



材料仪器分析

陈智栋 刘亚 主编

中國石化出版社

HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM

普通高等教育“十三五”规划教材

材料仪器分析

陈智栋 刘亚 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书介绍了材料研究中常用的分析测试方法,主要包括光谱分析、电化学分析、色谱分离分析、显微组织和结构分析,以及热分析等。主要论述了各种仪器分析的基本原理、仪器设备构造、定性定量分析方法,并举例介绍各种分析测试方法的应用。内容简明扼要,并在实例分析中引入了一些当前本学科最新的研究成果。

本书可做为材料科学与工程学专业本科生的学习用书,也可作为相关学科与专业工程技术人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

材料仪器分析 / 陈智栋, 刘亚主编.
—北京: 中国石化出版社, 2016. 2
普通高等教育“十三五”规划教材
ISBN 978-7-5114-3789-1

I. ①材… II. ①陈…②刘… III. ①仪器分析-高等学校-教材 IV. ①O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 021743 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编: 100011 电话: (010) 84271850

读者服务部电话: (010) 84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com

北京柏力行彩印有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 8.25 印张 210 千字

2016 年 5 月第 1 版 2016 年 5 月第 1 次印刷

定价: 18.00 元

前 言

材料科学、信息科学、生命科学被认为是 21 世纪的三大支柱性高技术产业，其中材料科学又是信息科学和生命科学的先导。材料科学是采用先进的科学理论和实验方法对材料进行深入研究、取得重要科学成果的一门科学。材料结构和组成的研究很大程度上依赖于仪器分析方法。随着科学技术进步，用于材料结构和组成分析的实验方法及检测手段不断丰富，新型仪器设备不断出现。

本书介绍了材料研究中常用的分析测试方法，主要包括光谱分析、电化学分析、色谱分离分析、显微组织和结构分析，以及热分析等。主要论述各种仪器分析的基本原理、仪器设备构造、定性定量分析方法，并举例介绍各种分析测试方法的应用。内容简明扼要，通俗易懂，并在实例分析中引入了一些学科前沿的研究成果。

本书由常州大学陈智栋、刘亚主编，其他老师参与编写。王莹编写绪论，陈智栋编写第 1 章、第 2 章、第 6~9 章，薛小强编写第 3~5 章、第 10 章、第 11 章，蒋姗编写第 12 章、第 19~22 章，刘亚编写第 13 章、第 14 章、第 18 章，王强编写第 15 章、第 16 章，全书最后由陈智栋、刘亚统稿。

在编写过程中，作者参考和应用了一些材料科学工作者的研究成果、资料和图片，在此表示深深的敬意和感谢。

由于作者的水平有限，书中难免有疏漏和错误，敬请广大读者批评指正。

编 者

目 录

绪 论	(1)
第 1 篇 光谱分析	(3)
第 1 章 原子发射光谱分析法	(5)
第 2 章 原子吸收光谱分析法	(11)
第 3 章 紫外-可见光谱分析法	(19)
第 4 章 红外光谱分析法	(22)
第 5 章 荧光分光光度计分析法	(26)
第 2 篇 电化学分析法	(30)
第 6 章 电导分析法	(31)
第 7 章 电位分析法	(33)
第 8 章 电解与库仑分析法	(38)
第 9 章 伏安分析法	(44)
第 3 篇 色谱分离分析	(49)
第 10 章 气相色谱分析法	(50)
第 11 章 高效液相色谱分析法	(55)
第 12 章 凝胶色谱分析法	(59)
第 4 篇 显微组织和结构分析	(64)
第 13 章 光学显微分析法	(65)
第 14 章 扫描电子显微镜分析法	(70)
第 15 章 透射电子显微镜分析法	(77)
第 16 章 原子力显微镜分析法	(83)
第 17 章 电子探针分析法	(87)
第 18 章 X 射线衍射仪分析法	(93)
第 5 篇 热分析	(100)
第 19 章 差示扫描量热法和差热分析法	(101)
第 20 章 热重分析法	(106)
第 6 篇 核磁共振谱和质谱分析	(111)
第 21 章 核磁共振谱分析法	(112)
第 22 章 质谱分析法	(118)
参考文献	(124)

绪 论

材料科学、信息科学、生命科学被认为是 21 世纪的三大支柱性高技术产业，其中材料科学又是信息科学和生命科学的先导。材料科学是一门与应用密不可分的科学，侧重于探索材料制备过程前后和使用过程中的物质变化规律，以及在此基础上材料的组成、结构、性质、生产流程和使用效能以及它们之间相互关系的科学。材料的组成和结构直接决定了材料的性能和效能。材料的制备和使用过程，特别是前者直接决定了材料的组成和结构，从而决定了材料的性能。材料科学的研究围绕着材料组成和结构与性能之间的关系来进行，材料制备的实际效果也必须通过材料的组成、结构和性能的检测来加以分析。因此材料组成、结构和性能的研究水平对新材料研究、发展和应用具有重要作用。

材料结构及组成的研究很大程度上依赖于仪器分析方法。随着科学技术进步，用于材料结构及组成分析的实验方法和检测手段不断丰富，新型仪器设备不断出现，种类极其繁多，这为材料的测试研究提供了强有力的物质支持。用于材料结构和组成研究的实验方法主要有谱学法、显微法和衍射法等。不同的实验方法和仪器可以获得不同方面结构和成分的信息。材料结构和组成分析又可以细分为化学成分分析、显微结构分析和晶体结构分析。

