在食品分析、生物学和医学研究或污染评价领域中则使用石墨炉技术和挥发性氢化物发生法，这两种技术都提供了比普通火焰法高得多的灵敏度。在这种灵敏度高的技术之中，氢化物发生法适合于ICP-AES，它为试样分析提供了与原子吸收光谱法一样好的系统（见6章），但是这种方法仅限定于少数元素。在AAS中电热气化是有效的，因为它能够在非常短的时间内，以很高的

速度(与火焰雾化器系统相比)将原子注入原子池中。至今尚不清楚电热气化ICP-AES是否也能达到同样快的注入速度(见7章),以及能否改善检测限。因此,研究简单实用而又适合于ICP的重金属元素综合预富集方法,除去碱金属和碱土金属(假如它们也被预富集,将会造成麻烦)等主要成分,这对ICP能否推广应用于生物材料的超痕量分析是至关重要的。

ICP光谱法至今还未能广泛应用于环境分析的某些领域,但是从这些领域中所需的化学分解知识,物料中待测元素的典型含量水平和ICP光谱法总的分析能力来看,已清楚地证明了其潜在的用途。

## 9.2 大气分析

大气分析是一个内容非常广泛的课题,对其细节感兴趣的读者可参考论述这一学科的专著。令人奇怪的是,ICP-AES至今还未能广泛应用于大气质量的研究,本文的目的就是为了开发ICP-AES在这一领域中的潜力。大气质量研究中的采样方法,根据待测元素分散进入气相或作为颗粒物质而分成两个不同的方面。

### 9.2.1 挥发性污染物

分散在气相中的挥发物质可用试剂进行化学吸收。试剂可以浸渍于空气样品抽气通过的材料中,也可溶于空气样品抽气通过的溶液中,这些溶液或放在气体洗涤瓶的多孔熔结玻璃起泡器中,或者放在碰撞取样器中。这些试剂几乎总是特效的或高选择性的,直到最近,它们都是与比色分析和分光光度分析联合使用。如果能发明出对全部无机物质成分或有机化合元素都适用的非特效吸收剂,那么这些方法与ICP光谱分析联合使用将能得到各种令人感兴趣的结果。倾向于形成这种挥发性化合物的元素有:硼、硅、锗、锡、铅、氯、磷、砷、锑、硫、硒、碲和碘。用ICP能简便地同时测定所有这些元素以及那些仅在特殊情况下形成挥发性化合物(如羰基镍或四氧化锇)的其他元素。当然,除了间接利用化学选择性吸附这一方式以外,显然还没有办法能够确定

这些元素的存在形式，这一点将会构成毒理学研究中的一个重要局限性。然而，这并不有损于ICP-AES的筛选能力，它能给污染物提出一个最大可能的最高含量。例如，假如所发现的砷的总量低于某一限量，那么，被吸收的砷中没有一种形式会高于这一限量，因此也就没有必要使用特殊的、更昂贵的和更耗时的方法去证明这一点。

除化学吸收法外，另一种广泛用于收集各种气态有机物的方法是使空气通过一个充满不同吸附物质的细管，如活性炭、硅胶、氧化铝或那些与气相色谱柱内所装的类似材料。冷却吸收管能提高其捕获能力，但通常会导致吸附剂被凝结水所饱和。有时也可利用这些方法来收集无机污染物（如用银丝网或金丝网捕获汞）。加热吸收管，吸附物质就被释放出来可供进一步分析。这种捕获法显然最适用于气相色谱分析和有机化合物分析，由于物种形式在这里是最重要的，因此ICP光谱分析法与这种捕获法似乎不会有任何实质性联合应用的可能性。但是，不应该忽视ICP能非常有效地用作色谱法的检测器（虽然其价格昂贵），它不仅为很多特定元素提供灵敏的线性响应，而且能确定一个照顾到大多数元素的实验式（令人遗憾的是不包括氟、氯、溴、氧、氢）。有关这方面应用的报告正在不断增加。

### 9.2.2 微粒污染物

利用ICP-AES分析大气微粒物比分析挥发性污染物的前景大得多，其原因涉及待测元素的形式和样品收集方法两个方面。从大气收集微粒物可用过滤器、碰撞取样器、冲击取样器、重力沉降器和静电除尘器，在这些方法中，过滤法是最简单的，而且有令人惊异的最佳效果。

过滤器有两种主要类型：(1)纤维垫式。由很多单一纤维压制而成有粘聚性的垫；(2)膜式。通过蚀刻或其他方法在整块薄膜上刺成微孔。膜式过滤器的孔径比纤维垫式过滤器的均匀得多，且易于控制，这是它的优点。此外，它们通常用化学纯的塑料制成，仅需稍加预处理来除去痕量元素。它们一般易溶于氧化性酸

(例如, 当膜片由乙酸纤维素制成) 或者相对不活泼, 这样使分析人员能获得不含基质的微粒物溶液进行分析。纤维垫式过滤器的使用不太方便, 因为它们或者用天然纤维制成, 或者用玻璃纤维制成, 这两种材料都含有一定量的污染物, 因此, 它们需要仔细的预处理<sup>(156)</sup>。

这两种过滤器在大气分析中都具有两个重要的占优势的特点, 首先, 空气能以较大的流量通过过滤器, 过滤器可以从大量空气中预富集需要分析的物质, 因此它能够测定极低含量的待测元素。一个孔径为 $0.8\mu\text{m}$ 的膜式过滤器能在 $69\text{kPa}$  (每平方英寸10磅) 的压力差下, 可以让空气以 $20\text{L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的流量通过。当需要在短时间内采样时, 这样大的流量特别重要, 这对监测瞬变过程也十分需要。相同孔径的纤维垫式过滤器通过空气的阻力较大。其次, 过滤器具有捕获比孔径小得多的气溶胶微粒的能力, 这是因为当颗粒物被吸入过滤器材料的主体中时, 它要通过曲折的路径, 同时受到静电引力的作用。据说, 孔径为 $0.8\mu\text{m}$ 的膜式过滤器可以不让直径大于 $5\text{nm}$ 的物质通过。

ICP光谱法的应用 现在看来ICP光谱法适用于大气颗粒分析是毫无疑问的。除了若干例外, 大多数无机污染物在释放进入大气时趋向于形成非挥发性微粒, 很多元素的挥发性化合物或多或少地有被颗粒物强烈吸附的趋势 (例如二氧化硫被吸附在碳质颗粒上)。利用过滤器能够从大量空气中迅速而又有效地收集颗粒物质。如果随后用少量液体浸取, 它们就能通过雾化喷入ICP中进行分析。

从表9-1可看出刚才介绍的简易法的能力。该表的建立考虑了实际情况, 即从 $1\text{m}^3$ 的大气样品中收集颗粒物, 然后将它浸取在 $10\text{mL}$ 溶液中。对于任何元素来说, 以 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 为单位的大气样品检测限将相当于以 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 为单位的溶液检测限的10倍。表9-1中将若干有毒元素的检测限与最高限度值 (TLV) 作了比较, 得出了一个有用的参数。可以看出有毒元素的最高限度值毫无例外地至少高于检测限两个数量级, 这是个令人非常满意的情况, 因

此，采样体积可以减小到100L，这将使被测物质仍然有两倍于LQD的浓度。

表 9-1 ICP对大气颗粒分析的适用性

分析元素	TLV <sup>①</sup> μg·m <sup>-3</sup>	检 测 限 μg·(10mL) <sup>-1</sup>	TLV/检测限
Ag	10	0.1	100
As	500	0.5	1000
Ba (可溶)	500	0.01	50000
Be	2	0.005	400
Cd	50	0.02	2500
Cr (VI)	50	0.1	500
Cu	1000	0.05	20000
Fe	5000	0.05	100000
Hg	50	0.05	1000
Mn	5000	0.02	250000
Mo	5000	0.1	50000
Ni (可溶)	100	0.3	330
Pb	150	0.5	300
Se	200	1	200
Sn	2000	0.5	4000
Te	100	1	100
U	200	2	100
V	50	0.08	600
Zn	5000	0.08	60000

① TLV是按每天8h或每周40h的时间加权平均值而计算的最高限度值，为1977年美国政府工业卫生工作者会议所采纳。

### 9.3 污水污泥分析

由于工业排放物进入废水系统，污水污泥中常常含有较高含量的重金属元素。又由于对污泥处理会对环境产生影响，所以其金属含量的大小是至关重要的。某些管理机构只是将污泥简单地排放入海洋，尽管连续倾倒，也不难测出海底环境的污染，但是污泥对海洋生物群的影响似乎很轻微。人们最为关心的还是在

陆地上倾倒污泥的实际情况。污泥中高含量的有机物质及营养物质的存在（特别是磷和氮）使倾倒污泥对农业有益。但是重金属元素的含量，尤其是铜、铅、锌和镉的含量限制了可应用污泥的总量。长期无控制的倾倒会提高土壤中这些元素的含量，以致达到引起农作物和家畜中毒的水平。

一般说来，污水污泥中金属成分的分析并不困难。除了水的含量不定以外，污泥主要由有机物（大多与纤维素有关）和含量不定（20~50%*(m/m)*）的硅质成分（粘土和淤泥）所组成，后者是由雨水冲刷而进入排水沟的。通过相对简单的溶解过程，就可以从基体中释放出痕量元素，然后按照已成熟的方法[158,51,209]用原子吸收法进行污水污泥的分析。这类溶解方法稍加变化就能用于ICP多元素分析。其主要制约在于要格外注意确保试液中不含有足以堵塞ICP雾化器的颗粒物。此外，必须充分氧化有机物，确保最终的样品溶液的粘度与人工合成的标准溶液粘度没有什么显著差异。一般而言，重要待测元素的含量水平比较高，所以可以采用较大的稀释倍数。

好多种混合酸可用作污水污泥的溶解，最常用的有：(1)王水。(2)硝酸。(3)硝酸-高氯酸。(4)硝酸-硫酸。在某些方法中，溶解法优于干法灰化。在对比研究中，人们可以通过测定这种方法释放出金属的表观浓度来估计该方法的有效性。这些方法显然不能溶出硅质物质中所含的全部重金属元素，但这在环境意义上并不重要，因为这样强的混合酸都不能溶出的元素，它在生物圈中就不能看作是有毒元素。

在一个典型程序中，将0.5g的干燥样品与混合酸一起加热，直至有机物被硝酸完全氧化，溶液变得澄清无色。然后将残液稀释至25 mL进行分析。通常认为简单地用硝酸溶解为最佳方法[209,51]，它能提供镉、铬、铜、镍、铅和锌的可靠结果。该法也许能直接应用于ICP光谱测定，同时还能包括另外一些元素的分析。这些溶解产物能毫无困难地直接进行测定。典型的干燥污水污泥中的金属的含量（以 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 为单位）：Cu400~1000；Pb300~

1000; Zn400~2300; Cd2~30; Cr20~400; Ni10~100。

## 9.4 粉 尘 分 析

### 9.4.1 生活粉尘

业已证明，由于生活粉尘是重金属进入少年儿童体内的主要来源，所以环境责任机构对它们进行了广泛的研究。孩子们游戏时手上就沾满了灰尘，然后随着食物或通过吮指等进入体内。生活粉尘中的重金属来源很多，包括当地的地质环境，借助于鞋子带进室内的土壤等。然而生活粉尘中的某些元素，如铜、铅、锌和镉的一般含量往往远远大于当地土壤中的含量，显然有其他来源起着支配作用。明显可见的来源有工业粉尘（空中传播的或衣服上带回家的）、含铅汽油烟雾、道路粉尘、油漆粉尘和生活耐用消费品所产生的粉尘。

有几种采样方法适用于采集生活粉尘。空中粉尘可用9.2所介绍的过滤方法采集。另一种方法是收集降落粉尘，即在一个适当的表面上定时收集粉尘。这种方法有一定缺点，在人们进得去的地方，采集器很容易受到干扰；而在那些人们不容易去的地方，采集器又不可能采到代表正常家庭活动的样品。最简单的方法（同样提供大量的平均时间的样品）是收集真空吸尘器袋的内含物。

从真空吸尘器袋中收集来的样品是非常复杂，主要含有来自地毯、床上用品、衣服的天然纤维和人造纤维，同时有动物毛发、道路粉尘、花园泥土、食物颗粒、油漆碎片以及许多其他可能的物质。粉尘中的粗大成分（包括大多数的动物毛发和纤维绒毛）在分析前用0.5mm或1.0mm孔径的全塑料筛除掉，剩下部分仍然很复杂，因为纤维成分含量仍然很高，所以不可能通过磨碎来改善其性质。用0.5g样品进行分析，其精密度不会优于10%的COV，且离散值比一般分析要大。毫无疑问，这是由于样品中金属成分的分布非常不均匀所引起的，或许就是少量金属微粒的夹杂物引起的。

AAS是分析生活粉尘中使用最为广泛的方法。由于常见有毒金属元素的含量相对较高，所以在其检测限方面不存在什么特殊

问题，但是却遇上了一系列其他问题。一般用与5.4.3所介绍的方法（即硝酸-高氯酸分解法）相类似的步骤来分解这种样品。因为样品中有机物含量高且种类多，所以需要延长分解时间以保证将它们完全氧化。为慎重起见，应在100℃（这时硝酸是主要的氧化剂）的初步加热时间延长到24h，并在150℃的处理时间延长到10h（在此温度硝酸已全部挥发，但是仍远低于高氯酸的沸点，因而能保持高氯酸与样品较长时间的接触）。有机物质不完全氧化会产生“粘稠”溶液，它含有能堵塞雾化器（甚至包括AAS雾化器）的细散胶状物质。大规模使用这种方法没有遇到任何危险，但应谨慎避免含油的样品，并按5.4.3方法中的说明那样去精确地控制温度。

虽然完全氧化有机物质极为重要，但是这种处理室内粉尘的方法能可靠地用于ICP多元素分析。由于室内粉尘中某些待测元素的含量变化大于3个数量级，所以ICP光谱分析的很宽的校准范围是非常有利的，而在AAS分析中常需要额外地进行样品稀释。由于室内粉尘溶液中主成分的含量变化很大，且相当难以预料，所以要求比平时更加注意元素间相互影响的特性，为了预防意外的问题，应仔细检查数据。然而，有毒元素的含量往往很高，这就大大地减少了各种未校正的光谱干扰造成影响的可能性。室内粉尘中某些元素的典型含量如下（单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ）：Cu100~2000；Pb100~2000；Zn300~2000；Cd1~50。

#### 9.4.2 道路粉尘

用ICP-AES分析道路粉尘具有与室内粉尘分析大体相同一些问题（9.4.1）。最好用刚性毛刷和簸箕进行采样。然而，由于采样过程中刷子和簸箕的磨损（因此污染了样品），应当尽量用重金属填充物少的塑料制品。在这方面一般是蓝色塑料为最好，而涂金属的簸箕很不合适。

道路粉尘主要成分来自轮胎的合成橡胶、含有酚醛树脂和硅酸盐的刹车垫粉末、道路表面蹭掉的碎屑、建筑材料、发动机油、土壤和许多其他物质。含铅汽油产生的渣滓当然是极为重要的组

成。在多雪地区的冬季，样品中主要成分可能是氯化钠●，此因素可能给AAS测定造成麻烦，但对ICP测定并非是大问题。

与处理室内粉尘一样，样品必须彻底分解，因为除了必须使待测元素分解进入溶液外，还必须使有机物完全氧化，这是为了保证在最终试液中不含残留的悬浮细渣而堵塞ICP的雾化器。无机物细粒是可湿润的且密度都大于水溶液，因此它们在重力作用下会很快沉降或者通过离心分离分开。但是，道路粉尘经酸的轻度作用后（如在100℃用硝酸溶解），其残留物包括部分氧化的有机物微粒，它们漂浮在溶液中或聚集在表层，这就很容易堵塞雾化器。因此，用9.4.1介绍的高氯酸和硝酸进行进一步分解来处理道路粉尘是必不可少的。另外一种对策是在分析之前过滤溶液。但是，如有可能最好避免过滤，因为过滤不仅增加了工作量，而且也使操作误差、吸附造成的待测元素损失以及试液污染的概率增加。

由于人们想要测定的元素的含量水平往往很高，所以溶解溶液的ICP光谱分析很少会出现特殊问题。尽管某些元素（特别是铅）偶然会超过正常的校准范围，但为土壤分析建立的标准曲线通常能满足道路粉尘分析的需要。常规的样品溶解方法也许不适用于那些难以溶解的（如铍）或易通过挥发而损失的待测物（如汞）。为此，必须设计特殊的溶解方法以满足其严格的要求。

#### 9.4.3 工业粉尘

工业粉尘的成分变化很大，除了泛泛地概述以外，试图进行任何评论都是没有意义的。它可用前面介绍的方法采集空中微粒或通过收集沉降灰尘采样。无论什么方法，只要适用，就能用来溶解样品，但要适当注意前面所讨论过的那些因素，既要使待测元素完全溶解而又没有损失，要充分破坏基体使试液能顺利喷雾。假如基体含有那些在ICP光谱分析中可能产生干扰的元素（由于极为复杂的光谱或强谱线），则应该在开始的可行性研究中就注

●用于熔化道路上的积雪——译者注。

意到这一点，并且在可能的地方应用恰当的校正系数。

## 9.5 垃圾分析

人们对生活垃圾和工业垃圾都非常熟悉，因此无需多费笔墨来强调其复杂性。在很多情况下可以将能回收的纸张、塑料、纺织品和金属制品分出来，而将剩余物抛弃，并常用来充填废弃的采石场、砂坑、堆料场等。当这种废弃物要重新用于农业或在其附近打算建筑住宅时，为了评价环境影响而必须分析这些垃圾。尽管许多国家现在对有害废物的丢弃实行限制，但是在垃圾堆中仍然有高含量的有毒金属元素，而且旧的垃圾堆放场无法控制倾倒物的种类。

人们主要关心的元素是那些常见的有毒金属元素，如铜、铅、锌、镉、汞、镍、铬、银、铍和砷。在所考虑的含量范围内，这些金属元素大多能用普通的火焰AAS或其他AAS技术加以测定。但是对分析这样一大批的元素，ICP-AES的潜力是显而易见的，而且用ICP-AES测定某些元素（如铍和铬）要比用AAS法容易得多。此外，个别元素偶而也会有很高的含量，但只要扩展ICP的标准曲线就能解决此问题而无需额外的稀释。

因为垃圾分布极不均匀，所以难以进行有效的采样，尤其当有毒成分以很高的含量出现在非常局部的孤立地点时。可用普通的抓斗从传送带上采集松散垃圾的样品，用大麻花钻在垃圾堆上钻到必要的深度进行取样。将非常不均匀的材料（大块金属等）分离后，就能在大型锤磨机中破碎干渣。

用强无机酸或其他混合酸，例如浓硝酸（单独或与高氯酸混合）、王水等，并在其沸点温度加热，通常很容易使所要测定的元素溶解出来。在这一点上，其分解方法与前面所述粉尘和污泥污水的分解方法相类似。若用这种处理方法都不易释放出的元素不可能是有毒的。但是在这种情况下，由于某些普通废塑料（聚乙烯、聚氯乙烯等）也许会部分或全部不被酸所分解，而是呈悬浮状态保留在溶液中，因此最好在ICP光谱分析以前将样品溶液过

滤一下。

用于垃圾分析的ICP系统的校准不会有什么困难，但必须调整以适应偶然出现的极高含量的分析元素。由于检测限通常不成问题，所以可以采用稍大的稀释倍数（200倍），而各元素标准曲线的浓度应比土壤分析正常所用标准曲线的浓度高。由于铁的含量经常很高，所以在校正程序中应考虑铁可能引起的干扰。垃圾中各种金属元素一般的含量范围如下（单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ）：Be0~5；Ba20~400；V20~400；Cr20~200；Mo0.5~20；Cr30~200；Cu50~500；Ag0~20；Zn50~750；Cd0~20；Pb50~100；Fe1~10% (*m/m*)。

