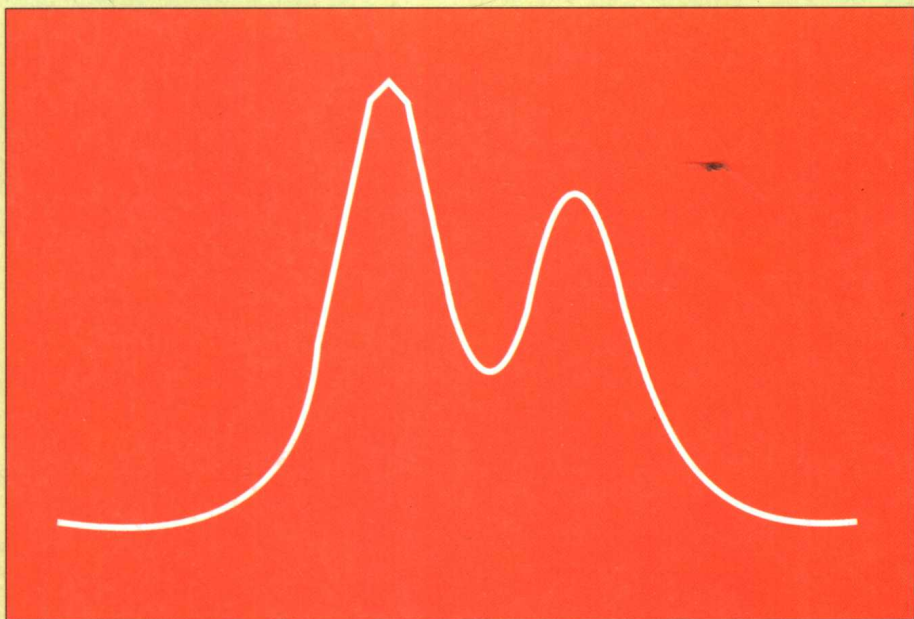


分析化学丛书  
第四卷 第四册

# 现代原子发射 光谱分析

江祖成 田笠卿 冯永来 编著  
陈新坤 胡 斌



科学出版社

## 内 容 简 介

原子发射光谱分析(AES)是原子光谱分析中最重要的组成部分,内容丰富,应用性强,在材料科学、环境科学和生命科学中有着广泛的应用.

本书重点论述原子发射光谱分析中的最新领域,包括等离子体(ICP, MIP, DCP)原子发射光谱分析、等离子体质谱分析(ICP-MS)、辉光放电(GD)原子光谱/质谱分析、进样技术、联用技术以及各种新技术、新方法的实际应用.此外,对等离子体光谱中的基础理论问题也进行了讨论.

本书可供化学、化工、环保、冶金、地质、农业、生物、医药、国防等部门的分析化学工作者及高等院校分析化学专业教师、研究生和大学高年级学生参考.

### 图书在版编目(CIP)数据

现代原子发射光谱分析/江祖成等编著.-北京:科学出版社, 1999.11

(分析化学丛书;第四卷第四册)

ISBN 7-03-007283-9

I. 现… II. 江… III. 原子-发射光谱分析 IV. O657.31

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第02757号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

科地正印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1999年11月第一版 开本:850×1168 1/32

1999年11月第一次印刷 印张:17.3/8

印数:1-2500 字数:441 000

定价:38.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

# 《分析化学丛书》

## 编 委 会

顾 问	裘家奎	梁树权			
主 编	高小霞				
副主编	曾云鹗	周同惠	高 鸿		
编 委	梁晓天	史慧明	余仲建	赵藻藩	
	陈永兆	邓家祺	陈耀祖	罗文宗	
	黄贤智	童沈阳	操时杰		

# 《分析化学丛书》总目

## 第 一 卷

- 第一册 化学分析原理\*
- 第二册 分析化学中的离子平衡\*
- 第三册 分析化学中的多元络合物\*
- 第四册 分析化学中的溶剂萃取\*
- 第五册 络合滴定\*
- 第六册 无机痕量分析
- 第七册 分析化学中的数理统计方法\*

