有色金属工业职工培训教材

分析化学

（下 册）

《分析化学》编委会编



冶金出版社

ISBN 7-116-01971-5



9 787116 019713 >

ISBN 7-116-01971-5

O·06 定价：21.00元

有色金属工业职工培训教材

分 析 化 学

（下 册）

《分析化学》编委会编

地 质 出 版 社

·北 京·

内 容 简 介

本书系统地论述了分析化学各类方法的基本原理和基础知识，重点介绍了化学分析、分光光度分析、原子吸收光谱分析、发射光谱分析、荧光光谱分析、电化学分析、色谱分析以及其他现代分析新技术新方法；同时介绍了与分析有关的试样分解、溶液配制、分析数据处理、分析标准基本知识等，内容丰富，深入浅出。

全书分为上下两册共20章，上册为化学分析，下册为仪器分析，可作为职工技术培训教材，亦可供科研、厂矿分析技术人员和高等院校、中等专业学校有关专业师生参考使用。

图书在版编目（CIP）数据

分析化学 下册/《分析化学》编委会编. -北京：地质出版社，1996.2
有色金属工业职工培训教材
ISBN 7-116-01971-5

Ⅰ.分… Ⅱ.分… Ⅲ.分析化学-职工培训-教材 Ⅳ.065
中国版本图书馆CIP数据核字（95）第16481号

地质出版社出版发行
（100083 北京海淀区学院路29号）
责任编辑：王永奉

*

唐山市胶印厂印刷 新华书店总店科技发行所经销
开本：850×1168 1/32 印张：15.125 字数：418000
1996年2月北京第一版·1996年2月北京第一次印刷
印数：1—4000册 定价：21.00元

ISBN 7-116-01971-5/O·06

有色金属工业职工培训教材

《分析化学》编委会

主　任：肖今声

副主任：丁长兴　朱宜武　符　斌　蔡绍勤　周春山　姚建明
温兆方

委　员：王守成　周在天　蔡学敏　王寿来　严纪良　王克俊
王希玲　梅恒星　宿广裕　严素荣　郝跻巅　邹家寅
董守安　黄齐博

主　编：薛潮明

副主编：吴幸友　袁经纬　（上册）
郑永章　郑厚琳　（下册）

编写人员（按姓氏笔划排列）：
丛阳滋　任凤莲　刘湘生　吴幸友　周春山　李习纯
范　健　郑永章　张　文　郑厚林　袁经纬　钱伯仁
曹诗倜　雷克润　靳新娣　满瑞林　谭爱民　熊兴安
蔡绍勤　薛潮明　藏慕文

前　言

分析化学，作为化学学科的一个重要分支，已广泛应用于工业、农业、国防及科学技术的各个领域，分析化学的发展水平，已经成为衡量一个国家科学技术水平的重要标志之一。因此，努力提高分析化学工作者的技术理论水平和业务素质，是摆在我们面前的一项紧迫任务。由于有色金属工业涉及的领域广泛，分析化学则更为重要。它不仅关系到企业的产品质量、经济效益，而且将影响整个行业迎接世纪之交的技术挑战。因此，中国有色金属工业总公司委托中国有色金属分析情报网负责组织、编写了本套有色金属工业职工培训教材——《分析化学》。

全书分上、下册。上册为化学分析分册，下册为仪器分析分册。教材以分析技工读者为主要对象，内容全面、系统，融实用性和先进性为一体，既能满足初、中、高级分析技工的培训需要，也可供分析技术人员参考。在教学中，可视对象情况选择培训内容。

本书的编写人员是中南工业大学、北京有色金属研究总院、北京矿冶研究总院、北京矿产地质研究所和冶金部长沙矿冶研究院的专家、教授。在编写过程中，作者重视理论与实践的有机结合，力求做到简明扼要，深入浅出。

本书的编写和出版，得到了有关企业、科研单位和高等院校的大力协助，谨致诚挚的谢意。衷心希望本书的出版，能为我国企业职工分析人员的培养，为我国有色金属工业的发展作出有益的贡献。

由于我们水平有限，书中难免有缺点和疏漏，恳请读者予以指正。

有色金属工业职工培训教材
——《分析化学》编委会

目　录

1　原子吸收光谱分析 …… (1)

1.1 概述 …… (1)

1.1.1　光的波粒二象性 …… (2)

1.1.2　原子光谱与分子光谱 …… (4)

1.1.3　发射光谱、吸收光谱和荧光光谱 …… (5)

1.2　原子吸收光谱分析的基本原理 …… (6)

1.2.1　基态原子和激发态原子 …… (6)

1.2.2　吸收线 …… (8)

1.2.3　谱线变宽 …… (9)

1.2.4　积分吸收 …… (11)

1.2.5　锐线光源、峰值吸收与朗伯-比耳定律 …… (12)

1.3　原子吸收分光光度计 …… (13)

1.3.1　光源 …… (13)

1.3.2　原子化系统 …… (18)

1.3.3　光学系统 …… (20)

1.3.4　电学系统 …… (23)

1.3.5　原子吸收分光光度计的类型 …… (26)

1.3.6　原子吸收分光光度计的使用与维护 …… (26)

1.4　火焰原子吸收光谱 …… (30)

1.4.1　火焰原子化过程 …… (30)

1.4.2　火焰的性质和种类 …… (33)

1.4.3　最佳测定条件的选择 …… (35)

1.4.4　火焰光度分析 …… (38)

1.5　石墨炉原子吸收光谱 …… (39)

1.5.1　石墨炉原子化 …… (39)

1.5.2　石墨炉 …… (41)

1.5.3　石墨炉最佳测定条件的选择 …… (43)

1.6 发生氢化物原子吸收光谱 …… (46)
1.6.1 氢化物的发生 …… (46)
1.6.2 氢化物的原子化 …… (48)
1.6.3 发生氢化物原子吸收分析的干扰 …… (49)
1.6.4 汞的冷蒸气原子吸收法 …… (50)
1.7 干扰及其消除 …… (49)
1.7.1 物理干扰 …… (51)
1.7.2 化学干扰 …… (51)
1.7.3 消除化学干扰的方法 …… (53)
1.7.4 电离干扰 …… (55)
1.7.5 光谱干扰 …… (56)
1.7.6 背景吸收 …… (58)
1.7.7 背景校正方法 …… (59)
1.7.8 基体干扰 …… (65)
1.7.9 基体改进技术 …… (66)
1.8 定量方法 …… (67)
1.8.1 标准曲线法 …… (68)
1.8.2 标准加入法 …… (70)
1.8.3 灵敏度、检出限和分析误差 …… (72)
1.9 原子吸收光谱分析的最新进展 …… (74)
习题 1 …… (78)
参考文献 …… (79)
2. 原子发射光谱分析 …… (80)
2.1 原子光谱的产生及发射光谱分析的特点 …… (80)
2.2 光谱仪 …… (82)
2.2.1 棱镜摄谱仪 …… (83)
2.2.2 平面光栅摄谱仪 …… (85)
2.2.3 照明系统 …… (91)
2.2.4 摄谱仪的安装、调试和维护 …… (93)
2.2.5 测微光度计 …… (94)
2.2.6 光谱投影仪 …… (96)
2.3 光源 …… (97)

2.3.1 直流电弧 …… (97)
2.3.2 交流电弧 …… (98)
2.3.3 高压火花 …… (100)
2.3.4 辉光放电光源 …… (103)
2.3.5 等离子体光源 …… (104)
2.3.6 光源的选择和维护 …… (107)
2.4 感光板 …… (109)
2.4.1 感光板的构造和感光原理 …… (109)
2.4.2 乳剂特性曲线和感光板的性能、种类及选用 …… (110)
2.4.3 乳剂特性曲线的制作 …… (112)
2.4.4 暗室处理 …… (114)
2.5 光电直读光谱仪 …… (116)
2.5.1 光电光谱分析的特点 …… (116)
2.5.2 光源 …… (117)
2.5.3 分光仪系统 …… (117)
2.5.4 计算机控制系统 …… (118)
2.6 光谱定性分析 …… (118)
2.6.1 基本原理 …… (118)
2.6.2 目的和要求 …… (120)
2.6.3 光谱表与光谱图 …… (120)
2.6.4 光谱定性分析条件 …… (121)
2.6.5 干扰的排除方法 …… (122)
2.6.6 定性分析中量的估计 …… (123)
2.7 发射光谱定量分析 …… (124)
2.7.1 基本原理 …… (124)
2.7.2 目的和要求 …… (125)
2.7.3 三标准试样法 …… (125)
2.7.4 内标法和分析线对 …… (126)
2.7.5 谱线强度黑度转换 …… (126)
2.7.6 标尺换算 …… (127)
2.7.7 背景扣除 …… (128)
2.7.8 增量方法 …… (129)

2.8 光谱分析中的干扰及消除 …… (130)
2.8.1 光谱分析全过程 …… (130)
2.8.2 元素的光谱特性 …… (131)
2.8.3 主体的影响 …… (132)
2.8.4 第三元素影响 …… (132)
2.8.5 电极中的化学反应 …… (133)
2.8.6 化学反应速率的影响 …… (133)
2.9 发射光谱分析应用 …… (134)
2.9.1 发射光谱分析的历史贡献 …… (134)
2.9.2 发射光谱分析技术应用分类 …… (135)
2.9.3 粉末电弧摄谱法 …… (136)
2.9.4 光电直读光谱法 …… (143)
2.9.5 ICP 溶液光谱分析 …… (147)
习题 2 …… (149)
参考文献 …… (150)
3 X 射线荧光光谱、原子荧光光谱及分子荧光光谱分析 ……
…… (151)
3.1 X 射线荧光光谱分析 …… (151)
3.1.1 X 射线荧光分析法基础 …… (151)
3.1.2 X 射线荧光分析仪 …… (158)
3.1.3 定性分析 …… (170)
3.1.4 定量分析 …… (172)
3.1.5 其它 X 射线荧光光谱分析方法和技术简介 …… (184)
3.2 原子荧光光谱分析 …… (186)
3.2.1 基本原理 …… (187)
3.2.2 仪器装置 …… (189)
3.2.3 氢化物发生—原子荧光光谱分析技术 …… (196)
3.3 分子荧光光谱与磷光 …… (198)
3.3.1 光致发光 …… (198)
3.3.2 分子的激发、去激发、荧光和磷光 …… (198)
3.3.3 分子荧光（分光）光度分析 …… (200)
3.3.4 荧光光度计 …… (203)

3.3.5 荧光（分光）光度分析的应用和优缺点 …… (204)
3.3.6 磷光和磷光分析 …… (205)
习题 3 …… (206)
参考文献 …… (207)
4 电化学分析 …… (208)
4.1 电化学分析基础 …… (208)
4.1.1 化学电池 …… (208)
4.1.2 电极电位 …… (211)
4.1.3 电极类型 …… (214)
4.1.4 电化学分析法的分类、特点 …… (216)
4.2 电导分析法 …… (217)
4.2.1 电导和电导率 …… (217)
4.2.2 摩尔电导率 …… (218)
4.2.3 溶液电导的测定 …… (219)
4.2.4 电导仪 …… (219)
4.2.5 电导分析法的应用 …… (220)
4.3 电位分析法 …… (221)
4.3.1 电极电位的测量条件 …… (222)
4.3.2 离子选择电极（ISE） …… (223)
4.3.3 直接电位法 …… (228)
4.3.4 电位滴定法 …… (234)
4.3.5 电位分析法的测量仪器 …… (237)
4.4 电解分析法和库仑分析法 …… (238)
4.4.1 电解分析法基本原理 …… (238)
4.4.2 常用的电解分析法 …… (243)
4.4.3 汞阴极电解分离法 …… (244)
4.4.4 库仑分析法 …… (245)
4.5 极谱分析法 …… (249)
4.5.1 概述 …… (249)
4.5.2 极谱定量分析的基本理论 …… (252)
4.5.3 仪器的维护及安全注意事项 …… (258)
4.5.4 单扫描示波极谱法 …… (258)

4.5.3 极谱分析新技术 …… (262)
习题 4 …… (267)
参考文献 …… (269)
5 色谱分析 …… (270)
5.1 概述 …… (270)
5.1.1 色谱法的分类 …… (270)
5.1.2 色谱图及有关名词术语 …… (271)
5.2 气相色谱分析 …… (274)
5.2.1 气相色谱法基本原理 …… (275)
5.2.2 气相色谱仪 …… (276)
5.2.3 气相色谱柱和固定相 …… (284)
5.2.4 气相色谱定性和定量分析方法 …… (290)
5.2.5 气相色谱法的应用 …… (294)
5.3 高效液相色谱分析 …… (296)
5.3.1 高效液相色谱法的分类及其分离原理 …… (297)
5.3.2 高效液相色谱仪 …… (299)
5.3.3 液相色谱固定相 …… (305)
5.3.4 液相色谱流动相 …… (308)
5.3.5 分离方式的选择 …… (310)
5.3.6 高效液相色谱法的应用 …… (311)
习题 5 …… (314)
参考文献 …… (315)
6 过程分析化学与化学计量学 …… (316)
6.1 过程分析化学 …… (316)
6.1.1 过程分析化学概述 …… (316)
6.1.2 过程分析仪器 …… (318)
6.1.3 化学传感器 …… (323)
6.2 化学计量学 …… (330)
6.2.1 一元和多元回归 …… (333)
6.2.2 因子分析 …… (334)
6.2.3 模式识别 …… (336)
6.2.4 数据库与专家系统 …… (339)

习题 6 …… (339)
参考文献 …… (339)
7 流动注射分析 …… (341)
7.1 流动注射分析的基本原理 …… (342)
7.1.1 最简单的流动注射分析系统 …… (342)
7.1.2 试样带的分散和流动注射分析体系的设计 …… (344)
7.1.3 试样带在试剂中的分散 …… (348)
7.1.4 化学反应动力学过程 …… (350)
7.2 流动注射分析仪的组成 …… (351)
7.2.1 流体驱动单元 …… (352)
7.2.2 进样阀 …… (352)
7.2.3 反应器和连接器 …… (353)
7.2.4 检测器 …… (354)
7.2.5 记录仪和微处理机 …… (355)
7.3 流动注射分析技术简介 …… (356)
7.3.1 采样注入技术 …… (356)
7.3.2 分离富集技术 …… (357)
7.3.3 填充反应器 …… (358)
7.3.4 流动注射梯度技术 …… (360)
7.3.5 集成微管道化 …… (363)
7.4 流动注射分析实验 …… (364)
7.4.1 实验注意事项 …… (364)
7.4.2 流动注射分析系统的启动与关闭 …… (365)
7.4.3 流动注射分析故障诊断 …… (365)
7.5 流动注射分析的应用与发展 …… (366)
习题 7 …… (368)
参考文献 …… (368)
8 其它仪器分析法 …… (369)
8.1 质谱分析 …… (369)
8.1.1 质谱分析法简介 …… (369)
8.1.2 质谱分析仪的简单结构 …… (369)
8.1.3 火花源质谱法 …… (370)

8.1.4 质谱分析的特点及应用 …… (372)
8.2 活化分析 …… (373)
8.2.1 活化分析的基本原理 …… (373)
8.2.2 活化分析的仪器装置 …… (374)
8.2.3 活化分析的工作步骤 …… (375)
8.3 红外吸收光谱法 …… (377)
8.3.1 基本原理 …… (378)
8.3.2 红外光谱仪简介 …… (380)
8.3.3 红外光谱法的应用 …… (382)
8.4 激光拉曼光谱法 …… (382)
8.4.1 激光拉曼光谱法的原理 …… (382)
8.4.2 激光拉曼光谱仪基本构造 …… (385)
8.4.3 激光拉曼光谱的应用 …… (385)
8.5 电子能谱法 …… (387)
8.5.1 基本原理 …… (387)
8.5.2 电子能谱仪的结构 …… (389)
8.5.3 电子能谱法的应用 …… (389)
8.6 核磁共振波谱法 …… (391)
8.6.1 核磁共振谱的基本原理 …… (391)
8.6.2 核磁共振波谱仪 …… (393)
8.7 扫描电镜显微分析 …… (395)
8.8 气体分析法 …… (397)
8.9 热分析法 …… (397)
8.10 光谱电化学分析法 …… (398)
8.11 光声光谱法 …… (398)
习题 8 …… (399)
参考文献 …… (399)
9 标准物质和标准分析方法 …… (400)
9.1 标准物质 …… (400)
9.1.1 标准物质的命名、定义和特征 …… (400)
9.1.2 标准物质的分类 …… (403)

9.1.3 标准物质的作用与使用 …… (406)
9.1.4 选择标准物质的原则 …… (410)
9.1.5 标准物质的研制 …… (411)
9.1.6 标准物质的现状 …… (425)
9.2 标准分析方法 …… (426)
9.2.1 标准分析方法的作用和分级 …… (426)
9.2.2 各国分析方法标准概况 …… (426)
9.2.3 标准分析方法制订程序 …… (429)
习题 9 …… (432)
参考文献 …… (432)
10 分析化学文献及其检索 …… (434)
10.1 概述 …… (434)
10.1.1 文献检索的意义和作用 …… (434)
10.1.2 文献的类型 …… (435)
10.1.3 现代科技文献的特点 …… (436)
10.2 分析化学文献 …… (437)
10.2.1 图书 …… (437)
10.2.2 期刊 …… (439)
10.2.3 特种文献 …… (446)
10.3 分析化学文献检索工具 …… (448)
10.3.1 检索工具的种类 …… (448)
10.3.2 分析化学文献主要检索工具 …… (449)
10.4 文献的检索方法与步骤 …… (453)
10.4.1 文献的检索方法 …… (453)
10.4.2 文献的检索步骤 …… (454)
10.5 计算机情报检索 …… (455)
10.5.1 计算机情报检索概述 …… (455)
10.5.2 计算机情报检索的特点 …… (457)
10.5.3 计算机情报检索系统类型 …… (458)
10.5.4 国际联机检索系统 …… (459)
10.5.5 国内计算机检索系统 …… (460)
10.5.6 国际联机情报检索的基本步骤 …… (461)

习题 10 …… (464)
参考文献 …… (464)
习题答案 …… (465)
编后语 …… (466)

1 原子吸收光谱分析

1.1 概述

在化学分析的仪器分析方法中，应用最为普遍的一类方法是利用物质的发光或吸光特性确定其结构和数量，如发射光谱法、分光光度法、原子吸收光谱法、X 射线荧光光谱法等。

人们对光吸收现象的研究始于 18 世纪初，对原子吸光现象的研究可以追溯到 19 世纪初对太阳光谱暗线的观测。经过多年的研究，取得了对原子蒸气吸收特定波长光的认识。1900 年，普朗克建立了光的吸收和发射的量子理论，从理论上对原子吸光现象做出了解释。然而，直到本世纪中叶，原子吸光的理论仍主要是被天文学家用来测定星球大气中金属的浓度。

1955 年，澳大利亚物理学家沃尔什（Walsh）发表论文，讨论了将原子吸收光谱法作为一种分析技术的可能性。他的研究工作不仅解决了吸光度与原子蒸气浓度的关系等理论问题，在仪器装置的研究和分析方法的应用方面也做出了不可磨灭的贡献。

原子吸收光谱法具有灵敏度高、选择性好、适用的元素多、分析速度快等优点。这种方法一经问世就显示了极其旺盛的生命力。在同一时期，原子吸收分析技术的发展比其它分析技术的发展快得多。1963 年，我国开始介绍原子分析技术；1965 年，首次组装了原子吸收分光光度计，并投入使用。到 70 年代，国内已有数家仪器厂以每年数百台的规模生产原子吸收分光光度计。目前，原子吸收光谱法已在地质、冶金、环保、农业、医药、食品等领域普遍应用，成为分析微量金属元素成分的常规手段。

在学习原子吸收光谱分析之前，有必要对光的基本知识、原子光谱的产生、发射光谱与吸收光谱等概念有一个初步的了解。

1.1.1 光的波粒二象性

理论和实践都证明，光辐射具有波动性，又具有微粒性，可以从波动性和粒子性两方面描述光的特性。

光的波动性是指光以波的方式传播，光的反射、折射、衍射现象都表明了光的波动性质。光是伴随有电磁效应的交变电流。如图 1.1 所示，一束沿 x 轴方向传播的光，xoy 平面的正弦波表示一个交变电流，xoz 平面的正弦波表示与交变电流相伴随的磁场。电磁波与周围环境相互作用可按照电场和磁场的规律处理。在一般情况下，只考虑电场强度即可描述光的传播方式。

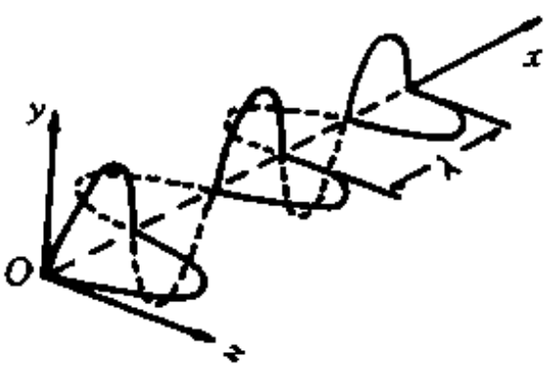


图 1.1 光波的传播方向与电磁场

一束以正弦波方式传播的光，其电场强度从一个最大值到下一个最大值的区间称为光波的一个周期。单位长度内的周期数称为波数，用 $\tilde{\nu}$ 表示，单位是 cm^{-1}。单位时间内的波数称之为频率，用 ν 表示。频率的单位是周期数每秒，单位名称是赫兹，用 Hz 表示。波的一个周期的长度叫波长，用 λ 表示，随波谱区的不同，波长的单位可为 nm、μm、cm 等。波长与频率之间有如下关系：

$$\lambda = \frac{v}{\nu} \tag{1-1}$$

式中，v 为光的传播速度 ($cm \cdot s^{-1}$)。波长与波数互为倒数：

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \tag{1-2}$$

对于特定的波，频率是其不变的特征量，而波长和传播速度则随波所在的传播介质而定。光在真空中的传播速度为 $2.998\times$

10^{10}cm·s^{-1}，通常用 c 表示。光在介质中的传播速度可以根据 c 和介质的折射率 n 求出：

$$v = \frac{c}{n} \tag{1-3}$$

将（1-3）式代入（1-1）式，可计算出在折射率已知的介质中给定频率的光的波长，即

$$\lambda = \frac{c}{n\nu} \tag{1-4}$$

光的微粒性是因光由光微粒子组成。这种光微粒子也叫光量子或光子。光子具有能量，光子的能量与光的频率有关。普朗克提出的关于光发射和光吸收的量子理论将光的波动性和微粒性联系起来，对光电效应等光的不连续现象做出了成功的解释。按照量子理论，当体系能级（例如原子的电子能级）发生跃迁而发射或吸收一个能量为 E 的光子时，发射或吸收的光的频率由下式给出：

$$\nu = \frac{E}{h} \tag{1-5}$$

式中，h 为普朗克常数，其值等于 6.626×10^{-34}J·S。E 值常用电子伏（eV）表示，1eV 等于 1.602×10^{-19}J。

根据（1-1）式，在真空条件下（1-5）式可表示为

$$E = \frac{hc}{\lambda} \tag{1-6}$$

（1-5）式和（1-6）分别给出了光子的能量与光的频率和波长的关系。以上二式表明，光子的能量越大，光的频率越高，波长越短。光子的能量与导致发光或吸光的跃迁的能级间的能量差相对应。若涉及跃迁的高能级为 E_j，低能级为 E_i，(1-5) 式可改写为下式。

$$\nu = \frac{E_j - E_i}{h} \tag{1-7}$$

在日常生活中，人们所说的光是指能被人的眼睛所能感觉到的波长范围内的光。这一波长范围大约在 380～750nm，称为可见光。广义的光包括波长比可见光短的 X 射线、紫外线和波长比可

见光长的红外线。无论是狭义的光还是广义的光，它们在电磁辐射波谱内只占据一个很小的区段。表 1.1 给出了电磁辐射的波谱区域及其所涉及的跃迁类型。

表 1.1 电磁辐射的波谱区及其涉及的跃迁类型

波谱范围	γ射线	X 射线	紫外线	可见光	红外线	微波	射频
波长 (μm)	10^{-6}～10^{-4}	10^{-5}～10^{-2}	10^{-2}～0.4	0.4～0.7	0.7～10^{4}	4×10^{2}～2.5×10^{4}	>2.5×10^{4}
跃迁能级	原子核	原子内层电子	原子外层电子		分子振动转动	电子自旋	核自旋

1.1.2 原子光谱与分子光谱

根据原子结构理论，围绕原子核的电子所处的运动状态可用 n、l、m、S 四个量子数描述。n 称为主量子数，表示电子在原子中所处的电子层。l 称为角量子数，表示电子的支壳层。m 称为磁量子数，与轨道角动量相关连。s 称为自旋量子数，与电子自旋的角动量相关连。保里不相容原理表明，一个原子中不可能有两个或两个以上个电子的量子数完全相同，所以用这四个量子数完全可以对每一个电子所处的能级做出规定。这就是说，原子的每一个电子都与其特定的能级对应。基于原子外层电子跃迁的发光，其发光的频率可用（1-7）式导出。原子不同能级间的跃迁可发出不同波长的谱线，按照波长顺序将这些谱线排列起来即是该元素的光谱。由于每一种元素的原子结构不同，所以每一种元素都有特定的能级分布。这使得每种元素都有与其它元素不同的特征光谱。

光谱的特征量（ν）由跃迁所涉及的能级差决定。通过量子力学计算，可以求出各种元素电子能级的能量差，然后利用（1-6）式便可计算出各种光辐射的波长。原子内层电子的能级差一般在几百到几万电子伏，所以荧光 X 射线的波长一般在 0.00x～$x$nm 范围内。原子外层电子的能级差一般在 1～20eV，其光谱的波长位于紫外区和可见光区。

分子也有特征的能级分布。分子的能级可以看成是由分子转

动能、分子组分间的振动能和分子内价电子跃迁能三种成分组合而成。一个电子能级间有若干个振动能级，每一个振动能级间又有若干个转动能级。电子的跃迁不可避免地伴随有振动能级和转动能级的变化，所以电子的一个跃迁可能产生若干个由电子能级与振动、转动能级组合的能级。当外界的能量低到只能引起分子振动能级的跃迁时，其跃迁能级仍是由振动能级与若干转动能级组合而成。即使外界能量只能引起转动能级间的跃迁，转动能级也不能摆脱振动能级的制约。因此，分子的每一个跃迁都有间距颇近的谱线与之对应，以致于用分辨率很高的仪器也难于将这些谱线分开。密集的谱线组成谱带，若干谱带构成谱带组，若干谱带组构成分子的光谱。带状的分子光谱同样是分子结构的反映，通过观测分子光谱，可以获得关于分子结构的信息。

分子价电子的能级与原子外层电子的能级相近，电子-振动光谱位于紫外、可见光区。分子振动能级一般为 0.05～1eV，振动-转动光谱位于红外区；分子的转动能级一般小于 0.05eV，分子的转动光谱位于远红外区。

1.1.3 发射光谱、吸收光谱和荧光光谱

原子、分子能级间的跃迁是它们与外界进行能量交换的结果。如果给一个基态原子提供足够的能量（例如热能或电能），原子的外层电子就会跃迁到特定的高能级，即达到激发态。原子的激发态很不稳定，很容易通过发光的形式释放出所获得的能量，返回基态。原子这种发光所形成的光谱称为发射光谱。

当以光作为激发源时，基态原子吸收特定能量的光子达到激发态，激发态返回基态时同样发出特定波长的光。原子的这种光致发光称为原子荧光。如果用能量很高的 X 射线照射原子，会引起原子内层电子的跃迁，此时伴随原子去激发过程的发光将是特征波长的 X 射线，这种 X 射线称为 X 射线荧光。

对于以光作为激发源的过程，如果不去讨论原子荧光而是考察作为激发源的入射光的变化，此时就会发现基态原子选择性地吸收特定波长的光，且光吸收的程度与原子蒸气的浓度具有正比

例函数关系。这就是原子吸收光谱。图 1.2 是原子发射光谱、原子吸收光谱和原子荧光光谱的示意图。

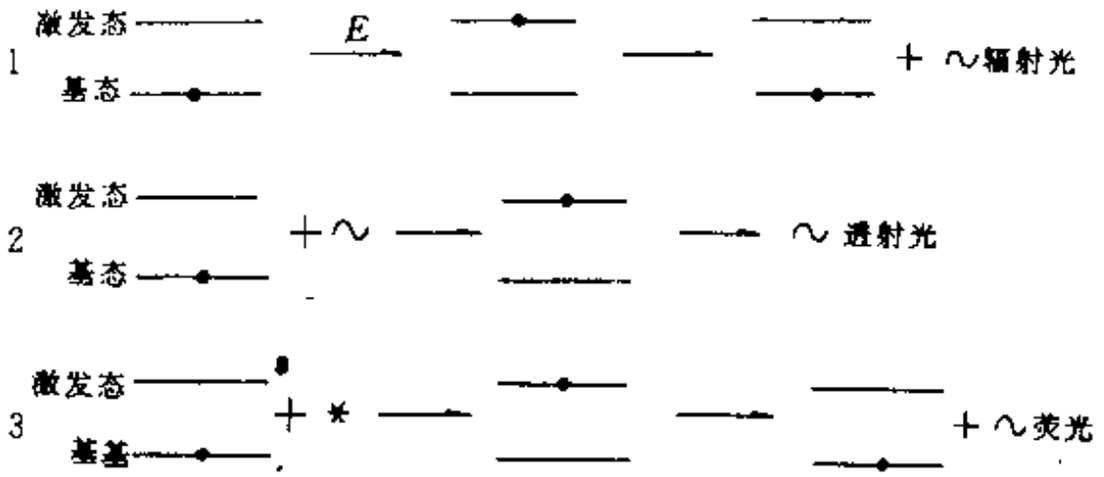


图 1.2 原子发射光谱、吸收光谱和荧光光谱示意图

1—发射光谱；2—原子吸收光谱；3—原子荧光光谱

分子的吸收光谱和分子荧光光谱与原子吸收光谱和原子荧光光谱的发生机制十分相似，所不同的是，分子光谱与分子的能级相对应。

无论是原子光谱还是分子光谱，它们都是原子、分子结构特征的反映；通过对光谱的观测便可以获得关于物质结构、数量等方面的信息。在分析化学领域，原子光谱分析和分子光谱分析都是应用十分广泛的分析方法。

1.2 原子吸收光谱分析的基本原理

原子吸收光谱分析是基于被测元素的原子蒸气对光源发出的待测元素的特征光谱产生吸收，根据光源辐射强度减弱的程度求出试样中待测元素含量的方法。

1.2.1 基态原子和激发态原子

原子吸收测定的对象是待测元素的基态原子蒸气，使试样中待测元素形成基态原子蒸气的过程叫作试样原子化。这是原子吸收光谱分析的一个决定性环节。原子化过程包括气态分子解离为

基态原子的可逆平衡、基态原子的激发和去激发的可逆平衡和原子电离的可逆平衡等过程。分子的解离是获得基态原子的前提，而激发和电离则会导致基态原子数目的减少。关于待测元素化合物的解离和原子的电离，将在后面相关节里讨论。本节主要针对原子化条件下基态原子和激发态原子的分布，讨论原子吸收分析的可行性。

原子吸收光谱分析是利用热能使待测元素的化合物解离。在温度为 T 的热力学平衡条件下，假定基态原子的数目为 N_0，激发态原子的数目为 N_j，激发态原子数目与基态原子数目之比服从波尔兹曼分配定则：

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} \cdot e^{-\frac{E_j}{kT}} \tag{1-8}$$

式中，P_0、P_j 分别为基态原子和相应激发态原子的统计权重；E_j 为基态与激发态的能级差，k 为波尔兹曼常数，T 为绝对温度。

由（1-8）式可知，在热力学平衡条件下，激发态原子与基态原子数之比（N_j/N_0）取决于温度和元素的激发能。对于特定元素的特定跃迁而言，温度越高激发态原子占的比例越大。在一定温度下激发能低的元素激发态原子的比例加大。表 1.2 列出了一些元素的特定跃迁在不同温度下的 N_j/N_0 值。由表 1.2 可知，即使在 3000K 温度下达到最低激发态的原子所占的比例也是完全可以忽略的。在日常工作中，原子化器的温度一般在 2000～3500K 之间。在这一温度范围内，只有少数碱金属元素的激发对基态原子数产生明显的影响。这意味着在原子化温度下被测元素的大部分是以基态原子的形态参与测量的，从而为原子吸收光谱分析能够获得高灵敏度奠定了基础。

应该指出，(1-8) 式只在热力学平衡条件下才能成立。所谓热力学平衡是指温度、压强、浓度等各种条件保持不变。原子吸收分析的原子化过程是一个动态过程，很难实现严格的热力学平衡。因此，在实际工作中只能针对光束通过的狭小空间近似地用（1-8）式加以讨论，得到的结果会与理想状态发生偏离。

表 1.2　一些元素在不同温度下的 N_j/N_0 值

元素	共振线 (nm)	P_j/P_0	激发能 (eV)	N_j/N_0		
				2000K	2500K	3000K
Na	589.0	2	2.104	9.9×10^{-6}	1.14×10^{-4}	5.83×10^{-4}
Sr	460.7	3	2.690	1.97×10^{-7}	1.13×10^{-5}	9.07×10^{-5}
Ca	422.7	3	2.932	1.22×10^{-7}	3.67×10^{-6}	3.55×10^{-5}
Mg	285.2	3	4.346	3.55×10^{-11}	5.20×10^{-9}	1.50×10^{-7}
Cu	324.7	3	3.817	4.82×10^{-10}	4.04×10^{-8}	6.65×10^{-7}
Ag	328.1	3	3.778	6.03×10^{-10}	4.84×10^{-8}	8.99×10^{-7}
Zn	213.9	3	5.795	7.45×10^{-15}	6.22×10^{-12}	5.50×10^{-10}
Pb	283.3	3	4.375	2.83×10^{-11}	4.55×10^{-9}	1.34×10^{-7}

1.2.2　吸收线

如果使一束连续光通过一种元素的原子蒸气，就会发现有一部分光被原子蒸气吸收。用高分辨率的单色仪观测透射光，会得到如图 1.3 (b) 所示的随波长变化的透射光强度分布曲线。这种峰形吸收曲线称为谱线轮廓。图中，ν_0 是曲线中心波长的频率，与

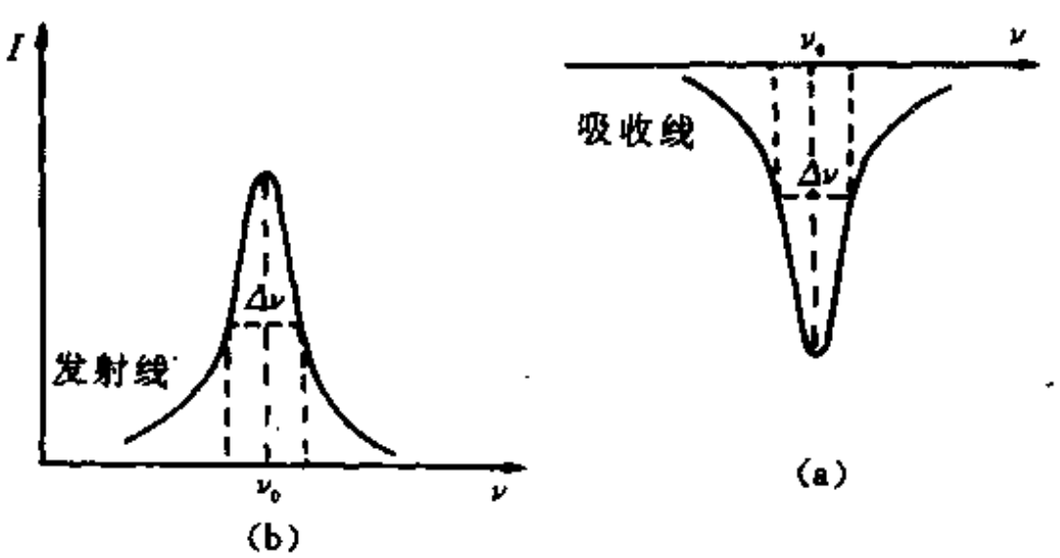


图 1.3　吸收线 (a) 和发射线 (b) 的轮廓及其半宽

峰值高度$\frac{1}{2}$对应的波长区间$\Delta\nu$称为谱线半宽，也称谱线宽度。用高分辨率单色仪观测发射谱线，也能观测到谱线的轮廓，并能求出其半宽。

原子的谱线与跃迁的能级对应。一种原子有许多跃迁能级，由不同激发态直接跃迁到基态的辐射均称为共振发射线。反之，共振发射线都可能被基态原子吸收，所以吸收线也称共振吸收线。基态与最低激发态的能级差最小，基态原子最容易达到最低激发态，所以最低激发态返回基态时的共振辐射最强，通常称为第一共振线。在发射光谱中，第一共振线也叫最后线。在原子吸收光谱中，第一共振线大多是灵敏度最高的吸收线，但也有一些过渡元素例外。

1.2.3 谱线变宽

根据原子光谱理论，谱线的发射和吸收是电子跃迁的结果，其频率由（1-7）式决定。按照（1-7）式，谱线理应是单一波长的几何线。事实上，无论是发射线还是吸收线都具有一定宽度（$\Delta\nu$）。产生这种现象的原因大体上可分为两方面，其一是原子结构的因素，其二是外界条件的影响。本节着重讨论后一种原因。

（1）谱线的自然宽度

在无外界影响的情况下，谱线具有一定的自然宽度。自然宽度依赖于原子所处激发态的平均寿命τ，激发态的平均寿命约$10^{-6}\sim10^{-8}$s。根据（1-7）式计算谱线的频率时，其中的E_j、E_i均为统计值。海森堡测不准原理指出，电子在某时刻处于某一位置时，其能量有一个偏离统计值的不确定度ΔE，ΔE与τ有如下关系。

$$\Delta E \cdot \tau \approx \frac{h}{2\pi} \tag{1-9}$$

因为$\Delta\nu=\frac{\Delta E}{h}$，将其代入（1-9）式，

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau} \tag{1-10}$$

根据（1-10）式便可计算出与谱线中心频率的偏离值。每一次

跃迁的能级差中都包含一个其值很小的不确定 ΔE，从而导致谱线频率具有一个微小的区间。根据计算，谱线的自然宽度约为 10^{-5}nm 级。谱线自然宽度很难用人为的方法加以改变。自然宽度与其它外界因素引起的谱线变宽相比是微不足道的。

（2）多普勒变宽

多普勒变宽也叫热变宽。这是一种由于原子在空间无规则热运动引起的谱线变宽。多普勒变宽与温度成正比，与原子量成反比，变宽幅度约为 10^{-3}nm 级。原子吸收分析中，光源的发射线和吸收线都存在多普勒变宽。

（3）压力变宽

压力变宽是由于粒子相互碰撞引起的谱线变宽。同种原子相互碰撞引起的谱线变宽叫作赫鲁兹马克变宽，也称共振变宽。不同种类原子或分子相互碰撞引起的谱线变宽称为洛伦兹变宽，也称碰撞变宽。洛伦兹变宽与涉及跃迁的体系内气体粒子的分压成正比，变宽幅度在 0.001～0.02nm 之间。一般情况下，赫鲁兹马克变宽的幅度比洛伦兹变宽小得多，只有在该元素的原子蒸气的分压大于 1 Pa 时才产生明显的影响。

（4）斯塔克变宽

斯塔克变宽属于场致变宽。在外界电场和体系内带电粒子形成的电场作用下，谱线会分裂成一系列超精细结构。用分辨率低的单色仪观测，不能将谱线的超精细结构分开，精细结构的叠加造成谱线变宽。在原子吸收分析中，光源和原子化器中的斯塔克变宽可以忽略。

原子蒸气在磁场作用下也会导致发射线或吸收线分裂，称为塞曼变宽。在原子吸收分析中常利用谱线发生塞曼分裂的现象校正背景吸收，这方面的内容将在第 6 节介绍。

在原子吸收分析中，发射线变宽和吸收线变宽对分析性能会产生不同的影响。导致吸收线变宽的外界因素更多地要服从试样原子化的需要，所以应尽可能地减小发射线变宽便成为分析工作中一个不容忽视的问题。

1.2.4 积分吸收

关于光吸收的朗伯-比耳定律，在分光光度法中已作过详细的讨论。根据这一定律，一束单色光通过吸光物质，光的吸收程度与吸光物质的浓度及吸收层的厚度成正比，其数学表达式为：

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = \kappa bc \qquad (1\text{-}11)$$

式中，I_0 为入射光的强度；I_t 为透射光的强度，κ 为吸光系数；b 为吸收层厚度；c 为吸光物质的浓度。

应该指出，(1-11) 式成立的前提是入射光为单色光。在分子吸收测量中，一般并不采用真正的单色光，而是采用具有一定波长范围的窄带光。窄带光的波长范围通常为 0.x～x nm。实际工作中受仪器条件的限制，也无法获得理论上的单色光。分子吸收测量之所以能够根据 (1-11) 式进行，是由于分子吸收带的波长范围很宽，在光源谱带的波长范围内吸收系数变化不大。对于分子吸收带而言，窄带光源可以近似地视为单色光。原子吸收测量中的吸收线比分子吸收带窄得多，要想获得相对于吸收线的单色光就不那么容易了。由于这种原因，必须对原子吸收测量的理论依据做出新的解释。积分吸收就是针对这一问题进行的理论探讨。

设一束连续光通过具有如图 1.4 所示吸收线轮廓的原子蒸气，吸收线中心频率 ν_0 处具有最大的吸光系数 κ_0。ν_1、ν_1'、ν_2、ν_2' …ν_n、ν_n' 处的吸光系数分别为 κ_1、κ_2…κ_n，其值比 κ_0 依次减小。原子蒸气总的吸收值就是不同频率处吸收值的积分，用 $\int \kappa_\nu d\nu$ 表示。经过数学推导有

$$\int \kappa_\nu d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} fNL \qquad (1\text{-}12)$$

式中，c 为光速，m 为电子的质量，f 为相应能级跃迁的振子强度，N 为基态原子蒸气的浓度，L 为吸收层厚

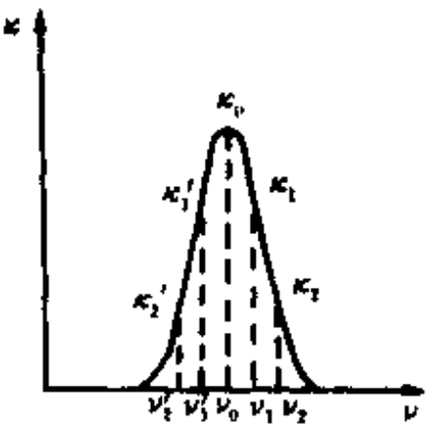


图 1.4 积分吸收示意

度。

对于特定吸收线而言，f 为常数。令 $\frac{\pi e^2}{mc}f=K$，则

$$\int \kappa_\nu d\nu = KNL \tag{1 13}$$

由（1-13）式可知，基态原子蒸气的浓度和吸收层厚度与积分吸收成正比。

虽然积分吸收理论能够严格地反映光吸收与原子蒸气浓度的关系，但实践中很难获得能将一条谱线按波长分割测量的高分辨率单色仪，故这一理论也无法在工作中直接应用。为了确立原子吸收测量的实用方法，必须从另外的角度建立光吸收与原子蒸气浓度的数学关系。