① 化学成分是影响材料性能的基本因素。分析材料化学成分方法主要有谱学法和电化学分析法。谱学法可以提供材料中原子的种类、原子在分子中的状态、分子的机构以及各种元素的分子含量等信息。这类谱学法包括原子吸收光谱、原子荧光光谱、紫外吸收光谱、红外吸收光谱、拉曼光谱、核磁共振、质谱等。电化学分析法是利用物质在溶液中的电化学性质不同，对组分进行定性和定量的仪器分析方法，包括电位与电导分析法、电解与库仑分析法、伏安分析法等。大多数情况下，不仅要检测材料中元素的种类和含量，而且要确定元素的存在状态和分布特征，这就需要更先进的分析方法，像用于表面分析的能谱和探针；前者有 X 射线光电子能谱和俄歇电子能谱等，后者包括电子探针、原子探针、离子探针和激光探针等。此外，材料成分往往比较复杂，难以用简单方法进行分析，或者需要对材料中特定组分进行分析，这就需要用到色谱分析对材料进行分离分析，色谱法包括气相色谱分析法、高效液相色谱分析法、高效毛细管电泳分析法和凝胶色谱分析法等。

② 显微结构主要是利用显微法来研究，主要分析固体材料的相组成、结构特征和各项结构参数。显微法主要包括光学显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、扫描隧道显微、原子力显微镜和场离子显微镜等。根据仪器设备分辨率不同，可以提供材料不同层次的结构信息。光学显微术是在微米尺度观察材料结构的比较普及的方法，扫描电子显微术可达到亚微观结构的尺度，投射电子显微术把观察尺度推进到纳米甚至原子尺度(高分辨电子显微术可用来研究原子的排列情况)，场离子显微术的分辨率也达到原子尺度。20 世纪 80 年代中期发展起来的扫描隧道显微镜和原子力显微镜，在材料表面的高度方向和平面方向的分辨率分别达到 0.05nm 和 0.2nm，为材料表面的表征技术开拓了新的领域。

③ 晶体结构通常采用衍射法进行分析，主要包括 X 射线衍射、电子衍射、中子衍射和 γ 射线衍射等。X 射线衍射分析物相比较简便、快捷，适于多相体系的综合分析，也能对尺寸在微米量级的单晶体材料进行结构分析。由于电子与物质的相互作用比 X 射线强 4 个数

量级，而且电子束又可以在电磁场作用下汇聚得很细小，所以电子衍射可以测定微细晶体或材料的亚微米尺度结构。与 X 射线、电子衍射作用机理不同，中子与物质中原子核作用发生散射，所以轻、重原子对中子的散射能力差别比较小，有利于测定材料中轻原子的分布和磁结构信息。

此外，还可以通过热分析技术来研究材料的物理变化和化学变化过程与温度的关系，从中获得材料微结构变化的信息。热分析在材料的设计和应用中具有特别重要的作用。

每种分析方法或检测技术都有一定的适用范围和局限性，它们都是有针对性的。因此，在材料的检测分析中必须坚持具体问题具体分析，从而选择合适的研究方法，必要时还需要采用多种方法进行综合分析来确定影响材料性能的各种因素。在此基础上才有可能采取有效措施来改善材料的性能。目前，用于材料研究的仪器设备正向综合化发展，这使人们能在同一台仪器上进行形貌、成分和晶体结构等多种微观组织结构信息的同位分析。

目前应用于各个研究领域研究方法数以百计，本书中我们注重最基本、最常用的材料分析方法及其衍生物的介绍；这些方法可以适用于大多数类型材料（从用于工具的硬质涂层到新型的生物材料与纳米器件）的一般应用性。

第 1 篇

光谱分析

1

光谱是复色光经色散系统分光后，按波长(或频率)的大小依次排列的图像。基于测量物质的光谱而建立起来的分析方法称为光谱分析法，它是光学分析法的一类。物质与辐射能作用时，测量由物质内部发生量子化的能级之间的跃迁而产生的发射、吸收或散射辐射的波长和强度，可以进行定性、定量和结构分析。光谱法可分为原子光谱和分子光谱。原子光谱是由原子外层或内层电子能级的变化产生的，它的表现形式为线光谱，如原子发射光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法和 X 射线荧光光谱法等。分子光谱是由分子的电子能级、振动和转动能级的变化产生的，表现形式为带光谱，如紫外可见分光光度法、红外光谱法、分子发光分析法等。

发射光谱分析法是物质通过电致激发、热致激发或光致激发等过程获得能量，变为激发态原子或分子，当从激发态过渡到低能态或基态时产生发射光谱。其主要方法列于表 1。

吸收光谱分析法是当物质所吸收的电磁辐射能满足该物质的原子核、原子或分子的两个能级间跃迁所需的能量时，将产生吸收光谱。其主要方法列于表 2。

表 1 发射光谱法

方法名称	激发方式	作用物质	检测信号
X 射线荧光光谱法	X 射线(0.01~2.5nm)	原子内层电子的逐出，外层能级电子跃入空位(电子跃迁)	特征 X 射线(X 射线荧光)
原子发射光谱法	火焰、电弧、火花、等离子炬等	气态原子外层电子	紫外、可见光
原子荧光光谱法	高强度紫外、可见光	气态原子外层电子跃迁	原子荧光
分子荧光光谱法	紫外、可见光	分子	荧光(紫外、可见光)
磷光光谱法	紫外、可见光	分子	磷光(紫外、可见光)
化学发光法	化学能	分子	可见光