## 第 二 卷

- 第一册 近代有机定性分析
- 第二册 近代有机定量分析\*

## 第 三 卷

- 第一册 色谱理论基础\*
- 第二册 气相色谱法\*
- 第三册 高效液相色谱法\*
- 第四册 无机色谱
- 第五册 纸色谱和薄层色谱\*

## 第 四 卷

- 第一册 分光光度分析\*

第二册 光度分析中的有机试剂<sup>†</sup>

第三册 原子吸收及原子荧光光谱<sup>†</sup>

第四册 现代原子发射光谱分析

## 第 五 卷

- 第一册 电分析化学导论\*
- 第二册 离子选择性电极
- 第三册 电解与库仑分析
- 第四册 极谱电流理论\*
- 第五册 极谱催化波\*
- 第六册 方波和脉冲极谱
- 第七册 溶出伏安法

## 第 六 卷

- 第一册 放射化学分析\*
- 第二册 热量分析
- 第三册 金属中的气体分析
- 第四册 分析化学中的电子技术<sup>†</sup>

\* 已出版; † 将出版.

## 前 言

随着科学技术的迅速发展，分析化学得到了日益广泛的应用。新方法、新技术层出不穷，日新月异。为了更好地适应我国生产、教学和科学研究工作的需要，充分发挥分析化学界从事编著的积极性，科学出版社于1979年4月在北京召开了《分析化学丛书》筹备会议，酝酿编辑、出版一套比较系统、完整的《分析化学丛书》，并成立了编委会。同年10月在武昌召开了编委扩大会议，确定了编写这套丛书的方针和任务。内容分化学分析、有机分析、色谱分析、光学分析、电化学分析等六卷共二十九册，由有关高等院校和科学研究单位从事分析化学工作的同志分头编写，由科学出版社陆续出版。

本丛书着重阐述分析方法的基本原理，评述这些方法的应用及国内外的最新研究成果和发展趋向，力求做到立论严谨，叙述深入浅出，使在教学、科研和生产岗位上从事分析化学工作的广大读者，都能从中获得比较系统的理论和实践知识，对工作有所帮助，从而推动我国分析化学的进一步发展。

由于作者水平所限，经验不足，本丛书中难免会有缺点和错误，诚恳欢迎读者批评指正。

《分析化学丛书》

编委会

## 序 言

原子光谱分析是分析化学和应用光谱学在发展过程中形成的重点分支学科，在整个分析化学中占有非常重要的位置；在国民经济各领域中原子光谱分析也是应用最为广泛的仪器分析方法之一。

众所周知，原子光谱分析系由原子发射光谱（AES）、原子吸收光谱（AAS）和原子荧光光谱（AFS）三个部分组成。本书涉及的内容是其中的第一部分——AES。

相对而言，原子发射光谱是一种有较长发展历史，或者说是一种比较“古老”的光分析技术。如果从1860年本生（Bunsen）和克希霍夫（Kirchhoff）用火焰光源发现和测定金属元素算起，迄今已有100余年的历史<sup>[1]</sup>。像许多分支学科一样，AES在其发展过程中并不是一帆风顺的；既有高峰，也有低谷，甚至有时处于停滞状态。但随着现代科学技术的进步，特别是等离子体、激光、电子计算机等技术的渗透与应用，极大地丰富了AES的内容，改变其面貌并促进其快速发展。

实践证明，激发光源的改进对于原子发射光谱技术的发展起着举足轻重的作用。在50年代，以电弧/火花放电为激发光源的电弧/火花AES技术在原子光谱分析中占据主导地位；可是，到了50~60年代，原子吸收光谱（AAS）技术的兴起及其日益广泛的应用，使AES面临十分严峻的挑战，AES向何处去这个严肃的问题自然摆在分析科学家的面前。到了60年代中期，Fassel<sup>[2]</sup>和Greenfield<sup>[3]</sup>分别报道了各自取得的重要研究成果，创立了电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP-AES）新技术；这在光谱化学分析上是一次重大的突破，也是原子发射光谱分析技术