1.2.5 锐线光源、峰值吸收与朗伯-比耳定律

积分吸收测量的难点在于吸收线的宽度太小。为了实现原子吸收测量，必须寻求比吸收线更窄的锐线光源。沃尔什经过深入的研究，提出了用空心阴极灯作光源，从而奠定了原子吸收测量的基础。

空心阴极灯内充气压强很低，与大气压条件下相比，谱线的压力变宽几乎可以忽略。空心阴极灯的工作电流一般为毫安级，灯的发热很小，谱线的多普勒变宽很小。空心阴极灯发射的谱线实际上是一个很理想的锐线光源。

另一方面，原子化器中的基态原子处于高温常压之下，吸收线产生明显的压力变宽和多普勒变宽。在这种情况下，吸收线宽度相当于空心阴极灯发射线宽度的 5～10 倍。图 1.5 是吸收线对锐线光源产生吸收的示意。由图 1.5 可见，采用锐线光源测定，原子

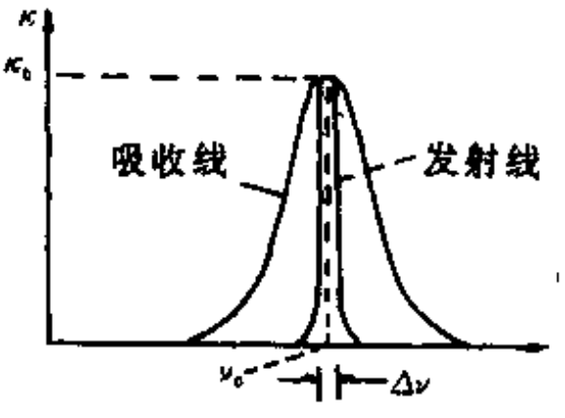


图 1.5 锐线光源与峰值吸收

吸收只发生在吸收线中心频率附近一个很小的范围内。在这种情况下，ν_1、ν_1' 处的吸收系数与 ν_0 处的吸收系数十分接近。这与分光光度测量相似，朗伯-比耳定律的条件得以满足。原子吸收分析中使用锐线光源测量时，光吸收与原子蒸气浓度和吸收光程成正比，其数学关系如（1-14）式。这种测量值称为峰值吸收。（1-14）式是原子吸收定量分析的依据。

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = KNL \qquad (1\ 14)$$

式中，A 为吸光度。

1.3 原子吸收分光光度计

原子吸收光谱分析所用的仪器叫作原子吸收分光光度计。该仪器的结构与分光光度计相近，只是光源和吸收池两部分有较大差异。目前，有多种类型的原子吸收分光光度计商品仪器，其基本结构主要由光源、原子化器、光学系统和电学检测系统组成。

1.3.1 光源

原子吸收光谱分析，除需使用锐线光源外，还要求光源具有足够的发光强度和良好的稳定性。绝大多数元素的空心阴极灯均能满足这些要求。在一定条件下，无电极放电灯和蒸气放电灯也能满足上述要求。目前，原子吸收光谱分析主要使用空心阴极灯，有时也使用某些元素的无极放电灯。在校正背景的工作中，还需使用氘灯等连续光源。

(1) 空心阴极灯

空心阴极灯的结构如图 1.6 所示，由密闭的管形玻璃壳和密封在玻璃壳中的一个阴极和一个阳极构成。阴极呈杯形，位于管形玻壳的轴心，杯口对着玻璃壳一端的出射光窗口。阴极通常用纯金属制作，对于加工性能差或价格昂贵的元素，可先用放电电位高的金属（如镍）加工一个杯形电极，再以熔融、衬箔等方法在电极内表面制出所需元素的覆盖层。阴极由连通玻璃壳内外的

金属杆支撑，该金属杆与供电电源的阴极相连。阳极由具有吸气性的金属材料制成，由另一根连通玻璃壳内外的金属杆支撑，该金属杆与电源阳极相连。玻璃壳内充有 200～1500Pa 的情性气体。目前，绝大多数空心阴极内充氖气，灯发光呈橙红色。分析线波长位于紫外区的元素灯，玻璃壳的窗片用石英制作。

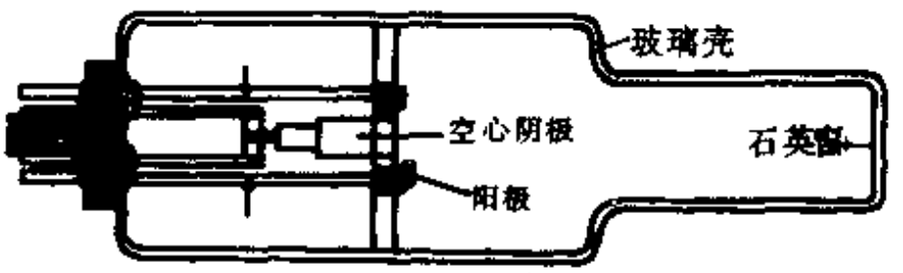


图 1.6　空心阴极灯的结构

空心阴极灯的放电属于辉光放电。如果将辉光放电管的阴极制成圆筒形，由于空心阴极效应在电压降相同的条件下放电电流增大，阴极辉光集中在筒状阴极内，辐射强度显著增加。空心阴极灯便是这种特殊形式的辉光放电管。当空心阴极灯通电时，在电场作用下电子从阴极向阳极作加速运动。电子在运动中与灯内充气原子发生非弹性碰撞，引起气体原子的电离，并放出二次电子。电离产生的正离子向阴极作加速运动。高速运动的大质量的正离子轰击阴极表面，使阴极材料的原子从金属表面溅射出来，在阴极空腔内形成原子云。由于阴极空腔内电子、离子和原子的密度很高，相互碰撞的几率也很高。阴极元素的原子在碰撞中被激发而发光。当阴极材料是纯金属时，空心阴极灯的发光只是该元素的光谱，当然还有灯内所充气体的光谱。

空心阴极灯的谱线发射强度 I 主要取决于灯的工作电流，两者之间的关系可由下面的经验公式表示。

$$I = ai^n \qquad (1\text{-}15)$$

式中，a 为常数；n 为由阴极元素、灯内充气种类和跃迁能级决定的指数；i 为灯电流。

对于充入氖气或氩气的普通空心阴极灯，其谱线发射强度一般是灯电流 i 的二次方或三次方。

加大灯电流，不仅会使溅射加剧，激发作用增强，还会导致阴极温度上升。对于低熔点元素的灯来说，阴极温度升高会使阴极材料蒸发。此时，灯内原子蒸气来自溅射和蒸发两种作用。灯电流越大，蒸发和溅射越显著。当溅射和蒸发产生的原子蒸气不能完全被激发时，未激发的基态原子会对灯的发射谱线产生吸收，即所谓自吸收。自吸收的结果，使发射线中心频率的强度降低。自吸收严重时，可以从谱线轮廓上看到中心频率强度的凹陷，这种现象也称为自蚀。图 1.7 给出了灯电流加大时谱线轮廓的变化情况。谱线的自吸收和自蚀虽然不直接引起谱线宽度的变化，如图 1.7 所示，但由于自吸收 $\Delta\nu_2 > \Delta\nu_1$，事实上造成了表观的谱线变宽。

目前，普遍使用的空心阴极灯大多是单元素灯。单元素灯具有谱线单纯、发射强度高、长时间使用性能不变等优点。但每测定一种元素就更须换一支灯，操作比较麻烦，分析成本也比较高。因此，有些厂家生产了多元素空心阴极灯。多元素灯的阴极一般用合金、金属间化合物及粉末冶金产品制作。由于阴极含有多种元素，灯的发光含有多种元素的光谱，灯的寿命较短。使用多元素空心阴极灯时，尤其是使用多种过渡元素的多元素灯时，要特别警惕光谱干扰。

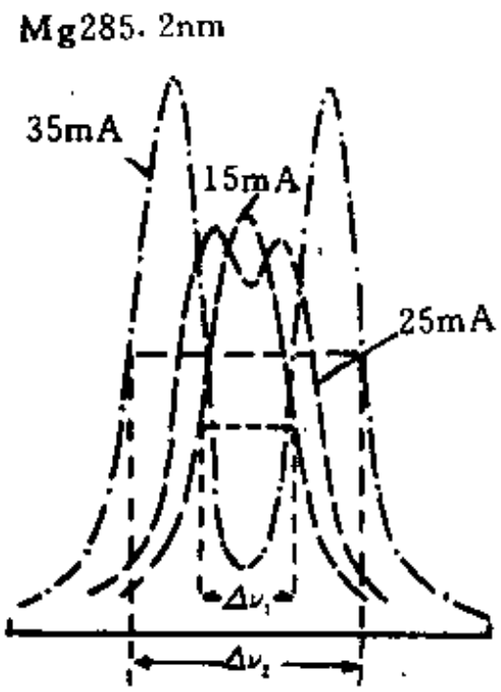


图 1.7　谱线的自吸收

作为原子吸收光谱分析的光源，要求空心阴极灯的发射强度高、背景发射低、稳定性好、测定灵敏度高、使用寿命长等。判

断一支灯的优劣，应针对上述各种性能全面评价。

（2）高性能空心阴极灯

普通空心阴极灯的溅射和激发作用都靠灯电流维持，这两种作用不能独立调控。要想通过加大灯电流提高灯的发射强度，必然会导致溅射和蒸发的加剧，同时造成谱线自吸收。为了克服普通灯的这种缺点，曾有人设计高强度空心阴极灯。高强度灯是在普通灯的基础上增加一对辅助电极，使辅助电极间产生低电压大电流放电，放电方向通过阴极口外，从而使阴极口外的原子云受到较多碰撞而激发发光，提高谱线发射强度。这种灯除发射强度比普通灯高外，其测定灵敏度和标准曲线的线性也得到了改善。但高强度灯的结构比普通灯复杂，需要另设一个辅助电源。辅助极间大电流放电使灯自身发热，灯的寿命和稳定性也不如普通空心阴极灯，因而未能普及推广。

在高强度灯的基础上，北京有色金属研究总院研制了一种全新结构的空心阴极灯。这种灯被称之为高性能空心阴极灯，其结构如图 1.8 所示。高性能灯由一个阳极、一个筒形主阴极和一个筒形辅助阴极构成。主阴极由被测元素的金属制作，辅助阴极由另一种金属制作。不施加辅助电流时，灯的工作状态与普通灯相同。施加辅助电流时，主阴极和辅助阴极同时对阳极放电。主阴极与阳极间的放电发生阴极金属的溅射和原子云的激发两种作

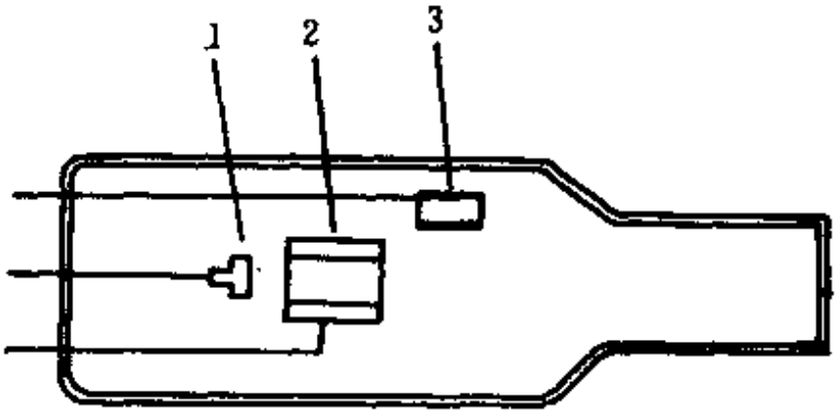


图 1.8　高性能空心阴极灯

1—阳极；2—阴极；3—辅助阴极

用；辅助阴极与阳极间的放电产生一束通过主阴极空间的粒子流。对于待测元素而言，这束粒子流只参与主阴极溅射出来的原子的激发。通过调节辅助电流可以使主阴极溅射出来的基态原子得以充分激发，提高了灯的发射强度。当高性能灯主阴极电流与普通灯相同时，由于辅助电流的作用，高性能灯的发光强度要比普通灯增加数倍至数十倍。由于辅助电流能使主阴极溅射出的基态原子完全激发，消除了谱线的自吸收。使用高性能灯测定能够获得比普通灯更高的灵敏度，标准曲线的线性也得到改善。对于低熔点易挥发元素的灯，高性能灯的优势尤其明显。高性能灯主阴极和辅助阴极的工作电流均为毫安级，灯的发热程度与普通灯相似。该灯的专用供电电源也比较简单。目前，高性能空心阴极灯已在原子吸收和原子荧光分析中得到广泛应用。

（3）无极放电灯

无极放电灯又称微波激发无电极放电灯。在直径为5～10mm、长为30～80mm的石英管内封入数毫克待测元素的单质或其挥发性盐类，再充入100～1000Pa的惰性气体，就构成了一个没有电极的放电管。无极放电灯置于与微波发生器匹配的空腔谐振器中，依靠微波电磁场提供能量使放电管点燃。放电管引燃后，首先是充入气体的原子被激发，继而是气化的金属原子或化合物解离出的金属原子被激发，发射出金属元素的特征谱线。封入放电管内的放电物质必须在200～400℃具有100Pa以上的蒸气压。对于难挥发的元素常使用它们的卤化物。无极放电灯的操作频率在10～3000MHz范围内，功率从十几瓦到一二百瓦。无极放电灯具有较强的谱线发射，谱线宽度也比较小，是原子吸收光谱分析的理想光源。遗憾的是，受元素蒸气压等因素的限制，只有As、Se、Sb、Bi等少数几种元素的无极放电灯比空心阴极灯优越。大多数元素无极放电灯的发光强度和稳定性很不理想。

（4）连续光源

尽管已经有了多元素空心阴极灯，也可以制作多元素的无极放电灯，但在大多数情况下依然是每分析一种元素就要更换一支

灯。为了改变这种情况，在原子吸收光谱技术发展的历程中，人们始终没有放弃用连续光源进行原子吸收测量的探索。由于受到连续光能量分布特性的限制，必须使用大功率的光源和高分辨率的光学装置才有可能进行原子吸收测量；但在目前的技术经济条件下，还难于达到实际应用的水平。在原子吸收分析中，连续光源主要用于背景校正，其中氘灯的应用较为广泛。

1.3.2 原子化系统

原子化系统的作用是使试样中待测元素形成自由原子蒸气。常用的原子化方式主要是火焰原子化和石墨炉原子化。关于石墨炉原子化，将在第5节专门介绍，本节只讨论火焰原子化系统。火焰原子化系统由雾化器、雾室、燃烧器和供气管路构成。

(1) 雾化器

火焰原子吸收分析是对试样溶液进行测定。雾化器的作用是使试样溶液形成细雾，并伴随燃气和助燃气进入火焰。雾化器的性能对测定灵敏度、精密度和化学干扰的程度都有很大影响。对雾化器的要求是具有足够的溶液吸喷速率、雾化效率高、雾滴粒度小且分布均匀、工作状态稳定。现有的商品仪器大多使用气动同心圆式雾化器。这种雾化器与预混合式燃烧器匹配，具有雾化性能好、使用方便等优点。

气动同心圆形雾化器由不锈钢、聚四氟乙烯、玻璃等机械强度高、耐腐蚀性好的材料制成，其结构如图1.9所示。雾化器为双层套管结构，前端是一个直径大于喷口的文丘里管，文丘里管

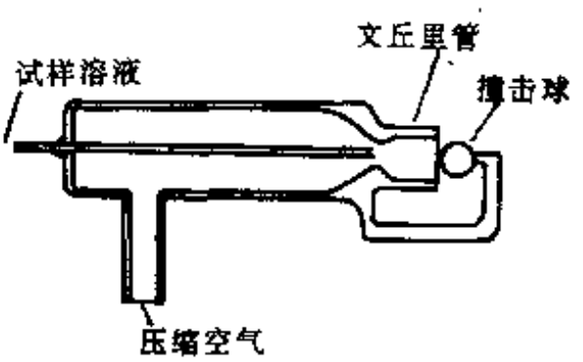


图1.9 雾化器

前设置一个撞击球。雾化器以压缩空气为动力，其压强一般为0.1～0.3MPa，气体消耗量约10～15L/min。压缩空气同时充当火焰的助燃气。高压气流经内、外管夹层从喷口喷出，使得进样毛细管出口处产生负压，试样溶液被吸至毛细管出口，并随气流一起喷出。喷出的溶液被高速气流冲击形成细雾。气流在文丘里管出口受到撞击球的阻挡，被强制改变方向，再一次提供了液滴碰撞粉碎的机会，使溶液雾化得更充分。

衡量雾化器性能的主要参数是溶液提升速率和雾化效率。雾化器的溶液提升速率是指单位时间内吸入的溶液量，一般控制在5～8mL/min。雾化效率是指单位时间内进入火焰的溶液量与吸喷的溶液量之比，用百分比表示，通常在10%左右。

(2) 雾室

雾室是连接雾化器和燃烧器的部件。它的作用是使雾化器产生的细雾与燃气和助燃气混匀，并使其中的气流由紊流转变成层流状态。雾室的另一个作用是将大颗粒雾滴凝聚、沉降形成废液排出。为了改善气流混合效果和阻止大颗粒雾滴进入火焰，有些仪器的雾室内设置了扰流器。扰流器的形状与风扇叶相似，外径与雾室内径吻合，固定安装在雾室内。使用高效雾化器的仪器一般都不再使用扰流器。为了防止万一回火时造成雾室破损，雾室上设有防爆口。所谓防爆口，实际就是用塑料膜等使雾室有一个强度薄弱部位，回火时首先被击穿，以防止雾室整体被破坏。雾室一般用不锈钢制作，安装在一个调节机构上。靠调节机构使雾室和燃烧器上下前后移动，使火焰保持在光束通过的位置。除不锈钢之外，也有用塑料、玻璃等耐蚀并具有足够强度的材质制作的雾室。对雾室的要求是，气体混合效果好，气流平稳，排液通畅，记忆效应小，调节灵活。

(3) 燃烧器

燃烧器安装在雾室上，其作用是使来自雾室的混合气体形成火焰，并维持燃烧。为了增加光程，提高测定灵敏度，将燃烧器制成窄缝式，其中应用最多的是单缝式燃烧器。空气-乙炔火焰普

遍使用缝长 100mm 的燃烧器，缝口的宽度一般为 0.5～0.7mm。对一氧化二氮-乙炔火焰，要用短缝燃烧器。短缝燃烧器的缝长为 50mm。燃烧器可以旋转，通过改变燃烧器的角度可以改变测定灵敏度。燃烧器多用不锈钢制作，也有用钛等耐热防腐材料制作。为防止燃烧器温度太高，有的采用水冷却措施，大多数仪器的燃烧器是自然冷却。自然冷却的燃烧器随着燃烧的持续温度逐渐升高，最后才达到热平衡。燃烧器温度的变化会影响某些元素的测定灵敏度，在实际工作中应该待燃烧器达到热平衡之后再进行测定。

(4) 供气管路

供气管路的作用是给火焰输送燃气和助燃气体，主要由输送管道、压力和流量的调节显示部件、开关阀门等构成。对供气管路系统的要求是，管道与各部件间的连接牢固可靠，压力、流量调节部件灵活有效，显示值准确，整个系统必须保持不漏气。

1.3.3 光学系统

在空心阴极灯的发光中，除包含待测元素的分析线之外，还有待测元素的其它谱线和灯内充入气体的谱线，以及阴极材料中杂质元素的谱线。为了进行原子吸收测量，要靠光学系统将待测元素的分析线分离出来。原子吸收分光光度计的光学系统也称单色器。

(1) 单色器

单色器的作用是将复合光分解为按波长顺序排列的单色光，靠出射狭缝分离出某一特定波长的分析线。原子吸收测定，一般是从 As 193.7nm 线到 Cs852.1nm 线，所用单色器的波长范围大多是 190～900nm。单色器由入射狭缝、准直镜、色散元件、物镜和出射狭缝组成，安装在防尘、防潮、密封、牢固的金属暗盒内。常用的色散元件有棱镜、光栅等。光栅单色器色散均匀，谱线清晰，分辨率高，工作波段宽。现有的商品原子吸收分光光度计大多使用光栅单色器。常用的单色器有垂直对称式光栅单色器、水平对称式光栅单色器、自准式光栅单色器。这几种单色器的光路分别如图 1.10、1.11、1.12 所示，图中，S_1、S_2 为狭缝，G 为光

栅，M、M_1、M_2 为反射镜。

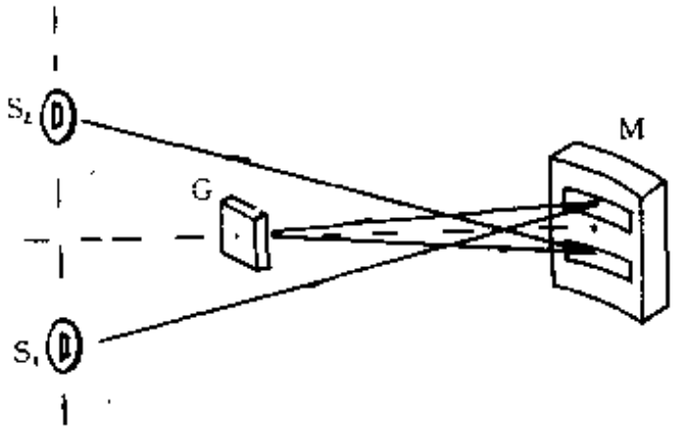


图 1.10　垂直对称式光栅单色器的光路

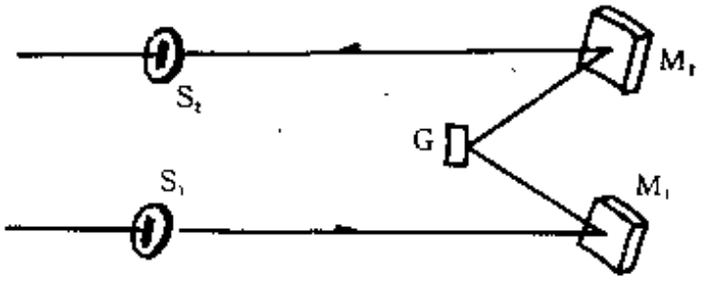


图 1.11　水平对称式光栅单色器的光路

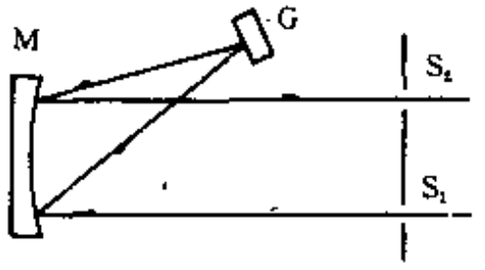


图 1.12　自准式光栅单色器的光路

上述三种单色器都是通过旋转光栅来改变波长。驱动光栅旋转的机构叫作波长调节机构。波长调节机构可以靠电动机带动，也可以通过与之连接的手轮手工调节。在波长调节机构上连接一个数码器或其它数字显示机构，给出出射光的波长值。

为了使光源的发光准确地通过原子化区，并在单色器入口狭缝上聚焦，光源和单色器入射狭缝之间设有外光路。为了获得良好的测定灵敏度和检出限，外光路要尽可能地增加投向单色器的光通量，使检测器接受到较强的光信号；同时，还要尽量避免未通过原子化区未参与原子吸收的光进入单色器。为达到上述目的要求，投射到单色器入射狭缝上的光束应具有合理的孔径角。

(2) 光栅单色器的分辨率

分辨率表示单色器可以分开波长相距很近的两条谱线的能力。根据瑞利判据，当一条谱线的最大强度值恰位于另一条谱线的极小值时，则认为刚好能分辨开这两条谱线。这便是理论分辨率。理论分辨率由下式定义。

$$R = \frac{\lambda}{\mathrm{d}\lambda} \tag{1-16}$$

式中，R 为理论分辨率；λ 为两条谱线波长的平均值；$\mathrm{d}\lambda$ 为两条谱线的波长差。

经过进一步推导有

$$R = \frac{\lambda}{\mathrm{d}\lambda} = nN \tag{1-17}$$

式中，n 为光谱级次；N 为光栅刻线区宽度与每毫米刻线条数的乘积。

对于宽度为 50mm、每毫米刻线 1200 条的光栅，其一级光谱的分辨率为：

$$R = 1 \times 50 \times 1200 = 6 \times 10^4$$

该光栅在波长 300nm 处能分辨的波长差 $\Delta\lambda$ 为：

$$\Delta\lambda = \mathrm{d}\lambda = \frac{\lambda}{R} = \frac{300}{6 \times 10^4} = 0.005(\mathrm{nm})$$

理论分辨率只有在单色器的狭缝宽度无限小、成像系统无像差、所测两条谱线的强度完全相等的理想条件下才能成立。在单色器的实用状态下，这些条件无法满足。在实际工作中，更多地是根据单色器对相距很近的两条谱线的分辨情况来考察分辨率。例如，国家技术监督局颁布的原子吸收分光光度计检定规程

(JJG694 90) 中对分辨率的规定是，在光谱通带 0.2nm 时能分辨 Mn279.5nm 和 Mn279.8nm 双线。具体指标是当 Mn279.5hm 线发光强度为 100%时，上述两条谱线间谷值强度不应超过 40%。

(3) 光栅单色器的线色散率

线色散率是单色器的另一个重要特征参数。线色散率表示两条波长相差 $\Delta\lambda$ 的谱线在成像焦面上被分开的距离，用 $dl/d\lambda$ 表示。单色器的线色散率越大，两条谱线在焦面上被散开的距离越大。根据光栅公式可以导出：

$$dl/d\lambda = \frac{nf}{d \cdot \cos\theta} \tag{1-18}$$

式中，n 为光谱级次；f 为物镜焦距；d 为光栅常数；θ 为衍射角。

原子吸收分析只用一级光谱。由 (1-18) 式可知，物镜焦距 f 越大、光栅常数 d 越小，线色散率越大。在日常工作中，人们更习惯于用线色散率倒数 $d\lambda/dl$ 表示单色器的色散能力。线色散率倒数的单位符号是 nm/mm，即在焦面上 1mm 距离内包含以纳米为单位的波长值。单色器的线色散率倒数值越小，分辨能力越强。

前面已提及，入射狭缝位于准直镜的焦面上，出射狭缝位于物镜的焦面上。根据单色器的线色散率倒数和出射狭缝的机械宽度很容易计算出出射狭缝覆盖的波长范围的宽度，这一宽度称为通带宽度。例如，一台单色器的线色散率倒数为 2nm/mm，当狭缝的宽度为 0.2mm 时，光谱通带宽度为 2nm/mm × 0.2mm = 0.4nm。运用光谱通带宽度这一概念能够更直观地判断分析线与邻近线分离的情况。

原子吸收分光光度计所用的单色器，大多采用入射狭缝和出射狭缝联动调节方式。在调节过程中，两者的宽度保持一致。有些仪器直接用光谱通带宽度标出狭缝的大小，也有些仪器只标出狭缝的机械宽度。对于后一种仪器，必须根据线色散率倒数自行换算出光谱通带宽度。

1.3.4 电学系统

电学系统的作用首先是提供一个光信号，然后将光信号的变

化转变为电信号的变化，并以规范化的电信号将这种变化显示出来。不同类型仪器的电学系统有差异，它们的共同点是获得尽可能好的信噪比，以具有更高的测量精度；同时，要有足够快的响应速度。在各种类型的仪器中，以单道单光束仪器的电学系统最为简单，其原理方框图如图 1.13 所示。

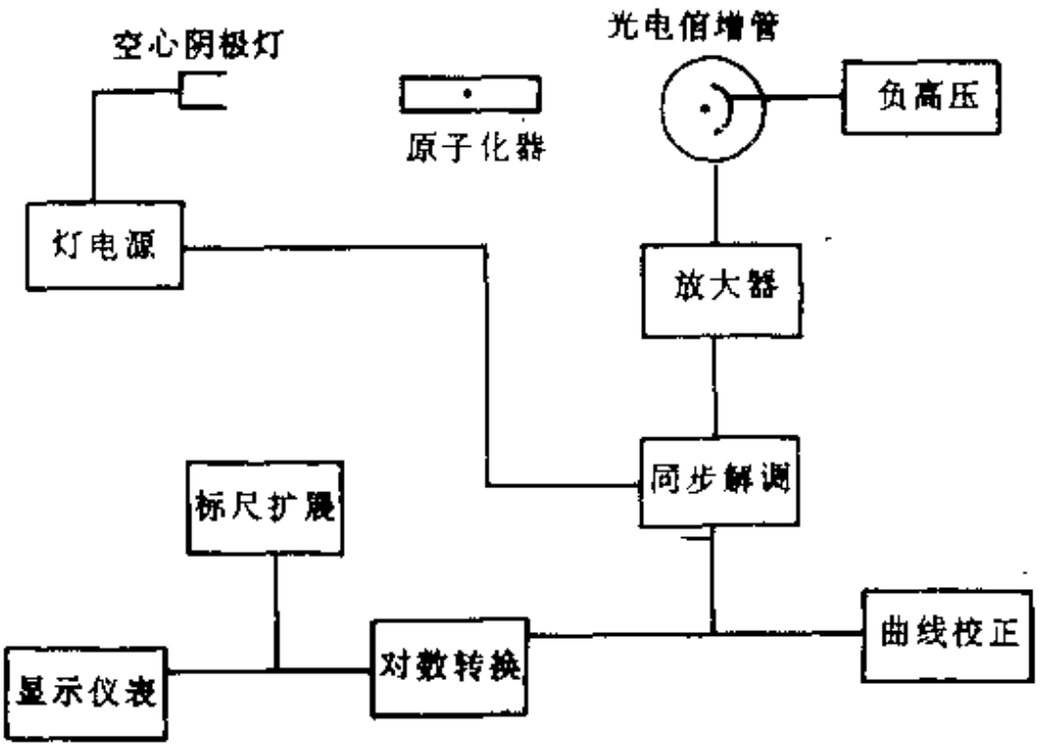


图 1.13　电路原理方框图

空心阴极灯电源是一种电流可调的恒流电源，供电电压在 400～500V 之间，用于点亮空心阴极灯。为了消除原子化器发射的连续光和光电倍增管暗电流的影响，需要将光源的发光调制成特定频率的脉冲光。光源的调制方式有两种，一种方式是用直流电点亮空心阴极灯，靠旋转的切光器使空心阴极灯的发光断续通过，成为脉冲光。这种方法称为机械调制方式。另一种方式是直接以直流脉冲电流点亮空心阴极灯，使灯发出脉冲光，这种方法称为电调制或空心阴极灯脉冲供电方式。通过对空心阴极灯脉冲光的选择性检出，消除了连续信号的影响。采用氘灯校正背景的仪器另有一套氘灯的供电电源。

光电倍增管是将光信号转换为电信号的器件，安装在单色器

外靠近出射狭缝的位置。光电倍增管的结构如图 1.14 所示。它是由一个阳极、一个光敏阴极和一组发射阴极构成的真空光电管。发射阴极也叫打拿极，常用的光电倍增管有 10 个以上的打拿极。由一个电压可调的直流高压电源给光电倍增管供电，供电电压在 200～1000V 之间，电压均匀分配给各个打拿极。光敏阴极受空心阴极灯发光的照射释放出电子，电子被处于正电位的第一打拿极吸引，高速飞向第一打拿极。第一打拿极受到电子的轰击释放出数量更多的二次电子。二次电子又被相对于第一打拿极处于正电位的第二打拿极吸引，轰击第二打拿极，并释放出更多的电子。如此逐级轰击，电子数目也逐级增殖，最后到达阳极的电子数可达到光敏阴极释放电子数的 10^8 倍。光电倍增管的电流放大倍数与所施加的电压成正比。原子吸收分光光度计主要依靠改变光电倍增管的供电电压将空心阴极灯强弱不同的发光转变成规范的电信号。为了使光电倍增管具有稳定的电流输出，必须保证高压电源具有足够的稳定度。此外，光电流输出的稳定性也与电源电压有关。通常高压大于 650V 时，噪音会显著加大。

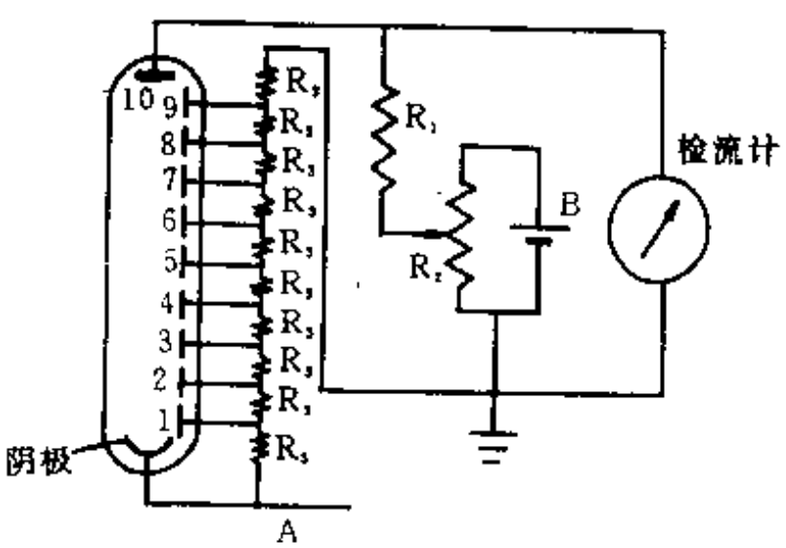


图 1.14　光电倍增管

光电倍增管输出的光电流经过阻抗转换及解调放大电路的处理，得到与透射光成比例的电压信号。

根据朗伯-比耳定律，吸光度 A 与透射率 T 具有如下关系。

$$A = \lg \frac{1}{T} \tag{1-19}$$

对数转换电路的作用就是按照(1-19)式对放大电路输出的电压信号进行处理，得到与吸光度成正比的电信号，再将这一电信号作归一化处理，以吸光度为单位输送给显示仪表。

除了上述这些最基本的电路之外，大多数仪器还有标尺扩展、曲线校直、阻尼变换等电路。为了适应不同测量方式的要求，还设有瞬时值测量电路、峰值保持电路、积分读数电路等，用以实现相应的功能。

近年来，微型计算机已在原子吸收分光光度计上普遍使用，电信号处理的许多工作直接用计算机完成，进而简化了仪器的电路、提高了仪器的可靠性，仪器的总体功能得到明显的改善。

1.3.5 原子吸收分光光度计的类型

目前，绝大多数商品原子吸收分光光度计都是单道型仪器。这种类型的仪器只有一个单色器和一个检测器，工作时只使用一支空心阴极灯。使用连续光源校正背景的仪器还有一个连续光源，如氘灯。单道仪器不能同时测定两种或两种以上的元素。单道仪器有单光束型和双光束型两种，它们的原理如图 1.15 所示。

单光束仪器的光路和电路都比较简单，光源的能量损失小，空心阴极灯能在较为理想的状态下工作。这种仪器有助于获得较高的测定灵敏度和较宽的线性范围，仪器的造价也比较低。

双光束仪器是将光源的光分为两束，一束作为测量光，另一束作为参比光。双光束仪器的优点是能够消除因光源发光强度变化而引起的基线漂移和基线噪声。这种仪器的缺点是光能量损失大。光能量的损失造成信噪比变坏，往往限制了检出限的进一步改善。双光束仪器的结构复杂，造价也比较高。

1.3.6 原子吸收分光光度计的使用与维护

(1) 实验室环境

安装原子吸收分光光度计的实验室应远离剧烈的振动源和强

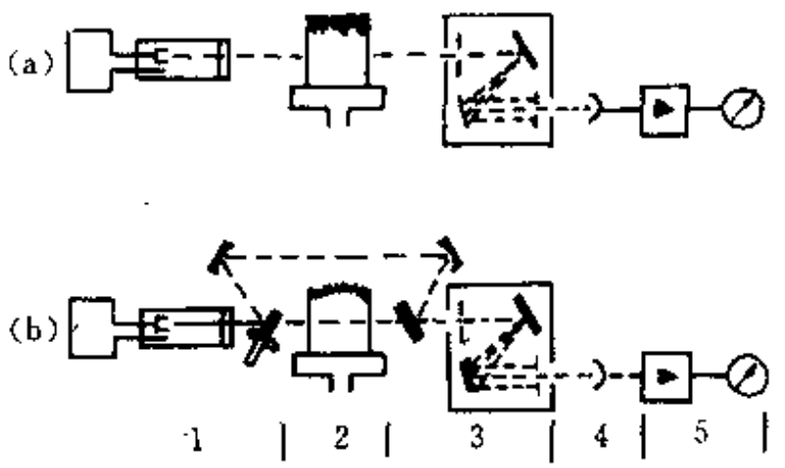


图 1.15　原子吸收分光光度计

(a) 单道单光束；(b) 单道双光束

1— 光源；2　火焰；3— 单色器；4　检测器；5　放大及显示系统

烈的电磁辐射源。室内温度应保持在 10～35℃之间，并保证室温不在短时间内发生大幅度变化。室内相对湿度应小于 85%。实验室墙壁应做刷漆、贴纸等防尘处理。采用石墨炉法进行痕量分析时，室内应以正压送风，送入的空气应作除尘处理。实验室不能同时用作化学处理间。

安放仪器的工作台应坚固稳定，能长期承重不变形。为防振防腐，台面上应铺设橡皮板或塑胶板。为防止有害气体在室内扩散，应在原子化器上方位置安装局部强制排风罩。排风罩下口尺寸一般为 350×300mm，其下口距仪器顶面以 300～400mm 为宜。风机的排风量不宜过大，否则会引进火焰飘动，影响测定的稳定性；风量过小，排风效果不好。根据经验，以手能在风口处明显感觉出气体流动为宜。

实验室内应具备 220V 电源。使用石墨炉时应具备 380V 电源。如果电网电压波动较大，应另行配备稳压器。使用石墨炉时，室内应具备上、下水设施。用自来水作石墨炉冷却水时，水压不应低于 0.15MPa。火焰法使用的乙炔、液化石油气等燃气钢瓶应放在距离不远、出入方便的其它房间内。

(2) 性能测试

仪器技术性能的好坏直接影响分析结果的可靠性。无论是新购置的仪器还是经过长期使用的仪器，都必须进行全面的性能测试，并做出综合评价。测试的主要项目有波长指示值误差、波长指示值重复性、分辨率、基线稳定性、边缘能量、火焰法测定及石墨炉法测定的检出限、背景校正能力以及绝缘电阻等。各种技术项目的指标和检测方法可参照国家技术监督局颁布的原子吸收分光光度计检定规程（JJG--694--90）。

（3）使用与维护

面对一台从未使用过的仪器，在动手操作之前，必须认真阅读仪器使用说明书，详细了解和熟练掌握仪器各部件的功能，严格按照仪器说明书给出的方法操作。在使用仪器的过程中，最重要的是注意安全，避免发生人身、设备事故。使用火焰法测定时，要特别注意防止回火，要特别注意点火和熄火时的操作顺序。点火时一定要先打开助燃气，然后再开燃气；熄火时必须先关闭燃气，待火熄灭后再关助燃气。新安装的仪器和长时间未用的仪器，千万不要忘记在点火之前检查雾室的废液管是否有水封。使用石墨炉时，要特别注意先接通冷却水，确认冷却水正常后再开始工作。同时，仪器的日常维护保养也是不容忽视的。这不仅关系到仪器的使用寿命，还关系到仪器的技术性能，有时甚至直接影响分析数据的质量。仪器的日常维护与保养是分析人员必须承担的职责。这项工作，归纳起来大体上有如下几个方面。

1）应保持空心阴极灯灯窗清洁，不小心被沾污时，可用酒精棉擦拭。

2）定期检查供气管路是否漏气。检查时可在可疑处涂一些肥皂水，看是否有气泡产生，千万不能用明火检查漏气。

3）在空气压缩机的送气管道上，应安装气水分离器，经常排放气水分离器中集存的冷凝水。冷凝水进入仪器管道会引进喷雾不稳定，进入雾化器会直接影响测定结果。

4）经常保持雾室内清洁、排液通畅。测定结束后应继续喷水5～10min，将其中存残的试样溶液冲洗出去。

5）燃烧器缝口积存盐类，会使火焰分叉，影响测定结果。遇到这种情况应熄灭火焰，用滤纸插入缝口擦拭．也可以用刀片插入缝口轻轻刮除，必要时可用水冲洗。

6）测定溶液应经过过滤或彻底澄清，防止堵塞雾化器。金属雾化器的进样毛细管堵塞时，可用软细金属丝疏通。对玻璃雾化器的进样毛细管堵塞，可用洗耳球从前端吹出堵塞物，也可以用洗耳球从进样端抽气，同时从喷嘴处吹水，洗出堵塞物。

7）不要用手触摸外光路的透镜。当透镜有灰尘时，可以用洗耳球吹去，也可以用软毛刷扫净，必要时可用镜头纸擦净。

8）单色器内的光栅和反射镜多为表面有镀层的器件，受潮容易霉变，故应保持单色器的密封和干燥。不要轻易打开单色器。当确认单色器发生故障时，应请专业人员处理。

9）长期使用的仪器，因内部积尘太多有时会导致电路故障；必要时，可用洗耳球吹净或用毛刷刷净。处理积尘时务必切断电源。

10）长期不使用的仪器应保持其干燥，潮湿季节应定期通电。

（4）紧急情况处理

工作中如遇突然停电，应迅速熄灭火焰。用石墨炉分析，应迅速关断电源。然后将仪器的各部分恢复到停机状态，待恢复供电后再重新启动。

进行石墨炉分析时，如遇突然停水，应迅速切断主电源，以免烧坏石墨炉。

进行火焰法测定时，万一发生回火，千万不要慌张，首先要迅速关闭燃气和助燃气，切断仪器的电源。如果回火引燃了供气管道和其它易燃物品，应立即用二氧化碳灭火器灭火。发生回火后，一定要查明回火原因，排除引起回火的故障。在未查明回火原因之前，不要轻易再次点火。在重新点火之前，切记检查水封是否有效，雾室防爆膜是否完好。