## 9.6 动物和植物组织的分析

### 9.6.1 一般介绍

生物材料的ICP-AES分析可分为两个部分：(1)使大批痕量元素定量地溶解转入溶液；(2)分析溶液。ICP-AES可直接分析样品试液，其准确度与精密度完全能适应生物分析的要求。其唯一的严重问题可能在于检测限。在植物材料或动物组织中某些元素（例如钴和镉）的含量相当低，因此，在溶解步骤造成的连续稀释以后，它们的浓度可能低于其检测限或比检测限高不了多少。钴在牧草中的含量很低，它是放牧动物的食物必不可少的痕量成分，有时因其含量太低而引起家畜缺钴的疾病。因此钴是这批痕量元素中的重要一员，但是其含量往往低于ICP光谱分析法的检测限。镉也有类似的问题，而人们主要把它作为一个有毒元素来关心。

表9-2汇总了全面情况，列出了植物材料和动物组织中痕量元素的典型含量范围以及不用预富集方法所得到的相应的检测限。表中所列含量仅作一般指导，因为在特殊的生物种类中（例如蚝，它能富集锌和镉），或在特殊的器官中，或在某些特殊环境条件下形成的生物体中的元素可能具有很高的含量。假如分解过程造成了10倍的稀释，那么一部分具有正常含量的元素很容易

表 9-2 动物和植物组织中元素的典型含量及  
其有关的ICP实际检测限

元素及其谱 线 波 长 nm	实际检 测 限 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	典型含 量, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$			
		动 物 组 织		植 物 组 织	
		陆 地	海 洋	陆 地	海 洋
容易测定的元素					
Al 308.2	2.5	4~100	10~50	500	60
B 249.7	0.5	0.5	20~50	50	120
Ba 455.4	0.06	0.75	0.2~3	14	30
Ca 317.9	0.5	200~85K	1.5K~29K	18K	10K
Cu 324.7	0.25	2.4	4~50	14	11
Fe 259.9	0.2	160	400	140	700
K 766.4	5	7.4K	5K~30K	14K	52K
Mg 279.0	5	1K	5K	3.2K	5.2K
Mn 257.6	0.1	0.2	1~60	630	53
Na 589.0	2.5	4K	4K~48K	1.2K	33K
P 178.2	3	17K~44K	4K~48K	2.3K	3.6K
S 180.7	5	5K	5K~19K	3.4K	12K
Si 288.1	2.5	120~6K	70K~1K	200~5K	1.5K~20K
Sr 407.7	0.05	14	20K~500	26	260~1.4K
Zn 202.5	0.4	160	6~1.5K	100	150
难以测定或不能直接测定的元素					
Ag 328.0	0.5	0.006	3~11	0.06	0.25
As 193.7	2	<0.2	0.005~0.3	0.2	30
Be 313.0	0.05	0.003	~ ~0.002	<0.1	0.001
Bi 223.0	5	<0.004	0.04~0.3	0.06	—
Cd 226.5	0.5	<0.5	0.15~3	0.6	0.4
Co 228.6	0.5	0.03	0.5~5	0.5	0.7
Cr 267.7	0.5	0.075	0.2~1	0.23	1
Hg 194.2	0.1	0.048	—	0.016	0.03
La 398.8	5	0.0001	0.1	0.085	10
Li 670.7	0.2	<0.02	1	0.1	5
Mo 281.6	0.5	<0.2	0.6~2.5	0.9	0.45
Ni 231.6	1.5	0.8	0.4~25	3	3
Pb 220.3	2.5	2	0.5	2.7	8.4
Rb 780.0	25	17	20	20	7.4

续表 9-2

元素及其谱 线 波 长 nm	实际检 测 限 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	典型含 量, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$			
		动 物 组 织		植 物 组 织	
		陆 地	海 洋	陆 地	海 洋
难以测定或不能直接测定的元素					
Se 196.1	5	1.7	—	0.2	0.8
Sb 206.8	2.5	0.006	0.2	0.06	—
Sn 189.9	2.5	<0.15	0.2~20	<0.3	1
Te 214.3	5	0.02	—	—	—
Ti 337.2	0.3	<0.2	0.2~20	1	12~80
V 311.0	0.4	0.15	0.14~2	1.6	2
W 239.7	5	0.005	0.005~0.05	0.07	0.035
Zr 249.6	1	<0.3	0.1~1	0.84	<20

注：表中K代表 $10^3$ 。

加以测定，而大多数元素则需要采用增加灵敏度的技术，如溶剂萃取预富集，或用氯化物发生法代替使用气动雾化器的直接雾化法。但是，假如用预富集方法，ICP光谱分析法的主要优点（即其多元素分析能力）也就随之失去了，而其他一些方法，如石墨炉AAS可能更加简便和更加经济。如果要将预富集方法与ICP-AES有效地联合使用，那么它们就必须能够同时富集一大批有关的元素。对表9-2需要指出：(1)用9.6.3介绍的方法并不能够溶出表中所有的元素；(2)这里不必使用最灵敏线；(3)没有考虑对检测限的干扰影响；(4)含量以样品干燥时质量为依据。

生物样品中无机元素的分析可以有各种各样的目的，不管是什 么目的，多元素扫描是极为有用的。粮食要检查基本元素或有毒痕量元素的含量是否适当，农作物要检查生物所必需的元素，而牧草要检查与牲畜需要有关的元素。在评价各种工业过程和普通人类活动对环境的影响时，都需要分析动物和植物的组织。为了说明和诊断病理状况以及中毒情况，需要分析人体组织（特别是血液），当法医怀疑是中毒死亡时要分析解剖组织。

尽管这些样品分析的目的各不相同，所分析的植物和动物组织也各不一样，但是，样品溶解和ICP测定所要求的方法是完全一致的，因此下面的讨论是十分概括的。

土壤中许多元素的含量比生长在上面的植物中的含量要高得多，而由于土壤可能对植物材料玷污，因此植物材料的取样遇到了某些特定的问题。这种玷污可能是空中传播来的或雨水溅起的。分析前是否应除去土壤应根据具体情况而定。在基础研究中，有必要了解实际组织中的元素含量，这就应该用纯水冲洗来去掉土壤，但是这有可能造成因淋洗而使可溶性元素浸出的危险。在痕量元素的摄取研究中，分析动物正常吃的东西是比较适当的，这些食物或者完全未加工，或者用包括蒸煮在内的普通食物制备方法来处理。测定那些极少数被植物根系吸收的土壤成分可以估计土壤玷污的程度，元素钛和锆可以用来达到此目的。不幸的是，这两个元素易赋存在矿物中，而这种矿物要用最厉害的化学分解法才能使它们溶解，因此难以将它们与普通的痕量元素扫描方法相结合。

有关生物样品ICP光谱分析的出版物分为下列几个部分：植物样品[193,154,234,136,120,159,83]，生物医学[165,99,146,127,46,47,224]，粮食和食品[97,119,158,21,189,245,246,130,100]。

### 9.6.2 生物样品的分解

通常所说的生物组织的样品分解和痕量元素的溶解是指有机基体的完全氧化。这一般通过两种普通方法中的一种来完成，即用强酸氧化处理（湿法灰化）或在马弗炉内的空气流中灼烧（干法灰化）。另一种可能性是在低压下用活性氧处理样品，因为样品处理仅为中温（小于200℃），所以它可能是一种有吸引力的方法。但是这后一种方法速度较慢，而且不能简便地处理大批样品。

最近，有人介绍了一种避免用氧化酸而将样品完全氧化的方法，只是在80℃于聚乙烯瓶内用 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl浸取样品[130]。该法用于大批粮食作物标准的分析，所得的结果与完全氧化的结

果相差不大。假如这种方法最终证明是普遍适用的话，那么它将具有两个优点，一是不需要价格昂贵的通风橱，二是可避免各种酸气进入大气而对环境产生影响。

像血浆和尿这样的液体样品可在适当的稀释后直接喷雾，不过许多痕量元素可能低于它们的检测限。然而必须记住，在所有的不能完全氧化有机物的方法中，蛋白质和多糖物质的残留水解产物都能从本质上改变试液的粘度，因此不能用纯水溶液进行校准。

尽管存在着各种不同的可选择方法，但目前制备生物样品的方法主要是在氧化破坏有机物的湿法灰化和干法灰化之间进行选择。有大量论述各种可用方法效果的文献，对全面综述感兴趣的读者应参考戈萨奇<sup>[85]</sup>或博克<sup>[22]</sup>的专著。我们仅简略讨论那些可应用于其后的ICP多元素分析的分解方法。应该记住，任何方法都不是十全十美的，ICP使用者应始终考虑到与手头分析任务有关的样品分解方法的局限性。

干法灰化 它有下列优点：快速，不需要昂贵的试剂或危险试剂，无需连续照看。样品在充分与空气接触的情况下缓缓受热，这样炭化缓慢并且不会产生快速燃烧。适用的坩埚为铂坩埚或石英坩埚。

这种方法的缺点很多，即使在可完全灰化的最低温度（约450°C），某些元素（如汞、硒、砷）也可能因挥发而全部损失，而其他元素可能部分损失（如铅、镉）。其他某些元素在氯化物存在时具有挥发性，这种氯化物大量存在于某些动物组织中（如海洋生物组织）。有时候那些不挥发元素会因振动进入埚壁而造成损失，当灰分体积很小时，这一点尤为重要。最后一点是用酸处理这些样品灰分时，分析元素会因灼烧而难以溶解。

使用助灰化剂可减少或全部解决上面所提到的许多问题。最常用的助灰剂是钙、镁和铝的硝酸盐，它们在灰化过程中有多种作用。首先，它们有助于有机物质的氧化；其次它们能形成大量的残渣，有利于保留住挥发组分（包括物理过程和化学过程），

并且减少了样品残渣与灰化器皿壁的接触；最后一点是它们通常能确保分析元素在灼烧结束以后，呈易溶于酸的化合物形式存在。

6.3.3介绍了一种典型的干法灰化程序（用硝酸镁）与植物样品中砷、锑和铋的ICP光谱测定联用。使用的方法是氢化物挥发法，试液中高浓度镁（约 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ）的存在对测定没有不利的影响。但是在普通的雾化器注入技术中，高浓度镁的存在将会由于背景增强或谱线重叠而产生许多干扰，这将使检测限变坏而削弱了这种方法。使用其他普通助灰化剂（硝酸钙和硝酸铝）也会产生同样的问题。用助灰化剂的灰化方法决不能与最终溶液中痕量元素的ICP直接测定法结合使用。选择性预富集方法是解决这个问题的理想方法。

**湿法灰化** 目前它是在无机元素测定之前破坏有机样品的最常用的方法。有人已介绍了各种各样的方法，这些方法要用若干种无机酸和其他试剂。然而，尽管这些方法是多种多样的，但绝大多数方法可分为两种主要类型：（1）硫酸-硝酸混合酸；（2）高氯酸-硝酸混合酸。我们可以在乔利<sup>[118]</sup>的著作中找到对所推荐方法的最好说明。

第一种方法用硫酸和硝酸的混合酸起氧化作用。一般将硫酸和硝酸加到锥形瓶内的样品中，渐渐加热，加热速度要保持反应能够顺利进行而锥形瓶内的混合物又没有沸腾逸出的危险。继续加热直至混合物变黑，这时再加入1 mL硝酸，然后继续加热直至混合物的黑色消失为止。再将混合物加热至硫酸冒烟，就完成了氧化过程。

在样品分解的早期阶段必须避免过度炭化，因为这会造成砷的损失。为此，除了最后加热冒烟以外，自始至终应该使硝酸保持低浓度。

这种方法的某些变更是用高氯酸或过氧化氢进行氧化。当硫酸和硝酸混合物已变为淡黄色时，一小份一小份（1~2 mL）地加入这些强氧化剂，然后继续加热10min。进一步加入这种强

氧化剂是为了破坏最后残留的有机物质。这样处理对比色法和荧光法极为重要：（1）在比色法中，由于某些有机化合物不能被硝酸氧化，因此不能使分析元素呈简单的离子形式释放进入溶液中；（2）在荧光法中，甚至痕量有机物质也能发荧光，因此会引起干扰。这些因素在直接ICP光谱分析中不会产生什么问题，因此，不彻底的氧化也是允许的。只要溶液中未氧化的或部分氧化的痕量有机物不改变试液的粘度或表面张力，它们就对ICP的测定没有影响。但是如果想采用像溶剂萃取这样的富集技术，则必须使所有的分析元素呈简单的离子形式完全释放出来。

由于硫酸盐离子保留在溶液中会产生一系列干扰问题，所以在AAS分析中要避免使用包括硫酸的那些方法，然而在ICP测定中并无这种限制。它唯一的要求是试液中最终酸的浓度要与标准溶液中酸的浓度匹配，以便有相同的雾化率。的确，不适于作AAS分析溶液介质的其他酸（如磷酸），假如它们在样品氧化过程中显示出是有价值的添加剂，那么在ICP测定中则可以考虑加以使用。然而必须注意，硫酸和磷酸对粘度的不利影响比大多数其他无机酸大。

应用 基于硫酸-硝酸的方法适用于大多数植物和动物组织的分解，能够毫无问题地氧化含有少量脂肪或油（不大于10% (*m/m*)）的样品，但必须避免使用高氯酸。某些挥发性元素（如硼、汞、硒、砷等）可能会损失，对此应当采用特殊的处理方法。包括磷在内的大多数其他元素没有明显损失可加以回收。含有高量碱土金属（钙、锶或钡）的样品可能会遇到一些问题，因为它们的不溶性硫酸盐可能会保留在试液中。这些硫酸盐沉淀物会吸附样品中相当大部分的铅。如果生物组织中这些碱土金属元素处于正常含量水平，并且在ICP测定时进行稀释，就很少会产生这种问题。这种方法的另外一个缺点是不能完全溶解元素钛和锆（它们不被植物所吸收，因此能作为样品被土壤玷污程度的指示），但是，溶出的钛用于定性评价样品的土壤含量已足够了。

湿法灰化的主要优点在于可以买到有关的高纯酸，因此能够

大量地使用而不会引入严重的玷污问题而形成高空白。其不足之处是在于，假如使用不当，这些试剂则具有危险性，在样品分解过程中必须加以密切注意，需要有较大的通风橱空间，大量酸雾排入大气会对环境造成影响。

在湿法灰化之后，草木植物样品（特别是草）经常有一些不溶性的二氧化硅微粒残渣出现。只要在分析之前这些植物岩能够沉降下来或者能够除去，在ICP测定中就不必管它们。

注意 这里仅对硫酸-硝酸湿法灰化法作简短介绍，在没有参考更详细的著作<sup>[118]</sup>的情况下，不应当将它们用作样品制备方法。下面将对高氯酸-硝酸分解方法作详细说明。

### 9.6.3 用高氯酸-硝酸混合酸破坏植物和动物组织中的有机物

在本方法中用硝酸处理植物或动物组织样品，先是冷处理，然后加热处理，当反应差不多结束时加入高氯酸完成氧化，同时将混合酸逐渐蒸发至干，将残渣溶于盐酸待分析。除了含有大量油或脂肪的样品外，此方法适用于大多数种类的植物和动物组织。挥发性元素（硼、硫、硒、汞）可能有损失，土壤玷污带来的铁和钛不能完全溶解。除了这些局限性以外，这种方法能够测定许多种无机元素。钾含量高的生物组织样品会产生难溶高氯酸钾的结晶残渣，增大稀释倍数往往使它们进入溶液，因此这一程序要选择特定的最终溶液体积。

## 方 法

### 安全措施

必须遵守使用强酸的常规安全措施，此外必须特别注意高氯酸特有的易爆性质。在采用本程序之前必须了解附录1中所介绍的安全要求。必须仔细按所给方法进行操作。油性或含脂肪样品应予避免。少量油或脂肪（即百分之几）尚可允许，但在加入高氯酸之前必须检查溶液表面漂浮的油珠是否完全消失。当分解不熟悉的样品类型时，分析人员必须先用少量样品小心进行试验。除了上面指定的那些样品外，除非在专家的指导下进行，此程序不得用于分解其他材料。

### 设备

- (1) ICP多色仪系统或扫描单色仪。
- (2) 电热板(装在合适的通风橱内)。
- (3) 锥形瓶或飞利浦烧杯(耐酸玻璃制品, 250mL), 均带硼硅玻璃表面皿。
- (4) 带刻度试管(10mL, 聚丙烯制品)或带刻度烧瓶(25mL, 硼硅玻璃制品)。
- (5) 用于酸和水的加液器(4个)。
- (6) 试管混合器。

### 试剂

- (1) 硝酸(70% (m/m))。
- (2) 高氯酸(60% (m/m))。
- (3) 盐酸( $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )。将浓度为36% (m/m)的盐酸534mL稀释至1L。
- (4) 校准空白( $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸)。
- (5) 标准溶液(同方法5.4.4)。

### 操作步骤

- (1) 称样(在 $105^{\circ}\text{C}$ 干燥并磨碎的样品2.00g<sup>●</sup>)放入干净、干燥、编号的锥形瓶中。
- (2) 加入40mL硝酸, 盖上表面皿, 在通风橱内放置过夜。
- (3) 将锥形瓶放在电热板上慢慢加热, 直到起泡现象停止, 溶液接近澄清。在加热过程结束时硝酸应保持微沸状态(但是没有大量损失)。
- (4) 让锥形瓶冷却, 检查溶液表面是否有漂浮的油珠。
- (5) 加入3mL高氯酸, 将锥形瓶置于电热板上, 不加表面皿, 非常缓慢地加热直到刚好蒸干。切勿过度加热。
- (6) 让锥形瓶冷却, 加入2~3mL水、 $2.0\text{mL}$  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl。低湿加热以溶解残渣。
- (7) 将冷却后的溶液移入带刻度试管或带刻度烧瓶中, 用水稀释定容。

### 校准

生物组织样品分析的校准可按5.4.4的详细说明进行。一般来说, 生物样品中元素的含量较低, 可能不需要将标准曲线的范围扩大到弯曲部分的含量。

<sup>●</sup>那些难以加热干燥的样品(如软水果)可冷冻干燥或捣碎弄匀后称湿量, 另外测出水分含量——原注。

# 10 ICP-AES的现在和未来

这里将叙述ICP-AES技术在地质和环境分析方面的未来发展，并以此结束本书。在过去的几年内，ICP-AES作为一种常规分析手段已迅速成长起来了，人们期待它在仪器设备和应用领域两方面取得重大的进展。当然，预测任何技术的未来都是相当困难和抽象的。原来可行而又切合实际的东西在遇到大的困难时，往往会迅速变得缺乏吸引力。尽管如此，ICP-AES已经取得了很大的进展，人们在其发展过程中又积累了足够的经验，因此有可能对它的未来发展进行预测。我们在预测未来的趋向时，必须把那些看来注定要作为“实验”过程保留的研究与那些可投入日常操作的研究区别开来。

## 10.1 目前状况

ICP-AES在应用方面所占的地位是有把握地加以概括的。现在已有不少厂家能制造标准的ICP光源光谱仪系统，可供人们选购。这些仪器1~3周内即可安装完毕并可作为一个完整的分析系统开始运行，对范围很广的地质样品进行分析。已达“成品”条件的各种类型的仪器已在3中介绍了。

4所介绍的硅酸盐岩石中常量元素和微量元素的分析程序已用于常规分析。只要程序安装得当，在仪器发送后的一个相当短的时间内，它就能够承担常规分析任务。用扫描单色仪系统作日常分析还缺乏足够的经验。不过，那些以硅酸盐岩石分析为主要分析项目而购买多色仪系统的买主，要求厂家在仪器安装后对如何很好地选择微量元素和全部常量元素进行示范是合情合理的。对大多数岩石中的主要成分、微量元素和稀土成分的测定来说，ICP-AES是一种受欢迎的方法。现今人们对谱线的选择和试样

