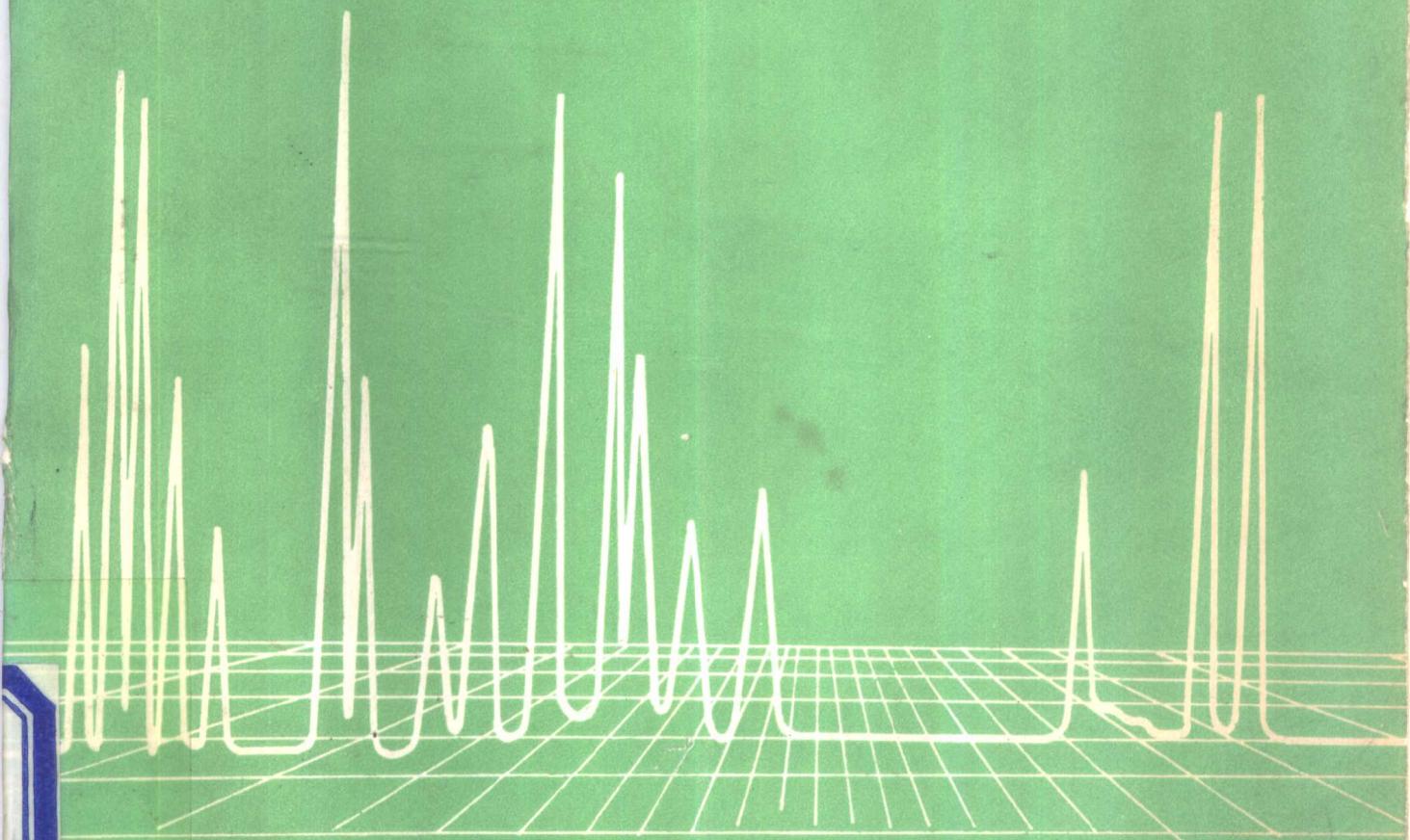


北京理化分析测试中心

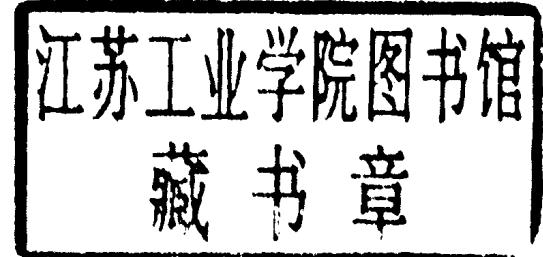


分析测试文集



北京科学技术出版社

北京理化分析测试中心
分 析 测 试 文 集



北京科学技术出版社

(京)新登字 207 号

内容提要

本文集收集了北京市理化分析测试中心科技人员 33 篇论文,反映了该中心在科学研究、分析测试技术和方法研究、仪器研制及新技术应用等领域中取得的成果,对分析测试单位和同行具有一定的学术参考价值。

北京理化分析测试中心

分析测试文集

*

北京科学技术出版社出版
(北京西直门南大街 16 号)

邮政编码 100035

北京振兴排印中心照排 科技信息所印刷厂印刷

*

787×1092 毫米 16 开本 12.75 印张 314 千字
1993 年 8 月第 1 版 1993 年 8 月第 1 次印刷
印数:1—2100 册

ISBN7—5304—1482—8/Z · 653 定价:16.00 元

前　　言

分析测试在科学的研究、经济建设和社会生活各个领域都发挥着极其重要的作用。从广义上讲，自从有了人类文明，就有了分析测试。分析测试伴随着人类社会的发展而发展，现代分析测试的发展促进着人类文明社会的发展，生命科学、人类征服宇宙、超导材料等等都离不开分析测试，因而没有分析测试也就没有现代人类社会的文明。总之，分析测试为科学的研究、工农业生产以及其它领域的探索提供了一双锐利的“眼睛”。随着我国改革开放的深入发展，分析测试将在更深更广的层次上为我国四化建设贡献更大力量。

