

电感耦合等离子体发射光谱仪同时测定水溶液中多种金属

应用化学 金正千 1951815

实验日期：2021/11/29 星期一

实验地点：化学馆 343

室内温度：14℃

组号：F

摘要：实验小组分工合作通过使用电感耦合等离子体发射光谱仪来对标准工作溶液进行测定，通过绘制各元素的标准曲线来计算未知样中待测元素浓度。在实验中充分体会小组合作带来的优越性与积极性，并针对实验现象做出思考并交流。

关键词：电感耦合等离子体发射光谱仪；定性分析；定量分析。

Simultaneous determination of various metals in aqueous solution by inductively coupled plasma emission spectrometer

JIN Zheng-Qian

(College of Chemistry and Engineering ,Tongji University ,Shanghai ,China)

Abstract: The experimental group worked together to measure the standard working solution by using inductively coupled plasma emission spectrometer, and to calculate the concentration of the elements to be measured in unknown samples by drawing the standard curves of each element. In the experiment, we fully realized the superiority and enthusiasm brought by group cooperation, and thought about the experimental phenomena and exchanged ideas.

Keywords: ICP; Qualitative analysis; Quantitative analysis.

1. 实验目的

- (1) 掌握电感耦合等离子体发射光谱仪测定原理和操作步骤；
- (2) 了解电感耦合等离子体发射光谱仪对样品的要求、分析方法的建立等分析过程；
- (3) 学会利用标准曲线法测定离子含量，并进行相关误差分析。

2. 实验原理

2.1 关于等离子体(plasma)：

在能量激发下，原子失去电子形成正离子，由正离子、中性原子、电子组成的宏观上呈现电中性的物质形态，称为等离子体。等离子体技术基于一个简单的物理原理，当能量提供给物质时，物质会改变状态：固体变成液体，液体变成气体。如果给气体提供更多的能量，它就会被电离，进入能量丰富的等离子体状态，即物质的第四种状态。该整个过程的示意图如下：

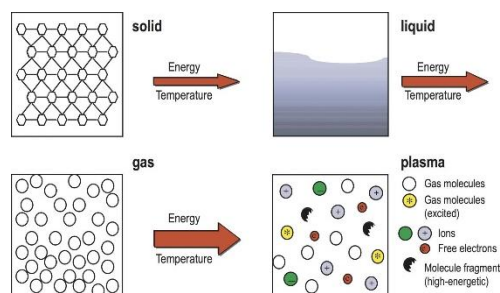


图 1-等离子体形成过程示意图^[1]

2.1 关于电感耦合等离子体原子发射光谱法:

原子发射光谱法的分析原理是在外界能量的作用下，物质组成中的原子的外层电子会被激发而处于激发态。处于激发态的原子由于不稳定，电子会很快从高能级回到稳态的低能级，直到返回基态，该过程会释放能量而发射出特征谱线，发射的谱线强度与原子的浓度成正比（即 $I=aC$ ），某种程度上还可以此进行定量分析。由于不同元素的外层电子都处在特定的轨道上，有其独特的性质，跃迁到激发态后返回基态能发射特征的谱线，激发所需能量有显著特征，加之 AES 的选择性高，因此可以同时多种元素进行定性分析。

原子发射光谱仪由激发光源、分光系统、记录和检测系统三个部分组成。电感耦合等离子体原子发射光谱法是以电感耦合等离子体焰炬为激发光源的新型光谱分析方法。电感耦合等离子体 (ICP) 装置由高频发生器和感应线圈、炬管和供气系统、试样引入系统三部分组成。当在感应线圈上施加高频电场时，工作气体中部分电离产生的带电粒子在高频交变电磁场的作用下做高速运动，碰撞气体原子，使之迅速、大量电离，形成雪崩式放电，电离的气体在垂直于磁场方向的截面上形成闭合环形的涡流，在感应线圈内形成相当于变压器的次级线圈并同相当于初级线圈的感应线圈耦合，这种高频感应电流产生的高温又将气体加热、电离，并在管口形成一个火炬状的稳定的等离子体焰炬。感应线圈将能量耦合给等离子体，并维持等离子炬。当载气携带试样气溶胶通过等离子时，试样被原子化和激发产生发射光谱。

3. 实验仪器与试剂

仪器：美国 PerkinElmer 珀金埃尔默公司 Optima 8300。

试剂：0.1 mg/L 多种离子标液；0.2mg/L 多种离子标液；0.4mg/L 多种离子标液；未知浓度样液（待测元素为：Fe、Ni、V、Nb、Ca、Cu、Zn、Ba 等）；高纯水；5%硝酸溶液。