散射光谱分析法是频率为 ν_0 的单色光照射到透明物质上，物质分子会发生散射现象。如果这种散射是光子与物质分子发生能量交换的，即不仅光子的运动方向发生变化，它的能量也发生变化，则称为 Raman 散射。这种散射光的频率 ν_d 与入射光的频率不同，称为 Raman 位移。Raman 位移的大小与分子的振动和转动的能级有关，利用 Raman 位移研究物质结构的方法称为 Raman 光谱法。

在本章中主要介绍发射光谱中的原子发射光谱中比较通用的等离子发射光谱；吸收光谱中的原子吸收和紫外-可见分光光度法，因为上述方法在进行离子分析时，是经常采用的方法。

表 2 吸收光谱

方法名称	辐射能	作用物质	检测信号
Mössbauer 光谱法	γ 射线	原子核	吸收后的 γ 射线
X 射线吸收光谱法	X 射线、放射性同位素	$Z>10$ 的重元素原子的内层电子	吸收后的 X 射线
原子吸收光谱法	紫外、可见光	气态原子外层的电子	吸收后的紫外、可见光
紫外-可见分光光度法	紫外、可见光	分子外层的电子	吸收后的紫外、可见光
红外吸收光谱法	炽热硅碳棒等 $2.5 \sim 15\mu\text{m}$ 红外光	分子振动	吸收后的红外光
核磁共振波谱法	$0.1 \sim 900\text{MHz}$ 射频	原子核磁量子、有机化合物分子的质子、 ^{12}C 等	吸收
电子自旋共振波谱法	$10000 \sim 80000\text{MHz}$ 微波激光	未成对电子	吸收
激光吸收光谱法	激光	分子(溶液)	吸收
激光光声光谱法	激光	分子(气、固、液体)	声压
激光热透镜光谱法	激光	分子(溶液)	吸收

第 1 章 原子发射光谱分析法

1.1 原子发射光谱法原理

原子的外层电子由高能级向低能级跃迁，多余能量以电磁辐射的形式发射出去，这样就得到了发射光谱。原子发射光谱是线状光谱。通常情况下，原子处于基态，在激发光源作用下，原子获得足够的能量，外层电子由基态跃迁到较高的能量状态即激发态。处于激发态的原子是不稳定的，其寿命小于 10^{-8}s ，外层电子就从高能级向较低能级或基态跃迁。多余能量的发射就得到了一条光谱线。

在近代各种材料的定性、定量分析中，原子发射光谱法发挥了重要作用。特别是新型光源的研制与电子技术的不断更新和应用，使原子发射光谱分析获得了新的发展，成为仪器分析中最重要的方法之一。

1.2 原子发射光谱法仪器

原子发射光谱法仪器分为两部分，光源与光谱仪。

(1) 光源

光源的作用是提供足够的能量使试样蒸发、原子化、激发，产生光谱。光源的特性在很大程度上影响着光谱分析的准确度、精密度和检出限。原子发射光谱分析光源种类很多，目前常用的有直流电弧、电火花及电感耦合等离子体等。

① 直流电弧 直流电弧供电电压为 $220\sim 380\text{V}$ ，电流通常为 $5\sim 30\text{A}$ 。直流电弧引燃可用两种方法：一种是接通电源后，使上下电极接触短路引燃；另一种是高频引燃，引燃后阴极产生热电子发射，在电场作用下，电子高速通过分析间隙射向阳极。在分析间隙里，电子又会和分子、原子、离子等碰撞，使气体电离。电离产生的阳离子高速射向阴极，又会引起阴极二次电子发射，同时也可使气体电离。这样反复进行，电流持续，电弧不灭。

由于电子轰击，阳极表面白热，产生亮点形成“阳极斑点”。阳极斑点温度高，可达 4000K （石墨电极），因此通常将试样置于阳极，在此高温下使试样蒸发、原子化。在弧柱内，原子与分子、原子、离子、电子等碰撞，被激发而发射光谱。阴极温度在 3000K 以下，形成“阴极斑点”。直流电弧由弧柱、弧焰、阳极点、阴极点组成，见图 1-1。电弧温度为 $4000\sim 7000\text{K}$ ，电弧温度取决于弧柱中元素的电离能和浓度。直流电弧的优点是设备简单。由于持续放电，电极头温度高，蒸发能力强，试样进入放电间隙的量多，绝对灵敏度高，适用于定性、半定量分析。缺点是电弧不稳定、飘移、重现性差、弧层较厚、自吸现象较严重。

② 火花光源 在通常气压下，两电极间加上高电压，达到击穿电压时，在两极间尖端迅速放电，产生电火花。放电沿着狭窄的发光通道进行，并伴随有爆裂声。日常生活中，雷电即是大规模的火花放电。火花光源的特点是：由于在放电一瞬间释放出很大的能量，放电

间隙电流密度很高，因此温度很高(可达 10000K 以上)，具有很强的激发能力，一些难激发的元素可被激发，而且大多为离子线。放电稳定性好，因此重现性好，可做定量分析。电极温度较低，由于放电时间歇时间略长，放电通道窄小的缘故，易于做熔点较低的金属与合金分析，而且自身可做电极，如炼钢厂的钢铁分析。灵敏度较差，但可做较高含量的分析，噪声较大，做定量分析时，需要预燃烧时间。

