

文章编号: 0254-5357(2000)01-0032-10

电感耦合等离子体原子发射光谱的若干进展

杨祥, 金泽祥

(中国地质大学材料科学与化学工程学院, 武汉 430074)

摘要: 综述了近年来电感耦合等离子体原子发射光谱在基础理论研究、进样技术以及广泛的分析应用领域方面的进展, 并简介了对仪器装置的改进和研制。引用文献 108 篇。

关键词: 电感耦合等离子体原子发射光谱; 综述

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

30 多年来, 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)以其优良的分析特性得到迅速发展和广泛应用。现代科学技术的进步和生产发展的需求不断推动这种分析技术的改进和革新。本文简要介绍 ICP-AES 的若干进展。

1 基础理论研究

ICP-AES 基础理论研究主要涉及 ICP 放电热平衡性质、离子布居特征、激发电离机理以及基体效应等方面。而 ICP 放电基本参数特别是温度(T)和电子密度(n_e)测量是解释诸多基础理论问题的重要信息依据。虽然任何对温度和电子密度变化敏感的物理量(如线光谱、带光谱和连续光谱或吸光度及线光谱宽度)均可以成为测量等离子体相应温度和电子密度的尺度^[1], 但应用较多的方法主要有三种:

① 以双线发射法或多线发射法测量等离子体激发温度(T_{exc})^[2, 3], 由同一元素的离子线和原子线强度比来测量 n_e 或电离度(α)^[4], 这种完全建立在局部热平衡(LTE)条件的方法最大缺陷是由不同文献提供的光谱跃迁基本数据有时差别较大, 由此测得的 T_{exc} 和 n_e 亦相差甚远。② 测量氢谱线 $H\beta$ 486.32 nm 或 Ar 谱线的 Stark 变宽计算等离子体 n_e , 再依据 Saha 方程、理想气体状态方程和电荷中性假设计算对应的 $T_{e(LTE)}$, 这种方法的特点是无论等离子体是否处于 LTE 体系, 同等离子体某一空间位置相对应, 利用 $H\beta$ 或 Ar 谱线的 Stark 变宽测量的 n_e 具有确定的单一值, 因而获得了广泛应用^[5]。③ 利用激

光 Thomson 散射光谱测量等离子体 T_e 和 n_e 。黄茅等^[6]对该法作了报道, 最近又利用激光 Thomson 散射和 Rayleigh 散射比较了 27 MHz 和 40 MHz Ar ICP 的气体温度(T_g)、 T_{exc} 、 T_e 和 n_e ^[7]。作者^[8]曾应用方法②研究了有机溶剂与水溶液引入 Ar-ICP 引起 n_e 和 T_e 轴向变化, 实验表明有机 ICP 只有相对水溶液 ICP 在较高的射频功率和较低的载气流量参数下操作, 才能保证有机-ICP 具有与水溶液 ICP 相当的 n_e 和 T_e , 此时有机 ICP 的优异分析性能才能表现出来。

ICP 放电特征表现为偏离 LTE 状态已获得共识。主要特征是等离子体各种温度不一致($T_e > T_{ion} > T_{exc} > T_g$)以及各电离状态和能级状态布居相对 LTE 状态(按 Saha 方程和 Boltzmann 方程计算)为过布居或欠布居^[9, 10]。ICP 放电局部偏离热平衡程度随等离子体工作参数(主要是射频功率、观察高度和载气流量)而变, 但在常规 Ar-ICP 分析操作条件下, 等离子体放电偏离 LTE 状态不太明显, 基本属于部分局部热平衡(PLTE)^[11, 12], Blades 等^[13]利用 Sr、Ca、Mg、Cd、Zn 五种元素比较了用以估计 ICP 偏离 LTE 程度的非平衡参数 b_r ^[13]对射频功率的依赖关系, 以及射频功率对元素实验电离度 α_{exp} 和 LTE 电离度 α_{LTE} 的影响, 实验证实 ICP 放电表现为 PLTE 性质。艾军等^[14]也利用上述五种元素的不同离子线和原子线对进行了比较研究, 结果与文献[13]一致。孙大海等^[15]研究了等离子体操作条件对 α_{exp} 和 α_{LTE} 的影响, 证实 ICP 放电是偏离

收稿日期: 1999-09-10; 修订日期: 1999-10-12

作者简介: 杨祥(1962—), 男, 云南永胜县人, 讲师, 从事原子光谱学的教学及研究工作。

LTE 的。郑建国等^[16]应用 Monte Carlo 模拟方法研究了 ICP—AES 的电离和激发过程。有关 ICP 放电激发—电离模型, 陈新坤^[17]已作了详细论述。

近年来, ICP—AES 有关基体效应和干扰校正的研究取得了可喜的成果。Karen 等^[18]报道了等离子体发射光谱中易电离元素对溶液和悬浮液质量传输效率的影响。Dubuisson 等^[19]比较了轴向观测和径向观测 ICP—AES 的信背比和基体效应。徐方平等^[20]提出用 t 检验法对干扰因子 $\lg(I_x'/I_x)$ 进行统计处理, 以判断 ICP—AES 中的非光谱干扰。杨金夫等^[21]研究了不同电离电位的基体元素 K、Na、La、Y 和 Mg 对 17 种分析元素谱线强度的影响, 实验表明其影响程度与谱线激发电位及基体元素电离电位有定量的相关关系。罗建波等^[22]比较了 ICP—AES 流动注射、气动及蠕动泵进样的酸效应和化学干扰的特点和程度。

计算机技术和化学计量学在 ICP—AES 中的应用, 对光谱分析专家系统的开发和光谱干扰校正发挥了重要作用。张卓勇等^[23]报道了 ICP—AES 分析信号系统的开发应用。应海等^[24]介绍了 ICP—AES 初级专家系统中谱线模拟的理论基础, 模拟了 Ca、Mg 和 Al 在 LTE 和 non—LTE 情况下的离子线, 与 LTE 条件下的结果相比, 在 non—LTE 条件下的结果更接近实际扫描谱图。

有关 ICP—AES 光谱干扰校正方法研究的报道很多, 例如 Boumans^[25]提出干扰系数校正法, 在此基础上改进的多组分线性校正法^[26]、正交多相式校正法^[27]、逐步逼近干扰系数校正法^[28]、相互干扰系数校正法^[29]。这类干扰校正方法最大的缺点是针对不同物料的样品分析, 必须预先通过繁杂的实验建立相应的干扰系数表, 而且要求实验条件十分稳定。Saxbery 等^[30]提出的广义标准加入法和梁红健等^[31]的正交试验—广义标准加入法具有可同时校正光谱干扰和避免基体差异引起的非光谱干扰的优点, 但在实际应用中仍存在需要预先了解样品基体性质, 标准加入次数多而麻烦, 以及不适宜于多元素分析等缺点。导数光谱法^[32]也可用于校正 ICP—AES 背景干扰和谱线重叠干扰, 而且能减小干扰物等效浓度, 从而改善真实检出限。但是该法对谱线重叠十分严重以及带有测量噪声的背景而引起光谱干扰校正效果较差。计算机差谱法^[33]是通过将存储在计算机内的谱图进行适度的差减处理, 即从待测组分和干扰组分混合谱图中适度差去干扰组分的谱图达到消除光谱干扰的目的。为了获得良好的差

