

电感耦合等离子体原子发射光谱法

电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）是以等离子体为激发光源的原子发射光谱分析方法，可进行多元素的同时测定。

样品由载气(氩气)引入雾化系统进行雾化后，以气溶胶形式进入等离子体的中心通道，在高温和惰性气氛中被充分蒸发、原子化、电离和激发，使所含元素发射各自的特征谱线。根据各元素特征谱线的存在与否，鉴别样品中是否含有某种元素(定性分析)；由特征谱线的强度测定样品中相应元素的含量(定量分析)。

本法适用于各类药品中从痕量到常量的元素分析，尤其适用于矿物类中药、营养补充剂等药品中的元素定性定量测定。

1、对仪器的一般要求

电感耦合等离子体原子发射光谱仪由样品引入系统、电感耦合等离子体（ICP）光源、色散系统、检测系统等构成，并配有计算机控制及数据处理系统，冷却系统、气体控制系统等。

样品引入系统

按样品状态不同可以分为液体或固体进样，通常采用液体进样方式。样品引入系统由两个主要部分组成：样品提升部分和雾化部分。样品提升部分一般为蠕动泵，也可使用自提升雾化器。要求蠕动泵转速稳定，泵管弹性良好，使样品溶液匀速地泵入，废液顺畅地排出。雾化部分包括雾化器和雾化室。样品以泵入方式或自提升方式进入雾化器后，在载气作用下形成小雾滴并进入雾化室，大雾滴碰到雾化室壁后被排除，只有小雾滴可进入等离子体源。要求雾化器雾化效率高，雾化稳定性高，记忆效应小，耐腐蚀；雾化室应保持稳定的低温环境，并需经常清洗。常用的溶液型雾化器有同心雾化器、交叉型雾化器等；常见的雾化室有双通路型和旋流型。实际应用中宜根据样品基质，待测元素，灵敏度等因素选择合

适的雾化器和雾化室。

电感耦合等离子体（ICP）光源

电感耦合等离子体光源的“点燃”，需具备持续稳定的纯氩气流，炬管、感应圈、高频发生器，冷却系统等条件。样品气溶胶被引入等离子体源后，在 6,000K~10,000K 的高温下，发生去溶剂、蒸发、离解、激发、电离、发射谱线。根据光路采光方向，可分为水平观察 ICP 源和垂直观察 ICP 源；双向观察 ICP 光源可实现垂直/水平双向观察。实际应用中宜根据样品基质、待测元素、波长、灵敏度等因素选择合适的观察方式。

色散系统

电感耦合等离子体原子发射光谱的单色器通常采用光栅或棱镜与光栅的组合，光源发出的复合光经色散系统分解成按波长顺序排列的谱线，形成光谱。

检测系统

电感耦合等离子体原子发射光谱的检测系统为光电转换器，它是利用光电效应将不同波长光的辐射能转化成电信号。常见的光电转换器有光电倍增管和固态成像系统两类。固态成像系统是一类以半导体硅片为基材的光敏元件制成的多元阵列集成电路式的焦平面检测器，如电荷耦合器件（CCD）、电荷注入器件（CID）等，具有多谱线同时检测能力，检测速度快，动态线性范围宽，灵敏度高等特点。检测系统应保持性能稳定，具有良好的灵敏度、分辨率和光谱响应范围。

冷却和气体控制系统

冷却系统包括排风系统和循环水系统，其功能主要是有效地排出仪器内部的热量。循环水温度和排风口温度应控制在仪器要求范围内。气体控制系统须稳定正常地运行，氩气的纯度应不小于 99.99%。

2、干扰和校正

电感耦合等离子体原子发射光谱法测定中通常存在的干扰大致可分为两类：

一类是光谱干扰，主要包括连续背景和谱线重叠干扰；另一类是非光谱干扰，主要包括化学干扰、电离干扰、物理干扰等。

因此，除应选择适宜的分析谱线外，干扰的消除和校正也是必须的，通常可采用空白校正、稀释校正、内标校正、背景扣除校正、干扰系数校正、标准加入等方法。

3、供试品溶液的制备

所用试剂一般是酸类，包括硝酸、盐酸、过氧化氢、高氯酸、硫酸、氢氟酸，以及混合酸如王水等，纯度应不低于优级纯。其中硝酸引起的干扰最小，是供试品溶液制备的首选酸。试验用水应为去离子水（电导率应小于 $0.056\mu\text{S}/\text{cm}$ ）。

供试品溶液制备时应同时制备试剂空白，标准溶液的介质和酸度应与供试品溶液保持一致。

固体样品 除另有规定外，一般称取样品适量（ $0.1\text{g}\sim 3\text{g}$ ），结合实验室条件以及样品基质类型选用合适的消解方法。消解方法一般有敞口容器消解法、密闭容器消解法和微波消解法。微波消解法所需试剂少，消解效率高，对于降低试剂空白值、减少样品制备过程中的污染或待测元素的挥发损失以及保护环境都是有益的，可作为首选方法。样品消解后根据待测元素含量定容至适当体积后即可进行测定。

液体样品 根据样品的基质、有机物含量和待测元素含量等情况，可选用直接分析、稀释或浓缩后分析、消化处理后分析等不同的测定方式。

4、测定法

分析谱线的选择原则一般是选择干扰少，灵敏度高的谱线；同时应考虑分析对象：对于微量元素的分析，采用灵敏线，而对于高含量元素的分析，可采用较弱的谱线。

定性鉴别

根据原子发射光谱中各元素固有的一系列特征谱线的存在与否可以确定供试品中是否含有相应的元素。元素特征光谱中强度最大的谱线称为元素的灵敏线。在供试品光谱中，某元素灵敏线的检出限即为相应元素的检出限。

定量测定

(1) 标准曲线法

在选定的分析条件下，测定不少于三个不同浓度的待测元素的标准系列溶液（标准溶液的介质和酸度应与供试品溶液一致），以分析线的响应值为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线，计算回归方程。除另有规定外，相关系数应不低于 0.99。测定供试品溶液，从标准曲线或回归方程中查得相应的浓度，计算样品中各待测元素的含量。

在同样的分析条件下进行空白试验，根据仪器说明书的要求扣除空白干扰。

附 内标校正的标准曲线法

在每个样品(包括标准溶液、供试品溶液和试剂空白)中添加相同浓度的内标(ISTD)元素，以标准溶液待测元素分析线的响应值与内标元素参比线响应值的比值为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线，计算回归方程。利用供试品中待测元素分析线的响应值和内标元素参比线响应值的比值，从标准曲线或回归方程中查得相应的浓度，计算样品中含待测元素的含量。

内标元素及参比线的选择原则如下：内标元素的选择 1) 外加内标元素在分析试样中应不存在或含量极微可忽略；如样品基体元素的含量较稳时，亦可用该基体元素作内标；2) 内标元素与待测元素应有相近的特性；3) 同族元素，具相近的电离能。参比线的选择 1) 激发能应尽量相近；2) 分析线与参比线的波长及强度接近；3) 无自吸现象且不受其它元素干扰；4) 背景应尽量小。

(2) 标准加入法

取同体积的供试品溶液 4 份，分别置 4 个同体积的量瓶中，除第 1 个量瓶外，在其它 3 个量瓶中分别精密加入不同浓度的待测元素标准溶液，分别稀释至刻

度，摇匀，制成系列待测溶液。在选定的分析条件下分别测定，以分析线的响应值为纵坐标，待测元素加入量为横坐标，绘制标准曲线，将标准曲线延长交于横坐标，交点与原点的距离所相应的含量，即为供试品取用量中待测元素的含量，再以此计算供试品中待测元素的含量。