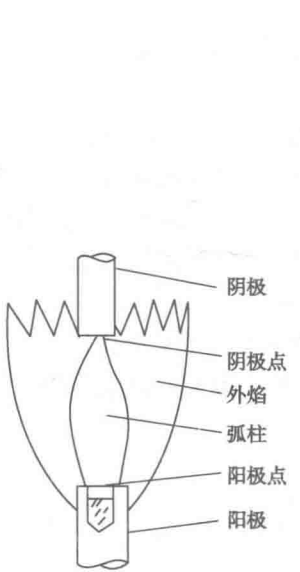


图 1-1 直流电弧结构图

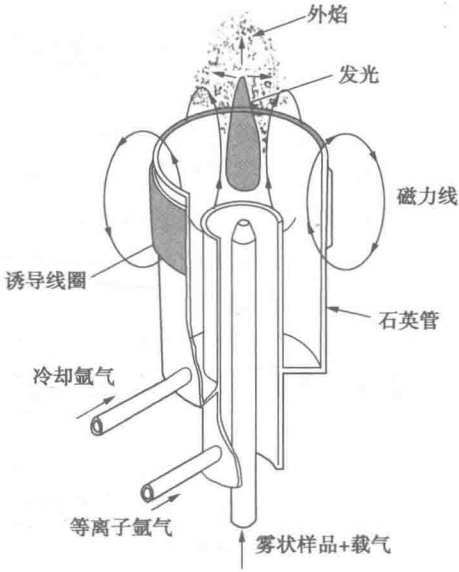


图 1-2 电感耦合等离子体光源

直流电弧与火花光源的使用已有几十年的历史，称为经典光源。在经典光源中，火焰与交流电弧曾经也起过重要作用，但由于新光源的广泛应用，已很少使用，在此不做介绍。

③ 高频电感耦合等离子体光源 高频电感耦合等离子体(ICP)光源是 20 世纪 60 年代研制的新型光源，由于它的性能优异，70 年代迅速发展并获广泛的应用。

ICP 光源是高频感应电流产生的类似火焰的激发光源。仪器主要由高频发生器、等离子火炬管、雾化器等三部分组成，见图 1-2。高频发生器的作用是产生高频磁场供给等离子体能量。频率多为 27~50MHz，最大输出功率通常是 2~4kW。

等离子炬管分为三层，最外层通氩气作为冷却气，沿切线方向引入，可保护石英管不被烧毁；中层管通入辅助气体氩气，用以点燃等离子体；中心层以氩气为载气，把经过雾化器的试样溶液以气溶胶形式引入等离子体中。

当高频发生器接通电源后，高频电流通过线圈，即在炬管内产生交变磁场，炬管内若是导体就产生感应电流。这种电流呈闭合的涡旋状即涡电流，它的电阻很小，电流很大(可达几百安培)，释放出大量的热能(达 10000K)。电源接通时，石英炬管内为氩气，它不导电，用高压火花点燃使炬管内气体电离。由于电磁感应和高频磁场，电场在石英管中随之产生。电子和离子被电场加速，同时和气体分子、原子等碰撞，使更多的气体电离，电子和离子各在炬管内沿闭合回路流动，形成涡流，在管口形成火炬状的稳定等离子焰炬。

ICP 光源的特点是检出限低，气体温度高，可达 7000~8000K，加上样品气溶胶在等离子体中心通道停留时间长，因此各种元素的检出限一般在 $10^{-1} \sim 10^{-5} \mu\text{g/mL}$ 范围；可测 70 多种元素，基体效应小；ICP 稳定性好，精密度高，在实用的分析浓度范围内，相对标准差约为

1%；准确度高，相对误差约为 1%，干扰少；选择合适的观测高度，光谱背景小，自吸效应小；分析校准曲线动态范围宽，可达 4~6 个数量级，也可对高含量元素进行分析。由于发射光谱有对一个试样可同时做多元素分析的优点，ICP 采用光电测定在几分钟内就可测出一个样品从高含量到痕量各种组成元素的含量，快速而又准确，因此，它是一个很有竞争力的分析方法。ICP 的局限性是对非金属测定灵敏度低、仪器价格较贵、维修费用也较高。

(2) 光谱仪

光谱仪的作用是将光源发射的电磁辐射经色散后，得到按波长顺序排列的光谱，并对不同波长的辐射进行检测与记录。光谱仪的种类很多，其基本结构有三部分，即照明系统、色散系统与记录测量系统。按照使用色散元件可分为棱镜摄谱仪与光栅摄谱仪。

照明系统的作用是使光源发出的光均匀地照明狭缝的全部面积，即狭缝全部面积上的各点强度一致。

光谱仪性能的好坏主要取决于它的色散系统。光谱仪光学性能的主要指标有色散率、分辨率与集光本领，因为发射光谱是靠每条谱线进行定性、定量分析的，因此，这三个指标至关重要。

对于记录测量系统而言，过去摄谱仪的记录方法为照相法，需用感光板来接收与记录光源所发出的光。感光板由感光层与支持体(玻璃板)组成。感光层由乳剂均匀地涂布在玻璃板上而成，它起感光作用。乳剂为卤化银的微小晶体均匀地分散在精制的明胶中，其中 AgBr 使用较广。感光板置于摄谱仪焦面上，经光源作用而曝光，再经显影、定影后在玻璃板上留下银原子形成的黑色光谱线影像。谱线的黑度就反映了光的强度。