制备程序（见4章）已有了充分的了解，因此可以把ICP-AES法称为“常规方法”了。

在应用地球化学领域内，ICP-AES可以轻易地获得良好的日常分析结果，同时也能非常满意地测定许多具有经济意义的元素。根据现有使用ICP系统的商业服务性实验室的数目，就能清楚地证明这一点。具备一台安装良好的仪器，有恰当的实验室备用品，同时有十分充足的样品来源，ICP系统的运行是有利可图的。在水分析领域中，该技术能测定丰度较高的元素并取得很好的效果，其应用范围正在日益扩大。我们在9已总结了ICP光谱仪对几种环境样品的分析的应用效果。

“气相”样品导入ICP的方法是AAS分析中已成熟的气相进样方法应用的一个逻辑发展，这为几个元素提供了极佳的检测限。虽然这种方法可测定的元素个数有限，但在多元素应用方面已取得了某些成功。现在已有好几家仪器制造厂为其ICP系统提供“氢化物发生器”装置，这证明对此设备有明显一致的商品化要求。

我们在7章已介绍了一些不十分成熟的ICP分析方法，但还没有投入日常应用。这些方法在常规的ICP分析方法中占多大比例还不清楚。如激光ICP显微探针法也许在几年内会得到广泛的应用。与此类似的电热蒸发ICP系统也具有相当的潜力。此外，地质样品中的难熔基体问题能否在温度较高的ICP中得到克服，仍有待观察。

## 10.2 ICP-AES未来发展的估价

ICP光谱分析作为地球科学和环境研究中的一个常规分析方法，目前占有了比较重要的地位，从这一点来展望其不久的将来的发展是做得到的。论述不同类型地质样品的有关章节已指出了其前进道路，在某些领域内已经能够看出ICP光谱分析的未来。从广义上来看，其未来发展可分类为：(1) 仪器上的改进；(2) 样品制备技术的改进。

### 10.2.1 仪器的发展

今后几年内，ICP仪器制造方面引入某些新的十分重要的改进当然是完全做得到的。但是，要预见其根本改进是不可能的。较易预见的东西是ICP仪器制造方面几个特殊项目的改进，这几个项目总的来说将会对ICP技术作出重大的贡献。

进样系统 ICP系统的进样部分能作出改进是非常有意义的。ICP工作者一致认为进样系统是仪器的最关键部位之一。来自被测元素的发射信号中的“噪声”，有相当大的比例是由现行雾化器所固有的缺陷造成的，但是现有设备在这方面的变化却很小，这未免有点令人吃惊。大多数ICP系统是用迈恩哈德同心雾化器，或者用交叉流动型雾化器（可调或固定结构）。不过，逐渐受到欢迎的雾化器是高压交叉流动雾化器<sup>(8)</sup>，它在1364 kPa的输入气压下操作，而现有的各种装置比较通用409 kPa。此外，这种雾化器有非常坚固的结构，其设计显示了对细节的极大注意，对磨光的毛细管顶端小心地作了校直。同样应当注意的是，可调式聚四氟乙烯雾化器在分析偏硼酸锂溶液中已获得了巨大成功（沃尔什，未发表）。这种雾化器难以调节，但它比起同一厂家的仪器中所用的玻璃交叉流动雾化器来，具有始终如一的较好的精度（COV为0.5~1%）。别的作者已推荐使用巴宾顿型雾化器作硅酸盐分析，它不会被颗粒物堵塞，这无疑是这种雾化器的主要优点（见3章的讨论）。

目前在雾化器的设计和结构方面正在进行许多有价值的工作，制造厂家们认识到需要对ICP系统的这一方面作出改进。大家普遍认为，倘若ICP要成为一种高精度技术，那么雾化器则是仪器中必须改进的最弱部件之一。

值得注意的是，目前的努力都放在对现有雾化器结构的改进上，真正进行新结构的研制并不多，大多数是对现有类型的再改进。现在已有几家制造厂供应“耐氢氟酸”雾化器系统，它们一般用聚四氟乙烯制成，等离子炬管中的注入管喷嘴为氯化硼制品。它们允许含氢氟酸的溶液直接喷入ICP，例如用聚四氟乙烯压

力罐溶解之后所得的溶液(4.1.3)。这些雾化器在日常分析中的成功性如何，还有待观察。

试样引入方面的另一个可能的进展是将固体试样作为悬浮液直接注入。在目前仍然只能把它当作一种实验技术，尚不能适用于常规分析。尽管如此，这方面的文献报道与日俱增，而且人们都用巴宾顿型雾化器以避免堵塞。该方法在检测限上具有显而易见的优势，对更深入的研究工作非常有利。但是，要使岩石样品磨得非常细而成为均匀的悬浮液是相当困难的，对此决不能估计不足。预言这种工作的彻底成功还为时太早。

其他几种类型的样品引入装置已有报道，我们把其中的一些已归纳在本书的其他章节中。以气相引入元素已经是一种重要手段，但肯定还可以改进。不连续进样法和电热原子化引入样品可能大大有助于小样品量的分析，尽管它们在日常分析上的可应用性仍然有限，但这些技术中的每一种在未来都具有极大的潜力。

**ICP-AES和通用光谱仪** 我们在3章中已涉及了“小型等离子体”的探索。除了某些文献报道指出的进展外<sup>(239)</sup>，这仍然是一个长期的重要目标。富有生命力的小型等离子体的研制有着重要的含意，它不仅可用于ICP光谱分析，而且也可用于其他方法，因为它能大大地减少仪器投资和操作费用，特别是它可以用较小的、高稳定性固态电路高频发生器。

通用光谱仪领域的进一步发展似乎很可能集中在扫描系统而不是同时多色仪系统。多色仪可能仍然是常规分析用ICP系统的主要支柱，但是它已有了高度的发展。而扫描单色仪却存在着相当大的发展余地，有可能对光谱的精确定位进行机械改进，尤其是现在已经有了非常精确的角度编码装置。计算能力方面的逐步改善以及计算机价格的降低，使扫描光谱仪比多色仪系统受益更大。目前在大多数应用中，扫描系统比多色仪慢，因此在不久的将来，两种系统可能都要生产。

目前，一个现实的发展是同时多色仪-扫描单色仪组合ICP仪器已商品化了。这种组合提供了同时ICP分析和顺序ICP分析

两者优点。应当指出，用一台ICP和高频发生器以及一台计算机组合成“同时-顺序型”仪器，要比两套独立的系统便宜。

能够检查发射光谱的不熟悉部分的光谱仪的设计，在文献中没有受到注意。空气光路的仪器在低于195nm波长时迅速损失了聚光能力，而真空光路仪器在170nm波长以下就不能工作。用能够测出低于170nm波长的光谱仪也许可以对许多元素（氢、氧、卤素等）进行分析。遇到的主要问题是，用作光谱仪光学元件的材料（如现在的玻璃）不能传播这样短波长的光。因此，在此光谱范围内仅做了有限的工作。在今后几年内，其可能性如何还有待观察。

**供ICP-AES用的其他光谱仪** 目前，用于ICP-AES的通用光谱仪，或者是作多元素同时测定的固定狭缝的多色仪，或者是用作元素顺序测定的扫描单色仪，除了在性能方面的有限改进外（如提高扫描系统的速度），不能期望这些仪器会有根本的变化。但是，尚有其他可供选择的光谱仪，它们在ICP领域的未来发展中具有某些潜力。

在中阶梯光谱仪中，中阶梯光栅与闪耀原理已结合在一起。其光栅刻槽的间隙较宽（约80条线·mm<sup>-1</sup>），形成了直角阶梯。光束以较大的入射角照射光栅，所以光线几乎总是从刻槽侧面的窄面一边进行反射。这种几何形状保证在一个窄的角度范围内只产生高谱级（ $n=50\sim 150$ ）光谱，每个光谱区包括一个具有很高分辨率的、宽度十分有限的谱带。由于全部反射都接近闪耀角，光的能量可得到最大限度的利用。由于光谱全部重叠，如果没有谱级分类法就不可能利用中阶梯光栅的高分辨率。在中阶梯光谱仪中，利用一块棱镜通过交叉色散（即垂直于光栅色散平面）使各级光谱分开（图10-1）。这就产生了以“点”出现而不是以“线”出现的光谱波长的正交光谱。在光谱紫外区域达到的色散率约为0.1nm·mm<sup>-1</sup>，比普通光谱仪达到的色散率要平均好10倍。高分辨率可确保将背景干扰减到最小。

正交光谱可以很方便地记录在感光板上，它适用于单色仪，但

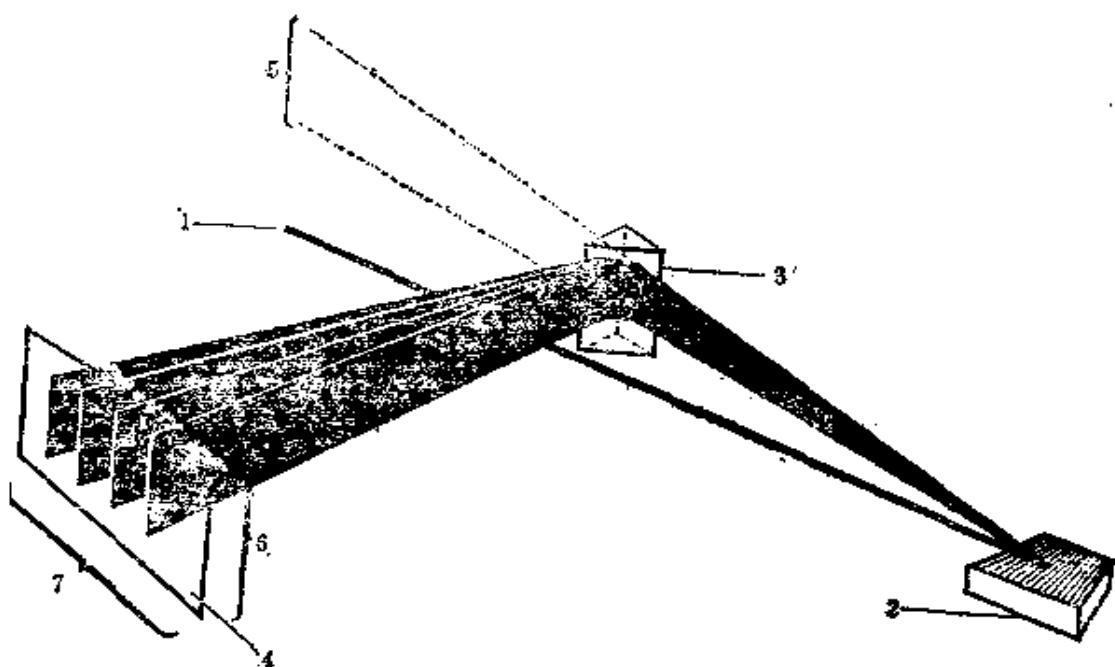


图 10-1 中阶梯光栅光谱仪示意图

1—入射光；2—中阶梯光栅；3—棱镜；4—光谱仪的聚焦平面；5—具有高分辨率但有许多光谱级重叠的初级色散；6—谱级内的色散波长；7—经棱镜二次色散后的谱级

不利于多色仪使用，因为它使光电倍增管的排布很困难，其数目在Spectrometrics Spectraspan II系统（唯一可买到的中阶梯光谱仪）中限制为20个。

在上面提到的仪器中，阶梯光谱仪都是与直流氩气等离子体喷射激发光源组合一起的，将它作为一个独立的实体来评价是困难的。有几位研究工作者已分别使用了这种光谱仪，它是与ICP光源联用的。所得的结果<sup>[17]</sup>在检测限方面与普通ICP-AES的结果非常接近，但对被测溶液为低基体的溶剂萃取物可能产生的背景效应的细节未作说明。

傅里叶变换光谱法 (Fourier transform spectrometry, FTS) 它在红外光谱区的应用已经很成熟了，在此光谱区内，它胜过了光栅光谱法，能产生相当高的分辨率(对同等的照明)。

另外，分辨率相同时，FTS具有大得多（100倍左右）的聚光能力<sup>[221]</sup>。

简言之，当两块镜子中的一块沿入射光方向移动时，光源从这两块镜子的联合反射产生了干涉条纹，FTS的工作取决于这种干涉条纹。条纹的强度又取决于运动中的镜子的位置，这种关系图叫做干涉图。只有当普通光谱服从傅里叶变换时，干涉图才与它有明显的关系，这是一种复杂的数学运算。直到电子计算机的出现，这种运算在实际中才成为可能。

直到最近人们一直把FTS仅仅当作一种红外技术。由于紫外光谱要求较高的分辨率，所以前人认为FTS所需要的精密结构尤其是运算能力阻碍它用于紫外光谱。由于电子计算机的价格越来越便宜，在多元素ICP分析中应用FTS是可能的，其速度与通常的多色仪分析速度相接近，例如每个试样只需2 min左右。由于聚光能力和分辨率的提高，从理论上说其检测限应当有相当大的改进。此外，与1 m多色仪相比，FTS是非常紧凑的。因此，傅里叶变换光谱似乎可以与ICP联合来产生良好的结果。其遗留问题能否被克服还有待观察。

**波长选择和数据处理** 我们必须继续提高对ICP光谱的认识，这是毫无疑问的。由于对次要光谱干扰的了解和掌握不多，这就限制了我们的分析能力<sup>[147,28]</sup>。目前出现的几种较新的波长表对我们有很大的帮助。博曼斯<sup>[34]</sup>、温奇等<sup>[243]</sup>和帕森斯等<sup>[175]</sup>编的光谱表已出版，其他的也接踵而来。此领域内的研究工作者正在逐渐积累已测得的大量ICP谱线数据。以前用的数据是仅仅通过简单的更换旧的电弧和火花发射谱线得到的。虽然把这些新近得到的知识用于实践还需要有多年的分析经历，但势必会取得非常有价值的进展。计算机数据处理方面的改进，将大大地有助于ICP谱线知识的有效地发挥作用。

目前，电子计算机的硬件和软件发展如此之迅速，以致ICP系统中第一个过时的部件几乎总是运算系统。因此，几年前与仪器一起提供的运算装置现在看起来就相当粗陋，其硬件则更

为保守落后。制造厂家们非常重视他们提供的运算装置，因为提供良好的计算系统对销售仪器起很大作用。但是某些厂家提供的运算系统，与其说是用于常规分析，倒不如说是一种“装饰品”；计算机提供的一些选择非常复杂，以致与其说对分析起了帮助作用而不如说起了妨碍作用。尽管如此，总的看来尖端计算机的日益增加使我们受益不浅。我们已讨论过(1.3.3、3.6.2和5.3.4)的电子计算机的技术要求以及可能的改进，用现有的技术可以毫无困难地满足大多数分析工作者的需要。

我们在1.3.3已谈及研制一种用于ICP系统的、完全自动化的、最优化方案的可能性。目前，还没有一种商品化的仪器能够进行全自动的最佳条件选择。在不久的将来，仪器将能够通过重复循环，为某一具体的测定和基体选择全部最佳分析条件将有很大价值，尤其在处理那些许多不同种类样品的繁忙的分析实验室更为有用。

对测得结果进行数学“改进”是ICP光谱分析运算的一个令人感兴趣的方面，将来显然要加以发展。目前，对例行程序所作的唯一类型的数学改进是对叠加干扰和背景漂移的初步校正。但是，我们可以展望更高级的校正方法，它能完全补偿背景和灵敏度两方面的短期噪声和漂移，同时也可补偿倍加干扰。这些“数据处理”(data massaging)程序必须要有许多参比通道，并以极其尖端的化学测量理论为基础。当然，在多色仪中参比通道是一种昂贵的奢侈品，而扫描单色仪不能用来校正瞬变因素(即停留时间不到1 min)。傅里叶变换光谱在原理上提供了几乎不受限制的参比通道，因此它提供了激动人心的改进。

在提供内在的准确而精密的数据方面，“数据处理”是否优于基础仪器方面的改进仍然是个问号，直到最近还是基础仪器方面的改进更为可取。但是，如今计算机价格下跌如此之快，以致复杂的数据处理技术与比较原始的分析仪器组合起来，也许能提供便宜得多的分析系统，而在准确性和精确性上无任何损失。我们可能面临着分析仪器的最终前景，将来的仪器自动化程度非常高，

而数据处理又非常困难，以致超出了分析工作者的理解能力。

最后，在预测ICP光谱分析未来的发展时，人们应当注意在检测限上改进的可能性。在ICP-AES扩大应用的过程中，检测限的改进虽然缓慢，但却是稳步前进的。许多因素有助于这一改进，但对仪器操作参数的更深入理解是一个主要的因素。目前人们对具体应用的最佳条件调节方面已有了令人满意的认识。ICP系统的聚光能力的提高也帮助了检测限的改进。

对地质样品来说，许多元素现在都处于能够测定的边界，在检测限上只要有相当小的改进，就能开辟全新的分析领域，有可能测定那些以前不能测定的元素。在其他情况下，例如植物组织的分析，这种改进可以使许多元素的常规测定成为可能，而以前仅在复杂的富集步骤之后才能着手这种测定。

### 10.2.2 试样制备方法的发展

在ICP光谱作常规测定手段的许多分析领域中，固体试样制备方法的改进是非常需要的。ICP-AES的分析速度比最好的试样制备步骤要快几个数量级，况且，试样制备常常是ICP光谱分析中劳动强度比较大的一个步骤，因此也是成本较高的一个步骤。不过试样制备方面的变化和改进还是易于做到的，而且常常不需要大的投资或复杂的专门工艺技术。

**试样快速制备法** 对样品制备的主要要求是产率高，试样必须溶解时（如大多数地质样品），产率就更是个问题了。对一个高效率的试样制备程序来说，最重要的是操作简单和易于清洗。例如，分析岩石样品时，常用的一种溶解方法是用聚四氟乙烯衬里的压力罐，在里面用高氯酸（在一定压力下）加热溶解岩石（4.1.3）。由于清洗困难以及需要装入样品、密封、开启、冷却等一系列体力劳动步骤，此方法没有能获得广泛应用。虽然许多人用这种溶解方法非常成功，但其工作效率是有限的。

对化探样品来说，一个非常简单的高效率样品制备方法是酸分解法（5.4.3）。利用无机酸来提取勘查地球化学的元素（特别是贱金属）的方法广泛地用于ICP光谱分析，其成效多归于其

固有的简单性。这种方法的产率非常高，适宜于大批分析。

我们在5章中曾提及用试管作硅酸盐的完全溶解。以氢氟酸和高氯酸在聚四氟乙烯试管中溶解试样(在电热板上加热)。一次可装许多个样品，非常适合于批量分析。图10-2说明了提高固体样品溶解产率的一种类似的方法。这是一个铝盘，其把手可脱开，铝盘中能放30个聚四氟乙烯烧杯。在笔者(沃尔什)的实验室里就采用这套装置，它的造价很低。将称好的试样放入铝盘上的各个烧杯中，分别加入高氯酸和氢氟酸，然后将铝盘放在电热板上加热蒸发，溶解试样。一个实验员可同时处理几盘，一天内能够溶解全分析岩石样品60~100个。这仅是个简单的例子，说明分解方法(见4.1)如何能适应ICP系统的需要，当然上述用作岩石分析的试样制备速度是不可能赶上ICP光谱分析速度的。毫无疑问，在世界各地的许多实验室里将会找到许多相似的