减效果, 该法要求对操作参数波动所产生的影响进行校正, 同时要求信号强度与浓度之间有良好的线性关系。智能化方法校正 ICP—AES 光谱干扰的报道有计算机模拟光谱谱线干扰^[34]和重叠谱线分离法^[35]。这两种方法都是基于谱线展宽原理, 谱线展宽有 Gaussian 分布和 Lorentzian 分布两种形式, 当谱线重叠时, 强度有加和性。因此, 任何实际的光谱干扰图形均可分解为若干个 Gaussian 曲线、Lorentzian 曲线与一个直流背景值的迭加, 或者说通过它们可以模拟出光谱干扰的谱图。重叠谱线分离法正好相反, 它是将分析物信号根据待测组分和干扰组分各自谱线系数关系将其分离。由于这两种方法都要求给出适宜的函数模型、光谱跃迁参数值和最优化实验条件, 而各元素的光谱跃迁参数值至今尚不完善, 且不同文献提供的数值存在一定差异, 以及实验条件波动可能导致 ICP 放电强度与设定的计算强度有较大的偏差, 因此这两种方法目前在实际分析中受到一定限制。应用化学计量学方法校正 ICP—AES 光谱干扰主要有因子分析法^[36]、人工神经网络法^[37]、Kalman 滤波法^[38]以及改进的自适应 Kalman 滤波法^[39]、加权增量 Kalman 滤波法^[40]以及导数光谱 Kalman 滤波法^[41]等。这些方法原则上都能校正谱线重叠干扰和背景干扰, 其效果随参数选择而异, 并受波长定位精度的影响。因子分析法是一种多元统计的数学方法, 基于原始数据的相关关系, 借助数学方法将一组包含众多关系复杂的变量分解为少数变量(因子)。当待测组分与干扰组分间存在较强交互作用时, 分析结果对原始数据中的实验误差十分敏感。合适的因子分析不仅对原变量信息无损失, 而且还可以找到能反映表面现象的本质联系和影响观测数据的主要因素。神经网络法是通过模拟人脑的神经网络来处理信息, 对处理多组分光谱分析中因果关系不明确、推理规则不确定的复杂非线性问题有独到之处, 具有容错能力强, 预测速度快等特点。但是应用该法效果的好坏其网络参数的选择起着重要作用, 而网络参数的优化和选择, 目前尚无系统的理论指导。Kalman 滤波法是一种应用较广泛的校正 ICP—AES 光谱干扰的化学计量学方法, 其基本思想是进行一次观测可得出未知参数的统计值, 而当得到新的观测数据后, 基于此数据和前一时刻的统计值, 按递推公式可算出新的估计值。随着观测数据的不断获得, 同时又不断舍弃前一时刻的观测数据, 从而大大减少计算量和贮存量, 实现实时处理。与离峰分析法相比较, 该法由于

能提供模型或结果可靠的信息,为消除波长定位误差,改善真实检出限提供了可能,背景和谱线重叠干扰都严重的多组分分析,也可获得准确的分析结果。作者十分同意 Boumans^[42] 的看法: ICP—AES 干扰校正的出路在于充分发挥计算机的能力,化学计量学的运用可能导致该领域的重要突破。不过 ICP—AES 中复杂样品的基体干扰特征千差万别,在应用计算机和数学方法校正干扰时,必须充分了解干扰特征,这方面需要作大量的基础研究。为了消除光谱干扰,使用高分辨率光谱仪和化学分离方法仍是首选的或必不可少的方法。

2 仪器及装置

现代科学技术的发展,促进了 ICP 发射光谱仪器装置的改进和革新,就仪器类型而言,目前市场主要以光电倍增管(PMT)作检测器的单道扫描型、多通道型以及单多通道组合型 ICP—AES 仪器为主,其它检测装置的仪器次之。单通道扫描型仪器的特点是选择谱线方面具有很大的灵活性,以及在扣除光谱干扰方面也有明显的优越性。这类仪器有日本 Shimadzu 公司 ICPS—7500 扫描式等离子体光谱仪^①、法国 Jobin Yvon 公司 JY—138 ICP 直读光谱仪^②以及美国 Thermo Jarrell—Ash 公司 Trace Scan AdvantageTM 等离子体发射光谱仪^③。大多数单道扫描型仪器配置一个光电倍增管,少数仪器^④配置两个光电倍增管分别用以检测紫外和可见谱线。多通道 ICP 光谱仪是多个出射狭缝与相应多个光电倍增管组合,这类仪器的突出优点是可在很短的时间内,同时分析样品的多种元素,特别适用于固定项目的大批量样品分析。多元素测定时样品消耗量较单通道扫描型少得多,因此,对样品量极少的珍稀样品多组分测定能力比单通道扫描型仪器强得多。英国 Hilger 公司 E984C ICP 发射光谱仪^⑤、法国 Jobin Yvon 公司 JY48 ICP 光谱仪^⑥均属这种类型的仪器。由于技术上及空间上的限制,多通道仪器能同

时测定的元素是有限的,一般固定通道数小于 65 个。当用户希望改变分析波长时,除将仪器运往厂家之外别无它法。组合型仪器使用一台射频发生器,通过计算机统一控制,同时或者分别实现多通道和/或单道扫描检测。因此,组合型仪器兼有多通道仪器可同时快速测定多种元素以及单道扫描仪器可在仪器波长范围内测定各种元素的特点。美国 Leeman Labs 公司、法国 Jobin Yvon 公司和德国 Spectro Analytical 公司均有这类仪器出售。值得特别提出的是国内 ICP 发射光谱仪商品化已有长足的进步。北京地质仪器厂生产的 WLY 100—ICP 单道扫描光电直读光谱仪^⑦和北京瑞利分析仪器公司生产的 WLSI—ICP 扫描式光电直读光谱仪^⑧主要性能指标达到国际 90 年代初的同类仪器水平。随着我国基础工业的发展,研制先进水平的分析仪器,会大力推动我国的测试技术的进步。