4. 实验步骤

4.1 准备工作：

待测溶液由实验室提供。打开 ICP 主机预热 7-8h；检查氩气气路并打开水冷却循环泵，打开空压机，打开软件，并对仪器进行自检，打开通风设备开关。

4.2 设置参数信息：

选择待测元素，设置延迟时间，重复测定 3 次，设置标准溶液和样品编号信息并命名保存。

4.3 安装蠕动泵并测试：

点击 Plasma 进行点火，安装蠕动泵，卡号线路并确保蠕动泵的转动方向与液体流动方向一致。

点击 Manual 测试，手动进样。分别测试空白样、标准样和待测样品。结束后保存数据并上传。

4.4 按顺序关机：

点击 plasma 按钮 off，关闭等离子体火焰，关闭循环泵；依次关闭 ICP 软件、电脑、空压机和氩气气路，然后关闭 ICP 主机，打扫实验台。

5. 注意事项：

- (1) 每次更换测试样品的时候使用稀硝酸浸泡 1min 以上；
- (2) 卡好进样管，确保蠕动泵的转动方向与液体流动方向一致；
- (3) 实验结束后按顺序关闭各仪器并排出空气压缩机中的水。

6. 数据记录与处理

6.1 实验条件参数记录：

表 1-实验条件参数记录

测量的溶液	背景压力	流速
空白溶液、0.1 mg/L、0.2 mg/L	205.0KPa	0.60L/min
0.4 mg/L、未知样、自来水、农夫山泉	206.0 kPa	0.60L/min

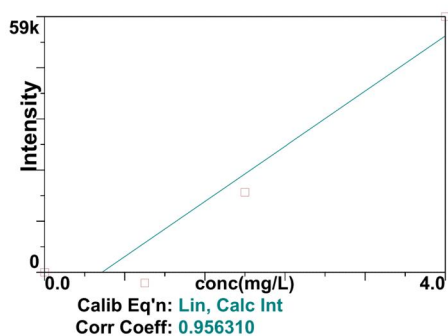
表 2-各样品中元素信号强度记录

待测元素	谱线波长 nm	空白溶液	0.1 mg/L 标液	0.2 mg/L 标液	0.4 mg/L 标液	未知样	自来水	农夫山泉
Cu	327.393	22746.8	-2466.3	18423.1	58893.4	39233.8	-23671.2	-23738.2
Zn	206.200	315.3	3125.5	6159.9	12262.9	9161.4	1177.9	-271.5
Ba	233.527	257.6	12396.9	24584.4	49146.6	36906.6	4956	4037.4
Ni	231.604	-118	4508.7	9082.2	18256	13741	-21.5	-20.4
Fe	238.204	6359.2	21080.8	25408.9	43745.9	34559.5	-6320.3	-6401.5