我们既要大力研究分析测试理论、分析测试技术、分析测试方法、分析测试仪器；又要大力推进分析测试的应用、大力普及分析测试的知识、大力宣传分析测试的作用、大力提高分析测试的地位。

北京理化分析测试中心是以高技术为依托，以大型分析测试仪器为主要手段进行分析测试服务、研究分析测试技术、建立分析测试方法、开发新材料和新产品以及培养人材，面向全国的公益型、开放型、综合型的中心。中心的优势在于宏观分析与微观分析、成分分析与结构分析、物理分析与化学分析、无机分析与有机分析的有机结合，解决行业中难以解决的分析测试问题，在学科交叉及学科边缘上形成特有的综合分析能力。

现将中心近年来研究成果的33篇文章编印成文集，内容涉及物理分析、化学分析、仪器分析和研制、方法研究和技术应用等方面。但由于篇幅所限，其它在国内外刊物、国内外学术会议上发表的部分文章仅以附录的形式刊登其名称。这是一本涉及面广、内容丰富、有一定学术水平的文集。

我们将本文集奉献给读者，目的在于活跃学术气氛、加强学术交流、沟通彼此联系、促进分析测试水平的提高。在编辑出版文集的过程中，得到许多单位、专家、同行的大力支持和密切合作，对此我们致以深切的谢意。同时由于时间、水平所限，错误之处在所难免，敬请各位专家，读者批评指正。

《分析测试文集》编委会

1992.10

北京理化分析测试中心
分 析 测 试 文 集

编 委 会

主任：张灿如

主编：胡兴中

编 委：(按姓氏笔画排列)