光谱分析检测技术的进展与微电子技术发展密切相关。相板作为原子发射光谱分析的检测器主要优点是多辐射检测与长久性记录。然而,由于其不足 2 个数量级的动态范围和分析速度慢,使其在发射光谱仪器中应用受到性能优异的光学检测器的挑战。光电倍增管给出的信号与所采集的电信号呈正比,使其具有高达 5~6 个数量级的线性范围,从而增加了光谱测定的准确度和分析速度,成为现代发射光谱仪的主要检测器。多年来研究者曾致力于使用析象管、光导摄像管等电视型多通道检测器取代光电倍增管,但这些器材用于光谱检测存在各种各样的缺陷,至今未能被推广应用。70 年代出现的光电二极管阵列(PDA)属于非真空型固体摄像器件,具有可同时获得某一波段范围内的检测信息、灵活的信号积分能力,以及不存在时间滞后等特点,对于时间分辨光谱的记录、瞬变过程的测量以及 ICP 光源诊断研究都特别有用^[43]。在 80 年代由 LEECO 公司生产的 Plasmarray ICP 光谱仪就是采用 PDA 检测器。国内钱浩雯^[44]等率先研制成功了 PDA—ICP—AES 光谱仪。

① 日本岛津制作所 ICPS—7500 ICP 单道扫描式直读光谱仪. 产品介绍.
② 法国 Jobin Yvon 公司. JY—138 型 ICP 直读光谱仪. 产品介绍.
③ 美国热电仪器系统公司. Trace Scan AdvantageTM 等离子体发射光谱仪. 产品介绍.
④ 法国 Jobin Yvon 公司. JY Ultima 顺序扫描光谱仪. 产品介绍.
⑤ 英国 Hilger 公司. E984C ICP 发射光谱仪. 产品介绍.
⑥ 法国 Jobin Yvon 公司. JY48 型 ICP 直读光谱仪. 产品介绍.
⑦ 北京地质仪器厂. WLY 100—ICP 单道扫描式光电直读光谱仪. 产品介绍.
⑧ 北京瑞利分析仪器公司. WLSI—ICP 扫描式光电直读光谱仪. 产品介绍.

电荷转移器件(CTDs)是继光电倍增管、光电二极管阵列之后出现的性能优良的新型光学多通道检测器。根据其转移测量光致电荷的方式不同,又分为电荷耦合器件(CCD)检测器和电荷注入器件(CID)检测器。两者在制冷环境中工作可使暗电流或热生电荷降低到很低水平,而且具有光谱响应范围宽,量子效率高、线性范围宽、图象质量高、实时监测能力强等特点。使得这类检测器在分析化学领域的研究极为活跃,已用于分子荧光光谱、原子发射光谱、拉曼光谱、凝胶色谱和毛细管电泳的多道图象检测器。熊少祥等^[45]和张展霞等^[46]分别介绍CTDs检测器在分析化学和原子光谱中的应用。

虽然CCD比CID具有更宽的光谱响应范围和更高的量子效率,但是由于CID的读出噪声及对低光子流的灵敏度比CCD的要高一个数量级,以及CID具有非破坏性检测和任意存取能力,CID更适合于用作原子发射光谱的检测器。美国TJA公司生产的IRIS AP全谱直读ICP光谱仪^①使用CID检测器,在CID上排有26万个检测象元,相当于26万个光电倍增管,这样几乎可以将样品中所有元素的所有谱线记录下来,即所谓的记录元素的“指纹”变成了现实。该仪器既具有单道扫描的功能又具有多通道型ICP光谱仪快速测定的特点。

计算机软件的开发使ICP光源仪器的性能更趋优越。这不仅表现在提高仪器操作自动化,以及各具特色的数据库和专家系统为用户提供了丰富的信息和校正元素间干扰的有效方法,更为有趣的是法国JY公司研制了一种IMAGE Navigator软件,配置在单道扫描ICP光谱仪上,仪器具有一种新的全谱技术:用高速自动增益控制信号采集技术和快速扫描方法,在2 min内得到23万个测量点的信号,记录下全部谱图,可以显示、打印、存储。通过软件可以看到任何分析元素的最灵敏的五条分析线,自动峰定位,并能进行半定量和定量测定。由于全谱是快速扫描光谱得到的,其谱图是均匀的,保持原仪器的分辨率,没有中阶梯光栅需要分段及因光谱级数不同造成的分辨率跳跃等问题。

国内在ICP—AES计算机软件开发应用方面也取得了许多成果。何嘉耀等^[47]报道了自装电荷耦合器件作检测器的CCD—ICP—OES光谱分析软件系统。颜晓梅等^[48]报道了一种使用于多道ICP—AES与多种瞬时进样技术在线联用的信号采集、处

理方法和相应软件。秦凤洲等^[49]报道了在封闭式ICP—AES仪器上加装WP500—2A型光栅单色仪,配以合适的光电记录和计算机数据处理系统,可以使原装置的光谱测量范围由200~400 nm扩展为200~800 nm。

3 进样技术

对ICP光谱法而言,样品引入方式及传输过程对分析方法的检出限和测定的可靠性起着重要作用。因而进样技术的研究极为活跃,主要表现在进样装置的改进和各种分离富集技术的应用。与其它进样方法相比,溶液样品引入等离子体具有相对简单性和可靠性,故一直是ICP光谱法最常用的进样方法。Mora等^[50]报道了ICP—AES中几种喷雾器的性能比较。庄峙厦等^[51]设计了一种用于ICP—AES的热喷雾器及其去溶装置,与气动雾化器比较,使23个元素检出限得到改善,降低为原来的1/5~1/20。作者^[52]研究了一种用PTFE材料制作的V型槽高盐喷雾器,具有结构简单、不受酸碱腐蚀、适用于高盐溶液乃至悬浮液喷雾等特点。兰兴华等^[53]报道了一种用玻璃制作的V型高盐喷雾器,海水样品连续喷雾12 min不堵塞。Cameron等^[54]报道了一种用于直接样品引入ICP—AES的轴向观测和改进杯装置,当以含1 000 mg/L氟里昂—12作载气通过杯中心时,有助于常见的难熔元素的挥发。解决小量样品溶液长时间连续喷雾的有效途径之一是使用循环喷雾系统,较有代表性的装置有Frauencisco等^[55]设计的外循环喷雾系统和何志庄等^[56]设计的内循环喷雾系统。程向红等^[57]设计了一种双套可折式循环喷雾系统,由于克服了气流喷雾波动引起的光谱信号波动而具有更好的分析性能。Peter等^[58]评价了循环旋流雾室的性能。

氢化物发生法仍然是原子光谱分析气体挥发进样的主要形式。相对原子吸收光谱法和以空气/氢火焰为原子化器的原子荧光光谱法而言,氢化物发生—ICP—AES需要考虑的因素多一些,主要是控制化学反应过程中可能产生的大量H₂等引起ICP放电不稳定。万家亮等^[59]利用Ar谱线Stark变宽测量了ICP在纯氩气操作、水溶液喷雾进样和氢化物发生法进样三种方式不同观测高度等离子体放电参数,由于水溶液喷雾进样和氢化物发生进样都存