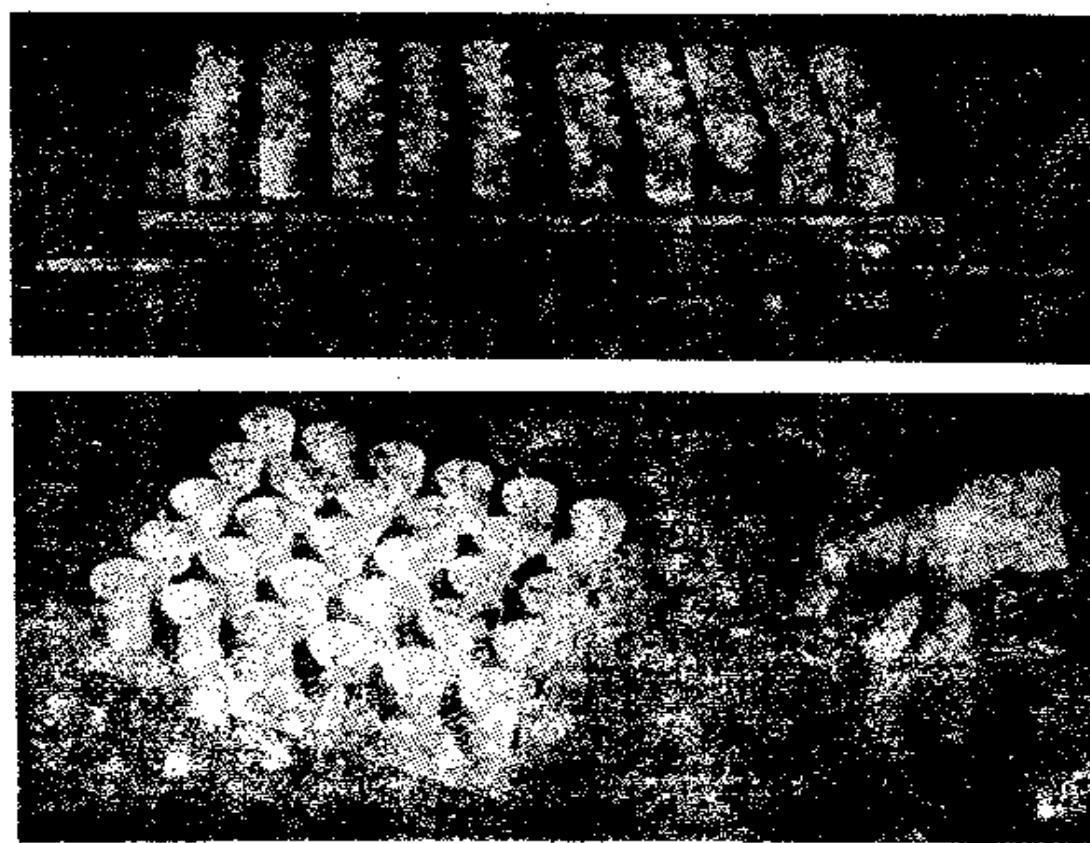


图 10-2 在可拆卸铝盘上的聚四氟乙烯烧杯

例子，而它们的应用无疑将会逐渐为人们所接受。例如，现在已有几篇关于用自动熔融装置作日常分析的报道<sup>[27]</sup>。

最近采用的电子数字天平是ICP光谱分析的一个有效助手。每个固体试样称量花去的时间，在分析花去的总时间中占很大比例，数字天平可使每个样品的称量时间减少至原来的1/3~1/6。相对于ICP仪器来说，数字天平是不贵的，何况它们大大地提高了分析实验室的生产率。电子天平能很容易地与计算机相联结，并在用ICP系统分析溶液时，可自动进行样品量校正。

**试液的稳定性** ICP-AES是第一个广泛用于溶液同时分析的方法。将被测元素保持在稳定溶液中是进行溶液分析的一个先决条件。我们在如何首先溶解地质样品，然后将元素保留在溶液的方面有相当好的经验。在本书的有关章节中，我们已讨论了适用于各种具体应用的方法，然而在这方面仍有许多工作可研究。这种研究对多元素标准溶液的配制极其重要，而多元素标准溶液的配制对ICP-AES是必不可少的。这就需要配好的溶液有比较长的“实验室寿命”(bench life)，在几天内不变质，这虽然并非绝对必要，但却是合乎我们希望的。

**分离技术** 目前，元素的分离与富集是一个非常有前途的研究领域。溶液分析法的有吸引力的特性之一是它对各个元素的浓度赋予的灵活性。选择性萃取元素，继而再富集，这为分析含量非常低的元素开辟了可能性。我们虽然在单个元素的富集技术上积累了大量的知识，但对元素组分离的探索还不够，这对ICP光谱分析倒是一个很有用的领域。有人已将元素组的分离用于ICP光谱分析(见4.4、4.5)，在今后的几年内，无疑将会研究其他的更综合的方法，从而大大地扩展ICP光谱分析的应用范围。

将元素转化成气相进行测定已是ICP分析的一个成熟方法(见6)，各仪器制造厂已开始提供氢化物发生器装置作标准附件。该技术未来的最重要的发展是用ICP同时分析尽可能多的元素。随着从事ICP工作的人员数目的增加及其关联的试样制备法的改进，预测某些进展是合理的。7已介绍的某些不连续进样法

同样是值得参考的，至少其中的一些方法在未来的年代里将会付诸实践。

### 10.3 ICP作其他分析技术的光源

#### 10.3.1 ICP-原子荧光光谱法

蒙塔塞和法塞尔<sup>[152]</sup>首先提出了用ICP作原子荧光光谱(AFS)的原子池。在荧光技术中，其吸收机理与原子吸收一样，假如用空心阴极灯作激发光源，荧光法的光谱就很简单。可是，由于辐射的再发射发生在ICP条件下，因此，这种光源具有AAS所不享有的宝贵特性，即校准曲线在4~5个数量级的浓度范围内都呈线性。

贝尔德原子有限公司(Baird Atomic Ltd)已制造出将这两种优良特性结合在一起的简单而精巧的光谱仪。它必须在很强的原子发射和连续背景上测定荧光，为此，利用空心阴极灯在500Hz产生脉冲，测量同步产生的交变荧光信号。由于ICP的超低频噪声特性，这种技术可以非常有效地使弱的AFS信号与强度高得多的ICP噪声分离开来。在等离子体和光电倍增管之间插入一个窄通带干涉滤光片，以防止过量的光强进入光电倍增管。图10-3为一个单元组件的示意图。在等离子体周围可装置十二个这样的组件，从而可同时测定相应的十二个元素。每个组件的观测高度可单独调节。

ICP-AFS的性能在两方面优于ICP-AES。首先，在AFS系统中实际上不存在光谱干扰，因此无需考虑这种麻烦；其次，基线稳定性非常好，它实际不受雾化器性能的制约，也不受综合连续光谱造成的影响。因此，低浓度元素的测定准确度高，且无需AES所要的校正<sup>[64]</sup>。但是，ICP-AFS还是有缺点的，最明显的是检测限，许多元素的检测限要比ICP-AES法的高一个数量级，“难熔”元素尤其如此。有几个元素，尤其是锌、镉和碱金属，AFS法的检测限显然比AES法好得多。AFS具有ICP-AES法同样的基体效应，这是由于输送问题(雾化率)和光谱

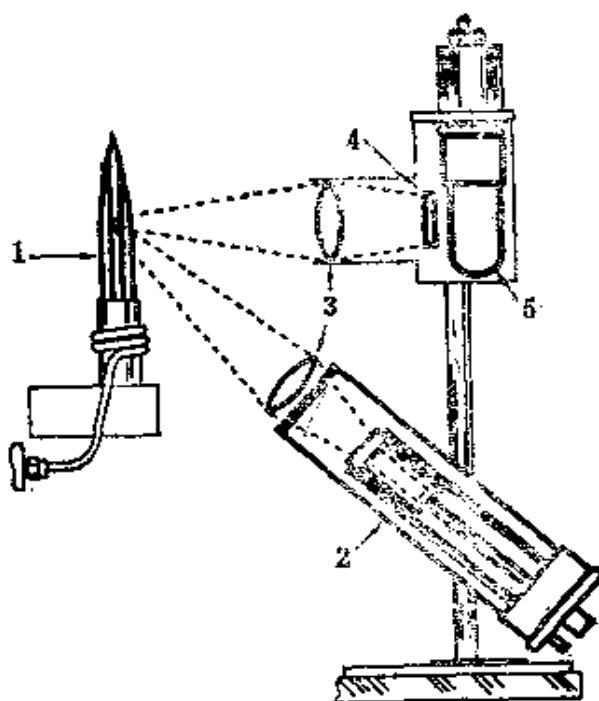


图 10-3 ICP-AES 的一个单元组件

1—ICP，2—空心阴极灯，3—透镜，4—滤光片，5—光电信倍增管

化学因素的综合效应造成的。然而其检测限仍有改进的可能性，只要通过增加激发照明度就能增强荧光信号，看来ICP-AES系统会越来越具有吸引力。

### 10.3.2 ICP-质谱法

1975年格雷<sup>[90]</sup>成功地进行了实验，从直流等离子体抽取的离子，通过针孔大小的样品孔进入抽气真空系统通往四极质谱仪。人们很快地意识到了ICP作为一种离子源的优点，尽管技术上的困难很大，但可靠的系统仍然研制出来了<sup>[109, 61, 62]</sup>。

操作成功的关键在于取样器，即如图10-4所示的格雷结构。等离子体火焰对着水冷铜锥体喷射，锥顶为一块2mm的铂圆盘，铂圆盘中心有一个直径70μm的小孔。离子（以及等离子气体）通过小孔进入装有离子透镜的抽气室，离子透镜引导离子通过第二个窗孔进入质谱仪本体，然后用多道分析器以常规的方法获得质谱。多道分析器很容易分辨由质量数决定位置的波峰，波

峰两侧一直下降至零值背景。试样是用带有去溶装置的普通雾化器引入等离子体的。

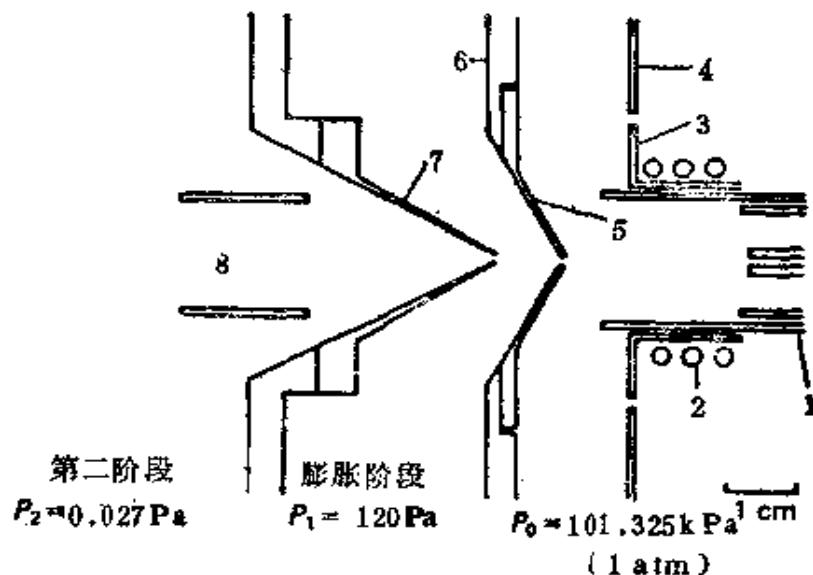


图 10-4 等离子体取样接口  
1—ICP炬管；2—感应螺管；3—石英保护罩；4—炬管箱；5—取样锥；6—水冷面板；7—分离器；8—抽提电极

离子是利用 $70\mu\text{m}$ 的小孔从尾焰的最大电离区域抽取来的，但是这些离子必须穿越在取样锥顶部形成的较冷的、运动缓慢的气体“边界层”。在这些条件下，许多元素在生成单电荷元素离子 $\text{M}^+$ 的同时，也生成氧化物离子或氢氧化物离子( $\text{MO}^+$ 、 $\text{MOH}^+$ )，但双电荷离子仍然局限于二级电离电位低的几个元素(如钡)，这比常规使用的真空离子源优越得多。真空离子源中的多电荷离子使质谱大大复杂化。主要的背景峰由氩、氢、氮和氧的粒子产生，并与几个重要的离子峰相重叠。

图10-5为一定性质谱的例子，所获得的同位素比率与用普通热蒸发技术获得的比率非常接近。由于离子源位于质谱仪的外部，所以本方法可以接二连三地迅速检测许多试样，每个样品约需5min。所获得的检测限一般在 $0.1\sim0.3\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内，也就是

说比用ICP-AES法获得的检测限大约低1~2个数量级。校准曲线在检测限以上3或4个数量级范围内常常近于线性。然而，当溶液浓度大于 $1\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时，由于冷却边界层的冷凝作用使取样孔逐渐堵塞，从而导致了非线性的校准曲线。对其他无水蒸气引入等离子体的样品导入法（如电热蒸发法、激光烧蚀法），也许在边界层采样方面有某些改进。

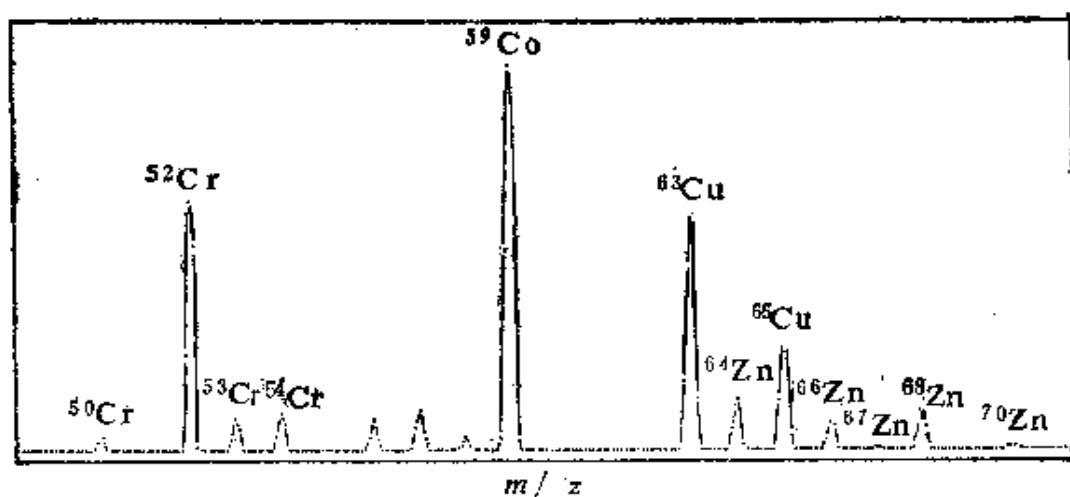


图 10-5  $0.1\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  的铬、钴、铜和锌  
(1%  $\text{HNO}_3$ ) 的质谱图 (256个通道。钴为第59峰道，  
计数1192)

将取样孔的直径增加到 $400\mu\text{m}$ 可以避免边界层截留样品的问题，这样，取样器能从大量等离子气采取“连续”的流动样。这种系统的优点是：(1) 在边界层生成强键氧化物的元素主要以原子离子检出；(2) 浓度小于 $1000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的溶液在取样孔周围没有什么盐类凝结。不过，连续进样必须有一个额外的抽气减压步骤。

前人已证明连续层取样是易于达到的，它对复杂样品的多元素分析十分有益，详情见戴特和格雷的文章<sup>[62]</sup>。

#### 10.4 用于原子发射光谱分析的其他等离子体

除ICP外，人们一直在研究作原子发射光谱分析的其他等离

子体。这方面的工作超过了ICP的发展，而且一直持续不断。这种持续兴趣的主要原因在于其他等离子体的电源要比ICP的高频发生器便宜，小巧得多。此外，其他等离子体运行所需的气流量比ICP的气流量小得多。有可能替代ICP的等离子体有电容耦合微波等离子体(capacitatively-coupled microwave plasma)和直流电弧等离子体(direct-current arc plasma)，一些研究工作者已将这些等离子体与ICP作了比较。

应当指出，进行这样的比较是困难的，因为在实验装置中如不同时更换某些有关的部件而仅仅更换激发光源是不可能的。各种等离子体只有在与各自特定型号的雾化器、光谱仪等组合在一起运行，才有最高的效率，所以必须比较整个系统而不是仅仅比较激发光源。在这些条件下，公正比较的概念是含糊的。实验设计难道会容许使用效率不同的雾化系统或分辨率不同的光谱仪吗？

尽管有这些问题，研究工作者大多数已得出结论：ICP在几个重要方面显然优于其他等离子体。这并非说微波等离子体和直流电弧等离子体完全不适于地球化学和环境分析，也可以说得更确切些，对一部分分析工作者来说，要获得可与ICP相比较的结果，需要十分小心和费力。

其他等离子体的问题主要在于将试样气溶胶注入等离子体温度最高的部分有相当大的困难，这将导致与化学火焰经历相类似的一系列基体效应和化学干扰效应（用ICP时，由于注入样品通过环形等离子体而避免了这些问题）。因此，其他等离子体用于诸如淡水这样的低基体样品是最为有效且麻烦最小的。要将气相注入法(见6章)与这些等离子体理想地组合，应当做到：(1)被测物能与等离子气均匀混合，从而易于进入等离子体的最高温部分；(2)预先将有麻烦的基体元素与被测元素分离。但是，目前仿佛尚未有这种组合的报告发表。

#### 10.4.1 微波等离子体

当超高频交流电源通过电容耦合到气流里时，就形成了微波

等离子体 (microwave plasma, MWP)。它作为激发源的常用条件如下：频率为2.45GHz，功率为600W，工作气体为 $3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 氮气。图10-6为MWP的示意图解。其一般操作条件与ICP所用的工作条件非常相似，即把试液喷雾进入等离子体，将分开的光谱线的信号强度积分5~15s，可同时测定许多元素。

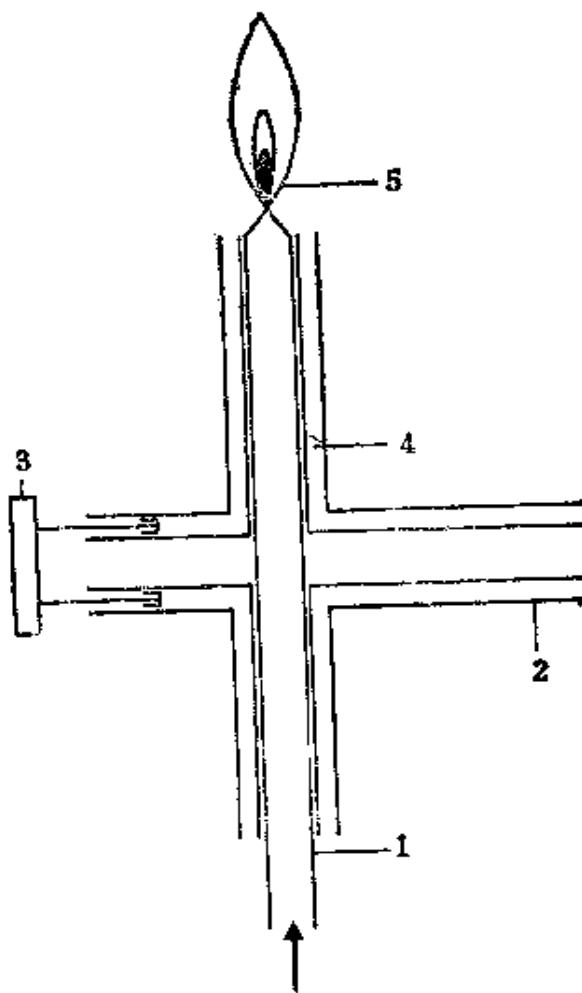


图 10-6 电容耦合微波等离子体示意图

1—PTFE内衬管；2—与微波发生器相联的波导管；3—调谐器；  
4—微波谐振腔；5—微波等离子体

博曼斯等[36]将MWP与ICP作了仔细的对比后宣布，ICP在以下几方面具有无可争辩的优势：检测限，由于易电离元素造成的基体效应，灵敏度，重现性，以及对变化大的基体容易确定多元素折衷条件等。拉森和法塞尔[132]比较了氩气MWP与ICP，