目前由于 ICP 光源的广泛使用，光电直读光谱仪被大规模地应用。光电直读光谱仪有两种基本类型：一种是多道固定狭缝式；另一种是单道扫描式。

在摄谱仪色散系统中，只有入射狭缝而无出射狭缝。在光电直读光谱仪中，一个出射狭缝和一个光电倍增管构成一个通道(光的通道)，可接收一条谱线。多道仪器是安装多个(可达 70 个)固定的出射狭缝和光电倍增管，可同时接受多种元素的谱线。单道扫描式只有一个通道，这个通道可以移动，相当于出射狭缝在光谱仪的焦面上扫描移动，多由转动光栅和光电倍增管来实现，在不同的时间检测不同波长的谱线。

1.3 原子发射光谱法的分析

原子发射光谱法，依据样品的不同，所采取的方法也不同，它依试样的性质与光源的种类而定。对于固体试样多用于经典光源与辉光放电，一般多采用电极法。金属与合金本身能导电，可直接做成电极，称为自电极。如金属箔、丝，可将其直接置于石墨或碳电极中。

对于粉末试样，通常放入制成各种形状的小孔或杯形电极中，作为下电极。电弧或火花光源常用于溶液干法进样。将试液滴在平头或凹月面电极上，烘干后激发。为了防止溶液渗入电极，预先滴聚苯乙烯苯溶液，在电极表面形成一层有机物薄膜。试液也可用石墨粉吸收，烘干后装入电极孔内。常用的电极材料为石墨，石墨具有导电性能好、沸点高(可达 4000K)、有利于试样蒸发、谱线简单、容易制纯及易于加工成型等优点。

对于 ICP 光源，它仅应用于溶液试样，直接用雾化器将试样溶液引入等离子体内。

1.3.1 光谱定性分析

由于各种元素的原子结构不同，在光源的激发作用下，试样中每种元素都发射自己的特征光

谱。光谱定性分析一般多采用直流电弧摄谱法。试样中所含元素只要达到一定含量，都可以有谱线摄谱在感光板上。摄谱法操作简便、价格便宜、检测速度快，在几小时内可将含有的数十种元素定性检出。感光板的谱图可长期保存，它是目前进行元素定性检出的最好方法。

每种元素发射的特征谱线有多有少，多的可达几千条。当进行定性分析时，不需要将所有的谱线全部检出，只需检出几条合适的谱线就可以了。进行分析时所使用的谱线称为分析线。如果只见到某元素的一条谱线，不能断定该元素确实存在于试样中，因为有可能是其他元素谱线的干扰。检出某元素是否存在，必须有两条以上不受干扰的灵敏线与最后线。灵敏线是元素激发能低、强度较大的谱线，多是共振线。最后线是指当样品中某元素的含量逐渐减少时，最后仍能观察到的几条谱线。它也是该元素的最灵敏线。

(1) 铁光谱比较法

这是目前最通用的方法，它采用铁的光谱作为波长的标尺来判断其他元素的谱线。铁光谱作标尺有如下特点：谱线多，在 210~600nm 范围内有几千条谱线；谱线间相距都很近，在上述波长范围内均匀分布；对每一条铁谱线波长，人们都已进行了精确的测量。每一种型号的光谱仪都有自己的标准光谱图。谱图最下边为铁光谱，紧挨着铁谱的上方准确地绘出 68 种元素的逐条谱线并放大 20 倍。进行分析工作时，将试样与纯铁在完全相同条件下并列并且紧挨着摄谱，摄得的谱片置于映谱仪(放大仪)上；谱片也放大 20 倍，再与标准光谱图进行比较。比较时，首先需将谱片上的铁谱与标准光谱图上的铁谱对准，然后检查试样中的元素谱线。若试样中的元素谱线与标准图谱中标明的某一元素谱线出现的波长位置相同，即为该元素的谱线。判断某一元素是否存在，必须由其灵敏线来决定。铁光谱比较法可同时进行多元素定性鉴定。

(2) 标准试样光谱比较法

将要检出元素的纯物质或纯化合物与试样并列摄谱于同一感光板上，在映谱仪上检查试样光谱与纯物质光谱。若两者谱线出现在同一波长位置上，即可说明某一元素的某条谱线存在。此法多用于不经常遇到的元素或谱图上没有的元素分析。

全谱直读 ICP 光谱仪也可快速进行定性分析。单道扫描式 ICP 光电直读光谱仪，在定量分析前确定最佳分析条件时，可进行定性分析。

1.3.2 光谱半定量分析

光谱半定量分析可以给出试样中某元素的大致含量。若分析任务对准确度要求不高，多采用光谱半定量分析。如对钢材与合金的分类、矿产品位的大致估计等，特别是分析大批样品时，采用光谱半定量分析，尤为简单、快速。

光谱半定量分析常采用摄谱法中比较黑度法，这个方法需配制一个基体与试样组成近似的被测元素的标准系列。在相同条件下，在同一块感光板上标准系列与试样并列摄谱；然后在映谱仪上用目视法直接比较试样与标准系列中被测元素分析线的黑度。黑度若相同，则可认为试样中被测元素的含量与标准样品中某一个被测元素含量近似相等的判断。