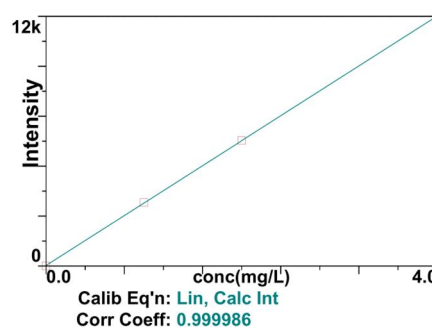
6.2 标准曲线法的实验结果：

图 2-选定元素的标准曲线

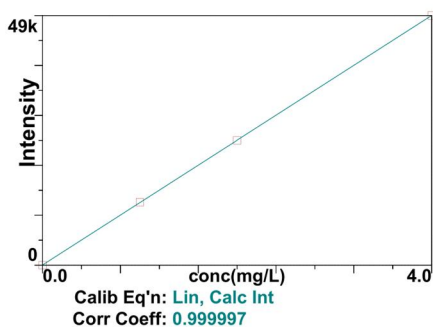
Cu 327.393



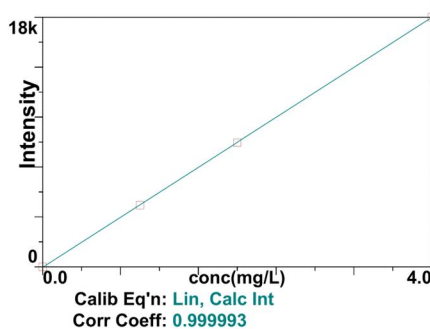
Zn 206.200



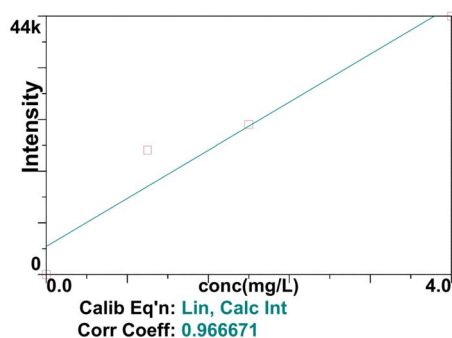
Ba 233.527



Ni 231.604



Fe 238.204



在 Excel 中拟合以上工作曲线的结果：

表 3-拟合工作曲线结果记录

待测元素	工作曲线方程	相关系数 R^2
Cu	$y = 11332x + 4567.5$	0.5762
Zn	$y = 2998.4x + 218.78$	0.9999
Ba	$y = 12226x + 200.88$	0.9999
Ni	$y = 4591x - 102.08$	0.9999
Fe	$y = 8896.1x + 8580.4$	0.9666

表 4-待测样品中元素含量计算结果

待测元素	未知 mg/L	自来水 mg/L	农夫山泉 mg/L
Cu	3.042	-0.919	-0.923
Zn	2.983	0.375	-0.098
Ba	3.002	0.400	0.325
Ni	3.015	0.002	0.002
Fe	2.930	-1.090	-1.098

表 5-测试试样 RSD 结果

RSD	空白溶液	0.1 mg/L 标液	0.2 mg/L 标液	0.4 mg/L 标液	未知样	自来水	农夫山泉
Cu	0.89%	8.62%	2.48%	0.71%	1.04%	0.09%	0.19%
Zn	4.85%	0.40%	0.92%	0.51%	1.40%	6.44%	4.26%
Ba	9.50%	0.88%	1.33%	0.45%	0.81%	2.02%	2.19%
Ni	66.79%	0.80%	0.49%	0.56%	1.31%	294.75%	282.04%
Fe	0.42%	0.77%	1.23%	0.61%	1.45%	0.38%	0.09%

表 6-测试试样 Std.Dev.结果

Std.Dev.	空白溶液	0.1 mg/L 标液	0.2 mg/L 标液	0.4 mg/L 标液	未知样	自来水	农夫山泉
Cu	202.5	212.69	457.69	417.97	0.0317	0.0009	0.0017
Zn	15.3	12.54	56.96	62.46	0.0419	0.0241	0.0042
Ba	24.47	109.52	327.12	219.6	0.0243	0.0081	0.0071

Ni	78.83	35.91	44.29	102.78	0.0394	0.0063	0.0067
Fe	26.7	162.72	311.35	267.28	0.0424	0.0042	0.0009

6.3 说明关于实验结果中所用术语：

6.3.1 Standard Deviation, StdDev, 标准偏差指标，用来衡量波动性。

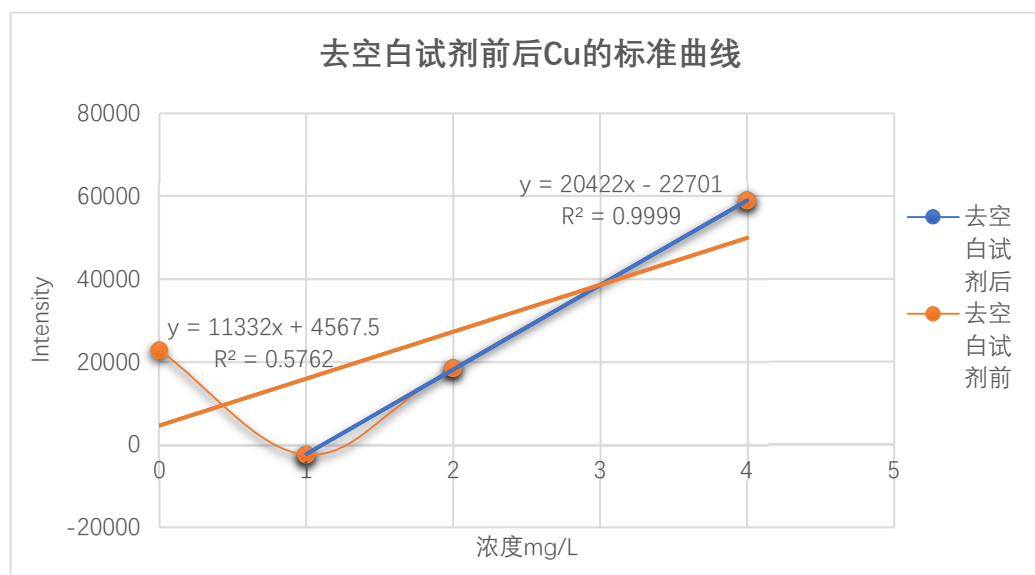
6.3.2 Conc.in Calib Units 是标准系列的浓度单位，Conc.in Sample Units 是测试的样品的单位。Calib. Conc 是根据标准曲线得出来的结果，其单位 mg/L 跟标准曲线一致。右侧 Sample Conc 是方法里面根据预期目的设置，将质量，体积等样品信息输入，软件会自行换算。