① 美国TJY公司, IRIS AP全谱直读ICP光谱仪, 产品介绍。

在“加氢效应”，其 n_e 、 T_e 、 T_{exc} 相对于纯载气均有较大提高。氢化物发生法测定灵敏度和精密度与氢化装置有较大的相关性，主要影响因素是氢化装置的结构、容积及管道传输。概括地说，目前氢化装置大致有三种类型，即喷雾发生型^[60]、管道发生型^[61]、反应池发生型^[62]。气液分离方式中重力分相^[63]比膜分相^[64]应用更广泛。酸性模式氢化物发生法自 Holak^[65] 引入原子光谱以来，由于具有高的进样效率和很强的选择性，成为检测形成挥发性氢化物元素最有效的分析方法。碱性模式氢化物发生法，是在中性或碱性的样品溶液中，加入 NaBH_4 （或 KBH_4 ），然后与酸性试剂反应产生氢化物。邱德仁等^[66]报道采用碱性模式氢化物发生可以消除过渡金属元素的干扰。除水相氢化物发生外，氢化物发生亦可在有机相中进行^[67]。文献[68]报道了 As、Sb、Bi 的非水介质在有机相氢化物发生法 ICP—AES 中的应用。

随着人们对电热原子吸收光谱法 (ETAAS) 中气相空间研究兴趣的增大，电热蒸发 (ETV) 作为一种进样技术理所当然地被应用于等离子体发射光谱法中，与溶液喷雾相比，ETV 的主要优点是分析物传输效率明显改变，测定灵敏度至少提高一个数量级。另外，使用 ETV 可分析溶于有机溶剂中的或可溶固体总量很高而溶液喷雾不易分析的样品。江祖成等^[69]在该领域作了较深入的应用研究。

将微升级液体试样置于杯型石墨电极中从等离子体炬管中心插入 ICP 放电（常规炬管内管被石墨棒替代）是一种较为有效的进样技术^[70]。使用氩气和含有少量氟里昂的混合气体为导入气体，可明显改善 U、Zr、Ti 等易形成难挥发碳化物的元素的检出限。

将固体试样直接引入原子光谱分析系统进行测定比样品经消化或热解处理溶液测定有一些很诱人的特点，如省去了样品预处理而提高了整个分析操作的速度；避免了使用腐蚀性和危险性的化学物质，避免了样品分解造成的样品损坏和不溶残渣的滞留，避免了样品在分解过程的稀释而降低了实际测定下限，减少了因样品分解而可能导致样品污染和分析物的损失（这对测定痕量金属是很关键的要求）。除上述石墨杯直接样品插入法和电热蒸发原子化也可用于直接固体进样分析之外，火花烧蚀、激光烧蚀和悬浮液进样技术都是应用较广泛的固体进样方法。文献[71]报道了火花采样 ICP—AES 分析镍基合金等一些高温合金标样，其分析性能优于常

规火花发射法，精密度可与 ICP—AES 溶液分析媲美。

激光烧蚀法作为一种微量固体采样技术具有检出限低、基体效应较小以及测定快速等特点，在等离子体发射法和等离子体质谱法中倍受关注。由于通常用于激光烧蚀法的激光脉冲持续时间在 $10^{-9} \sim 10^{-6}$ s 内，与蒸发速率相对慢得多的 ETV 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。激光烧蚀点可产生高的温度，一般的难熔物质都能像挥发性物质一样轻易地被烧蚀蒸发。最近 Gagean 等^[72]对激光烧蚀和火花烧蚀端视 ICP—AES 用于金属和合金进行了比较研究。Kenneth 等^[73]报道了一种 ICP—AES 的新的激光采样技术，与常规的直接将激光束聚焦于样品表面不同，该法是用一个石英衬片覆盖样品，当样品被激光束蒸发的时候在样品和衬片之间产生高压，采样效率比常规方法提高 10 倍以上。

悬浮液进样基本上不需要对仪器作任何改动而直接使用溶液进样装置分析固体粉末的进样方法，该法将固体粉末、飘尘或磨损金属等试样直接制成悬浮液，或者试样经部分预消化将感兴趣的待测元素浸取到悬浮液液相中，然后以溶液进样方式将均匀分布的悬浮液引入原子光谱分析系统。由于悬浮液进样具有适合固体分析的优越性和相对溶液所特有的方便性，以及有可能采用水溶液标准校正等特点，已成为原子光谱分析普遍应用的固体进样方式之一。虽然悬浮液要考虑的因素不少，但制备均匀稳定的悬浮液和为了获得高原子化效率而需要达到小的固体颗粒粒径是悬浮液进样技术获得成功的关键。Vahid 等^[74]对于由不连续或搅拌的悬浮液样品中沉降误差给出了理论性的评价。Ambrose 等^[75]报道了 ICP—AES 流动注射悬浮液进样技术。周俊明等^[76]报道了使用所研制 JT—V 型喷雾器，悬浮液进样 ICP—AES 测定化探样品中 11 种元素。

联用技术是原子光谱分析发展的热点课题之一。就 ICP—AES 而言，与流动注射和色谱技术联用进行在线分离富集和形态分析较为广泛。程向红等^[77]研究了流动注射在线液—液萃取循环雾化 ICP—AES 测定水中痕量重金属元素的方法。其它报道有流动注射凝胶吸附富集^[78]、离子交换富集^[79]、活性炭吸附^[80]、在线稀释^[81]以及在线氢化物发生^[82]在 ICP—AES 中应用。

ICP—AES 同大多数的痕量元素分析测量一样，通常只能直接测定某些元素的总量而不能提供

它们是以何种化合物还是以单质存在的信息。然而,许多金属和非金属在毒物学和生物学上的重要性主要取决于它们的化学形态。液相色谱(LC)在形态分析方面具有特殊的吸引力,使其与 ICP—AES 联用技术研究较为活跃。陈新坤等^[83]介绍了高压液相色谱(HPLC)—ICP—AES 联用技术在元素形态分析中应用。庄峙厦等^[84,85]报道了研制热喷雾器接口, HPLC—ICP—AES 联用以及可移动床固液氢化物发生毛细管电泳(CE)—ICP—AES 联用分别测定 As 的化学形态。

