

21

世纪高等院校教材

# 仪器分析实验

杨万龙 李文友 主 编

 科学出版社  
www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材

# 仪器分析实验

杨万龙 李文友 主编

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书参照高等学校理科化学专业分析化学教材编审小组修订的综合性大学化学专业《仪器分析教学大纲》的要求编写而成。全书共 20 章,68 个实验,分为基础实验、研究型实验和开放型实验三个层次。在介绍各种近代仪器分析实验的同时,力图反映学科发展的前沿及应用实例,注重培养学生的动手能力、分析问题和解决问题的能力。

本书可作为综合性大学、师范院校、农林和医药等有关专业的仪器分析实验教材,也可供从事分析测试工作的科技人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

---

仪器分析实验/杨万龙,李文友主编. —北京:科学出版社,2008  
(21 世纪高等院校教材)  
ISBN 978-7-03-021112-5

I. 仪… II. ①杨…②李… III. 仪器分析-实验-高等学校-教材  
IV. O657-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 024157 号

---

责任编辑:赵晓霞 王国华 / 责任校对:邹慧卿  
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

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>

北京市文林印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2008 年 3 月第 一 版 开本: B5(720×1000)  
2008 年 3 月第一次印刷 印张: 22 3/4  
印数: 1—4 000 字数: 446 000

定价: 35.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈文林〉)

## 前 言

随着近代科学技术的发展,分析化学已经迅速成为一门多学科、综合性的科学。分析化学包括化学分析和仪器分析。仪器分析手段的出现,使分析化学的面貌发生了根本变化,因此,一切新的化学反应或新的仪器测量手段的研究都是现代分析化学必不可少的内容。与化学分析相比,仪器分析发展更快。目前,在科学研究、工农业生产、进出口贸易、环境保护、资源开发、尖端科学、国防建设、新材料、医学、药学等领域中,所遇到的大部分表征与测量已由仪器分析承担。由于仪器分析的方法和内容迅速增加,重要性日益突出,“仪器分析”课程和“仪器分析实验”课程已经列为高等院校化学类及其相关专业的公共基础课。随着科学技术的发展和各种先进的分析仪器的不断出现,开设的仪器分析实验课的内容也不断改革、不断丰富、不断更新。

本书是按照综合性大学化学专业《仪器分析教学大纲》和当前教学改革的需要,吸取我们多年的教学实践经验编写而成的。本书内容丰富,信息量大,不仅涉及仪器分析课程的教学内容对应的实验,而且涉及一些重要的课本之外的仪器分析实验。每一种分析方法,首先介绍实验的基本原理与实验技术、相关仪器的主要结构及使用方法、方法特点等,然后介绍实验部分。对于每一个实验的方法原理、实验步骤等都做了比较详细的说明,使学生即使未上理论课也可以顺利地进行实验,掌握分析方法。

为了培养学生分析问题和解决问题的能力,本书将实验原理与实验技术紧密结合,用原理指导实验操作,使学生能够掌握基本实验技术和方法,通过实验又进一步加深对实验原理的理解。因此本书安排了三个层次的实验,即基础实验、研究型实验和开放型实验。基础实验中有理论验证性实验和实际样品分析实验。研究型实验是比基础实验层次高一些的带有研究性质的实验,实验内容比基础实验复杂。开放型实验具有创新性质,通过实验能使學生进一步熟悉、应用仪器以及更多的实验技术和方法,开拓思路,培养创新精神。

全书共 20 章,68 个实验,内容包括原子发射光谱法、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、拉曼光谱法、电位分析法、电解与库仑分析法、伏安法和极谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、离子色谱法、气相色谱-质谱联用分析法、核磁共振波谱法、热分析法、毛细管电泳法、流动注射-原子光谱联用分析法、圆二色光谱分析法及 X 射线光电子能谱法。每一种分析方法包括 2~6 个不同层次的实验。

本书的作者都是南开大学化学学院教学第一线的具有丰富教学经验的中青年教师。具体分工如下：杨万龙教授，第1章；黄志荣教授、沙伟南副教授，第2章；王新省教授，第3章；张贵珠教授、李琰老师，第4章；李文友教授，第5章；姜萍副教授，第6章；郭俊怀教授、陈朗星教授，第7章；陈朗星教授，第8章；李一峻教授，第9章、第10章；刘六战副教授，第11章；董襄朝教授，第12章；杨万龙教授、夏炎博士、只炳文高级工程师，第13章；孔德明副教授，第14章；丁飞实验师、刘双喜教授，第15章；吴世华教授，第16章；尹学博副教授，第17章；唐安娜副教授，第18章；李妍博士，第19章；刘玉萍博士，第20章。