7. 结果分析

7.1 个人猜测一般出现吸收强度为负值的原因有：

待测元素浓度没达到检出限或者是空白试剂吸收强度过高引起，由本实验来看，后者发生的可能性较大。因为空白试剂中 Cu 强度过高导致部分标准液测试所得吸收浓度为负，在此将空白试剂信号去除，由三个标准溶液绘制关于 Cu 的标准曲线，如下图所示，相关系数几乎为 1。

图 3-去空白试剂前后 Cu 的标准曲线



采用去空白试剂后 Cu 的标准曲线计算未知、自来水、农夫山泉三个试样中 Cu 的浓度（单位：mg/L）分别为 3.0327，-0.0475，-0.0507。

绘制的工作曲线截距过小，导致利用标准曲线法计算未知试样中元素浓度的数值也为负值，显然不符合实际。

7.2 关于分析谱线的确定：

电感耦合等离子发射光谱仪对每个元素的测定都可以同时选择多条分析谱线，且同时具有同步背景校正功能。实验从仪器分析软件中自动同时选取各元素的灵敏线及次灵敏线 2 至 3 条进行测定，以其干扰最少、检出限低、相对灵敏度高、信噪比小、线性最好的谱线作为分析谱线。

7.3 误差分析：

- ①仪器老化，检测器灵敏度经过多次长时间工作而性能有所下降。
- ②样品前处理不顾 部分元素从容量瓶或者烧杯等仪器中溶出，然后可溶性元素干扰。
- ③标准溶液中元素含量不够标准，可能有移液损失、定容不标准等。
- ④检测仪器不够稳定稳定，内部环境温度、氩气压力有波动。

⑤高含量元素对低含量元素的干扰，标准液酸碱度不一致。

7.4 采用蠕动泵进样的好处：克服溶液提升量的波动。

8. 思考题, 结果与讨论

8.1 简述 ICP-AES 分析试样的范围？

答：可以对固、液、气态样品直接进行分析，在同一试样溶液中同时测定大量元素（30~50 种），ICP-AES 法校正曲线的线性范围可达 5-6 个数量级。

8.2 在建立方法的时候, 为什么要设置延迟时间？

答：类似于润洗管道，先使得管路中残余物质尽量冲洗出去，避免造成干扰引起实验误差。

8.3 如果需要用 ICP-AES 来测定实际复杂样品，需要对样品进行什么样的预处理？

答：ICP-AES 法采用相应的进样技术可以对固、液、气态样品直接进行分析。进样技术有液体雾化进样、气体直接进样、固体超微粒气溶胶进样。当今 ICP-AES 仪器具多样化进样的适配能力，如自动进样器、超声雾化器、氢化物发生器、流动注射进样、固体进样等多种配置形式，对于液体样品分析的优越性是明显的，对于固体样品的分析，所需样品前处理也很少，只需将样品加以溶解制成一定浓度的溶液即可。通过溶解制成溶液再行分析。

8.4 讨论：

8.4.1 ICP-AES 实际上是对 AES 的一种改进。利用 ICP 光源稳定的优势，AES 获得了强大的能量，ICP 的焰炬温度高达 10000K，其内部也可达到 6000K。使用 ICP 作为原子的激发光源，可使样品中各成分的原子被有效激发，从而发射出特征谱线，所以测量的范围广，可以同时测量多达几十种元素，还可以避免一般分析方法的化学干扰、基体干扰，同时又无电极放电，无电极沾污。

