



普通高等教育“十二五”规划教材

# 仪器分析实验

## 第二版

宋桂兰 主编



科学出版社

普通高等教育“十二五”规划教材

# 仪器分析实验

(第二版)

宋桂兰 主编

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

仪器分析实验是一门独立的基础实验课程。本书是 21 世纪高等院校教材,是编者根据教学改革实践和教学发展需要,结合多年的教学实践而编写的。全书分 15 章共 52 个实验,内容包括绪论、发射光谱分析法、原子吸收光谱法、紫外-可见分光光度法、分子荧光光谱法、红外光谱法、电位分析法、库仑分析法和伏安法、气相色谱法、高效液相色谱法、质谱分析法、离子色谱法、凝胶色谱分析法、热分析法、核磁共振波谱分析法。教材内容既有较广的适用性,又注重体现新技术、新方法,使学生既能掌握经典的方法,又具备设计实验的能力,以培养和提高学生的创新精神和实践能力。

本书可作为高等学校化学、化学工程与工艺、制药工程、材料科学与工程、环境科学与工程、生物科学与工程等专业的实验教材,也可供相关专业的研究人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

---

仪器分析实验/宋桂兰主编. —2 版. —北京:科学出版社,2015. 10  
普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-03-046033-2

I. ①仪… II. ①宋… III. ①仪器分析-实验-高等学校-教材  
IV. ①O657-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 246800 号

---

责任编辑:郭慧玲 / 责任校对:蒋 萍  
责任印制:赵 博 / 封面设计:迷底书装

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

三河市骏杰印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2010 年 8 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2015 年 10 月第 二 版 印张:14

2015 年 10 月第四次印刷 字数:288 000

定价:39.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 《仪器分析实验》编写委员会

主 编 宋桂兰

副主编 李慧芝 卢 燕 许崇娟 李 燕

编 委 (按姓名汉语拼音排序)

薄其兵 曹 伟 耿 兵 李 燕 李慧芝

卢 燕 宋桂兰 许崇娟 周长利

## 第二版前言

21 世纪科学技术日新月异,各行各业发展迅猛,迫切需要高等学校造就大批基础理论扎实、实践能力强、富有创新精神的高素质科研、建设人才。仪器分析是化工生产、新材料合成、医药生物等领域重要的分析与研究手段,仪器分析实验是一门集理论和实践为一体的课程,在注重培养学生的实践技能的同时,培养学生的科学思维方式,提高学生的科学素养。

本书第一版自 2010 年由科学出版社出版后,经过六年的使用,反映良好,在高科技人才的培养方面起到了重要作用。近几年来,编者一直致力于仪器分析和仪器分析实验教学的科研和教学研究工作,努力探索仪器分析实验教学的改革,并取得了一些成果,为本书的编写奠定了基础。

考虑到近几年来分析仪器的迅猛发展,这次修订,编者对原有的实验内容进行了精简、整合和更新,新增了“核磁共振波谱”和“离子色谱”两章内容;在传承经典的、实用的实验项目的同时,吸收近几年教师的优秀科研成果,紧跟学科发展的前沿;实验内容具有系统性、科学性、先进性、新颖性和实用性,其中新颖性和实用性是本书的主要特点。

本书共 15 章,分别由各有关教师编写,内容包括绪论、发射光谱分析法、原子吸收光谱法、紫外-可见分光光度法、分子荧光光谱法、红外光谱法、电位分析法、库仑分析法和伏安法、气相色谱法、高效液相色谱法、质谱分析法、离子色谱法、凝胶色谱分析法、热分析法、核磁共振波谱分析法。各部分首先简要介绍该仪器分析方法的基本原理和仪器结构,然后介绍实验原理和步骤,内容简明扼要、通俗易懂,重点难点突出。

本书由宋桂兰担任主编,李慧芝、卢燕、许崇娟、李燕担任副主编。参加本书编写的人员还有周长利、曹伟、耿兵和薄其兵。

由于编者水平有限,书中缺点和不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

编者

2015 年 6 月

## 第一版前言

仪器分析是一门表征和测量的科学。近年来随着计算机的普及,仪器分析发展迅速,广泛应用于科学研究、工农业生产、医药、环境保护等各个领域。仪器分析课程在高等学校有关专业的教学中占有非常重要的地位,被许多高校列为化学及相关专业的必修基础课之一,并有多种配套的仪器分析实验教材出版。