得出了类似的结论。他们发现，用MWP时，易电离元素（钠）的浓度有小小的变化就会使好几个元素的发射强度发生较大的变化，由于在干扰曲线上没有平台区，试图以加入过量钠来缓冲电离干扰是非常勉强的。尽管有这些相当全面的批评，戈文达拉贾等<sup>[89]</sup>依然认为，分析硅酸盐中常量和微量成分时，以偏硼酸锂熔融，然后溶解熔块测定，在准确度和精确度方面得到很好的结果是可能的。当直接喷雾溶液时，不同类型岩石（如酸性和碱性）的基体效应明显不一样，使之不可能使用共同的校准曲线。但是，当向这些溶液加入锶缓冲剂时，则完全克服了基体效应问题。某些小的化学干扰依然值得注意。伯曼和博斯特鲁姆<sup>[45]</sup>在岩石分析中对MWP和ICP作了比较，发现MWP需要将标准与样品仔细匹配，而这只有用标准岩石才能做到，此外还需要加高浓度锶之类的电离缓冲剂。对大批量岩石的主成分测定可得到良好的结果，但微量元素则相当困难，需要非常频繁地进行校准，以补偿MWP灵敏度的大幅度漂移。他们由此得出下列结论，与ICP相比，“错综复杂的制备步骤使MWP发射光谱成了一种非常棘手的分析方法”。

#### 10.4.2 直流等离子体

在“光谱测定 (Spectrometrics) 系统”出现之前，直流等离子体 (direct current plasmas, DCP) 作溶液分析所得的结果是令人气馁的。将样品导入等离子体射流的方法导致等离子体的极不稳定，且发射粒子在原子池中停留的时间很短。现行样式的DCP光谱仪(图10-7)应用一种三电极结构，下面两根阳极为石墨电极，上面一根阴极为钨电极，这三根电极都嵌在陶瓷套管中，套管同时引导氩气流，产生“倒Y”形等离子体射流，这是唯一型号的产品。已雾化的样品注入两个等离子体射流相遇的交角处，同时深入等离子体中一小段距离。从样品射流冲击到等离子体的那一点测量光发射。“光谱测定系统”使用了一台独特的中阶梯光栅光谱仪 (10.2.1)，这种光谱仪或者可以用作单色仪，或者在元素数目较少时 (最多20个) 用作多色仪。试样以 $2\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 左

右的速度雾化，等离子体需要 $6\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右的氩气。

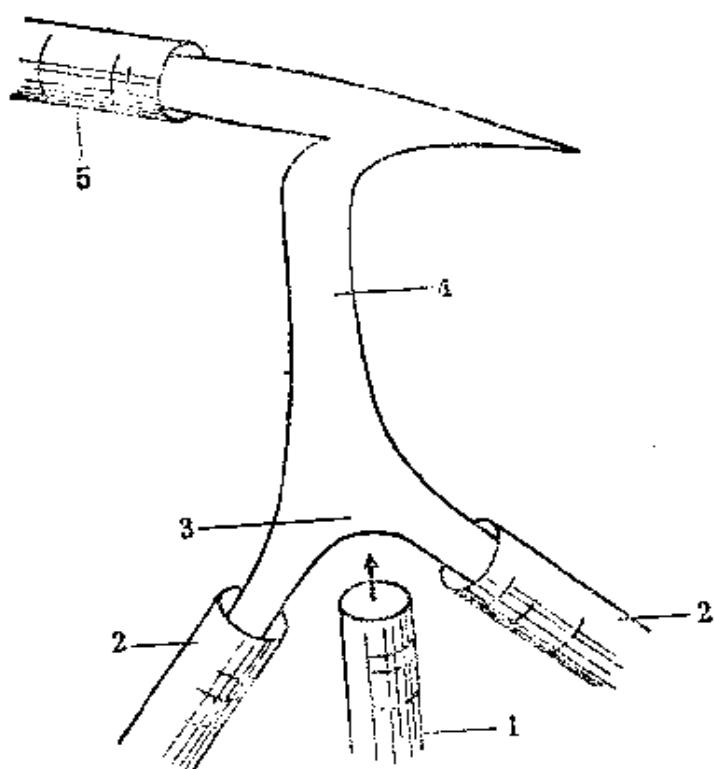


图 10-7 二电极直流等离子体的简化示意图

1—气溶胶注入管；2—阳极管；3—激发区；4—等离子体射流；  
5—阴极套

直流等离子体显示了MWP所表现的相同的问题，即易电离元素会增加发射强度，化学干扰效应等，因此，它最适用于如水这样的低基体样品的测定。约翰逊等<sup>[117]</sup>用DCP测定了天然淡水（无盐）中的一系列元素，用铯缓冲液来使发射稳定以抑制灵敏度的变化，同时用镧作内标。他们发现其检测限一般不如ICP，但背景所需的校正则与ICP差不多（稍微低一些）。伊斯特伍德<sup>[69]</sup>指出，与纯水溶液相比，含盐水中元素的灵敏度增加了许多（增至300%），分析岩石溶液时，需要用电离缓冲以降低这种灵敏度增强。汤普森和瓦尔登（Walton）发现，对钛的化学干扰很复杂，其类型和量级与AAS相似（未发表）。尚未有人对DCP光谱

仅在地质分析上的应用作过详细研究。

## 10.5 ICP-AES与其他分析方法的比较

对各种分析方法的相对优点进行综合估价几乎是不可能的，要将像ICP-AES这样的新技术与其他成熟的分析方法进行比较尤为困难。尽管如此，ICP仪器目前正按照一定的趋势向前发展，以ICP-AES作常规分析取得的丰富经验就可以作出初步结论，表明ICP-AES能使地质领域内的分析工作受益。许多成熟的分析方法可与ICP-AES相竞争，尤其是AAS和XRF，它们在地质和环境领域内是两个强劲的对手，因此，人们在对比各种方法时，非常注重与这两种方法的比较。

### 10.5.1 ICP-AES与原子吸收分光光度法

ICP-AES与AAS这两个方法各具有自身的优点，又有许多共同之处。假如要测定许多元素，则ICP-AES在分析成本和速度方面有着明显的优越性。当在一个样品中需要测定20个或更多的元素时，ICP-AES则更为可取；相反，测定单个元素时，AAS比较快，经济效益较好。AAS的雾化气流量比较大，可以每10s测定一次，而ICP-AES每次分析通常需要60s。用ICP-AES而不用AAS的“交叉点”为每个样品3~8个元素。有必要考虑仪器的投资费用，这方面ICP-AES要高3~6倍。由于这两种系统都是高度自动化的，所以对人力的考虑比较困难。AAS是通过样品盘自动循环来测定指定的一系列元素，最新式的原子吸收光谱仪能够进行拟多元素分析。操作人员们花的时间强烈地受这两种技术的工作动态范围的影响，这方面ICP-AES显然优于AAS（2.2.3），它只要制备一种溶液而不用任何稀释就可测定浓度范围相差很大的许多元素。而AAS就不是这样，它只能包括2~3个数量级，因此实际工作中常需要稀释。

ICP-AES的可测元素范围肯定要大一些。许多元素的火焰AAS法可获得最佳的灵敏度，但也有相当数量的地质试样中的重要的元素是不能令人满意地加以测定的，特别是几个比较难

熔的元素和非金属元素，锆、钇、钼和其他几个元素的ICP光谱法有良好的检测限，但火焰AAS法的灵敏度却很差，因此，AAS法本身不能够测定地质工作中通常所需的全部常量和微量元素；相反，ICP-AES却能测定所需的全部元素。一个重要的例外是铷，此元素在岩石中的存在量很微小，其ICP光谱法的灵敏度不能满足测定的要求。未来的发展能否改变这种情况还是有疑问的，因为在高温ICP中铷的电离太厉害，所以其原子线（分析必须用的线）的发射信号必然非常微弱。AAS法对此测定具有优越性，但最好的方法仍然是火焰发射光度法。大多数AAS仪器能用作发射测定，用空气-乙炔火焰测量铷的结果很好。值得注意的是，用ICP光谱法测定常量元素所制备的溶液，对铷的火焰发射光度法测定是理想的。

虽然火焰AAS可以测定许多元素而无任何明显的干扰，但ICP光谱分析法的干扰效应比火焰AAS还要小（见2.2.4）。无火焰AAS的干扰情况比火焰法严重。在地质样品的分析中，无火焰AAS（无火焰原子发射也一样）还没有被广泛采用，但在生物领域内却已做了不少工作。大多数地质试样中的难熔基体对无火焰分析是一个严重问题，即使用标准加入法也是如此。用现代样品引入系统，无火焰AAS可能会进一步的改进。当基体问题能够克服时，无火焰AAS确实可为相当多的元素提供比普通ICP更好的检测限。

最后，两种方法（它们通常的方式）所用溶液的体积也是值得考虑的。在良好的条件下，用普通的ICP多色仪，只要0.5mL的试液就能获得精确的多元素分析，而相应的火焰AAS分析则需要体积大得多的试液。

在ICP-AES和AAS之间可以进行直接的比较，不仅由于两者都是相似的“溶液”分析法，而且同时用过这两种仪器的分析工作者为数不少。大多数实验室都能将AAS作为ICP-AES的补充手段。两种技术提供了可比精密度（也有可比准确度），并且可相互取长补短。此外，许多应用领域里，ICP-AES可能是

一种不必要的昂贵分析手段，而AAS则能取得完全令人满意的效果。

### 10.5.2 ICP-AES与X射线荧光法

ICP-AES和XRF之间的对比更加困难，而且更容易引起争论。从理论上来说，这两种技术都既能分析固体又能分析液体，但实际上，ICP-AES主要是一种溶液分析方法，而XRF主要是一种固体分析方法。对大多数实验室来说，在这两种仪器之间进行选择是需要的，因为一个实验室要购买两种仪器常负担不起。目前，用两种方法同时对相似的样品进行测定的经验非常少。在某些国家内XRF是很好的岩石分析方法，他们对ICP-AES的趋向是根据它比XRF做得好的方面来判断；但是在另一些国家，XRF用得较少，因此采用ICP-AES可能就比较容易。

从相对成本来看，ICP-AES比最大的XRF系统便宜得多。操作费用可能不相上下，不过在没有现成化学设施可用的地方，为ICP系统安装样品处理设施的投资会大大提高ICP-AES的成本。对没有现成化学设施同时又不愿意或不可能提供它们的单位，XRF则常常比ICP-AES更可取。

ICP-AES对几种类型的地质分析是非常可取的，其中一例是水的分析，样品不经预处理就可直接喷雾进行同时分析，这种能力是XRF无法与之较量的。另一例是土壤或化探分析，只要简单地用酸提取所需的元素，就可满足试样制备的要求。制备这种试样仅需很少的设备，而且一个工作日里可制备几百个试样，因此每一个八小时工作日内，ICP可为200个试样进行20~40个元素的分析。这就使分析成本降得很低，是XRF（或现有的任何其他分析技术）无法与之匹敌的。

在其他分析领域内，这两种技术之间的优点是相当的，且取决于其他因素，如被测元素的数目、检测限等。这两种方法均能测定周期表中的大多数元素。对检测限进行比较时，必须将样品溶解的稀释系数（通常稀释100倍）考虑进去，即使这样做，总的来讲ICP-AES的检测限仍然比XRF好得多<sup>[31, 32]</sup>。然而，这是

一个受许多限制条件支配的综合结果，在某些情况下，可以发现XRF对一些元素具有较好的综合特性。博漫斯<sup>[32]</sup>曾作出结论：对大多数应用领域内的微量分析来说，ICP-AES优于XRF。在地质样品的分析中肯定能找出支持此结论的例子来。

对地质文献的调查表明，地质样品中经常需要测定的微量元素有银、砷、金、硼、铍、钡、铋、镉、铈、钴、铬、铜、镓、镧、锂、钼、铌、镍、铅、铷、锑、钪、硒、锡、钽、钍、铀、钒、钨、钇、锌和锆。另外，还有稀土元素。在上面所列的元素中，XRF不能测定锂、铍和硼，而ICP-AES测铍的效果令人不满意。有几个元素（如银、金、铋、镉、钼、锑和钨）在非矿物样品中尚未发现有被检出的足够丰度。所有这些元素，当其在样品中的含量超过 $10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 时，就可以用ICP-AES和XRF两种方法测量。不过，由于溶解问题，用XRF测钨可能比ICP-AES好，其他元素用两种方法都可测定，但镓、钍和铀用XRF较好。用XRF可测定低至 $1\sim 2\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的铌，而对ICP-AES来说， $5\sim 10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 就可能是下限。砷、硒和锡经氯化物发生后用ICP-AES测定是最好的，若以通常的进样方法则ICP-AES的检测限就不如XRF。对钛、钴、钪和钒的测定，ICP-AES比XRF好；对ICP光谱法来说，这些元素是很容易分析的元素，但对XRF则易遇到困难。ICP-AES可以测定第一过渡系的全部金属元素。

测定微量元素时，XRF仅需磨碎样品，然后压成片，在恰当的情况下无需称量，而ICP-AES则必须溶解样品，对不完全溶解的危险不容忽略。但是，只要一批分析50个或更多的试样，就完全可以使试样溶解合理化，其速率甚至可超越压片速率。所有因素中最重的一个因素是每个试样占用仪器的时间，其中ICP-AES要少得多。因此，对选定范围的普通微量元素来说，用ICP-AES分析岩石的总成本差不多比XRF低一半。

这两种方法都能非常满意地测定岩石分析中惯常测定的10个主元素（硅、铝、铁、钙、镁、钠、钾、钛、磷和锰）。

ICP-AES测钠的灵敏度比XRF好，而XRF测钾较好。XRF可达到的精密度优于ICP-AES，但ICP-AES的精密度和准确度没有很大的差别（见2.2.6）。XRF的基体干扰较严重，必须加以校正，因此XRF的精密度与其准确度不相同。在XRF的定量分析中，大多数采用熔融制样法，这样花费的时间与ICP-AES制样大致相同，后者将试样熔融后再溶解。虽然ICP-AES需要溶解熔珠的时间，但其溶解过程不费力气，此外，由于熔珠的表面状况和晶体结构是无关紧要的，因此熔融时无需多加小心，而XRF则相反。

在笔者（沃尔什）看来，XRF是分析硅酸盐中常量元素较好的方法，在硅酸盐试样中成分的范围变化不大，标准能与之紧密匹配。XRF法的精密度极佳，这是它的优势，但是，假如要分析岩石类型和矿物含量变化很大的样品，那么ICP-AES就具有真正的优势。在ICP光谱分析中干扰较少，这使它成为分析不常见岩石中常量元素的一种比较“皮实”的技术。笔者同样认为，对微量元素的分析，ICP光谱法也拥有真正的优势，尤其是在样品的分析产率方面。当然，XRF的拥护者也会有非常充足的理由为他们的观点作辩护。

利用ICP-AES的“溶液”方面的以及分析前富集元素的优势来测定很低含量的各种元素是非常理想的。于是，ICP-AES有可能用作硅酸盐岩石中低至十亿分之几的稀土元素的快速常规分析（见4章），这不仅是测定微量镧系元素的最迅速方法，而且从根本上改变了ICP光谱分析法与其他岩石分析方法之间的均衡。

试样中的其他几个元素可通过富集后用ICP-AES测至低于百万分之几的含量。氢化物发生法可在异乎寻常低的浓度下测定选定的元素。因此，ICP光谱分析法最显著的综合优势正在于它的灵活性。

### 10.5.3 ICP-AES与其他分析方法

尽管在许多情况下有很好的理由来说明ICP-AES与其他方法之间的对比是没有价值的，但仍应当对它们进行对比。无论中子

活化法或质谱法都无法直接与ICP-AES比较，这两种技术在所选择的应用分析领域内具有真正的优越性，但是这些应用几乎不与ICP-AES的应用领域相重叠。有时用它们为ICP的方法研究对照检查分析数据。

比色分析法的应用已不如以前广泛，但仍然保持某种特殊作用，对其他手段不易测定的某些元素（例如氟）尤其有用。与ICP光谱仪以及大多数其他方法所需的仪器相比，比色法的设备投资是很少的。它对装备良好的地球化学实验室来说是一种很有用的技术，使分析工作者可采用不同的方法检查结果。

类似的评论也可应用于离子选择性电极，这是一种很有价值的方法，尤其是用于氟的测定，但不能真正用它来测定许多元素。像离子色谱或极谱法这样的技术，迄今在地质领域内尚未得到足够广泛的应用，而不可能做出切实的对比，但是，就原理而论，它们可用作离子形态的研究，因此被看作是最好的辅助方法。

现在投放市场的许多ICP系统都是由那些制造“固态光源”仪器转向制造ICP光谱仪的公司制造的。众所周知，在很早以前地质试样中微量元素的分析就采用了光学摄谱法。虽然直流电弧和火花的多道光谱仪在金属分析中是一种可接受的分析技术，但用于地质工作却成了问题。地质材料的不导电性和难熔基体不适合于这种分析，虽然它们可获得良好的检测限，但存在着难以校正的严重干扰，因此，光学摄谱法在地质领域内应用不广泛。

用作ICP光谱分析的仪器也许是从固体光源系统发展起来的，但作为分析技术来说，这两种方法在大多数方面完全不同。ICP光谱法用溶液分析，其干扰很小，能很好地适用于高含量和微量元素的测定。光学摄谱仪（及其现代对应物“直读光谱”）对地质领域内的初步半定量分析无疑是有用的，但要弄清楚ICP光源光谱仪是一种类型截然不同的分析系统是重要的。

# 附录1 安 全

ICP系统是分析化学工作者使用的最安全的一种仪器。ICP光谱分析不用可燃气体和有毒试剂，也不发射任何危险的电离辐射。感应螺管发出的高频辐射在仪器外部的强度很微弱，对人体没有任何伤害作用，而等离子体发出的强紫外辐射则完全被限制在炬管箱里面。注入等离子体的溶液分解衍生的烟雾与紫外辐射产生的臭氧可以利用配有小功率排风扇的排风管安全地排出实验室。仪器的电子系统所产生的高压要比在普通电视机中探测到的电压低得多，而且是完全封闭的。于是，与ICP使用有关的、唯一明显的危害来自样品分解过程，但其危害程度并不比化学分析中的任何其他方法所遇到的危害大。然而，从化学实验室的一般安全要求出发，从本书推荐的需要特别小心处理的特定化学试剂来考虑，仍需指出几个安全要点。

这一部分的内容不应看作是对实验室安全的全面指导，而应看作是使读者对特殊要求引起注意的一种方法，他们在从事实验室工作之前或在设计一种新设备时，应在安全方面有充分的知识。

## 普通实验室的安全措施

### A 前言

下面的叙述代表了应当采用的标准条件。制备试样的实验室应有足够的空间，而且是为此目的专门设计的，在里面不允许进行其他活动（如事务工作、社会活动或做食物和吃东西）。其房间应具有易于通过的出口，包括紧急出口，但不应把制样室当成到其他实验室或办公室去的通道。各种设施（洗涤池、通风橱、防尘罩、电源插座、排风装置等）必须能够胜任最繁重的负担。在实验室内及别的地方必须有充足的储藏室，防止实验台和地板上堆满了试样盒、仪器等东西而变得乱七八糟。实验室内应有足够的

的灭火器、急救箱、洗眼装置、紧急淋浴、处理大量洒落物的设备以及防护服(面罩和橡皮手套)。必须有一个单独的、可上锁的化学药品贮藏室，留在实验室内的有害药品应尽可能地少。

## B 管理

必须由业务上有资格的化学家或具有类似经验的人对样品的制备设施总负责，他对实验室的业务、安全和纪律的各个方面负实际责任 尤其必须履行下列职责：

- a . 随时了解有关实验室安全方面的全部情况；
- b . 涉及安全问题的工作区要制订书面的规章制度并予以实施；
- c . 为使用设备的所有人员提供适当的培训；
- d . 从安全角度注意设备的维修(如安全防护，定期检查所有电气设备的接地情况)。