1.4 火焰原子吸收光谱

1.4.1 火焰原子化过程

火焰原子吸收光谱法是利用雾化器使试样溶液形成气溶胶，将气溶胶送入火焰进行原子吸收测量的方法。在这种方法中，火焰是实现待测元素原子化的能源，也是基态原子的载体。原子吸收分析，最初是从火焰原子化技术发展起来的。迄今为止，火焰原子化仍然是应用最普遍的方法。

火焰原子化是一个复杂的物理化学过程，整个过程可以简略地用图 1.16 概括。图 1.16 所示的一系列变化大致可分为传输、蒸发和气相平衡三个阶段。实际上各阶段以及每个阶段的各个过程很难截然分开。为了对原子化过程有个总体的了解，仍有必要对每个阶段进行相对独立的讨论。

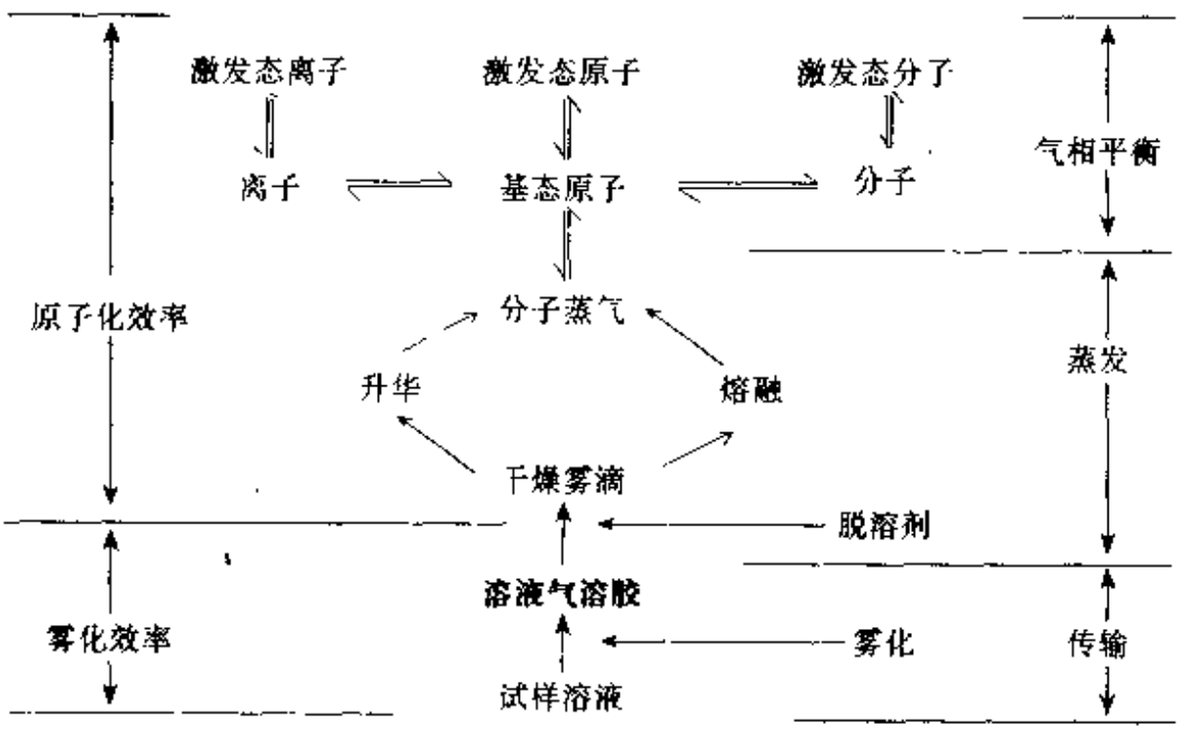


图 1.16 火焰原子化过程

(1) 传输阶段

在传输阶段，要将试样溶液送入火焰，这是通过试样溶液雾化来实现的。试样溶液经雾化器形成细雾，伴随燃气和助燃气进入火焰。有足够多的试样溶液进入火焰才有可能在火焰中产生高浓度的基态原子。进入火焰的雾滴要想在达到光束位置的极短时间内实现原子化，雾滴的粒度必须很小。雾滴粒度分布均匀则有助于火焰中基态原子集中分布。由此可知，试样溶液的雾化效率和雾滴粒度分布是衡量传输效果的重要标志。

(2) 蒸发阶段

溶液气溶胶被送入火焰后要经历雾滴脱溶剂、固体粒子的熔融和蒸发，这一过程组成蒸发阶段。理想的情况下蒸发阶段应在试样到达测量光束位置之前完成。由于受到火焰结构的限制，从燃烧器到测量光束的距离是很有限的。这就要求蒸发阶段必须在很短的时间内完成。

雾滴脱溶剂可分为两步。首先在雾室内部分脱溶剂，然后在火焰中完全脱溶剂。室温下雾滴脱溶剂主要受扩散作用的制约，脱溶剂程度很低。雾滴在火焰中脱溶剂的时间与火焰温度、溶液粘度、溶剂的沸点和蒸发热、雾滴直径有关。对特定的测定条件而言，脱溶剂时间主要取决于雾滴的直径。亦即雾滴的直径越小脱溶剂时间越短。

雾滴脱溶剂干燥后继续在火焰中加热，可能通过两种途径形成分子蒸气。一种途径是固体盐类升华，而大多数盐类是经过熔融蒸发的途径形成分子蒸气。一般地说火焰温度越高熔融所需时间越短，雾滴颗粒越大熔融时间越长。至于晶体性质的影响，通常是分子量越小、其中金属离子价态越高，键能也较大，难于熔融。正是由于这种原因，对于变价元素往往是低价态时测定灵敏度较高。

雾滴颗粒的大小不仅与熔融时间有关，还会影响熔点温度。理论和实践都证明，粒子直径变小熔点温度要降低。这是由于粒子直径变小表面积加大，晶体总表面能增加内能降低的缘故。

熔融的液滴变为分子蒸气也要有一个过程，这一过程越短对原子吸收分析越有利。根据热力学推导，熔滴完全蒸发所需的时间不仅与化合物自身的性质和火焰温度等因素有关，还与熔滴的表面积有关。熔滴的半径越小蒸发越快。

从以上讨论不难发现，雾滴脱溶剂、熔融和蒸发必须在很短的时间内完成，才有可能获得预期的分析结果。

(3) 气相平衡阶段

如图 1.16 所示，气相平衡是一个复杂的反应平衡体系，本节着重从原子化的角度加以讨论。气态分子 MX 继续在火焰中加热，原子间振动加大，若能获得足够的能量原子间的键就会断裂，解离出待测元素的原子。分子解离的难易主要取决于火焰温度和键能的大小。在火焰中分子的解离是一个可逆过程。

$$MX \rightleftharpoons M + X$$

该化合物的解离度若用 α_d 表示，其值可由下式计算。

$$\alpha_d = \frac{[M]}{[M] + [MX]_*} \qquad (1\text{-}20)$$

式中：[M] 为已解离的金属原子的浓度，$[MX]_*$ 为未解离的分子的浓度。

在热力学平衡条件下一般用解离平衡常数 K 表示解离度 α_d。

$$K = \frac{[M][X]}{[MX]} \qquad (1\text{-}21)$$

将 (1-21) 式代入 (1-20) 式，经过整理得到 (1-22) 式。

$$\alpha_d = \frac{1}{1 + \frac{[X]}{K}} = \frac{K}{K + [X]} \qquad (1\text{-}22)$$

由 (1-22) 式可以看出，K 值越大，[X] 值越小，解离度越大。当 $K \gg [X]$ 时 $\alpha_d \approx 1$，当 $[X] \gg K$ 时，$\alpha_d \approx 0$。为了在火焰中获得高浓度基态原子，希望 K 具有较大值。解离平衡常数与火焰温度成正比，与分子的解离能成反比，它们之间的关系可以近似地用下式表达。

$$\lg K = R + \frac{1}{2}\lg T - \frac{5040}{T}D_0 \qquad (1\text{-}23)$$

式中，R 为气体常数，T 为火焰温度，D_0 为分子的解离能（eV）。

在特定的火焰条件下，化合物的解离能越低越易于原子化。对于同一种元素，选择适当的溶液介质，使待测元素在火焰中生成解离能低的化合物有助于提高原子化效率。火焰温度是原子化的另一重要条件。使用空气-乙炔火焰测定时，一些解离能高的元素不能实现原子化，此时必须使用温度更高的一氧化二氮-乙炔火焰。另一方面，一些碱金属的化合物解离能很低，在空气-乙炔火焰中不仅能充分解离，解离出的基态原子还会进一步电离成离子，火焰温度太高反而对测定不利。实际工作中必须准确把握各种平衡因素，选择合理的原子化条件。

1.4.2 火焰的性质和种类

（1）火焰的结构

火焰不仅是提供热能的能源，它还是一个化学反应池。火焰的不同部位发生的反应不同，其氧化还原条件也不一样。以常用的空气-乙炔预混合火焰为例，从缝口至着火点之间的区域是预热区。这一区域一般只有 1～2mm 高，改变溶液提升速率能观察到预热区高度的微小变化。溶液气溶胶在预热区内完成脱溶剂过程，雾滴形成固体微粒。预热区上方是第一反应区，约有 3～4mm 高，呈现为蓝色焰芯。由于燃烧不完全，燃气的半分解产物丰富，火焰具有强还原性，火焰的温度未达到最高。在第一反应区内，脱溶剂的固体微粒熔融、蒸发，原子化程度很低。一般很少在这一区域进行原子吸收测定，只有易于原子化的碱金属元素在干扰少的情况下才在第一反应区测定。第一反应区上方是锥间区。锥间区没有明显的标志，区域的大小随燃气与助燃气比例发生变化。锥间区火焰温度达到最高，分子蒸气在这一区域解离成基态原子，同时也发生图 1.16 所示的一系列气相平衡反应。原子吸收测定大多选在该区进行。锥间区上方是第二反应区，此时助燃气已充分燃烧，火焰温度逐渐降低，基态原子又重新生成化合物。这一区域

已观测不到原子吸收信号。

（2）火焰类型

化学计量火焰　化学计量火焰又称中性火焰。化学计量火焰的燃气和助燃气的量是按照化学反应方程式的计算量供给的。这种火焰温度高、干扰少、火焰背景低、稳定性好。与富燃火焰相比其锥间区范围小，原子化区域比较集中。对于大多数元素的测定，化学计量火焰是一种比较理想的火焰。

富燃火焰　富燃火焰的燃气供给量超过化学反应式计算的理论量。当燃气过量较多时火焰呈黄色，燃气过量不太多时由于大气中空气的参与往往看不出火焰的黄色。富燃火焰的锥间区温度略低于中性火焰，锥间区的范围比中性火焰宽。富燃火焰的锥间区内有丰富的燃气分解、半分解产物，具有强烈的还原性。容易生成难解离氧化物的元素利用这种火焰测定比较有利。富燃火焰的背景吸收较大，化学干扰也比较严重。

贫燃火焰　贫燃火焰的燃气供给量少于理论需求量。贫燃火焰中燃气半分解产物少。火焰加热过量的助燃气消耗了大量热能，所以火焰温度较低。贫燃火焰适用于测定解离能低的元素。

（3）火焰的种类

空气-乙炔火焰　空气-乙炔火焰是应用最普遍的火焰。这种火焰的温度可达 2300℃，燃烧产生的半分解物 CO、CH、C 等自由基具有很强的还原性，因而具有较强的原子化能力。富燃的空气-乙炔火焰中还原性自由基更为丰富，对生成难解离氧化物的元素也具有较好的原子化效果。例如测定 Cr、Sn 等元素时就需要使用富燃火焰。大多数元素用中性火焰测定能获得良好的结果。测定碱金属时则要使用贫燃火焰。空气-乙炔火焰燃烧稳定，背景吸收小，只有在波长小于 210nm 的紫外区才产生明显的背景吸收。用这种火焰可以测定约 35 种元素。

一氧化二氮-乙炔火焰　空气-乙炔火焰虽然能测定大多数元素，但不能测定氧化物解离能大于 5eV 的元素。用一氧化二氮（俗称笑气）作助燃气的笑气-乙炔火焰能达到 3000℃高温，其富

燃火焰中不仅含有乙炔的半分解产物(C)、CH、C 等自由基，还含有笑气产生的 CN、NH 等自由基，火焰具有强烈的还原性。火焰中还原性自由基有效地争夺金属氧化物中的氧，使金属元素原子化。用这种火焰能够测定 Al、Si、Be、Ti、Zr、Nb、V 等其氧化物解离能很高的元素。中性火焰的还原性较弱，贫燃火焰则完全失去了还原性。测定氧化物难解离的元素不宜使用贫燃火焰。由于笑气-乙炔火焰温度高，测定电离电位低的元素会产生强烈的电离，测定灵敏度有时比空气-乙炔火焰还要低。除空气-乙炔火焰之外，笑气-乙炔火焰是应用最多的火焰，用这两种火焰能够分析近 70 种元素。笑气-乙炔火焰的燃烧速度快，为了防止回火必须使用缝长 50mm 的燃烧器。笑气是一种麻醉剂，使用时要注意安全。笑气-乙炔火焰背景发射强、噪声大，测定精密度也比空气-乙炔火焰差。

空气-天然气火焰　空气-天然气火焰以及空气-液化石油气火焰的温度大约在 1900℃左右，可以用来测定解离能低的元素。许多有色金属元素、碱金属元素可以用这类火焰测定。这类火焰燃烧速度低、安全性好、燃烧稳定、火焰背景也低。只是火焰温度较低，测定灵敏度较空气-乙炔火焰差，化学干扰也更显著。

1.4.3　最佳测定条件的选择

一般情况下人们总是希望获得较高的测定灵敏度、良好的测量精密度、较宽的线性范围并在无干扰的条件下测定，有时还要考虑分析速度和分析成本。要想使测定结果尽善尽美，就需对各种测定条件做认真的选择。有时一个测定条件的改变往往对各种分析性能产生不同的影响，选择测定条件时必须对其产生的不同影响加以权衡，不得不有所侧重有所取舍。实际工作中由于分析对象和分析目的不同，会对分析性能提出不同的要求。试样含量较高时一般不追求测定灵敏度。此时通常希望获得更好的测量精密度。试样含量很低时大多数情况下要把测定灵敏度放在首要位置，有时为了获得必要的分析结果不得不牺牲测量精密度。所以，必须准确地理解各种测定条件对分析性能的影响，结合具体情况

选择合理的测定条件。

（1）分析线的选择

选择分析线首先要考虑测定灵敏度的需要。原子吸收分析主要用于微量成分的分析，通常选择最灵敏线。分析高含量成分时可选择次灵敏线。过渡元素的吸收线较多，往往有若干条灵敏度相近的吸收线，有较大的选择余地。在测定灵敏度满足要求的前提下应选用发射强度高的分析线，这有利于获得较好的稳定性，有助于分析结果精密度的改善。例如，Pb217.0nm 线的灵敏度约比 Pb283.3nm 线高一倍，但由于 Pb217.0nm 线发射强度低、火焰背景吸收大，仪器的稳定性较差，实际工作中更多地是用 Pb283.3nm 线。选择分析线时还应注意邻近线的分布情况。如果分析线附近有仪器不能分开的邻近线，则会影响测定灵敏度，特别是分析线与试样共存成分的吸收线重叠时还会产生光谱干扰。

（2）光谱通带的选择

仪器的光谱通带宽度靠狭缝调节机构改变。绝大多数仪器的入射狭缝和出射狭缝是同步调节的，所以光谱通带宽度影响进入单色器的光通量和谱线纯度。小的光谱通带能得到高质量的谱线和纯净的光谱，有助于获得较高的测定灵敏度和较好的线性。但小光谱通带进入单色器的光通量小，必须提高光电倍增管的工作电压，这就可能导致仪器信噪比变坏。加大光谱通带虽然有助于仪器稳定性的改善，然而如果光谱通带大到覆盖其它邻近线的程度就会影响测定灵敏度。一般情况下谱线简单的元素可以选择较大的通带宽度，谱线复杂的元素应选择较小的通带宽度。

（3）灯电流的选择

灯电流的变化影响谱线发射强度和谱线质量。灯电流小时，谱线多普勒变宽和自吸收效应小，能得到较高的测定灵敏度和较好的线性；灯电流太小使灯的发光不稳定，谱线发射强度低，会影响仪器的稳定性。加大灯电流，灯的发光强度高，有助于信噪比的改善；灯电流太大又可能导致谱线变宽和自吸收，造成灵敏度降低，标准曲线弯曲。一般情况下，低熔点易蒸发元素的灯不宜

选用太大的灯电流，而难熔元素的灯可以适当加大灯电流。当然这还与仪器的供电方式和灯的结构有关。测定灵敏度和精密度对灯电流的要求是相互矛盾的。因此必须根据具体仪器条件和分析对象权衡利弊，同时还要与分析线和光谱通带宽度结合起来综合考虑。

(4) 火焰燃助比的选择

燃气与助燃气流量之比不同，火焰的温度和氧化还原性质也随之改变。这种变化导致原子化效率和基态原子在火焰中的分布发生变化。通常情况下人们习惯根据测定灵敏度选择火焰燃助比。金、银等高熔点惰性元素适宜选用贫燃火焰；铬、钙、锡等生成难解离氧化物的元素选用富燃火焰；大多数元素选用中性火焰。应该指出，燃助比的变化还会引起测定精密度和化学干扰程度的变化。所以，根据测定灵敏度选择的燃助比与根据消除干扰选择的燃助比有时会有很大差别。

(5) 观测高度的选择

观测高度对测定灵敏度、精密度和化学干扰程度都有较大影响。一般情况下在第一反应区不少元素已能获得较高测定灵敏度。这一区域大约在燃烧器上方 4～5mm 之间，火焰具有很强的还原性。但这一区域测定精密度较差，化学干扰也比较严重。提高观测高度测定灵敏度稍有降低，但测定精密度和化学干扰程度明显改善。常用的观测高度大约在 6～10mm，相当于火焰的锥间区。观测高度大于 10mm，化学干扰明显降低，火焰稳定，但测定灵敏度也相应降低。必须注意，观测高度的影响是与火焰燃助比密切相关的。燃助比发生变化时同一观测高度上的情况也会随之改变。所以最好对燃助比和观测高度进行综合考察。为此，通常以燃助比为 x 坐标，以观测高度为 y 坐标，以测定灵敏度或测定精密度或化学干扰程度为 z 坐标，根据实验数据绘制三维坐标图，根据三维图作出判断。

日常工作中经常发现，使用两台不同的仪器以消除干扰为目的所选择的火焰条件亦不尽相同。这可能由于不同仪器上燃烧器

缝口宽度、燃气和助燃气总量，特别是雾化器的雾化效率和雾滴粒度分布上的差异导致干扰程度与燃助比或观测高度关系的变化而引起。由于这种原因，在直接采用文献报道的火焰条件时最好先在所用仪器上加以验证，然后再用于试样分析。

1.4.4 火焰光度分析

火焰光度法是以火焰作为激发源的发射光谱分析方法。由于火焰的温度较低，只能用于少数元素的分析，再加上火焰光度法的分析操作与常规的发射光谱法相距甚远，在发射光谱的专著中已很少提及这种方法。但对于一些激发电位低的碱金属元素的分析，火焰光度法仍不失为一种简洁快速的分析方法。

火焰光度法根据谱线发射强度与待测元素浓度的对应关系进行定量分析。根据（1-8）式，N_j/N_0值与温度成正比，与元素的激发电位成反比。原子吸收分析中原子化温度一般在3000K，大多数元素N_j/N_0值很小，所以（1-8）式一直被用来说明原子吸收的灵敏度比发射光谱法高。不过，对于激发能低的元素，N_j/N_0值也是不容忽视的。经验表明，激发电位低于3.5eV的元素火焰发射光谱法的灵敏度通常比火焰原子吸收光谱法更高。

火焰光度法使用的仪器称火焰光度计，其结构如图1.17所

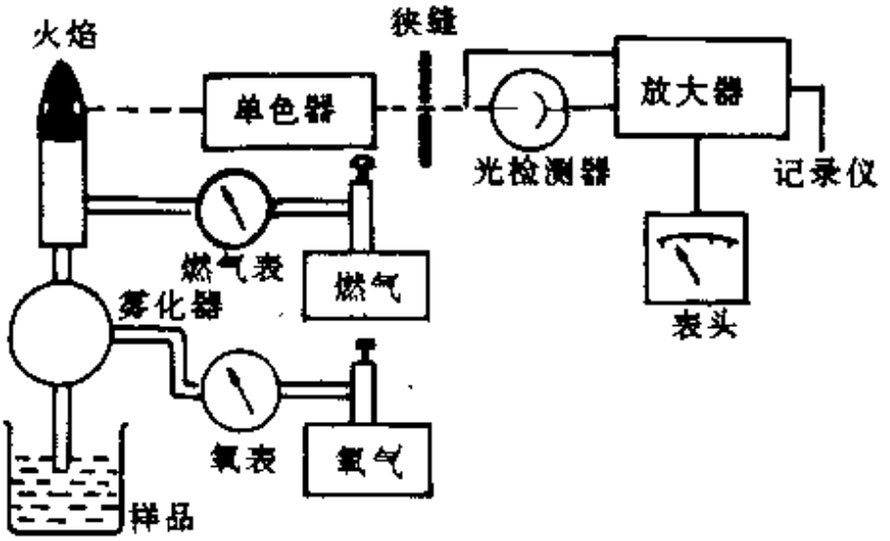


图1.17 分光式火焰光度计示意

示。仪器主要由光源、试样雾化系统、单色器和检测系统组成。光源即是火焰，常用的有空气-丙烷、空气-液化石油气、空气-乙炔、空气-气化汽油火焰。试样雾化系统包括供气系统、雾化器、预混合室、燃烧器等。单色器有棱镜式单色器或光栅式单色器，检测器可以使用光电管、光电倍增管等，检测器输出的光电流信号经过放大由显示仪表给出测定结果。这种仪器可用于分析谱线复杂的元素。火焰光度计与原子吸收分光光度计相比只是少了空心阴极灯系统，其余部分十分相似。目前，有些商品原子吸收分光光度计具有火焰光度分析功能。

目前广泛应用一种简易型火焰光度计。这种仪器用滤光片充当单色器，用光电池作光电转换器件，直接用灵敏检流计检测光电池输出的光电流信号。该仪器的灵敏度较低，选择性差，通常只能用于 Na、K、Li、Ca 等少数几种元素的测定。其优点是结构简单、价格低廉，操作方便。

1.5 石墨炉原子吸收光谱

根据原子化方式分类，原子吸收光谱可分为火焰原子化方式和无火焰原子化方式。无火焰原子化方式主要是电热原子化和汞的冷蒸气原子吸收。电热原子化的装置较多，主要有高温石墨炉、石墨杯原子化器、碳棒原子化器、金属炉原子化器等。高温石墨炉简称石墨炉。以石墨炉为原子化器的方法称为石墨炉原子吸收光谱法。这种方法的普及程度仅次于火焰法。

石墨炉原子吸收光谱法的原子化过程在石墨管内一个很小的空间内完成。由于基态原子在光路中停留的时间较长，又避免了火焰气体的大倍率稀释，所以石墨炉法的测定灵敏度比火焰法高得多。石墨炉法的检出限一般在 10^{-10}～10^{-14}g。

1.5.1 石墨炉原子化

石墨炉原子吸收分析是将一定量的试样溶液注入到石墨管内，在惰性气氛保护下使电流通过石墨管，利用石墨管的发热使

其中的待测元素实现原子化。石墨炉原子化与火焰原子化的明显区别在于，石墨炉内的原子化过程包含了一个待测元素与共存元素分馏的过程。这一分馏过程是通过程序升温和高温预处理完成的。经过高温预处理尽可能将共存成分除去，使待测元素以金属或化合物的形态留在石墨管内，待进一步升温使待测元素原子化。待测元素的原子化是化学热力学和化学动力学综合反应的结果。石墨炉内待测元素的原子化，一般认为有以下几种方式。

1）固体氧化物在石墨表面还原　经过高温预处理，试样中待测元素生成氧化物，在原子化温度下被碳还原。还原反应产生的金属可能是固态，也可能是液态或气态，进一步受热形成自由原子。在大多数情况下，Co、Cr、Cu、Fe、Ni、Pb、V等元素是经过这种途径实现原子化的。

2）氧化物热分解　经过高温预处理后，待测元素生成的氧化物在原子化温度下热分解产生自由原子。氧化物的分解反应有些是在固相完成的，分解产生的金属进一步受热形成自由原子；也有些氧化物在原子化温度下首先形成分子蒸气，继而在气相中完成分解反应。Ag、Ba、Bi、Ca、Cd、Mg、Mn、Zn、Al等元素往往通过这种途径实现原子化。

3）卤化物在气相中分解　一些金属元素的卤化物具有很强的热稳定性，经过高温预处理以卤化物形态留在石墨表面。在原子化温度下熔融、蒸发、分解产生待测元素的自由原子。Cd、Fe、Zn有时便通过这种途径实现原子化。不过，此处所说的卤素通常只限于氯。

4）金属蒸发　一些元素在高温预处理过程中已经被还原为金属，进一步升高温度，金属从石墨表面蒸发，形成自由原子。Au等贵金属元素往往通过这种途径实现原子化。

除上述几种方式外，使用硫酸溶液测定时，有些元素可能在高温预处理中生成稳定的硫化物，在原子化温度下通过硫化物分解的途径实现原子化。

高温下，石墨炉内的反应很复杂，待测元素的原子化机理不

仅与待测元素的物理化学性质有关，还与反应体系内各相关化合物的物理化学性质以及原子化器的性能有关。在实际工作中，应结合各相关化合物和待测元素的熔点、沸点、分解温度和自由能，根据灰化曲线和原子化曲线加以研究。

1.5.2 石墨炉

早在50年代就开始了石墨炉的研究工作。目前，应用最普遍的是Massmann型石墨炉。这种石墨炉的结构如图1.18所示。

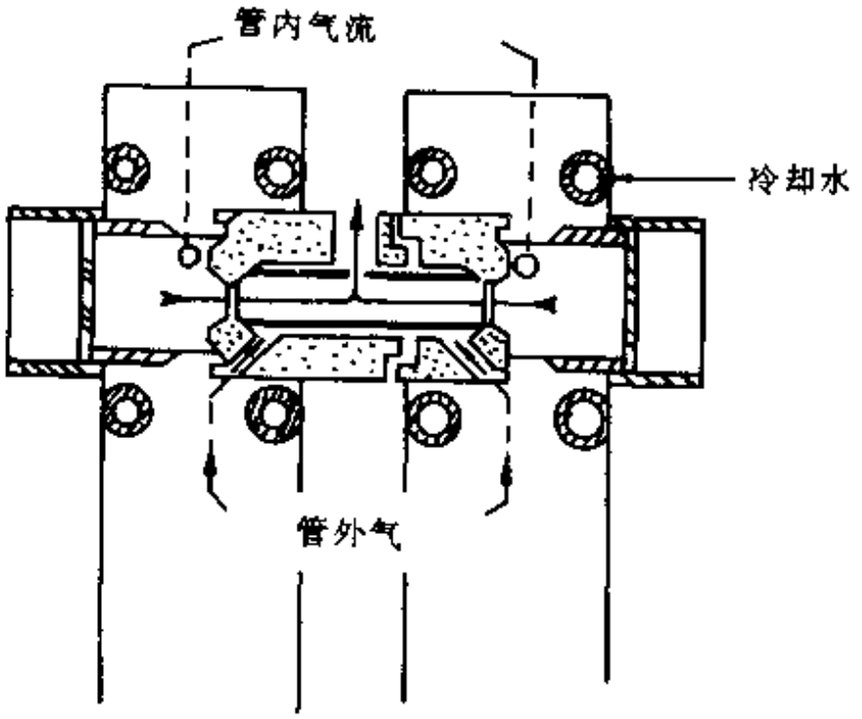


图1.18 石墨炉的结构

石墨炉的核心部件是一个长约50mm、外径为8～9mm、内径为5～6mm的石墨管，管壁中间部位有一个用于注入试样溶液的直径为1～2mm的小孔。石墨管两端安装在连接电源的石墨锥体上。为了防止石墨管在高温下燃烧，其外侧设置一个惰性气氛保护罩，保护罩内有惰性气体流过。这一路保护气称为外气。另有一路惰性气体从石墨管两端进入其中，从中间的小孔逸出。这一路气流称为内气或载气。炉体两端装有石英窗，光束透过石英窗从石墨管内通过。炉体的最外层是一个水冷套，以降低电接点的温度和炉体的热辐射。

石墨炉由一个低电压大电流电源供电。分析过程一般分为干燥、灰化、原子化、清除四个阶段。通过石墨炉电源的自动程序，设定各阶段的温度、升温方式和加热时间。各阶段的升温方式分为斜坡升温和快速升温两种。斜坡升温方式是使炉温在一定时间内达到设定温度；快速升温方式是使炉温在瞬间达到设定值，快速升温也称最大功率升温。快速升温的升温速率可达 2000℃/s 以上。在升温过程中，利用安装在炉体上的光学温度传感器测量炉内温度，测量的信号反馈给电源的控制电路，实现温度的自动控制。在原子化阶段，采用快速升温往往能使待测元素在极短的时间内实现原子化，以获得更高的瞬时峰值吸收信号。

尽管 Massmann 石墨炉的应用已经十分普遍，但这种石墨炉有一个不足之处，这就是石墨管的温度分布在时间上和空间上的不均匀性。由于石墨管内温度分布不均匀，使得实际的原子化过程与理论推导的情况有很大偏离。这给机理研究工作和实际分析工作带来许多困难。针对这种情况，里沃夫 (L'VOV) 提出，在石墨管内设置如图 1.19 所示的石墨平台，这种平台被人们称作里沃夫平台。石墨平台与石墨管轻微接触，热传导作用并不明显。如果使用热解石墨平台，则由于热解石墨具有很强的各向异性，层间热传导性差，瞬间的热传导可以忽略。石墨管升温时平台表面升温滞后，当石墨管快速达到设定温度并处于平衡温度时，平台表面上的试样被辐射热加热。待测元素从平台上蒸发进入一个恒温环境，便实现了稳定温度条件下的原子化。这就更接近于理想的原子化条件。使用平台的石墨炉也被称为稳定温度石墨炉或平台石墨炉。

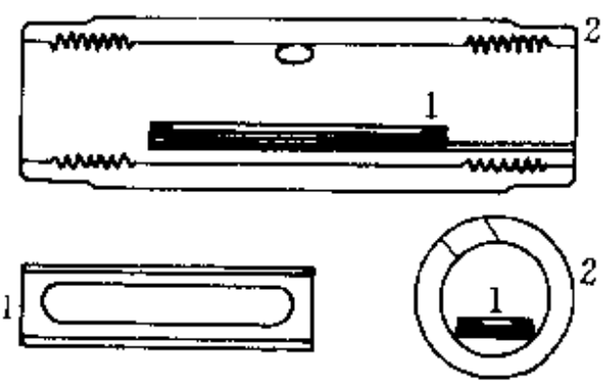


图 1.19 L'VOV 平台及其在石墨管中的状况
1—石墨平台；2—石墨管

1.5.3 石墨炉最佳测定条件的选择

(1) 干燥条件

干燥的目的是蒸发试样溶液的溶剂，干燥阶段是一个低温加热过程。干燥的温度和时间，根据试样组分和注入量确定。干燥的温度，一般应稍高于溶剂的沸点，水溶液的干燥温度可选在100～120℃。试样量较大时，加热时间可稍长，一般在20～60s。干燥效果对测定结果有一定影响，特别是粘度较大和盐类浓度较高的溶液，升温速度太快可能造成试样在炉内飞溅，影响测定结果的重现性。在这种情况下，采用斜坡升温方式使炉温缓慢升至设定值就显得十分必要。

(2) 灰化条件

灰化处理的目的是除去试样中的有机物和低沸点的无机化合物，尽可能减少基体成分在炉内的残留和降低原子化阶段的背景吸收值；同时，还要使待测元素以相同的化学形态进入原子化阶段。除了上述目的之外，还有一条基本的要求，这就是必须确保待测元素在灰化处理阶段没有明显的损失。在选择灰化条件时，除去基体成分和保证待测元素不损失这两个方面经常产生矛盾，灰化处理的效果会直接影响分析结果。因此，灰化条件是石墨炉测定的重要参数之一。

灰化温度一般是通过实验确定的。其具体方法是绘制灰化曲线。选择不同的灰化温度进行灰化处理，然后在最佳的原子化条件下测定待测元素的原子吸收信号。通过一系列实验得出灰化温度与原子吸收信号的对应关系，并用图表示，就得到了如图1.20中曲线1所示的灰化曲线。灰化曲线表明，灰化温度低于A值，待测元素的原子吸收信号基本平稳。温度低于A，待测元素无损失；温度高于A，待测元素开始挥发损失，待测元素的原子吸收信号降低。温度高于B，则待测元素损失殆尽。根据灰化曲线即可确定温度A是可供选择的最高灰化温度。较低的灰化温度虽然可以保证待测元素不损失，但温度太低，共存成分的分离效果不好，大量基体成分进入原子化阶段会产生强烈的背景吸收，有时还会产

生基体干扰。通常情况是选择略低于 A 的温度作为灰化温度。图 1.20 中的灰化曲线是在特定的灰化时间下得到的。延长或缩短灰化时间，灰化曲线的形状都会发生变化。所以，灰化时间的确定应该与灰化温度结合起来综合考虑。

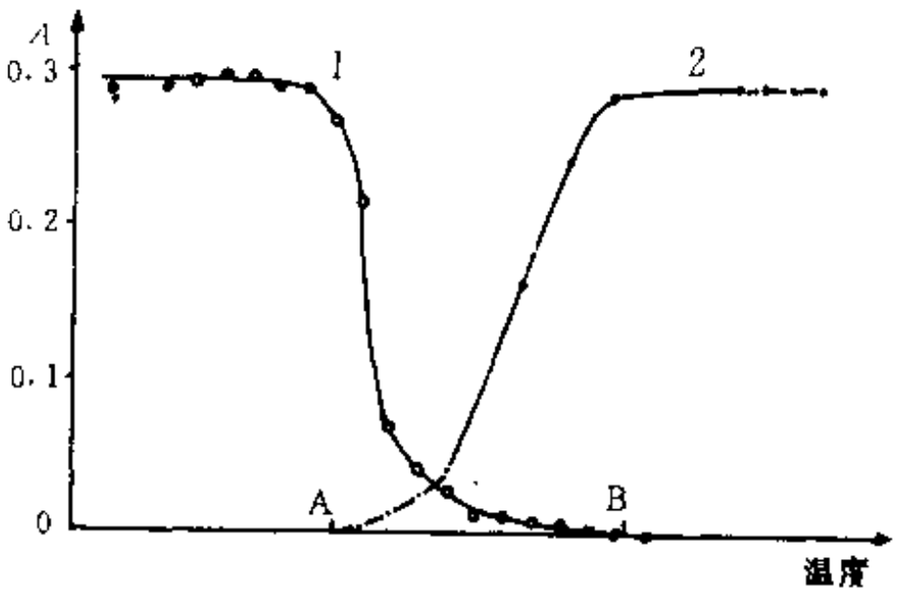


图 1.20　灰化曲线（1）和原子化曲线（2）

1--灰化曲线；2—原子化曲线

灰化温度和灰化时间主要取决于待测元素和共存成分的物理化学性质及其化学形态。低熔点易挥发元素所允许的灰化温度相应较低。对组分复杂的试样，为了保证待测元素不损失，往往不能很好地分离共存成分，影响测定结果。在这种情况下，应该考虑使用基体改进剂。

（3）原子化条件

原子化温度取决于待测元素及其相关化合物的性质。最佳原子化温度可以通过实验确定。在最佳灰化条件下进行灰化处理，然后在不同原子化温度下进行原子吸收测定，以原子化温度与待测元素的原子吸收信号对应作图，可得到如图 1.20 中曲线 2 所示的原子化曲线。从原子化曲线可知，温度低于 A 时待测元素不产生原子吸收信号，因为此时待测元素不能形成自由原子。温度高于 A 开始出现原子吸收信号，随着温度升高吸收信号逐渐增大，温

度 B 是一个转折点，温度继续升高信号增加趋于平缓。这表明温度高于 B，待测元素能迅速原子化。一般原子化温度选择以稍高于 B 为宜。原子化温度太高会影响石墨管的寿命。在选定的原子化温度下，原子化时间太短会影响原子化效果，时间太长会降低石墨管的寿命，通常将原子吸收信号消逝的时间定为原子化时间。

一些高熔点元素的原子化曲线有时并不出现明显的转折点，原子吸收信号随温度升高不断增加。这是由于实验温度尚未达到理想的温度，而进一步升高温度又会缩短石墨管的寿命。在这种情况下，必须在测定灵敏度和石墨管寿命之间权衡利弊。热解石墨管能经受更高的温度，使用热解石墨管有助于提高难熔元素的测定灵敏度。与普通石墨管相比，热解石墨管表面更为致密，具有较强的抗氧化能力，也不易渗透。使用热解石墨管还有助于测定精密度的改善。但由于热解石墨管的惰性，其还原气氛较弱，对于生成易挥发氧化物的元素，测定灵敏度并不优于普通石墨管。

(4) 清除条件

为了避免原子化之后石墨炉内的残留物对下一次测定产生影响，升温程序中设置了清除步骤。清除的温度应高于原子化温度，清除时间一般为 3～5s。

(5) 惰性气体

石墨炉的外气用于屏蔽石墨管，防止石墨在高温下燃烧。外气的流量一般在 1～5L/min。载气的作用是将干燥、灰化处理时蒸发的组分输送到石墨管外面。载气的流量大体为每分钟数十毫升。外气和载气通常使用氩气。实际工作中有时采用原子化停气方式。所谓原子化停气，是指原子化阶段停止载气输入。由于石墨管内气流停止流动，延长了自由原子在光路中的停留时间，能够提高测定灵敏度。

关于石墨炉法测定条件的选择，原则上与火焰法相同，不同之处在于石墨炉法是测量瞬时吸收信号。瞬时信号的测量可采用峰高法和峰面积积分法。峰高法是测量瞬时吸收信号的峰高，这种方法的灵敏度较高。峰面积法是在设定的时间内测量吸收信号

的积分值，这种方法具有较好的重现性。上述两种测量方式对原子化条件的要求有一定差别。实际工作中应该根据试样含量、测定灵敏度、精密度的要求通过实验确定。

1.6 发生氢化物原子吸收光谱

发生氢化物原子吸收分析是继火焰原子吸收法和石墨炉原子吸收法之后出现的一种方法。这种方法是通过化学反应使试样溶液中待测元素转化为气态共价氢化物，再将氢化物导入原子化器进行原子吸收测定。测定灵敏度比常规火焰法提高3～4个数量级。这种方法还具有干扰少、操作简便、分析速度快的优点，已在环境科学、卫生、食品、地质、冶金等领域得到广泛应用。

1.6.1 氢化物的发生

氢能与许多元素生成氢化物。氢与元素周期表中第Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ族元素生成的共价氢化物均具有较低的沸点，在室温下呈气态。上述元素中As、Sb、Bi、Se、Te、Ge、Sn、Pb等8种元素能够用原子吸收法测定。早期的工作大多用Zn、Al等金属作还原剂，发生氢化物的反应如下：

$$3Zn+2H_3AsO_3+6HCl \longrightarrow 2AsH_3+3ZnCl_2+3H_2O$$

由于这类反应速度较慢，必须将反应产生的气体收集起来再去测定，操作也比较麻烦。用锌作还原剂只能分析砷等少数几种元素。目前，普遍用硼氢化钾作还原剂，分析元素也扩大到上述8种。

硼氢化钾是一种强还原剂，很容易水解，在酸性溶液中迅速分解。

$$KBH_4+HCl+3H_2O \longrightarrow H_3BO_3+KCl+4H_2$$

溶液中含有砷等元素时，发生如下反应，砷被还原为砷化氢。

$$KBH_4+H_3AsO_3+HCl \longrightarrow AsH_3+H_3BO_3+KCl+H_2$$

发生氢化物的反应一般须在强酸性介质中进行。将固体的硼氢化钾或硼氢化钾溶液加入酸性溶液中，上述反应能在瞬间完成。测定As、Sb、Bi、Se、Te五种元素，溶液的酸度在0.x～6mol/L

范围内均可获得理想的测定灵敏度。对于 As、Sb、Se 等变价元素，预先还原到低价态有助于测定灵敏度的提高。测定锡应在酸度小于 1mol/L 的溶液中进行。发生锗烷（GeH_4）的酸度一般在 0.xmol/L。锗的测定灵敏度是上述 8 种元素最低的一个，使溶液中含有酒石酸、柠檬酸等有机酸能明显改善测定灵敏度。发生氢化物测定铅时溶液中添加过氧化氢、重铬酸钾、过硫酸铵等强氧化剂才能使铅还原为铅烷（PbH_4）。在微酸性介质中添加一定量的铁氰化钾，其测定灵敏度要比使用重铬酸钾等氧化剂时提高两个数量级。

与金属还原剂相比，硼氢化钾能配制成溶液使用，发生氢化物的反应能在瞬间完成。不仅有利于实现分析操作的自动化，也可以实现发生氢化物装置与原子吸收分光光度直接连机。目前已有数种形式能与原子吸收分光光度计连机的氢化物发生装置。常用的氢化物发生装置：

1)双毛细管喷雾式氢化物发生器　这种发生器与火焰原子吸收分析用的雾化器相似，不同之处在于氢化物发生器有两根进样毛细管。靠压缩空气喷射产生的负压分别从两根毛细管吸喷试样溶液和硼氢化钾溶液。两种溶液在喷口处混合发生反应。用这种发生器取代火焰原子化系统的雾化器，以火焰原子化方式测定。这种方法具有简便快速的优点，不过，测定 As、Se 等分析线波长较短的元素时，由于火焰背景吸收较大，仪器基线稳定性较差。

2)间歇式氢化物发生器　这种发生器一般是将一定量试样溶液置于反应器中，依靠控制电路和电磁阀等机构自动添加硼氢化钾溶液。这种装置多与加热石英管式原子化器连用，靠惰性气体将氢化物送入原子化器。这种方法的进样量较大，测量吸收信号的瞬时峰值，再加上避免了火焰气体的稀释作用，能够获得最高的测定灵敏度。

3)流动注射式氢化物发生器　这种发生器靠蠕动泵输送试样溶液和硼氢化钾溶液，两种溶液混合后发生反应，经气水分离器除去反应的废液，由载气送入加热石英管原子化器。这种方法自