本书由南开大学化学学院何锡文教授、严秀平教授、邵学广教授审阅，他们对本书内容的修改、补充、完善提供了许多宝贵的建议和意见；化学实验教学中心的李琰老师对本书的整理、补充和加工付出了辛勤的劳动；化学实验教学中心主任吴世华教授对本书的编写工作提出了许多指导性、建设性的意见。科学出版社赵晓霞编辑负责本书书稿的编辑加工，付出了繁重的劳动。他们的奉献精神以及认真负责的工作态度令人钦佩，在此一并表示衷心的感谢。

由于作者水平所限，书中缺点、错误在所难免，恳请读者批评指正。

杨万龙 李文友

2007年12月

# 目 录

## 前言

第 1 章 绪论	1
第 2 章 原子发射光谱法	6
实验 1 电弧发射光谱摄谱法定性及半定量分析	15
实验 2 电弧发射光谱摄谱法定量测定纯锌样品中的铜和铅	20
实验 3 ICP-AES 摄谱分析法定量测定自来水中的多种微量元素	25
实验 4 ICP-AES 全谱直读光谱法测定自来水中的多种微量元素	29
实验 5 ICP-AES 全谱直读光谱法测定氯化铵试剂中的杂质元素	33
实验 6 ICP-AES 全谱直读光谱法测定纯锌样品的纯度	36
第 3 章 原子吸收光谱法	40
实验 7 原子吸收测定最佳实验条件的选择	43
实验 8 火焰原子吸收光谱法测定铜	45
实验 9 火焰原子吸收光谱法中的化学干扰的研究	49
第 4 章 紫外-可见分光光度法	52
实验 10 分光光度法测定溴百里香酚蓝指示剂的离解常数	60
实验 11 环境污染废水中甲醛的催化动力学光度法的测定	63
实验 12 海水中葱、菲的定性检出	65
实验 13 二阶导数分光光度法同时测定痕量锆和钼	66
实验 14 蛋白质中色氨酸和酪氨酸的测定	69
实验 15 双波长光度法同时测定硝基酚的邻、对位异构体	70
第 5 章 分子荧光光谱法	73
实验 16 荧光分光光度法测定维生素 B <sub>2</sub> 的含量	77
实验 17 荧光分析法同时测定羟基苯甲酸的邻、间位异构体	78
实验 18 荧光分光光度法测定乙酰水杨酸和水杨酸	80
第 6 章 红外光谱法	84
实验 19 苯甲酸等红外光谱的测绘及结构分析	96
实验 20 ATR-傅里叶变换红外光谱法测定甲基苯基硅油中苯基的含量	98

实验 21	红外光谱法区别顺和反丁烯二酸 .....	101
实验 22	醛和酮的光谱 .....	102
实验 23	邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯混合物中各组分含量的测定 .....	104
<b>第 7 章</b>	<b>拉曼光谱法</b> .....	110
实验 24	傅里叶变换激光拉曼光谱用于氨基酸的结构测定 .....	115
实验 25	FT-拉曼表面增强散射实验 .....	117
<b>第 8 章</b>	<b>电位分析法</b> .....	122
实验 26	氟离子选择性电极测定自来水中的氟离子 .....	127
实验 27	电位滴定法测定自来水中的氯化物 .....	130
<b>第 9 章</b>	<b>电解与库仑分析法</b> .....	135
实验 28	电重量法测定溶液中铜和铅的含量 .....	141
实验 29	库仑滴定法测定痕量砷 .....	143
实验 30	库仑滴定法标定硫代硫酸钠浓度 .....	146
实验 31	库仑滴定法测定维生素 C 含量 .....	148
<b>第 10 章</b>	<b>伏安法和极谱法</b> .....	152
实验 32	极谱分析中的极大、氧波及消除 .....	159
实验 33	极谱法测定镉离子和镍离子的半波电位和电极反应电子数 ..	161
实验 34	单扫描示波极谱法同时测定水样中镉和锌 .....	163
实验 35	循环伏安法研究电极反应过程 .....	166
实验 36	差分脉冲伏安法测定维生素 C 片中抗坏血酸含量 .....	169
实验 37	阳极溶出伏安法测定水样中铅和镉的含量 .....	171
<b>第 11 章</b>	<b>气相色谱法</b> .....	174
实验 38	热导池检测器灵敏度的测定 .....	182
实验 39	色谱柱有效理论塔板数的测定 .....	185
实验 40	丁醇异构体及杂质的分离和测定 .....	188
实验 41	氢火焰离子化检测器检测限的测定 .....	191
实验 42	校正因子的测定 .....	194
实验 43	十四碳烷中十五碳烷的内标法测定 .....	197
<b>第 12 章</b>	<b>高效液相色谱法</b> .....	200
实验 44	高效液相色谱法分离和测定邻、间、对硝基苯酚 .....	206
实验 45	阿司匹林原料药中水杨酸的液相色谱分析测定 .....	208
实验 46	高效液相色谱法分离食品添加剂苯甲酸和山梨酸 .....	211

