

中华人民共和国教育行业标准

JY/T 0567—2020
代替 JY/T 015—1996

电感耦合等离子体发射光谱分析方法通则

General rules for inductively coupled plasma optical emission spectrometry



2020-09-29 发布

2020-12-01 实施

中华人民共和国教育部 发布



目 次

前言	Ⅲ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 分析方法原理	2
5 试剂和材料	2
6 仪器	3
7 样品	4
8 分析测试	4
9 结果报告	8
10 安全使用注意事项	9





前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 JY/T 015—1996《感耦等离子体原子发射光谱方法通则》，与 JY/T 015—1996 相比，除编辑性修改外，本标准主要技术变化如下：

- 标准名称修改为“电感耦合等离子体发射光谱分析方法通则”；
- 修改了标准的适用范围(见第 1 章,1996 年版的第 1 章)；
- 增加了规范性引用文件(见第 2 章)；
- 精简了与本标准相关的术语和定义(见第 3 章)；
- 方法原理修改为分析方法原理,修改了方法原理(见第 4 章,1996 年版的第 4 章)；
- 精简了试剂和材料的内容(见第 5 章)；
- 增加了“仪器的主要部件”(见 6.1)和“仪器检定或校准”(见 6.3),更新了仪器类型(见 6.2)；
- 简化了样品的处理过程(见第 7 章)；
- 修改并完善了分析测试(见第 8 章),增加了“开机预热”(见 8.1)、“干扰的消除”(见 8.4)、“定性分析”(见 8.5)、“定量分析”(见 8.6)、“质量控制”(见 8.7)和“测试完毕”(见 8.8)等步骤；
- 完善了结果报告(见第 9 章),增加了“基本信息”(见 9.1)、“定性分析的结果表述”(见 9.2.1)和“分析方法与测定结果的评价”(见 9.3)；
- 增加了安全使用注意事项(见第 10 章)。

本标准与 GB/T 23942—2009 相比,本标准适用范围更广,分析方法原理和分析步骤更加全面详细。

本标准由中华人民共和国教育部提出。

本标准由全国教育装备标准化技术委员会化学分技术委员会(SAC/TC 125/SC 5)归口。

本标准起草单位:清华大学、东华大学、四川大学、上海交通大学、北京大学、昆明理工大学。

本标准主要起草人:邢志、杨明、吴曦、朱邦尚、邓宝山、何素芳。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- JY/T 015—1996。



电感耦合等离子体发射光谱分析方法通则

1 范围

本标准规定了样品中的金属和部分非金属元素的电感耦合等离子体发射光谱分析方法。本标准规定了电感耦合等离子体发射光谱(inductively coupled plasma optical emission spectrometry,以下简称 ICP-OES)分析方法的分析方法原理、试剂和材料、仪器、样品、分析步骤、分析结果的表述和安全使用注意事项。

本标准适用于电感耦合等离子体发射光谱仪对样品中常量至痕量元素的定性、定量分析。本标准不适用于固体进样方式。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB/T 602 化学试剂杂质测定用标准溶液的制备
- GB/T 622 化学试剂盐酸
- GB/T 626 化学试剂硝酸
- GB/T 4842—2006 氩
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 13966—2013 分析仪器术语
- GB/T 23942—2009 化学试剂电感耦合等离子体原子发射光谱法通则
- GB/T 27411—2012 检测实验室中常用不确定度评定方法与表示
- JJG 768—2005 发射光谱仪检定规程
- CSM 01 01 01 04 电感耦合等离子体发射光谱法测量结果不确定度评定规范

3 术语和定义

GB/T 13966—2013、GB/T 23942—2009 和 GB/T 27411—2012 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

电感耦合等离子体 inductively coupled plasma; ICP

将高频功率加载到与等离子体炬管耦合的线圈上所形成的炬焰。

3.2

等离子体炬管 plasma torch

维持电感耦合等离子体(ICP)稳定放电的装置,一般由三层同心石英管组成。炬管外管进冷却气,中间管进辅助气,内管进载气。

[GB/T 23942—2009,定义 3.2]