动化程度高、分析速度快，具有较好的测定灵敏度和精密度。

1.6.2 氢化物的原子化

发生氢化物原子吸收分析中普遍采用加热石英管原子化器。最简单的石英管原子化器只是一支"T"型石英管，石英管长 120—200mm，内径 6～12mm。氢化物气体从支管进入其中，由两端逸出。两端带有石英窗的石英管有进气和排气支管，石英管安装在燃烧器的位置，光束从石英管中通过。石英管可用电热丝加热，也可以用火焰加热。原子化温度一般在 900～1200℃范围。这种原子化方法最大限度地减小了载气对氢化物气体的稀释，石英管内由载气维持惰性气氛，消除了背景吸收，能够获得理想的灵敏度和精密度。

关于氢化物的原子化，早期曾从热分解的角度解释。砷等 8 种元素的氢化物中分解温度最高的也不过 300℃左右，PbH_4、H_2Te 甚至在室温下也会很快分解。使用加热石英管原子化器时只有温度高于 700℃才产生原子吸收信号。后来的研究工作证明，氢化物的原子化并不是热分解的结果，而是通过自由碰撞的途径实现原子化。

发生氢化物反应生成的氢化物与硼氢化钾分解产生的大量氢混合在一起，当温度达到 900℃左右，氢气分子中两个原子间的键断开，生成氢的自由基。

$$H_2 \xrightarrow{\triangle} H+H$$

自由氢基与氢化物逐级碰撞，形成自由原子。

$$AsH_3+H \longrightarrow AsH_2+H_2$$

$$AsH_2+H \longrightarrow AsH+H_2$$

$$AsH+H \longrightarrow As+H_2$$

由于氧分子的键焓比氢分子的键焓低，当原子化器中有氧存在时，大约 700℃左右氧分子的原子键断开，生成自由氧原子。

$$O_2 \xrightarrow{\triangle} O+O$$

自由氧原子与氢分子碰撞生成氢的自由基。

$$H_2+O \longrightarrow H+OH$$

所以在700℃左右即有自由氢基存在，此时开始出现原子吸收信号。由于石英管原子化器处于惰性气氛之中，其中的氧是极其有限的，氢化物的原子化主要靠氢分子受热产生的自由氢基实现原子化。使用加热石英管原子化器时，各种元素的原子化温度一般在900～950℃。

1.6.3 发生氢化物原子吸收分析的干扰

发生氢化物原子吸收分析中的干扰分为化学干扰和气相干扰。化学干扰发生在液相，体现为对待测元素氢化物生成以及反应速率的影响。产生显著干扰的主要是Au、Pt、Pd等贵金属元素以及Ni、Cu、Fe等过渡元素。化学干扰的机理可以解释为共存干扰元素被硼氢化钾还原为金属，细微的金属颗粒大量吸附氢和氢化物；细微金属催化氢化物的分解；共存离子与氢化物反应生成难溶化合物等。气相干扰发生在石英管原子化器内，主要是能够生成氢化物的元素之间相互干扰。这种干扰可以从各种元素的氢化物对原子化器内自由基争夺的观点解释。除化学干扰和气相干扰之外，动力学干扰也不容忽视。溶液粘度较大时，硼氢化钾溶液不能迅速与试样溶液混合，反应产生的气泡释放缓慢，影响氢化物的发生速率。出现这种情况采用峰高法测量会体现出负干扰，还会使化学干扰加剧。分析有机试样时，试样消化不完全导致动力学干扰比较明显。

消除化学干扰的常用方法是添加掩蔽剂，防止共存离子与待测元素反应以及防止共存离子被还原成金属。常用的掩蔽剂有柠檬酸、酒石酸、硫脲、氨基硫脲、碘化钾、硫氰酸钾、EDTA、1，10-邻菲咯啉等。针对能生成氢化物的共存元素选择适宜的掩蔽剂，还有助于消除气相干扰。采用火焰原子化方式也能在很大程度上抑制或消除气相干扰。

1.6.4 汞的冷蒸气原子吸收法

汞是唯一能在室温下以原子蒸气状态存在的金属元素。20℃环境下汞的蒸气压为0.16Pa，相当于每立方米空气中含有

14mgHg，所以无需加热就能在室温下进行原子吸收测定。

以冷原子吸收技术测定汞，首先要将试样中的汞还原为金属汞，然后用载气将汞蒸气输送到设置在测定光路上的吸收池内。测定溶液中的汞通常用二氯化锡作还原剂将汞离子还原为金属汞，再用载气将汞从溶液中逐出。这种操作与发生氢化物的过程相似。组装一套简单的装置就能在原子吸收分光光度计上测定汞。测定汞用的吸收池，是一个两端带有石英窗片并具有一个进气管和一个出气管的密闭吸收管，安装在仪器的光路中。用细塑料管将反应瓶、吸收池和气泵串联组成一个密闭循环气路。将试样溶液和二氯化锡溶液加入反应瓶内，靠气泵使含有汞蒸气的气体在管路内循环，经过一段时间仪器上显示出一个稳定的吸收信号。使用硼氢化钾作还原剂还原汞，反应速度比二氯化锡快。由于硼氢化钾分解产生大量氢气，必须使用开放式吸收池。此时需要测量峰值吸收信号。采用冷原子吸收技术测定汞，其特征浓度可达 0.x ng/mL。

1.7 干扰及其消除

原子吸收光谱法是一种相对分析方法，必须通过与标准溶液比较才能确定试样溶液的含量。试样溶液与标准溶液组分的差异以及被测元素化学形态的不同都可能导致测定元素原子化程度的不同。试样溶液中的待测元素经过一系列复杂的物理化学反应才能实现原子化，火焰、石墨炉等原子化器的性能也会对这些反应产生影响。各种因素影响最终可能导致分析误差，有时甚至造成错误的分析结果。这就是所谓干扰。人们常说原子吸收光谱法是一种干扰很少的分析方法，这是与其它分析手段（如发射光谱法）比较而言。实际上原子吸收分析中也会经常出现各种干扰，消除干扰仍是原子吸收分析的重要课题。

原子吸收光谱法的干扰可分为光谱干扰和非光谱干扰。光谱干扰主要指因仪器光谱通带内含有分析线以外的发射线和吸收线

产生的干扰，这与仪器条件和试样组分有关。非光谱干扰主要与试样组分和原子化条件相关联。火焰原子吸收分析中，通常从物理干扰、化学干扰、电离干扰等方面讨论非光谱干扰。石墨炉原子吸收分析中则主要从背景吸收和基体干扰方面加以研究。

1.7.1 物理干扰

物理干扰主要指试样溶液粘度、表面张力、溶液密度等物理性质发生变化产生的干扰。这种干扰发生在火焰原子吸收分析的试样溶液雾化阶段，一些书籍中称为传输干扰。

试样溶液粘度和表面张力的变化会影响雾化器的溶液提升速率。这种影响意味着进入火焰的试样量的改变。溶液粘度和表面张力加大还会导致雾滴颗粒变粗，从而加大了雾滴在雾室内沉降的比例。大颗粒雾滴进入火焰之后，脱溶剂、熔融和蒸发过程延长，使得火焰中原子蒸气密度分布发生变化。

消除物理干扰最常用的方法是配制与试样溶液组分一致的标准溶液，使干扰程度一致。这一方法难以实现时，可以采用标准加入法。如果测定灵敏度允许，大倍率稀释有时也能降低或消除物理干扰。

1.7.2 化学干扰

化学干扰是因待测元素与试样中其它组分发生化学反应使待测元素的化学形态发生变化，或者直接影响待测元素化合物的熔融、蒸发、解离所引起的干扰效应。化学干扰有些是使原子吸收信号降低，称为负干扰。也有些化学干扰是使原子吸收信号增强，称为正干扰。正干扰有助于测定灵敏度的提高，所以又称为增感效应。化学干扰是火焰原子吸收分析中主要的干扰因素。

化学干扰可分为阴离子干扰、阳离子干扰和阴、阳离子的混合干扰。一些书籍中将化学干扰分为凝相干扰、气相干扰。凝相干扰主要涉及待测元素化合物的熔融和蒸发，多从化合物的生成热和熔解温度方面加以讨论。气相干扰主要涉及解离能和气相平衡。

关于阳离子干扰通常可解释为：共存阳离子与待测元素生成

难熔化合物使待测元素难于原子化；共存阳离子生成难熔氧化物对待测元素的包裹；共存阳离子与待测元素同时生成氧化物时，对氧的争夺影响原子化效率。用空气-乙炔火焰测定碱土金属元素时铝产生严重的负干扰。有人曾将火焰中的不挥发物收集起来，用X射线衍射法进行分析，证实在火焰中碱土金属与铝生成物组分为$CaAl_2O_4$、$MgAl_2O_4$。研究表明，Ti、Mo、Zr、Fe、Cr对Ca、Mg的干扰也属于这种情况。大量的Al、Ti对Fe、Co、Ni的干扰一般认为是由于Al、Ti在火焰中生成难熔氧化物对待测元素的包裹。测定铝时有一定量钛存在会使测定灵敏度提高，这被认为是钛与铝争夺氧促进了铝的原子化。

阴离子干扰大体上可分为两种情况。一种情况是阴离子与待测元素生成难熔化合物，使原子吸收信号受到抑制。另一种情况是阴离子与待测元素生成低熔点易解离化合物，使原子吸收信号增强。阴离子产生负干扰的一个典型例子是PO_4^{3-}对Ca、Mg的干扰。通常在稀盐酸介质中测定钙，钙通过$CaCl_2$解离的途径实现原子化。当有PO_4^{3-}存在时钙生成$Ca_3(PO_4)_2$。$Ca_3(PO_4)_2$的熔点（1677℃）比$CaCl_2$的熔点（772℃）高得多，蒸发和解离都受到影响。$Ca(SO_4)_2$的熔点（1450℃）也比$CaCl_2$的熔点高，所以SO_4^{2-}的存在也对钙产生负干扰。有不少阴离子对测定产生正干扰，例如测定铬时添加高氯酸能提高测定灵敏度，氟离子能提高Al、Ti、Zr的测定灵敏度。

阳离子和阴离子的混合干扰往往不是两种作用的简单加和。例如，Al^{3+}和PO_4^{3-}对钙的测定都有影响，当两者同时存在时钙的原子化涉及$Ca_3(PO_4)_2$、$AlPO_4$、$CaAl_2O_4$等多种化合物的熔融和解离平衡，干扰情况变得更为复杂。

化学干扰的程度与共存离子的浓度有关。一般情况下一定浓度的共存离子与不同浓度的待测元素共存时，会使待测元素的吸收信号按比例变化。这类干扰的结果只是使标准曲线的斜率发生变化，被称为是与浓度无关的干扰。还有一类干扰不仅与共存离子浓度有关，而且与待测元素的浓度有关。在这种情况下即使共

存离子的浓度不变也会对不同浓度的待测元素产生不同程度的干扰。这种干扰的结果是使标准曲线弯曲，被称为是与浓度有关的干扰。

化学干扰是一个复杂的问题，至今仍有不少现象不能得到圆满的解释。化学干扰不仅与共存成分及待测元素的物理化学性质有关、与干扰成分的共存量有关，还与雾化器的性能、燃烧器类型、火焰种类、火焰性质以及观测高度等诸多因素有密切关系。消除化学干扰也要从多方面考虑。

1.7.3 消除化学干扰的方法

1)使用高温火焰　火焰温度对试样溶液气溶胶去溶剂、熔融、蒸发和化合物的解离都有直接的影响。提高火焰温度往往能抑制或消除共存成分引起的化学干扰。例如，用空气-乙炔火焰测定钙时，磷酸根和硫酸根产生显著的干扰，如果用一氧化二氮-乙炔火焰可在很大程度上抑制或消除这种干扰。

2) 改变火焰气氛　对于易生成难熔氧化物的元素，使用强还原气氛的火焰有利于这些元素的原子化。例如，用空气-乙炔火焰测定铬，用富燃火焰有助于 CrO 的还原。用一氧化二氮-乙炔火焰测定 Be、Al、Ti 等易生成难熔氧化物的元素时，在火焰的红羽毛区测定干扰现象大大减弱。这是由于该区域含有大量的 CH、CN、OH 等还原性自由基，而自由氧的浓度却很低。火焰的不同位置干扰程度也有很大差异，有时改变观测高度能抑制和消除某些干扰。不过，通过改变观测高度消除干扰往往会降低灵敏度。实际工作中，如果将火焰组分和观测高度这二种因素组合起来综合选择能消除许多化学干扰。

3)添加释放剂　所谓释放剂是指能够将被测元素从热稳定性强的难解离化合物中置换出来的添加剂。这类试剂与干扰成分生成的化合物，其热稳定性更强，解离能也更高。通过置换反应使被测元素释放出来，以促进其原子化。用空气-乙炔焰测定 Ca 时，添加锶盐可消除 PO_4^{3-} 的干扰即是基于这一原理。用一氧化二氮-乙炔火焰测定铝时，铝很容易在火焰中生成难熔氧化物，氧化铝

的解离能也比较高。添加钛或钒的化合物都可提高铝的测定灵敏度。这是由于 AlO 的解离能为 5.98eV，而 VO 和 TiO 的解离能分别为 6.4eV 和 6.9eV，V 或 Ti 与铝争夺氧的结果，使铝易于原子化，提高了铝的测定灵敏度。释放剂必须添加适量，添加量过多可能造成释放剂在火焰中的生成物对待测元素的包裹，反而使测定灵敏度降低。释放剂的添加量通常要通过试验来确定。

4)添加保护剂　保护剂是能与待测元素或干扰元素生成稳定络合物的试剂。保护剂的作用是将待测元素与干扰成分相互隔离，使待测元素在原子化前不会与干扰成分生成难熔化合物。测定钙时添加 EDTA 能消除 PO_4^{3-} 的干扰，就是由于钙与 EDTA 形成稳定的络离子。测定镁时添加 8-羟基喹啉可消除铝的干扰也是这种情况。

5) 添加助熔剂　氯化铵常被用来抑制 Si、Al、PO_4^{3-}、SO_4^{2-} 的干扰，添加氯化铵还能提高许多元素的测定灵敏度。关于氯化铵的作用有多种解释。氯化铵的熔点很低，能在火焰中很快熔融，对于含有难熔化合物的粒子有助熔作用。由于氯化铵能在火焰中迅速气化，所以能使火焰中的固体粒子进一步粉碎，有助于熔融和蒸发。氯化铵分解后形成 NH、Cl 分压很高的微区，可使待测元素生成氯化物，避免生成难熔氧化物。

6)采用标准加入法　标准加入法是解决化学干扰经常采用的方法。这种方法是将标准溶液加入试样溶液中，使干扰成分对试样中待测元素和标准溶液中待测元素的干扰程度保持一致，从而抵消共存成分的影响。标准加入法是根据标准曲线外推确定试样溶液中待测元素的浓度，所以采用标准加入法的前提是标准曲线必须呈直线。此外，出现与浓度有关的干扰也不能采用标准加入法。

面对化学干扰，人们总是希望用最简捷的方法予以消除。但是，对于组分复杂的试样有时仍不得不分离共存成分。共沉淀、溶剂萃取、离子交换等分离手段都是原子吸收分析中经常采用的方法。

1.7.4 电离干扰

电离干扰是指被测元素在原子化器中形成基态原子之后进一步获得能量，形成正离子和自由电子，导致自由原子浓度降低而产生的干扰。电离干扰属于气相干扰。基态原子的电离过程是可逆的。

$$M \rightleftharpoons M^+ + e$$

电离度 α 可用 Saha 方程计算

$$\lg \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = -\lg P - \frac{5040E_i}{T} + \frac{5}{2}\lg T - B \quad (1\text{-}24)$$

式中：P 为金属蒸气的分压；E_i 为金属元素的电离电位；T 为绝对温度；B 为常数。由（1-24）式可知，电离度与体系的温度、金属元素的电离电位和蒸气分压有关。在原子吸收分析常用的火焰温度下，只有碱金属和碱土金属元素以及一些稀土元素产生明显的电离。表 1.3 中列出了某些元素在不同火焰中的电离度。

表 1.3 某些元素在不同火焰中的电离度

元素	电离电位（eV）	电离度（%）		
		空气/丙烷	空气/乙炔	笑气/乙炔
Li	5.4	0.6	5.2	63.8
Na	5.2	1.1	9.0	78.9
K	4.3	9.7	48.9	98.4
Rb	4.2	14.7	85	99.1
Cs	3.9	30.4	95	99.7
Ca	6.1	0.2	2.0	40.5
Sr	5.7	0.6	5.0	68.5
Ba	5.2	2.1	16.4	72.4

由于电离度与蒸气压有关，原子化器中待测元素的浓度增加电离度降低。所以电离干扰是一种与浓度有关的干扰。出现电离干扰时，会使标准曲线向纵轴弯曲。如果谱线变宽、非吸收线等使标准曲线向横轴弯曲的因素同时存在，标准曲线的低浓度段向

纵轴弯曲，高浓度段向横轴弯曲，呈“S”形。

电离干扰的消除　在热力学平衡体系中电离效应保持动态平衡，平衡常数 K 由下式给出

$$K=\frac{[M^+]\ [e^-]}{[M]} \tag{1-25}$$

如果体系中自由电子浓度增加，上式所示的电离反应将向左移动，使基态原子浓度增加并建立新的平衡，电离干扰得到抑制。提供自由电子的方法，通常是往试样溶液中添加电离电位更低的元素。这类用以消除电离干扰的添加剂叫作消电离剂。最理想的消电离剂是铯盐。钾的电离电位虽然比铯高，但钾盐容易获得，应用也比较普遍。消电离剂的加入量一般在 mg/mL 级。

使用低温火焰也是消除电离干扰的有效方法。由表 1.3 可知，使用温度较低的空气/丙烷火焰电离度要低得多。不过，在普通实验室内频繁改变火焰的燃气有不少困难。除选择低温火焰外，对于常用的空气-乙炔火焰，改变燃气比或加大雾化器的溶液提升量也是降低火焰温度的有效方法，因而具有抑制电离干扰的作用。

1.7.5　光谱干扰

与发射光谱法相比，原子吸收分析中的光谱干扰要少得多，原子吸收的光谱干扰也不象化学干扰那样经常出现。但忽视这一问题有时会产生错误的分析结果。光谱干扰可分为以下二种。

(1) 邻近吸收线的干扰

理想的原子吸收测定是光谱通带只覆盖一条光源发射的共振线和一条被测元素的吸收线，这种状态如图 1.21a 所示。当光谱通带内不止一条发射线和吸收线时（如图 1.21b 所示），入射光强度是几条发射线强度之和，由于每条谱线的发射强度和吸收系数并不相等，因此，被测元素的吸光度应按 (1-29) 式计算。

$$A=\lg\frac{\sum I_{oi}}{\sum I_{oi}e^{-k_iLc}} \tag{1-26}$$

式中：I_{oi} 为第 i 条谱线的发射强度；k_i 为第 i 条谱线的吸光系数；L 为光程；c 为被测元素的浓度。

上式表明，吸光度是浓度的非线性函数，所以出现这种情况时标准曲线发生弯曲，测定灵敏度也比单一谱线的理想状态要低。这种干扰多发生在谱线复杂的元素。例如 Ni 232.00nm 线附近的 Ni231.98nm、Ni232.14nm 两条谱线的干扰。用 Mn279.48nm 线测定时如果光谱通带较大，Mn280.11nm、Mn279.83nm 两条谱线也会产生这种干扰。如果光谱通带内还有待测元素的非吸收线，且这些非吸收线的强度又很高，其干扰效应就会更显著。

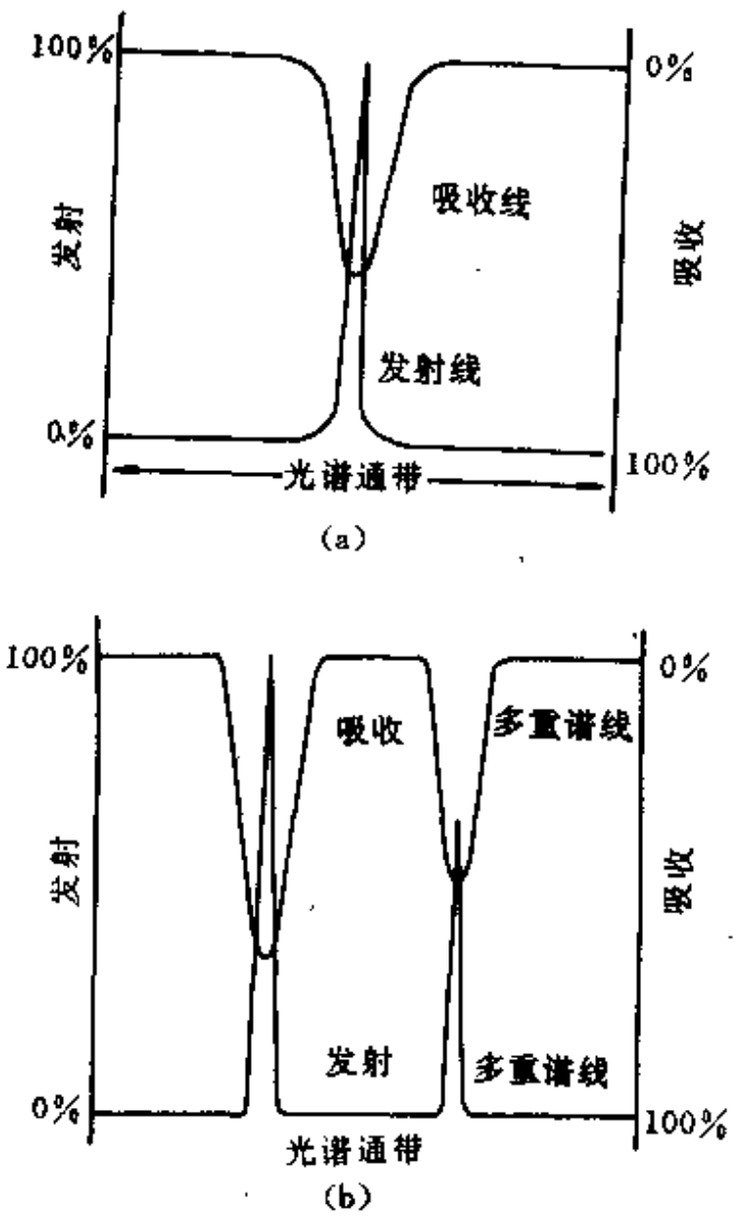


图 1.21 单一谱线的理想状态（a）与邻近吸收线干扰（b）

（2）吸收线重叠的干扰

这种干扰是指两种或多种元素的吸收线重叠或波长十分接近，试样中的这些元素同时对光源发出的待测元素的谱线产生吸收引起的干扰，其原理如图 1.22 所示。这种干扰导致分析结果偏高。

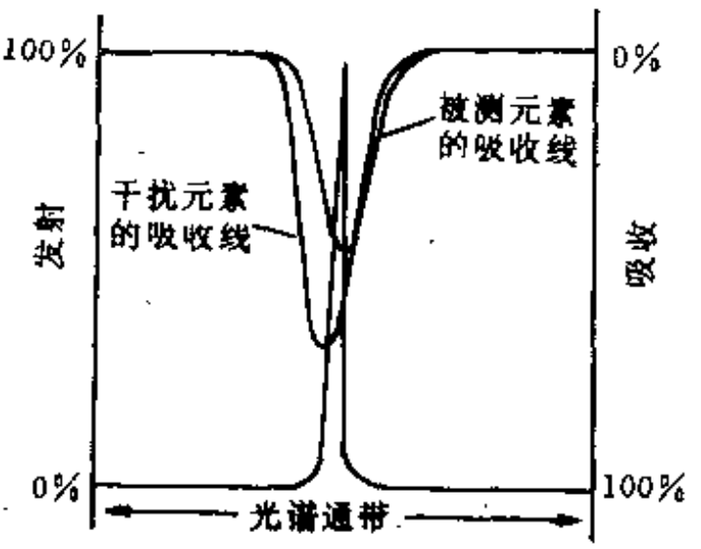


图 1.22　吸收线重叠的干扰

从理论上讲，两条吸收线中心波长差小于 0.0*x*nm 就可能产生严重的谱线重叠干扰，干扰程度与吸收线的重叠程度、试样中干扰成分的浓度、干扰线的灵敏度等因素有关。干扰线的灵敏度比分析线的灵敏度低得多、共有干扰成分的浓度又很低，谱线重叠引起的正误差不会太大，反之则产生显著干扰。在后一种情况下即使两条吸收线的中心波长相差 0.1 nm 有时也会产生干扰。不过，吸收线重叠干扰只有在试样组分很特殊时才会发生。目前只观测到十几例吸收线重叠的干扰。

对于邻近线的干扰，减小光谱通带宽度有时可以消除或得到改善。对于波长差别极小的邻近线以及吸收线重叠产生的干扰，只有选用其它分析线，迫不得已时可预先分离干扰元素。

1.7.6　背景吸收

背景吸收是指非原子吸收因素造成的入射光衰减。造成入射光衰减的基本原因有两个：一是原子化器中试样成分的分子和反应产生的自由基引起的分子吸收；一是固体、液体和气体粒子产生的光散射。虽说光散射和分子吸收是两种完全不同的效应，由于它们造成入射光非特征衰减的作用相同，在实际工作中很难将其分开，并可采用相同的方法消除。所以，人们仍习惯于将这两种非特征衰减效应统称为背景吸收。背景吸收与原子吸收信号叠

加导致分析结果偏高的现象，称之为背景干扰。

光散射的波长特性与散射粒子的大小有关。直径比波长小十倍的粒子，光散射的程度与波长的四次方成反比，称为瑞利散射。直径与波长相当的粒子，光散射与波长的关系比较复杂。这种散射称为 Mie 散射。粒子直径比波长大得多时，光散射与波长无关。

火焰原子吸收分析中，用低温火焰测定时能观测到一些难分解的金属氧化物、氢氧化物的吸收光谱，有时也能观测到金属卤化物的吸收光谱。试样溶液基体浓度不高时，加上火焰气体的稀释；火焰中的分子吸收并不显著。使用雾化效果好的预混合式燃烧器，火焰中几乎看不到固体和液体粒子引起的光散射。不过，试样基体浓度较高，特别是采用标尺扩展时还是要注意背景吸收。与试样组分产生的背景吸收相比，火焰自身的背景吸收要大得多，尤其是在短波区域更为严重。火焰背景主要是燃烧产生的 CH、OH、CN 等自由基的吸收和气体分子的光散射。由于火焰的背景吸收与试样组分无关，它仅表现为入射光能量的恒定衰减。通过能量补偿能很容易地消除火焰背景吸收，只是强烈的火焰背景吸收会影响测量精密度。

石墨炉原子吸收分析中，经过干燥、灰化预处理，基体成分往往不能完全除去，特别是基体成分的物理化学性质与待测元素十分接近时分离效果更差。石墨炉中常见的分子吸收是碱金属和碱土金属卤化物的吸收。这些卤化物的吸收带大多分布在紫外区。在可见光区还能见到金属氰化物的吸收带。除此之外石墨炉原子化阶段还有很强的光散射。石墨炉内的光散射主要是气态分子产生的 Mie 散射。在高温下石墨以 C_2、C_4、C_6 等分子态出现在分析空间，也会产生光散射。与火焰法相比，石墨炉内的背景吸收要强得多。进行石墨炉原子吸收分析时，背景校正几乎是必不可少的。

1.7.7 背景校正方法

目前普遍应用的背景校正方法主要有连续光源校正背景（主要是氘灯校正背景）、塞曼效应校正背景、空心阴极灯自吸收校正

背景三种方法。使用没有背景校正功能的仪器也可以采用邻近线扣除背景。

1.7.7.1 氘灯校正背景技术

连续光源校正背景技术中应用最多的是氘灯。氘灯是一种气体放电灯，通过阴极和阳极间的弧光放电使充入灯内的氘气原子激发发光。氘灯在190～350nm范围内具有足够的发光强度，而在350nm以上发光强度太弱不宜采用。用氘灯校正背景时应将空心阴极灯的光束与氘灯的光束合为一束，经过同一单色器后由同一

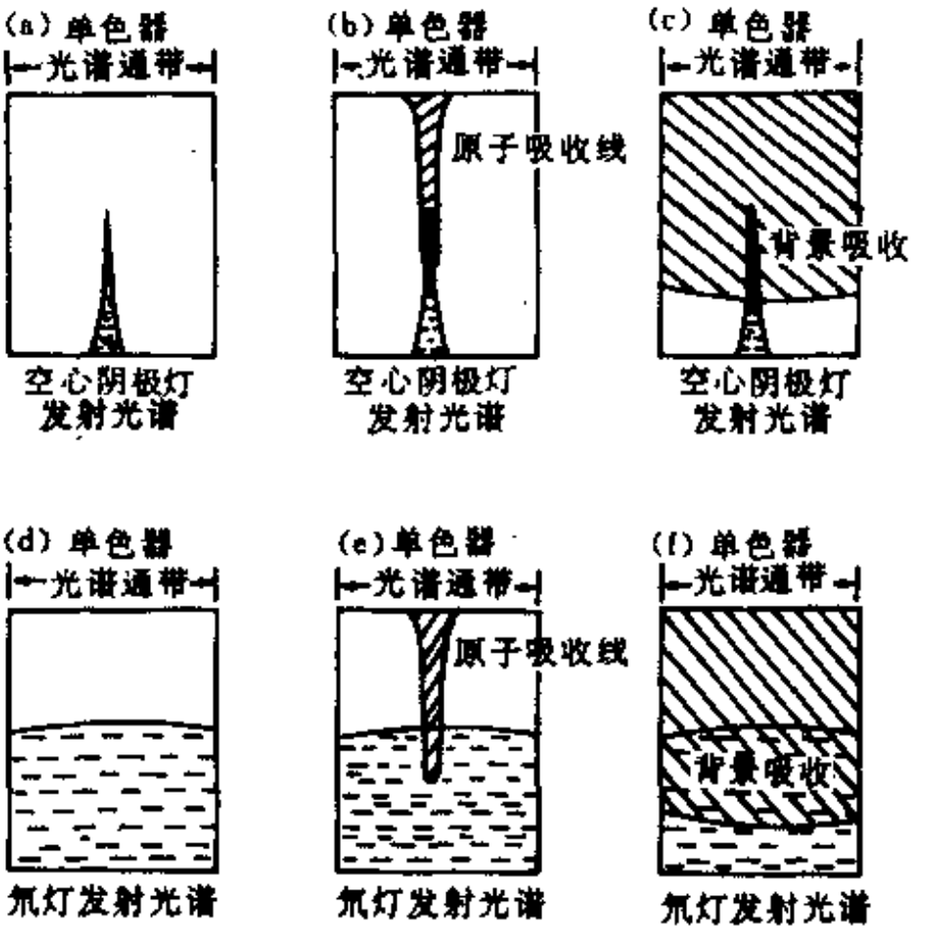


图 1.23 氘灯校正背景的原理

个检测器分时检测。氘灯校正背景的原理如图1.23所示。空心阴极灯的谱线通过原子化器时，得到待测元素的原子吸收信号和背景吸收之和。氘灯的光通过原子化器时被连续背景吸收，同时也被待测元素的吸收线吸收。一般的原子吸收测量中光谱通带在

0.x～x nm 之间，氘灯的光在光谱通带内均匀分布。待测元素的吸收线半宽一般只有 0.00x nm，这就是说光谱通带内氘灯的极小一部分（约几百分之一）可能被待测元素吸收，对于氘灯从出口狭缝出射的总能量来说，这极小的一部分能量衰减完全可忽略。所以氘灯发光通过原子化器时可以近似地看作是背景吸收。将两个测量值相减即可实现背景校正。实际工作中这种计算是由仪器自身完成的。

用氘灯校正背景必须使空心阴极灯的光束与氘灯的光束很好地重合。由于背景空间分布的不均匀性，如果两个光束通过原子化器不同的空间就会造成校正不足或校正过度。

1.7.7.2 塞曼效应校正背景技术

(1) 塞曼效应

1896 年荷兰物理学家塞曼 (Zeeman) 在研究钠蒸气的发射光谱时发现，在外加磁场的作用下谱线分裂为若干条波长间隔极小的偏振化分线，分线的裂距与外加磁场的强度成正比。这种现象称为塞曼效应。

将一个发射源置于磁场中，从不同的方向观测得到不同的结果。垂直于磁场方向观察，一条波数为 ν 的谱线分裂为波数为 $\nu+\Delta\nu$、ν、$\nu-\Delta\nu$ 的三条谱线，这三条谱线都是平面偏振光。中间波数未变的谱线其电向量的振动方向平行于磁场方向，称为 π 成分。两侧波数分别为 $\nu+\Delta\nu$ 和 $\nu-\Delta\nu$ 的谱线其电向量的振动方向垂直于磁场方向，称为 σ^+ 和 σ^- 成分。谱线分裂为三条分线的现象称为正常塞曼效应。塞曼分裂的模式取决于电子的磁矩，电子的自旋磁矩等于零时谱线发生正常塞曼分裂，周期表中ⅠA、ⅡB族元素的共振线大都发生正常塞曼分裂。电子的自旋磁矩不等于零时，由于轨道磁矩与自旋磁矩相互作用，谱线分裂取决于原子的总磁矩。在这种情况下谱线分裂为 π、σ^+、σ^- 三组，每一组由数目相同的若干条谱线组成。这种现象称为反常塞曼效应。反常塞曼分裂的模式有多种，其 π 成分为奇数条谱线时，位于中间的一条谱线的波数与原谱线相同，π 成分为偶数条谱线时，其中不再有与原谱线波

数相同的谱线。

从平行于磁场的方向观测，一条波数为 ν 的谱线仅分裂为波数分别为 $\nu+\Delta\nu$ 和 $\nu-\Delta\nu$ 圆偏振光，称为 σ^+ 和 σ^- 成分。前者为顺时针方向的偏振光，后者为逆时针方向的偏振光，π 成分从光谱中消失。这种现象称为塞曼分裂的纵效应。图 1.24 是横向和纵向塞曼效应的示意。

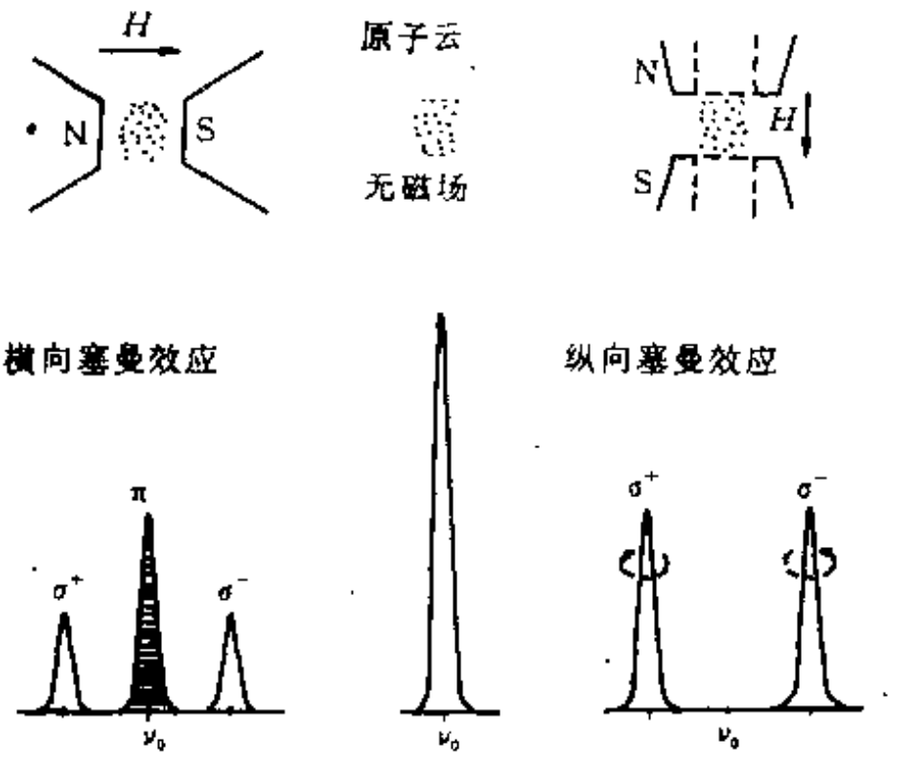


图 1.24　谱线塞曼分裂示意

将基态原子蒸气置于磁场之中，吸收线也会分裂为 π 成分和 σ^+、σ^- 成分，π 成分的偏振方向与磁场垂直。

(2) 利用塞曼效应校正背景的原理

原子吸收分析中，在光源上施加磁场的方式称为正向塞曼效应，也称光源塞曼调制；在原子化器上施加磁场的方式称为反向塞曼效应，也称原子化器塞曼调制。目前市售的原子吸收分光光度计都采用原子化器塞曼调制，其中应用最多的是在原子化器上施加横向磁场方式。图 1.25 是一种使用永久磁铁的仪器的原理。这种仪器的工作原理如图 1.26 所示。由于磁场置于原子化器上，

空心阴极灯发射的谱线不发生塞曼分裂。空心阴极灯的发射线通过旋转偏振器后成为平行于磁场的偏振光 $P_{/\!/}$ 和垂直于磁场的偏振光 $P_{\perp}$ 交替通过原子化器。原子化器中待测元素的吸收线分裂为 π 成分和 σ^{+} 成分。$P_{/\!/}$ 通过原子化器时，其波长和偏振方向与吸收线的 π 成分一致，$P_{/\!/}$ 成分被吸收。由于背景是宽带吸收不发生塞曼分裂，所以背景也对 $P_{/\!/}$ 产生吸收。故而 $P_{/\!/}$ 通过原子化器时的测量值是原子吸收与背景吸收之和。虽然吸收线的 $\sigma^{\pm}$ 成分与 $P_{\perp}$ 的偏振方向一致，由于 σ^{+} 成分偏离吸收线中心波长，所以不吸收 $P_{\perp}$。$P_{\perp}$ 通过原子化器时的测量值只是背景吸收。将 $P_{/\!/}$ 的测量值与 $P_{\perp}$ 测量值相减实现了背景校正。



图 1.25　横向永磁原子化器调制的仪器原理

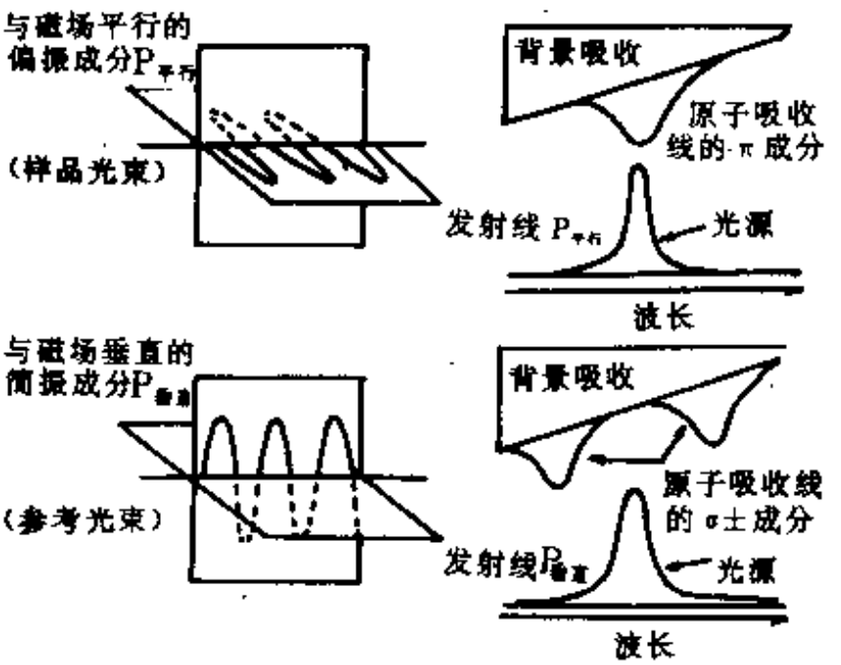


图 1.26　横向永磁原子化器调制方式校正背景的原理

使用交变磁场的仪器是将脉冲供电的电磁铁横向置于原子化

器上，空心阴极灯与原子化器之间设置一个固定的偏振器，使发射线中垂直于磁场的偏振光通过。原子化过程中磁场交替出现设定强度和零磁场。磁场强度为零时，测量原子吸收信号和背景值之和。磁场强度达到设定值时，吸收线分裂为π成分和$\sigma^{\pm}$成分，由于吸收线的π成分的偏振方向与发射线的偏振方向正交，不产生吸收；吸收线的$\sigma^{\pm}$成分虽然与发射线$P_{\perp}$的偏振方向一致，因其波长偏离发射线中心波长，不产生吸收。所以当磁场达到设定值时测量值是背景吸收。将两种状态下的测量值相减实现背景校正。

近年已有利用纵向塞曼效应的仪器上市。这种仪器是将交变磁场纵向置于原子化器上，光束与磁场方向平行，仪器不使用偏振器。在零磁场时发射线和吸收线都不发生变化，这与普通原子吸收测量一样得到原子吸收与背景吸收之和。当磁场强度达到设定值时观测到的是塞曼分裂的纵效应，此时吸收线分裂为σ^{+}和σ^{-}成分，π成分消失。由于σ^{+}成分的波长与发射线中心波长偏离，对发射线不产生吸收。此时的测量值只是背景吸收。将零磁场时的测量值与磁场设定值时的测量值相减实现背景校正。

利用塞曼效应校正背景，背景校正能力强，校正结果准确，即使具有精细结构的背景也能获得满意的校正结果。由于各种元素的塞曼分裂模式不同，特别是使用恒定磁场的仪器测定异常塞曼分裂的元素时，测定灵敏度会受到一定影响，有时还会出现背景校正过度或校正不足。

1.7.7.3　空心阴极灯自吸收校正背景技术

第1.3节曾经讨论过，空心阴极灯在大电流下工作，由于阴极升温和溅射作用的加剧会产生自吸收，导致谱线的自吸收变宽，其结果是测定灵敏度降低。如果将空心阴极灯的工作电流进一步加大到使谱线自蚀，以至于达到几乎不产生原子吸收信号的程度，即可作为校正背景的理想光源。利用这种现象进行背景校正的方法称为空心阴极灯自吸收校正背景技术。

这种方法使用同一支空心阴极灯的同一条谱线进行原子吸收测量和背景测量。小电流供电时空心阴极灯发出的谱线自吸收很

小或不产生自吸收；大电流供电时谱线严重自蚀。在低电流下的测量值是原子吸收信号和背景吸收；大电流下的测量值是背景吸收。将前后两个测量值相减实现背景校正。图 1.27 是这种校正背景的示意。