本书基本操作部分力求简明实用,实验原理和步骤尽可能简单明了,在注重基本技能培养的前提下,融入教师新的、成熟的科研成果,实现实验的综合性与先进性的有机结合。各章节内容可以不依附理论课独立讲授,每章简要介绍仪器分析方法的原理和仪器构造,学生可以通过自学顺利完成实验,掌握分析方法。

本书共分十三章,内容包括绪论、发射光谱分析法、原子吸收光谱法、紫外-可见分光光度法、分子荧光光谱法、红外光谱法、电势分析法、极谱法和伏安法、气相色谱法、高效液相色谱法、质谱分析法、凝胶色谱分析法、热分析法。本书共有 57 个实验,每个实验反映了该类仪器主要的功能和应用,不同专业和不同层次的学生可以根据实际教学需要选做。

本书由宋桂兰担任主编,李慧芝、卢燕、许崇娟、李燕担任副主编。参加本书编写的人员还有周长利、曹伟、耿兵、薄其兵、李艳辉、李月云、王冬梅。

由于编者水平有限,书中错误和不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

2010 年 4 月

# 目 录

第二版前言

第一版前言

第 1 章 绪论	1
1.1 仪器分析实验的目的与要求	1
1.2 仪器分析实验的学习方法	1
1.3 实验报告的撰写要求与成绩评定	2
第 2 章 发射光谱分析法	3
2.1 基本原理	3
2.1.1 发射光谱的基本原理	3
2.1.2 经典光谱电光源的工作原理	4
2.1.3 等离子体光谱光源的工作原理	5
2.2 仪器结构与原理	6
2.2.1 摄谱仪	7
2.2.2 光电直读光谱仪	7
2.2.3 基本实验技术	8
2.3 实验部分	10
实验 1 岩石矿物试样光谱定性分析	10
实验 2 乳剂特性曲线的绘制	12
实验 3 Be、Cu 蒸发曲线的绘制	15
实验 4 试样中 Be 的定量分析	17
实验 5 ICP-AES 同时测定矿石中的 Al、Ti	19
第 3 章 原子吸收光谱法	22
3.1 基本原理	22
3.2 原子吸收分光光度计结构	23
3.2.1 光源	23
3.2.2 原子化器	24
3.2.3 光学系统	25
3.2.4 检测与控制系统	26
3.2.5 数据处理系统	26
3.3 实验部分	27
实验 6 原子吸收分光光度计的使用及最佳测量条件的选择	27
实验 7 原子吸收测定的干扰及其消除	30
实验 8 自来水中钙和镁的测定	33

实验 9 玻璃试样中钾、钠、钙、镁、铁的测定 .....	35
实验 10 间接原子吸收光谱法测定水泥样品中的 $\text{SO}_3$ .....	37
实验 11 石墨炉原子吸收光谱法测定血清样品中的铬 .....	39
<b>第 4 章 紫外-可见分光光度法 .....</b>	<b>42</b>
4.1 基本原理 .....	42
4.1.1 吸收光谱的产生 .....	42
4.1.2 紫外吸收光谱与分子结构的关系 .....	43
4.1.3 光吸收定律 .....	44
4.2 分光光度计结构 .....	44
4.2.1 分光光度计组成 .....	44
4.2.2 分光光度计的分类 .....	46
4.3 实验部分 .....	47
实验 12 有机化合物的吸收光谱及溶剂效应、取代基的影响 .....	47
实验 13 2,4,6-三氯苯酚存在时苯酚含量的双波长分光光度法测量 .....	49
实验 14 两组分混合物的同时测定 .....	52
实验 15 配合物的组成及其稳定常数的测定 .....	55
实验 16 甲基橙离解常数的测定 .....	58
<b>第 5 章 分子荧光光谱法 .....</b>	<b>61</b>
5.1 基本原理 .....	61
5.1.1 荧光的产生 .....	61
5.1.2 荧光激发光谱和发射光谱 .....	61
5.1.3 荧光强度与浓度的关系 .....	62
5.1.4 荧光的影响因素 .....	62
5.2 荧光分析仪器结构 .....	63
5.3 实验部分 .....	64
实验 17 奎宁的荧光特性和含量测定 .....	64
实验 18 胶束增敏荧光法测定铝 .....	66
实验 19 同步荧光法同时测定色氨酸、酪氨酸和苯丙氨酸 .....	68
<b>第 6 章 红外光谱法 .....</b>	<b>71</b>
6.1 基本原理 .....	71
6.2 红外光谱仪结构 .....	73
6.3 制样技术 .....	74
6.3.1 液体试样 .....	74
6.3.2 固体样品 .....	75
6.4 实验部分 .....	77
实验 20 苯甲酸、乙酸乙酯的红外光谱测定 .....	77
实验 21 用红外光谱法鉴别聚合物 .....	79