3.3

观测高度 observation height

从耦合线圈的上端到光轴的距离,用以表明等离子体炬曝光部位的高度。

3.4

载气 carrier gas

炬管内管的气流,其作用为液体雾化成气溶胶,并载带气溶胶进入等离子体。

[GB/T 23942—2009,定义 3.7]

4 分析方法原理

试样通过一定的形式由载气(氩)带入等离子体炬焰中,在高温和惰性气氛中被充分蒸发、原子化、激发和电离,发射出所含元素的特征谱线。根据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);根据特征谱线强度确定样品中相应元素的含量(定量分析)。

5 试剂和材料

5.1 氩气

符合 GB/T 4842—2006(即氩的体积分数 $\geq 99.99\%$)。

5.2 常用试剂

5.2.1 水

实验用水应符合 GB/T 6682 中二级水规格;进行痕量元素分析时,应符合 GB/T 6682 中一级水规格。

5.2.2 盐酸

应符合 GB/T 622 中优级纯或优级纯以上规格,或经亚沸蒸馏制备。

5.2.3 硝酸

应符合 GB/T 626 中优级纯或优级纯以上规格,或经亚沸蒸馏制备。

5.2.4 其他试剂

分析过程中所用的其他试剂要求分析纯或分析纯以上。无机酸为常用试剂,使用前应检查杂质含量,确保其不影响分析结果。必要时可经亚沸蒸馏提纯制备。

5.3 标准溶液

5.3.1 标准储备溶液

5.3.1.1 单元素标准储备溶液

可使用有证单元素标准溶液(通常为 $1\ 000\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 或 $100\ \mu\text{g}/\text{mL}$)。

单元素标准储备溶液也可用高纯度的金属(纯度大于或等于 99.99%)、氧化物或盐类(基准或高纯试剂)按 GB/T 602 配制。

5.3.1.2 多元素标准储备溶液

可使用有证多元素标准溶液,也可通过单元素标准储备溶液(见 5.3.1.1)混合配制。

注意在使用单元素标准储备溶液混合配制时要考虑溶液中阴离子的影响,避免生成难溶、微溶物质。

5.3.2 系列标准溶液

将单元素标准储备溶液(见 5.3.1.1)或多元素标准储备溶液(见 5.3.1.2)稀释成不同浓度的系列标准溶液,最终溶液中一般应含体积分数为 1%~5%的硝酸(见 5.2.3)或盐酸(见 5.2.2)。

6 仪器

6.1 仪器的主要部件

电感耦合等离子体发射光谱仪主要由进样系统、激发源、分光系统、检测器、控制与数据处理系统五部分组成。

6.1.1 进样系统

进样系统是将样品引入仪器激发光源的装置,主要有液体、气体和固体进样三种方式。通常采用液体进样方式,其主要组成部分为蠕动泵、雾化器和雾化室。

6.1.2 激发源

激发源的作用是提供试样蒸发、原子化、激发所需的能量。等离子体激发源主要由射频发生器、耦合线圈、等离子体炬管和供气系统等几部分构成。射频发生器主要有自激式和它激式两种。

6.1.3 分光系统

分光系统的作用是将由不同波长辐射复合而成的光按照波长依次展开获得光谱。电感耦合等离子体发射光谱仪中常见的分光系统主要有棱镜、光栅。

6.1.4 检测器

用于光电转换的电子装置,由光电转换器件将光强度转换成电信号,在积分放大后,通过输出装置给出定性或定量分析结果。目前常用的有真空光电检测器(光电倍增管,PMT)和固态光电检测器两类,其中固态检测器分电荷耦合型检测器 CCD、电荷注入型检测器 CID 或互补金属氧化物半导体类型检测器 CMOS 等。

6.1.5 控制与数据处理系统

控制与数据处理系统由计算机和相应软件组成,实现对仪器的操作、各种参数调节和控制、测定及数据处理等。

6.2 仪器类型

6.2.1 顺序(扫描)型电感耦合等离子体发射光谱仪。

6.2.2 固定通道(多通道)型电感耦合等离子体发射光谱仪。

6.2.3 基于固态检测器全波长范围即时读取型电感耦合等离子体发射光谱仪。

6.3 仪器检定或校准

仪器在投入使用前,应采用检定或校准等方式,对检测分析结果的准确性或有效性有显著影响的设备,包括用于测量环境条件等辅助测量设备有计划地实施检定或校准,以确认其是否满足检测分析的要求。检定或校准应按有关检定规程、校准规范或校准方法进行。

