

## ICP 原子发射光谱法测定水中多种微量元素

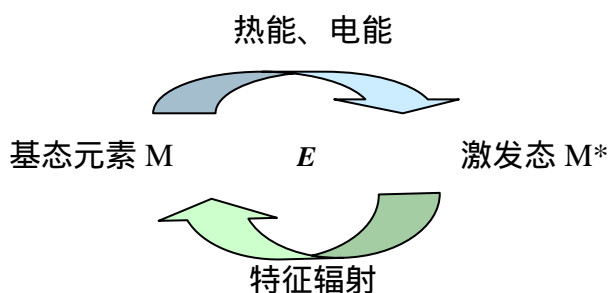
### 一 实验目的

1. 学习原子发射光谱法的原理及仪器的结构
2. 了解全谱直读型光谱仪操作，掌握用 ICP-AES 的操作方法和实验条件的选择
3. 通过对水中多种微量元素的测定，掌握原子发射光谱法在实际样品中的应用。

### 二 实验原理

原子发射光谱法是根据处于激发态的待测元素原子回到基态时发射的特征谱线对待测元素进行分析的方法。

● 在室温下，物质中的原子处于基态 ( $E_0$ ) 当受外能 (热能、电能) 作用时，核外电子跃迁至较高的能级 ( $E_n$ )，即处于激发态，激发态原子是十分不稳定的，其寿命大约为  $10^{-8}$ s。当原子从高能级跃迁至较低能级或基态时，多余的能量以辐射形式释放出来。



其能量差与辐射波长之间的关系符合普朗克公式：

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{hc}{\lambda}$$

由于各种元素的原子能级结构不同，因此受激发后只能发射特征谱线，据此可对样品进行定性分析；

● 光谱定量分析的基础是谱线强度和元素浓度符合罗马金公式：

$$I = Ac^b$$

式中  $I$  是谱线强度； $c$  是元素含量； $b$  是自吸系数； $A$  是发射系数与试样的蒸发、激发和发射的整个过程有关。在经典光源中自吸收比较显著，一般用其对数形式绘制校正曲线，而在等离子体光源中，在很宽的浓度范围内  $b=1$ ，所以谱线强度与浓度成正比。

### 三 仪器与试剂

**仪器：**ICP 光谱仪（美国 Perkin Elmer 公司 Optima 5300DV）

空气压缩机；循环水冷却系统

**试剂：**各元素标准储备液 1.0000g/L，HNO<sub>3</sub>（3%）逐级稀释。

多种水样（3%HNO<sub>3</sub>）、实验用水为二次蒸馏水

氮气（99.996%）钢瓶。

### 四 实验步骤

**仪器结构：**原子发射光谱仪器的基本结构由三部分组成：激发光源；单色器；检测器。

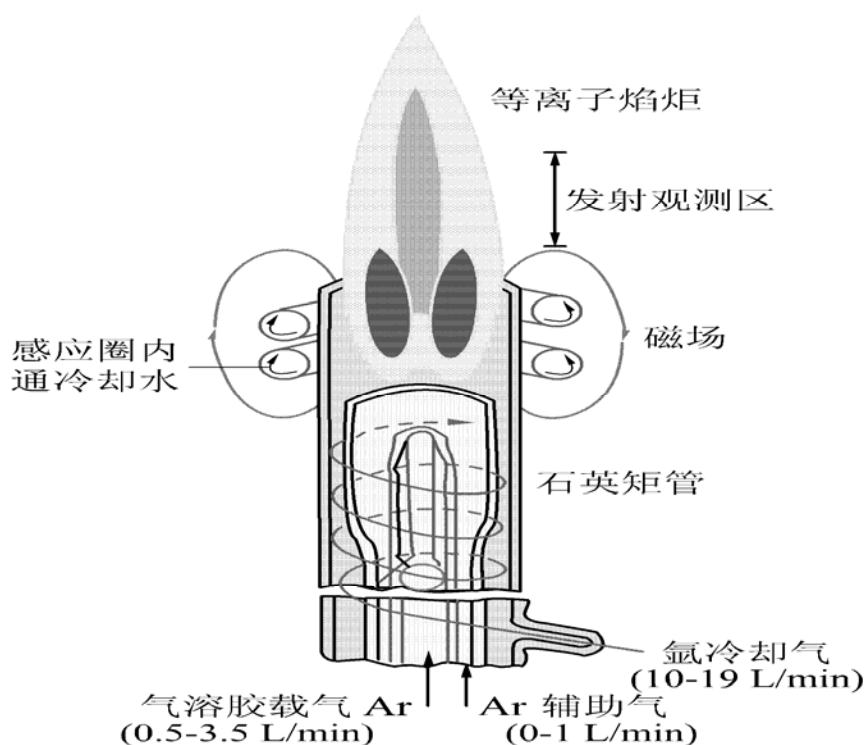
**（1）激发光源：**激发光源的作用是提供使试样中被测元素原子化和原子激发发光所需要的能量。对激发光源的要求是：灵敏度高，稳定性好，光谱背景小，结构简单，操作安全。