另外，应当有一个人在急救方面受过训练并取得了合格证书。

## 特种伤害的防护

### A 高氯酸

如果对高氯酸处理不慎，它就会引起危险的和破坏性的爆炸。由于这个原因，有的实验室禁止使用高氯酸，许多实验室则尽量避免使用高氯酸。尽管如此，用高氯酸氧化有机物分解试样，即使没有千百万次也有成千上万次是安全的。看来只要遵守一定的安全防护规则，高氯酸是能够安全使用的。由于该酸有很多优点，所以产生了一些经过试验的分解有机物样品和无机物样品的好方法。本书推荐了这些分解方法中的一部分。在着手使用这些方法之前，分析工作者必须熟悉高氯酸及其盐类的性质和使用的各方面情况。在许多地方都能找到有关的资料，其中有博克<sup>[22]</sup>、坎特尔<sup>[48]</sup>、埃弗雷特和格拉夫<sup>[71]</sup>的著作，以及分析化学会分析方法委员会的建议<sup>[8]</sup>。下面简要说明在地质和环境试样的分析中与高氯酸使用有关的几个要点，不过未包括人造材料分析方面的应用，除了有相当经验的化学工作者以外，其他人应避免

在这方面使用高氯酸。

高氯酸是一种强酸，在稀的水溶液中没有氧化性，但是在它与水的共沸混合物（含高氯酸72.5%(*m/m*)）中，高氯酸是最强的氧化剂之一，尤其在接近其沸点（204℃）的高温时。商品级的高氯酸含量为60%和72%(*m/m*)。无水高氯酸是极其危险的，只要过一定时间之后总会发生自发爆炸。由于恒沸混合物的存在，无水高氯酸不能仅仅通过加热其水溶液来得到，但是必须避免将高氯酸与脱水剂混合。

高氯酸与未经处理的生物组织一类的易氧化物质的反应是爆炸性的，因此决不能直接用高氯酸来分解这类样品。在实际应用中，先要用中等程度的氧化剂（一般是硝酸）来破坏易氧化物质，然后加高氯酸；这样就缓和了反应的剧烈程度。另外，也可将高氯酸与其他酸一起混合加入（硝酸与高氯酸之比不小于四），逐渐加热。在此如的稀释和温和的温度下，高氯酸不是一个活泼的氧化剂，而是硝酸首先与生物组织起化学反应并将其破坏。随着硝酸的沸腾逸出，温度升高，高氯酸变浓，其氧化能力逐渐增加。待硝酸全蒸发掉时，仅留下一小部分已经部分氧化的有机物质，它随后被高氯酸彻底氧化。

含有较多油脂的样品决不能用高氯酸处理，因为这样能引起爆炸。油脂相和混合酸之间的表面积十分有限，能使未氧化的油脂继续存在直至仅仅留下高氯酸，接着就发生了激烈的反应。此问题适用于含有脂肪或油类的动植物组织，同样适用于含有矿物油的岩石或沥青。

除了钾、铷和铯盐外，高氯酸的金属盐都易溶于水。高氯酸钾在纯水中的溶解度为 $1.32\text{g}\cdot(100\text{mL})^{-1}$ ，而在含有其他高氯酸盐的溶液中，其溶解度可能更小，但这在实际分析中很少会造成问题。某些重金属的高氯酸盐可能会爆炸，所以用高氯酸溶解某些矿物（如铅、铋、锑矿等）时应加以小心，使之不生成固体高氯酸盐。看来在温度200℃以下用比较稳定的碱金属、碱土金属、铝和铁的高氯酸盐（诸如岩石、土壤等的主成分）来稀释重金属的盐类

是没有爆炸的趋向。高氯酸有机盐类和酯类可能有极其猛烈地爆炸。

高氯酸分解用的通风橱必须有特殊结构，酸雾或冷凝物在任何情况下都不能与木制品或塑料制品(耐化学腐蚀的除外)接触。管道必须是焊接塑料管，同时具有冲洗设施。

被高氯酸浸渍的木头可能会自燃，假如受热甚至会发生爆炸。高氯酸洒落在木质地板上时一定要非常认真地加以处理，必须将玷染过高氯酸的木头割下，除去。玷污严重的木头也许需要专门的搬运公司来处理。少量的洒落可以用水稀释，再用棉布擦去，但是必须立即用大量水彻底清洗这些棉布。

## B 氢氟酸

氢氟酸对皮肤和眼睛能迅速造成不可恢复的损伤，因此需特别小心处理。尚未有适用于氢氟酸的快速、准确的配量器，分配氢氟酸的最好方法看来有：(a) 小心使用瓶子连带的聚丙烯量筒(由某些化学药品厂供应)；(b) 使用体积可调的聚乙烯移液管(最多可移取2mL)。应在塑料盘内移液，使洒落的酸完全留在盘内。处理氢氟酸的分析人员必须自始至终穿上紧身实验服，同时戴面罩和已检查过的橡皮手套。

使用氢氟酸的人和急救员应对如何处理接触了氢氟酸的皮肤非常熟悉。应当立即用水充分淋洗接触部位，然后将葡萄糖酸钙胶敷在伤处。除了最轻微的接触外，建议都去医院治疗。

## 附录2 ICP系统制造厂<sup>①</sup>

制造厂	仪器类型
Allied Analytical Systems (联合分析仪 器公司) One Burtt Road, Andover, MA01810, U. S. A.	a. 多道ICP-AES
ARL Inc. (ARL公司) 15300 Rotunda Dr., Suite 301, P. O. Box 149 (48121), Dearborn, MI 48120, U. S. A. 北京办事处：西苑饭店8号楼802号， 电话：8313388—802	a. 多道ICP-AES b. 单道扫描ICP-AES c. 多道加单道扫描联合 型ICP-AES
Baird Corporation (贝尔德公司) 125 Middlesex Turnpike, Bedford, MA01730, U. S. A. 北京办事处：西苑饭店（新楼） 1927—1928号，电话：8313388， 电挂：1422	a. 多道ICP-AES b. ICP-AFS
Beckman Instruments Inc. (贝克曼仪 器公司) 204 Andover St., Andover MA01810, U. S. A.	a. 多道ICP-AES b. 单道扫描ICP-AES c. 多道DCP-AES d. 单道扫描DCP-AES (中阶梯光栅光谱仪)
北京第二光学仪器厂 北京市东直门外西八间房， 电话：473348，电传：北京22023	a. 多道ICP-AES

● 译者根据掌握的资料对本表作了补充和修改。

制造厂	仪器类型
Hilger Analytical Ltd. (希尔格分析有限公司) Westwood Industrial Estate, Ramsgate Road, Margate, Kent CT9 4JL, U. K.	a. 多道ICP-AES
Hitachi Ltd. (日立制作所) 日本东京都港区西新桥一丁目24番14号 北京办事处：新侨饭店591室， 电话：557731—591	a. 单道扫描ICP-AES
Instrumental Laboratory Ltd. (仪器实验室有限公司) Analytical Instrument Division, 1 Burtt Road, Andover, MA01870, U. S. A.	a. 单道扫描ICP-AES b. 多道ICP-AES
Instrument Service France (法国仪器服务中心)， 28 Avenue du Marechal Foch, 92260 Fontenay-aux-Roses, France	a. 多道加单道扫描联合型ICP-AES
Jarrell-Ash Division (贾雷尔-阿什公司) Fisher Scientific Company, 590 Lincoln Street, Waltham, MA02254, U.S.A.	a. 多道ICP-AES b. 单道扫描ICP-AES
Jobin Yvon Division (若比·伊冯公司) 16/18 Rue Du Canal-BP11B, 91163 Long Jumeau, Cedex, France 北京办事处：昆仑饭店331号，电话： 5003388—331	a. 多道ICP-AES b. 单道扫描ICP-AES c. 多道加单道扫描联合型ICP-AES
Kontron A. G. International (康强仪器公司) Bernerstrasse Sud 169,	a. 多道ICP-AES b. 单道扫描ICP-AES

制造厂 CH-8048 Zurich, Switzerland	仪器类型 c. 多道加单道扫描联合型 ICP-AES
LABTAM (立柏国际有限公司) 43 Malcolm Road, Braeside, Victoria, Australia, 3195	a. 单道扫描ICP-AES b. 多道ICP-AES c. 多道加单道扫描联合型 ICP-AES
Lablest Equipment Co. (Europe) (拉伯勒斯特设备公司)	a. 多道ICP-AES
Tatslr, 35, D 4030 Ratingen, Federal Republic of Germany	b. 单道扫描ICP-AES
OBLF GmbH (OBLF公司) Fr.-Ebert-Str. 52, D 5810 Witten 8, Federal Republic of Germany	a. 多道ICP-AES
Perkin-Elmer Corp. (珀金-埃尔默公司) 761 Main Ave, Norwalk, CT06856, U. S. A. 北京办事处：西直门外文兴街一号南红楼 电话：8315619 电传：20030 PEBSS CN	a. 单道扫描ICP-AES b. ICP-MS
Philips (飞利浦) Industrial & Electro-acoustic Systems Division, Building HBS, 5600 MD Eindhoven, The Netherlands. 飞利浦中国有限公司：北京建国门外大街 二十二号卢保大厦二十二楼， 邮政信箱：2373号，电话：5128883， 电传：222-519 PHILC CN	a. 多道ICP-AES b. 单道扫描ICP-AES
SCIEX Division of MDS Health Group Ltd..	a. ICP-MS

制造厂	仪器类型
55 Glen Cameron Road, Thornhill, Ontario L3T 1P2, Toronto, Canada	
Shimadzu Corporation (岛津制作所) 日本东京都新宿区西新宿2-1-1, 北京办事处：新侨饭店445室， 电话：557731—445或450	a. 单道扫描ICP-AES
VG Instruments Ltd. (维吉仪器有限公司) Ion Path, Road Three, Winsford, Cheshire CW7 3BX, England 北京办事处：西苑饭店7059室，电话： 8313388—759，电传：22538 CN	a. ICP-MS
武汉地质学院 武汉市武昌喻家山， 电话：870481—623，电报挂号：5378	a. 单道扫描ICP-AES

## 参 考 文 献

- [1] Abdallah, M. H., Dmowszneek, R., Jarossz, J., Mermet, J., Robin, J. and Trassy, C. (1976). Étude spectrométrique d'un plasma induit par haute fréquence. Partie I: Performances analytiques. *Anal. Chim. Acta* 84, 271-282.
- [2] Abercrombie, F. N., Silvester, M. D., Murray, A. D. and Barringer, A. R. (1978). A new multi-element technique for the collection and analysis of airborne particulates in air quality surveys. In *Applications of Inductively Coupled Plasmas to Emission Spectroscopy, Conf. Proc.*, ed. Barnes, R. M., Franklin Institute Press, Philadelphia, 121-145.
- [3] Agterdenbos, J. and Vlogtmann, J. (1972). Determination of and differentiation between cassiterite and silicate-bound tin in silicate rocks containing traces of tin. *Talanta* 19, 1295-1300.
- [4] Ahrlund, S., Chatt, J. and Davies, N. R. (1958). The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions. *Quart. Rev.* 12, 265-276.
- [5] Alderton, D. H. M., Thompson, M., Rankin, A. H. and Chrysoulis, S. L. (1982). Developments in the ICP-linked decrepitation technique for the analysis of fluid inclusions in quartz. *Chem. Geol.* 37, 203-213.
- [6] Allemand, C. D. and Barnes, R. M. (1977). A study of inductively coupled plasma torch configurations. *Appl. Spectrosc.* 31, 434-443.
- [7] Allemand, C. D., Barnes, R. M. and Wohlers, C. C. (1979). Experimental studies of reduced size inductively coupled plasma torches. *Anal. Chem.* 51, 2392-2394.
- [8] Analytical Methods Committee, Society for Analytical Chemistry (1959). Notes on perchloric acid and its handling in analytical work. *Analyst* 84, 214-216.
- [9] Anderson, H., Kaiser, H. and Meddings, B. (1981). High precision (<0.5% RSD) in routine analysis by ICP using a high pressure (200 psig) cross-flow nebuliser. In *Dev. At. Plasma Spectrochem. Anal., Proc. Int. Winter Conf.*, ed. Barnes, R. M., Heyden, London, 251-277.
- [10] Andreau, M. O. (1977). Determination of arsenic species in natural waters. *Anal. Chem.* 49, 820-823.
- [11] Apel, C. T., Staniewski, T. M., Cox, L. E. and Steinhaus, D. W. (1977). *Investigations of the inductively coupled plasma source for analysing NURE water samples at the Los Alamos Scientific Laboratory*. Report 1977 LA 6751-MS 11 pp. (ERDA Energy Res. Abstr. 1977, 2, abstr. No. 43786).
- [12] Babington, R. S. (1973). It's Superspray. *Pop. Sci. May*, 102-104 and 162-164. (An account of Babington's nebulizer by S. Dresner.)
- [13] Barnes, R. M. (1977). Review of the applications of the inductively coupled plasma. In *Applications of Inductively Coupled Plasmas to Emission Spectroscopy, Conf. Proc.*, ed. Barnes, R. M., Franklin Institute Press, Philadelphia.
- [14] Barnes, R. M. and Schleicher, R. G. (1981). Temperature and velocity distributions in an inductively coupled plasma. *Spectrochim. Acta* 36B, 81-101.
- [15] Baucom, E. L., Ferguson, R. B. and Wallace, R. M. (1977). Collection and preparation of water samples for hydrogeochemical reconnaissance. In *Symposium of hydrogeochemical and stream-sediment reconnaissance for uranium in the United States*. U.S. Department of Energy, Grand Junction, Colorado, 55-73.
- [16] Béard, M. and Kirbyon, J. D. (1976). Determination of arsenic, selenium, tellurium and tin in copper by hydride evolution atomic absorption spectrophotometry. *Can. J. Spectrosc.* 21, 64-68.
- [17] Berman, S. S., McLaren, J. W. and Willie, S. N. (1980). Simultaneous determination of five trace metals in sea water by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with ultrasonic nebulization. *Anal. Chem.* 52, 488-492.
- [18] Berman, S. S., McLaren, J. W. and Russel, D. S. (1981). Application of the inductively coupled

- plasma to the analysis of marine samples. In *Dev. At. Plasma Spectrochem. Anal., Proc. Winter Conf.*, ed. Barnes, R. M., Heyden, London, 586–600.
- [19] Bernas, B. (1968). A new method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.* **40**, 1682–1686.
- [20] Blades, M. W. and Horlick, G. (1981). Interferences from easily ionizable element matrices in inductively coupled plasma emission spectrometry: a spatial study. *Spectrochim. Acta* **36B** (9), 881–900.
- [21] Blakeinore, W. M. and Billedieu, S. M. (1981). Analysis of laboratory animal feed for toxic and essential elements by atomic absorption and inductively coupled argon plasma emission spectrometry. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **64**, 1284–1290.
- [22] Bock, R. (1979) (translated I. Marr). *Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry*. International Textbook Co./Blackie, Glasgow, 444 pp.
- [23] Bogdani, B. (1978). The ICP (inductively coupled plasma). *Labor. Praxis* **2**, 33–34, 36–37.
- [24] Bogdani, B. (1979). ICP sequence or multi-element analysis? *Labor. Praxis* **3**, 42, 44, 46–47.
- [25] Bolton, A., Hwang, J. and Vander Voet, A. (1982). The determination of rare earth elements in geological materials by ICP emission spectrometry. *ICP Info. Newsletter* **7**, 498–500.
- [26] Botto, R. L. (1981a). Interference correction for simultaneous multielement determinations by inductively coupled plasma. In *Dev. At. Plasma Spectrochem. Anal., Proc. Int. Winter Conf.*, ed. Barnes, R. M., Heyden, London, 141–166.
- [27] Botto, R. L. (1981b). Coal ash element analysis by ICPAES using an automatic fusion device. In *Dev. At. Plasma Spectrochem. Anal., Proc. Winter Conf.*, ed. Barnes, R. M., Heyden, London, 506–522.
- [28] Botto, R. L. (1982). Long term stability of spectral interference calibrations for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chem.* **54**, 1654–1659.
- [29] Boumans, P. W. J. M. (1966). *Theory of Spectrochemical Excitation*. Plenum Press, New York.
- [30] Boumans, P. W. J. M. (1976). Einige Überlegungen zur Situation der simultanen Multielementanalyse von Lösungen. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **279**, 1–16.
- [31] Boumans, P. W. J. M. (1977). Erwiderung zur Stellungnahme von R. Plesch zu meiner Arbeit in dieser Zeitschrift, 279, 1–16 (1976). *Fresenius Z. Anal. Chem.* **288**, 64. (See also Boumans, 1976.)
- [32] Boumans, P. W. J. M. (1978). ICP atomic emission spectrometry: a multi-element analysis method for liquids and dissolved solids. *Science and Engineering*, **12**, 1–10.
- [33] Boumans, P. W. J. M. (1980). *Line Coincidence Tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*. Pergamon, Oxford.
- [34] Boumans, P. W. J. M. and de Boer, F. J. (1972). Studies of flame and plasma torch emission for simultaneous multi-element analysis. I. Preliminary investigations. *Spectrochim. Acta* **27B**, 391–414.
- [35] Boumans, P. W. J. M., de Boer, F. J. and de Ruiter, J. W. (1973). A stabilised r.f. argon-plasma torch for emission spectroscopy. *Philips Tech. Rev.* **33**, 50–59.
- [36] Boumans, P. W. J. M. and de Boer, F. J. (1975). Studies of an inductively-coupled high-frequency argon plasma for optical emission spectrometry. II. Compromise conditions for simultaneous multielement analysis. *Spectrochim. Acta* **30B**, 309–334.
- [37] Boumans, P. W. J. M., de Boer, F. J., Dahmen, F. J., Hoelzel, H. and Meier, A. (1975). A comparative investigation of some analytical characteristics of an inductively coupled radio frequency plasma and a capacitatively coupled microwave plasma for solution analysis by emission spectrometry. *Spectrochim. Acta* **30B**, 449–469.
- [38] Boyle, E. A. and Edmond, J. M. (1977). Determination of copper, nickel and cadmium in sea water by APDC coprecipitation and flameless atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **91**, 189–197.
- [39] Brenner, I. B., Watson, A. E., Russell, G. M. and Goncalves, M. (1980). A new approach to the determination of the major and minor constituents in silicate and phosphate rocks. *Chem. Geol.* **28**, 321–330.
- [40] Broekaert, J. A. C. (1981). Emission spectroscopic instrumentation: an inventory. *Spectrochim. Acta* **36B**, 563–567.
- [41] Broekaert, J. A. C. and Leis, F. (1979). An injection method for the sequential determination of boron and several metals in waste water samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **109**, 73–83.
- [42] Broekaert, J. A. C., Leis, F. and Lagua, K. (1979). Application of an inductively coupled

- plasma to the emission spectroscopic determination of rare earths in mineralogical samples. *Spectrochim. Acta* **34E**, 73-84.
- [43] Brockart, J. A. C., Leis, F. and Lagua, K. (1981). A critical evaluation of different types of ICPs for the analysis of solutions. In *Dev. At. Plasma Spectrochem. Anal., Proc. Int. Winter Conf.*, ed. Barnes, R. M., Heyden, London, 84-93.
- [44] Burman, J. O., Ponter, C. and Bostrom, K. (1978). Metaborate digestion procedure for inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Anal. Chem.* **50**, 679-689.
- [45] Burman, J. O. and Bostrom, K. (1979). Comparison of different plasma excitation and calibration methods in the analysis of geological materials by optical emission spectrometry. *Anal. Chem.* **51**, 516-520.
- [46] Camara Rica, C., Kirkbright, G. F. and Snook, R. D. (1981). Determination of manganese and nickel in whole blood by optical emission spectrometry with an inductively coupled plasma source and sample introduction by electrothermal atomization. *Atomic Spectrosc.* **2**, 172-175.
- [47] Camara Rica, C. and Kirkbright, G. F. (1982). Determination of trace concentrations of lead and nickel in human milk by electrothermal atomization atomic absorption spectrophotometry and inductively coupled plasma emission spectroscopy. *Sci. Total Environ.* **22**, 193-201.
- [48] Castle, J. E. (ed.) (1982). *Atomic Absorption Spectrometry*. Elsevier, Amsterdam, 443 pp.
- [49] Catterick, T. and Hickman, D. A. (1979). Sequential multielement analysis of  $\text{cm} \times \text{cm}$  fragments of glass by atomic-emission spectrometry using an inductively coupled radio-frequency argon plasma source. *Analyst* **104**, 516-524.
- [50] Christensen, O. D., Kroneman, R. L. and Capuano, R. M. (1980). Multielement analysis of geological materials by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Energy Res. Abstr.* **5** (22), Abstr. No. 34791.
- [51] Christensen, T. H., Pederson, L. I. and Tjell, J. C. (1982). Comparison of four methods of treating sewage sludge samples for analysis of metals by atomic absorption spectrophotometry. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **12**, 41-50.
- [52] Church, S. E. (1977). The ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy) system; a new instrumental method for rapid simultaneous determination of both major and trace element abundances in geological materials. *Abstr. Geological Society of America, Abstracts with Programs* **9**, 929.
- [53] Church, S. E. (1981). Multi-element analysis of fifty-four geochemical reference samples using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Geostandards Newsletter* **2**, 133-160.
- [54] Cope, M. J., Kirkbright, G. F. and Burr, P. M. (1982). Use of inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) for the analysis of doped cadmium mercury telluride employing a graphite rod electrothermal vaporisation device for sample introduction. *Analyst* **107**, 611-616.
- [55] Cremer, M. and Schlecker, J. (1976). Lithium metaborate decomposition of rocks, minerals and ores. *Amer. Min.* **61**, 318-321.
- [56] Cresser, M. S. (1978). *Solvent Extraction in Flame Spectroscopic Analysis*. Butterworths, London, 200 pp.
- [57] Crock, J. G. and Lichte, F. E. (1982). Determination of rare earth elements in geological materials by Inductively Coupled Argon Plasma/Atomic Emission Spectrometry. *Anal. Chem.* **54**, 1329-1332.
- [58] Dagnall, R. M., Smith, D. J. and West, T. S. (1971). Emission spectroscopy of trace impurities in powdered samples with a high-frequency argon plasma torch. *Anal. Chim. Acta* **54**, 397-406.
- [59] Dahlquist, R. L., Knoll, J. W. and Hoyt, R. E. (1975). Thermal and direct aerosol generation: Alternate method for sample presentation to the inductively Coupled Plasma. Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Cleveland, Ohio, March 1975. (Available as Publication No. 7002, Applied Research Laboratories, Sunland, California 91040, U.S.A.)
- [60] Dahlquist, R. L. and Knoll, J. W. (1978). Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: analysis of biological materials and soils for major, trace and ultra-trace elements. *Appl. Spectrosc.* **32**, 1-30.
- [61] Date, A. R. and Gray, A. L. (1981). Plasma source mass spectrometry using an ICP and a high resolution quadrupole mass spectrometer. *Analyst* **106**, 1255-1267.
- [62] Date, A. R. and Gray, A. L. (1983). Development progress in plasma source mass spectrometry. *Analyst* **108**, 159-165.