1.3.3 光谱定量分析

这里仅介绍 ICP 直读光谱法。光谱定量分析的关系式为

$$I = ac \text{ 和 } I = ac^b$$

当元素浓度很低时无自吸， $b=1$ ，ICP 光源本身自吸效应就很小，此时样品的浓度与光谱强度成正比，分析时可采用标准曲线法或内标法进行准确定量。

1.4 原子发射光谱法的应用

原子发射光谱是利用原子或离子在一定条件下受激而发射的特征光谱来研究物质化学组成的分析方法。通常应用于岩石、矿物、土壤、冶金等，在定性分析方面应用很广，但由于试样基体、激发光源、电流等条件的影响，在定量分析中的应用长期以来受到很大限制。到20世纪50年代，原子发射光谱的发展进入困境，发展十分缓慢。直到1960年，工程物理学家Reed设计了环形放电感耦等离子炬，指出可用于原子发射光谱中的激发光源。光谱学家塞尔和格伦菲尔德将之用于发射光谱分析，建立了首台电感耦合等离子体发射光谱仪。自20世纪70年代起，原子发射光谱获得了新生，得到广泛的应用。

1.4.1 ICP分析前处理技术

样品预处理直接影响到分析测定的结果，试样前处理方法主要取决于待测元素种类、试样性质和测定技术。ICP分析前处理要求试样消解完全，溶液清澈透明，并且含盐量较少。传统的消解方法有湿式消解法（如硝酸-硫酸、硝酸-高氯酸、硝酸-过氧化氢）和马弗炉干式灰化法。干式灰化法操作简单，但在高温下挥发性元素易损失；湿法消解耗时，对环境污染严重。微波消解技术是近年来发展起来的样品前处理新技术，由于它克服了以上两种消解方法的缺点，以其快速、高效、空白值低、消解彻底、准确度高、试剂用量少、环境污染少、劳动强度低等优点，已被广泛各行业样品元素分析前处理中。

1.4.2 ICP在环境样品中的应用

ICP在环境水样品的分析过程中，溶液经雾化成气溶胶后被带入ICP中测定，天然水中常含有微细的悬浮物，水样由于悬浮物的沉降而不稳定，如果溶液中固体物含量太高，会引起雾化器和炬管内管管口堵塞问题，所以一般要过滤水样。环境沉积物样品主要由有机物和硅质成分（黏土和淤泥）所组成，多种混合酸可用作样品的溶解，最常用的有王水、硝酸、硝酸-高氯酸、硝酸-硫酸，进而通过消化溶解释放出金属的表观含量来测定其含量。由于工业排放物进入废水系统，所以污水污泥中常含有较高的重金属元素，它是环保监测控制的重要指标，样品经过酸化消解定容后使用ICP法进行分析，其速度快、准确度高、操作简便。林武滔等用ICP测定了农药和活性碳行业废水中的总磷，该法介质干扰小、灵敏度高、检出限能满足需求、操作简便、精密度高、结果准确，适用于工业废水中总磷的测定。吴娟研究了ICP测定废水样中Cu、Pb、Cd、Mn、Fe、As、Be等元素，获得了满意的分析结果。该方法的相对标准偏差为0.4%~7.6%，回收率为92.8%~107.6%。且具有简便、快速、准确度高、消耗试剂少等特点。在土壤和水系沉积物样品的检测中，焦志兰等采用酸法消解样品，研究了用ICP法测定环境土壤和地下水中Sr、Nd、Ce的工作条件，测定元素Sr、Nd和Ce的分析线分别为407.771nm、401.225nm和413.765nm。该方法对Sr、Nd、Ce的检出限分别为0.001 $\mu\text{g/mL}$ 、0.04 $\mu\text{g/mL}$ 和0.04 $\mu\text{g/mL}$ 。

1.4.3 ICP在冶金、地质分析中的应用

ICP在冶金分析中应用的首例报道，应属1975年BUTLER等用ICP法测定钢铁及其合金钢中12个元素。20世纪90年代以来，由于ICP仪器功能不断提高、仪器性价比的不断优化、具有全谱特性的中阶梯光栅固体检测仪器的出现，ICP法已成为钢铁及其合金分析的常规手段。特别是微波溶样设备的普及，在冶金原材料、铁合金样品等分析中，既可保存更多的待测成分又可简化溶样处理，同时最大限度降低引入酸类盐类的量。微波溶样更充分

发挥 ICP 的分析效率,氢化物发生 ICP 法可以大大地降低检测限。吴旭晖采用 ICP 法同时测定高速工具钢中钨、铬、钒、钼元素的含量,讨论了基体、分析谱线对测定结果的影响,并确定了最佳的测定条件,最后利用精密度和统计学中的 t 检验分析测定数据的准确与可靠性,结果表明,此法方便快捷,测量数据准确可靠。潘亮等采用 8-羟基喹啉作为萃取剂,选择性地将铝基体中的钒元素萃取至氯仿中,避免了铝对钒的光谱干扰。同时,8-羟基喹啉也作为化学改进剂,使钒的蒸发温度大幅降低,改善了分析性能。在 pH 为 3.5 时 8-羟基喹啉含量为 1.5%,蒸发温度为 1400℃ 时,检出限为 16.4 $\mu\text{g/L}$,当钒元素的质量浓度为 1.0 mg/L 时,相对标准偏差(RSD)为 4.7%。在冶金分析中,主要有下列干扰类型需要加以校正:溶液进样所带来的物理化学干扰、钢铁基体所造成的基体干扰、共存元素相互之间的谱线重叠干扰。为了解决 ICP 中的光谱干扰问题,已提出各种方法来校正 ICP 中光谱干扰。解决 ICP 中的光谱干扰,提高 ICP 分析的准确性,使 ICP 分析技术得到深入应用与发展,是目前许多分析工作者正在深入研究的课题。张世涛等采用碱熔酸化 ICP-AES 同时测定钼矿石中 Mo、SiO₂、P₂O₅、CaO、Fe₂O₃、S、Cu、Pb、Zn、Sn、As 等多种元素,检出限分别为 0.1 $\mu\text{g/g}$ 、50 $\mu\text{g/g}$ 、300 $\mu\text{g/g}$ 、30 $\mu\text{g/g}$ 、10 $\mu\text{g/g}$ 、5 $\mu\text{g/g}$ 、0.5 $\mu\text{g/g}$ 、0.7 $\mu\text{g/g}$ 、0.3 $\mu\text{g/g}$ 、1.5 $\mu\text{g/g}$ 、1 $\mu\text{g/g}$,RSD 为 1.2%~3.8%。该法准确、快速、简便、结果令人满意。