刘 芬 许维光 李之仁

李建竹 李慎之 汪正范

时嵩年 逢凤玲

目 录

大型仪器分析概论.....	胡兴中(1)
IMA 深度剖面图的研究:热退火对硅中注入硼分布的影响	李之仁(11)
碳纤维及碳-碳复合材料透射电镜样品制备方法.....	蒲天游(18)
三向碳-碳复合材料界面微观结构对碳纤维微观结构的影响	蒲天游 彭维周 曹汉民 于 魁(25)
阻止中碳钢奥氏体晶粒长大的析出相的研究	张小红(33)
SiC/Al、C/Al+Cu4%复合材料界面反应和微观结构透射电镜研究	蒲天游 彭维周(40)
应用免疫电镜技术鉴定大蒜病毒	姜立荣 周桂珍(48)
弱束暗场像技术及其在位错反应研究中的应用	芦庆新 孙玉文 黄孝瑛(52)
正常胚胎胸腺超微结构研究	姜立荣 纪树荃(59)
用电子显微镜观察磁畴的初探	郝国霞 潘国宏 夏宗宁(64)
X—俄歇电子能谱(XAS)——最佳锐俄歇峰的选择	郁向荣 刘芬 王忠燕(69)
硅片表面化学表征的 SIMS-XPS 方法	郁向荣 胡兴中(81)
红外探测器用含锗窗口材料的初步分析	胡兴中(87)
SiO ₂ /Si 界面层 Si 元素过渡态的 XPS 和 AP 研究	刘芬 王忠燕 陈莹 赵汝权 胡兴中(92)
氩离子刻蚀对 Fe ₃ O ₄ 薄膜损伤的 XPS 研究	王忠燕 刘芬 陈莹 赵汝权 胡兴中(95)
铁(Ⅲ)—对碘偶氮氯膦显色反应的研究及其应用	蓝蔚 吴小蔚(100)
铜(Ⅰ)—漂蓝 6B—溴化十八烷基二甲基羧甲基铵三元络合物显色反应的研究及其应用	蓝蔚 吴小蔚(105)
一种新颖的普及型离子色谱仪	时嵩年(110)
用中子活化分析法测定党参中锰、铁、锌、钡、钴、硒等元素的含量	李慎之(116)
火焰原子吸收法对党参标准物质中锌、锰、铁、铜的定值报告	苏雯 李莹 陈舜宗(120)
Zn ²⁺ —PAN—PVA-124 三元络合物显色反应的研究及其应用	蓝蔚 李莹(123)
离子色谱在临床和中草药分析上的应用	石济民 时嵩年(128)
高纯水中痕量离子的在线分析	时嵩年 赵燕平 杨铸 朱希洪 孙原 石济民 陈旭元(133)
中子活化分析及其在标准物质研制中的应用	李慎之 吴小红(137)
菲与亚硝酸酯化合物(RONO)的光化学反应	杨铸 杨文襄(141)
二叔丁基过氧化物含量测定方法的改进	汪正范 郭毛英(149)

热解-气相色谱法测定甲酚-甲醛树脂中间甲酚-对甲酚比	汪正范	程道南	(153)
中国吉林参与美国产、北京产西洋参主要组分之差异的薄层色谱分析	夏楠	程道南	(157)
用 DEI 技术分析某些硝基化合物	汪正范	曹红	(162)
西洋参中代森锌农药残留量分析	朱希洪	汪正范	曹红(166)
维生素 C 总量的薄层测定	张佩俊	程道南	(172)
蒸蛋糕脱氧保鲜实验	吴思泗 李红光 姚争鸣 贾珍珍 俞雅文 杨文平 杜娟(176)		
化学外配气法常温仓储中药材的研究和实践	吴思泗 姚争鸣 乔庆林 李勇(181)		
* * * * *			
附录(I)			
发表过的部分论文			(186)
APPENDIX(I)			
(PAPERS WRITTEN IN ENGLISH)			(191)