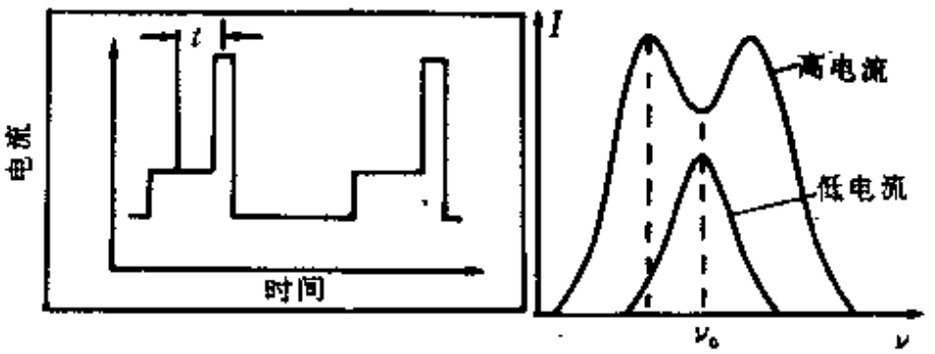


图 1.27　空心阴极灯自吸收校正背景示意

这种背景校正方法所用仪器的结构比较简单，空心阴极灯谱线的光能量损失小，能获得较好的信噪比，可适用于全波段的各种元素。然而，空心阴极灯的工作电流毕竟有限，即使将灯电流加大到空心阴极灯尚能维持正常工作的最大限度，也不能使每种元素的谱线自蚀都达到完全不产生原子吸收的程度。这意味着大电流条件下测量的背景吸收值中包含一定程度的原子吸收信号，因而导致测定灵敏度降低。利用这种方法校正背景，低熔点元素的灵敏度降低辐度不大，而难熔元素的灵敏度降低则十分显著。若以普通原子吸收测定的相对灵敏度为 100%，经过自吸收校正背景，Pb、Cd 等元素的相对灵敏度约为 90%，大多数元素在 50%左右，而一些难熔元素的相对灵敏度甚至只有 10%。

1.7.8　基体干扰

石墨炉原子吸收分析中通常用基体干扰这一术语概括试样主成分对测定的影响。石墨炉法通常用于测定试样中的微量、痕量成分，整个分析过程在密闭的石墨炉内完成。因此，石墨炉内试样成分的浓度比火焰中高得多，这些成分在光路中停留时间也长，原子化阶段大量的试样成分不仅会产生强烈的背景吸收，还会影

响待测元素的原子化。由于这种原因，石墨炉原子吸收分析中试样基体成分的影响比火焰原子吸收分析中严重得多。

石墨炉的程序升温过程是一个使试样组分蒸发分馏的过程，通过选择适宜的升温程序使基体成分在原子化之前挥发，以降低背景吸收和消除基体的影响。实际工作中并非各种组分的试样都能通过程序升温实现试样基体组分与被测元素的满意的分离。特别是试样基体成分的物理化学性质与被测元素接近时，分离效果更差。另一方面，普通石墨炉内温度分布在时间上和空间上的梯度，炉内反应远不能达到理论推导的热力学平衡状态。蒸发物在石墨管冷端冷凝也加剧了基体的残留。因此，即使基体成分的性质与被测元素有较大差异也未必能达到理想的分离。

石墨炉内残留的基体成分在原子化条件下不仅产生背景吸收，还会影响待测元素的原子化程度。如果用 $M_{基}X$ 代表灰化处理后石墨炉内残存的基体成分的分子，以 $M_{分}$ 代表被测元素，原子化阶段炉内可能发生如下反应。

$$M_{分}+M_{基}X \rightleftharpoons M_{分}X+M_{基}$$

上述反应从左向右进行，原子吸收信号受到抑制，呈现负干扰；反应从右向左进行，原子吸收信号加大，呈现正干扰。因基体成分的影响造成分析结果偏低或偏高的现象称为基体效应和基体干扰。

1.7.9 基体改进技术

通过改变基体成分或待测元素的化学形态改善待测元素与基体成分分离效果的各种方法总称为基体改进技术。常用的方法是往石墨炉内或试样溶液内添加某种化学试剂，按预期的反应达到抑制干扰的目的。这类试剂统称为基体改进剂。基体改进剂的作用是多方面的，其综合作用称为基体改进效应。基体改进效应涉及若干物理化学反应。基体改进剂的作用可初步归纳为以下几种情况。

1）使基体成分形成易挥发化合物，使其在干燥、灰化处理中较为彻底的挥发出去。

2) 使待测元素形成热稳定化合物。通常是使低熔点元素形成高熔点合金或金属间化合物。

3) 使待测元素形成易分解化合物。主要是防止待测元素生成难解离的金属碳化物。

目前，一般是根据基体成分和分析元素的物理化学性质选择基体改进剂，人们使用过的基体改进剂已有几十种，常用的如$(NH_4)_2HPO_4$、NH_4NO_3 EDTA 及 Pt、Pd、Ni 等元素的盐类。

前面曾提到过，基体干扰与石墨管温度分布的不均匀性有密切关系，减小或消除石墨管内温度梯度也有助于消除基体干扰。在石墨管内使用里沃夫热解石墨平台就是一种有效的方法。

进行石墨炉分析，只要认真选择升温程序、选用适合的基体改进剂，必要时配合使用里沃夫热解石墨平台并借助背景校正技术，基体干扰可在很大程度上被抑制或消除。但是，对于组分复杂的特殊试样，有时仍需采取化学分离处理或采用标准加入法测定。

1.8 定量方法

原子吸收光谱的定量方法可分为直接测定法和间接测定法。直接测定法是直接测量待测元素产生的分析信号。间接测定法并不直接测定待测元素本身，而是测定与待测元素发生定量化学反应的元素的原子吸收信号，据此计算出待测元素的含量。间接法往往用于分析非金属阴离子。例如，利用硫酸钡的沉淀反应通过测定溶液中的钡实现硫酸根离子的测定。除此之外，还可以利用干扰效应进行间接测定。例如，利用钨对钙的干扰作用，通过测定钙原子吸收信号的减弱间接测定溶液中共存钨的含量。日常分析工作中应用最多的是直接法。

无论采用直接法还是间接法，至今还不能建立测量信号与原子化器中被测元素原子数目间的函数关系。因而必须将试样产生的分析信号与标准溶液产生的分析信号加以比较，即所谓校准技

术，才能获得分析结果。常用的校准技术主要有标准曲线法和标准加入法。校准方法直接关系着分析结果的准确度和精密度，也与分析速度有关，应该根据实际情况妥善选择。

1.8.1 标准曲线法

标准曲线法是利用一组标准溶液系列建立起测量值与被测元素浓度间的函数关系，用坐标图的形式表示这种函数关系即是标准曲线，也称校准曲线。根据试样溶液的测量值可以从标准曲线上求出试样溶液的浓度。

当吸光度与浓度的关系符合朗伯-比耳定律且空白的测量值为零时，校准函数关系如下。

$$c_i = \frac{A_i}{A_s} \cdot c_s \tag{1-27}$$

$$m_i = \frac{A_i}{A_s} \cdot m_s \tag{1-28}$$

式中：c_i 为试样溶液中被测元素的浓度；A_i 为试样溶液的吸光度；A_s 为标准溶液的吸光度；c_s 为标准溶液的浓度；m_i 为试样溶液中被测元素的质量；m_s 为标准溶液中被测元素的质量。获得标准溶液和试样溶液的测量值后可按照（1-27）式或（1-28）式计算分析结果。

日常工作中人们常用描点法绘制标准曲线。这种方法手续简便，无需复杂的数学计算，应用十分广泛。绘制标准曲线的步骤如下：首先在坐标纸上确定一个坐标系，横坐标作为浓度轴，纵坐标作为吸光度轴。在座标系内描出各标准溶液的浓度与测定值的对应点，然后将各点连成一条直线，即是标准曲线。根据试样溶液的测量值可从标准曲线上查出试样溶液的浓度。

例如：火焰原子吸收法测定铜

铜标准系列浓度（μg/mL）：　0，　1，　2，　3，　4，　5

测量值（A）：　0.00 0.120 0.242 0.360 0.481 0.598

绘制的标准曲线如图 1.28。若试样溶液测量值为 0.320，从标准曲线查出其中铜的浓度为 2.67μg/mL。若称样量为 0.200g，

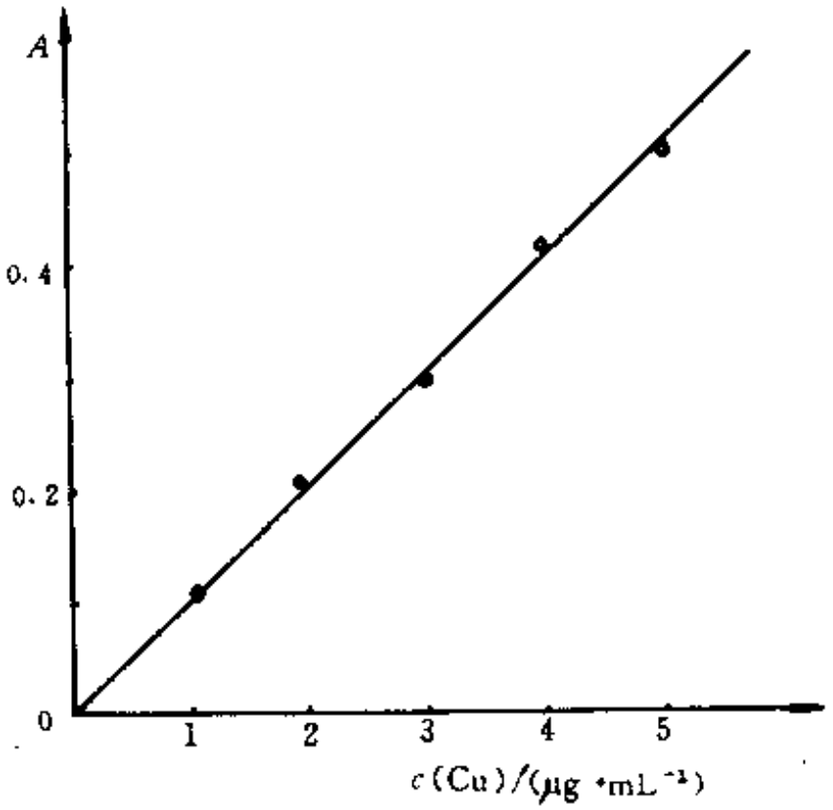


图 1.28　标准曲线

溶液最终体积为 100mL，该试样中铜含量为$\frac{2.67\times100}{0.2}\times10^{-6}\times100\%=0.13\%$。

由于测量误差往往使测量值不能完全落在一条直线上。采用描点法绘制标准曲线必然引入人为误差。为了消除这种误差最好采用最小二乘法拟合标准曲线的回归方程。通过解线性方程求出被测元素的浓度。线性方程的通式如下：

$$y=ax+b \tag{1-29}$$

式中：y 为测量值；x 为被测元素的浓度；a 和 b 均为常数。

线性方程以光吸收服从朗伯-比耳定律为前提。原子吸收分析中偏离或者不服从朗伯-比耳定律的现象并不罕见，原因已在前面提到。标准曲线弯曲时仍按线性方程处理必然造成分析误差。出现这种情况时应尽可能消除引起标准曲线弯曲的因素，或者只使用标准曲线的直线部分。必须使用弯曲的标准曲线时，应力求正

确地反映吸光度与浓度的函数关系。目前，计算机已在原子吸收分光光度上普遍应用，借计算机的功能可以用二次方程、高次方程拟合标准曲线，如拟合为 $y=ax^2+bx+c$。也有的用指数函数拟合。运用计算机解方程求出试样溶液中被测元素的浓度。

紧密内插法是标准曲线法派生出来的一种校准方法。这种方法只需两个标准点即可，这两个标准点的浓度与试样溶液的浓度应该十分接近，其中一个高于试样溶液浓度，另一个低于试样溶液的浓度，以使试样的测量值位于两个标准点测量值之间。采用紧密内插法可按下式计算分析结果。

$$c_x = c_1 + \frac{c_2 - c_1}{A_2 - A_1}(A_x - A_1) \tag{1-30}$$

式中：c_1、c_2、c_x 分别为标准溶液 1、标准溶液 2 和试样溶液的浓度；A_1、A_2、A_x 分别为标准溶液 1、标准溶液 2 和试样溶液的测量值。

这种校准方法的前提是标准曲线必须是直线，且空白值为零。这种方法的优点是简便快速，能获得更好的测定精密度。如果使用与试样组分一致的标准样品制备标准溶液，还可以抵消试样组分的干扰。

1.8.2 标准加入法

标准加入法也称标准增量法、直线外推法。这种方法是将不同量的标准溶液分别加入数份等体积的试样溶液之中，其中一份试样溶液不加标准，均定容至相同体积后测定。以测定溶液中外加标准物质的浓度为横坐标，以吸光度为纵坐标对应作图，然后将直线延长使之与浓度轴相交，交点对应的浓度值即为试样溶液中待测元素的浓度。标准加入法的曲线如图 1.29 所示。图中 c_x 即为测定溶液中被测元素的浓度。

采用标准加入法测定时，也可通过计算求出测定溶液中被测元素的浓度 c_x。

$$c_x = \frac{A_x(c_2 - c_1)}{A_2 - A_1} \tag{1-31}$$

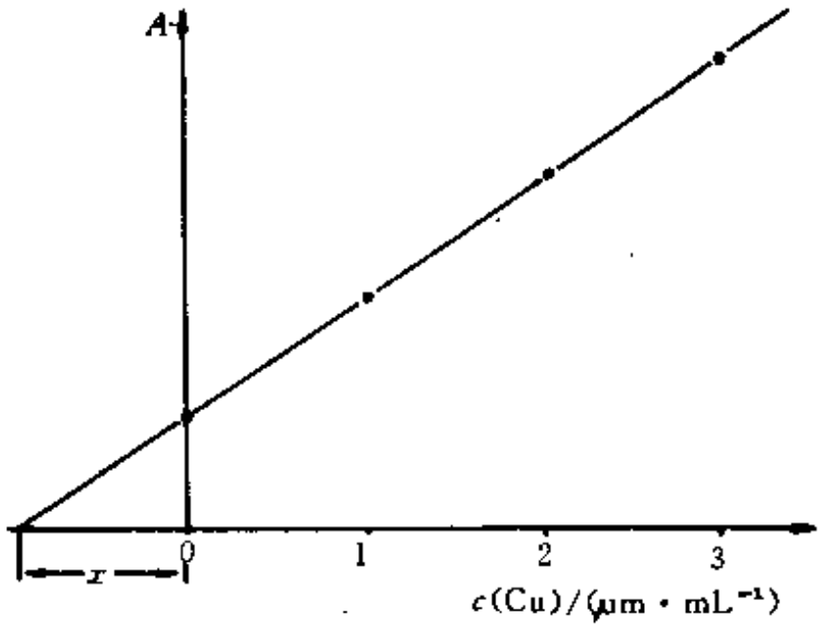


图 1.29　标准加入法的校准曲线

式中：c_2、c_1 分别为测定溶液中外加标准物质的浓度；A_2、A_1 分别为 c_2、c_1 溶液的测定值；c_x 为试样溶液的浓度；A_x 为试样溶液的测定值。

采用标准加入法测定，试样溶液与标准溶液的组分完全一致。当出现共存成分的干扰时常采用标准加入法，为了正确地运用这种方法，在使用标准加入法时必须注意以下几点。

1）标准加入法只能在吸光度与浓度成直线的范围内使用。

2）为了减小测量误差必须具有足够的标准点，通常需用四份溶液，至少三份。

3）标准加入法的曲线斜率应适当，添加标准溶液的浓度最好为 c、$2c$、$3c$，尽可能使 A_0 值与 A_1-A_0 值接近，A_0 值在 0.1～0.2 之间。

4）空白值不为零时，必须同时用标准加入法求出空白浓度值，然后从试样溶液浓度值中扣除。

5）标准加入法不能消除背景吸收的影响。有背景吸收时应运用背景扣除技术加以校正。

6）标准加入法不能消除光谱干扰和与浓度有关的化学干扰，

存在这些干扰时不宜使用标准加入法。

1.8.3 灵敏度、检出限和分析误差

依靠校准技术建立起分析信号与试样含量间的函数关系，使得定量分析成为可能。但在实际工作中仍需对仪器的综合性能、分析方法的适用性和分析数据的可靠性作出评价。进行上述评价时往往用到灵敏度、准确度、检出限等术语。

（1）灵敏度

灵敏度是表示测量值随浓度或绝对量变化程度的指标。灵敏度用 s 表示，是标准曲线方程的导数，以浓度为单位时 $s=\mathrm{d}A/\mathrm{d}c$；以绝对量为单位时 $s=\mathrm{d}A/\mathrm{d}q$，所以灵敏度即为标准曲线的斜率。标准曲线为直线时，s 具有恒定值，标准曲线不是直线时，s 是浓度或绝对量的函数。以往曾经将产生 1%吸收所对应的浓度或绝对量称为灵敏度，这与灵敏度的定义不符。尽管如此，人们至今习惯于用产生 1%吸收（0.0044A）的浓度或绝对量衡量仪器或分析方法的灵敏程度，并将产生 1%吸收的浓度或绝对量称之为特征浓度或特征量。特征浓度或特征量与灵敏度互为倒数关系，所以灵敏度越高特征浓度值越低。

例 1-1 已知火焰原子吸收测定铁的标准曲线在吸光度小于 0.5A 范围呈直线，其中 1μg/mL 铁标准溶液的测量值为 0.120A，求铁的特征浓度

解 设铁的特征浓度为 c_x，因为标准曲线呈直线，所以

$$\frac{c_x}{0.0044}=\frac{1}{0.120}$$

$$c_x=\frac{0.0044\times 1}{0.120}=0.037(\mu g/mL)$$

（2）准确度

准确度是表示测量值与真值相符程度的指标。准确度的好坏用误差大小表示，误差越大测量值与真值的偏离越大。误差表示方式有绝对误差和相对误差两类。绝对误差＝测量值－真值，所以有正误差与负误差之分。相对误差＝$\frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}}$，通常用百分比表示。实际工作中，标准物质的标准值可以看作是真值。试样含量未知时，为了对所用分析方法作出评价，也可以用多次测量的

平均值作为真值计算误差。

（3）精密度

精密度表示在给定条件下对同一量进行多次测量，测定值的离散程度。精密度通常用标准偏差或相对标准偏差来度量。标准偏差用 σ 表示，按下式计算。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \tag{1-32}$$

式中：n 为重复测量次数；x_i 为第 i 次测量值（$i=1, 2\cdots n$）；$\bar{x}$ 为 n 次测量的平均值。相对标准偏差经常用其英文字头缩写 RSD 表示，RSD 由下式给出。

$$\mathrm{RSD} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\% \tag{1-33}$$

（4）检出限

检出限是用来衡量一台仪器或一项分析方法能以一定置信度测量的最低浓度或绝对量的指标，它是测定灵敏度和测量精密度的综合体现。测定灵敏度越高、测量精密度越好，检出限值越低。以浓度为单位时检出限常用 c_L 表示，以绝对量为单位时检出限常用 q_L 表示，c_L 和 q_L 分别由（1-34）和（1-35）式计算。

$$c_L = k\sigma/s_c \tag{1-34}$$

$$q_L = k\sigma/s_q \tag{1-35}$$

式中：k 为置信限因子；s_c 为以浓度为单位的灵敏度；s_q 为以绝对量为单位的灵敏度（即标准曲线的斜率）。

原子吸收分析中计算检出限时重复测量次数一般不应少于 10 次。测定所用溶液的浓度或绝对量不应大于计算出的检出限值的 5 倍。为此，通常应使用仪器的标尺扩展功能，并根据信号增加优于噪声增加的原则确定扩展倍数。在计算之前必须注意使 σ 的单位和 s 的单位统一。计算检出限时，(1-34)、(1-35) 式中的 k 值一般取 3。对于无限多次测量且测量值严格遵从高斯分布时，$k=3$ 的置信度为 99.86%，对于有限次测量且测量值未必遵从高斯

分布时，$k=3$ 的置信度大约只有 90%。

例 1-2 一台经过检修的原子吸收分光光度计，检查该仪器火焰法测定铜的检出限。

测定溶液：Cu0.020μg/mL，标尺扩展×10

各次测量值：0.019，0.020，0.020，0.022，0.024，0.026，0.026，0.027，0.027，0.030

解 测量平均值

$$=\frac{0.019+0.020\times2+0.022+0.024+0.026\times2+0.027\times2+0.030}{10}$$

$$=0.0241$$

10 次测定的标准偏差

$$\sigma=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}{n-1}}=0.003695$$

测定灵敏度 $s=\dfrac{0.0241}{0.020\mu g/mL}$

k 取 3

$$c_L=3\sigma/s=\frac{3\times0.003695\times0.020\mu g/mL}{0.0241}$$

$$=0.0092\mu g/mL$$

应该指出，检出限只是一个能够可靠地进行定性检出的最低浓度，即当上例中铜的浓度为 0.009μg/mL 时，就有 90%的把握（$k=3$）确认该元素存在，但在这一浓度处该仪器还不能进行准确的定量测定。所以检出限只能作评价仪器检出能力的指标。理论和经验表明，要想确定能够可靠地进行定量测定的浓度，还必须将检出限值再扩大 3 倍，这一数值称为测定下限。

1.9 原子吸收光谱分析的最新进展

原子吸收光谱分析经过近 40 年的发展，以火焰技术为首包括石墨炉技术和氢化技术在内的三种方法都已广泛应用。另一方面，更高的测定灵敏度和更好的精密度一直是分析工作者不懈追求的目标。为了进一步发挥原子吸收分析灵敏度高、干扰少的优势，不

断扩大应用范围，将原子吸收技术与其它分析技术结合的联用技术研究也很活跃。除此之外的另一个热点是同时进行多元素分析的研究。各种研究工作不断地推动着原子吸收分析技术的发展。近年来出现的新技术大体上可归纳为以下几个方面。

（1）火焰原子吸收的原子捕集技术

原子捕集技术是针对火焰法中试样雾化效率低、火焰气体稀释倍数高提出的一种高灵敏度分析方法。应用这种方法时，仪器原有的雾化燃烧系统不变。将一根直径3～4mm的石英管设置在火焰中，使其距燃烧器缝口5～8mm，空心阴极灯的光束从石英管上方通过。工作状态石英管内通入高压冷却水，雾化器吸喷试样溶液，火焰中被测元素的气态原子或化合物在石英管外表面冷凝。经过一段时间的捕集之后，用高压空气赶走石英管内的冷却水。随着石英管温度的上升，冷凝在石英管外表面的待测元素的原子或化合物蒸发进入火焰，产生原子吸收信号。此时仪器上得到一个瞬时峰值吸收信号。由于被捕集的待测元素在短时间内释放出来，火焰中瞬时原子蒸气密度显著提高，测定灵敏度比常规火焰法高得多。这种方法的灵敏度改善倍数主要取决于吸喷试样溶液捕集的时间。经过数分钟的捕集测定灵敏度可提高10～100倍。

缝式石英管原子捕获技术也是一种提高测定灵敏度的方法。这种方法是使用一根两端开口的石英管，其内径约6～8mm、长约150mm，沿轴向居中位置切开一条长50～100mm、宽1mm左右的窄缝。用一个支架将石英管设置在燃烧器上，使石英管缝口对准燃烧器缝口，石英管距燃烧器约5mm。空心阴极灯的光束从石英管内通过。测定时原子蒸气进入石英管，延长了原子在光路中的停留时间和吸收光程，测定灵敏度可提高数倍到10倍。因光束从石英管内通过，降低了火焰背景吸收并大幅度地改善了火焰噪声。这种方法的灵敏度虽不及水冷石英管捕集法，但检出限明显优于常规火焰法，操作也比较简便，其应用日趋普遍。

（2）流动注射-原子吸收联用技术

流动注射分析技术具有分析操作自动化程度高、分析速度快、

重现性好、便于与多种检测手段接续等多种优点。原子吸收技术作为一种检测手段，灵敏度高、选择性好、干扰少，这两种技术有明显的互补性。

以流动注射装置作为原子吸收分光光度计的进样系统，可以大幅度地提高分析速度和简化操作。将蠕动泵、旋转阀等功能件适当组合可以完成试样溶液在线稀释、自动添加干扰抑制剂等分析操作，还可以进行标准加入等分析操作。

原子吸收与流动注射联用的另一主要领域是利用流动注射装置实现在线分离富集。图 1.30 是采用离子交换法进行分离富集的典型流路。这种方法可使原子吸收测定灵敏度提高数十倍，并实现无干扰测定。

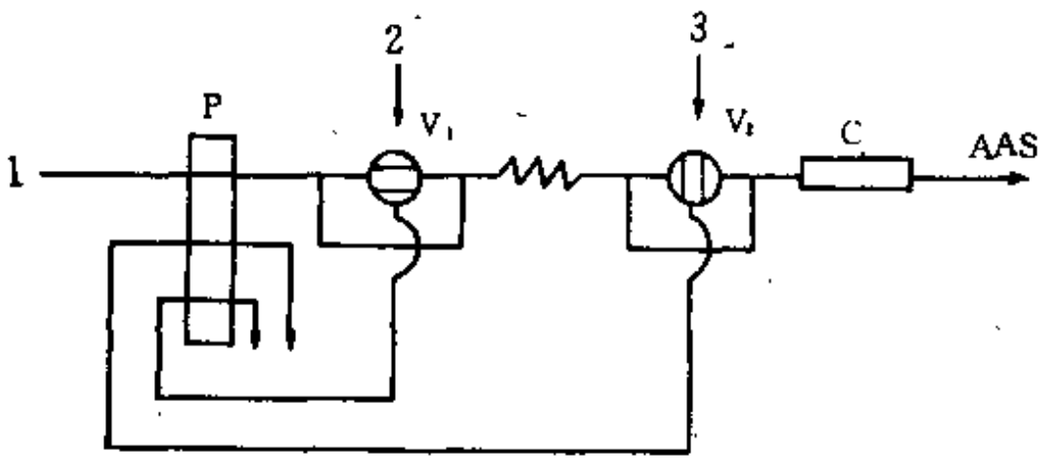


图 1.30　带有分离富集柱的流动注射装置

C：树脂柱　P：蠕动泵　V_1、V_2：旋转阀

1—载流液　2—试样溶液　3—洗脱液

(3) 色谱-原子吸收联用技术

色谱-原子吸收联用是随着环境科学、生命科学等学科的深入发展出现的新技术。这些学科的研究工作中，了解金属元素的形态分布有时比分析金属总量更有意义。联用技术综合了色谱技术的分离优势和原子吸收的检测优势。构成了金属化学形态，特别是金属有机化合物形态分析的有力手段。

色谱与原子吸收联用在技术上并不复杂。两种仪器本身无需

作改动，可基本上保持色谱仪的最佳分离条件和原子吸收的最佳测定条件。火焰原子吸收与气相色谱的连接，只需将气相色谱仪的气流送入火焰即可进行测定。通常是用不锈钢管将气流送入雾室，使其随着燃气助燃气进入火焰。与液相色谱的连接则要注意色谱柱流出液的流速与雾化器提升速率间的匹配，以期获得理想的灵敏度。一种简单的方法是用一个微型三通管将液相色谱的溶液出口和原子吸收的进样毛细管相连，三通管的另一端用于补尝色谱柱流量不足或者排放色谱柱过多的流出液。

色谱-火焰原子吸收联用的一个典型的例子是用液相色谱-火焰原子吸收测定了加铅汽油中四甲基铅、三甲基乙基铅、二甲基二乙基铅，一甲基三乙基铅和四乙基铅。此外还有关于有机锡、有机铬、有机硅等测定的例子。

石墨炉原子吸收的灵敏度比火焰法高得多，进样量也少，所以石墨炉原子吸收与色谱联用比火焰原子吸收联用更有意义。气相色谱-石墨炉的连接一般是将色谱仪的气流直接引入石墨炉，在色谱分离过程中石墨炉始终维持在原子化温度。以气相色谱-石墨炉原子吸收联用技术测定汽油中前述五种烷基铅，检出限在0.06～0.14ng之间。

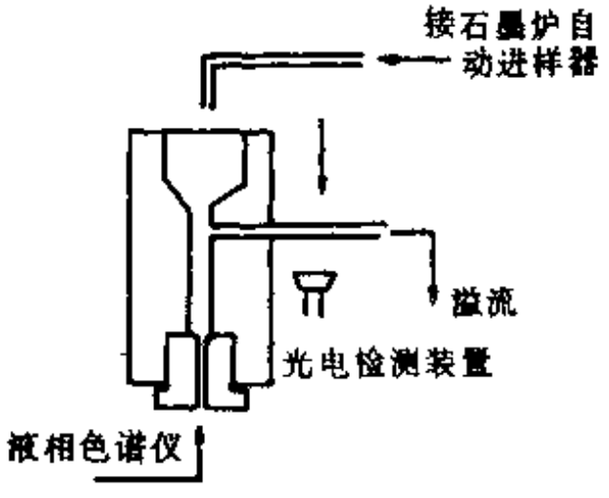


图 1.31 与自动进样器连接的取样装置

液相色谱和离子色谱与石墨炉的连接可以借助旋转阀由载气送入石墨炉，更多地是将类似于图1.31所示的取样器与自动进样器配合起来，在取样器上安装紫外检测装置，由检测器确定进样时机。

有关色谱-石墨炉原子吸收联用技术的报道逐年增多。例如，采用气相色谱-石墨炉法测定大气中有机铅、烷基硒；用高效液相

色谱-石墨炉法测定土壤中无机砷、甲基砷、二甲基砷；离子色谱-石墨炉联用测定天然水、河海沉积物中无机砷和有机砷，海水中重金属离子等。目前，美国P-E公司等一些仪器厂商已有与各种色谱联用的石墨炉装置出售。

（4）多元素同时分析技术

原子吸收光谱分析具有各种优点。但这种方法的一个明显弱点是不能同时进行多元素分析。为此几十年来进行过多方面的研究，也出现过不同形式的实验装置。80年代日立公司曾推出Z9000型多元素原子吸收分光光度计。这种仪器可同时安装8支空心阴极灯，每4支灯为一组，由聚光装置将4支灯的发光复合为一束。复合的光束通过原子化器产生原子吸收信号。仪器有4个独立的单色器分别选出4种元素的分析线，由相应的4个光电倍增管检测。在一个原子化过程中同时测定4种元素。这种仪器由计算机控制，分析线的寻找、光电倍增管负高压的补偿以及其它参数均可自动设定。第一组四个元素测定完成之后可自动进入第二组另外四个元素的测定。我国有关厂家也在研制具有两支空心阴极灯和两台单色器结构的原子吸收分光光度计，近期可投放市场。

同时测定多种元素的仪器可以大幅度地提高工作效率，降低分析成本。但这类仪器的结构复杂，造价较高。在同一个原子化过程中测定多种元素，选定的原子化参数未必对每个元素都是最佳条件。目前，同时测定多种元素的原子吸收分光光度计的应用还不多。

习　题　1

1. 原子吸收光谱法的基本原理是什么？简述发射光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法的区别。

2. 简述积分吸收、峰值吸收，为什么可以用峰值吸收法进行原子吸收测量。

3. 原子吸收分光光度计由哪几个主要部分构成？每一部分的作用是什

么?

4. 简述火焰原子化器的构造，影响火焰原子吸收光谱法测定灵敏度的主要因素是什么?

5. 简述石墨炉原子化器的构造和石墨炉原化过程。

6. 如何选择最佳仪器工作条件?

7. 原子吸收定量方法有哪几种?

8. 原子吸收分析有哪些干扰，如何消除?

9. 原子吸收分光光度计的日常维护和安全注意事项。

10. 简述发生氢化物原子吸收光谱法的基本原理和适用范围。

参 考 文 献

〔1〕 邓勃著，原子吸收分光光度法，清华大学出版社（1981）

〔2〕 李述信编，原子吸收光谱分析中的子扰及其消除方法，北京大学出版社(1987)

〔3〕 沈泽清，原子吸收分光光度计及其维修保养，科技文献出版社（1989）

〔4〕 孙汉文著，原子吸收光谱分子技术，中国科学技术出版社（1992）

〔5〕 杨啸涛，原子吸收分析中的背景吸收及其校正，北京大学出版社（1989）

〔6〕 原子吸收光谱分析编写组，原子吸收光谱分析，地质出版社（1979）

〔7〕 B·威尔茨著，李家熙等译，原子吸收光谱法，地质出版社（1989）

〔8〕 斯拉文著，钢铁研究院化验室译，原子吸收光谱分析，冶金工业出版社(1977)

〔9〕 长谷川敬彦等，原子吸光分析（日），讲谈社（1972）

〔10〕 不破敬一郎等著，最新原子吸光分析（日），广川书店（昭和55年）

（本章由郑永章撰写）

2 原子发射光谱分析

2.1 原子光谱的产生及发射光谱分析的特点

现代原子结构理论告诉我们，原子是由原子核和电子组成，原子核带正电荷，电子带负电荷，核外电子按照能量不同的轨道围绕原子核旋转。原子中电子所处的能量状态代表原子处于一定状态时所具有的能量。一般情况下，原子都处在稳定状态，即最低能态，这种状态叫基态，用符号 E_0 表示。在外界能源的作用下，原子与其它粒子或电子碰撞而获得附加能量，使它最外层的一个电子或几个电子转移到高能级轨道上，这种新的原子运动状态叫做激发态，用符号 E_q 表示，$q=1, 2, \cdots, n$（n 为自然数）。原子从某一状态（初态）过渡到另一状态（末态）的过程叫做跃迁。原子由基态跃迁到激发态所需的能量称为激发能。当外界所给能量高达某一数值时，电子就会脱离原子核的束缚成为自由电子，这一能量值称为电离能，原子失去电子的过程称为电离。失去电子的原子叫做离子。原子失去一个电子，称为一次电离；失去两个电子，称为二次电离，以此类推。

处于激发态 E_q 的原子很不稳定，一般在 10^{-8}s 内就要回到基态 E_0 或较低的激发态，后者用符号 E_p 表示，而 p 是小于 q 的自然数。此时，原子即释放出多余的那部分能量，并以电磁波的形式辐射出去。辐射能量大小可以用下列公式表示：

$$\Delta E = E_q - E_p = h \cdot \nu_{qp} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{qp}} \tag{2-1}$$

或

$$\lambda_{qp} = \frac{h \cdot c}{E_q - E_p} \tag{2-2}$$

式中：c 为光速（3×10^8m/s）；h 为普朗克常数（$h=6.626\times10^{-34}$

J·s)；λ_{qp}为从 E_q 能级跃迁至 E_p 能级时所产生辐射的波长。ν_{qp}为从 E_q 能级跃迁到 E_p 能级时产生辐射的频率。

原子的能量通常用电子伏特来量度。一个电子被电位差为1V的电场加速后所获得的能量即为1电子伏特，它相当于 1.602×10^{-19}J。常用eV来表示，其中e为电子电荷，是一个定值，所以激发能量完全由电位差 V 来决定，V 称为激发电位。

上述原子光谱的激发与发射的情况可用图2.1表示。

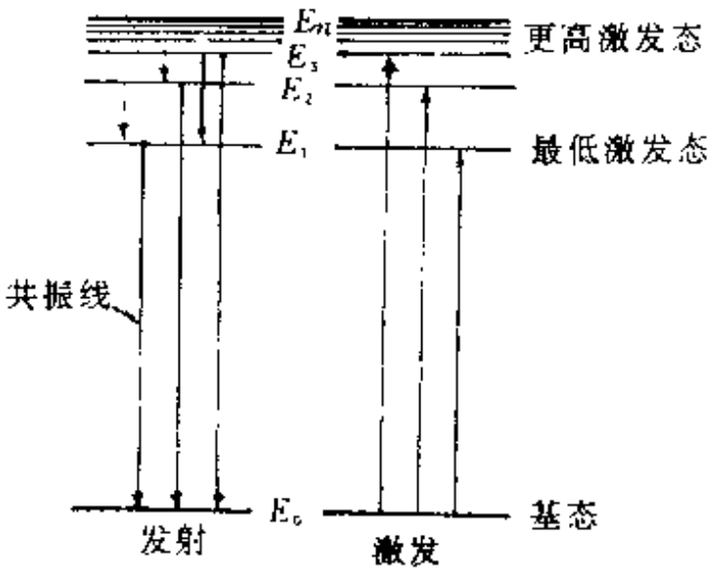


图 2.1　原子光谱的激发与发射光谱示意图

从公式（2-1）或（2-2）及图2.1可以看出，每一条光谱线，都与两个能级之差相对应，能级 E_q 与 E_p 值的大小与原子结构有关。对于不同元素的原子，由于其结构不同，它们的能级 E_q 与 E_p 的能量也不同，因而，不同元素的原子都有不同的特征光谱线和光谱线系。同时，各种离子亦可被激发而发射离子光谱。由于离子和原子具有不同的能级，所以离子发射光谱和原子发射光谱也不同。原子中电子可以跃迁到多种轨道，原子被激发以后其电子可能有多种不同的跃迁形态，因此产生许多不同波长的光谱线。对于某种元素的无数个原子的辐射来说，一部分原子，按照可能跃迁中的一种跃迁辐射出光，另一部分则按照另外的跃迁而辐射出

光。总之，在发光体系中，原子内部的所有可能的跃迁都可实现。所以可以观察到这一元素的整个光谱。原子发射光谱分析中光谱线的波长通常以 nm 为单位。

光谱分析是利用各种元素的原子结构彼此不同，因而发射光谱不同的特点，来确定物质的组成。原子发射光谱分析的过程，是分析试样引入光源后，接受外界的能量而蒸发，形成元素蒸气(原子化)，随即被激发发光。光源所发出的光经过摄谱仪分光后，按波长顺序记录在感光板上，就可呈现出有规则的一系列线条，即光谱线。从光谱线中观察辨认各特征波长谱线的存在与否，可对分析试样进行定性分析；进一步准确测量各特征谱线的强度，从而进行光谱定量分析。

原子发射光谱分析的主要特征是灵敏度高，准确度好，分析速度快，可进行多元素的同时测定。光谱分析法的浓度灵敏度一般为 $1.0\times10^{-5}\sim100\times10^{-6}$，在较好的情况下，可提高到 0.01×10^{-6}。光谱分析法也具有较高的绝对灵敏度，一般可达到 $10^{-6}\sim10^{-5}$g，因而可以进行微量物质的分析。在分析低含量(一般<1%)成分时，光谱分析法的准确度超过化学分析法，而在分析高含量成分 (>1%) 时，准确度则不如化学分析法。光谱分析法能同时进行十几种或几十种元素的测定。摄谱法可在几十分钟内，光电法则在几分钟内即可完成分析测定工作。随着光电光谱法技术的发展和新型激发光源的出现，原子发射光谱法的灵敏度、准确度和分析速度均有了进一步的提高。

2.2 光谱仪

光谱仪是利用色散元件和光学系统将光辐射按波长排列，并用适当的接收器接收不同波长辐射的仪器。原子发射光谱分析用光谱仪的种类、型号很多，但可以按照一定的方法加以分类。根据其分光原理，可将各种光谱仪分成棱镜光谱仪、光栅光谱仪和干涉光谱仪三类。根据色散率大小、习惯上又将光谱仪分为小型

光谱仪、中型光谱仪、大型光谱仪和高色散率光谱仪。根据接收、记录光谱的方式，光谱仪又可分为看谱镜或析钢仪、摄谱仪、光电光谱仪。

目前国内应用较为广泛的仍然是摄谱仪，其中平面光栅摄谱仪，无论在数量上还是在应用范围上都占有绝对优势。下面分别介绍棱镜摄谱仪和平面光栅摄谱仪的原理、结构、性能及技术指标。

2.2.1 棱镜摄谱仪

棱镜摄谱仪的种类很多，但基本构造和作用原理相似。图 2.2

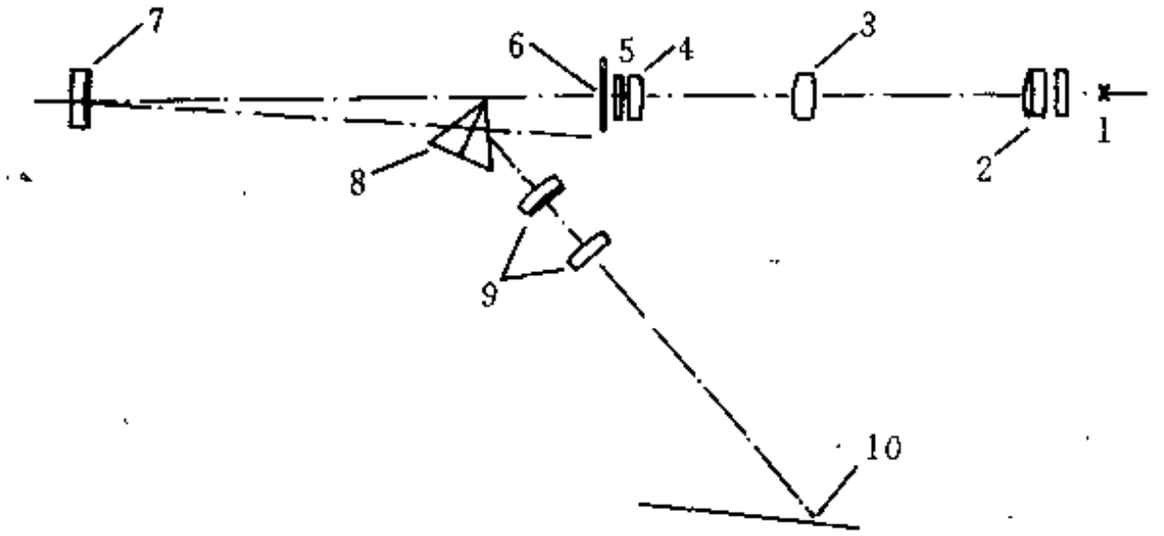


图 2.2 ИСП-28 型石英摄谱仪光路图

为原苏联 ИСП-28 中型石英棱镜摄谱仪的光路图。由光源 1 发出的光通过三透明系统 2、3、4 均匀地照到狭缝 6；5 为狭缝光栏或阶梯减光板；狭缝 6 位于准光镜 7 的焦面上；通过狭缝的光经过准光镜反射变成平行光束，投射到棱镜 8 上；经过棱镜分光后的光线，由物镜组 9 聚焦在相板 10 上，形成光谱。棱镜摄谱仪的主要技术指标有线色散率、分辨率和聚光本领。

2.2.1.1 线色散率

线色散率 $D=\dfrac{\mathrm{d}l}{\mathrm{d}\lambda}$ 表征相差 $\mathrm{d}\lambda$ 波长的光，在摄谱仪焦面上所形成的两条谱线之间的距离 $\mathrm{d}l$ 的大小，一般以 mm/nm 表示。线色散率可由下式表示：

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{f_2}{\sin\varepsilon} \cdot \frac{d\delta}{d\lambda} \tag{2-3}$$

可以看出，棱镜摄谱仪的线色散率与它的角色散率 $d\delta/d\lambda$、仪器焦面同光轴的夹角 ε 及暗箱物镜的焦距 f_2 有关。即 $d\delta/d\lambda$ 愈大，f_2 愈大，ε 角愈小，线色散率愈大。