<b>第 7 章 电位分析法</b> .....	81
7.1 基本原理 .....	81
7.1.1 直接电位法 .....	81
7.1.2 电位滴定法 .....	82
7.2 仪器结构与原理 .....	82
7.2.1 直接电位法常用仪器 .....	82
7.2.2 电位滴定法常用仪器 .....	82
7.3 实验部分 .....	84
实验 22 电位法测量水溶液的 pH .....	84
实验 23 电位法测定水中及水泥中的微量氟 .....	87
实验 24 碘离子选择性电极电势选择性系数的测定 .....	89
<b>第 8 章 库仑分析法和伏安法</b> .....	92
8.1 基本原理 .....	92
8.1.1 普通电解法与极谱分析 .....	92
8.1.2 迁移电流、残余电流及毛细管噪声 .....	93
8.1.3 极谱分析法的分类 .....	93
8.2 仪器结构与原理 .....	95
8.2.1 JP-2 型示波极谱仪 .....	95
8.2.2 LK2005A 型电化学工作站 .....	96
8.3 实验部分 .....	97
实验 25 库仑滴定法测定砷 .....	97
实验 26 单扫描示波极谱法测定铜和铅 .....	99
实验 27 催化氢波法同时测定痕量铂和铑 .....	100
实验 28 阳极溶出微分脉冲极谱法测定高纯 MgO 中的 Cu、Pb、Cd、Zn .....	102
实验 29 循环伏安法测定电极反应参数 .....	104
实验 30 对苯二酚的电化学行为及测定 .....	107
<b>第 9 章 气相色谱法</b> .....	110
9.1 基本原理 .....	110
9.2 仪器结构与原理 .....	112
9.2.1 载气系统 .....	112
9.2.2 进样系统 .....	113
9.2.3 色谱柱 .....	113
9.2.4 检测系统 .....	114
9.2.5 数据处理系统 .....	116
9.3 实验部分 .....	116
实验 31 气相色谱的基本操作及进样练习 .....	116
实验 32 填充柱的制备 .....	118
实验 33 气-固色谱法分析 O <sub>2</sub> 、N <sub>2</sub> 、CO 及 CH <sub>4</sub> 混合气体 .....	121