6.4 仪器性能

电感耦合等离子体发射光谱仪的性能指标应满足 JJG 768—2005 的要求。

7 样品

7.1 液体样品

液体样品根据其组分、介质含量分为直接分析、适当稀释或浓缩、消解处理后再进行分析三种方式。

7.1.1 直接测定

待测组分含量在仪器分析线性范围内的无机溶液样品,可直接进样测定;若含有悬浮物时,如地下水、自来水、地表水等,过滤后再进样测定。

对于有机溶液,若仪器配备有机物进样系统,可直接进样测定。若仪器未配备有机物进样系统,则样品需经过处理(可参考国家标准中类似样品的处理方法)后才能进样测定。

7.1.2 稀释或浓缩后测定

若样品中待测元素含量过高,超出仪器的分析线性范围,应将其进行适当稀释后测定;若样品中待测元素含量低于方法检出限时,可采取蒸发、萃取或离子交换等适当的方法进行浓缩富集后测定。

7.1.3 消解处理后测定

测定含有机物或其他特殊介质或悬浮物液体样品中待测元素总量时,需将样品经湿法消解、干法消解或微波消解等方法消解处理后进行测定。

7.2 固体样品

测定固体样品中可溶性元素含量时,通过一定体积适当溶剂进行浸泡或提取处理后,浸泡液或提取液可参考液体样品(7.1)进行分析。

测定固体样品中待测元素总量时,样品需采用适当方法消解处理后进行分析。鉴于固体样品种类的多样性,应根据样品的特性选择合适的处理方法(可参考国家标准中类似样品的处理方法,并进行必要的优化)。取样量的大小应根据分析方法的精密度和分析结果的正确度要求确定。

7.3 气体样品

根据检测对象的特点,选用合适的吸收液或气体采样滤膜,对气体样品中的待测元素进行吸收或富集,对吸收液或滤膜进行处理后测定。

7.4 实验全程序空白

实验全程序空白是用来评价样品制备过程中可能的污染和背景光谱干扰的。实验全程序空白应与样品处理过程完全一致,相同试剂、相同体积、相同的处理步骤。样品的分析结果应扣除相应的实验全程序空白。

8 分析测试

8.1 开机预热

首先应确认有足够的氩气用于连续工作,废液收集桶有足够的空间用于收集废液。打开通风系统,

调节氩气压力输出,使其满足仪器正常工作的要求。打开水冷却循环系统,打开仪器主机和计算机电源,仪器开始自检,待仪器自检完成显示正常后,点燃等离子体,待等离子体炬焰稳定后开始测定。

注:分光系统需要工作在恒温或真空条件下的仪器,需要按照仪器操作手册要求,进行系统恒温或抽真空。

8.2 分析条件选择

在样品分析前,应建立分析方法。根据分析需求选择 ICP 功率、气体流量、蠕动泵转速、积分时间、分析元素及其谱线、观测方式、背景扣除方式、标准溶液的浓度值及干扰系数等参数。选择的原则是保证同时测量的大多数元素信号强、精密度高、干扰少;也可按仪器说明书要求进行仪器信背比(分析线强度/背景强度)试验或检出限试验,以确定仪器的最佳工作条件。

元素分析谱线的选择通常可以遵循以下原则:

- a) 尽量选择没有干扰或干扰小的谱线,对于干扰的大小可以通过分析线和干扰线的强度及在样品中的相对含量来判断;
- b) 选择灵敏度高的谱线;
- c) 选择自吸收效应小的谱线,当分析元素含量较高时更应如此;如果被测元素是样品中的大量或主量元素时,可以选择次灵敏线,甚至可以选用非灵敏线;
- d) 选择背景小的谱线;
- e) 选择对称性和峰形好的谱线。