的一次复兴。从此，AES 技术又进入一个崭新的发展时期。与此同时，其它等离子体光谱分析技术（直流等离子体、微波等离子体）也得到了长足的进步。

进入 80 年代，在分析化学中发生的另一重大突破就是等离子体质谱（ICP-MS）技术的问世。ICP-MS 被公认为最理想的元素检测技术；它与各种色谱分离技术的联用则成为物质形态分析的另一重要研究热点。

本书对上述方面的内容均有不同程度的反映。对 ICP-AES，因为已有一些好的专著<sup>[4]</sup>问世，本书删去了一般性原理叙述，仅对其中的一些基础性问题进行了讨论。当然，还涉及方法及其应用。

进样技术一直被人们形象地比喻为“Achilles”（希腊神的脚踵）。它在原子光谱分析中既是一个薄弱的环节；又是一个极为重要的环节。因为每一进样技术的改进都对方法分析性能的改善起着十分重要的作用。正因为如此，进样技术在本书中被放在相当重要的位置，它囊括了不同形式试样（固、液、气）的各种进样方法。

辉光放电（GD），作为一种激发光源人们并不陌生。可是，在 80 年代中期，GD 又重新找到了自己的用途，这就是将它作为固体试样直接分析的“原子库”和“离子源”，受到了原子光谱分析界的广泛关注。特别是射频辉光放电（rf-GD）及辉光放电质谱（GD-MS）技术的相继问世，大大丰富了原子光谱分析的内容，使人对 GD 刮目相看。为此，本书对辉光放电原子光谱/质谱的内容也有所反映。

在分析应用方面，本书仅选择了我国的丰富元素——稀土作为对象，进行了较详细的介绍。当然，在相应的章节中也包含分析应用的内容。

全书共分十六章，各章之间既联系，又保持其相对的独立性。不少章节与作者的研究方向相结合，作者的主观愿望是力求深入浅出，写出特色。

在光谱分析仪器及检测器进展方面，本书没有立章专门进行介绍，这是本书的不足之处。

本书由武汉大学、南京大学和南开大学有关人员共同完成。具体分工详见各章。

全书由江祖成、田笠卿统稿。在撰写过程中，得到了科学出版社操时杰同志的热心支持与鼓励，仔细审阅和修改加工书稿，在此表示衷心感谢。

原子发射光谱分析内容丰富、广泛，涉及原子物理、光学、电子计算机及现代分析化学各个领域，由于作者水平及知识面有限，遗漏及错误在所难免，恳请读者批评指正。

### 参 考 文 献

- [1] R. Bunsen, G. Kirchhoff, *Pogg. Ann.*, **110**, 161 (1860).
- [2] R. H. Wendt, V. A. Fassel, *Anal. Chem.*, **37**, 920 (1965).
- [3] S. Grennfield, I. L. Joneo, C. T. Berry, *Analyst*, **89**, 713 (1964).
- [4] A. Montaser, D. W. Golightly 主编，电感耦合等离子体在原子光谱分析法中的应用（中译本），人民卫生出版社，1992.

作 者



## 缩略语符号

AAS	原子吸收光谱
AES	原子发射光谱
AFS	原子荧光光谱
A <sub>q</sub>	自发发射 Einstein 系数 (即跃迁几率)
Ar <sup>m</sup>	亚稳态氩原子
AsB	肿甜菜碱
AsC	肿胆碱
BEC	背景等效浓度
C <sub>18</sub>	3-甲基-1-苯基-4-十八烷酰基-5-吡啶啉酮
CC	毛细管柱
CE	毛细管电泳
CGC	毛细管气相色谱
CMP	电容耦合微波等离子体
DBT	二丁基锡
dc-GD	直流辉光放电
DCP	直流等离子体
DIT	二碘原氨酸
DMA	二甲基肿酸
DMAE	2-二甲基肿酸基乙醇
DMT	二甲基锡
DPhT	二苯基锡
EIE	易电离元素
ETV	电热蒸发
FANES	炉原子化非热激发光谱
FAPES	炉原子化等离子体原子发射光谱
FI	流动注射