实验 47 反相离子对色谱法分离无机阴离子 $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ .....	214
<b>第 13 章 离子色谱法</b> .....	217
实验 48 离子色谱法测定水样中无机阴离子的含量 .....	224
实验 49 离子色谱法测定粉尘中可溶性无机阴、阳离子的含量 .....	228
实验 50 离子色谱法测定大气颗粒物中可溶性无机阴、阳离子 .....	233
<b>第 14 章 气相色谱-质谱联用分析法</b> .....	238
实验 51 利用气质联用分离测定有机混合体系 .....	254
实验 52 空气中有机污染物的分离及测定 .....	256
实验 53 内标法定量检测邻二甲苯中的杂质苯和乙苯 .....	259
实验 54 皮革及其制品中残留五氯苯酚检测 .....	261
<b>第 15 章 核磁共振波谱法</b> .....	266
实验 55 核磁共振谱法测定乙酰乙酸乙酯互变异构体的相对含量 .....	271
实验 56 二维核磁同核相关实验 gCOSY 的使用 .....	275
实验 57 二维核磁异核相关实验 gHSQC 的操作与应用 .....	277
实验 58 用预饱和水峰压制方法测 $\beta$ -环糊精的核磁氢谱 .....	280
<b>第 16 章 热分析法</b> .....	282
实验 59 五水硫酸铜失水过程的 TG 测量 .....	291
实验 60 石膏变为熟石膏程度的 DSC 测定 .....	294
<b>第 17 章 毛细管电泳法</b> .....	296
实验 61 毛细管电泳在抗氧化剂测定中的应用 .....	305
实验 62 毛细管区带电泳分离硝基苯酚异构体 .....	307
<b>第 18 章 流动注射-原子光谱联用分析法</b> .....	309
实验 63 流动注射 KR 在线吸附-火焰原子吸收光谱联用技术测定 痕量 Pb .....	312
实验 64 流动注射微柱在线置换吸附-电热原子吸收光谱联用技术 测定痕量钡 .....	315
<b>第 19 章 圆二色光谱分析法</b> .....	319
实验 65 圆二色光谱研究蛋白质与小分子作用后的构象变化 .....	327
实验 66 圆二色光谱研究核酸与小分子作用后的构象变化 .....	333
<b>第 20 章 X 射线光电子能谱法</b> .....	338
实验 67 XPS 法测定 $\text{TiO}_2$ 粉末的元素组成、含量及其价态分析 .....	348
实验 68 $\text{CeO}_2/\text{Si}$ 界面元素组分的 XPS 深度剖析 .....	351