实验 34	校正归一法定量测定苯系物中各组分的含量 .....	123
实验 35	双柱法定性及外标法定量测定未知组分的含量 .....	126
实验 36	内标法定量分析正己烷中的环己烷 .....	128
实验 37	填充色谱柱的柱效测定及 $H-u$ 曲线的测绘 .....	130
实验 38	载气流速及柱温变化对分离度的影响 .....	133
实验 39	程序升温毛细管柱色谱法分析中药小茴挥发油中的反式茴香醚 .....	135
<b>第 10 章</b>	<b>高效液相色谱法 .....</b>	<b>138</b>
10.1	基本原理 .....	138
10.1.1	吸附色谱 .....	138
10.1.2	分配色谱 .....	138
10.2	仪器结构与原理 .....	139
10.2.1	高压输液泵 .....	139
10.2.2	进样器 .....	139
10.2.3	色谱柱 .....	140
10.2.4	检测器 .....	140
10.2.5	工作站 .....	142
10.3	实验部分 .....	142
实验 40	归一化法定量分析有机物中各组分的含量 .....	142
实验 41	内标法定量分析有机物中甲苯的含量 .....	144
实验 42	液相色谱外标法定量分析有机物质的含量 .....	145
实验 43	二元梯度洗脱与恒定洗脱的对比 .....	147
实验 44	混合维生素 E 的正相 HPLC 分析条件的选择 .....	149
实验 45	混合维生素 E 的反相 HPLC 分析条件的选择 .....	152
<b>第 11 章</b>	<b>质谱分析法 .....</b>	<b>155</b>
11.1	基本原理 .....	155
11.2	仪器结构与原理 .....	156
11.2.1	质谱仪的结构与工作原理 .....	156
11.2.2	质谱联用仪器 .....	158
11.3	实验部分 .....	159
实验 46	GC-MS 的调整和性能调试 .....	159
实验 47	GC-MS 定性分析有机混合物 .....	162
<b>第 12 章</b>	<b>离子色谱法 .....</b>	<b>165</b>
12.1	基本原理 .....	165
12.1.1	离子交换色谱 .....	165
12.1.2	离子排斥色谱 .....	165
12.1.3	离子抑制色谱和离子对色谱 .....	166
12.2	仪器结构与原理 .....	166
12.2.1	离子交换剂 .....	167

12.2.2 电导检测器 .....	167
12.3 实验部分 .....	169
实验 48 自来水中阴离子的分析 .....	169
实验 49 啤酒中一价阳离子的定量分析 .....	171
<b>第 13 章 凝胶色谱分析法</b> .....	174
13.1 基本原理 .....	174
13.2 仪器结构与原理 .....	174
13.2.1 仪器的结构 .....	174
13.2.2 工作原理 .....	175
13.3 实验部分 .....	177
实验 50 凝胶色谱法测定高聚物的相对分子质量分布 .....	177
<b>第 14 章 热分析法</b> .....	182
14.1 基本原理 .....	182
14.1.1 热分析的定义 .....	182
14.1.2 热分析法的技术基础 .....	182
14.1.3 热分析特点 .....	182
14.2 仪器结构与原理 .....	183
14.2.1 热重分析 .....	183
14.2.2 差热分析 .....	185
14.2.3 综合热分析 TG-DTA .....	186
14.3 实验部分 .....	188
实验 51 热重和差热分析 .....	188
<b>第 15 章 核磁共振波谱分析法</b> .....	191
15.1 基本原理 .....	191
15.1.1 原子核的自旋 .....	191
15.1.2 核磁共振现象 .....	192
15.2 核磁共振波谱仪简介 .....	195
15.3 实验技术 .....	196
15.4 实验部分 .....	197
实验 52 核磁共振波谱分析法测定苯佐卡因 .....	197
<b>参考文献</b> .....	200
<b>附录</b> .....	201
附录 1 常见有机化合物的特征红外吸收 .....	201
附录 2 我国七种 pH 基准缓冲溶液的 pH <sub>s</sub> .....	205
附录 3 极谱半波电势表(25 °C) .....	206
附录 4 不同温度下甘汞电极、Ag/AgCl 电极的电极电势(V) .....	207

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 仪器分析实验的目的与要求

仪器分析作为一种科学实验的手段,利用它可以获取所需要的信息。仪器分析实验的目的是通过实验教学,包括严格的基本操作训练、实验方案设计、实验数据处理、谱图解析、实验结果的表述及问题分析,使学生掌握仪器的原理、结构、各主要部件的功能及操作技能,了解各种仪器分析技术在科学研究和生产领域的应用,培养学生理论联系实际、利用掌握的知识解决问题的能力,培养学生良好的科学作风和独立从事科学实践的能力。要达到仪器分析实验教学的目的,要求学生在进行实验时,要认真、严格、严密,不仅要动手,而且要动脑,同组学生之间协作配合,指导教师要注意观察学生的实验过程,及时纠正学生的错误操作,从严要求每一个做实验的学生。具体要求如下:

(1) 实验之前,学生应做好预习工作,认真仔细地阅读实验教材及有关知识,弄清楚实验目的、方法原理、实验所需溶液的配制方法、仪器操作程序、注意事项等,写出完整的实验预习报告。实验前由指导教师检查预习报告,若发现预习不够充分,应停止实验,要求熟悉实验内容之后再行实验。

(2) 进入实验室,先检验核对实验试剂、溶液标签,所用仪器的规格和型号等,实验过程中,严格遵守仪器的操作规程,仔细观察并详细记录实验中发生的各种现象,认真记录实验条件和分析测试的原始数据,对于可疑的实验现象和实验数据,应认真查找原因,并重新进行测试,但已记录的原始数据不得删改,可以加以注释,以备查验。

(3) 实验结束,按要求先写仪器使用记录,整理好仪器及所用试剂,实验记录经指导教师签字确认后方可离开实验室。

## 1.2 仪器分析实验的学习方法

要达到上述实验目的,不仅要有正确的学习态度,而且要有正确的学习方法。仪器分析实验的学习方法可概括为以下几个方面。

### 1. 课前预习

预习是做好实验的前提。实验前要认真阅读本次实验内容及有关知识,在明确实验目的、原理、操作步骤和注意事项的同时,认真思考思考题,写出预习报告,归纳出实验重点,将实验中要记录的实验数据及实验现象在实验记录本中以表格的形式列出,做到心中有数。

## 2. 课堂听讲

认真听取实验前的课堂讲解,积极回答教师提出的问题。仔细观察教师的操作示范,保证基本操作规范化。

## 3. 实验过程

按拟订的实验步骤操作,严格遵守仪器操作规程,积极动手操作仪器,既要大胆又要细心,仔细观察实验现象,认真测定数据,做好实验记录。实验中要勤于思考,善于分析,如发现实验现象或测定数据与理论不符,应尊重实验事实,并认真分析和查找原因。

## 4. 实验报告

做完实验仅是完成实验的一半,更重要的是进行数据整理和结果分析,把感性认识提高到理性认识。认真、独立完成实验报告,对实验数据进行处理(包括计算、作图),得出分析测定结果。对实验中出现的问题进行讨论,提出自己的见解,对实验提出改进方案。通过认真查阅资料,完成思考题。

### 1.3 实验报告的撰写要求与成绩评定

撰写实验报告是实验的延续和提高,学生不能只会照着现成的实验步骤操作,应该通过实验的总结,从中发现问题,并分析问题的原因,提出解决问题的办法,从而加深对知识的理解,还可以写出自己的体会和建议,帮助教师不断改进教学方法,提高仪器分析实验教学质量。

实验报告的书写应字迹端正、整齐清洁、内容完整,实验报告应包括实验名称、日期、实验目的、方法原理、所用仪器型号、试剂浓度、实验条件、操作步骤、实验数据、实验现象、实验数据处理、实验结果讨论和回答实验教材中提出的问题等。好的实验结果可以体现良好的实验能力和严谨的实验作风,但实验现象和结果出现异常,通过认真分析,查找原因,提出改进措施,同样可以达到实验的目的。

科学地评价学生的实验成绩可以提高学生实验的积极性,激发学生的学习热情。仪器分析实验成绩包括实验预习、实验操作、实验数据记录、实验结果处理和实验报告等。重点是学生的实验操作能力、发现问题和解决问题能力、获取和运用知识能力。因此,在实验过程中,积极动手、主动思考、实验后进行深入分析和总结是获得好的实验成绩的关键。