GC 气相色谱  
GD 辉光放电  
GD-AES 辉光放电原子发射光谱法  
GD-MS 辉光放电质谱  
GF 石墨炉  
GFAAS 石墨炉原子吸收光谱法  
  
HCD 空心阴极放电  
HDC 二噁茂四胺  
HDEHP (P204) 二-(2-乙基己基)磷酸  
HEHEHP (P507) 2-乙基己基磷酸-单-2-乙基己基酯  
HG 氢化物发生  
HHPN 高压雾化  
HPLC 高效液相色谱  
  
IAL 离子型烷基铅  
IC 离子色谱  
ICP 电感耦合等离子体  
IEC 干扰物等效浓度  
IEC 离子交换色谱  
IP 离子对色谱  
  
LC 液相色谱  
LTE 局部热平衡  
  
MBT 单丁基锡  
MCCD 五甲基环戊二烯二羰基铬二聚体  
MHDC 2, 2, 6, 6-四甲基-3, 5-庚二酸铬  
MIP 微波诱导等离子体  
MIT 单碘原氨酸  
MMA 单甲基膦酸  
MMT 单甲基锡  
MPT 微波等离子炬  
MS 质谱

$n_e$  电子密度  
3-NHPAA 3-硝基-4-羟基苯基肿酸  
4-NPAA 4-硝基苯基肿酸  
  
OCN 振荡毛细管雾化  
4-OH 4-羟基苯基肿酸  
  
*p*-ASA 对氨基苯基肿酸  
PC 填充柱  
PDC 2, 4-戊二酸铬  
PN 气动雾化  
  
QF 石英炉  
  
REE 稀土元素  
rf-GD 射频辉光放电  
RP 反相色谱  
RSD 相对标准偏差  
rT<sub>3</sub> 3, 3', 5'-三碘甲状腺原氨酸  
  
SBR 线背比  
SEC 空间排阻色谱  
SeCys 硒代胱氨酸  
SeEth 硒代乙基硫氨酸  
SFC 超临界流色谱  
SeMet 硒代甲基硫氨酸  
  
T<sub>3</sub> 3, 3', 5'-三碘甲状腺原氨酸  
T<sub>4</sub> 甲状腺素  
TAL 四烷基铅  
TBL 三丁基铅  
TBT 三丁基锡  
TEL 三乙基铅  
TMA 三甲基肿  
TMAO 三甲基氧化肿

TMA <sub>s</sub>	四甲基肿
TML	三甲基铅
TMSbO	三甲基氧化铋
TMS <sub>e</sub>	三甲基硒
TMT	三甲基锡
TPhA	三苯基肿
TPhAsO	三苯基氧化肿
TPhT	三苯基锡
TPrT	三丙基锡
TOFMS	时间飞行质谱
TPhL	三苯基铅
TTBL	四丁基铅
TTBT	四丁基锡
TTEL	四乙基铅
TTMT	四甲基锡
TTPhT	四苯基锡
$Z(T)$	配分函数

# 目 录

第一章 直流等离子体光谱分析 .....	( 1 )
§ 1.1 DCP 发展简况 .....	( 1 )
§ 1.2 DCP 光谱仪器 .....	( 2 )
§ 1.2.1 DCP 光源的构造和操作参数 .....	( 2 )
§ 1.2.2 DCP 光谱仪 .....	( 3 )
§ 1.3 DCP 的激发温度及分布 .....	( 4 )
§ 1.4 DCP 的电子密度及分布 .....	( 5 )
§ 1.5 DCP 中谱线强度的分布 .....	( 6 )
§ 1.6 DCP 体系是否处于局部热力学平衡 (LTE) .....	( 8 )
§ 1.7 干扰效应 .....	( 8 )
§ 1.8 分析性能 .....	( 10 )
§ 1.9 进样技术 .....	( 12 )
§ 1.9.1 溶液雾化 .....	( 12 )
§ 1.9.2 电热蒸发 .....	( 13 )
§ 1.9.3 悬浮体雾化 .....	( 14 )
§ 1.9.4 氢化物发生 .....	( 15 )
§ 1.9.5 其它进样技术 .....	( 15 )
§ 1.10 DCP-AES 与 ICP-AES 的比较 .....	( 15 )
§ 1.11 化学分离预富集技术在 DCP-AES 中的应用 .....	( 18 )
§ 1.12 分析应用 .....	( 20 )
参考文献 .....	( 22 )
第二章 微波等离子体光谱分析 .....	( 24 )
§ 2.1 概述 .....	( 24 )