- [63] Demers, D. R. and Allemand, C. D. (1981). Atomic fluorescence spectrometry with an inductively coupled plasma as atomization cell and pulsed hollow cathode lamps for excitation. *Anal. Chem.* 53, 1915-1921.
- [64] Demers, D. R., Busch, D. A. and Allemand, C. D. (1982). Simultaneous multielement analysis using ICP atomic fluorescence spectroscopy. *International Laboratory* 14, 38-50.
- [65] Devine, D. J., Brown, R. M. and Fay, R. C. (1981). A method for extending or repairing inductively coupled plasma (ICP) torches. *Appl. Spectrosc.* 35, 332-334.
- [66] Dickinson, G. W. and Fassel, V. A. (1969). Emission spectrometric detection of the elements at the nanogram per milliliter level using induction-coupled plasma excitation. *Anal. Chem.* 41, 1021-1024.
- [67] Dolezal, P., Povondra, P. and Sulcek, Z. (1968). *Decomposition Techniques in Inorganic Analysis*. Iliffe Books Ltd., London.
- [68] Dunken, H. and Pforr, G. (1966). Spectrum of inductive plasma flame. *Z. Chem.* 6, 278.
- [69] Eastwood, D., Hendrick, M. S. and Sogliero, G. (1980). Applications of dc-arc argon plasma emission spectroscopy to saline waters: a study of enhancement effects. *Spectrochim. Acta* 36B, 421-430.
- [70] Ebdon, L. and Cave, M. R. (1982). A study of pneumatic nebulization systems for inductively coupled plasma emission spectrometry. *Analyst* 107, 172-178.
- [71] Everett, K. and Graf, F. A. (1971). Handling perchloric acid and perchlorates. In *Handbook of Laboratory Safety*, ed. Steere, N. V., Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 265-276.
- [72] Fassel, V. A. (1977). Current and potential applications of inductively coupled plasma (ICP)-atomic emission spectroscopy (AES) in the exploration, mining, and processing of materials. *Pure Appl. Chem.* 49, 1533-1545.
- [73] Fassel, V. A. and Dickinson, G. W. (1968). Continuous ultrasonic nebulization and spectrographic analysis of molten metals. *Anal. Chem.* 40, 247-249.
- [74] Fernandez, F. J. (1973). Atomic absorption determination of gaseous hydrides utilizing sodium borohydride reduction. *At. Absorpt. Newslett.* 12, 93-97.
- [75] Fernando, L. A. (1982). Some dynamic range studies of a concentric nebulizer ICP system. *ICP Info. Newsletter* 7, 375-383.
- [76] Fisher, C. G. III, Barrett, P. and Ediger, R. D. (1980). Interactive procedures for correcting inductively coupled plasma (ICP) spectral interferences. *Atomic Spectrosc.* 1 (6), 153-156.
- [77] Flanagan, F. J. (1973). 1972 values for international geochemical reference samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 1189-1200.
- [78] Fletcher, W. K. (1982). *Analytical Methods in Geochemical Prospecting*. Elsevier, Amsterdam, 25-46.
- [79] Floyd, M. A., Fassel, V. A. and D'Silva, A. P. (1980a). Computer controlled scanning monochromator for the determination of 50 elements in geochemical and environmental samples by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. *Anal. Chem.* 52, 2168-2173.
- [80] Floyd, M. A., Fassel, V. A., Winge, R. K., Kaizenburger, J. M. and D'Silva, A. P. (1980b). Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy: A computer controlled scanning monochromator system for the rapid sequential determination of the elements. *Anal. Chem.* 52, 431-438.
- [81] Foster, J. R. (1973). The efficiency of various digestion procedures on the extraction of metals from rocks and rock forming minerals. *C.J.M. Bull.* 66, No. 736, 85-92.
- [82] Fuller, C. W., Hulton, R. C. and Preston, B. (1981). Comparison of flame, electrothermal and inductively coupled plasma atomisation techniques for the direct analysis of slurries. *Analyst* 106, 913-920.
- [83] Goodpasture, R. T., McElhaney, R. J. and Morrow, R. W. (1981). Analysis of botanical samples for 25 elements using an automated inductively coupled plasma spectrometer. In *Dev. At. Plasma Spectrochem. Anal., Proc. Winter Conf.*, ed. Barnes, R. M., Heyden, London, 697-705.
- [84] Gordon, G. E., Randle, K., Coles, G. G., Corliss, J. B., Beeson, M. H. and Orsby, S. S. (1968). Instrumental activation analysis of standard rocks with high resolution  $\gamma$ -ray detectors. *Geochim. Cosmochim. Acta* 32, 369-396.
- [85] Gersuch, T. T. (1970). *The Destruction of Organic Matter*. Pergamon, Oxford and New York, 160 pp.
- [86] Goulter, J. E. (1975). Pers. comm.
- [87] Goulter, J. E. (1981a). Performance characteristics of a corrosion resistant sample transport

- system for the ICP source. Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Paper No. 19.
- [188] Gaultier, J. E. (1981b). Automated simultaneous multielement determination of the hydride-forming elements and mercury by continuous hydride evolution/ICP-OES. Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Paper No. 129.
- [189] Govindaraju, K., Meville, G. and Chouard, C. (1976). Automated optical emission spectrochemical bulk analysis of silicate rocks with microwave plasma excitation. *Anal. Chem.* **48**, 1325-1330.
- [190] Gray, A. L. (1975). Mass spectrometric analysis of solutions using an atmospheric pressure ion source. *Analyst* **100**, 289-299.
- [191] Greenfield, S. (1976). Why plasma torches? *Proc. Analyst. Div. Chem. Soc.* **13**, 279-284.
- [192] Greenfield, S., Jones, I. Ll. and Berry, C. T. (1964). High-pressure plasmas as spectroscopic emission sources. *Analyst* **89**, 713-720.
- [193] Greenfield, S., Jones, I. Ll., Berry, C. T. and Bunch, L. G. (1965). The high frequency torch: some facts, figures and thoughts. *Proc. Soc. Anal. Chem.* **2**, 111-113.
- [194] Greenfield, S., McGeachin, H. McD. and Smith, P. B. (1975). Plasma emission sources in analytical spectroscopy I, II. *Talanta* **22**, 1-15, 22, 553-562. (See also Greenfield *et al.*, 1976.)
- [195] Greenfield, S., McGeachin, H. McD. and Smith, P. B. (1976). Plasma emission sources in analytical spectroscopy III. *Talanta* **23**, 1-14.
- [196] Groves, A. W. (1951). *Silicate Analysis*. 2nd edn., G. Allen & Unwin, London.
- [197] Gunn, A. M., Kirkbright, G. F. and Opheim, L. N. (1977). Determination of phosphorus in milk powders by optical emission spectrometry with a high frequency inductively-coupled plasma source. *Anal. Chem.* **49**, 1492-1494.
- [198] Gunn, A. M., Millard, D. L. and Kirkbright, G. F. (1978). Optical emission spectrometry with an inductively coupled radio frequency argon plasma source and sample introduction with a graphite rod electrothermal vaporisation device. *Analyst* **103**, 1066-1073.
- [199] Haas, W. J., Fassel, V. A., Graban, L. V., Kniseley, R. N. and Sutherland, W. L. (1979). Simultaneous determination of trace elements in urine by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. In *Ultratrace Metal Analysis in Biological Sciences and Environment*, ed. Risby, T. S. Adv. Chem. Series No. 172.
- [200] Hahn, M. H., Wolnik, K. A., Fricke, F. L. and Caruso, J. A. (1982). Hydride generation/condensation system with an inductively coupled argon plasma polychromator for determination of arsenic, bismuth, germanium, antimony, selenium, and tin in foods. *Anal. Chem.* **54**, 1048-1052.
- [201] Hale, M. and Thompson, M. (1983). Laser ablation-inductively coupled plasma for geochemical exploration. *Bull. Inst. Min. Metall.* (in press).
- [202] Hall, A. (1980). The determination of total tin content of some geological materials by atomic absorption spectrophotometry. *Chem. Geol.* **30**, 135-142.
- [203] Harrison, G. R. (1969). *Massachusetts Institute of Technology Wavelength Tables*. Wiley, New York.
- [204] Hendel, Y., Ehrenthal, A. and Bernas, B. (1973). The rapid determination of cations in phosphate rocks by an acid pressure decomposition technique and atomic absorption spectroscopy. *At. Absorpt. Newslett.* **12** (5), 130.
- [205] Hietjé, G. M. and Downey, S. W. (1982). Reduction of spectral interferences in the ICP by means of selective spectral-line modulation. *ICP Info. Newsletter* **7**, 560-561.
- [206] Hillebrand, W. F., Lundell, G. E. F., Bright, H. A. and Hoffman, J. I. (1953). *Applied Inorganic Analysis*. 2nd edn., Wiley, New York.
- [207] Hiraide, M., Ito, T., Baba, M., Kawaguchi, H. and Mizuike, A. (1980). Multielement preconcentration of trace heavy metals in water by coprecipitation and flotation with sodium hydroxide for inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Anal. Chem.* **52**, 804-807.
- [208] Horner, E. (1981). Inductively coupled plasma (ICP) in a precious metal laboratory. *Precious Met.* **4**, 125-130.
- [209] Houk, R. S., Fassel, V. A., Fleisch, G. D., Svec, H. J., Gray, A. L. and Taylor, C. E. (1980). Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements. *Anal. Chem.* **52**, 1283-1289.
- [210] Howard, A. G. and Arbab-Zavar, M. H. (1981). Determination of "inorganic" arsenic (III) and arsenic (V), "methylarsenic" and "dimethylarsenic" species by selective hydride evolution atomic absorption spectroscopy. *Analyst* **106**, 213-220.

- [111]Human, H. G. C. and Scott, R. H. (1976). The shapes of spectral lines emitted by an inductively coupled plasma. *Spectrochim. Acta* **31B**, 459-473.
- [112]Ingamells, C. O. (1966). Absorptiometric methods in rapid silicate analysis. *Anal. Chem.* **38**, 1228-1234.
- [113]Ishizuka, T. and Uwamico, Y. (1980) Atomic emission spectrometry of solid samples with laser vaporisation microwave induced plasma system. *Anal. Chem.* **52**, 125-129.
- [114]Ito, J. (1961). A new method of decomposition for refractory minerals and its application to the determination of ferric iron and alkalis. *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 225-239.
- [115]Ito, T., Nakagawa, E., Kawaguchi, H. and Mizuike, A. (1982). Semiautomatic microlitre sample injection into an inductively coupled plasma for simultaneous multielement analysis. *Mikrochim. Acta* **1** (5-6), 423-431.
- [116]Jeffery, P. G. and Hutchison, D. (1981). *Chemical Methods of Rock Analysis*. 3rd edn., Pergamon, Oxford.
- [117]Johnson, G. W., Taylor, H. E. and Skogerboe, R. K. (1979). Determination of trace elements in natural waters by the dc argon plasma multielement atomic emission spectrometer technique. *Spectrochim. Acta* **34B**, 197-212.
- [118]Jolly, S. C. (ed.) (1963). Metallic impurities in organic matter. In *Official, Standardised and Recommended Methods of Analysis*, W. Hefter & Sons, Cambridge, 3-19.
- [119]Jones, J. and Boyer, K. W. (1978). Analysis of foods and related materials using inductively coupled plasma spectroscopy. In *Application of Inductively Coupled Plasmas to Emission Spectroscopy*, Conf. Proc., ed Barnes, R. M., Franklin Inst. Press, Philadelphia, 83-106.
- [120]Jones, J. B. (1981). Analysis of soil extracts, plant tissue and other biological substances. In *Dev. At. Plasma Spectrochim. Anal., Proc. Int. Winter Conf.*, ed. Barnes, R. M., Heyden, London, 644-652.
- [121]Kawaguchi, H., Okada, M., Ito, T. and Mizuike, A. (1977). Computer controlled programmable monochromator with repetitive optical scanner for accurate peak detection and background correction. *Anal. Chim. Acta* **95**, 145-152.
- [122]Kirkbright, G. F., Ward, A. F. and West, T. S. (1972). The determination of sulphur and phosphorus by atomic emission spectrometry with an induction coupled high-frequency plasma source. *Anal. Chim. Acta* **62**, 241-251.
- [123]Kirkbright, G. F. and Zhang Li-Xing (1982). Volatilisation of some elements from a graphite induction-coupled high-frequency plasma source. *Anal. Chim. Acta* **64**, 353-362.
- [124]Kirkbright, G. F. and Snook, R. D. (1979). Volatilisation of refractory compound forming elements from a graphite electrothermal atomisation device for sample introduction into an inductively coupled plasma. *Anal. Chem.* **51**, 1938-1941.
- [125]Kirkbright, G. F. and Zhang Li-Xing (1982). Volatilisation of some elements from a graphite rod direct sample insertion device into an Inductively coupled Argon Plasma for Optical Emission Spectrometry. *Analyst* **107**, 617-622.
- [126]Kirkbright, G. F. and Walton, S. J. (1982). Optical emission spectrometry with an inductively coupled radiofrequency argon plasma source and direct sample introduction from a graphite rod. *Analyst* **107**, 276-281.
- [127]Kluckner, P. D. and Brown, D. F. (1981) Analysis of teeth by plasma emission spectrometry. In *Dev. At. Plasma Spectrochim. Anal., Proc. Int. Winter Conf.*, ed. Barnes, R. M., Heyden, London, 713-717.
- [128]Kniseley, R. H., Amenson, H., Butler, C. C. and Fassel, V. A. (1974). An improved pneumatic nebuliser for use at low nebulising gas flows. *Appl. Spectrosc.* **28**, 285-286.
- [129]Kornblum, G. R., van der Waals, W. and de Galan, L. (1979). Reduction of argon consumption by a water cooled torch in inductively coupled plasma emission spectrometry. *Anal. Chem.* **51**, 2378-2381.
- [130]Kuusinen, R. W., Wolnik, K. A. and Fricke, F. L. (1982). *Anal. Chem.* (in press).
- [131]Langmyhr, F. J. and Sween, S. (1965). Decomposability in hydrofluoric acid of the main and some minor and trace minerals of silicate rocks. *Anal. Chim. Acta* **32**, 1-7.
- [132]Larson, G. F. and Fassel, V. A. (1976). Comparison of interelement effects in a microwave single electrode plasma and in a radio frequency inductively coupled plasma. *Anal. Chem.* **48**, 1161-1165.
- [133]Larson, G. F., Goodpasture, R. T. and Morrow, R. W. (1979). Application of an inductively coupled plasma/direct reading polychromator to the multielement analysis of natural waters. In *Application of Plasma Emission Spectrochemistry*, ed. Barnes, R. M., Heyden, Philadelphia, 46-62.