## 第 2 章 发射光谱分析法

### 2.1 基本原理

#### 2.1.1 发射光谱的基本原理

原子或离子受热能、电能或光能作用时,外层电子得到一定能量,由低能级  $E_1$  跃迁到高能级  $E_2$ 。这时的原子(离子)处于激发态。给予原子(离子)的能量  $E=E_2-E_1$ ,称为激发能,其单位以电子伏特(eV)表示。处于激发态原子中的电子是不稳定的,它只能在高能态的轨道上停留约  $10^{-8}$  s,然后自发跃迁到低能级轨道上。其能量以光的形式发射出来,形成一条谱线,其波长为

$$\lambda = \frac{hc}{E_2 - E_1} \quad (2-1)$$

式中, $c$  为光速,  $3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $h$  为普朗克常量,  $6.262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ;  $E_1$  为低能级的电子能量, eV;  $E_2$  为高能级的电子能量, eV。

处于高能级的电子也可经过几个中间能级跃迁回到原能级,这时可产生几种不同波长的光,在光谱中形成几条谱线。一种元素可以产生不同波长的谱线,它们组成该元素的原子光谱。由于不同元素的电子结构不同,因而其原子光谱也不同,具有明显的特征。例如,钾元素的原子光谱中有波长为 766.49 nm 的强度很高的谱线,钠元素在 588.99 nm 和 589.59 nm 处有两条强度很高的谱线,这些谱线的出现表征了试样中有该元素的存在。然而,人们观察到各元素的所有光谱线并不是在任何条件下都同时出现,当然理论上也可计算它们的跃迁概率。例如,镉在某条件下,当它的含量为 1% 时,有 14 条谱线出现;含量为 0.1% 时,有 10 条谱线;含量为 0.01% 时,有 7 条谱线;含量为 0.001% 时,仅有 2 条谱线出现,它们的波长分别为 226.50 nm 和 228.80 nm,这两条谱线称为镉的最后线,又称灵敏线。根据它们即可进行定性分析,判断试样中是否有该元素的存在。这些元素含量很低但仍然出现的光谱线一般是共振线,或激发电位最低的谱线,这样的谱线跃迁概率是最大的。当然也有跃迁概率较大但不是共振线的。元素的灵敏线在许多光谱分析书籍和手册中均可查到。

光谱定量分析的基础是光谱线强度和元素浓度的关系,通常利用罗马金和赛伯所提出的经验公式:

$$I = Ac^b \quad (2-2)$$

式中, $b$  为自吸收系数; $I$  为谱线强度; $c$  为元素含量; $A$  为发射系数。

发射系数  $A$  与试样的蒸发、激发和发射的整个过程有关,与光谱类型、工作条件、试样组分、元素化合物形态以及谱线的自吸收现象也有关,由激发电位及元素在光源中的浓度等因素决定。元素含量很低时,谱线自吸收很小,这时  $b=1$ ;元素含量较高时,

谱线自吸收较大,这时  $b < 1$ 。  $I = Ac^b$  校正曲线只有当  $b = 1$  时才是直线,  $b < 1$  时是曲线。当用式(2-2)的对数形式时,只要  $b$  是常数,就可得到线性的工作曲线。在经典光源中用电弧光源时自吸收比较显著,一般用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  $b = 1$ ,故用其非对数形式绘制校正曲线仍可获得良好的线性关系。

### 2.1.2 经典光谱电光源的工作原理

光源的作用主要是提供试样蒸发和激发所需要的能量,使其产生光谱。光谱分析要求光源提供足够的能量,以获得良好的灵敏度。其次,稳定性和重现性也是十分重要的。长期以来,发射光谱一直使用电弧光源和火花光源。

#### 1. 直流电弧光源

直流电弧发生器的原理如图 2-1 所示。直流电源 E 由全波整流器供给,电压为 220~380 V,电流为 5~30 A,镇流电阻 R 用于稳定和调节电弧电流的大小;可变电感 L 用于降低电流的波动;分析间隙 G 由两个电极组成,其中一个电极装有试样。

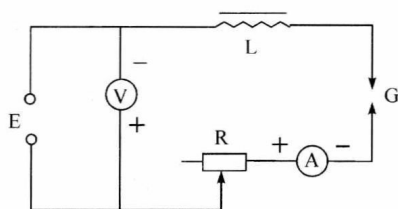


图 2-1 直流电弧发生器

R-可变电阻;L-可变电感;G-分析间隙

电弧的点燃方式有高频引弧法和接触引弧法两种。其作用原理是电极间隙气体电离形成导体,将气体加热而形成电弧放电。在用碳作电极的情况下,电弧弧柱温度可达 4000~7000 K,可将试样充分蒸发并激发发光。