§ 2.2	微波等离子体的形成与稳定	( 25 )
§ 2.3	形成微波等离子体的装置	( 27 )
§ 2.3.1	谐振腔	( 27 )
§ 2.3.2	Surfatron	( 29 )
§ 2.3.3	等离子体炬	( 29 )
§ 2.4	微波等离子体的基本性质	( 31 )
§ 2.5	微波等离子体原子发射光谱法的分析性能及 局限性	( 33 )
§ 2.6	试样引入技术	( 37 )
§ 2.6.1	电热蒸发进样	( 37 )
§ 2.6.2	气体发生进样	( 40 )
§ 2.6.3	溶液雾化进样	( 42 )
§ 2.6.4	其它进样技术	( 43 )
§ 2.7	MIP 作为气相色谱的检测器	( 44 )
§ 2.7.1	一般性评价	( 44 )
§ 2.7.2	GC 与 MIP 检测器之间的接口技术	( 46 )
§ 2.7.3	GC-MIP-AES 的应用	( 46 )
§ 2.8	MIP-AES 在痕量形态分析中的应用	( 49 )
§ 2.8.1	GC-MIP-AES	( 49 )
§ 2.8.2	LC-MIP-AES	( 52 )
§ 2.8.3	SFC-MIP-AES	( 52 )
	参考文献	( 53 )
<b>第三章</b>	<b>电感耦合等离子体质谱分析法 (ICP-MS)</b>	<b>( 56 )</b>
§ 3.1	引言	( 56 )
§ 3.2	ICP-MS 原理	( 57 )
§ 3.3	ICP-MS 装置	( 58 )
§ 3.3.1	炬管与等离子体	( 58 )
§ 3.3.2	进样系统	( 59 )
§ 3.3.3	离子提取系统	( 62 )
§ 3.3.4	真空系统	( 63 )

§ 3.3.5	离子分离与检出系统·····	( 65 )
§ 3.3.6	检出限·····	( 67 )
§ 3.4	四极质谱仪的工作原理·····	( 69 )
§ 3.5	高分辨电感耦合等离子体质谱 (HP-ICP-MS) ·····	( 72 )
§ 3.6	电感耦合等离子质谱分析的应用·····	( 78 )
§ 3.6.1	水样分析·····	( 78 )
§ 3.6.2	其它类样品分析·····	( 81 )
	参考文献·····	( 84 )
<b>第四章</b>	<b>辉光放电原子发射光谱及质谱分析</b> ·····	<b>( 87 )</b>
§ 4.1	概述·····	( 87 )
§ 4.2	辉光放电装置及基本原理·····	( 88 )
§ 4.3	辉光放电过程·····	( 88 )
§ 4.3.1	阴极溅射原子化·····	( 90 )
§ 4.3.2	待测物的激发和电离·····	( 91 )
§ 4.4	辉光放电装置的供能方式·····	( 93 )
§ 4.4.1	直流辉光放电 (dc-GD)·····	( 93 )
§ 4.4.2	射频辉光放电·····	( 95 )
§ 4.4.3	脉冲辉光放电·····	( 100 )
§ 4.5	磁场增强和微波增强辉光放电·····	( 101 )
§ 4.5.1	磁场增强 GD·····	( 102 )
§ 4.5.2	微波增强 GD·····	( 103 )
§ 4.6	辉光放电原子发射光谱 (GD-AES)·····	( 104 )
§ 4.6.1	分析性能·····	( 104 )
§ 4.6.2	分析应用·····	( 106 )
§ 4.7	炉原子化非热激发光谱·····	( 111 )
§ 4.8	辉光放电质谱 (GD-MS)·····	( 119 )
§ 4.8.1	概述·····	( 119 )
§ 4.8.2	分析仪器·····	( 119 )
§ 4.8.3	定量分析·····	( 123 )