4 应用

ICP—AES 以其优异的分析性能成为各种物料常规分析普遍采用的检测手段,例如测定植物^[86]、动物体^[87]、人发^[88]、血液^[89]、水样^[90]、饮料^[91]、土壤^[92]、肥料^[93]、化学试剂^[94]、金属和合金^[95]、岩石和矿物^[96]等物料中常量和痕量金属元素都有许多报道。使用各种分离富集技术测定痕量稀土元素或高纯稀土中非稀土杂质元素是 ICP—AES 优于其它测试技术(不包括 ICP—MS)的特点之一。文献[97]报道了大洋多金属结核样品经碱熔分解,氢氧化物沉淀和阳离子交换树脂富集稀土元素后, ICP—AES 测定 15 个稀土元素的分析方法,主元素 Mn 和 Fe 的残留量甚微,不干扰测定。刘虎生等^[98]报道了色层分离 ICP—AES 测定 CeO₂ 标准物质中 La、Pr、Nd、Sn、Gd 和 Y 的分析方法,样品经 HNO₃ 和 H₂O₂ 分解,在 8 mol/L HNO₃ 介质中,以溴酸钾将 Ce(III)氧化成 Ce(IV),继以 P₂O₄/CCl₄ 萃取 Ce(IV),将三价稀土元素 La、Pr、Nd、Y 与 Ce(IV)分离,水相用氨水沉淀稀土杂质,沉淀物以热的 6 mol/L HCl 溶解,在稀 HCl 介质中用 ICP 摄谱法测定, CeO₂ 标准物质中上述稀土元素的分析结果均在标准物质的置信区间内。丁健华等^[99]报道了溶剂萃取 ICP—AES 测定水样中 Ho、Dy、Sm、Y、La、Eu 的分析方法。该法在 pH=3 条件下,用 PMBP/环己烷、异戊醇萃取稀土元素,再用 0.24 mol/L HCl 反萃取。水中毫克级的 Ca、Mg、Fe、Zn 等常见元素的干扰采用加入磺基水杨酸和硫氰酸胺掩蔽。文献[100]报道了 D₂₃₈树脂色层分离 ICP—AES 法测定 4N 荧光级氧化钨中 Cu、Fe、Ni、Pb 的分析方法。高纯氧化钨样品用 6 mol/L HCl 温热溶解蒸干,加水 8 mL,将溶液调至 pH 4,倒入 D₂₃₈色层柱。分离后,用 6 mol/L HNO₃ 解脱,接收液蒸干后,用 2 mol/L HNO₃ 溶解,进行 ICP—AES 测定。文献[101]也报

道了 ICP—AES 法直接测定高纯氧化钨中痕量杂质 Cu、Fe、Ca、Ni 的分析方法。各种分离富集方法用于 ICP—AES 测定贵金属元素的报道也很多,秦永超等^[102]报道了用过 200 目筛的螯合树脂 YPA₄ 颗粒,在 1.0 mol/L HCl 介质中,静态富集铂族元素 Pt、Pd 和 Os,再加入少量甘油制备成悬浮液,ETV—ICP—AES 测定的分析方法。文献[103]通过对贵金属—碘化钾—孔雀绿(MG)显色体系的浮选行为的研究,建立了一种同时浮选富集 Pt、Pd、Rh、Ir、Au 的 ICP—AES 测定的新方法。苏智行等^[104]报道了载有咪唑啉大孔树脂预富集分离 ICP—AES 测定 Au、Pt、Pd 的分析方法。

原子光谱法中,唯有等离子体发射光谱法能够直接检测非金属元素。微波诱导等离子体原子发射光谱法(MIP—AES)主要测定可见光域非金属元素离子线, ICP—AES 则是测定紫外光域非金属元素原子线,性能优良的真空型 ICP 光谱仪为测定非金属元素提供了有利条件。Yamada 等^[105]报道了在线流动注射微钨土柱富集硫除去铁, ICP—AES 测定高纯铁中痕量硫的分析方法。张扬祖^[106]报道了用阳离子交换树脂分离除去石灰石中共存的金属离子, ICP—AES 测定石灰石中微量磷的分析方法。乌钢等^[107]报道了在低酸度下 NaNO₂ 和 H₂O₂ 做氧化剂,利用氧化反应将 I⁻氧化成挥发性的碘分子进样, ICP—AES 测定海水中痕量碘的分析方法。同其它原子光谱法一样, ICP—AES 也可以间接测定非金属元素,有关报道可参见文献[108]。

5 参考文献

- [1] 陈新坤 著. 电感耦合等离子体光谱法原理和应用 [M]. 天津: 南开大学出版社, 1987. 34~44.
- [2] Uchida H, Kiyoshi Tanabe, Yukihito Nojiri, et al. Spatial Distribution of Metastable Argon, Temperature and Electron Number Density in an Inductively Coupled Argon Plasma [J]. *Spectrochimica Acta*. 1981, 36B: 711.
- [3] 杜崇明. ICP—AES 中基体效应与激发温度之间关系的探索 [J]. 地质实验室. 1991, 7(3): 143.
- [4] Caughlin B L, Blades M W. Analyte Ionization in Inductively Coupled Plasma [J]. *Spectrochimica Acta*. 1985, 40B: 1539.
- [5] Raaijmakers I J M M, Mboumans P W, Der Sude, et al. A Theoretical and Experimental Investigation of Non-LTE Phenomena in an Inductively Coupled Argon Plasma—I. Characterization of the Discharge [J]. *Spectrochimica Acta*. 1983, 38B: 697.
- [6] Huang Mao, Grary Hieftji. A New Procedure for Deter-