- [134] Layman, R. R. and Lichte, F. E. (1982). Glass frit nebuliser for atomic spectroscopy. *Anal. Chem.* **54**, 638-642.
- [135] Lechner, P. J., Roy, W. R. and Leininger, R. K. (1980). Major and trace element analysis of 12 reference soils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Soil Science* **130**, 238-241.
- [136] Lee, J. (1981). Evaluation of the inductively coupled argon plasma emission spectrometer during "bedding-in" and its performance in the analysis of biological materials. *Tech. Rep. Appl. Biochem. Div., D.S.I.R. (NZ)* **3**, 40 pp.
- [137] McHugh, J. B. and Welsch, E. P. (1975). Atomic absorption determination of antimony in geological materials. *Bull. U.S. Geol. Surv.* No. 1408, 5-11.
- [138] McLeod, C. W., Otsuki, A., Okamoto, K., Haraguchi, H. and Fuwa, K. (1981). Simultaneous determination of trace metals in sea water using dithiocarbamate preconcentration and inductively coupled plasma emission spectrometry. *Analyst* **106**, 419-428.
- [139] McQuaker, N. R., Kluckner, P. D. and Chang, G. K. (1979). Calibration of an Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer for the analysis of environmental materials. *Anal. Chem.* **51**, 888-895.
- [140] Maessen, F. J. M. J. and de Boer, F. J. (1982). On matrix and acid effects in the analytical practice of ICP-AES. *ICP Info. Newsletter* **8**, 21-22.
- [141] Maessen, F. J. M. J. and Balke, J. (1981). On the concentration range covered by calibration curves for inductively coupled plasma emission spectrometry. In *Dev. At. Plasma Spectrochem. Anal., Proc. Int. Winter Conf.*, ed. Barnes, R. M., Heyden, London, 128-140.
- [142] Mallory, F. C. (1968). Thioacetamide-precipitation procedure for determining trace elements in water. *Advan. Chem. Ser.* No. 73, 281-295.
- [143] Maxwell, J. A. (1981). *Rock and Mineral Analysis*. 2nd edn., Wiley, New York.
- [144] Meggers, W. F., Corliss, C. H. and Schribner, B. F. (1975). *Tables of spectral line intensities, Parts I and II*. N.B.S. Monograph 145.
- [145] Meinhard, J. E. (1976). The concentric glass nebuliser. *ICP Info. Newsletter* **2**, 163.
- [146] Mermet, J. M., Pehlivanian, E. and Capelle, B. (1980). Analysis of trace elements in blood serum with an inductively coupled plasma used in atomic emission spectrometry. In *Trace Element Analysis in Chemistry Medicine and Biology, Proc. Int. Workshop*, ed. Braetter, P., De Gruyter, Berlin.
- [147] Mermet, J. M. and Trassy, C. (1981). A spectrometric study of a 40 MHz inductively coupled plasma. V. Discussion of spectral interferences and line intensities. *Spectrochim. Acta* **36B**, 269-292.
- [148] Mermet, J. M., Pehlivanian, E. and Robin, J. (1981). Analysis of blood serum by ICP-AES. In *Dev. At. Plasma Spectrochem. Anal., Proc. Int. Winter Conf.*, ed. Barnes, R. M., Heyden, London, 718-724.
- [149] Millard, D. L., Shan, H. C. and Kirkbright, G. F. (1980). Optical emission spectrometry with an inductively coupled radiofrequency argon plasma source and sample introduction with a graphite rod electrothermal vaporisation device. (Part II. Matrix, interelement and sample transport effects.) *Analyst* **105**, 502-508.
- [150] Mitchell, R. L. (1964). *Spectrochemical analysis of soils, plants and related materials*. Tech. Comm. No. 44A, Commonwealth Bureau of Soils, Harpenden, 235 pp.
- [151] Moenke, H. and Moenke-Blankenburg, L. (1973) (translated R. Auerback). *Laser Microspectrochemical Analysis*. Adam Hilger, London.
- [152] Montaser, A. and Fassel, V. A. (1976). Inductively coupled plasmas as atomisation cells for atomic fluorescence spectrometry. *Anal. Chem.* **48**, 1490-1499.
- [153] Morgensthaler, L. P. (1981). Phosphoric acid as a solvent for analysis by ICPAES. Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Paper No. 401.
- [154] Morrison, G. H. (1977). Elemental trace and microanalysis of biological materials. *ICP Info. Newsletter* **3**, 165.
- [155] Moselhy, M. M., Boomer, D. W., Bishop, J. N., Diosady, P. L. and Howlett, A. D. (1978). Multielement analysis of environmental materials by inductively coupled argon plasma excitation and direct-reading spectrometry. *Can. J. Spectrosc.* **23**, 186-195.
- [156] Moselhy, M. M. and Vijan, P. N. (1981). Simultaneous determination of trace metals in sewage and sewage effluents by inductively coupled argon plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **130**, 157-166.
- [157] Motooka, J. M., Mosier, E. L., Stutley, S. J. and Viets, J. G. (1979). Induction-coupled plasma

- determination of Ag, Au, Bi, Cd, Cu, Pb and Zn in geological materials using a selective extraction technique—Preliminary investigation. *Appl. Spectrosc.* **33**, 456–460.
- [158] Munter, R. C. and Grande, R. A. (1979). Analysis of animal tissue and food materials by inductively coupled plasma emission spectrometry in a university research service laboratory. *ICP Info. Newsletter* **5**, 368–383.
- [159] Munter, R. C. and Grande, R. A. (1981). Plant tissue and soil extract analyses by ICP-atomic emission spectrometry. In *Dev. At. Plasma Spectrochem. Anal., Proc. Int. Winter Conf.*, ed. Barnes, R. M., Heyden, London, 653–672.
- [160] Nagashima, K. and Tanaka, K. (1980). Analysis of niobium-tantalum minerals by inductively-coupled plasma emission spectroscopy. *Japan Analyst (Bunseki Kagaku)* **29**(10), 699–702.
- [161] Nakamura, N. (1974). Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 757–775.
- [162] Nikdel, S., Massoumi, A. and Winefordner, J. D. (1979). Detection limits of rare earths by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Microchem. J.* **24**, 1–7.
- [163] Nippus, M. (1981). Atomic spectrometric multielement analysis with a computer-controlled ICP sequential emission spectrometer. *Spektrometriertagung* **13**, 155–165.
- [164] Nixon, D. E., Fassel, V. A. and Kniseley, R. N. (1974). Inductively coupled plasma optical emission analytical spectroscopy; tantalum filament vaporisation of microlitre samples. *Anal. Chem.* **46**, 210–213.
- [165] Nixon, D. E. (1975). The determination of ultratrace quantities of the toxic metals in biomedical and environmental samples. *Diss. Abstr. Int. B* **1977**, 37 (7), 3377. [Available from Xerox Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mich., U.S.A., order No. 77–11.]
- [166] Novak, J. W., Lillie, D. E., Boorn, A. W. and Browner, R. F. (1980). Fixed crossflow nebuliser for use with inductively coupled plasmas and flames. *Anal. Chem.* **52**, 576–579.
- [167] Ödegård, M. (1981). The use of inductively-coupled argon plasma (ICAP) atomic emission spectroscopy in the analysis of stream sediments. *J. Geochem. Explor.* **14**, 119–130.
- [168] Olson, K. W., Haas, W. J. and Fassel, V. A. (1977). Multielement detection limits and sample nebulization efficiencies of an improved ultrasonic nebulizer and a conventional pneumatic nebulizer in Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. *Anal. Chem.* **49**, 632–637.
- [169] Pahlavanpour, B. (1979). *Plasma emission spectrometry for determining germanium, tin, arsenic, antimony, bismuth, selenium and tellurium in geochemical samples*. Ph.D. Thesis, Univ. of London, 123 pp.
- [170] Pahlavanpour, B., Thompson, M. and Walton, S. J. (1979). The determination of tin in geochemical samples by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry. *J. Geochem. Explor.* **12**, 45–55.
- [171] Pahlavanpour, B., Pullen, J. H. and Thompson, M. (1980a). Determination of trace concentrations of selenium in soils and sediments by the introduction of hydrogen selenide into an inductively-coupled plasma source for emission spectrometry. *Analyst* **105**, 274–278.
- [172] Pahlavanpour, B., Thompson, M. and Thorne, L. (1980b). Simultaneous determination of trace concentrations of arsenic, antimony, and bismuth in soils and sediments by volatile hydride generation and inductively-coupled plasma-emission spectrometry. *Analyst* **105**, 756–761.
- [173] Pahlavanpour, B. and Thompson, M. (1981). The determination of arsenic species by selective reduction. In *International Conference on Heavy Metals in the Environment*, Amsterdam, 661–664.
- [174] Pahlavanpour, B., Thompson, M. and Thorne, L. T. (1981). Simultaneous determination of trace amounts of As, Sb and Bi in herbage by hydride generation and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analyst* **106**, 467–471.
- [175] Parsons, M. L., Forster, A. and Anderson, D. (1980). *An Atlas of Spectral Interferences in ICP Spectroscopy*. Plenum, New York.
- [176] Pfleiderer, G. (1967). *Lubricants, Lubrication and Bearing Techniques*. 9th International Symposium, Leipzig.
- [177] Price, W. J. and Whiteside, P. J. (1977). General method for analysis of siliceous materials by atomic-absorption spectrophotometry and its application to macro- and micro-samples. *Analyst* **102**, 664–671.
- [178] Rankin, A. H., Alderton, D. H. M. and Thompson, M. (1982). Determination of uranium:carbon ratios in fluid inclusion decrepitate by inductively coupled plasma emission spectroscopy. *Min. Mag.* **46**, 179–185.

- [179] Reed, T. B. (1961). Induction-coupled plasma torch. *J. Appl. Phys.* **32**, 821-824.
- [180] Reed, T. E. (1962). Plasma torches. *Int. Sci. Tech.* **42**, 42-48.
- [181] Riley, J. P. (1958). The rapid analysis of silicate rocks and minerals. *Anal. Chim. Acta* **19**, 413-428.
- [182] Ripson, P. A. M. and de Galan, L. (1981). A sample introduction system for an inductively coupled plasma operating on an argon carrier gas flow of 0.1 l/min. *Spectrochim. Acta* **36B**, 71-76.
- [183] Rose, A. W., Hawkes, H. E. and Webb, J. S. (1979). *Geochemistry in Mineral Exploration*. Academic Press, London.
- [184] Rubi, S., Ito, T., Kawaguchi, H. and Mizukane, A. (1981). Determination of trace rare earths in carbon steel by microlitre sample injection—ICP emission spectrometry. *Nippon Kagaku Kaishi* **1**, 172-174.
- [185] Salin, E. D. and Horlick, G. (1979). Direct sample insertion device for inductively coupled plasma emission spectrometry. *Anal. Chem.* **51**, 2284-2285.
- [186] Sato, S. (1982). ICP-AES of rare earth elements. *ICP Info. Newsletter* **8**, 143-147.
- [187] Savage, R. N. and Hieftje, G. M. (1979). Development and characterisation of a miniature inductively coupled plasma source for atomic emission spectrometry. *Anal. Chem.* **51**, 408-413.
- [188] Savage, R. N. and Hieftje, G. M. (1980). Vaporisation and ionization interferences in a miniature inductively coupled plasma. *Anal. Chem.* **52**, 1267-1272.
- [189] Schrader, W. (1981). ICP-AES as routine analysis (in foods). *Labor. Praxis* **5**(10), 834, 837-840, 842-844, 847.
- [190] Scott, R. H. (1978). Spark elutriation of powders into an inductively coupled plasma. *Spectrochim. Acta* **33B**, 123-125.
- [191] Scott, R. H., Fassel, V. A., Kniseley, R. N. and Nixon, D. E. (1974). Inductively-coupled plasma-optical emission analytical spectrometry: a compact facility for trace analysis of solutions. *Anal. Chem.* **46**, 76-80.
- [192] Scott, R. H. and Kokot, M. L. (1975). Application of inductively coupled plasmas to the analysis of geochemical samples. *Anal. Chim. Acta* **75**, 257-270.
- [193] Scott, R. H. and Strasheim, A. (1975). Determination of trace elements in plant materials by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **76**, 71-78.
- [194] Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* **32**, 751-767.
- [195] Sharpe, B. (1983). Nebulisers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry. *Analyst* (in prep.).
- [196] Shen Sih-en and Chen Qi-lan (1982). Effect of a small amount of phosphoric acid in ICP-AES—desolvation method. *ICP Info. Newsletter* **8**, 23-24.
- [197] Slavin, M. (1971). *Emission Spectrochemical Analysis*. Wiley (Interscience), New York/London.
- [198] Smith, A. E. (1975). Interferences in the determination of elements that form volatile hydrides with sodium borohydride using atomic absorption spectrophotometry and the argon/hydrogen flame. *Analyst* **100**, 300-306.
- [199] Sommer, D. and Ohls, K. (1980). Direct sample insertion into a stable burning inductively coupled plasma. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **304**, 97-103.
- [200] Spillman, R. W. and Maimstadt, H. V. (1976). Computer controlled programmable monochromator system with automated wavelength calibration and background correction. *Anal. Chem.* **48**, 303-311.
- [201] Strelow, F. W. E. and Jackson, P. F. S. (1974). Determination of trace and ultra-trace quantities of rare-earth elements by ion exchange chromatography-mass spectrography. *Anal. Chem.* **46**, 1481-1486.
- [202] Surgeon, R. E., Berman, S. S., Desaulniers, J. A. H., Mykytiuk, A. P., McLaren, J. W. and Russell, D. S. (1980). Comparison of methods for the determination of trace elements in seawater. *Anal. Chem.* **52**, 1585-1588.
- [203] Sudendorf, R. F. and Boyer, K. W. (1978). Nebuliser for analysis of high salt content samples with inductively-coupled plasma emission spectrometry. *Anal. Chem.* **50**, 1769-1771.
- [204] Suhr, N. H. and Ingamells, C. O. (1966). Solution technique for analysis of silicates. *Anal. Chem.* **38**, 730-734.
- [205] Terashima, S. (1974). Atomic absorption analysis of micro-amounts of arsenic and antimony in silicates by the arsine and stibine generation method. *Japan Analyst* **23**, 1331-1337.

- [206] Thebin, B. (1981). Nebuliser system for the analysis of high salt content solutions with an inductively coupled plasma. *Analyst* **106**, 54–59.
- [207] Thirlwall, M. (1981). A triple-filament method for rapid and precise analysis of rare-earth elements by isotope dilution. *Chem. Geol.* **35**, 155–166.
- [208] Thompson, K. C. and Thomerson, D. R. (1974). Atomic absorption studies on the determination of arsenic, antimony, bismuth, germanium, lead, selenium, tellurium and tin by utilising the generation of covalent hydrides. *Analyst* **99**, 595–601.
- [209] Thompson, K. C. and Wagstaff, K. (1980). Simplified method for the determination of cadmium, chromium, copper, nickel, lead and zinc in sewage sludge using atomic absorption spectrophotometry. *Analyst* **105**, 883–896.
- [210] Thompson, M. (1983). Control procedures in geochemical analysis. In *Statistics and Data Analysis in Geochemical Prospecting*, ed. Howarth, R. J. Elsevier, Amsterdam, 39–58.
- [211] Thompson, M. and Howarth, R. J. (1976). Duplicate analysis in geochemical practice. *Analyst* **101**, 690–698.
- [212] Thompson, M. and Howarth, R. J. (1978). A new approach to the estimation of analytical precision. *J. Geochem. Explor.* **9**, 23–30.
- [213] Thompson, M., Pahlavanpour, B., Walton, S. J. and Kirkbright, G. F. (1978a). Simultaneous determination of trace concentrations of arsenic, antimony, bismuth, selenium and tellurium in aqueous solution by introduction of the gaseous hydrides into an inductively coupled plasma source for emission spectrometry. Part I: Preliminary Studies. *Analyst* **103**, 568–579.
- [214] Thompson, M., Pahlavanpour, B., Walton, S. J. and Kirkbright, G. F. (1978b). Simultaneous determination of trace concentrations of arsenic, antimony, bismuth, selenium and tellurium in aqueous solution by introduction of the gaseous hydrides into an inductively coupled plasma source for emission spectrometry. Part II: Interference studies. *Analyst* **103**, 705–713.
- [215] Thompson, M. and Pahlavanpour, B. (1979). Reduction of tin and germanium to hydrides for determination by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **109**, 251–258.
- [216] Thompson, M., Rankin, A. H., Walton, S. J., Halls, C. and Foo, B. N. (1980). The analysis of fluid inclusion decrepitate by inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy: an exploratory study. *Chem. Geol.* **30**, 121–133.
- [217] Thompson, M., Goulier, J. E. and Sieper, F. (1981a). Laser ablation for the introduction of solid samples into an inductively coupled plasma for atomic emission spectrometry. *Analyst* **106**, 32–39.
- [218] Thompson, M., Pahlavanpour, B. and Thorne, L. T. (1981b). The simultaneous determination of As, Sb, Bi, Se and Te in waters by an inductively coupled plasma volatile hydride method. *Water Research* **15**, 407–411.
- [219] Thompson, M., Ramsey, M. H. and Pahlavanpour, B. (1982). Water analysis by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after a rapid preconcentration. *Analyst* **107**, 1330–1334.
- [220] Thompson, M., Ramsey, M. H. and Coles, B. J. (1982). Interactive matrix matching: a new method of correcting interference effects in Inductively Coupled Plasma Spectrometry. *Analyst* **107**, 1286–1288.
- [221] Thorne, A. (1974). *Spectrophysics*. Chapman & Hall, New York and London, 402 pp.
- [222] Truitt, D. and Robinson, J. W. (1970a). Spectroscopic studies of radio-frequency induced plasma. Part I. Development and characterization of equipment. *Anal. Chim. Acta* **49**, 401–415.
- [223] Truitt, D. and Robinson, J. W. (1970b). Spectroscopic studies of organic compounds introduced into a radiofrequency induced plasma. Part II. Hydrocarbons. *Anal. Chim. Acta* **51**, 61–67.
- [224] Tsunoda, K., Nojiri, T., Nojiri, Y., Haraguchi, H. and Fuwa, K. (1982). Determination of total calcium in serum by inductively coupled argon plasma emission spectrometry. *Nippon Kagaku Kaishi* **1**, 145–147.
- [225] Uchida, H., Uchida, T. and Iida, C. (1980). Determination of minor and trace elements in silicate rocks by inductively coupled plasma emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **116**, 433–437.
- [226] Vander Voet, A. (1982). Pers. comm. (See also Bolton *et al.*, 1982.)
- [227] Viets, J. G. (1978). Determination of silver, bismuth, cadmium, copper, lead and zinc in geological materials by atomic absorption spectrometry with tricaprylmethylammonium chloride. *Anal. Chem.* **50**, 1097–1101.
- [228] Voldet, P. and Haerdi, W. (1978). Determination of rare-earth elements in rocks by neutron

- activation followed by high-resolution X-ray spectrometry or  $\gamma$ -spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **97**, 185–189.
- [229] Wallace, G. F. (1981). Application of a sequential scanning ICP to the analysis of geological materials. *Atomic Spectrosc.* **2**(3), 87–92.
- [230] Walsh, J. N. (1977). Interferences in the determination of titanium in silicate rocks and minerals by flame atomic-absorption spectrophotometry. *Analyst* **102**, 972–976.
- [231] Walsh, J. N. (1979). The simultaneous determination of the major, minor and trace constituents of silicate rocks using inductively coupled plasma spectrometry. *Spectrochim. Acta* **35B**, 107–111.
- [232] Walsh, J. N. and Howie, R. A. (1980). An evaluation of the performance of an inductively coupled plasma source spectrometer for the determination of the major and trace constituents of silicate rocks and minerals. *Min. Mag.* **43**, 967–974.
- [233] Walsh, J. N., Buckley, F. and Barker, J. (1981). The simultaneous determination of the rare earth elements in rocks using inductively coupled plasma source spectrometry. *Chem. Geol.* **33**, 141–153.
- [234] Ward, A. F., Marciello, L. F., Carrara, L. and Luciano, V. J. (1980). Simultaneous determination of major, minor and trace elements in agricultural and biological samples by inductively coupled argon plasma spectrometry. *Spectrosc. Lett.* **13**, 803–831.
- [235] Washington, H. S. (1930). *The Chemical Analysis of Rocks*. Wiley, New York.
- [236] Watling, H. R. (1974). *Some aspects of trace element analysis of river and estuarine sediments and waters*. Unpubl. D.I.C. thesis, Imperial College, London.
- [237] Watters, R. L. and Norris, J. A. (1977). Factors influencing precision and accuracy of analysis with inductively coupled plasmas. In *Applications of Inductively Coupled Plasmas to Emission Spectroscopy*, Conf. Proc., ed. Barnes, R. M., Franklin Institute Press, Philadelphia, 65–81.
- [238] Webb, J. S. and Thompson, M. (1977). Analytical requirements in exploration geochemistry. *Pure & Applied Chem.* **49**, 1507–1518.
- [239] Weiss, A. D., Savage, R. N. and Hietje, G. M. (1981). Development and characterisation of a 9 mm inductively-coupled argon plasma source for atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **124**, 245–258.
- [240] Welsch, E. P. and Chao, T. T. (1975). Determination of trace amounts of antimony in geological materials by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **76**, 65–69.
- [241] Wendt, R. H. and Fassel, V. A. (1965). Induction coupled plasma spectrometric excitation source. *Anal. Chem.* **37**, 920–922.
- [242] Whitley, J. E., Moyes, A. B. and Bowden, P. (1979). Determination of rare earths in geological samples by neutron activation analysis. *J. Radioanalytical Chem.* **48**, 147–158.
- [243] Winge, R. K., Peterson, V. J. and Fassel, V. A. (1979). *Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy—prominent lines*. U.S. Environmental Protection Agency.
- [244] Wolcott, J. F. and Sobell, C. B. (1978). A simple nebuliser for an inductively coupled plasma system. *Appl. Spectrosc.* **32**, 591–593.
- [245] Wolnik, K. A., Fricke, F. L., Hahn, M. H. and Caruso, J. A. (1981a). Sample introduction system for simultaneous determination of volatile elemental hydrides and other elements in foods by inductively coupled argon plasma emission spectrometry. *Anal. Chem.* **53**, 1030–1035.
- [246] Wolnik, K. A., Kuennen, R. W. and Fricke, F. L. (1981b). Determination of toxic and nutritional elements in raw agricultural crops using ICAP spectroscopy. In *Dev. At. Plasma Spectrochem. Anal., Proc. Int. Winter Conf.*, ed. Barnes, R. M., Heyden, London, 685–696.