§ 4.8.4	分析应用	( 124 )
§ 4.9	辉光放电深度轮廓分析	( 130 )
§ 4.9.1	辉光放电深度轮廓分析原理	( 131 )
§ 4.9.2	GD-AES深度轮廓分析	( 131 )
§ 4.9.3	GD-MS深度轮廓分析	( 138 )
§ 4.9.4	辉光放电深度轮廓分析的应用	( 139 )
§ 4.9.5	GD深度轮廓分析存在的问题	( 141 )
§ 4.10	辉光放电的优点及局限性	( 143 )
§ 4.10.1	辉光放电的优点	( 143 )
§ 4.10.2	分析辉光放电的局限性	( 144 )
§ 4.11	GD技术的发展趋势和前景	( 145 )
	参考文献	( 147 )
<b>第五章</b>	<b>电感耦合等离子体光谱法中的几个问题</b>	<b>( 157 )</b>
§ 5.1	分析信号与分析物质浓度的关系	( 157 )
§ 5.2	分析物质激发电离机理	( 162 )
§ 5.3	溶液气溶胶传输机制	( 166 )
§ 5.4	ICP-AES干扰机理和干扰函数	( 173 )
§ 5.5	ICP-AES检出限方程	( 182 )
§ 5.6	ICP-AES的精密度	( 188 )
	参考文献	( 190 )
<b>第六章</b>	<b>电感耦合等离子体原子发射光谱分析中的干扰</b>	
	效应校正	( 192 )
§ 6.1	经验系数和干扰因子校正法	( 192 )
§ 6.2	光谱干扰系数校正法 (K 系数法)	( 195 )
§ 6.3	次因子重叠设计分析法	( 197 )
§ 6.4	光谱干扰的模拟和预测	( 198 )
	参考文献	( 200 )
<b>第七章</b>	<b>氢化物原子光谱</b>	<b>( 201 )</b>
§ 7.1	氢化物的发生	( 201 )
§ 7.1.1	概述	( 201 )



§ 7.1.2	氢化物的释放 .....	( 202 )
§ 7.1.3	氢化物的传输 .....	( 206 )
§ 7.1.4	氢化物发生法 .....	( 207 )
§ 7.1.5	连续流动法和流动注射法氢化物发生系统的实验 装置 .....	( 211 )
§ 7.1.6	间歇批量式氢化物发生系统 .....	( 216 )
§ 7.1.7	氢化物发生法之间灵敏度的比较 .....	( 218 )
§ 7.2	氢化物原子化或离子化 .....	( 220 )
§ 7.2.1	原子吸收原子化器中氢化物的原子化 .....	( 221 )
§ 7.2.2	等离子体中氢化物的原子化及离子化 .....	( 226 )
§ 7.3	氢化物光谱法中的干扰 .....	( 227 )
§ 7.3.1	干扰类型 .....	( 227 )
§ 7.3.2	液相中的干扰 .....	( 228 )
§ 7.3.3	气相中的干扰 .....	( 229 )
§ 7.3.4	干扰机理 .....	( 230 )
§ 7.3.5	干扰除去 .....	( 231 )
§ 7.4	氢化物法在各个氢化物元素测定中的应用 .....	( 232 )
§ 7.4.1	铈 .....	( 232 )
§ 7.4.2	砷 .....	( 237 )
§ 7.4.3	铋 .....	( 242 )
§ 7.4.4	锆 .....	( 244 )
§ 7.4.5	铅 .....	( 246 )
§ 7.4.6	硒 .....	( 248 )
§ 7.4.7	碲 .....	( 252 )
§ 7.4.8	锡 .....	( 254 )
	参考文献 .....	( 257 )
<b>第八章 气体发生进样技术 .....</b>		<b>( 268 )</b>
§ 8.1	概述 .....	( 268 )
§ 8.2	氢化物发生 (HG) 进样 .....	( 269 )