8.4.2 产生等离子体的方法：

交变电场、交变磁场、微波、激光、宇宙射线辐射、高能粒子撞击、燃烧、放电。

等离子体并不罕见；事实上，宇宙中 99% 以上的可见物质处于等离子体状态。例如，在地球上，它的自然形态可以被视为闪电，或者北极和南极的极光。在日食期间，等离子体可以被观察为围绕太阳的明亮光圆（日冕）。^[2]

8.4.3 水冷却循环泵、空气压缩机的作用：

水冷却循环泵给仪器内部部件如光学系统、检测器等降温用的，冷却炬管线圈；空气压缩装置是尾焰切割用的，一定程度上保证了检测器可以正常工作又得到一定的保护。

8.4.4 雾化气作用：形成样品气溶胶；将样品气溶胶引入 ICP；对雾化器、雾化室、中心管进行清洗。

8.4.5 ICP-AES 分析技术的优点

- ①具有多元素同时检测能力。可同时测定一个样品中的多种元素。
- ②准确度较高。一般光源相对误差约为 5%-10%，ICP-AES 相对误差可达 1% 以下。
- ③检出限低。电感耦合高频等离子体原子发射光谱（ICP-AES）检出限可达 ng/mL 级。
- ④分析速度快。可在几分钟内同时对几十种元素进行定量分析。
- ⑤具有良好的精密度和重复性。
- ⑥较容易建立分析方法，基体效应较低。

ICP-AES 分析技术的缺点：

- ①高含量分析的准确度较差。
- ②常见非金属元素如氧、硫、氮、卤素等谱线在远紫外区，一般的光谱仪尚无法检测；一些非金属元素，如 P、Se、Te 等，由于其激发电位高，灵敏度较低。
- ③只能用来确定物质的元素组成与含量，不能给出物质分子有关信息也不能作形态分析。

- ④工作气体氩气消耗量较大；
- ⑤用分子气体（氮气等）取代氩气的实验尚未推广到实际应用。
- ⑥通用气动雾化器的雾化效率很低，检出限对某些元素仍要求较高。

8.5 电感耦合等离子体发射光谱仪分析的意义探讨：

采用电感耦合等离子体发射光谱仪分析水中的重金属，分析快速，操作简单且方便，精密度高，非常适用在水质中金属监测领域的应用，节省大量人力物力。随着经济发展，工业化的进程，越来越多的废水和城市生活污水被排入自然水体中严重污染了江、河、湖、泊和地下水体。我国水体重金属污染问题十分突出，环境监测及环境治理已经到了刻不容缓的地步，电感耦合等离子体发射光谱仪分析技术对重金属污染治理具有举足轻重的作用。^[3]

8.6 注意到仪器上面是 OES，查阅资料发现：

AES（Atomic Emission Spectrometry）根据原子吸收（Atomic Absorption Spectrometry，AAS）而来，起初认为等离子体里面只有原子（Atomic），故取名 AES；但随着研究的深入发现等离子体里，更多以离子形式存在，谱线分原子线和离子线，所以 ICP 以前叫 ICP-AES 是不严谨的，不单单是原子发射，也有离子发射，现在叫 ICP-OES（Optical Emission Spectrometer），很多仪器公司逐渐将其改名为 OES。

8.7 思考：

平时生活中或者课堂上了解的一些仪器技术，都感觉十分先进、现代化、智能化，但是实际深入了解发现还是有很多方面的技术方法理论以及实际应用在仪器方面还有很多需要提高的地方，如今由于国情、国际形势等一些复杂因素，依靠进口先进仪器变得越发困难，而国内的市场需求又比较大，国产仪器的发展任重而道远，我们更应该潜心学习研究，努力发掘和思考，甚至开展相关技术革新，在政府方面，有关部门还需在资金和政策等方面支持这仪器分析领域的研发和产业化。

参考文献

- [1] Friedrich, J. (2012). The plasma chemistry of polymer surfaces: advanced techniques for surface design. John Wiley & Sons.
- [2] 许德晖, 崔庆杰, 许宇静, 刘定新, & 孔刚玉. (2017). 等离子体医学及其在肿瘤治疗中的应用. 生物化学与生物物理进展, 44(4), 279-292.
- [3] 宋杨, 孟楚桥, 朱田, 高庆历, 聂红霞, & 谭彩云等. (2015). 超声辅助萃取-电感耦合等离子体原子发射光谱仪联用同时测定水样中多种金属离子. 食品安全质量检测学报(10), 6.