在实际工作中往往使用线色散率的倒数，称为逆线色散率或倒数线色散率，常用单位为 nm/mm，即表明摄谱仪焦面上每毫米距离上包含有多少纳米的波长差，其数值愈小，则仪器的线色散率愈大。

2.2.1.2 分辨率

分辨率表征仪器分开两条相互靠近的光谱线的能力。仪器的分辨率愈高，它可以分辨的波长间隔愈小。两条刚好能分辨开的光谱谱线波长的平均值 λ 与其波长差 $\Delta\lambda$ 之比值，称为摄谱仪的分辨率，即：

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \tag{2-4}$$

在具体工作中，常直接用感光板上恰能分辨出来的两条谱线之间的距离来估算仪器的实际分辨率。这种办法因为综合了各种因素的影响而具有实用价值。对于中型石英棱镜摄谱仪的分辨率的好坏，常以是否清楚地分开 Fe 310.0666nm、310.0305nm、309.9971nm 的三条谱线来判断。

2.2.1.3 聚光本领

聚光本领是指摄谱仪的光学系统传递辐射能量的能力。常用入射于狭缝的光源亮度 B 为一个单位时，在感光板上所得到的照度 E 来表示。当准光镜及暗箱物镜的有效孔径相等时，聚光本领 L 的大小可用下式表示：

$$L = \frac{E}{B} = \frac{\pi}{4}\tau\left(\frac{d_2}{f_2}\right)^2\sin\varepsilon \tag{2-5}$$

式中：d_2/f_2 为暗箱物镜的相对孔径；τ 为入射光的辐射通量与经过一系列棱镜、透镜后透射光辐射通量之比，即透射比。

棱镜摄谱仪的线色散率、分辨率和聚光本领之间，是相互影

响的。因此，在使用时，必须针对不同试验要求，权衡利弊，进行选择。

2.2.2 平面光栅摄谱仪

2.2.2.1 光栅的分光原理

光在传播过程中，遇到狭缝等障碍物时，若狭缝尺寸与光的波长相近，则光会明显地偏离原直线传播方向而射到几何阴影区，这种现象称为光的衍射。如果二个光源发出的频率相同，振动方向相同，相位差保持恒定，这两个光源就叫相干光源。当两个相干光源发出的光在空间叠加时，就会产生稳定的明暗相间的条纹，这种现象称为光的干涉。光栅即是基于狭缝对辐射光的衍射作用及多狭缝的干涉作用产生色散效果的色散器件。光栅是在玻璃、金属等材料上刻划一系列等深、等距、具有相同刻划形状、精确平行的条纹而成。简单地说，光栅是由许多平行等距的狭缝所组成。当光入射到光栅表面时，由各刻痕进行衍射。实际上，每一个光栅刻痕成为一个极小的、狭缝状的反射光源。光栅的分光作用，如图 2.3 所示。若两条入射光线 R_1 和 R_2 形成一个平面波前，光波

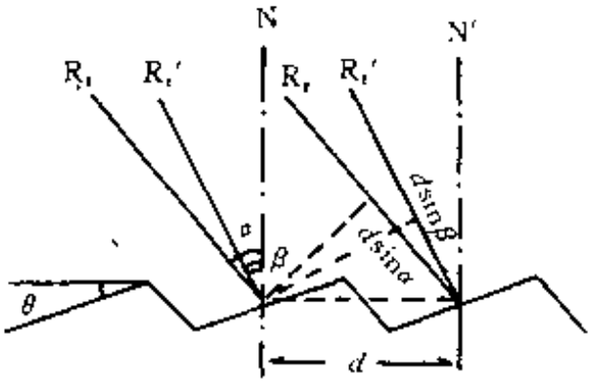


图 2.3 反射光栅的衍射

到达光栅时，R_1 比 R_2 提前 $d\sin\alpha$，其中 α 是入射角。在离开光栅后，R_1、R_2 的衍射线分别为 R_1'、R_2'，于法线同侧时，R_1' 比 R_2' 超前 $d\sin\beta$，β 是衍射角。若两条光线的净光程差 $d\sin\alpha+d\sin\beta$ 等

于波长的整数倍 $m\lambda$，则光线 R_1' 和 R_2' 相位相同，并在 β 角的方向，形成互相加强的干涉，它们的关系可由一般的光栅方程式表示。

$$m\lambda = d(\sin\alpha \pm \sin\beta) \tag{2-6}$$

式中：$m=0$，±1，±2，$\pm3\cdots\cdots$，为衍射光栅的级次，或称为光谱级、谱级。λ 为衍射光的波长；d 为光栅相邻两刻线间的距离，一般称为光栅常数，α 为入射角，即入射光束与光栅法线所成的角度，永远取正值；β 为衍射角，即衍射光束与光栅法线所成的角度，若 β 与 α 都在光栅法线的同一侧，则 β 为正值，若 β 在法线的另一侧，则为负值。

从上式可以看到以下事实：

1）当光栅常数 d 及入射角 α 为给定值时，对某一光谱级 m，不同的波长 λ 的光会被衍射到不同的 β 角方向，这就是光栅的分光作用；这些被分光了的光束经聚焦后就成为按波长排列的狭缝象——光谱线。然而，应该看到，一级光谱中波长为 λ 的谱线和波长为 $\lambda/2$ 的二级谱线、波长为 $\lambda/3$ 的三级谱线……重叠在一起，这是光栅光谱的一个特点。采用滤光片等方法可以避免不同光谱级谱线的重叠。

2）当 $m=0$ 时，$\beta=-\alpha$，任何 λ 值都可满足（2-6）式，这时光栅的作用就象一面反射镜一样，在 $\beta=-\alpha$ 方向成一不被分光的零级象，入射光中的所有波长都叠加在这零级象中。零级象有时被称为“直射象”、“直接反射象”或“中央象”。

3）当 $-\beta>\alpha$（即 β 与 α 不在光栅法线同侧，并且 $|\beta|>|\alpha|$）时，m 为负值（因 λ 及 α 都不可能为负值），这表示衍射而产生的光谱与入射光束不在零级象的同侧。

4）对同一光谱级，波长愈短的谱线离零级象愈近。

图 2.4 为光栅光谱的示意图。为了便于说明问题，图中将各级光谱分开画出，实际上是叠加在一起的。

常用国产光栅有 600 条/mm，1200 条/mm、1800 条/mm 几种。整块光栅刻线可由几万条到几十万条。随刻划技术和全息技

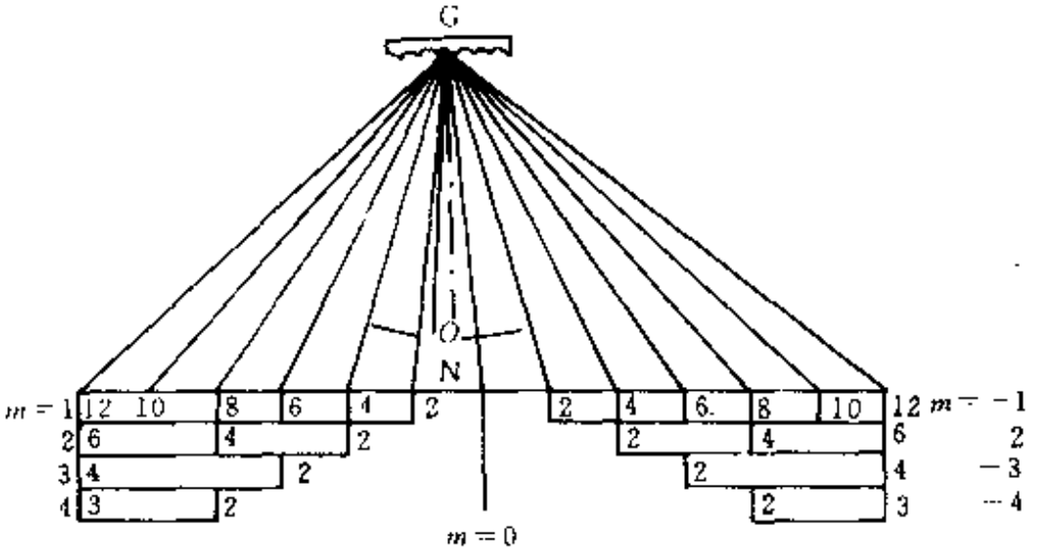


图 2.4　光栅光谱示意图

（图中只标出了 2、4、6、8、10、12×10²nm 的波长）G—光栅；N—法线

术的发展，光栅的刻线数可多达 6000 条/mm，这使得光栅光谱仪的性能不断提高，体积不断减小。

2.2.2.2　平面光栅摄谱仪的结构

平面光栅摄谱仪由照明系统、平行光管、色散元件及暗箱四部分组成。由于使用要求的不同，有不同的安排方式和不同的结构型式（或称有不同的架法）。目前的结构型式大体上可分为自准式（Litrow 型）和对称式（Ebert 型）两大类。自准式的特点是结构紧凑，但它的光学性能较差，一般用得很少。对称式的特点是谱线成象质量好，是比较常用的结构型式。在对称式中还可分为水平对称式和垂直对称式。国产的各种平面光栅摄谱仪和国外多种平面光栅摄谱仪都是采用垂直对称式光学系统。垂直对称式平面光栅摄谱仪的结构原理如图 2.5 所示。从光源 1 发出的光，经过三透镜照明系统 2、3、4 及狭缝 5，再经反射镜 6 折向大球面反射镜 7 下部的准直镜 8 上，经准直镜反射后的平行光束投射到光栅 9 上，经光栅分光后的各种单色光以不同方向的平行光束射向大球面反射镜 7 中的照相镜 10 上，再由物镜 10 将各种波长的单色平行光束按波长顺序排列聚焦在感光板 11 上。用旋转光栅的方法

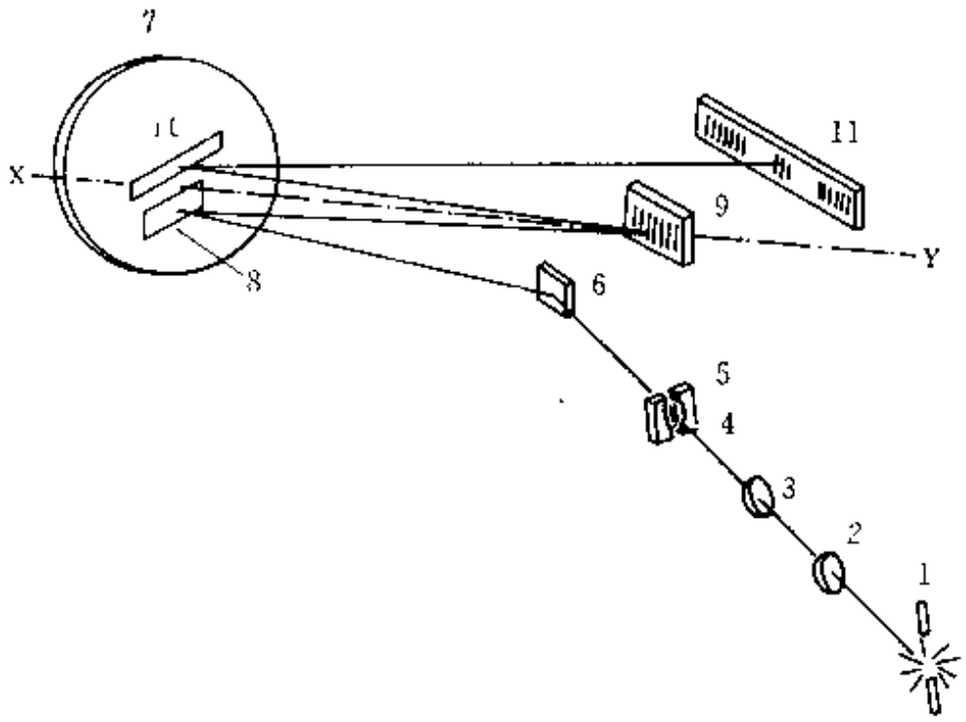


图 2.5　WSP-1 型平面光栅摄谱仪光路图

1—光源；2、3、4—三透镜照明系统；5—狭缝；6--反射镜；
7—球面反射镜；8　准光镜；9· 光栅；10　暗箱物镜；11　感光板

来改变光栅的入射角，便可改变所需的波段范围和光谱级次。这种仪器的主光轴是 XY。其中 X 位于照相物镜 10 的中心与准直镜 δ 的中心连线的中点，Y 点位于光栅中心。感光板的中心和入射狭缝的中心，在仪器的垂直截面内是对称于主光轴 XY，并位于球面反射镜的焦面上。这种垂直对称式光路的特点是谱面平直，结构紧凑，色散曲线近似于直线，并且像差中的慧差和像散也很小，因此成像质量好。

2.2.2.3　平面光栅摄谱仪的光学特性

平面光栅摄谱仪的光学特性，可通过线色散率、分辨率及闪跃特性等主要性能指标来描述。下面分别加以介绍

（1）线色散率

光栅摄谱仪的角色散率可由光栅方程式（2-6）取微分得到：

$$d\beta/d\lambda = m/d\cos\beta \qquad (2\text{-}7)$$

凹面，凹面光栅的线色散率为：

$$dl/d\lambda = mr/d\cos\beta \qquad (2\text{-}8)$$

平面光栅的线色散率为：

$$dl/d\lambda = mf_2/d\cos\beta \qquad (2\text{-}9)$$

式中：m 为光栅级次；d 为光栅常数；β 为衍射角；r 为凹面光栅的曲率半径，也即罗兰圆的直径；f_2 为平面光栅摄谱仪照相物镜的焦距。

从公式（2-8）、（2-9）可见，光栅摄谱仪的线色散率的大小随着光栅常数 d 的减小而增大。光栅常数越小，也即每毫米光栅刻痕数越多，仪器线色散率就越大。如每毫米 1200 条刻线的光栅，其线色散率比每毫米 600 条刻线的光栅大一倍；其次，线色散率随光栅衍射的级数 m 值的增大而增加，即“二级衍射”光谱的线色散率比“一级衍射”光谱的线色散率大一倍，另外，照相物镜的焦距 f_2 愈长时，线色散率也越大。光栅摄谱仪的线色散率几乎不随波长变化而变化，近似为常数。因此，用光栅摄谱仪摄取的光谱，可以简单地按直线比例关系估计波长位置。

（2）分辨率

光栅摄谱仪的分辨率，可以简单地用下式表示：

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} = Nm \qquad (2\text{-}10)$$

式中：N 为光栅的总刻线数；m 为光栅的衍射级次。

从公式（2-10）可以看出，光栅的理论分辨率与光栅的总刻线数 N 和衍射波数 m 成正比。如 WSP-1 光栅摄谱仪，它的光栅长为 95mm，当光栅刻线为每毫米 600 条时，总的刻线数 $N=95\times600=57000$ 条。所以它的“一级衍射”光谱理论分辨率为 $R=57000\times1=57000$；同样，当采用光栅刻线为每毫米 1200 条时，“二级衍射”光谱的理论分辨率为：

$$R = 95 \times 1200 \times 2 = 228000$$

（3）光栅的闪耀特性

在棱镜摄谱仪中，没有光谱级的问题，所以特定波长的辐射能在焦面上都集中在一起。在光栅光谱中，辐射能是按多级分布

的。光能量在光栅各级谱中的分配是由光栅刻痕的形状所决定。在近代反射光栅刻制技术中，可用特制的金刚石刻划出一定形状的小平面状刻痕，并使每一个刻痕反射面和光栅平面成一固定的夹角（以保证每一刻痕上反射的光线方向相同），这样就可以把光的能量集中到所需要的角度范围，使在这一角度范围内衍射的光获得最大的强度，这就是所谓光栅的闪耀。这种光栅称为闪耀光栅或定向光栅。刻痕工作面与光栅表面的夹角 θ 称为“闪耀角”。

某一波长的光，若其入射角 α 等于它的衍射角 β，又等于它入射的光栅的闪耀角 θ 时，即 $\alpha=\beta=\theta$，则它在刻痕面衍射的光最强；该波长称为闪耀波长，用 λ_β 表示。闪耀角（β）与闪耀波长之间的关系，可以用衍射方程式表示为：

$$m\lambda_\beta = 2d\sin\beta \qquad (2\text{-}11)$$

衍射光栅的光强分布如图 2.6 所示。从图 2.6 可见，理论上，在闪耀波长处将集中 75～80%的入射光的辐射能，而在此波长的 2/3 及 3/2 处光强下降至 40%。

从衍射方程式(2-11)可以看出，对于闪耀波长的 600nm 的光栅，因为

$$m_1\lambda_{\beta_1} = m_2\lambda_{\beta_2} = m_3\lambda_{\beta_3} = \cdots\cdots \qquad (2\text{-}11a)$$

故除了 600nm 处有一个“一级衍射”的闪耀极大外，在 300nm 及 200nm 处还有一个“二级衍射”及“三级衍射”的闪耀极大，等等。

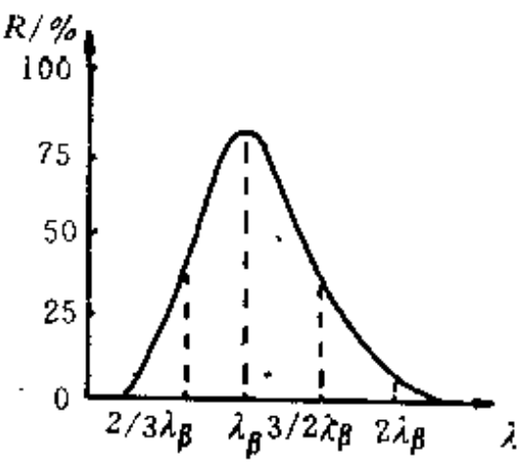


图 2.6 闪耀光栅理论光强分布曲线
R--反射率

从以上平面光栅摄谱仪三个主要光学特性可以看出，光栅摄谱仪的线色散率及分辨率都比棱镜摄谱仪高，并且应用波段较宽，色散率基本上与波长无关，并且在闪耀波长处有较强的聚光能力，因此，更适用于一些具有复杂光谱的元素，如稀土、铀、

钛等试样的分析。它的缺点是：有可能产生强度较弱的鬼线，以及光谱级次的重叠。

有关平面光栅摄谱仪的一些其它性能指标，将结合仪器的安装、调试再作介绍。

(4) 平面光栅摄谱仪光谱级次重叠干扰的消除

由光栅方程式（2-6）和图 2.3 可知，在同一衍射角度下，可能出现几种波长（λ_1，λ_2，λ_3……）的谱线，当 $m_1\lambda_1=m_2\lambda_2=m_3\lambda_3=\cdots=m_n\lambda_n$（波长与级数的乘积相等）时，这些波长的谱线就会重叠在一起。例如 $m_1=1$，$\lambda_1=600\text{nm}$；$m_2=2$，$\lambda_2=300\text{nm}$；$m_3=3$，$\lambda_3=200\text{nm}$ 等谱线都出现在同一衍射角度下。不同级数、不同波长的谱线在同一方向叠加在一起的现象，称之为光谱的叠级现象。这种现象的存在，妨碍对光谱的分析研究。因此，在光栅光谱仪的设计、应用中都要考虑消除叠级现象。

消除光谱叠级的方法有如下几种：

1) 选用滤光片吸收干扰波段的光谱；

2) 利用感光板光谱灵敏区的不同消除干扰波段；

3) 用前置分级器消除光谱级的重叠；

4) 二维色散方法可消除光谱级的重叠。

1)、2) 两种方法是经常采用的，主要用于分离低级次（例如 2、3 级）谱线重叠。3)、4) 两种方法，用于分离较高级次的谱线重叠。

2.2.3 照明系统

照明系统的作用是使光源能够高效率地均匀地照明狭缝。狭缝照明状态直接影响谱线强度和强度分布的均匀性。所以照明系统的质量直接关系仪器的使用性能。对摄谱仪狭缝照明的要求可归纳为如下几点：

1) 能充分利用光源所发出的光能，减少曝光时间，提高分析速度，降低检出限。

2) 应在狭缝上和摄得的谱线上获得均匀的强度分布，以保证定量分析中得到准确的测量结果并使阶梯减光器各阶得到均匀照

明。

3)所有通过一定狭缝高度的光，也必须通过仪器的垂直孔径。

4) 可截取光源的某一部分照明狭缝。

全面达到以上四点是一个理想的状态，实际工作中应尽可能地接近这一理想状态。

摄谱仪的照明系统，概括起来可分为光源直接成像在狭缝上；光源直接或间接成像在准直镜上；以及这两者的混合形式。目前最常用的三透镜照明系统，基本上能满足上面的这些要求。图 2.7 为三透镜照明系统光路示意图。

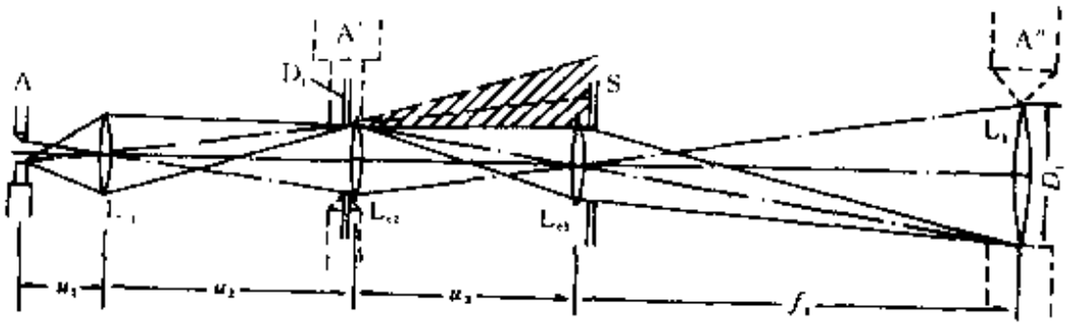


图 2.7 三透镜照明系统光路示意图

A、A′、A″ 分别为光源及其一次象及二次象；

L_{c_1}、L_{c_2}、L_{c_3}—第一、二、三聚光镜；

D 中间光栏；S—摄谱仪狭缝；L_1—摄谱仪准直镜

三透镜照明系统的简单作用原理是：第一透镜 L_{c_1} 将光源成像在第二透镜 L_{c_2} 前的遮光板（或称中间光栏）上，经遮光板的窗口截取光源的某一部分（如中间部分、阴极附近或阳极附近）。透镜 L_{c_2} 将透镜 L_{c_1} 的像投射在摄谱仪的狭缝 S 上，使狭缝得到均匀照明。第三透镜 L_{c_3} 安装在狭缝前面，将遮光板窗口成像于准光物镜上，并充满准光物镜 L_1。

这种照明系统的第一、二透镜均为消色差的分离式的复合透镜，它们是由一片氟化钙（或氟化锂）凸透镜和一片石英凹透镜所组成。因第一透镜靠近光源，为了保持清洁，在第一透镜前面都加一保护窗片，必要时可以取下擦洗或更换。

三透镜照明系统的最大特点是使狭缝始终能得到均匀的照明，它的另一特点是光源成像在仪器的准直镜上，能包含光源的全部放电过程。所以，这种照明系统能够最好地获得谱线在全狭缝高度上的均匀性和全谱面成像的清晰度。另外，由于这种系统是将光源成像在中间光栏上，可以很方便地利用此中间像来调节电极的位置，也可以挡去电极头或截取某部分发光弧隙。

由于三透镜照明系统要满足一定的成像关系，所以，三透镜至狭缝的距离均应按计算确定，使用时应严格按照仪器说明书上的数据调整。

2.2.4 摄谱仪的安装、调试和维护

安装摄谱仪的房间应尽可能远离在试验室以防止酸、碱及其它腐蚀性气体、蒸汽或烟雾对仪器的危害。室内应防尘、防震、防潮，室温不宜过高或过低并避免急剧变化。仪器工作台应平整、稳固，在实验室中应安放合理，尽量离开水源、热辐射源（如暖气等），不要紧靠窗、墙，以便于调试和维修仪器时能从任何方向接近仪器。工作台电极架的上方应有良好的排风设备。

仪器调试的质量，直接影响仪器的使用性能和分析结果。调试仪器的过程主要是找正、对中、充满和测试。找正就是使仪器处于水平位置；对中就是使外光路的光轴通过狭缝中心；充满就是使内、外光路的光轴相吻合；测试就是根据厂家提供的仪器性能技术指标，进行复验。具体调试中，这些过程并一定是顺序进行的，有时也会交叉和反复进行。

摄谱仪安装、调试后，还要经过实际的测试，对其主要性能和主要技术指标进行复验。主要内容有：全谱面成像质量检查、谱线黑度均匀性测量、分辨率的估算及仪器聚光本领的检查等。合格后方可投入使用。有的仪器由于运输过程的振动，光学元件质量的稳定性、存放环境等原因，会使内光路发生变动，性能技术指标下降，这时需要对仪器进行精调。精调内容包括：调焦、调整光谱带和光谱线倾斜，解决谱线成像方面的疵病，消除仪器杂散光等。仪器精调是一项技术性很强的工作，通常应该由专业技

术人员进行。有条件的地方应和厂家配合起来进行，因为一般的实验室缺乏必要的经验和设施，不容易找准基点、基线和基面，所以一定要慎重行事。仪器经过精调，性能和技术指标达到要求后，即可投入使用。

摄谱仪是精密的光学仪器，需要经常精心维护和保养，以延长使用寿命，保持其性能，使仪器能正常工作。维护的重点，应放在精密机械部件和光学元件上。对于狭缝等精密机械部件不应冲击、碰撞，也不应直接施力于狭缝头和无故拆卸。要注意防锈、防腐和防尘，其调节和运动部位应舒展自如。光学元件应防霉、防雾、防尘，应经常检查和清洁。光栅和反射镜上出现的问题，应请厂家派专人处理。

2.2.5 测微光度计

测微光度计是用来测量谱线黑度的仪器，主要用于光谱定量分析。

2.2.5.1 测光原理

测微光度计的类型很多，但基本构造大致相同，工作原理如图 2.8 所示。从光源 L 发出的光，通过聚光器 K 和物镜 O_1 聚集到

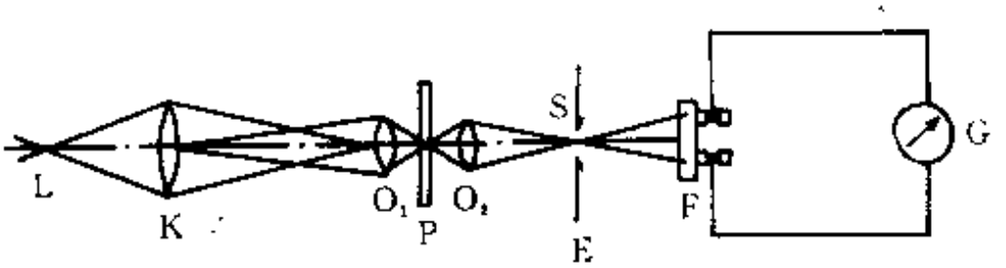


图 2.8 测微光度计作用原理图

L—光源；K—聚光器；O_1、O_2—物镜；P—谱片；

E 狭缝；F—光电池；G—检流计

谱片 P 的狭窄区域上，透过谱片的被测量光经物镜 O_2 射到测量狭缝 S 后面的光电池 F 上产生光电流。光电流通过检流计 G 内的转子线圈时，使悬镜发生偏转，并由悬镜反射读数标尺于毛玻璃屏上。悬镜的偏转与光电池产生的光电流成正比，光电流与入射光的强度成正比，而入射光的强度又和被测量谱线的透射率成正

比，即谱线黑度越大，产生的光电流越小，悬镜偏转就小。谱线黑度小，产生的光电流大，则悬转偏转就大。测微光度计就是基于这种原理测量不同强度谱线的黑度值。

2.2.5.2　光路图

测微光度计的光路图如图 2.9 所示，它可分为两个部分：

（1）测量部分光路

由光源 1（12V50W 钨丝灯）发出的光经非球面聚光镜 2、绿色玻璃照明狭缝 3、转向棱镜 4 至聚光物镜 5 上，均匀照明谱片 6，然后通过测量物镜 7、转向棱镜 8、辅助透镜 9、10，使谱片像放大后，成像于测量狭缝 11 前的白色投影屏上。中间透镜口将通过测量狭缝 11 的光束较均匀地投射于硒光电池 15 上。13 为一片透光率从 100%到 40%均匀递减的连续减光器，14 为三小块减光器，其透射率为 12.5%、25%及 50%，通过选择 13、14，可任意调节入射光的强度。

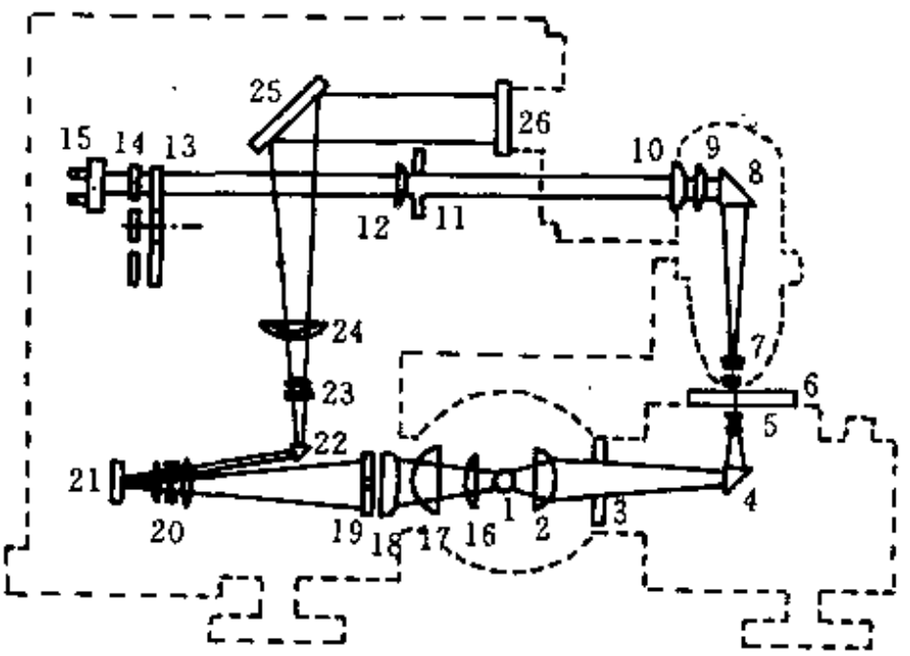


图 2.9　9W（WCD）测微光度计光路图

（2）标尺投影光路

从光源 1 发出的光同时经聚光镜 16、17、18 均匀照明刻有 D、

S、P 三个标准的刻度板 19，刻度板位于物镜组 20 的焦面上，使从刻度板射出的光成为平行光，经棱镜反射镜 21 反射到直角棱镜 22 的转向，成像于物镜 23 之前，再由物镜 23 经零位校正镜 24、平面反射镜 25，成像于毛玻璃投影屏 26 上。

2.2.6 光谱投影仪

光谱投影仪主要用于放大、观察谱线、进行定性及半定量的目视分析。其光路如图 2.10 所示。光源 1（12V 50W 钨丝灯）射

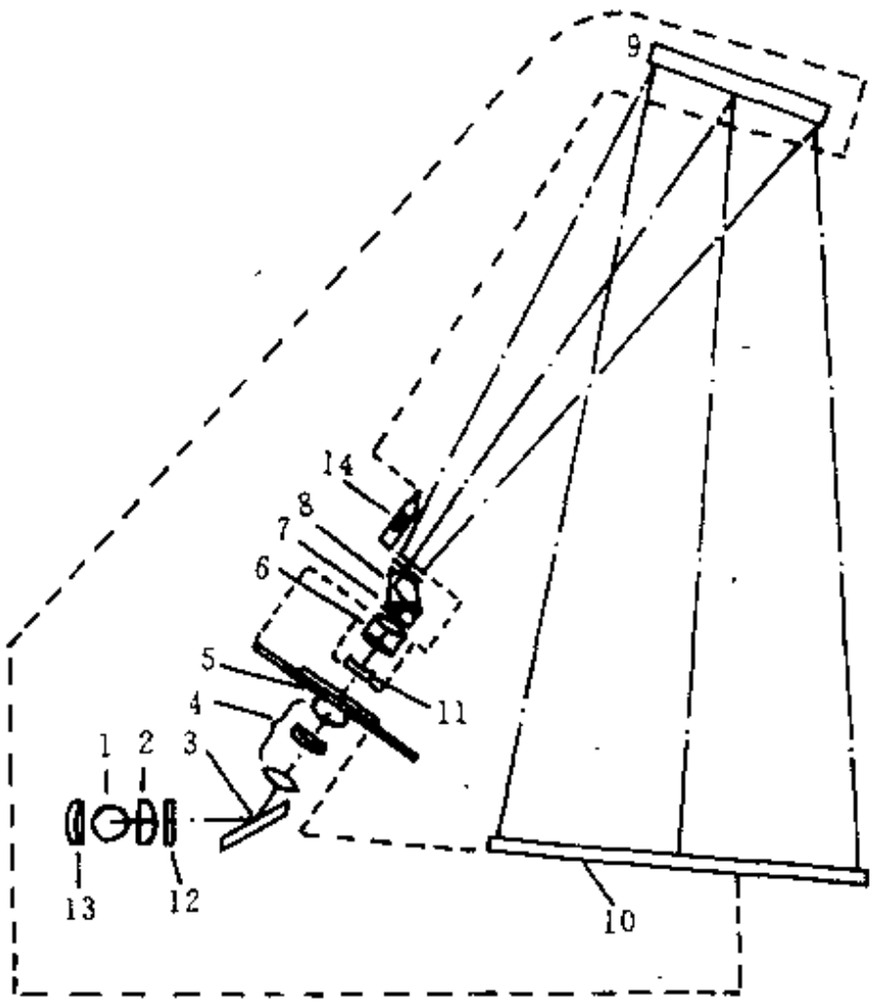


图 2.10 8W（WTY）型光谱投影仪光路图

1—光源；2—聚光镜；3—反射镜；4—聚光镜组；5—谱片；6—投影物镜；7、8—棱镜；9—平面反射镜；10—投影屏；11—透镜；12—隔热玻璃；13—凹面反射镜；14 调节透镜

出的光束，经过凹球面反射镜 13 反射（用以增加亮度），通过聚光镜 2 及隔热玻璃 12，再经过反射镜 3 转折，由聚光镜组 4 射向

被分析的谱片 5，使谱片上直径为 15mm 的观察区域得到均匀照明。投影物镜 6 使得被均匀照明的光谱线，经过棱镜 7、8 的色散，再由平面反射镜 9 反射，最后成像于白色投影屏 [illegible] 投影物镜组 6 中的透镜 11 能上、下移动，使仪器的放大倍数可在 19.75～20.25 的范围内进行调整。将透镜 14 移入光路并加以调节，可将成像于物镜组 6 内的灯丝像再成像于投影屏上，这样，就可调节光源位置，使灯丝像及由反射镜 13 产生的反射像清楚地重合（或对称地）成像于投影屏上，此时如将调节透镜 14 移出光路，则投影屏上整个视野都得到均匀照明。

2.3 光源

光源担负着蒸发试样和激发试样中元素的原子，从而产生光谱的重要任务。光源的特性在很大程度上影响着光谱分析的检出限、准确度和分析速度。因此，正确地选用光源具有重要意义。光谱分析用的光源，一般应满足如下几点要求：

①检出限要低，能激发痕量元素谱线；

②含量灵敏度（即工作曲线斜率）要高，即元素含量变化所引起的谱线强度变化要大；

③光源工作过程中要有良好的稳定性；

④光源背景要小；

⑤光源构造要简单，操作方便、安全，并力求具有多种性能，以适应不同目的和不同任务的需要。

光谱分析常用的电弧光源、火花光源能基本满足上述要求。而格里姆辉光光源、电感耦合等离子体光源等，能在某些特殊方面发挥重要作用，已引起关注。现分别介绍如下。

2.3.1 直流电弧

直流电弧的基本电路如图 2.11 所示。电源 E 由整流器供给，电压为 220～380V，电流为 2～20A，个别场合可达 30～50A。可变电阻 R 用来稳定和调节电流的大小，电感 L 用来减小电流的脉

动。目前普遍采用高频火花点燃电弧。

直流电弧放电的激发温度，阴极附近最高，阳极附近次之，弧柱中间部分较低。由于弧柱中部燃烧稳定，所以通常仍然选择这个区域的发光进行光谱分析。电极温度与电源的极性、电极材料和试样组成有关。在直流碳电极电阳极表面高。由于电极温度直接影响试样的热蒸发过程，故难挥发物质，常置于阳极上。增大电流强度及电极间的距离也可提高放电功率，使电极温度上升，有利于试样的蒸发。

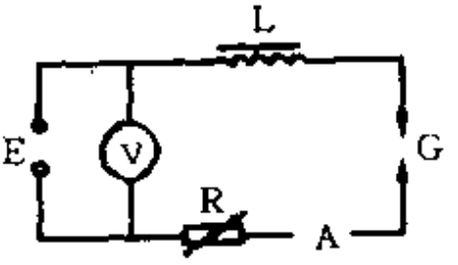


图 2-11　直流电弧发生器线路

E—直流电源；V—直流电压表；L—电感线圈；R—镇流电阻；A—直流安培表；G—分析间隙

直流电弧放电具有负阻特性，即随着电弧电流的增大，电压逐渐减小。此时，电极表面弧光游移也更加厉害，使电流波动加大，放电稳定性降低。增加镇流电阻，同时提高供电电压，可改善放电稳定性。

直流电弧的主要优点有：①检出限低，可以分析痕量元素；②不易受到样品的影响；③辐射较强，预燃时间一般不超过 10s；④除氰（CN）光带外，连续背景和空气谱线较小；⑤结构简单、操作安全。其缺点是：①电流不够稳定，分析再现性较差；②激发温度低，不能激发出激发电位高的元素谱线；③对试样烧损较大；④由于电弧蒸发强烈，蒸气的厚度大，含量高时元素谱线常有强烈自吸。

直流电弧大多应用于矿石、矿物和纯物质或合金中痕量杂质的定性、定量分析。

2.3.2　交流电弧

交流电弧一般分为两类：高压交流电弧和低压交流电弧。前者可以直接点弧，但装置复杂、操作不便、安全性较差，现已很少采用。后者工作电压一般为 110—220V，设备简单，操作安全，

现普遍采用。由于交流电的电压是呈正弦波形式周期变化的，每一周期中电压要过零点两次。因此，当电弧电压一旦低于维持电压时，点燃了的电弧也会熄灭。所以，每半周至少引燃一次。通常采用高频引燃方法，其典型线路如图 2.12 所示。

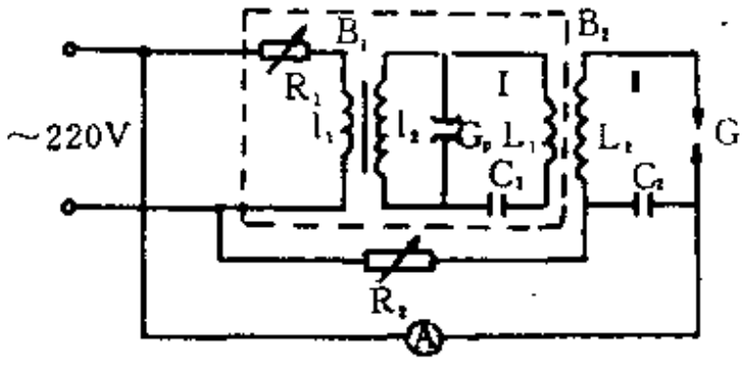


图 2.12　高频引燃低压交流电弧线路

R_1 -引燃回路变阻器；B_1--升压变压器（约 220V/3000V）；

G_p—放电盘；C_1—振荡电容；B_2—高频变压器；R_2—电弧变阻器；

A - 交流电流表；C_2—旁路电容；G--分析间隙

从图 2.12 可以看出，它实际上是由小功率的高频引燃回路（Ⅰ）及普通交流低频电弧回路（Ⅱ），通过线圈 L_1、L_2 耦合组成。电源经过可调电阻 R_1，适当降压后，由变压器 B_1 升压至 2.5～3kV，并向电容器 C_1 充电（充电电路 l_2—L_1--C_1 -l_2），其充电速度由 R_1 来调节。当电容器 C_1 的电压达到放电盘 G_p 的击穿电压时，放电盘的空气隙被击穿，产生高频振荡（振荡电路为 C_1—L_1--G_p—C_1）。振荡发生的时刻可以由放电盘的距离及充电速度来控制，使交流每半周发生一次或数次放电，振荡电压经高频变压器 B_2 进一步升压达 10 kV 左右，通过电容器 C_2 把分析间隙 G 的空气隙击穿，产生高频振荡放电的高频火花（高频电路为 L_2—C_2--G—L_2）。当分析间隙 G 被击穿时，电源的低压部分便沿着已电离气体通道，通过分析间隙 G 进行电弧放电（低压放电电路 R_2—L_2—G—A -R_2），当电源电压降至电弧维持电压以下时，电弧熄灭。在第二个交流半周，分析间隙 G 又被高频击穿，随之进行电弧放电，如此反复进行，使低压交流电弧维持不灭。高频击穿次数愈多，相应的燃弧时间愈长，熄灭时间愈短。高频火花每半周

放电次数主要由高频回路中的辅助间隙距离和 R_1 决定。通常取辅助间隙为 0.2～1mm 间的某一固定值，此时只须调节 R_1 来改变高频火花每半周的放电次数。在定量分析中，应使交流电弧燃弧时间和熄灭时间保持不变。

交流电弧的优点一般与直流电弧相同，但主要差别在于检出限不如直流电弧低，而稳定性优于直流电弧，并且激发温度比直流电弧高，可激发出在直流电弧中不能激发的某些原子线和离子线。交流电弧光源构造简单，应用较广。交流电弧的主要缺点是高含量元素的分析精密度还不够高，不能激发难激发的元素（如硫、氯等）。