- mination of Electron Temperature and Electron Concentrations by Thomson Scattering from Analytical Plasmas [J]. *Spectrochimica Acta*. 1989, 44B: 291.
- [7] Huang Mao, Gray Hieftji. Simultaneous Measurement of Spatially Resolved Electron Temperatures, Electron Number Densities and Gas Temperatures by Laser Light Scattering from the ICP [J]. *Spectrochimica Acta*. 1989, 44B: 739.
- [8] 金泽祥, 艾军, 陈琳. 有机溶剂与水溶液引入电感耦合等离子体电子密度及电子温度轴向分布的比较 [J]. 分析化学. 1990, 18(4): 339.
- [9] Mermet J M. Ionic to Atomic Line Intensity Ratio and Residence Time in Inductively Coupled Plasma—Atomic Emission Spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta*. 1989, 44B: 1116.
- [10] Blades M W. Some Considerations Regarding Temperature, Electron Density and Ionization in the Argon Inductively Coupled Plasma [J]. *Spectrochimica Acta*. 1982, 37B: 869.
- [11] Walker Z, Blades M W. Measurement of Excited State Level Population for Atomic and Ionic Iron in the Inductively Coupled Plasma [J]. *Spectrochimica Acta*. 1986, 41B: 761.
- [12] Van der Mullen J A M, Laaijmakurs I J M, Van Lameren A C A P, et al. On the Charge Transfer in an Inductively Coupled Argon Plasma [J]. *Spectrochimica Acta*. 1987, 42B: 1039.
- [13] Blades M W, Caughlin B L, Walker Z H, et al. Excitation, Ionization and Spectral Line Emission in the Inductively Coupled Plasma [J]. *Analyt Spectrosc*. 1987, 10B: 57.
- [14] 艾军, 金泽祥, 汤志勇. Ar—ICP 非平衡参数和电离度测量及偏离局部热平衡的估计 [J]. 武汉化工学院学报. 1994, 16(2): 16.
- [15] 孙大海, 张展霞, 莫国宁, 等. ICP—AES 中基体及操作条件对元素电离度的影响 [J]. 高等学校化学学报. 1991, 12(8): 1022.
- [16] 郑建国, 张展霞. 用 Monte Carlo 模拟方法研究 ICP—AES 中的电离和激发过程 I. 基本原理 [J]. 光谱学与光谱分析. 1996, 16(1): 73.
- [17] 陈新坤 主编. 原子发射光谱分析原理 [M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1991. 227 ~ 231.
- [18] Karen Hanlon O, Les Ebdon, Michael Foulkes. Effect of Easily Ionisable Elements on the Mass Transport Efficiency of Solution and Slurries Used in Plasma Emission Spectrometry [J]. *J Anal Atom Spectrometry*. 1997, 12B: 329.
- [19] Dubuisson C, Emmaannuelle Poussel, Jeanmichel Mermet. Comparison of Axially and Radically Viewed Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry in Terms of Signal— to—background Ratio and Matrix Effects [J]. *J Anal Atom Spectrometry*. 1997, 12B: 281.
- [20] 徐方平, 陈新坤. 电感耦合等离子体光谱法中非光谱干扰效应的观测和统计检验 [J]. 分析化学. 1990, 18(12): 1131.
- [21] 杨金夫, 曾宪津. 电感耦合等离子体光谱法分析中不同电离电位元素基体效应的比较研究 [J]. 分析化学. 1990, 18(10): 902.
- [22] 罗建波, 张展霞, 钱浩雯. ICP—AES 中三种进样方式对基体干扰的研究 [J]. 分析测试通报. 1989, 8(4): 25.
- [23] 张卓勇, 刘思东, 吉林白音, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱分析信息系统的开发 I. 系统分析 [J]. 分析化学. 1998, 26(3): 317.
- [24] 应海, 杨凡原, 王小如, 等. ICP—AES 初级专家系统中的谱线模拟 [J]. 光谱学与光谱分析. 1996, 16(1): 67.
- [25] Boumans P W J M. Corrections for Spectral Interference in Optical Emission Spectrometry with Special Reference to the RF Inductively Coupled Plasma [J]. *Spectrochim Acta*. 1976, 31B: 147.
- [26] 张赣南, 赵玉珍. ICP—AES 中光谱干扰校正的计算方法 [J]. 分析化学. 1986, 14(9): 703.
- [27] Hassan S M, Nich T Loux. Elimination of Spectral Interference in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy Using Orthogonal Polynomials [J]. *Spectrochim Acta*. 1990, 45B: 719.
- [28] 檀金宗, 陈新坤, 马锦秋. ICP—AES 中元素间干扰的逐步逼近校正法 [J]. 高等学校化学学报. 1988, 9(10): 993.
- [29] 金泽祥, 陈柏林, 江惠坚, 等. 相互干扰系数法校正 ICP—AES 多元素同时分析的光谱干扰 [J]. 光谱学与光谱分析. 1998, 18(3): 329.
- [30] Saxbery B E H, Kowalski B R. Correction of Interferences in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry by Generalized Standard Addition Method [J]. *Anal Chem*. 1979, 51: 1031.
- [31] 梁红健, 张展霞, 钱浩雯, 等. 应用正交设计—广义标准加入法扣除电感耦合等离子体发射光谱分析中的干扰 [J]. 光谱学与光谱分析. 1986, 6(2): 35.
- [32] Yang Jir-fu, Piao Zhe-xiu, Zeng Xian-jin. Improvement of Selectivity with Numeral Derivative Technique in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry [J]. *Spectrochim Acta*. 1991, 46B: 953.
- [33] 马晓国, 张展霞, 钱浩雯. 计算机差谱法消除 ICP—AES 中光谱干扰 [J]. 光谱学与光谱分析. 1994, 11(4): 55.
- [34] 孙大海, 张展霞. ICP—AES 中光谱干扰的计算机模拟 [J]. 光谱学与光谱分析. 1991, 11(1): 33.