CONTENTS

- AN OUTLINE TO MODERN ANALYSIS INSTRUMENT FOR **BCPCA**
..... Hu Xingzhong(10)
- STUDY OF IMA DEPTH PROFILE: THERMAL ANNEALING EFFECT ON DISTRIBUTION OF B IMPLANTED IN SILICON CRYSTALS Li Zhiren(17)
- A TECHNIQUE OF PREPARING **TEM** SAMPLES OF CARBON FIBRES AND C-C COMPOSITE MATERIALS Pu Tianyou(24)
- EFFECT OF THE INTERFACIAL MICROSTRUCTURE ON THE MICROSTRUCTURE OF CARBON FIBRES IN 3D CARBON/CARBON
..... Pu Tianyou, Peng Weizhou, Zheng Hanmin and Yu Qiao(32)
- STUDY ON THE PRECIPITATED PHASES INHIBITING GROWTH OF AUSTENITE GRAIN IN MEDIUM CARBON STEELS Zhang Xiaohong(39)
- STUDIES ON INTERFACIAL REACTIONS AND MICROSTRUCTURES OF SiC/A1 AND C/A1+Cu4% BY **TEM** Pu Tianyou and Peng Weizhou (47)
- APPLICATION OF IMMUNOSORBENT-ELECTRON MICROSCOPY TO IDENTIFICATION OF VIRUSES INFECTING GARLIC
..... Jiang Lirong and Zhou Guizhen(51)
- WBDF** TECHNIQUE AND ITS APPLICATION TO ANALYSIS OF DISLOCATION STRUCTURE Lu QingXin, Sun Yuwen and Huang Xiaoying(58)
- RESERCH FOR ULTRASTRUCTURE OF HUMAN EMBRYO THYMUS
..... Jiang Lirong and Ji Shuquan(63)
- THE OBSERVISION OF MAGNETIC DOMAINS BY **TEM**
..... Hao Guoxia, Pan Guohong and Xia Zongning(68)

X—RAY EXCITED AUGER SPECTROSCOPY (XAS): SELECTING THE OPTIMUM SHARPEST AUGER PEAKS

..... Yu Xiangrong,Liu Fen and Wang Zhongyan(80)

A METHOD OF CHEMICAL CHARACTERIZATION OF SILICON WAFER SURFACE BY SIMS-XPS Yu Xiangrong and Hu Xingzhong(86)

PRELIMINARY ANALYSIS OF GERMANIUM WINDOW MATERIAL FOR INFRARED DETECTOR Hu Xingzhong(91)

STUDY OF SUBOXIDES SiO_x IN THE SiO₂/Si INTERFACE:BY AUGER PARAMETER AND XPS

..... Liu Fen,Wang Zhongyan,Chen Ying ,Zhao Ruquan and Hu Xingzhong (93)

XPS STUDY OF DAMAGE OF Fe₃O₄ FILM INDUCED BY Ar⁺ION BEAM ETCHING

..... Wang Zhongyan ,Liu Fen ,Chen Ying ,Zhao Ruquan and Hu Xingzhong (99)

STUDY ON THE COLOUR REACTION OF Fe(Ⅲ)-P-IODOCHLOROPHOSPHONAZO AND ITS APPLICATION Lan Wei and Wu Xiaowei(104)

STUDY OF COLOUR REACTION OF THE TERNARY COMPLEX OF COPPER WITH BRIOCROME AZUROL B AND OCTADECYLDIMETHYLCARBOXYMETHYLAMMONIUM BROMIDE AND ITS APPLICATION

..... Lan Wei and Wu Xiaowei(109)

A NOVEL POPULAR ION CHROMATOGRAPHY Shi Songnian(115)

DETERMINATION OF Mn,Fe ,Zn,Ba,Co,Se IN CODONPSIS PIOSULA BY NAA

..... Li Shenzhi(119)

DETERMINATION OF ZINC,MANGNESE,IRON,AND COPPER IN A STANDARD SAMPLE OF "CODONPSIS PIOSULA" WITH FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY Su Wen,Li Ying and Chen Sunzhong(122)

STUDY OF COLOUR REACTION OF THE TERNARY COMPLEX OF Zn(Ⅱ)—PAN—PVA-124 AND ITS APPLICATION Lan Wei and Li Ying (127)

THE APPLICATION OF ION CHROMATOGRAPHY IN THE CLINICAL CHEM-

ISTRY AND THE CHINESE HERBAL MEDICINE

..... Shi Jimin and Shi Songnian(132)

**ON-LINE DETERMINATION OF TRACE LEVEL IONS IN HIGH-PURITY WA-
TER** Shi Songnian,Zhao Yanping et al (136)

NAA AND APPLICATION OF IT IN PREPARATION OF SRM

..... Li Shenzhi and Wu Xiaohong(140)