等离子体是一种由自由电子、离子、中性原子与分子所组成的在总体上呈电中性的气体，利用电感耦合高频等离子体（ICP）作为原子发射光谱的激发光源，气体的涡流区温度高达 10000K 高温。在该区，试样气溶胶与高温等离子体相遇，发生去溶剂、蒸发、原子化、进一步激发，产生发射光谱。

ICP 通过感应圈以耦合方式从高频发生器获得能量，不需用电极，避免了电极沾污与电极烧损所导致的测光区的变动。经过中心通道的气溶胶借助于对流、传导和辐射而间接地受到加热，试样成分的变化对 ICP 的影响很小。因此 ICP 具有良好的稳定性。

**（2）分光系统：**作用是将光源发射的不同波长的光色散为单色光。现在用的较多的是光栅分光系统

**（3）检测系统：**将光信号转换为电信号，使指示仪上显示出与试样浓度成线性关系的数值。



ICP 光源结构图

本仪器使用 CCD 检测器

CCD(Charge-Coupled Devices, 电荷耦合器件)是一种新型固体多道光学检测器件,它是在大规模硅集成电路工艺基础上研制而成的模拟集成电路芯片。由于其输入面上逐点紧密排布着对光信号敏感的像元,因此它对光信号的积分与感光板的情形颇相似。但是,它可以借助必要的光学和电路系统,将光谱信息进行光电转换、储存和传输,在其输出端产生波长-强度二维信号,信号经放大和计算机处理后在末端显示器上同步显示出人眼可见的图谱,无须感光板那样的冲洗和测量黑度的过程。目前这类检测器已经在光谱分析的许多领域获得了应用。

在原子发射光谱中采用 CCD 的主要优点是这类检测器的同时多谱线检测能力,和借助计算机系统快速处理光谱信息的能力,它可极大地提高发射光谱分析的速度。如采用这一检测器设计的全谱直读等离子体发射光谱仪可在一分钟内完成样品中多达 70 种元素的测定;此外,它的动态响应范围和灵敏度均有可能达到甚至超过光电倍增管,加之其性能稳定、体积小、比光电倍增管更结实耐用,因此在发射光谱中有广泛的应用前景。

### 操作步骤：

- (1) 打开氩气瓶开关，总压力表不能小于2MPa，分压调至0.7MPa左右。
- (2) 打开空气压缩机，过滤器的减压阀调至80~100,自动运行。
- (3) 开循环冷却水（正常为20℃，压力45~80）
- (4) 开计算机和主机电源
- (5) 双击WinLab32 工作界面，进入“再现控制软件”（预热4~7小时可开机）
- (6) 开机前到“离线脱机软件上建立方法”
  - 选择分析元素谱线波长
  - 选择射频功率及3路气体压力
  - 选择积分时间
  - 检查泵转动是否正常，废液管有废液流出。
  - 开通风装置
- (7) 按照选定条件，点炬，用二次水校零后测标准水样。
- (8) 测标准空白、测标准样品、测未知水样。
- (9) 实验完毕，用稀HNO<sub>3</sub>（4~5%）依次清洗雾化器，进样管。
- (10) 依次关等离子炬、循环冷却水和空气压缩机，并放空压机的水。
- (11) 在软件上进行数据分析、处理。
- (12) 关软件及计算机。关氩气瓶总开关。关通风装置。

### 五 实验要点及注意事项

- (1) 激发光源为高电压、高电流装置，要注意安全，遵守操作规程。
- (2) 对精密光学仪器，不准用手或布去擦拭。
- (3) 等离子体光源有强烈紫外线会灼伤眼睛，点炬后，严禁开防护门。
- (4) 点炬前，打开通风设备，使有害蒸气排出室外。

### 六 思考题

- (1) ICP 激发光源分几个部分，各部分的作用是什么？
- (2) 原子发射光谱法定性分析的依据？定量分析的依据？
- (3) 如何选择最佳实验条件？实验时，若条件发生变化，对测定结果有何影响？

### 七 参考文献

- (1) 陈培榕等，现代仪器分析实验与技术.清华大学出版社，2006
- (2) 林树昌，曾泳淮编.仪器分析.北京：高等教育出版社，1994