1.4.4 ICP 在食品、生物样品分析中的应用

近年来,人们对食品卫生质量、营养的要求越来越高。食品作为人们能量与营养的来源,在提供多种人体必需元素的同时,也会有部分有害元素侵入体内,引发多种疾病,甚至危及生命。为此,许多分析工作者就食品中各种元素与人体健康和疾病的关系进行多方面的研究,其中最主要的数据就来源于对食品的分析。

元素分析是食品分析的重要内容,ICP 在食品分析样品中的应用也较多,如徐春祥等采用湿式消解处理 ICP 对婴幼儿营养食品中的 K、Na、Ca、Mg、Cu、Fe、Mn、Zn、B、Cr、Ni、Al、Ba 和 P 等 14 种元素同时测定。结果显示检出限能达到 0.0001~0.076 mg/kg ,RSD 小于 2.39%。王莹等采用高压硝化罐,以 ICP 测定了各豆类食品中 Ca、Mg、Mn、Sr、Fe、Co、Ni、Se、Ba 等多种微量元素的含量,并比较了传统的湿法消化的结果,吻合较好,且多元素同时测定,回收率在 96.8%~102%之间,RSD 均小于 3.35%。

1.4.5 ICP 在生物样品分析中的应用

在生物样品分析中,多元素同时测定很重要,样品中正常含量的元素很容易测定,而大多数元素则需要溶剂萃取预富集或用氢化物发生法代替使用气动雾化器的直接雾化法。植物中重金属的含量是生态环境调查中的必检项目,近年来,ICP 成为各种生物样品中重金属分析的常规检测手段。ICP 可直接分析样品试液,其准确度与精密度完全能适应生物分析的要求。周森等采用 HNO₃ 和 HClO₄ 的混合液,体积比为 15:2 作消解液进行溶样,同时测定滑子蘑中 Cd、Cu、Pb、Zn,并进行了 ICP 工作参数的优化,其测定精密度为 0.4%~4.6%,加标回收率为 91.0%~101.0%。石元值等采用干灰化与微波消解两种前处理方法处理绿茶与乌龙茶茶叶样品,并利用 ICP 测定了茶叶样品中的 La、Ce、Pr、Sm 和 Nd 等 5 种稀土元素,测定检出限分别为 0.001 mg/L 、0.003 mg/L 、0.005 mg/L 、0.009 mg/L 和 0.001 mg/L 。

1.4.6 ICP 其他分析中的应用

除了上述的应用研究外,还有一些其他相关报道,如在石油化工、高分子材料、医学检验等方面的应用。无论待测物是什么,样品的前处理至关重要。联用技术成为 ICP 一个新的应用前景,如高效液相色谱与 ICP-AES 法联用可有效减少 ICP 法的光谱干扰,提高选择性,并应用于元素化学形态的分析,解决物质的状态和价态分析问题。

第2章 原子吸收光谱分析法

2.1 原子吸收光谱法的基本原理

原子吸收光谱法是基于蒸气状态下基态原子吸收其共振辐射，外层电子由基态跃迁至激发态而产生原子吸收光谱。原子吸收光谱位于光谱的紫外区和可见区。原子吸收光谱法有如下优点：检出限低、灵敏度高；选择性好、光谱干扰少；精密度高；仪器比较简单，价格较低廉，一般实验室都可配备。同样，原子吸收光谱法也有它的局限性，常用的原子化器温度(3000K)测定难熔元素，如 W、Nb、Ta、Zr、Hf、稀土等及非金属元素，不能令人满意；不能同时进行多元素分析。近年来多元素同时测定技术取得了显著进展，已有多元素同时测定仪器面世，预计不久的将来会取得更重要的进展。

在通常的原子吸收测定条件下，原子蒸气中既有处于基态的也有处于激发态的，但是基态原子数近似地等于总原子数。在原子蒸气中(包括被测元素原子)，可能会有基态与激发态存在。根据热力学原理，在一定温度下达到热平衡时，基态与激发态原子数的比例遵循 Boltzmann 分布定律，原子化温度一般小于 3000K，所以激发态和基态原子数之比小于千分之一。因此，可以认为，基态原子数近似地等于总原子数，从这里也可看出原子吸收光谱法灵敏度高的原因所在。