**PHOTOCHEMICAL REACTION OF PHENANTHRENE WITH ORGANIC NITRITE
COMPOUND(**RONO**)** Yang Zhu and Yang Wenxiang(148)

IMPROVED METHOD OF DETERMINATION OF **DTBP CONTENT**

..... Wang Zhengfan and Guo Maoying(152)

**DETERMINATION OF RATIO OF m-AND p-CRESOL IN NOVOLAC BY PYROLY-
SIS-GC** Wang Zhengfan and **Cheng Daonan**(156)

**ANALYSIS OF THE MAIN COMPONENTS OF THE JILIN GINSENG AND AMER-
ICAN GINSENG WITH TLC** Xia Nan and **Cheng Daonan**(161)

STUDY OF SOME NITROCOMPOUNDS BY **DEI-MS**

..... Wang Zhengfan and Cao Hong(165)

**DETERMINATION OF THE REMAINS OF PESTICIDE IN THE AMERICAN GIN-
SENG** Zhu Xihong,Wang Zhengfan and Cao Hong (171)

DETERMINATION OF THE TOTAL AMOUNT OF ASCORBIC ACID WITH TLC
..... Zhang Peizun and **Cheng Daonan**(175)

STUDY ON DEOXIDIZING AND FRESH-RETAINING OF STEAMED CAKE

..... Wu Sisi,Li Hongguang,
Yao Zhengming,Jia Zhenzhen,Yu Yiawen,Yang Wenpeng and Du Juan(180)

**RESERCH AND PRACTICE OF CONTROLLED ATMOSPHERE STORAGE FOR
CHINES MEDICINE AT NORMAL TEMPERATION**

..... Wu Sisi,Yao Zhengming,Qao Qinglin and Li Yong(185)

* * * * *

APPENDIX(I)

(PART PAPERS PUBLISHED IN CHINESE) (186)

APPENDIX(II)

(PAPERS WRITTEN IN ENGLISH) (191)

北京市理化分析测试中心

大型仪器分析概论

胡兴中

70年代中期以来,世界上出现了许多分析测试方法和仪器。它们融汇了物理、化学、数学、生物、电子学和电子物理、激光、超导、超高真空、精密机械和计算机等各种学科的最新理论成就和最新科技成果,同时又横向地联系或服务于各学科。大型分析仪器是认识物质组成、结构、形态,揭示其奥秘,洞察其变化规律的有效手段。在信息时代,它是判别物质特征的信息源。通过分子结构(包括化学键)及在亚微结构方面的研究,可以寻找出微结构和亚微结构与其宏观性质的关系。现在的分析测试已从稳定态的分析发展到动态、亚稳态($<$ 微微秒级)分析;常量分析发展到超微量($<$ 纳克)分析;样品整体成分(取平均值)分析发展到微区(微米级)分析和表面(几个纳米厚)分析;从有损(取样)分析发展到无损分析;从手工操作、数据处理和记录发展到利用计算机实现分析的自动化、智能化和图象化。

大型仪器既是现代化科学进步的重要条件,又是生产现代化的重要手段。它体现着多种新技术的重要成就,又作为一门高科技渗透到国民经济的各个部门。

本文只就我中心现有的大型仪器进行横向对比,而且只比较其共性方面,找出其相互间的共同联系,同时着重列举这些仪器的应用,不涉及每种仪器的特殊属性,如成象技术、分离度、真空技术等,也不涉及各类仪器的纵向比较。对我中心仪器分布及合理性(指专业上的合理性和完成北京市任务的合理性)、仪器管理办法的改进、维修和如何形成我中心仪器特点等问题均未探讨。

我中心的大型仪器基本上均可归为谱仪类。见表1

仪器原理

如图1所示(除色谱外),能量源(光、X射线、电子、离子、等离子体等)作用于样品(固体、液体或气体)上,使样品原子或分子经激发、吸收、发射或离解等过程,再测量作用后样品的某一量,即可绘出所得信息(强度或浓度等)为能量、质量或波长的函数的谱图。