- [35] 沈兰荪, 白梅. ICP—AES 中光谱干扰及其校正方法[J]. 光谱学与光谱分析. 1990, 10(3): 72.
- [36] Zhang Zhuo-yong, Piao Zhe-xiu, Zeng Xian-jin. Application of Factor Analysis to Correction of Spectral Overlap Interference in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry[J]. *Spectrochim Acta*. 1993, 48B: 403.
- [37] 张卓勇, 刘思东, 曾宪津. 人工神经网络法校正 ICP—AES 中重叠光谱干扰[J]. 光谱学与光谱分析. 1997, 17(5): 77.
- [38] Van Veen E H, De Loos Velletregt M T C, Kalman Filtering of Data from Overlapping Lines in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry[J]. *Spectrochim Acta*. 1990, 45B: 313.
- [39] 黄厚今, 方跃, 朱明华. 电感耦合等离子体原子发射光谱分析中自适应卡尔曼滤波法研究[J]. 分析化学. 1993, 21(10): 1175.
- [40] 沈兰荪, 杨圣, 姚士仲. 加权增量卡尔曼滤波法在 ICP—AES 中的应用[J]. 光谱学与光谱分析. 1996, 16(4): 45.
- [41] 李化新, 邵济才, 陶卫. 导数光谱—Kalman 滤波法校正 ICP—AES 光谱干扰研究[J]. 光谱学与光谱分析. 1996, 16(2): 43.
- [42] Boumans P W J M. Some Recent Studies of Inductively Coupled Plasmas Involving the Measurement of Use of Physical Line Widths a Tutorial Discussion with Retrospects and Extensions[J]. *Spectrochim Acta*. 1989, 44B: 1325.
- [43] Me George S M, Salin E P. Image Sensor Application in Analytical Atomic Spectrometry[J]. *Prog Anal Spectrosc*. 1981, 7: 387.
- [44] 钱浩雯, 李文冲, 黄颖晖, 等. 光电二极管阵列电感耦合等离子体原子发射光谱仪的研制[J]. 分析仪器. 1990(4): 7.
- [45] 熊少祥, 李建军, 程介克. 电荷转移器件检测器及其在分析化学中的应用[J]. 分析化学. 1995, 23(8): 960.
- [46] 张展霞, 肖敏. 电荷转移器件(CTDs)在原子发射光谱的应用(I)[J]. 分析实验室. 1995, 14(5): 80.
- [47] 何嘉耀, 张展霞, 何华, 等. 自装 CCD—ICP—OES 光谱分析软件系统的设计[A]. 第六届全国原子光谱分析学术报告会论文摘要[C]. 张家界. 1998 40.
- [48] 颜晓梅, 王小如, 杨凡原, 等. 多道 ICP—AES 与瞬间进样技术在线联用的信号采集和处理[J]. 高等学校化学学报. 1993, 14(11): 1506.
- [49] 秦凤洲, 刘峻岭, 李金英, 等. 封闭式 ICP—AES 装置光谱测量范围的扩展[J]. 原子能科学技术. 1997, 31(1): 71.
- [50] Mora J, Todoli J L, Canals A, et al. Comparative Study of Several Nebulizers in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry: Low—pressure Versus High—pressure Nebulization[J]. *J Anal At Spectrom*. 1997, 12: 445.
- [51] 庄峙厦, 杨成隆, 李波, 等. 热喷雾作为电感耦合等离子体原子发射光谱的进样技术[J]. 高等学校化学学报. 1997, 18(12): 1939.
- [52] 金泽祥, 汤志勇, 秦红. JT—V 型高盐分喷雾器的分析性能[J]. 光谱仪器与分析. 1992, 4: 26.
- [53] 兰兴华, 陈婉颜. 一种用于 ICP—AES 光谱法直接分析海水样品的高盐雾化器的应用研究[J]. 光谱实验室. 1997, 14(5): 65.
- [54] Cameron D S, Eric D Salin. Axial Viewing and Modified Cup Desing for Direct Sample Insertion Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry[J]. *J Anal At Spectrom*. 1997, 12: 725.
- [55] Francesco P, Potrucci, Delle Feemmire, et al. A Simple Nebulization Reflux System for Use in ICP—AES[J]. *Microchim Acta*. 1989(1/2): 57.
- [56] He Zhi-zhuang, Ramon M Barnes. Recycling Rebulizing System for Milliliter Volume Samples with Inductively Coupled Plasma Spectrometry[J]. *Spectrochim Acta*. 1985, 40B: 11.
- [57] 程向红, 汤志勇, 金泽祥. 用于 ICP—AES 双套可拆式循环喷雾系统[J]. 光谱实验室. 1996, 13(4): 49.
- [58] Peter A Vieira, He Zhi-zhuang, Chan Shi-kit, et al. Evaluation of Recycling Cyclone Spray Chambers for ICP—AES[J]. *Appl Spectrosc*. 1986, 40B: 1141.
- [59] 万家亮, 王芳, 卢汉兵, 等. 氢化物发生与 ICP—AES 联用后等离子体的性质研究[A]. 第六届全国原子光谱分析学术报告会论文摘要[C]. 张家界. 1998, 69.
- [60] Huang Ben-li, Zhang Zhuo-yong, Zeng Xian-jin. A New Rebulizer—Hydride Generator System for Simultaneous Multielement Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry[J]. *Spectrochim Acta*. 1987, 42B: 129.
- [61] Thompson M, Pahlavanpour B, Walter S J. Simultaneous Determination of Trace Concentrations of Arsenic, Antimony, Bismuth, Selenium and Tellurium in Queues Solution by Introduction of the Gaseous Hydrides into an Inductively Coupled Plasma Source for Emission Spectrometry[J]. *Analyst*. 1978, 103: 568.
- [62] Brindie I D, Hosen Alarabi, Samir Karshman, et al. Combined Generator/ Separator for Continuous Hydride Generation; Application to On—Line Pre—reduction of Arsenic(V) and Determination of Arsenic in Water by Atomic Emission Spectrometry[J]. *Analyst*. 1992, 117: 407.
- [63] Garaia A M, Uria J E S, A Sanz—Medel. Determination of Arsenic in an Organic Phase by Coupling Continuous Flow Extraction—hydride Generation with Induc-

- tively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry [J]. *J Anal At Spectrometry*. 1989, 4; 581.
- [64] Cave M R, Green K. Feasibility Study of the Determination of Iodide, Tin, Arsenic, Selenium and Hydrogen Carbonation in Groundwater by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Using a Membrane Gas-liquid Separator [J]. *J Anal At Spectrometry*. 1989, 4; 223.
- [65] Holak W. Gas-sampling Technique for Arsenic Determination by Atomic Absorption Spectrophotometry [J]. *Anal Chem*. 1969, 40; 1712.
- [66] 邱德仁, 陈治江, 罗晓雯. 氢化物发生的碱性模式 [J]. *光谱学与光谱分析*. 1994, 14(1); 77.
- [67] Aznarez J, Palacias F, Ortega M S, et al. Extraction-Atomic-Absorption Spectrophotometric Determination of Antimony by Generation of its Hydride in Non-aqueous Media [J]. *Analyst*. 1984, 109; 123.
- [68] 张卓勇, 曾宪津, 黄荣宝. 砷、锑、铋的非水介质氢化物发生-高频等离子体原子发射光谱分析的研究 [J]. *分析化学*. 1987, 15(9); 801.
- [69] 江祖成, Fassel V A. 应用石墨炉-电感耦合等离子体光谱分析直接测定生物试样中的痕量元素 [J]. *分析试验室*. 1987, 6(4); 6.
- [70] Reisch M, Nickel H, Mazarkiewicz M. Volatilization Studies for Fe and Cd in Their Direct Determination by Inductively Coupled Plasmas-Atomic Emission Spectrometry Using Direct Sample Insertion or External Electrothermal Evaporation of Powders [J]. *Spectrochim Acta*. 1989, 44B; 307.
- [71] Marks J Y, Fornwdt D E, Yungle R E. Application of a Solid Sampling Device to the Analysis of High Temperature Alloys by ICP-AES [J]. *Spectrochim Acta*. 1983, 38B; 107.
- [72] Gagean N, Mermet J M. Comparison of Ultraviolet Laser Ablation and Spark Ablation of Metals and Alloys for Analysis by Axially Viewed Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry [J]. *J Anal At Spectrom*. 1997, 12; 189.
- [73] Kenneth K K, Chen W T. Novel Sampling Technique for ICP-AES [J]. *J Anal At Spectrom*. 1997, 12; 7.
- [74] Vahid M, James A H. Error Analysis for Sampling of Slurries Sedimentation Error [J]. *Spectrochimica Acta*. 1990, 45B(7); 753.
- [75] Ambrose A J, Ebdon L, Foulkes M E, et al. Direct Atomic Spectrometric Analysis by Slurry Atomization Part 8. Flow Injection Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry [J]. *J Anal At Spectrom*. 1989, 4; 219.
- [76] 周俊明, 龚育, 程向红. 悬浮液进样电感耦合等离子体发射光谱法测定化探样品中痕量元素 [J]. *地质实验室*. 1998, 14(3); 163.
- [77] 程向红, 周俊明, 汤志勇. 流动注射在线液-液萃取循环雾化 ICP 发射光谱法测定水中的痕量重金属 [J]. *分析试验室*. 1996, 15(5); 66.
- [78] 吉红念, 刘炼, 廖振环, 等. 柱前衍生/流动注射微柱预富集和 ICP-AES 法测定高纯氧化镧中痕量非稀土元素 [J]. *分析科学学报*. 1996, 12(3); 198.
- [79] 徐立强. 在线络合阴离子交换柱分离富集电感耦合等离子体发射光谱法测定海水中痕量钼 [J]. *分析化学*. 1994, 22(6); 556.
- [80] 廖振环, 吉红念, 李莲子, 等. 流动注射微柱预富集电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高纯铀中痕量稀土元素 [J]. *分析化学*. 1995, 23(11); 1319.
- [81] 陈伟, 廖振环, 江祖成. FI-ICP-AES 在线稀释间接测定表面活性剂-十二烷基苯磺酸钠 [J]. *分析科学学报*. 1995, 11(1); 58.
- [82] Martinez L D, Saidman E S, Marchevsky E, et al. Determination of Selenium in Geochemical Samples by Flow Injection Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Following On-Line Removal of Iron Interference by Anion Exchange [J]. *J Anal At Spectrom*. 1997, 12B; 487.
- [83] 陈新坤, 马锦秋, 黄志荣, 等. 高压液相色谱-电感耦合等离子体发射光谱联用技术在元素化学形态分析中的研究 [J]. *岩矿测试*. 1998, 17(1); 51.
- [84] 庄峙厦, 涂毅, 杨成隆. 热喷雾接口研制和 ICP-AES 联用测定砷的化学形态 [A]. 第六届全国原子光谱分析学术报告会论文摘要 [C]. 张家界. 1998, 105.
- [85] 田肖丹, 庄峙厦, 陈宾, 等. 新型氢化物发生技术——可移动还原原氢化物发生器 III. 作为毛细管区带电泳-电感耦合等离子体发射光谱的接口用于砷的形态分析. *岩矿测试*. 1999, 18(3); 165.
- [86] 秦永超, 江祖成, 胡斌, 等. 氟化电热蒸发/电感耦合等离子体原子发射光谱测定植物标样中硼的研究 [J]. *分析化学*. 1995, 23(1); 60.
- [87] 汤志勇, 金泽祥, 李晓燕, 等. ICP-AES 法测定骨癌样品中 17 种微量元素 [J]. *分析试验室*. 1990, 9(1); 20.
- [88] 曾隆强, 庞海岩, 刘长福. 不同生理期正常人发铅锌含量的分析 [J]. *中华预防医学杂志*. 1996, 30(4); 213.
- [89] 林华锦. 75 例 3 岁以下营养不良儿血铅、锌、铜、铁、钙含量的变化 [J]. *广东微量元素科学*. 1996, 3(4); 25.
- [90] Thompson M, Pahlavanpour B, Walton S J, et al. Simultaneous Determination of Trace Concentrations of Arsenic, Antimony, Bismuth, Selenium and Tellurium in Aqueous Solution by Introduction of the Gaseous by Drides into an Inductively Coupled Plasma Source for Emission Spectrometry [J]. *Analyst*. 1978, 103; 568.