# 第 1 章 绪 论

## 1.1 引 言

分析化学是研究物质的分离、组成、含量、结构、测定方法、测定原理及其多种信息，多学科、综合性的科学，是化学学科的一个重要分支。分析化学是大学化学专业及相关专业本科生的一门重要基础课，在培养学生的严谨求实的科学精神和解决实际问题的动手能力方面，有着其他课程不可替代的作用。经过 100 多年的发展与变革，分析化学已经从一个经典的化学分析发展成为由许多密切相关的分支学科交织起来的学科体系，分析化学的面貌发生了根本变化。分析化学的任务不仅是测定物质的含量和组成，更重要的是对物质的形态、结构、微区、表面、薄层以及活性等做出瞬时追踪、在线监测及过程控制。随着现代科学技术的发展，各种仪器分析手段不断出现，分析化学在技术上已经从常量分析发展到痕量分析，从组成分析发展到形态分析，从总体分析发展到微区表面和逐层分析，从宏观组成分析发展到微观结构分析，从静态分析发展到快速反应追踪分析，从离线分析发展到在线分析，从破坏试样分析发展到无损分析。分析化学的应用范围几乎涉及国民经济、国防建设、资源开发和人类生存等各个方面。可以说，当代科学领域的所谓“四大理论”（天体、地球、生命、人类起源和演化）以及人类社会面临的“五大危机”（能源、资源、人口、粮食、环境）问题的解决都与分析化学的发展有着密切的关系。以计算机应用为主要标志的信息时代的来临，给分析化学带来了更加深刻的变革。在这巨大的变革中，分析化学吸取了当代科学技术的最新成就（包括化学、物理、电子、数学、计算机、生物学等），利用物质一切可以利用的性质，建立表征测量的新方法、新技术，开拓了分析化学的新领域。在即将到来的以信息和生物技术为龙头、以新材料为基础的科技革命的新浪潮中，分析化学也必然是一个十分活跃的领域。

近些年来，由于生命科学、材料科学、能源科学、环境科学等学科的发展，进一步促进了分析化学的发展，一些用于复杂体系、超痕量组分、特殊环境和特殊要求的测量方法正在研究和建立之中。毫无疑问，分析化学已成为“为人类提供更安全未来的关键科学”，定义已经发展为“分析化学是发展和应用各种方法、仪器和策略，以获得有关物质在空间和时间方面组成和性质的信息科学”。

仪器分析技术的出现，使分析化学的面貌发生了根本的变化，仪器分析与化

学分析构成了分析化学不可分割的两大支柱。因此，一切新的化学反应或新的仪器测量手段的研究都是现代分析化学必不可少的内容。多年来，仪器分析课程的教学内容、教学方法、教学手段进行了很大的改革，随着各种先进的分析仪器的不断出现，仪器分析课程的教学内容不断更新、不断改革，以适应科学发展的需要。

未来的分析化学将是一门多学科性的综合性科学。它将包括物质化学组成和含量、材料的表面微观结构、工业生产质量、环境质量以及生物过程的控制。因此，在分析技术上将广泛使用计算机，以达到分析过程的自动化，在数据采集和处理上大量采用数学与统计学方法，即化学计量学手段进行快速和有效的分析，新的各种仪器分析手段将得到更加广泛的应用。可以预言，在不远的将来，分析化学将发生更大的质的飞跃，一个崭新的分析化学时代即将来临！

## 1.2 仪器分析实验和仪器分析课的重要关系

仪器分析是一门实验技术性很强的课程，必须要有严格的实验训练，包括实验方案的设计、实验操作和技能、实验数据的处理和图谱解析以及实验结果的表述等，才能有效地利用这一手段来获得所需要的信息。随着教学改革的不深入和各种先进的分析仪器的不断出现，仪器分析课程内容也不断丰富、不断更新、不断改革，以适应科学发展的需要。现在所开设的仪器分析课包括原子光谱分析、分子光谱分析、电化学分析、色谱分析、质谱分析、色谱-质谱联用分析、拉曼光谱分析、圆二色光谱分析、核磁共振波谱分析及热分析等。

理论可以更好地指导实验，通过实验可以进一步验证和发展理论，因此仪器分析课和仪器分析实验课是相辅相成的。仪器分析实验特别是大型仪器分析实验，其特点是操作比较复杂，影响因素比较多，信息量大，需要通过对大量的实验数据的分析和图谱解析来获得有用的信息。通过仪器分析实验教学，可以使学生对仪器分析各种方法原理的理解，进一步巩固课堂教学的效果，更重要的是通过实验教学，可以培养学生严格的实事求是的科学作风、良好的科学综合素养、独立从事科学实验研究能力、理论联系实际的精神，提高分析问题和解决问题的能力，为今后的学习和工作打下良好的和坚实的基础。

## 1.3 仪器分析实验的内容和安排

南开大学化学实验教学中心中级实验室（仪器分析实验室），现有仪器设备200多台。其中，10万元以上的有19台，40万元以上的有7台，仪器设备总价值约1400万元。实验室主要仪器设备有气相色谱-质谱联用仪、质谱仪、圆二色