直流电弧光源的特点是电极的温度高,有利于难熔化合物的蒸发;分析的绝对灵敏度很高,适于痕量元素的定性分析和半定量分析。其缺点是电弧放电的稳定性差,分析重现性不好。

#### 2. 高压火花光源

高压火花光源的原理如图 2-2 所示。升压变压器 B 把 220 V 的电流升高到 10~25 kV,同时向可变电容 C 充电。当 C 上电压达到辅助间隙  $G'$  的击穿电压时, $G'$  间隙的空气被电离而导电,此时,C 通过  $G'$  及电感 L 向电阻 R 放电,在 R 上形成电压降,把分析间隙 G 击穿形成 C- $G'$ -G-L 放电回路,回路的振荡周期  $T = 2\pi CL$ ,通常此周期为  $10^{-5} \sim 10^{-4}$  s。

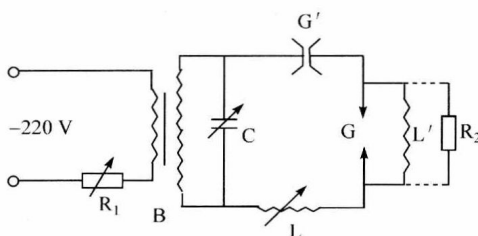


图 2-2 高压火花发生器

$R_1$ -可变电阻;B-升压变压器;C-可变电容;L-可变电感;G-分析间隙; $G'$ -辅助放电间隙; $R_2$ -电阻

高压火花光源的特点是激发温度高,一般可达到 20 000~40 000 K,适合难激发元素的分析,在电火花高压中离子线强度高,原子线强度低,光谱背景较强。由于电极温度

低,因此试样蒸发温度低,试样蒸发量少,绝对灵敏度低,不适合定性分析,适合定量分析。

### 3. 低压交流电弧光源

低压交流电弧光源的原理如图 2-3 所示。它是由高频引燃回路 I 和电弧回路 II 组成。高频引燃回路是由变压器  $B_1$ 、引燃间隙  $G'$ 、振荡电容  $C_1$  和电感  $L_1$  组成。其工作原理和高压火花放电电路相似。电弧回路由电阻  $R_2$ 、电感  $L_2$ 、分析间隙  $G$  及旁路电容  $C_2$  组成。高频引燃回路产生的高频振荡电流通过  $L_1$  在  $L_2$  上产生感应电流,从而击穿分析间隙  $G$ ,产生低压电弧放电。

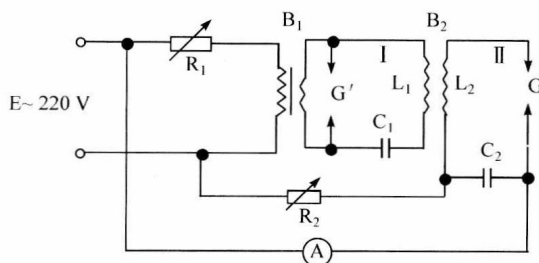


图 2-3 低压交流电弧发生器

$R_1$ 、 $R_2$ -可变电阻; $B_1$ 、 $B_2$ -变压器; $C_1$ -振荡电容; $C_2$ -旁路电容; $L_1$ 、 $L_2$ -电感; $G$ -分析间隙; $G'$ -引燃间隙

低压交流电弧光源的特点是其稳定性显著优于直流电弧光源,重现性及精密度较好,适用于光谱定量分析。又因其电极温度较高压火花光源高,试样蒸发量也较高,故灵敏度比高压火花光源好,可用作光谱定性分析,但其灵敏度低于直流电弧光源。

### 2.1.3 等离子体光谱光源的工作原理

等离子体是含足量的自由带电粒子,其动力学行为受电磁力支配的宏观电中性电离气体,其电离度大于 0.1%。在原子发射光谱分析中常用的等离子体光源是电感耦合等离子体(inductively coupled plasma, ICP),其工作原理简介如下。