2.2 原子吸收光谱法仪器

原子吸收光谱仪依次由光源、原子化器、单色器、监测器、信号处理与显示记录等部件组成。原子吸收光谱仪有单光束和双光束两种类型。图 2-1 为单光束型，这种仪器结构简单，但它会因光源不稳定而引起基线漂移。现在的仪器均已采取了一些措施，使仪器有足够的稳定性，因此它仍然是发展与市场销售的主要商品仪器。

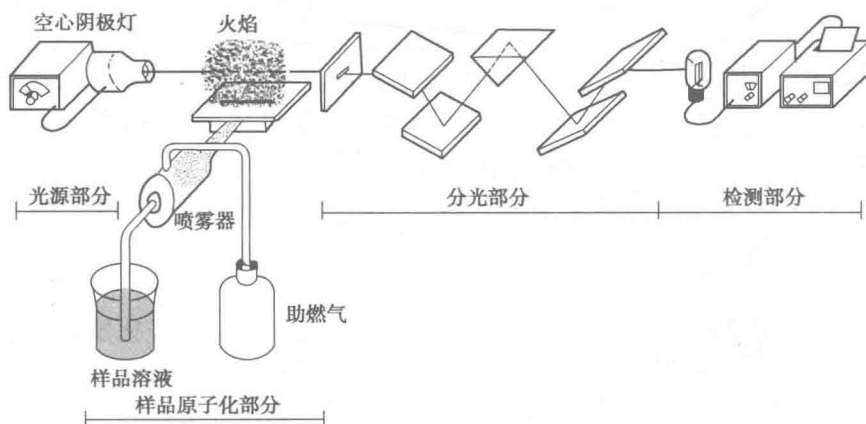


图 2-1 原子吸收光谱仪的简图

由于原子化器中被测原子对辐射的吸收与发射同时存在，同时火焰组分也会发射带状光谱。这些来自原子化器的辐射发射干扰检测，发射干扰都是直流信号。为了消除辐射的发射干扰，必须对光源进行调制。可用机械调制，在光源后加一扇形板(切光器)，将光源发出的辐射调制成具有一定频率的辐射，就会使检测器接收到交流信号，采用交流放大将发射的直流信号分离掉。也可对空心阴极灯光源采用脉冲供电，不仅可以消除发射的干扰，还可提高光源发射光的强度与稳定性，降低噪声等，因而光源多使用这种供电方式。

图 2-2 为双光束型仪器，光源发出经过调制的光被切光器分成两束光，一束测量光，另一束参比光(不经过原子化器)。两束光交替地进入单色器，然后进行检测。由于两束光来自同一光源，可以通过参比光束的作用，克服光源不稳定造成漂移的影响。但会引起光能量损失严重，近年来也有较大的改进。

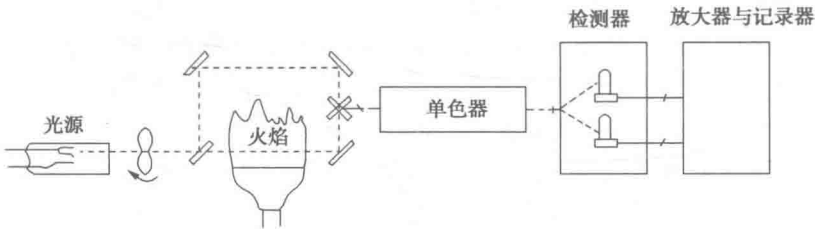


图 2-2 双光束型原子吸收光谱仪

(1) 光源

光源的作用是发射被测元素的共振辐射，对光源的要求是，锐线光源，辐射强度大，稳定性高，背景小等。

空心阴极灯是一种辐射强度较大、稳定性好的锐线光源。它是一种特殊的辉光放电管，如图 2-3 所示。灯管由硬质玻璃制成，一端有由石英做成的光学窗口。阳极是由具有吸附气体性能的钛、锆、钽等金属材料制成，阴极是一个空心圆筒，在空心圆筒内衬上或熔入被测元素的纯金属、合金或用粉末冶金方法制成的“合金”，它们能发射出被测元素的特征光谱，因此有时也被称为元素灯。管内充有几百帕低压的惰性气体氖或氩，称为载气。

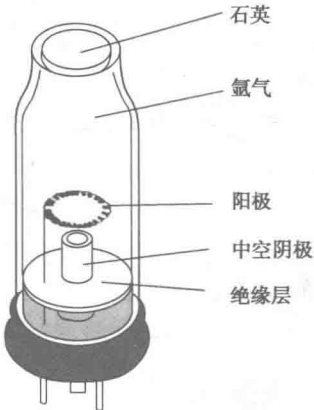


图 2-3 空心阴极灯示意图

在空心阴极灯两极间施加几百伏电压，便产生“阴极溅射”效应，并且产生放电。溅射出来的原子大量聚集在空心阴极内，被测元素原子浓度很高，再与原子、离子、电子等碰撞而被激发发光，整个阴极充满很强的负辉光，即是被测元素的特征光谱，在正常工作条件下，空心阴极灯发射出半宽度很窄的特征谱线。

(2) 原子化器

原子化器的功能是提供能量，使试样干燥、蒸发并原子化。原子化器通常分为两大类：火焰原子化器和非火焰原子化器(也称炉原子化器)。火焰原子化器是由化学火焰的燃烧热提供能量，使被测元素原子化。火焰原子化器应用最早，而且至今仍在广泛应用。火焰原子化器主要是预混合型，预混合型火焰原子化器的结构示意图于图 2-4，它分为三部分：雾化器、预混合室和缝式燃烧器。