下面分述之。

原子光谱 凡设法使原子的电子能量状态发生变化,从而发生光的发射或吸收作用,并通过对光的波长和强度进行测量,对物质所含元素或原子结构进行分析的方法称为原子光谱分析方法,如原子吸收光谱、原子发射光谱等。

分子光谱 凡设法使分子的电子能量、转动能量或振动能量状态发生变化,从而发生光的发射或吸收作用,并通过对光的波长和强度进行测量,对物质所含元素或分子结构进行分析的方法称为分子光谱法,如红外分光光度计、紫外可见光光度计等。

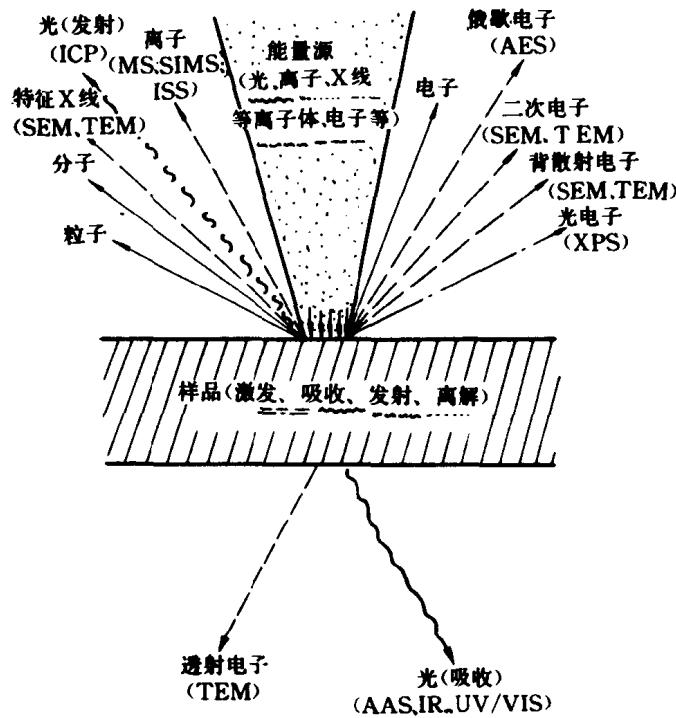


图 1 仪器原理图

质谱 利用带电粒子在电磁场中能够偏转的原理,按物质的原子或分子质量差异进行分离和检测其组分的一种仪器,如质谱和二次离子质谱等。

能谱 外界能量(X光、电子束或离子束等)作用于某一原子,原子受激后发射出表征该原子各种特征的X射线或电子,测量这些X光或电子能量或强度,则可表征该原子的种类或浓度,如X光电子能谱、俄歇电子能谱等。

而色谱仪的原理则是利用混合物内各组分在不同两相中的物理和化学性质(如溶解、解析、吸附、脱附、离子交换或其它亲合作用)的差异,当两相作相对运动时,使各组分在两相中反复多次分配而得到相互分离。两相中一