ICP 是气体电离而形成的。形成等离子体必须具备高频电磁场、工作气体(通常用纯氩气)及等离子体炬管。当氩气流经等离子体炬管时,高频电源感应产生的电磁场使氩气电离,形成由电子、离子和原子组成的导电气体。气体的涡流区温度高达 10 000 K 左右,成为试样原子化和激发发光的热源。ICP 形成后的外观类似燃烧的火焰,故称 ICP 焰炬。由高频电磁场感应产生的环形涡流区是能源输入的地区,强度最高,温度可以达到 10 000 K 以上,发出耀眼的白光,中心通道是试样气溶胶流过和发射光谱的区域,它具有原子化和激发所需的适宜温度,通常为 4000~6000 K。尾焰是等离子体上部温度较低的区域。作为发射光谱光源的等离子体,通常分成 3 个区域:预热区(PHZ)、标准分析区(NAZ)和初始辐射区(IRZ)。PHZ 在 ICP 焰炬的最下端,试样气溶胶的入口处,该区只有几毫米高。试样气溶胶与高温等离子体在该区相遇,除去溶剂,接着固体熔融蒸发,蒸气进一步转变为原子。IRZ 延伸到高频负载线圈以上 6~12 mm,这取决于等离子体运行参数。该区比 PHZ 温度高,有足够能量将 PHZ 中形成的原子激发



到较高能级,得到较强的原子发射线。NAZ 从 IRZ 的顶部延伸到负载线圈上约 20 mm,其高度仍取决于等离子体操作参数。在轴向通道区域,有些试样原子被电离和激发,得到强度较高的原子谱线和离子线,这个区域是 ICP 分析中最常用的区域。再往上是尾焰,该区等离子体焰已开始冷却,试样原子开始向外移动,轴向通道不再有明显界限。尾焰是较低能级跃迁的原子的扩散区。大气的夹杂物可导致产生可见的氢带和氧化物谱带的发射,因此降低了利用该区域进行可靠分析的可能性。图 2-4 为 ICP 的形成原理图。

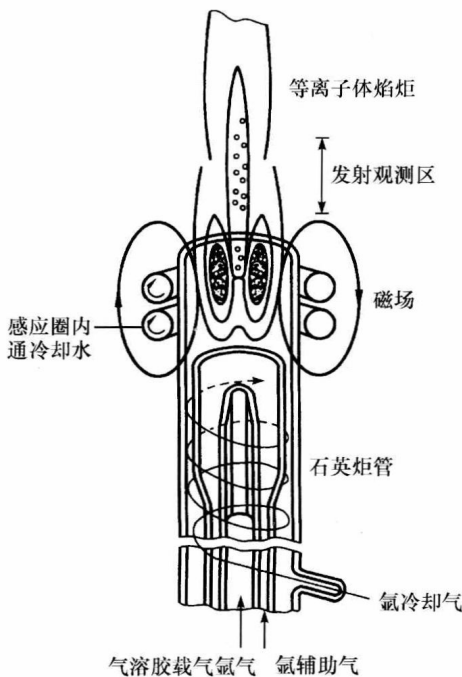


图 2-4 ICP 的形成原理图

## 2.2 仪器结构与原理

光谱分析的仪器种类繁多,而且随着科学技术的发展,对分析测试技术的要求越来越高,因此对相应仪器的功能要求更高。为适应各种繁杂的分析测试任务,仪器的更新换代日新月异。但不管如何更新,仪器结构的基本框架仍然大同小异。图 2-5 为原子发射光谱仪结构示意图。

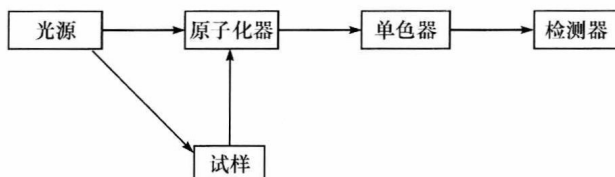


图 2-5 原子发射光谱仪结构示意图