光谱仪、傅里叶变换红外光谱仪、高效液相色谱仪、气相色谱仪、离子色谱仪、多功能电化学综合测试仪、综合热分析仪、荧光分光光度计、紫外-可见分光光度计、核磁共振波谱仪、ICP-AES 全谱直读光谱仪、拉曼光谱仪、原子吸收分光光度计、透射电镜、X 射线衍射仪等。针对这些仪器我们都先后开设了相应的实验，随着先进的分析仪器的不断引进，我们所开设的仪器分析实验内容也不断丰富和更新。为了适应教学改革的需要，我们在多年教学实践和总结的基础上，编写了这本《仪器分析实验》。本书内容丰富，仪器分析课程中涉及的教学内容，都有相应的实验，对于未能涉及的一些重要的分析仪器，也安排了一些实验。在每一种分析方法中，首先介绍实验所涉及的基本原理与实验技术、相关仪器的主要结构及使用方法、方法特点等，然后是实验部分。对于每一个实验的方法原理、实验步骤等都做了比较详细的说明，即使学生未上理论课也可以顺利地进行实验，掌握分析方法。

在实验的安排上，将实验原理与实验技术紧密结合，用原理指导实验操作，使学生能够掌握基本实验技术和方法，通过实验又进一步加深对实验原理的理解。实验内容分为基本实验、研究型实验和开放型实验三个层次。基本实验中有理论验证性实验和实际样品分析实验，面向本科生开设，学生按照既定的实验步骤进行操作，通过实验可以掌握所进行实验仪器的结构和各主要部件的基本功能、基本操作、使用方法以及基本实验技术和实验数据的处理方法。研究型实验是比基本实验更高层次的带有研究性质的实验，实验内容比基本实验复杂，面向研究生开设。开放型实验具有创新性质，供本科生、研究生在课余时间选做。通过实验能够使使学生进一步熟悉、应用仪器，理解和掌握更多的实验技术和方法，能够开拓思路，培养创新精神，增强学生独立从事科研工作的能力。

## 1.4 对仪器分析实验的基本要求和注意事项

仪器分析实验的目的，是让学生以分析仪器为工具亲自动手去获得所需要的信息，是学生进行的一种特殊形式的科学实践活动，是学生未来走向社会独立进行科学实践的预演。通过仪器分析实验，能够培养学生独立解决实际问题和独立从事科学实践的能力，掌握和提高从事科学实践的技能，增强学生的创新意识和探索精神。要达到仪器分析实验教学的目的，首先教师要做出表率，对每个做实验的学生应该严格要求。

### 1.4.1 分析实验室规则

(1) 学生在实验之前，必须认真预习，仔细阅读仪器分析实验内容，弄清楚所做实验的方法和原理、实验操作步骤等，在实验报告本上完成预习报告，内容

包括实验目的、实验原理、仪器与试剂、简单的实验步骤，上课时教师要认真检查学生的预习情况并签字。

(2) 要爱护仪器设备，对不熟悉的仪器设备应该仔细阅读仪器的操作规程，听从教师指导。未经允许切不可随意动手，以防损坏仪器设备。

(3) 遵守课堂纪律，不迟到、不早退，不旷课。实验室内要保持安静，不许喧哗，讨论问题时声音要小，不要做与实验无关的事情，不许擅自离开岗位。

(4) 在实验过程中，要正确操作、细致观察、认真记录、周密思考。所有的原始数据都应该边实验边准确地记录在报告本上，不要记录在草稿本、小纸片或其他地方。原始数据的记录要做到真实、详细、清楚、及时，不允许随意删改。如果记错了，经过教师认可后，可将错的数据轻轻划一道杠，将正确的数据记在旁边，切不可乱涂乱改或用橡皮擦拭。