2.3.3 高压火花

2.3.3.1 简单高压火花

简单高压火花线路如图 2.13 所示。变压器 B 的次级电路可以

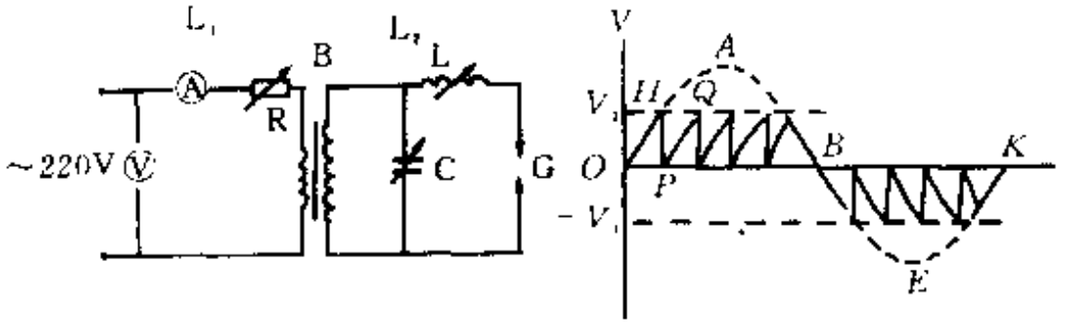


图 2.13 高压火花的简单线路

V— 交流电压表；A — 交流电流表；B — 高压变压器 220V/（8000～15000）V；C— 可变电容；L—可变电感；R— 可变电阻；G 分析间隙

图 2.14 半周内放电次数和击穿电压的关系

看作是由两个电路组成：Ⅰ是包括变压器次级线圈 L_2，电容器 C 的充电回路，Ⅱ是包括电容器 C、电感 L 及分析间隙 G 的放电回路。当电压在每半周开始从零升高时，电容器 C 两极的电压也随着上升，电容器充电；与此同时，分析间隙两段的电压也开始上升，电压按图 2.14 中 *OABEK* 的正弦曲线改变。但是电压峰值的

变化受到放电间隙G的击穿电压的影响。当火花间隙G两端的电压达到击穿电压值V_1的时候（图中H点），G被击穿，这时电容器C通过分析间隙G放电，电容器C上的电压几乎下降为零（图中P点），此时放电回路Ⅱ产生周期为T的振荡放电，周期T与电容器的电容量C、电感线圈的电感量L有关，即

$$T = 2\pi\sqrt{L \cdot C} \tag{2-12}$$

$$\text{振荡频率 } \nu = \frac{1}{T} = \frac{1}{2\pi\sqrt{L \cdot C}} \tag{2-13}$$

分析间隙被击穿后，电容器随即再次充电（图中PQ部分），电容器的充电与放电是周期性地重复。如果分析间隙的距离增大或变压器的电压降低，可使半周内放电次数减少。增加电阻R，会减少变压器初级线路中的电流，降低初级线圈中的电压，因而也降低了次级电压。在分析间隙不变的情况下，改变电阻R，调节初级回路中的电流，可以改变每半周内电容器的放电次数。高压火花放电具有间歇性，即电容器每次放电以后，产生的火花随即熄灭，如此重复交替地进行。

简单火花的缺点是击穿电压值决定于分析间隙大小和电极的性质。影响最大的是极距的改变，其次是电极形状、温度、表面光洁度和氧化程度等因素，因此放电稳定性较差。但它的优点是放电能量基本上集中分布在分析间隙上，对于相同功率的火花发生器，简单火花放电能量较高。

2.3.3.2 控制火花

为了克服简单火花的缺点，提高工作稳定性，常采用以下两种控制方式的高压火花线路。

（1）拉氏火花（静止控制隙线路）

这种线路的主要特点是在简单的火花放电回路中，串联一个控制间隙G_1（或称辅助间隙，放电盘），在分析间隙G上并联一个高电阻R_1或自感线圈L'，线路如图2.15所示。

当电容C充电时，控制间隙G_1两端的电压将逐渐升高，而分析间隙G因并联有电阻R_1，放电前两端没有电压降，当电容C上

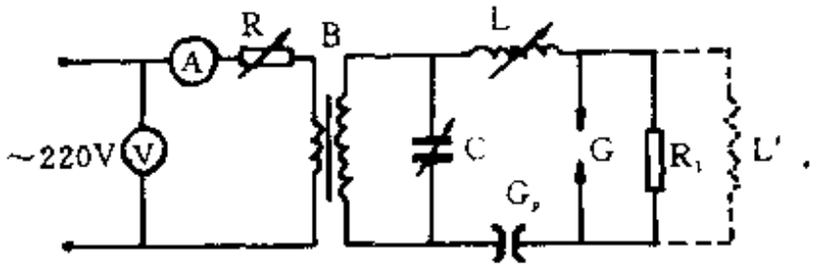


图 2.15　拉氏火花线路

V- 交流电压表；A　交流电流表；R　可调电阻；B- 高压变压器；C -可变电容；L--可变电感；G_1　控制间隙；G　分析间隙；R_1--大电阻；L'--大电感

的电压达到等于控制间隙的击穿电压时，控制间隙 G_1 被击穿而产生高频振荡放电。放电时控制间隙 G_1 电阻急剧下降，由于电阻 R_1 的阻抗很高，放电电压几乎全部分配在 R_1 上，因此使分析间隙 G 击穿。

这种控制线路的特点是由于首先击穿的是控制间隙，使分析间隙的放电不决定于分析间隙的性质而决定于控制间隙。控制间隙的距离和其它条件可以保持不变，不象分析间隙那样随样品更换而经常变化。控制间隙性能稳定，击穿电压能很好地重复，所以这种火源比简单火花稳压。这种线路的缺点是火花能量分散在两个放电间隙上，控制间隙放电消耗的能量不能用于激发光谱。但这种线路比较简单，每半周中放电次数和简单火花一样可以调节。

（2）费氏火花（转动控制隙线路）

费氏火花线路，是在简单火花的放电回路中串接一个由同步电动机带动的旋转断续器，用以控制火花放电。断续器是由两对钨棒所组成（图 2.16）。断续器经相位调节后，能随电源电压同步旋转，周期地断开和接通放电回路。当断续器接通时，电容器放电，继而击穿分析间隙，因此放电总是发生在电源电压的每半周波的固定相位上。通常要求电容器充电达到最高电压时，击穿放电，与分析间隙的距离及其它性质无关。因此提高了光源的稳定性。当电源电压稳定时，这种光源具有放电稳定的优点。缺点是它的稳定性受电源电压波动的影响较大；每半周波中只能放电一

次，较同样功率的拉氏火花辐射的光弱。

高压火花放电的主要优点有：①稳定性优于电弧光源，再现性好，有利于提高分析精密度；②谱线自吸小；③可用于难激发元素的分析；④电极头温度低于电弧光源，适于低熔点金属及合金的分析。其主要缺点是：①检出限一般较高，不宜于作痕量元素测定；②光谱中背景较大，在紫外区更为严重；③预燃和曝光时间较长，影响分析速度。

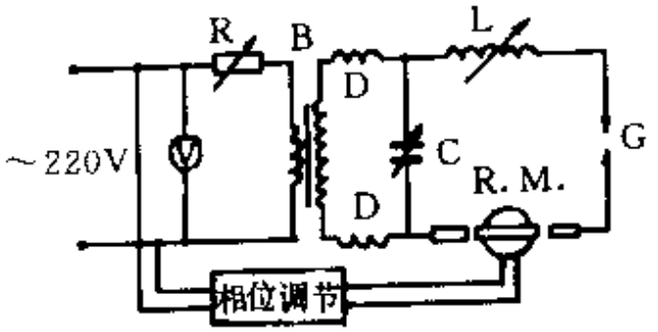


图 2.16　费氏火花线路

V　交流电压表；R—可调电阻；B- 高压变压器；D—扼流圈；C—可变电容；L　可变电感；G—分析间隙；R. M. —同步断续器

2.3.4　辉光放电光源

辉光放电光源是一种低气压（约 10～3000Pa）下的气体放电光源。通常由辉光放电灯、供气系统和供电源构成。格里姆(Grimm）提出一种特殊结构的辉光放电灯（见图 2.17）后，增强了这一光源在光谱分析中的实用性。

固体导电样品（非导电试样可经粉碎后与导电粉末混合压块）压紧在阴极体上作为阴极。试样物质靠反常辉光放电所产生的阴极溅射进入放电区。放电的发光部分主要是负辉。由于限制放电隙（不大于 0.2mm）阻塞放电，可有效地限制放电面积，使阴极溅射作用和负辉光强度均大大增加。通过石英窗可摄取负辉的光谱。这种辉光放电灯一般以惰性气体作载气，工作气压为几百 Pa 到 2000 Pa；放电电流为数十毫安至 300mA；放电电压为几百至 2000V。电压、电流和气压是影响辉光放电特性的三个基本参数，但其中只有两个参数是独立变量，第三个参数则为因变量。

格里姆辉光放电光源的主要优点有：①发光很稳定，分析精密度高；②第三元素影响小；③动态范围宽，可同时测定样品中

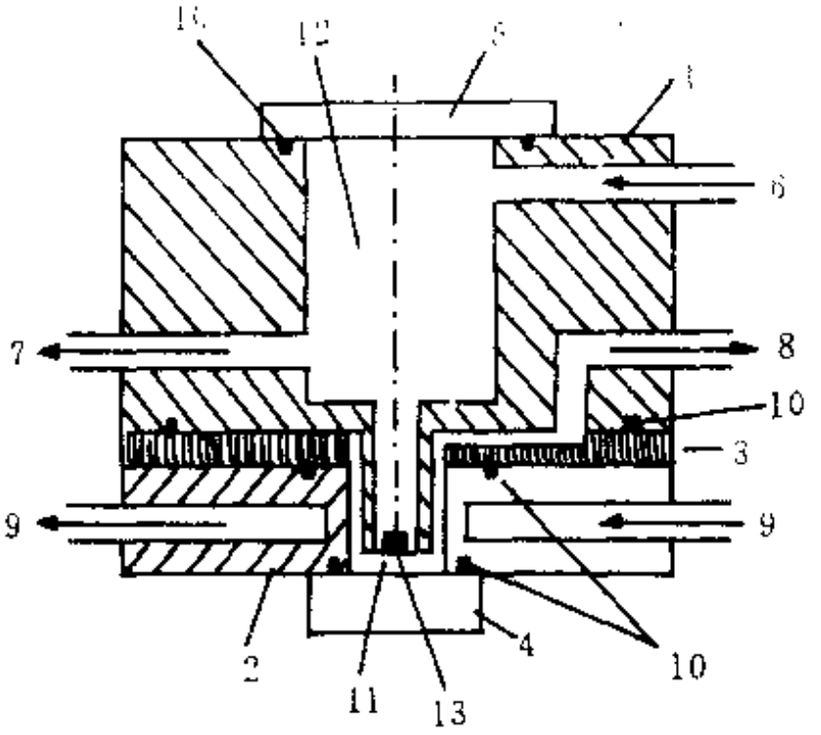


图 2.17　格里姆辉光放电灯

1—阳极；2—阴极体；3—绝缘垫；4—样品；5—石英窗；6—载气入口；
7、8—抽气口；9—冷却水；10—密封圈；11—区域 1；
12—区域 2（限制放电隙）；13—负辉

的主量、少量和痕量元素；④谱线锐，自吸小、背景很低；⑤能分层均匀刻蚀取样；⑥激发能量高。这种光源的不足之处是：①发光强度弱，影响检出限；②预燃时间长，影响分析速度。

这种光源主要应用于金属、合金和矿物中主要成分的高精度分析，以及相应物料的表层、逐层分析。

2.3.5　等离子体光源

等离子体是一种高度电离的蒸气云，是物质的第四态。它是由电子、离子、原子、分子组成的混合体，在其内部，由于带正电和带负电粒子的数目相等，整体呈中性。光谱分析中使用的热等离子体包括直流等离子体、电感耦合等离子体、微波等离子体等。

直流等离子体喷焰虽然设备简单、成本低，但检出限较高，再现性差，未普遍采用。微波等离子体具有光谱发射简单、背景低、

耗气和耗电量少等优点，但化学干扰、电离干扰和基体影响都比较严重，同时检出能力和再现性也比较差。电感耦合等离子体（ICP）光源具有检出限低、稳定性好、分析范围宽、基体影响小、分析速度快、不用电极可避免电极污染影响等优点，是三者中最理想的光谱分析激发光源。在光谱分析中得到了广泛的应用。

2.3.5.1　电感耦合高频等离子体光源的基本原理

等离子体炬是由一个安装有三根同心石英管和围绕着它通有冷却水的铜管线圈（常为2~3匝）组成。从高频发生器输出的高频电流在线圈中流动，便在线圈的轴向产生一个强烈振荡磁场，通氩气后，用高频火花（Tesla线圈）点火，氩气发生部分电离，电离后的氩气可看作只有一匝变压器的次级闭路线圈，工作线圈则相当于变压器的初级线圈。造成工作线圈与氩气之间的耦合，高频电磁能量不断传输给氩气，促使氩气充分电离，形成等离子体炬（见图2.18）。同时也在导电的气体内感应产生径向流动的涡流，这股高频感应电流中的带电粒子在运动过程中引起更多的原子电离，一直达到平衡状态为止，此时状态称为等离子态。等离子体常呈环状结构，是ICP具有良好的光谱分析特性的关键。这种环状结构是由于高频电流的趋肤效应及气体动力学因素所致。一般提高高频电流的频率和载气流速有利于环状结构的形成。这种环状结构，有利于样品的导入而又不破坏等离子体的稳定性。因此，可借助于载气以气溶胶的状态将样品送入等离子体，样品经环状中心通道进行蒸发和原子化、激发和电离。

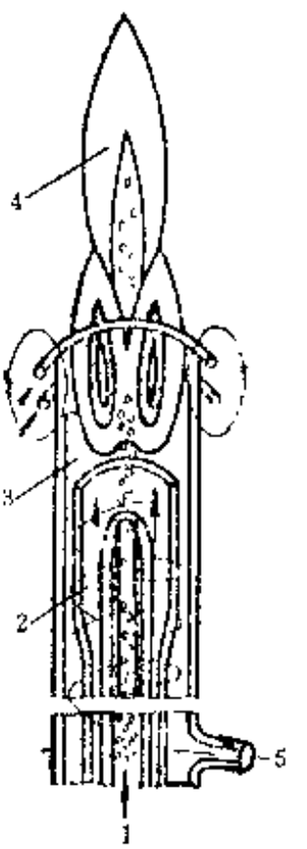


图2.18　电感耦合等离子体焰炬

1—内层管及气溶胶入口；2—中层管及工作气体；3—外层管；4—等离子体焰炬；5—冷却气体入口

2.3.5.2　ICP光源的结构

ICP 光源一般由高频发生器、石英炬管和进样系统三部组成。

(1) 高频发生器

高频发生器用来产生高频振荡、提供高频电源。频率多为 27～50MHz，功率为 1～10kW。高频发生器通过由铜管绕制而成的高频耦合线圈将大功率能量传输给高温炬焰，工作时铜管内需通水冷却。

(2) 石英炬管

由内、中、外 3层同心型结构的耐高温石英管制成，简称炬管。等离子体焰炬即在此炬管中形成。工作时，内管、中管、外管都通氩气，但流量不同。外管流量约 10～12L/min，称等离子气。中间管流量约为 0～1L/min，称辅助气。内管流量为 0.5～3.5L/min，称载气。

(3) 进样系统

其作用是将试样转变成气溶胶，由载气经内管带进等离子炬中加热，进行蒸发和原子化，激发发射出特征波长的光。常用的进样装置有玻璃同心雾化器和超声雾化器。

2.3.5.3 ICP 的焰炬结构及光谱特性

(1) ICP 焰炬的结构

ICP 焰炬其外形为非常明亮的炬焰，可分为三个区域（见图 2.19）。

1) 核心区 它位于振荡线圈的中心，不透明，温度较高。这是等离子体发射强烈连续辐射的区域，在分析工作中无实际意义。这个连续辐射，可能是由离子和自由电子复合及次级射线的发射产生的。

2) 边缘区 从核心区向上，即高出线圈 1～3cm 为第二区。该区稍透明而且很亮，这是用于光谱分析的主要区域，发射的原子线和离子线很强，而连续辐射较弱。

3) 尾焰区 可长达十几至几十厘米，仅用氩气时，几乎看不见此区域，但当气溶胶喷入时，则呈焰炬颜色。

(2) ICP 光谱特性

1）ICP 是一个高温原子化器，ICP 炬温远高于化学火焰温度（ICP 焰炬温度可达 5000～12000k℃）。而氧化亚氮-乙炔焰最高温度约 3080k℃。由于温度高，某些难解离的化合物很容易分解。各类元素的分析都有很好的灵敏度。

2）ICP 是一个环形加热器，可以从中心通道进样，中心通道进样优点是：试样气溶胶处于 ICP 高温区，谱线强度增强；由于试样被间接加热，试样组分改变对 ICP 的影响小；中心进样不会扩散到焰炬周围，产生自吸的可能性极小，可使 ICP 光谱分析线性范围扩展 5～6 个数量级。

3）ICP 光谱基体效应小。

4）ICP 工作是用惰性气体，比较安全。此外，不含氧气，ICP 焰炬的氧化还原气氛是中性的。

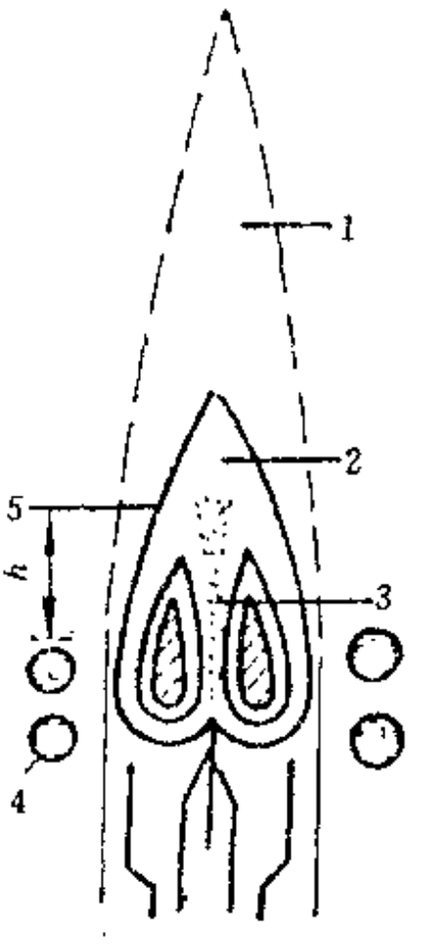


图 2.19　ICP 焰炬分布

1—尾焰区；2　等离子体焰区；3—试样气溶胶通道；4—由铜管制成的高频耦合线圈剖面，管内通水冷却；5—观察分析区高度 h

2.3.6　光源的选择和维护

2.3.6.1　光源的选择

光源的类型很多，各种光源的一些主要性能是互补的，而有些性能是共有的。随着各种光源性能的改进和发展，很难严格确定某一种光源的适用范围。表 2.1 给出光源选择原则，实际使用时应根据分析任务和实验室条件并结合具体的分析方法，通过试验来选择合适的光源。

2.3.6.2　光源的维护

光源属于电学仪器，应注意防尘、防潮、防酸碱等侵蚀。光谱分析工作者应在熟悉其结构原理的基础上，按操作规则使用。应避免超负荷运行，发热元件应有良好通风，放电盘要定期清理。应

经常检查高压电缆和高压电容的绝缘性能，采取措施，谨防漏电。最好每隔一年左右时间对光源进行一次彻底清洁，用软毛刷、软布和吸尘器清除积尘和油污并注意一些可能的隐患。应精心维护光源，以使其处于最佳工作状态，少出故障，延长使用寿命。

表 2.1　选择光源的原则

考虑因素		具体分析对象	可选择光源
定量分析	试样状态	棒、块状导体	电弧、火花、辉光
		粉末、非导体	电弧
		溶液	ICP
		气体	专用光源 ICP
	分析元素	易激发元素	电弧、化学火焰
		一般元素	电弧、火花、ICP
		难激发元素	火花、ICP、辉光
	光谱区域	可见光区	火花
		紫外光区	电弧
	灵敏度、准确度	痕量元素	电弧、ICP
		少量元素	火花、ICP
		主量元素	火花、辉光
定性			电弧

发现光源工作不正常，应及时修理，以免扩大故障范围，造成更大损失。

光源出现故障的原因多种多样，但可以归纳为下面三种：①由于周围环境的影响造成。例如空气潮湿使线圈、变压器、电容器等元件受潮、发霉而损坏；光源中的发热物体对电容器等元件的影响等。②元件质量差或经长期使用后性能自然衰退。如电容器工作电压不高，电阻功率不够，开关接触不良、绝缘电阻降低，继电器触头氧化；放电盘电蚀等。(3) 操作不正确，过负荷等引起。

2.3.6.3 安全使用须知

光源是一种高压高频的电气设备，使用中应十分注意安全。光源对人体的危害主要有高电压、辐射和毒性气氛等三方面。几万伏的高电压和大电流均可致命。紫外辐射可损伤眼组织。放电中产生的臭氧、金属蒸气、氰等均有毒性。工作时绝对禁止碰触电极，要戴好防护眼镜并加入护眼挡板，开启抽风设备。光源的电极架和发生器外壳都必须接地良好。

2.4 感光板

摄谱法光谱分析中使用的感光材料主要是感光板。感光板经过光化学作用和化学处理后能产生一种永久性的影像，用来记录物质的光谱。这是光谱分析过程中一个重要环节，能直接影响光谱分析结果的质量。

2.4.1 感光板的构造和感光原理

感光板是将感光层均匀地涂布在玻璃基片上制成的。感光层又称乳剂，它是由卤化银、明胶和增感剂等十分均匀地混合而成的乳状液。卤化银是乳剂中的感光物质，对光的作用敏感。使用不同的卤化银及不同的配比，可制成不同种类的乳剂。

卤化银的感光作用是光化学作用。当乳剂中的卤化银受到光的作用后，会产生如下反应：

$$X^- + h\nu \rightarrow X + e, Ag^+ + e \rightarrow Ag, \quad (2\text{-}14)$$

亦可简写为：

$$Ag^+ + X^- + h\nu \rightarrow X + Ag \quad (2\text{-}15)$$

式中：X 为卤素元素；e 为电子；h 为普朗克常数；ν 为光的频率。感光板在曝光的时候，由于光化学作用会使其中的银离子还原成银原子。然而直接由光化学作用生成的银原子数量极少，这些银原子也不是均匀地分布在整个卤化银晶体上，而只是集中在晶体的某几个点上。随着曝光量加大，在晶体上生成的银的颗粒也愈大。当银的颗粒大到一定程度时，就可以使显影剂与卤化银作用，

将卤化银还原成银。这个能促使显影液与卤化银作用的银的颗粒称为潜影中心。而卤化银能否被显影就在于晶体上有无潜影中心。存在着潜影中心的卤化银，就能与显影剂作用而还原成银，否则就不能被还原。感光板经曝光后，会形成许许多多的潜影中心，而这许许多多潜影中心就包含了光作用的信息（或称作影像），这些影像是肉眼看不到，习惯上称作潜像。潜像中所还原的银原子数仅为显影中所还原的银原子数的十亿分之一，在显影剂的作用下，以潜影中心为基础把更多的卤化银还原成金属银，产生可见的黑色影像，经定影剂作用后，溶去未还原的卤化银，从而得到较为永久性的影像。

2.4.2 乳剂特性曲线和感光板的性能、种类及选用

2.4.2.1 乳剂特性曲线

感光板的作用在于把接受到的一定的曝光量 H 转变为感光层的黑度 S。黑度 S 和曝光量 H 之间的关系比较复杂，不能用一个简单的数学公式来表达。通常这一关系是用图解法来表示。图 2.20 是典型的乳剂特性曲线。AB 段称为曝光不足部分，BC 段称

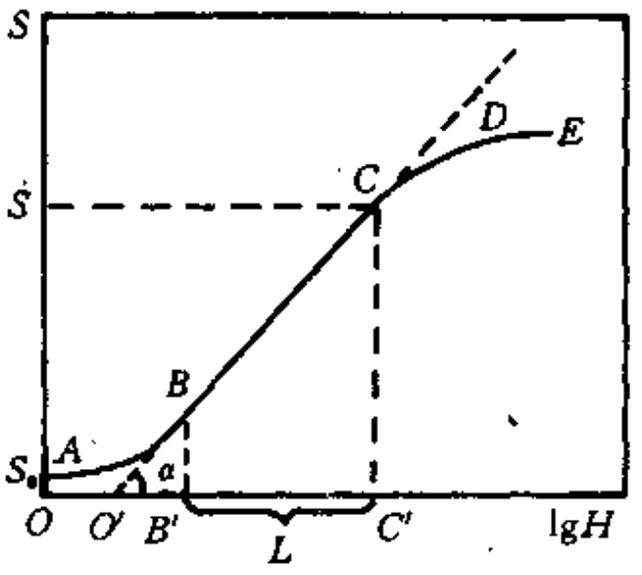


图 2.20 乳剂特性曲线

为正常曝光部分，CD 段称为曝光过度部分，DE 段称为负感部分。在光谱定量分析工作中，常常利用乳剂特性曲线的正常曝光部分，

因为这一部分的斜率是不变的，黑度S和曝光量H的对数呈线性关系。在分析低含量元素时，也要利用乳剂特性曲线的曝光不足部分。

2.4.2.2 感光板的性能

感光板的感光性能主要由感光度、反衬度、雾翳、展度、最高黑度、分辨率、颗粒度和光谱灵敏度所决定。

1）感光度 感光度就是感光速度，是指感光板对白光的敏感程度，或称为灵敏度。它表示感光能力的大小，是感光板性能的主要技术指标。通常用感光板在曝光、显影后达到某一黑度所需的曝光量来度量。感光度高的感光板有效期短，对保藏条件的要求高。而感光度低的感光板，银颗粒度小，雾翳小、稳定性好便于保藏。

2）反衬度 反衬度即乳剂特性曲线直线部分的斜率，常用r来表示。当曝光量变化时，反衬度的大小决定着黑度值的变化量。卤化银颗粒细而均匀，反衬度就高；颗粒粗而不均匀，反衬度就低。感光度高的感光板反衬度低，感光度低的感光板则反衬度高。反衬度还与感光波长、显影液成分、显影温度和时间有关。

3）雾翳 感光板未经曝光，显影后产生的轻微黑度，呈浅灰色，又称灰雾度。雾翳以小为好。雾翳的大小，决定于乳剂的类型和质量，感光度低，保藏条件好，出厂日期近的感光板雾翳小。雾翳大小也与显影成分、显影温度和时间有关。

4）展度 乳剂特性曲线直线部分在横轴上的投影所对应曝光量的对数值范围L，称为展度。展度是感光板正确表达谱线的全部强度等级的能力。实际上，展度在一定程度上决定了用简单正比例关系可以分析的含量范围。反衬度高、银粒细、感光速度慢的感光板，展度小；反衬度低、银粒粗、感光速度快的感光板，展度大。

5）最高黑度 特性曲线上最高点（D点）的黑度。即感光乳剂层通过曝光显影后，能变黑的最大程度。

6）分辨率 分辨率为乳剂记录精细条纹的能力，又称解像能

力。分辨率与卤化银的粒度、波长、反衬度、曝光量、显影过程等有关。

7）颗粒度　影像从本质上讲，是由不连续的、有空隙的细小银粒所组成。银粒的粗细即颗粒性，表示颗粒性的量值叫做颗粒度。颗粒度主要与卤化银颗粒大小及颗料分散的均匀程度有关。

8）光谱灵敏度　感光板对不同波长单色辐射光线的灵敏度称为感光板的光谱灵敏度。在可见区域由于它直接反应感光板对各种颜色光的敏感程度和敏感范围，故又称感色性。对于光谱分析而言，光谱灵敏度比感光度（指对白光的灵敏度）更显得重要。

2.4.2.3　感光板的种类及选用

感光板的类型较多。根据感光乳剂感色性的不同，可分为真空紫外、紫外、可见光、红外全色感光板等。根据乳剂感光度的不同，可分为慢速、中速和快速感光板等。根据乳剂的反衬度不同，则可分为一般、硬型、特硬、超特硬感光板等。由于感光板各种性能间的相互联系，通常是根据乳剂的各种性能综合分类。

感光板的一些主要性能指标互有矛盾，有些是不可能兼有的。例如感光乳剂的颗粒粗，感光速度便快，相应的反衬度亦低，且颗粒大，分辨率低。相反，如乳剂的颗粒细，感光度便低，而分辨率、反衬度均高，但展度小。由于存在着这种情况，在选用感光板时，应该根据具体工作的性质和内容，满足主要的要求而兼顾其它。进行光谱定性或是定量分析以及分析元素的分析线所处的波段范围，通常是选择感光板的主要依据。在日常的光谱分析工作中应用的最多的是紫外Ⅰ型、Ⅱ型、Ⅲ型板，因为它们在紫外区域比较灵敏，而绝大多数常见元素的灵敏分析线均处于紫外波段。

2.4.3　乳剂特性曲线的制作

乳剂特性曲线是曝光量 H 和黑度 S 的关系曲线（见图2.20）。只要能够获得一系列已知的曝光量 H 值，使其作用于感光板，显影后即能获得一系列相应的黑度 S，这样便能制得所需的乳剂特性曲线。由于曝光量与光强度和曝光时间的乘积成正比，即

$$H = k \cdot I \cdot t \tag{2-16}$$

式中：H 为曝光量，I 为光强度，t 为曝光时间，k 为与摄谱仪有关的常数。所以制作乳剂特性曲线的方法也有两种：一种是固定曝光时间而改变光强度，另一种是保持强度不变，而改变曝光时间。前者称为强度标法，后者称为时间标法。普遍采用的是用阶梯减光器的强度标方法。

阶梯减光器是在一块薄的水晶片上，用真空蒸发法使片上不同部分喷涂沉积上不同厚度的铂层而制得。由于各部分铂层的厚度不同而形成透过率不同的阶梯。阶梯减光器有三阶梯的、六阶梯的和九阶梯的几种，其中以九阶梯制作乳剂特性曲线最方便。九阶梯减光器有 7 个阶梯喷涂有不同厚度的铂层，其余上下两个阶梯没有铂层，可用来检查减光器照明的均匀程度。当用九阶梯减光器摄谱时，每一条谱线都可以同时得到八个阶梯，有八个不同的黑度。在摄得的光谱中，任选一条谱线，用测微光度计测出该谱线在各阶梯的黑度值 S_i，定为纵坐标；以相应各阶梯的透过率的对数值 $\lg T_i$ 为横坐标，即可制作乳剂特性曲线。假设九阶梯减光器的透过率 T_i、$\log T_i$ 和相应各阶的黑度如下：

T_i (%)：	100	8.4	11.7	16.7	25.7	35.2	47.1	67.5	100
$\lg T_i$：	2	0.924	1.068	1.223	1.410	1.546	1.673	1.829	2
S_i：		S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8

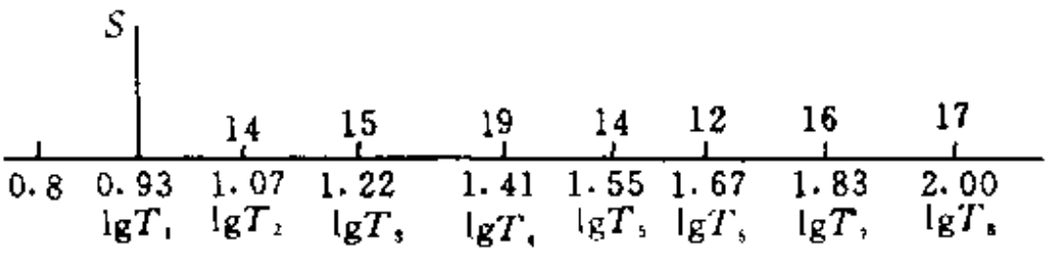


图 2.21　透过率对数值在厘米标尺上的位置

则将 $\lg T_i$ 的值标在厘米坐标纸上，即图 2.21。若将 $\lg T_1$ 为 0.93 作横坐标的原点，则用一些整数（此处为 14，15，19，14，12，16，

17,）即可确定 $\lg T_2$，$\lg T_4 \cdots \lg T_8$ 在横坐标轴上的位置，简化了绘图工作。这些整数系由 $\lg T_8 - \lg T_7$，$\lg T_7 - \lg T_6 \cdots$，$\lg T_4 - \lg T_3$，$\lg T_0 - 0$（因为 $\lg T_1$ 看作原点）方便地求得。由于阶梯减光器透过率的值已在仪器说明书上给出，所以相应的整数值均可预先求出，工作时只要准确测量同一谱线各阶梯的黑度值即可。要作出完整的乳剂特性曲线，应选取更多的谱线进行黑度测量。而且这些谱线的选取应使其黑度范围包含曝光不足部分、曝光正常部分和曝光过渡部分。还应该注意，所选的这些谱线波长应该尽量靠近，以使反衬度不变。图 2.22 为一条完整的乳剂特性曲线。绘制时应以中间一条为基准，仔细测量两条曲线间的距离，求其平均值，然后将其余两条（或更多条）曲线的点子平移到基准线上来，绘出完整的乳剂特性曲线。横坐标用 $\lg T$ 和 $\lg I$ 均可，通常以 $\lg I$ 表示。

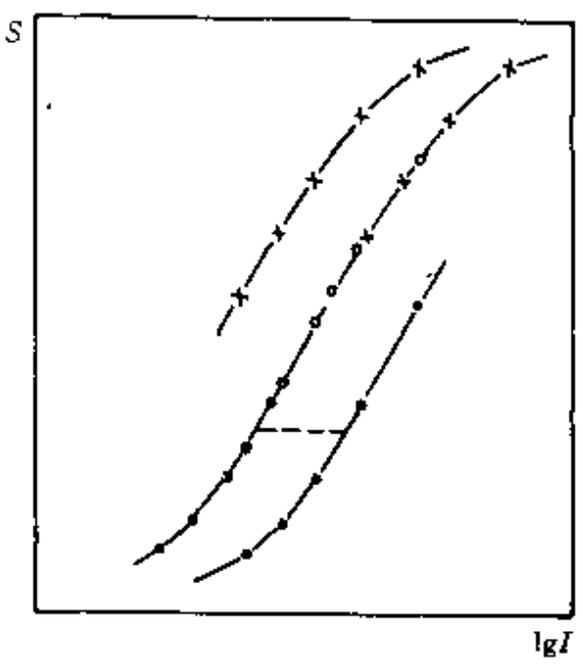


图 2.22　绘制完整的特性曲线

2.4.4　暗室处理

曝过光的感光板，只有经过显影、定影、水洗和干燥等暗室处理步骤才能获得所需的可见谱片。因此，暗室处理技术也是光谱分析的一个重要环节，对光谱分析结果有很大影响。

2.4.4.1　显影

利用显影液，将感光板曝光后所产生的“潜像”还原为可见影像的过程叫做显影。

显影的基本原理是化学还原反应。感光乳剂在曝光之后还不能立刻见到影像，要使曝光后的感光板得到可见的影像，必须经过显影与定影的处理。经过显影以后，卤化银中的卤素转入显影

液，银被还原为可见的金属银，许许多多的金属银堆积起来就形成了黑度深度深浅不同的可见影像。这个过程一般可用下式表示：

曝过光的卤化银＋显影剂→金属银＋显影剂的氧化物＋可溶卤化物。

显影液是由显影剂、保护剂、促进剂和抑制剂等药品组合而成。显影剂的主要作用是能够使已感光的银盐还原为金属银。保护剂可防止显影剂失效。促进剂可调节显影液的 pH 值以促使显影过程加速进行。抑制剂可控制显影过程中灰雾的产生。

显影时，配方的选择，显影时间和显影液温度的控制，操作是否恰当，都会直接影响到影像的黑度、反衬度和分辨率等。

每种感光板都有它最佳的显影配方和显影条件，应根据具体工作选用。

2.4.4.2　定影

感光板经显影后，只有一部分的卤化银被还原为金属银形成影像，尚有大部分未感光、未还原的卤化银残存在乳剂中。定影的目的就是使未感光的卤化银变为可以溶解于水的盐类而除去，但不得损坏已成影像的金属银。如果未感光的浅黄色的溴化银仍留在乳剂膜中，不但会损害感光板的透明性，而且溴化银也会在光线的长期照射下逐渐变为黑色，以致破坏已显影的影像。只有经过定影、水洗后才能使已显影的影像固定下来，便于长期保存。定影液一般由定影剂、中和剂、保护剂和坚膜剂组成。

配制显影液和定影液时，一定要按照配方的顺序逐个加入试剂，要等前一试剂完全溶解后，才能加入下一种试剂。

2.4.4.3　水洗及干燥

感光板经定影透明后，用清水洗掉它在定影过程中残留下来的可溶性络盐和硫代硫酸钠等杂质。不将这些物质洗去，便会使影像发黄或在感光板上产生一层白霜。

水洗后必须使乳剂干燥，干燥过程中要防止灰尘和脏物落到感光板乳剂上，风干温度不得超过 30℃。

2.5 光电直读光谱仪

采用光电转换元件（一般为光电倍增管）代替感光板接受谱线的光信号，将光信号转换为电信号，供分析处理，所以称光电光谱分析。由于检测到的电信号是用测量装置直接读出光强大小或含量高低，所以又称为直读光谱分析。根据工作波长范围不同，目前生产的直读光谱仪主要分为两大类，即非真空型或真空型。非真空型仪器工作波长范围一般为紫外区和可见光区。真空型直读光谱仪可工作在更短的波长范围（达 170nm）。因为碳、硫、磷、硼等元素是进行钢铁分析通常需要测定的元素，而它们的最灵敏线位于真空紫外区。就仪器的结构而论，又可分为固定的多通道直读光谱仪和单道扫描式的直读光谱仪。固定多通道的仪器，对于工厂大规模生产（产品种类相对变化不大），具有精确、快速的优点。但欲分析固定道以外的元素，或者新增加一个元素的分析，就比较困难了。单道扫描仪器，对于分析元素多变的用户则很方便。一般单道扫描仪器在 190～800nm 内任一波长都可以测量。但由于这类仪器对温度、湿度、振动等外界环境要求十分严格。所以分析速度和精度不如固定多通道仪器好。为了弥补这种不足，现已生产一种新的 $N+1$ 道仪器，即是一台固定多通道仪器和一个单道扫描仪器的组合，但成本很高。

随着光栅制造工艺和电子技术的发展，现代的直读光谱仪逐渐向小型化、自动化发展。目前生产的仪器几乎均由微处理机控制，仪器的功能逐步增强，分析速度、精密和数据处理效率大大提高。

2.5.1 光电光谱分析的特点

光电光谱分析已经成为分析化学中重要的仪器分析方法之一。它的主要特点有：

1）分析速度快　1min 可以同时分析钢中 20 多个元素，有利于对炼钢过程的自动控制。如应用电感耦合等离子体光源、辉光

光源等，也可同时分析试样中几十个痕量杂质元素。

2）准确度高　一般相对标准偏差可达0.5%～1.0%，对于微量元素和痕量元素直读光谱分析的精密高于化学分析；对于高含量元素，则不如化学分析。

3）动态范围宽　由于光电倍增管的动态响应范围很宽，故可同时测定含量差别很大的元素。

4）操作简便　直读光谱仪已经实现全部自动化，全部分析结果能自动打印出来，甚至可以直接传送到炉前和控制装置中。

2.5.2　光源

直读光谱通过光电转换装置进行测量，误差小，欲要降低光电测量的总误差，主要应考虑降低来自光源的误差。光电光谱分析中采用稳定性能良好的光源具有十分重要的意义。光电光谱仪经常与低压火花和电感耦合等离子体光源配合使用。

以往的低压火花多采用50Hz的放电频率。为了提高光源精度和分析速度，目前使用的高重复率低压火花（又称高速光源），采用400～500Hz的放电频率。积分时间仅需4～5s就能满足要求，分析时间大为缩短。高能预火花光源可大大缩短预燃时间，提高分析精密度，而且可以有效地消除试样成分结构的影响。低压火花的基本原理与高压火花相似，可参考前述有关内容。

电感耦合等离子体光源有较低的检出限，较好的稳定性。由于使用液体试样标准可以直接人工合成，故给分析工作带来很大方便，目前ICP光源是直读光谱分析中广泛采用的一种光源。

2.5.3　分光仪系统

大部分直读光谱仪的分光系统采用帕邢—郎格（Paschen--Runge）架法（图2.23）。凹面光栅的这种架法就是使入射狭缝、出射狭缝和凹面光栅都位于同一个罗兰圆上。

入射狭缝一般采用20～75μm的宽度，入射狭缝可与放电间隙彼此平行或垂直。出射狭缝大多采用一个一个的分离狭缝。也有采用整体狭缝板的办法，即在一条狭长的薄带上刻出所有狭缝，这样两个狭缝间的距离最小可为0.5mm，为最佳谱线的选择提供

了良好的条件。为减小谱线间的干扰，现已采用弯曲的出射狭缝。

分光系统的稳定性极为重要，一个稳定性好的分光系统不仅能提高分析精度和准确度，而且可以减少仪器的校准次数。

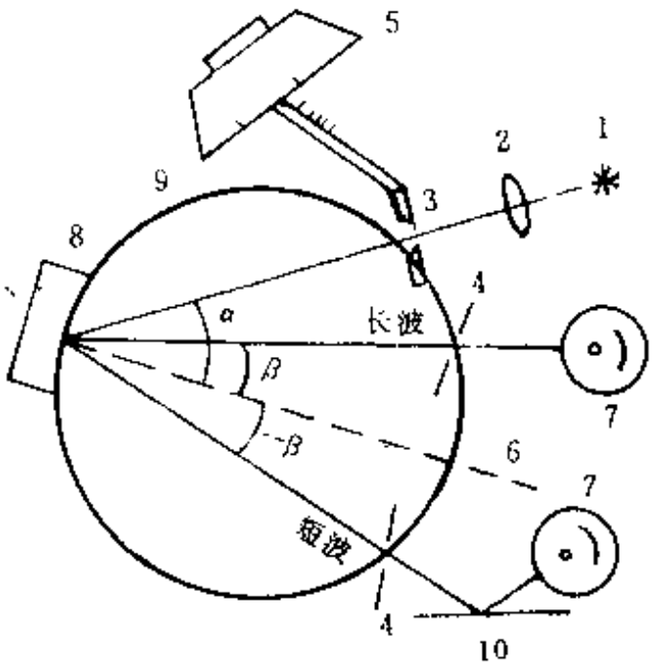


图 2.23 典型的直读光谱分光仪

1—光源；2—透镜；3 入射狭缝；4—出射狭缝；5—千分表；6—法线；7—光电倍增管；8 光栅；9—罗兰圆；10—反射镜

2.5.4 计算机控制系统

直读光谱仪几乎都采用微处理机控制且进行数据的处理，并与分光仪、激发光源等组成一个完整的光电光谱分析系统。方框图如 2.24 图所示。一台直读光谱仪配上计算机之后使得仪器从启动到停止整个过程全部实现自动化，分析速度加快，精密度提高，而且操作简单，容易掌握。仪器结构相对变小，价格显著下降，可靠性和稳定性大大提高。

计算机的主要控制功能有：①分析过程的时序控制；②原始数据和程序的设定和输入；③曲线的校准；④标准化或称之为再校准；⑤结果输出和传送；⑥超差报警；⑦数据统计处理；⑧自我诊断、指导维修；⑨背景校正；⑩共存元素校正等。