- [91] 胡明芳, 黄青瑜, 夏虹. 氢化物发生—ICP—AES 法测定饮料中的痕量砷和汞[J]. 四川大学学报. 1996, 33(4): 419.
- [92] 刘朝霞, 张习昌, 习莉. 黄土区环境土壤中有效硼测定方法探讨[J]. 农业环境保护. 1996, 15(6): 268.
- [93] 李春勃, 唐玉霞, 孟来香, 等. 普通过磷酸钙中稀土元素含量及其肥效[J]. 土壤肥料. 1996, 5: 39.
- [94] 高建文, 董淑珍, 刘宝忠, 等. ICP—AES 法快速测定工业硫酸中的砷和铁含量[J]. 光谱实验室. 1996, 13(6): 18.
- [95] 韩宝珩, 唐保凤. ICP—直读光谱快速测定铝合金中主要成分 Ti、V、Zr、Mn 及次要成份 Si、Fe、Mg[J]. 分析试验室. 1996, 15(4): 44.
- [96] Sen Gupta J G. Determination of Barium, Strontium and Nine Minor and Trace Elements in Impure Barite and Strontianite by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry after Dissolution in Disodium Ethylenediaminetetraacetate[J]. *Talanta*. 1991, 38(10): 1087.
- [97] 周世光, 林学辉, 任思鸿. 大洋多金属结核中稀土元素的测定及地球化学特征[J]. 岩矿测试. 1997, 16(1): 28.
- [98] 刘虎生, 李年. P₂₀₄萃取分离—ICP/AES 法测定 CeO₂ 标准物质中 La、Pr、Nd、Sm、Gd 和 Y[J]. 冶金分析. 1996(3): 63.
- [99] 丁健华, 曹晶华, 廖振环. PMBP/环己烷、异戊醇萃取分离等离子体发射光谱法同时测定水中微量稀土元素[J]. 环境科学技术. 1993, (1): 33.
- [100] 刘虎生. D₂₃₈树脂色层分离与 ICP—AES 法测定 4N 荧光级氧化钨中 Cu、Fe、Ni 和 Pb[J]. 铀矿冶. 1992, 11(3): 58.
- [101] 王家凤, 默丽萍, 周正敏. 电感耦合等离子体发射光谱法测定氧化钨中非稀土杂质铜、铁、钙、镍[J]. 河北师范学院学报. 1996, (3): 75.
- [102] 秦永超, 江祖成, 白帆. 螯合树脂静态富集/电热蒸发(ETV)—ICP—AES 测定铂族元素 Pt、Pd 和 Os[J]. 分析试验室. 1997, 16(4): 5.
- [103] 赵云昆, 方卫, 赵敏政. 贵金属同时浮选分离富集行为的研究[J]. 分析试验室. 1996, 15(5): 63.
- [104] Su Zhi-xing, Bu Qiao-sheng, Lao Xing-yin, et al. Application of a Macro Porous Resin Containing Imidazolins Groups to Pre-concentration and Separation of Gold Platinum and Palladium Prior to ICP—AES Determination[J]. *Talanta*. 1995, 43: 1127.
- [105] Kci Yamada, Cameron W M, Osamu Kujiral, et al. On Line Enrichment and Determination of Trace Sulfur in High-purity Iron Samples by Flow Injection and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry[J]. *J Anal At Spectrom*. 1992, 7: 661.
- [106] 张扬祖. 离子交换—电感耦合等离子体发射光谱法测定石灰石中微量磷[J]. 分析科学学报. 1993, 9(3): 35.
- [107] 乌钢, 顾国英. 生成挥发性物质的化学反应在 ICP—AES 进样技术中的应用: 海水中痕量碘的测定[J]. 分析化学. 1987, 15(12): 1062.
- [108] 廖振环, 江万松, 杨敏. ICP—AES 间接连续测定混合物中的氯和碘离子的研究[J]. 分析试验室. 1996, 15(3): 68.

The Development of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

YANG Xiang, JIN Ze-xiang

(Faculty of Material Science and Chemical Engineering,
China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: A review on the development of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry including basis research, sampling techniques, application and instrumentation development is presented. 108 references are cited.

Key words: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; review