相为固定相,另一相为流动相,如气相色谱、液相色谱等。

仪器主要组成

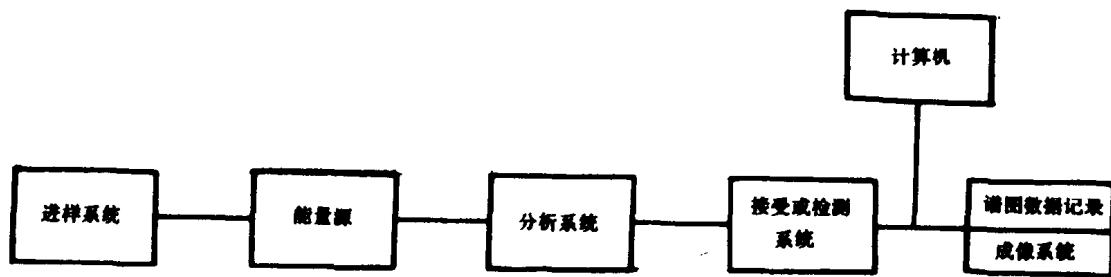


图 2 仪器组成方框图

本中心的谱仪基本上由:进样系统、能量源、分析系统、信号接受或检测系统、谱图和数据记录系统或成象计算机(有的谱仪不带计算机)、系统组成,如图 2 所示。

其能量源主要为光源、X线源、电子源、离子源和等离子体源等五种。多数能量源均带有过滤、纯化装置,使之单色化、单能化、或单一成分化。样品经能量源作用,一般都能产生激发、蒸发、离解或电离,发出的信号被接受或被检测,这一部分含有分光系统、倍增管或

放大器系统。谱图、数据记录或成象系统通常配有打印机、绘图仪、显示屏、摄象仪等。计算机一般为专用机。

本中心各类谱仪的性能对照,见表 2。

表 1 我中心的主要谱仪

谱类	谱仪														
	原子光谱		分子光谱		色谱			质谱		能谱					
	AAS	ICP-AES	FT-IR	UV-VIS	GC	HPLC	IC	TLC	MS	SIMS	SEM	TEM	XPS	AES	ISS
谱名	原子吸收光谱	发射光谱	红外吸收光谱	紫外光可见光分子吸收光谱											
英文缩写			Polaris 1000												
本中心内仪器型号		PS1000		GBC-906											

表 2 各类谱

谱类	仪器	能量源	样品		被检物质种类和形式
			种类	制备和处理	
原子光谱	AAS	光	液、固	将样品消化成液体,再经火焰法或石墨炉法原子化	样品原子吸收能量后产生的各种单色光
	ICP-AES	等离子体	液、固	将样品雾化为蒸汽,送入 ICP 焰炬激发	样品原子吸收能量后发射的各种单色光
分子光谱	IR	光	液、固气	气体池、液体池;固体样用溴化钾研磨后压片	样品原子吸收能量后产生的各种单色光
	UV/VIS	光	液、固	吸收	样品原子吸收能量后产生的各种单色光
色谱	GC	/	液、固气	用化学方法处理样品为溶液或气体,选择色谱条件(包括柱子)	分离组分
	LC	/	液、固	用化学方法处理样品为溶液选择色谱条件(包括柱子)	分离组分
	TLC	/	液、固	用化学方法处理样品为溶液,选择吸附剂及展开剂	分离组分
	IC	/	液、固	将样品处理为水溶液,选择色谱条件(包括柱子)	分离组分
质谱	MS	电子	液、固	根据样品性质选择进样和电离方式	离子
	SIMS	离子	固	切割、抛光、喷镀(Au、C)刻蚀	二次离子
能谱	SEM	电子	固	切割、包埋、抛光、腐蚀、喷镀(Au、C)	特征 X 射线
	TEM	电子	固	切割、包埋、抛光、腐蚀、喷镀(Au、C)	特征 X 射线
	XPS	X 射线	固	切割、抛光、刻蚀	光电子
	AES	电子	固	切割、包埋、抛光、腐蚀、喷镀(Au、C)	俄歇电子
	ISS	离子	固	切割、抛光、刻蚀	散射电子