通常可以通过仪器自带的谱线库,按照其推荐的谱线选定分析谱线。

8.3 干扰的消除

8.3.1 物理干扰

物理干扰可用内标法、基体匹配法或标准加入法进行校正。

8.3.2 电离干扰

电离干扰可通过合适的分析条件,如观测高度、功率、载气压力及流量等,进行抑制;也可用基体匹配法或标准加入法进行校正。

8.3.3 光谱干扰

光谱干扰可采用干扰系数法进行校正,也可用高分辨的分光系统来减小谱线重叠干扰,或选择没有干扰的谱线。

8.3.4 基体效应

抑制或减小基体效应的方法主要有优化分析条件、稀释试样溶液、基体匹配法、标准加入法、内标法和化学分离基体等。

8.3.5 记忆效应

在分析某些样品时,样品中待测元素沉积并滞留在管路、雾化器、雾室、炬管等位置上会导致记忆干扰,可通过延长样品间的清洗时间来避免这类干扰的发生,或清洗进样系统以消除记忆干扰。

8.4 定性分析

采集试样在仪器波长范围内的光谱图。判断试样中是否存在某种元素,必须由其灵敏线决定,一般需在试样光谱图中找到两条及两条以上该元素灵敏线,才能确定存在某种元素;只要某元素的最灵敏线不存在,就可认为试样中该元素不存在。

固定通道型 ICP-OES 由于可测量的谱线数量有限,一般不用于定性分析。

8.5 定量分析

样品测定前,先用稀硝酸溶液冲洗系统,直到信号降至最低,待信号稳定后可以开始测定。依次测定标准溶液和试样溶液的仪器响应值,按如下方法求出试样溶液中的被测元素浓度,但无论采取下列哪种方法,每次分析均应绘制相应的校准曲线。

8.5.1 校准曲线法

配制 5 个或 5 个以上浓度的系列标准溶液,在仪器最佳条件下按浓度从低到高依次测定,每个校准浓度至少积分或测定 3 次取平均值,绘制校准曲线、计算回归方程,扣除背景或以干扰系数法修正干扰。试样溶液中待测元素浓度由公式(1)计算得出,见图 1。当试样中待测元素浓度高于校准曲线范围时,应将试样稀释至校准曲线范围内重新测定。

$$c_{\text{检}} = \frac{I_{\text{检}} - b}{a} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- $c_{\text{检}}$ —— 试样溶液中待测元素浓度;
- $I_{\text{检}}$ —— 试样溶液中待测元素响应信号;
- a, b —— 回归方程参数。

此方法只适用于无基体干扰或干扰可以忽略情况下的测定,在使用校准曲线法时应注意:

- a) 尽量消除试样溶液中的干扰;
- b) 标准溶液与试样溶液基体尽可能保持一致;
- c) 如果存在基体干扰,应采用内标法、基体匹配法或标准加入法。

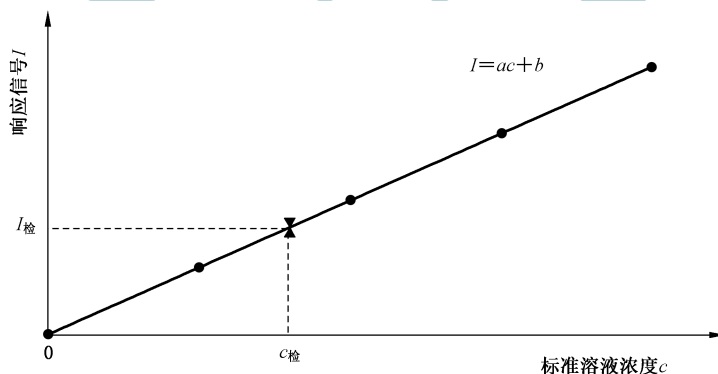


图 1 校准曲线法校准曲线

8.5.2 内标法

配制 5 个或 5 个以上含一定质量浓度的内标元素的系列标准溶液,在仪器最佳条件下按浓度从低到高依次测定标准溶液中待测元素和内标元素的响应信号,每个校准浓度至少积分或测定 3 次取平均值。以标准溶液浓度为横坐标,以标准溶液中待测元素归一化响应信号为纵坐标,绘制内标法校准曲线,计算回归方程,扣除背景或以干扰系数法修正干扰。各溶液归一化响应信号 $I_{\text{归}}$ 按公式(2)计算得出。试样溶液中待测元素浓度由公式(3)计算得出,见图 2。当试样中待测元素浓度高于校准曲线范围时,应将试样稀释至校准曲线范围内重新测定。

$$I_{\text{归}} = I \times \frac{I_{\text{R}}}{I_{\text{R空白}}} \dots\dots\dots(2)$$