(5) 遵守实验室安全规则，在实验过程中所用的实验仪器、试剂、工具等应该摆放整齐，用后放回原处，要有条理地进行实验。

(6) 注意保持实验室桌面、地面、水池的清洁。要注意节约使用药品、水、电等，不要浪费。将废渣、废液倒在指定的地方。

(7) 实验结束后，应该立即把玻璃器皿洗刷干净，仪器复原，整理好实验台面。值日生要认真做好清洁卫生工作，检查实验室的安全，关好门、窗、水、电。

(8) 撰写实验报告是仪器分析实验的延续和提高。实验结束后，应该按照要求认真写好实验报告，一个完整的实验报告分为七个部分。

仪器分析实验报告格式如下：

实验××（具体实验名称）， 日期 合作者姓名

#### 一、实验目的

参照每一个具体实验的实验目的。

#### 二、实验原理

参照每一个具体实验的实验原理，用简练的语言表达清楚。

#### 三、仪器与试剂

写明所用的主要仪器、试剂。

#### 四、实验步骤

写明简要的实验步骤。

以上内容均为预习内容，必须在做实验之前完成，实验课时教师要进行检查。

#### 五、实验数据及结果

包括实验数据（列表表示）、数据处理及结果（列表表示），并打印有关的图表。

#### 六、结果讨论

对实验结果的评价，实验中所遇到的问题及处理方法，对实验的建议等。

#### 七、注意事项

## 八、思考题

实验操作完成后,必须根据自己的实验记录进行归纳总结,对实验数据进行处理,并用列表的方式表示实验的结果,同时打印有关的图表,对实验结果、思考题都要分析讨论,最后整理成文。实验报告的书写应该做到:内容真实可靠,叙述简明扼要,文字通顺,条理清楚,字迹工整,图表清晰。

### 1.4.2 实验室安全规则

实验室安全是实验人员必须掌握的基本常识,实验人员在进行实验时必须注意安全。

- (1) 不能在实验室内吸烟、进食或喝饮料。
- (2) 浓酸、浓碱具有腐蚀性,在使用时要注意安全。
- (3) 对于实验中经常使用的一些易燃、易爆的物质,应该了解这些物质的特性,做到安全使用。
- (4) 汞盐、砷化物、氰化物等剧毒物品,使用时应该特别小心。
- (5) 使用有机溶剂(如乙醇、乙醚、苯、丙酮等)时,一定要远离火焰和热源。用后应该将瓶塞盖紧,放在阴凉处保存。
- (6) 加热或进行激烈反应时,实验人员不能离开。
- (7) 使用电器设备时,切不可用湿的手去开启电闸和电器开关。
- (8) 如果发生化学灼伤应该立即用大量水冲洗皮肤。眼睛受化学灼伤或有异物进入时,应该立即将眼睛睁开,用大量水冲洗。如果发生烫伤,可以在烫伤处抹上烫伤软膏,严重者应该立即送往医院进行治疗。

## 第 2 章 原子发射光谱法

### 2.1 基本原理

分析物在光源中被原子化后,气态原子如果获得能量就会从基态跃迁到较高的能态,这些处于激发态的原子在回到基态或较低的能态时会发出特征辐射。光源中的气态原子在获得较高的能量后还会发生电离,电离后的气态离子如果继续获得能量同样可以从基态跃迁到较高的能态,它们在回到基态或较低的能态过程中同样会发出特征辐射。激发态原子和离子发出的特征辐射取决于元素原子的外层价电子结构,因此通过谱线波长找出同一元素两条以上的灵敏线就可以确定其在样品中是否存在,这就是光谱的定性分析。元素的灵敏线一般是指强度较大的一些谱线,它们通常具有较低的激发能和较大的跃迁概率,多为跃迁至基态的共振线。对每种元素选择一或两条灵敏线测其强度就可进行定量分析。谱线强度与分析元素浓度间存在如下关系:

$$I = Ac^B \quad (2-1)$$

式中:  $I$  为谱线的发射强度;  $A$  为与实验条件、元素性质、存在状态及分析物组成有关的常数;  $c$  为待测元素的浓度;  $B$  为与蒸发过程及谱线自吸收效应有关的常数。此式首先由 Lomakin 和 Scheibe 在 1930~1931 年分别提出,因此称为 Scheibe-Lomakin 公式。它是发射光谱定量分析的基础。光电法光谱分析场合式(2-1)可改写为

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

可见,谱线发射强度  $I$  与分析物浓度  $c$  之间存在简单线性关系。摄谱法光谱分析场合可将其转换为

$$\lg I = B \lg c + \lg A \quad (2-3)$$

此时光谱线强度的对数值与分析物浓度对数值成线性关系。

原子发射光谱法可以进行定性分析、半定量分析和定量分析。在进行定量分析时该方法具有如下特点:

(1) 选择性高。由于每个元素都有一些可供选用而不受其他元素谱线干扰的特征谱线,只要正确地选择分析条件就可以获得准确可靠的分析结果。

(2) 检出能力好。经典光源的检出限可达  $0.1 \sim 10 \mu\text{g/g}$ ,电感耦合等离子体(ICP)的检出限可达纳克每毫升。

(3) 对于低含量成分的测定,具有较高的精密度。在一般情况下,经典光源的相对标准偏差为5%~20%,ICP的相对标准偏差一般可以在1%以下。

(4) 样品消耗少。

(5) 分析速度快。可用于生产流程控制分析和地质普查。

(6) 可以进行多元素同时或连续测定。

(7) 仪器设备相对于其他多元素分析方法(如ICP质谱法、火花源质谱法、X射线荧光光谱法等)来说成本比较低。

其局限性主要包括:

(1) 分析结果会受样品组成的影响,特别是经典光源。

(2) 只能用于元素分析而不能确定这些元素在样品中存在的状态。

(3) 理论上可分析周期表中的所有元素,但是对于一些非金属元素如惰性气体、卤素等,由于一般很难得到所必需的分析条件,检出限很差,或者无法分析。因此目前可用发射光谱法分析的元素仍然主要局限于金属元素和少数非金属元素。

## 2.2 原子发射光谱仪的组成及使用方法

原子发射光谱仪主要由进样装置、激发光源、色散元件、检测器和数据处理系统等部分组成,见图2-1。



图2-1 原子发射光谱仪基本组成结构图

### 2.2.1 进样装置

发射光谱法的进样方式取决于光源,电弧和火花光源测定的主要是固体样品。对于金属或合金等导体样品,可直接将其装在电极架上进行分析。对于矿物或岩石等非导体样品,可先将其磨成细粉,与铜或石墨等导体粉末混匀,并加入适当的胶结剂压制成片,然后引入光源进行分析。对于电弧光源,还可将样品磨成约200目的细粉,再装入带孔的石墨电极中,然后将其作为下电极引入光源进行测定。电感耦合等离子体光源测定的样品主要是溶液。样品溶液先由蠕动泵提升到雾化器(也可通过载气在雾化器出口处所产生的负压进行溶液的提升),经雾化器雾化后由载气带入等离子体光源。

### 2.2.2 激发光源

激发光源在原子发射光谱仪中的主要作用是分析物蒸发、原子化和激发提

供所需要的能量，以产生辐射信号。因此一个好的光源应该具有足够的蒸发、原子化和激发能力，同时受样品组成的影响小，此外还要稳定性好、灵敏度高、信背比大、线性范围宽、谱线的自吸收效应小、样品消耗少、到达稳定工作状态的时间短、具有足够的亮度、结构简单易于操作并且能够适于各种分析的需要。目前常用的光源主要有直流电弧、交流电弧、火花、直流等离子体、微波感生等离子体和电感耦合等离子体等。其中，电弧和火花是热激发源，是局部热平衡(LTE)光源，应用历史比较长是经典光源。等离子体光源是一种20世纪60年代出现70年代得以迅速发展的新光源，其性能比经典光源有了很大的提高，现已成为一种应用非常广泛的光源。

直流电弧电极温度高、蒸发能力强，适合于分析难挥发样品。但它放电不稳定，电极表面存在放电斑点游移，因此电弧温度较低，不能激发难电离的元素，分析的精密度和准确度也比较差。同时因为自吸收效应较为严重，所以线性范围比较小。它也不宜用于分析低熔点的轻金属。交流电弧的主要分析性能和应用范围均与直流电弧相似，所不同的是由于它采用了每交流半周都强制引燃的方式，抑制了电弧半径的扩张，增加了电流密度，因此其放电温度要比直流电弧略有提高，稳定性也好于直流电弧，只是电极温度有所降低，而这又使某些低熔点的轻金属(如纯锌等)能够得以分析。火花光源的稳定性要比电弧好，因为其放电间歇时间比较长，所以放电半径比电弧小得多，放电温度也明显高于电弧，因此它具有比较强的激发和离子化能力。此外，火花光源的自吸收效应也比电弧小，并且具有样品消耗小的优点。其缺点是电极温度较低、蒸发能力比较差、受样品组成的影响比较严重，因此一般仅适于金属及合金等导体的分析。