仪性能一览表

接收或检测装置		算机、谱、图 数据处理和显示	分析能力定性 (▽)定量(○)	灵敏度 (检出限)
前置 装置	接收或检测装置			
单色器	光电倍增管， 放大管	APPle I 计算机	○	ppb
中阶梯 光栅	光电倍增管	IBM/PC 机	○+▽	ppb
单色器	热敏电阻、热电偶、 高莱检测器	PE—300 数据站	▽+○	10^{-4} g
单色器	光电池(管)、光电倍增 管、光电二极管矩阵	处理机	○+▽	ppb
色谱柱	热导、氢火焰离子化、电子 捕获、火焰光度等检测器	笔式记录仪 +处理机	○+▽	ppm—ppb
色谱柱	紫外吸收、红外吸收、荧 光、示差折光检测器	笔式记录仪 +处理机	○+▽	ppm—ppb
薄层板	扫描仪：紫外、可 见光、荧光探测器	微处理机	○+▽	ppm—ppb
色谱柱	电导、紫外可见、 脉冲电流检测器	记录仪，处 理机，微机	○+▽	ppm—ppb
质谱仪	微通道板闪烁晶体—光 电倍增管法拉第筒等探测器	DG30 数据系统	▽	10^{-9} C/ μ g
质谱仪	二次电子倍增器、通道电子 倍增器法拉第筒等探测器	PDP11/23 机	▽	ppm×10
能谱仪	前置放大器，多道分析器	诺瓦 3 绘图 打印，摄像	○	1%wt
能谱仪	前置放大器，多道分析器	诺瓦 3 绘图打 印，摄像	○	1%wt
能量分 析器	单道系统或多 道系统探测器	PDP11/23,绘 图打印，摄像	▽	%
能量分 析器	单道系统或多 道系统探测器	PDP11/23 绘图 打印，摄像	▽	%
能量分 析器	单道系统或多 道系统探测器	PDP11/23 绘 图，打印，摄像	▽	%

应 用

每种谱仪都代表一项独立的测试技术,该项技术是应某类问题而产生,又有效地服务于这类问题,因而都有着自己独特的用途,其应用在有关书籍中均有列举,本文不再赘述。然而每种测试技术又不是万能的,都有其局限性。近代工程问题,哪怕是完成某一具体项目,也绝不是靠一种方法所能完成的,往往同时需要多种方法配合使用,取其每种方法的长处,综合各种能力,共同完成之。为此,目前世界上仪器商不断推出各种类型的多功能组合仪器,已成为一种明显的趋势,在我中心就有色谱—质谱联用仪、多功能表面分析系统等。另一方面,在解决工程问题时具体采用哪几种方法相结合,每种方法担负何种分析任务,主要取决于:

1. 样品的种类、性质、尺寸及可破坏性。
2. 不同方法的灵敏度不同,同一种方法对不同元素的灵敏度也不同。

下面,列举我中心大型仪器在几个工程领域中的应用。

一、冶金方面

SEM, TEM, AES, SIMS 和 XPS 已经成功地应用于钢铁和合金材料的主要成分和杂质元素及其各种成分的图象分析;表面成分、本体成分和微区成分及其形貌分析;以及材料断面、晶界、相变、扩散、偏析和氧化等研究方面,同时也已用于生产监控。其它方法也在这一领域中得到广泛的应用,例如:

(一)冶炼 用 ICP—AES 发射光谱法对冶炼控制过程进行快速分析;用 GC 法在热处理中控制炉中气氛,测 CO, CO₂, CH₄, N₂ 和 H₂ 等的含量。

(二)成分分析 使用 AAS 法测定钢铁中 Mg, Ca, Ta, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Mo, Cd, Pb, Sb, Al, Si, As 等,并测定合金中杂质如焊料中的 Bi 等;用 UV/VIS 法进行微量杂质分析。

(三)材质分析 通过 GC 法测定钢铁成品中 O, N 含量,以表明或检验其质量;用 ICP—AES 发射光谱法对机加工零配件材质进行分析,可迅速鉴定材料型号,以免造成混料。

二、环保方面

(一)大气污染分析

1. 元素分析:用 AAS 法分析大气中污染元素 Hg, Cd, Pb, Be 等;用 GC 法分析大气中永久气体 H₂, O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄ 等,分析空气中的苯系物;用 AES, SIMS 法分析钢铁厂附近空气飘尘颗粒成分,用 SEM 法观察其形貌。

2. 有机毒物分析:为确保工厂安全生产、城市卫生和人在特定密闭环境中工作,用 GC 法分析大气中痕量毒物总烃(即各种烃类总含量,一般允许浓度为 30mg/m³)、硫化氢、甲硫醇、乙醛、丙烯醛等;用 MS 法分析焦化厂、化工厂、冶炼厂附近空气中飘尘上的有机物污染,如对我国某大城市分析结果:C₁₆—C₃₆的正环烷烃 21 种,多环芳烃 50 余种,其