式中：

I ——溶液中待测元素响应信号；

$I_{R\text{空白}}$ ——校准空白溶液中内标元素响应信号；

I_R ——溶液中内标元素响应信号。

$$c_{\text{检}} = \frac{I_{\text{归检}} - b}{a} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$c_{\text{检}}$ ——试样溶液中待测元素浓度；

$I_{\text{归检}}$ ——试样溶液中待测元素归一化响应信号；

a, b ——回归方程参数。

在使用内标法时应注意：

- a) 试样溶液中应不含有内标元素或内标元素含量很低以至于可忽略；
- b) 各标准溶液与试样溶液中内标元素的含量应一致；
- c) 内标标准溶液可直接加入标准溶液和试样溶液中,也可在标准溶液和试样溶液雾化之前通过蠕动泵在线自动加入。

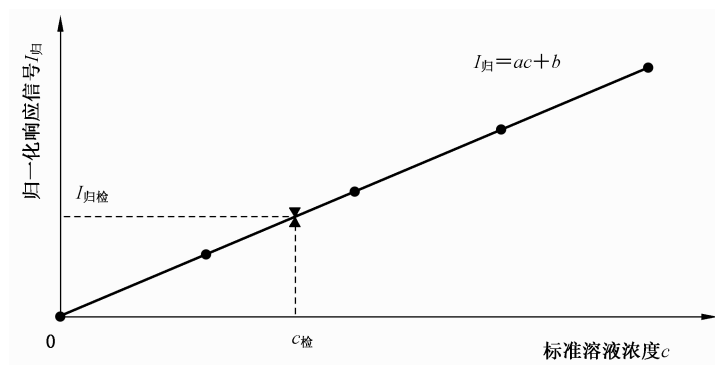


图 2 内标法校准曲线

8.5.3 基体匹配法

配制 5 个或 5 个以上的含试样相同基体的系列标准溶液,按照标准曲线法测定出试样中待测元素的浓度。基体匹配法适用于试样基体成分已知,且基体成分对待测元素有干扰的定量分析。

溶液中待测元素的测定步骤和浓度计算方法同 8.5.1。

8.5.4 标准加入法

当缺少样品基体信息无法进行基体匹配,或样品的基体效应不能通过进一步稀释、内标法或基质分离来避免时,可以使用标准加入法进行测定。分别吸取等量的试样溶液 n 份,一份不加标准溶液,其余 $n-1$ 份溶液分别按比例加入不同浓度标准溶液,溶液浓度通常分别为 $c_{\text{检}}、c_{\text{检}} + c_0、c_{\text{检}} + 2c_0 \dots c_{\text{检}} + (n-1)c_0$,在优化的仪器条件下,依次测定这 n 份溶液待测元素响应信号值,以加入标准溶液浓度为横坐标,相应的待测元素响应信号为纵坐标绘制校准曲线,曲线反向延伸与浓度轴的交点的绝对值即为试样溶液中待测元素的浓度 $c_{\text{检}}$,见图 3。

使用标准加入法时应注意：

- a) 此方法只适用于浓度与响应信号成线性区域；
- b) 至少应采用 5 点(包括试样溶液本身)来绘制外推关系曲线,同时首次加入标准溶液浓度值应和试样溶液浓度值大致相同,即 $c_{\text{检}} \approx c_0$ 。

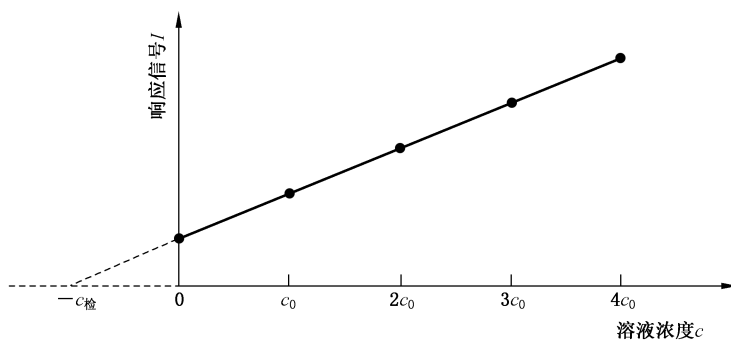


图 3 标准加入法校准曲线

8.6 质量控制

为确保分析结果的正确度,可在样品分析过程中添加质控样品。质控样品可采用与分析样品具有相同或相似基质的标准物质,将其在相同条件下进行平行分析,并将所得结果与已知浓度进行比较,以控制分析正确度。