在等离子体光源中应用最广的是电感耦合等离子体。它是在一个三轴同心的石英炬管内形成的。三层炬管中都通有气体，通常为氩气。其中，切向引入的外气流(也称冷却气或等离子气)流量最大，它的主要作用是维持和稳定等离子体，并防止等离子体向外到达外管。中气流(也称辅助气)的主要作用是使等离子易于点燃及保护中心管出口，并控制火焰炬的竖向位置。内气流(也称载气或雾化气)的主要作用是在等离子体的中间穿出一条通道以使放电具有环状结构，并将样品带入等离子体。在炬管的外边高于中间管和内管的地方，有一个由紫铜管或镀银紫铜管制成的2或3匝的高频感应线圈(也称负载线圈)，线圈内有冷却水通过，线圈中通有高频电流，这样在炬管周围就形成了高频电磁场。当特斯拉线圈产生的火花将等离子炬点燃之后，因为放电具有环状结构，所以此时负载线圈就成为了变压器的初级，而等离子体的感应区就成为了变压器的单匝闭合次级，这样高频电能就会不断地被耦合到等离子体中以维持等离子体的放电持续不灭。图2-2为电感耦合等离子体放电结构示意图。

电感耦合等离子体光源的特点：蒸发、原子化和激发的能力强，可以对样品



进行充分的挥发和原子化，并能使分析物得到有效的激发；具有良好的稳定性，当分析物浓度大于  $100c_L$  时光电直读法的相对标准偏差小于 1%；基体效应小，一般情况下可以忽略；自吸收效应通常可以忽略，因此分析校正曲线的线性范围宽，可以达到 5 或 6 个数量级。它的局限性主要为设备和运转费用比较高，只能分析溶液样品。

### 2.2.3 色散元件

原子发射光谱仪色散元件的主要作用是将入射准直后的复合光色散成单色光，现在常用的有平面闪耀光栅、凹面光栅和中阶梯光栅，它们都是利用光的衍射和干涉现象来进行分光。因为平面闪耀光栅的色散能力有限，所以主要用在光栅摄谱仪中。由于凹面光栅同时起着色散元件和成像物镜的作用，它具有集光能力强的优点，但采用这种光栅的装置都不同程度地存在着像散和球差问题，在现有的商品化仪器中光量计（多道直读光谱仪）常采用这种装置。中阶梯光栅的色散原理与平面闪耀光栅的基本相同，不同的是它具有高精密的宽平刻槽，刻槽为直角阶梯形，光栅刻线比闪耀光栅少得多，但闪耀角却比闪耀光栅大得多。闪耀光栅利用的光谱衍射级次是一级或二级，中阶梯光栅所用的是从几十到将近二百的光谱级。因为平面闪耀光栅提高线色散率和分辨率主要是通过增大成像物镜的焦距和增加刻线密度，而中阶梯光栅是通过采用大的衍射角和高的衍射级次，所以后者的色散能力和分辨率均比前者要好很多。此外，由于通过衍射级次使检测波长都集中在闪耀角附近并采用了比较小的物镜焦距，中阶梯光栅具有良好的集光能力。因为采用了高的衍射级光谱，所以中阶梯光栅光谱级重叠的现象十分严重。为此它需要采用二维色散，即在中阶梯光栅前再增加一个辅助棱镜或光栅，由此得到的谱图是不同级次的光谱沿一个方向色散，同一级次不同波长的光谱沿另一方向色散，两个方向相互垂直。这样得到的二维谱图只需要很小的谱区面积就可以覆盖  $165\sim 800\text{ nm}$  波长的光谱。因此，采用中阶梯光栅作为色散元件的仪器还具有结构紧凑的特点。正因为中阶梯光栅具有上述

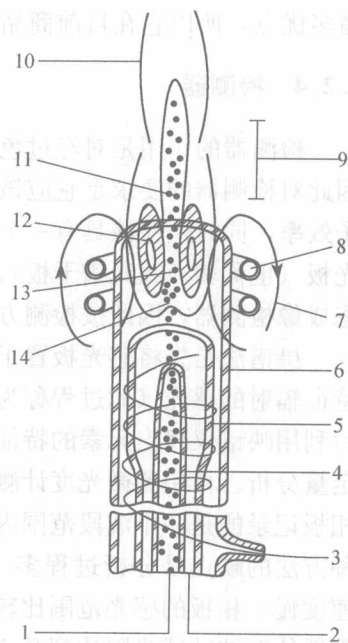


图 2-2 电感耦合等离子体放电结构示意图

- 1—内气流（载气）；2—中气流（辅助气）；3—外气流（等离子气）；4—内管；5—中间管；6—外管；7—磁场；8—感应线圈；9—标准分析区（NZA）；10—尾焰；11—初辐射区（IRZ）；12—环行外区（感应区）；13—轴向通道；14—预热区（PHZ）