8.7 测试完毕

测试完毕后,先用稀硝酸清洗进样系统,再用水(见 5.2.1)冲洗进样系统。按照仪器说明书操作使仪器处于待机状态或关机状态。

9 结果报告

9.1 基本信息

结果报告中可包括:委托单位信息、样品信息、仪器设备信息、环境条件、制样方法、检测方法(依据标准)、检测结果、检测人、校核人、批准人、检测日期等。必要和可行时可给出定量分析方法和结果的评价信息。

9.2 分析结果表述

9.2.1 定性分析的结果表述

根据试样光谱中特征谱线的存在与否(例如:Ca 317.9 nm 和 Ca 396.8 nm),表述为:可认为样品中含有或不含有相应的元素(例如:Ca 元素)。

9.2.2 定量分析的结果表述

试样中待测组分 B 的含量一般用 B 的质量浓度 c_B (可按公式(4)计算得出)或 B 的质量分数 ω_B (可按公式(5)计算得出)来表示。常用的单位分别是毫克/升(mg/L)、微克/克($\mu\text{g/g}$)及相应的倍数单位或分数单位(倍数单位的选取,一般应使量的数值处于 0.1~1 000 之间)。

$$c_B = \frac{m_B}{V_{\text{试样}}} \dots\dots\dots (4)$$

$$\omega_B = \frac{c_B \times V_{\text{试样}}}{m_{\text{试样}}} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

m_B ——待测组分 B 的质量;

$m_{\text{试样}}$ ——试样的质量；
 $V_{\text{试样}}$ ——试样的体积。

9.3 分析方法与测定结果的评价

分析方法可用方法检出限、精密度来评定,分析结果一般用准确度和测量不确定度评定。

9.3.1 方法检出限

方法检出限一般是采用实验全程序空白溶液连续 11 次测定值的 3 倍标准偏差所获得的分析物浓度或质量。

9.3.2 精密度

精密度应独立测定,且一般测定次数大于或等于 7 次。通常用标准偏差 SD 或相对标准偏差 RSD 来表示。精密度与浓度有关,报告精密度时应指明获得该精密度的被测元素的浓度。

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \dots\dots\dots (6)$$

$$RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\% \dots\dots\dots (7)$$

式中:

x_i ——第 i 次测量值;
 n ——测量次数;
 \bar{x} —— n 次测量结果平均值。

9.3.3 准确度

准确度用绝对误差或相对误差表示。在实际工作中,用标准物质或标准方法进行对照试验,或加入被测定组分的纯物质进行回收试验来确定或估计准确度。当用回收试验来估计准确度时,以回收率 R 表征准确度。

$$R = \frac{c_i - c_0}{c_a} \times 100\% \dots\dots\dots (8)$$

式中:

c_0 ——试样中待测元素的测定值;
 c_a ——标准加入量;
 c_i ——加入标准 c_a 后待测元素的测定值。

9.3.4 测量不确定度

按 GB/T 27411—2012 和 CSM 01 01 01 04 中的评定方法和原则进行分析结果测量不确定度的必要评定与表示。

10 安全使用注意事项

- 10.1 应按高压钢瓶安全操作规定使用高压气体钢瓶。
- 10.2 仪器室排风良好,等离子体炬焰中产生的废气或者有毒蒸气应及时排出。
- 10.3 仪器应有单独的地线,并符合安装要求。
- 10.4 实验室环境温湿度应满足仪器使用要求。

10.5 注意用电安全。

10.6 关闭仪器时,应在仪器处于待机状态时关闭电源,再切断气体供应。

10.7 实验中产生的废液应集中收集,并清楚做好标记贴上标签,按规定交由有资质的处置单位进行统一处理。