2.6 光谱定性分析

2.6.1 基本原理

不同元素原子在受激条件下发出不同波长的光，而对某种元素的原子而言，其发光的波长是特定的。人们可以通过特定波长

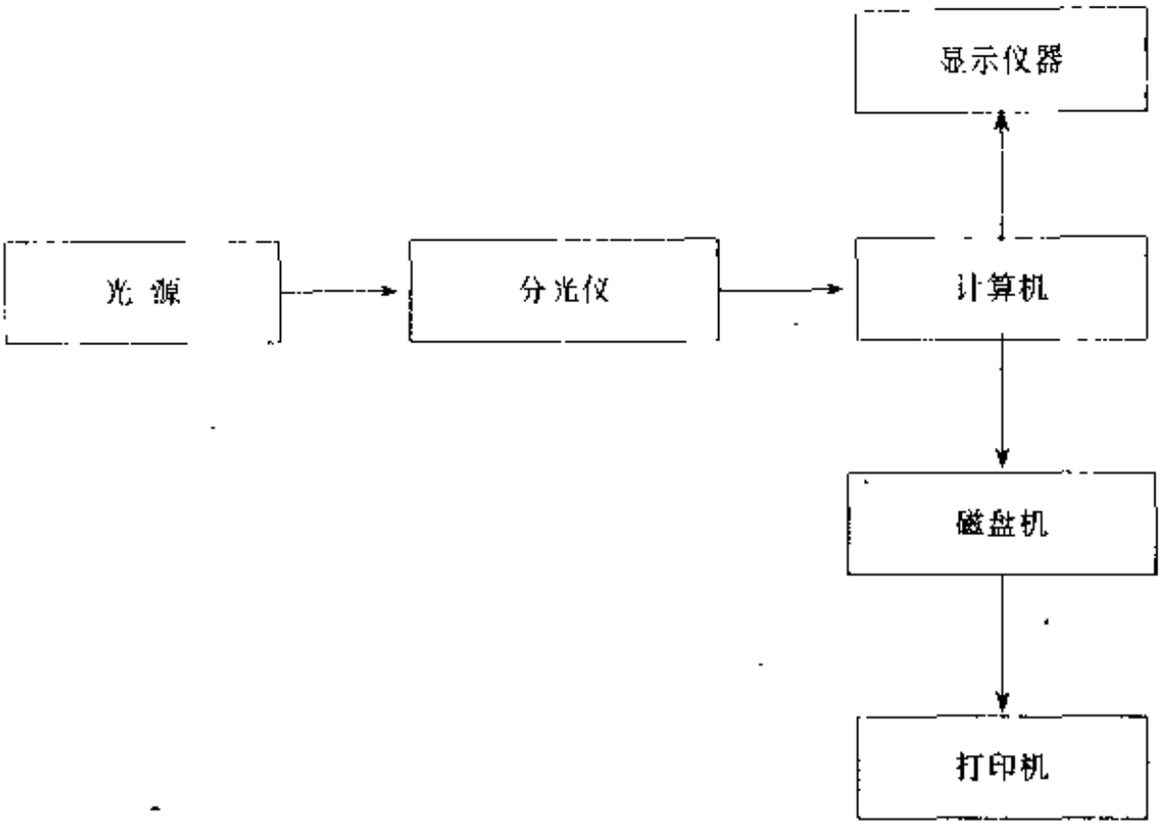


图 2.24 直读光谱仪的方框图

的光谱线来识别元素。光谱定性分析的基本原理就是通过对光谱线的识别来确定物质的元素组成。

原子结构的复杂性决定着光谱线的复杂性。有些元素原子结构简单，如钠，在紫外区仅观察到几条谱线。有些元素原子结构复杂，如铁，在紫外区可观察到数千条谱线。光谱定性分析过程中，人们不可能识别数以千万计的谱线，而只需识别那些最具代表性的元素原子的特征谱线。这些谱线都是由低激发态对基态的跃迁产生的，其跃迁几率最大，光谱线强度最强。这些谱线称为元素原子的共振线，其中由第一激发态对基态的跃迁产生的元素原子的第一共振线，也就是元素的最灵敏线或称最后线。由于这些谱线最易于观察到，也最能表明该元素原子的存在与否，因此，光谱定性分析通常是基于对元素原子共振线的识别来进行的。

由于可能存在的某些对共振线的干扰谱线，人们还需用该元素原子的较次灵敏线进行验证，以确保判别的正确性，这些较次灵敏线称鉴别线。通常用 1～3 条鉴别线来判断可能出现的干扰。

2.6.2 目的和要求

对某种未知物料通常首先要获得定性认识：其组成的主体物质是什么；是一种较纯的单一物质；还是复杂组成的矿样、合金或其它物质，其组成元素的情况的定性认识等等，这是光谱定性分析的第一项任务，即对未知物料进行较为全面的定性鉴别。

在定性认识的基础上，为定量分析提供分析的项目和范围，这是定性分析的第二项任务。

有时对某些物料需要判明某些指定元素的存在与否，这是定性分析的第三项任务。

为了较好地实现光谱定性分析的目标，要求准确无误地指出主体元素；粗略分辨出大量、中量、少量、微量和痕量元素，指明需定性分析的元素的有无及其量的定性概况。

应当着重指出，通常概念下的物质定性需要给出物质的化合物形态，如氧化物、盐类、合金等等。但是光谱定性的概念只能以化学元素及量的定性估计为表征。不能给出通常意义的定性结果。如主体是铜，含中、少量的锌和铅，即可判断为某种牌号的铅黄铜。

2.6.3 光谱表与光谱图

为便于光谱分析工作者对元素谱线的识别及选择，按元素符号和波长顺序将元素原子光谱线排列成表，表中较详细地注明了谱线性质、激发电位、强度等级等。最详尽的谱线表是 G. R. Harrison 编《M. I. T》波长表以及中国工业出版社根据《M. I. T》和 A. H. Зайдль 编《光谱线表》而编制的《光谱线波长表》。表中列出在波域 200～1000nm 内 87 个元素约 10 万条谱线，供光谱工作者参阅。

在复杂的光谱中，为要识别某条谱线，仅依靠波长标尺查找是困难的。波长标尺只能表明波长的大致范围。要确定具体谱线的波长需依靠精密测量仪器——比长仪。当邻近的谱线较多时会增加确认的难度。而且在日常工作中也不能依靠比长仪来识别众多谱线。因此，识别光谱线还需要一种更为科学简便的方法。

通常识谱首先是识铁光谱。由于铁光谱线在200～1000nm波长区域内分布有4000余条，平均每nm内有5条谱线。这就是说，依靠铁谱线观察精度便可达0.2nm，对于每条铁谱线的波长可以由谱线表查得，也可以与波长标尺拍摄在一起，通过对照比较而准确确定铁谱线波长。再与铁光谱线作比较对照观察其它元素谱线，从而使观测简易而精确。

铁谱的识别，首先是大范围的特征线组的识别，如在228.8、250.0、260.0、270.0、280.0、290.0、300.0、310.0、330.0(nm)等波长附近，有易于识别的特征线组。为更精密地识别铁谱，并利用铁谱对照识别其它元素光谱线，还需借助于谱图。

光谱图中包括波长标尺、铁光谱和各元素常用的分析线、元素符号、波长、强度等级和线特性。如（Ⅰ）表示原子线，（Ⅱ）表示离子线，(R）表示自吸线等。

通常用于光谱定性的摄谱仪是中型石英棱镜摄谱仪(如NCII-28、NCII-30)，拍摄并制作谱图也应用同样的摄谱仪。近年来光栅摄谱仪逐渐普及，如原子能出版社的《元素发射光谱图》，就是适合于1米光栅摄谱仪（线色散为0.8nm/mm）的光谱图，仪器厂家应尽可能提供仪器配套的光谱图。

对于一个有经验的、熟练的光谱工作者，不仅要记住各元素的共振线和鉴别线，而且可利用谱图快速地找到要识别元素的谱线并进行元素分析。

2.6.4 光谱定性分析条件

(1) 摄谱仪及其参数

除稀土元素定性分析应用色散率较大的仪器外，一般元素定性分析均用中型石英棱镜摄谱仪。三透镜照明系统，入射狭缝宽10～12μm，这种条件下信噪比最佳。中间光栏3.2mm或5mm，这可视定性样品量和辐射背景的大小及谱线多少而定。不宜采用动板方式，以免微位移，而应采用哈特曼光栏分段曝光。

(2) 光源选择

通常选用直流电弧采用分级曝光，例如：5～6A—30s、12A—

30s、12A　60s、12A 烧完。分级曝光利用了直流电弧的高灵敏度和分馏蒸发的特性。采用分级曝光可减少干扰，并易于判别干扰。如 Zn330.2nm，受 Na 和 La 的干扰，通过鉴别线可排除 Na 干扰，通过分馏很容易判别 La 干扰，La 在最后曝光段才出现。

(3) 其它条件

采用 ø6mm 纯石墨电极车制成 ø3×3mm 孔穴，壁厚 0.8～1.0mm。感光板用灵敏度较高的紫外 I 型。其它未加说明的光谱操作，按常规方法进行。

2.6.5 干扰的排除方法

欲获得正确的定性结果，排除干扰线是很重要的。因为受到光谱仪色散率的限制，在同一条谱线位置，或者人们视力难以分辨的相近位置上，可能出现二个或二个以上元素的谱线，形成光谱线干扰，正确判断并排除干扰主要有如下几种方法：

1) 当一个元素共振线受干扰时，其它鉴别线不一定受干扰。故可用其它鉴别线来判断干扰，如 Cr 283.5nm 在铁含量较高时，明显受铁线干扰，但观察 Cr 284.3nm 则不受干扰。

2) 利用分馏效应采用分级曝光减少干扰，特别是减少难熔物质多谱线的干扰。碱金属和碱土金属元素原子结构简单，谱数少、大都易于挥发。另一些元素原子结构复杂、谱线多、较难蒸发或难蒸发。因此，分馏蒸发可消除多谱线元素产生的干扰，特别对主体为多谱线元素时这种方法非常有效。如 Fe、Ni、Ti 中的 Cu、Pb、Zn 等。表 2.2 列出了直流电弧中元素及其氧化物的蒸发顺序。

表 2.2 元素及其氧化物蒸发顺序

元素	Hg>As>Cd>Zn>Sb≥Bi>Ti>Mn>Ag、Sn、Cu>In、Ga、Ge>Au>Fe、Co、Ni≥Pt≥Zr、Mo、W、Re、Ta
氧化物 (MSO_4) (MCO_3) ($MSiO_3$) ($M(NO_3)_2$)	As>Hg>Cd>Pb、Bi、Te>In、Ag、Zn>Cu、Ga>Sn>Li、Na、K、Rb、Cs>Mn>Cr、Mo、W、Si、Fe、Co、Ni>Mg、Al、Ca、Ba、Sr、V>Ti>Be、Ta、Nb>Se、La、Y、Re、Zr、Hf

3）利用长期积累的地质工作经验，帮助我们判别干扰。如在矿石、矿物定性时，可能用到元素在地球上的丰度，各种矿物生成的地质状况、共生矿物、各地区的土壤特点等多方面的知识。再如合金定性，各种特定牌号合金组成，同类合金中不同牌号的主要差异等。经验还包括某些多谱线元素大量或中量出现时对哪些元素线有干扰等。如 Ni 对 Sb、Sn、Zn、Cu、Al 等干扰，需多找几条鉴别线才不致出现失误。

有些元素在电极中行为比较特殊，如 Be 和 Mo 等元素，其氧化物或金属很易挥发或升华，但在碳电极中会生成难挥发的碳化物，所以在分段曝光时出现在两头。而在难熔合金中，当 W、Mo 是以碳化物形态存在时，常被误认为微量物。因此，光谱定性分析中知识和经验的积累是非常重要的，它不仅帮助人们正确判别干扰，而且有助于发现产品中新的物料动向，如新矿物、新合金等。

2.6.6 定性分析中量的估计

（1）阶梯法

阶梯法是根据共振线出现黑度估计元素含量。首先确定该元素灵敏度，如 Mg 280.1nm 出现时，含量为 $n\times10^{-4}\%$，定性为痕量，黑度 0.5（能比较明显地观察到），含量为 $n\times10^{-3}\%$，黑度 1.00（比较黑），含量为 $n\times10^{-2}\%$，定性为微量。很黑并有一定宽度，黑度 2.00，含量约为 $n\times10^{-1}\%$，定性为少量。谱线自吸或大幅度增宽，含量为百分之十几到几十，定性为大、中量。

因此，元素灵敏度是一个基准值，不同元素的灵敏度可参阅谱表中谱线强度级。谱线强度等级与元素含量间的大致关系可参考表 2.3。如 W 294.7 出现时，量约为 $n\times10^{-2}\%$。

表 2.3 谱线强度等级与元素含量间的关系

10 级	8～9 级	6～7 级	5 级以下
$n\times10^{-4}\%$	$n\times10^{-3}\%$	$n\times10^{-2}\%$	$n\times10^{-1}\%$

这里未严格考查各种因素的影响，如主体，第二元素影响等。为了利用阶梯法，还可以与碳粉基体标准，或某种矿物标准进行比较，使定性分析达到半定量分析的程度。

(2) 谱线呈现法

谱线呈现法是利用不同谱线的出现来估计元素的量。如表2.4是表示不同铅线出现时量的对应值。

表 2.4 铅线呈现时的对应量

铅线 (nm)	283.3 280.2 266.3 或 287.3 239.3 240.1 322.0 242.6 311.8
含量%	0.001 0.003 0.01~0.03 0.3 1.0 3.0 10 30

对于不同元素所用呈现法估计的线组，仍可由谱线表和谱图查找，按强度级类推。

(3) 看谱镜法

以阶梯法和呈现法为基础，用看谱镜观察试样的光谱，估计各成分的含量。看谱镜法受样品限制较大，多用于固定样品的特定分析及谱线简单（如 Al、Cu、Na 等）的元素的分析。

半定量估计方法较多，按需要不同而选用，也可互相穿插使用，这里不一一赘述。

2.7 发射光谱定量分析

2.7.1 基本原理

元素谱线强度与元素浓度间的确定关系，是光谱定量分析的基础。

若元素特征线（分析线）强度为 I，在样品中的百分含量为 c，两者之间的关系，可用罗马金公式表示：

$$I = ac^b \tag{2-17}$$

等式两边取对数：

$$\lg I = b\lg c + \lg a \tag{2-18}$$

式中：a 与激发条件和试样组成有关，在确定条件下视为常数；b 为直线的斜率，通常称为自吸系数。在浓度适当的条件下 $b\approx 1$ 无自吸，则 $I=ac$。谱线强度与浓度成线性关系。在有自吸条件下，强度对数与浓度对数（即 $\lg I$ 与 $\lg c$）成线性关系。

2.7.2 目的和要求

无论是矿石、矿物、冶金过程的中间产物和产品，还是各种加工产品（如机器零部件）；也无论是环境，如土壤、空气和水，还是各种食品、生物制品、药物等，常常需要准确的成分分析。光谱定量分析的目的，就是按产品分析要求给出准确的定量分析结果。

光谱定量分析的主要优点是：①灵敏度高，直接分析灵敏度一般在 1～10μg/g，某些条件下有些元素可达 0.1μg/g；②多元素同时测定，常常是十几个到几十个元素同时测定，这是其它分析技术难以比拟的；③精密度能满足分析要求。如对合金分析精度 5%～7%，矿石和冶金产品分析精度 10%～20%，高纯分析精度 30%。光谱分析在常量分析中，精度不如化学法，微量分析中，精度优于化学法；④能与化学浓缩法联用，进行超纯产品、半导体和生化样品分析；⑤比其它仪器分析如质谱、活化分析，设备价格低廉，方法简单，易于广泛应用；⑥解决特殊的定量分析问题：如激光光谱微区分析，表层分析等。事实上光谱分析是国内外最为普及的仪器分析方法之一。

2.7.3 三标准试样法

光谱定量分析属于相对分析，需要通过与标准样品比较来确定未知样品中被测元素的含量。通常需配制三个或三个以上的光谱标准，将其与待测样品同时摄谱，并绘制 $\lg I$～$\lg c$ 校准曲线，利用校准曲线进行分析，这种方法称三标准试样法。因此，由三标准所绘制的 $\lg I$～$\lg c$ 校准曲线是对待测样品分析的基础。在无自吸条件下，校准曲线也可由（I～c）绘制，无需转换为对数形。

在三标准试样法中，由于要求标准样品与待测样品成分相同，

以使光谱激发特性一致，此时标准样品与待测样品的差异体现在 $\lg a$ 引起的校准曲线平移。

2.7.4 内标法和分析线对

由于标准样品是预先配制的，成分和含量基本确定，而待测样品是多样的和可变的，所以 $\lg a$ 的影响不是总能避免的，为了消除 a 对谱线强度 I 的影响，采用相对强度法测量，即用分析线和比较线的相对强度进行测量。这种方法叫作内标法，所用的分析线和比较线称分析线对，比较线又叫内标线，比较线所属的元素又叫内标元素。

设：a、s 分别表示分析线和内标线。可将（2-17）式表示为：

$$I_a = A_a c_a^{b_a} \qquad I_s = A_s c_s^{b_s} = A_0 \quad (c_s \text{ 为常数})$$

分析线对强度比为：

$$R = \frac{I_a}{I_s} = \frac{A_a}{A_0} c_a^{b_a} = K c^b$$

其中 $K = \frac{A_a}{A_0}$，K 为常数，在确定条件下两边取对数：

$$\lg R = b \lg c + \lg K \qquad (2\text{-}19)$$

式(2-19)即是内标法使用的关系式，仍按三标准试样法进行分析。要真正抵消试样与校准组间差异的影响，不是任意元素均可作内标元素，任何一对谱线可作分析线对。为使 b 值不变，内标元素及内标线应满足下列条件：①内标元素与分析元素应具备相近沸点、化学活性和原子量；②内标元素含量应是常数，不随分析元素含量而改变；③分析线对应具有相同或相近的电离电位和激发电位；④分析线对波长、强度尽量接近；⑤分析线应无自吸或很小；⑥分析线对尽量排除谱线干扰和背景干扰。实际工作中，要全部满足上述条件是困难的，只能尽量满足这些条件。选择的效果应由实验验证。

实践经验证明，内标法主要适用于组成复杂的样品分析。如矿石、矿物。

2.7.5 谱线强度黑度转换

在摄谱法中，要测量谱线在感光板上的感光量。感光板经过

感光作用变黑，其黑度值与感光量的关系，由公式表示：

$$S = r\lg H - i \tag{2-20}$$

式中：r 为感光乳剂的反衬度；i 为灰雾值，即无感光下的黑度本底；H 为曝光量，等于照度与时间的乘积（$H=E\cdot t$）。照度 E 被定义为单位面积内的辐射光通量（能量）：$E=\frac{\varphi}{s}$，光强度 I 定义为单位立体角中的辐射光通量：$I=\frac{\varphi}{\omega}$，$\varphi=I\omega$，所以

$$H = E\cdot t = \frac{\omega}{s} I\cdot t = k\cdot I\cdot t$$

其中 $k=\frac{\omega}{s}$ 为仪器常数，于是（2 20）式变为

$$S = r\lg It - i \tag{2-21}$$

对分析线对有黑度关系：

$$S_a = r_a\lg I_a t_a - i_a$$

$$S_s = r_s\lg I_s t_s - i_s$$

其中 $r_a=r_s$，$t_a=t_s$，$i_a=i_s$，所以

$$\Delta S = S_a - S_s = r\lg\frac{I_a}{I_s} = r\lg R$$

将式（2-19）代入上式得

$$\Delta S = r\lg R = rb\lg c + r\lg k \tag{2-22}$$

在用三标准试样法摄谱时，$r\lg k$ 只影响校准曲线的截距，不影响分析结果。

乳剂特性曲线是联系曝光量与黑度之间关系的曲线，所以要将谱线的黑度转换为强度，必须通过乳剂特性曲线。由于乳剂特性曲线 $S\sim\lg H$ 受曝光量、波长和光作用时间的影响，不能简单地直接用 ΔS 代替 $r\lg R$。对正常曝光部分的直线段可直接用 ΔS 表示 $r\lg R$，对曝光不足部分需通过乳剂特性曲线进行换算，曝光过渡部分很少采用。

2.7.6 标尺换算

黑度测量是光谱定量分析最基本的环节之一，为使测量过程方便，常使用黑度标尺及换值黑度标尺等。测量标尺常刻有三种刻度尺：即 D 标、S 标、P 标。D 标又称透过率标尺。S 标，称黑

度标。S 取值范围为 0～∞。一般标尺刻画在 0～250 范围内，实际数值比相应的读数缩小 100 倍，即 0～2.50，黑度 1.00 读数为 100，0.1 黑度读数为 10。为了利用乳剂特性曲线曝光不足区段，还可采用其它形式的换值黑度，例如：通过变换函数形式而变值，即通常所说的 W 标、P 标。W 标虽然改善了曝光不足区的线性，但会使乳剂特性曲线底部向下弯曲。为了进一步改善曲线的线性，常使用 P 标，$P\equiv\frac{S+W}{2}$。P 标能使直线范围进一步扩大。因此，分析人员乐于使用。

现行测微光度计使用的标尺为：S、D、P（W）。

2.7.7 背景扣除

光源在辐射元素原子特征光谱的同时，还辐射分子特征光谱和连续光谱，这类光谱有时严重影响分析，必须予以避免和扣除。

通常分子带的干扰可依据其特性：如组成、形成条件、波段范围等加以消除或避免。而对于连续光谱除通过气氛控制，加入缓冲剂等方法部分压抑外，一般很难完全消除。当谱线强度远大于背景强度时，背景的影响可以忽略不计。而当背景强度较大时，就不能忽略，特别对低含量杂质元素的分析，影响很明显。

另外，当背景波动大时，有人做过试验，相同条件下，背景的均方偏差为谱线强度均方偏差的 3～4 倍。因此，为了准确地进行光谱定量分析，扣除背景是必不可少的。

设 S_{A+B}、S_B 为测量的谱线黑度和背景黑度。显然，S_{A+B}包含有背景的贡献。扣除背景的原则是只能按强度相减而不能按黑度相减。也就是要通过乳剂特性曲线，将测得的黑度 S_{A+B}和 S_B 间的关系转换为强度 I_{A+B}和 I_B 间的关系加以扣除。即：

$$\lg\frac{I_A}{I_B}=\lg\frac{I_{A+B}-I_B}{I_B}=\lg\left(\frac{I_{A+B}}{I_B}-1\right)=\lg\left(\frac{I_{A+B}}{I_B}\right)-D \tag{2 23}$$

D 是改正系数。从纯数学观点讲，已知 (S_{A+B}, S_B)，就可以确定 $\frac{I_A}{I_B}$和 D。例如：已知 $\lg\frac{I_{A+B}}{I_B}=\lg5$，则 $\lg\frac{I_A}{I_B}=\lg4$，$D=\lg5-\lg4=$

0.097 可以通过纯数学方法制定出 D 值表，由测得的 $\lg\frac{I_{A+B}}{I_B}$ 和相对 D 值，求得 $\lg\frac{I_A}{I_B}$，达到扣除背景的目的。

同理，可以制成标尺或光谱计算板，简便而快速地扣除背景。

光谱计算板由两个可滑动的标尺组成，其一，是单纯的厘米标尺，用来直接进行 $S\sim\lg I$ 换算和有内标的相对计算。另一标尺主要用于扣背景，该标尺又分上下两部分，上部分为厘米标尺，下部是与上部相对应的并已扣除了 D 值的对数标尺。如对应上部 0.2（即为 $\lg\frac{I_{A+B}}{I_B}=0.2$），运算结果 $\lg\frac{I_A}{I_B}=1.767$。下部标尺 0.2 处应对应上部 1.767。扣除背景时，用扣除背景标尺进行。第一步，将 $\lg I_B$ 对上标尺零，第二步在标尺上部读 $\lg I_{A+B}$ 值（如 0.2），第三步读对应下部该值（0.2）处的上部值（1.767）即求得扣除背景后的 $\lg\frac{I_A}{I_B}$。

如应用内标时，首先将对应内标值 $\lg I_{内}$ 在第一标尺对零。在第二标尺作分析线扣背景运算，最后读数为对应第一标尺值。

目前不少实验室，将这套扣除背景的原理，编制成简单计算机程序，用计算机运算，方便快速。

2.7.8 增量方法

通过乳剂特性曲线换算，和扣背景换算，正常条件下，工作曲线应是一条直线：

$$\lg R = a\lg c + k$$

但是，因为配制标准的基体不纯，常含有微少量待测元素，特别是那些与基体物质理化性质相近的元素难以分离干净。如稀土元素、锆、铪、钨、钼等。还有分离制备过程中易于带入的元素，如 Si、Fe、Mg 等，使用的酸、水、容器等都可能引入杂质，这些残留物使得对应 $c_{标}$ 的强度不是 $I_{标}$ 而是 $I_0+I_{标}$，I_0 表示残留量引起的强度，所以有 $\lg I\geqslant a\lg c_{标}+k$。当基体中残留量很小时，可以忽略不计。在低含量部分，二者相当，使工作曲线弯曲。而且，残留量愈多，曲线弯曲愈大。所以必须用增量方法，求出 c_0。

1）直线拉直法　如上所述，在高含量时，I_0 可以忽略，直线维持不变，在低含量时，由于 I_0 的影响使工作直线底部弯曲。当我们将直线延长，对应于相同 $\lg R$ 的曲线上的 $\lg c$ 值与延长直线上的 $\lg c$ 值之差，即为 c_0。为准确确定 c_0 可取多个 $\lg R_i$ 读出两者差值 c_0，取平均。将 c_0 带入后，用 c_0，c_0+c_1，c_0+c_2……作工作曲线，有良好的线性，表示增量 c_0 是正确的。

应用拉直法时可能出现一些不正常现象，如空白点不在直线上，这表明增量值不准确。原因多种多样，如背景扣除不真；低含量点测量误差大，标准配制过程中引入系统误差，如用玛瑙乳钵研磨过程中，硅量不断增高，致使增量 c_0 是个变量。要找出原因，方能得到正确的增量值。

2）计算法　可以根据 $I=ac$，即根据谱线强度与浓度的正比关系式进行计算：

$$\frac{I_0}{I_1}=\frac{c_0}{c_0+c_1} \tag{2-24}$$

或者

$$\frac{I_1}{I_2}=\frac{c_0+c_1}{c_0+c_2}$$

式中：I_0、I_1、I_2 为测量值（或测量换算值），c_1、c_2 为标准加入值，c_0 为要求的增量值。

例 2　设 Sc_2O_3 中 Si 的标准系列中标 1Si 含量为 0.0003%，标 2Si 含量为 0.001%，测得的强度对数分别为 1.14 和 1.24，求增量值。

解　$\lg I_1=1.14$　　$I_1=13.80$

$\lg I_2=1.24$　　$I_2=17.38$

解方程　$\dfrac{13.80}{17.38}=\dfrac{c_0+0.0003}{c_0+0.001}$　求得

$c_0=0.0023\%$（直线拉直法为 0.0022%）

2.8　光谱分析中的干扰及消除

2.8.1　光谱分析全过程

要想较为全面地了解光谱分析中的干扰及其消除方法，首先

要较为系统地了解光谱分析的全过程。（见图 2.25）

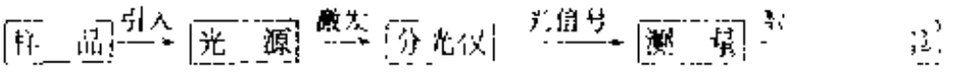


图 2.25　光谱分析过程

每个步骤都存在着影响光谱分析的干扰因素。如样品的形式、组分、结构（加工方法）、不均匀性等，溶液的酸碱度、有机试剂的作用，气体分子组成、结构、解离性和放电特性等。引入样品的方法，如电极直接装样（粉末），金属块样的直接引入，溶液的携带方法，如纸带法、转盘引入或雾化及气溶胶吸入、粉末吹样、撒样、用空心电极引入气体等。激发光源的光谱特性，等离子体温度，电子密度及其光谱特性，如背景辐射、带光谱，伏安特性，功率与效率，选择性及稳定性，光谱仪的光学特性，色散率与分散率，孔径与光强消色差情况，散射光与鬼线影响，光谱响应特性与能量分布及正确的调试等均可能产生干扰。

在这里我们不去研究影响谱线强度的主要物理过程，而主要讨论样品及样品进入电弧过程中产生的各种复杂的物理、化学反应，以及由此产生的光谱的干扰及其消除方法。也就是说，只讨论试样中的伴生组分对分析元素测量值的影响。

2.8.2　元素的光谱特性

不同元素原子的物理、化学性质和光谱特性的差别，是研究光谱干扰的根据。一般包括元素及其化合物，如氧化物、碳化物等的熔点、沸点、生成热、解离能、电离电位、谱线的激发电位、谱线的强度及其分布等。

元素及其化合物在电弧中的挥发性，主要取决于它们的沸点。沸点低的元素，如 Pb、Zn、Cd 等，挥发性强，易于蒸发进入电弧；沸点高的元素如 Ta、Nb、Zr 等，挥发性差，难以进入电弧；有些元素，如 Ca、Al、Mg 金属易挥发，氧化物难挥发；有些元素如 W、Mo 氧化物易挥发（升华），而金属难挥发；一般元素的卤化物均易挥发。

较易挥发的元素，主要是碱金属、碱土金属及重金属元素，较难挥发的元素，主要是稀有元素和稀土元素。其它为中等挥发元

素。

电离电位是原子失去外围电子变成离子所需的能量（一次），用电子伏特（eV）表示。它是影响元素原子电离度 α 的主要特性参数。低电离电位元素对电弧温度的影响很大。

价电子少的元素，如碱金属元素 Li、Na 光谱线数量少，光谱简单。原子序数小，谱线强度高，能量集中，反之，价电子多，谱线数量大，光谱线复杂，原子序数大，谱线强度弱，能量分散，如 W、Mo、稀土元素等。

组成复杂的物质在电弧光源燃烧过程中，由于组分挥发性的差异，将按顺序进入电弧，进入电弧的元素，特别是低电离电位的元素将影响弧温度和电子密度，影响谱线激发。由于元素组成的复杂和不同元素谱线强度能量分布的差异，形成了复杂的光谱过程变化和干扰。

2.8.3 主体的影响

光谱分析的一个明显弱点就是必须配制主体与分析样品一致的标准样品，这是由于主体对光谱分析有影响，主要表现在主体的物理、化学及光谱影响。例如分析铜，在相同的电学参数和分析条件下，在主体铝或锗中，铜的蒸发行为不同，而且，由于主体在电弧中大量出现，主体控制了电弧等离子体特性，如温度、电子密度、弧壳体积和外形等。为了避免主体对分析的严重影响，应力求光谱标样与被分析样品的主体一致。但这一般难以做到。

2.8.4 第三元素影响

在复杂样品组成中，不仅要注意主体影响，而且要注意第三元素影响。所谓第三元素影响系指主体元素和被分析元素之外的第三元素。由于这种元素存在，即使是微量存在，也可能引起被分析元素谱线强度的改变，如锗中测锰，以铋为内标，因存在微量钙，而引起分析误差。

第三元素的影响比较普遍，原因很复杂，可能是电极中高温化学反应，也可能是电弧中的电离、解离与复合、辐射与吸收、选择性反应等。统计的结果表明第三元素影响，主要是电极中的化

学反应亲合力（如硅和稀土氧化物）和因低电离电位元素在电弧中引起的。因此，在制定分析方法时，应要求检验并排除。

排除第三元素影响，主要用加入缓冲剂的方法，缓冲剂大都是具有较低电离电位和较易蒸发的物质，如 NaCl、$LiCO_3$、$CaCO_3$ 等。其次，选择良好的内标元素和内标线，可用以消除或补偿第三元素影响。

2.8.5 电极中的化学反应

电极中的化学反应主要有两类：①固-固相反应。最主要是炭电极与样品中物质、及物质组分间的还原反应，生成金属或碳化物。②固-气相反应。最主要是卤化反应。当卤化物分解时，分解产生的卤素有时与试样中的固体反应生成易挥发卤化物。如 AgCl 分解，Cl_2 或 Cl 与样品中 Ti 或 TiO_2 反应生成挥发性强的 $TiCl_4$。当然，其它气体，如大气中的氧，与金属铜反应，生成导电差的氧化铜附在表面，引起燃烧不稳定。用氩气作保护，可以提高分析精度。

电极中还可能产生许多其它高温化学反应，如 NaCl 与稀土氧化物，高温下形成固溶体，提高稀土氧化物的蒸发量。

影响电极中化学反应的因素很多，除了反应所要求的各种条件如温度、化学热、解离、亲合力、化学势等，还与样品的吸水性、晶体粒度，甚至高温下相变过程有关。Marinkovic 甚至研究了光谱分析在电极加热过程中，因 U_3O_8 相变为 UO_2 对分析结果的影响。

消除这类复杂的光谱影响，通常首先要研究这类影响和产生影响的物化性质，设法调节光谱分析条件，压抑或消除此类影响。

应当着重指出：电极中的化学反应，直接影响物质蒸发，影响原子总数，而等离子体中的激发条件只影响未电离原子或电离的原子，甚至只影响参与跃迁的原子数分量。因此，蒸发条件的影响远大于激发条件的影响。实验也证实了这个论断。

2.8.6 化学反应速率的影响

除上面提到的化学反应影响外，电极中还存在与化学反应速

度有关的作用和影响。最明显的例子是，易挥发元素：Hg、Pb、Sb、Bi 等，受主体影响的可能性远小于 Fe、Cr、Ca。受主体影响最大的是难挥发元素 Mo、W、Zr 等，比较 Ta_2O_5 及 Nb_2O_5 中 MoO_3、WO_3 的分析结果发现，由于 Nb_2O_5 比 Ta_2O_5 更易还原，对 W、Mo 分析的影响更大。通常易还原物质如稀土氧化物，和多相变物质如 TiO_2，给分析带来困难的主要是反应速率的影响。因为，该影响不仅涉及复杂的高温化学反应，还涉及反应速度关系。此类研究甚少，最典型的实例是 Morris 报道的提高 MoO_3 中杂质分析灵敏度的方法。对于这类困难目前还没有成熟的解决办法。一般的原则是提高样品蒸发速度，改善实验条件。如高电流密度脉冲激发，快速曝光法等。

总之，影响光谱分析过程的因素很多。主要分三类：①仪器及条件，②分析物与分析元素，③谱线及背景。对其物理、化学及光谱过程的研究构成了光谱分析干扰研究的主要内容。

2.9 发射光谱分析应用

2.9.1 发射光谱分析的历史贡献

长期以来，人们一直以 1860 年作为应用光谱分析的起始年代。1860 年本生（Bunsen）和基希霍夫（Kirchhoff）发表了《通过观察光谱作化学分析》的经典论文，开创了光谱化学分析法的纪元。同年他们用光谱法在矿泉水中发现了铯，次年又发现了铷。此后，一些工作者用光谱法又相继发现了稀散元素铟、镓、铊，稀土元素 Tm、Pr、Sm、Ho、Yb、Lu 和稀有气体 He、Ne、Ar、Kr、Xe。光谱分析为新化学元素的发现作出了重大贡献。当时由于仪器设备尚不完善，光谱分析还限于定性阶段。直到 1930 年，罗马金提出谱线强度与元素含量的定量公式，同时，随着三棱镜和光栅、感光材料制造技术的进步，使光谱定量分析技术日益完善，并得到广泛的应用。1945 年左右，光电直读光谱仪试制成功，发射光谱分析被广泛地用于炉前分析。随着电子技术和计算机技术的

发展，分析自动化程度不断提高。与此同时，分离技术的进步使光谱分析扩大应用于原子能材料，半导体材料等各种高纯物质。目前，光谱分析作为一种灵敏度高、精度好，快速和多元素同时测定的分析方法，其应用不仅限于矿物、钢铁冶金，还应用到有色金属、纯物质，生化样品和环境样品等的分析。

我国发射光谱分析，解放前基本上是空白，50年代初，随着地质勘探和冶金工业的发展而开展起来。因此，大部分应用都是与矿石、矿物、冶金、钢铁分析联系在一起。50年代末，随着我国原子能工业，有色和稀有金属工业，半导体工业等新兴部门的发展，光谱分析技术和仪器、实验方法及在痕量分析方面的应用有了发展。70年代，随着ICP-AES光谱技术的引进与发展，除上述的分析应用外，对生化、食物与药物，环境检测等应用有很大的发展，并开展了如辉光分析，激光微区分析等特殊分析应用。

2.9.2 发射光谱分析技术应用分类

应用的分类方法很多。有的按样品来源，如地质、冶金、高纯物质、生物、环保等。有的按样品形态，如固态样品、粉末、金属块、干渣、液体样品、浆料、气体样品等。也可以按光谱技术分类，如粉末-电弧法，ICP-溶液法，常用于炉前分析的块样-光量计法。当然，光谱技术的分类并不严格，块样与溶液在摄谱仪上同样可用。近年来，ICP也用于粉末分析。另外还有按仪器和方法分类的，如载体法，全能量法，激光微区分析，化学光谱法，点-面技术等。

结合我国发射光谱分析系统，下面主要按三个系列进行叙述：①粉末—电弧—摄谱仪—感光板—测光。②块样（或棒样）—火花—光量计—光电测量—计算机。③溶液—ICP—扫描单色仪或多道光谱仪—光电测量—计算机。三类光谱分析技术系统中，①类通常用于地质、冶金、稀有、稀土及高纯物质。②类通常用于炉前分析，黑色和有色金属与合金。③类多用于某些矿样溶液、合金、生化、环保等。

2.9.3 粉末电弧摄谱法

我国光谱分析是首先从矿石、矿物及冶金产品分析发展起来的。因此，这个系统的装备和应用最多。

2.9.3.1 直接样品分析

将粉末或细粒直接装入电极穴内，用电弧蒸发和激发样品。这种方法很简单，几乎可以对所有物料进行分析，适应性强，但因分析灵敏度低，稳定性差，只用作定性和半定量分析。

2.9.3.2 缓冲剂方法

为了提高电弧燃烧的稳定性，压抑和消除第三元素影响，特别对复杂组成的样品，如矿石、矿物分析时要人工加入较大量的物质，称缓冲剂，通常是具有较低电离电位的物质如 NaCl、$LiCO_3$、碳粉及其多种混合物。缓冲剂的加入可以提高分析灵敏度和精密度。试举一例：

空矿组成：天然石英 79.30%，Al_2O_3 8.00%，CaO 2.00%，Fe_2O_3 4.00%，Na_2CO_3 0.80%，K_2CO_3 2.70%，MgO 1.00%，TiO_2 1.00%，S 0.50%，Mn_3O_4 0.50%，PbO 0.20%。

缓冲剂组成：CuO：C=2：1

试样：缓冲剂=1：20

用中型摄谱仪摄谱，直流电弧：220V，11A，阳极激发。装样电极 ø3×3（孔径 3mm，深 3mm），对电极为圆锥体，尖端 ø2～3mm，曝光 90s。用 $Be_{234.8}/Cu_{231.9}$ 测定 Be 0.001%～0.03%，用 $Be_{249.4}/Cu_{244.1}$ 测定 Be0.3%～10%，用 $Be_{265.0}/Cu_{263.0}$ 测定 Be0.03%～3.0%。

2.9.3.3 载体分馏法

对于纯难熔氧化物中杂质的分析，加入少量某种称为载体的物质，能够很大程度地提高灵敏度。通常载体分两类：Ga_2O_3 类和卤化物如 AgCl 类。不同方法条件下可能作出多种选择，比如混合载体。研究表明：Ga_2O_3、Na_2CO_3 等载体的主要作用是电场影响。载体在电弧中使径向电场梯度减缓，从而使原子和离子扩散减小，提高了粒子在电弧壳中的滞留时间 τ，提高光谱强度。而卤化物载

体的作用，是电极中的固-气相卤化反应，生成易挥发的卤化物。反应符合质量作用定律。如加入 AgCl，铁的蒸发从（11±6）%提高到（98±3）%。杂质在载体分馏蒸发过程中，蒸发次序与杂质卤化物（氯化物）沸点排序一致。

例如：分析荧光级Y_2O_3中Fe、Ni、Pb、Cu。用混合载体：AgCl：C：Ga_2O_3=2：2：1。试样：载体=9：1。用直流电弧 280V，15A。阳极激发，二米光栅摄谱仪，称 20mg 样品，装入 ø4×5mm 杯形电极中，用压模压紧，曝光 25s，可测定含量范围 0.0001%～0.01%，偏差 10%～15%。

缓冲剂与载体的作用和使用目的是不同的，前者可抑制分馏，减少组分影响，其目的是减少分析误差。后者可加速分馏，其目的是降低检测限。在某些实际使用中都很难将它们严格区分开。

2.9.3.4 压丸法

用具有粘合剂性质的纤维素与试样混合，在一定压力下压制成 ø2.3×6mm 的丸，要加入的载体或内标元素混于其中，将压丸放在电极杯中，对电极为石墨棒。如分析矿物时用 1 份矿物，加入 42 份 $SrCO_3$ 与 Li_2CO_3 混合物，用 15A 交流电弧激发。方法对许多元素的分析是成功的，Si 分析精度较差。

压丸法常被用于中等挥发且具有多谱线干扰的主体，如 Fe、Co、Ni、Cr 等。分析这类样品的困难是要求竭力压抑主体影响，这无论在分析易挥发杂质时还是在分析难挥发杂质时，均无法避免主体干扰。因此，为进一步减小主体光谱的干扰，通常与压丸法相辅的是用直流电弧分馏曝光测定易挥发杂质，再用阴极激发测定难熔杂质。因为阴极温度低，样品蒸发量很小。

例如，将金属镍用（3+2）硝酸溶解，并蒸干，马弗炉中于 750℃灼烧成氧化镍。取 0.5g 样品在压模内，用油压机在 80～100MPa 下，压制成 ø6mm 的丸。用 2m 光栅光谱仪摄谱。装样电极用 ø8mm 电极车削成 ø6.5×1mm 孔穴，对电极顶端为 ø2.5mm 锥形电极，极距 2.5mm，先用直流电弧阳极激发，电流 6A，曝光 40s，测定 Zn、Cd、Bi、Sb、Pb、Sn、As、Cu 八个易挥发杂质。

再用阴极激发，曝光 30s，测定 Al、Mg、Mn、Fe、Si、Co 六个较难挥发元素。测定下限为 1～5ppm。

与压丸法相类似的方法，还有熔融法、熔珠法、火试金光谱法等。

2.9.3.5 撒样与吹样光谱分析

撒样与吹样光谱法起始于矿石、矿物分析，优点是样品量大，灵敏度高，分析元素不受电极中化学反应的影响，样品本身的组成与进入电弧的组成一致。不象电极装样那样，很难保证样品组成与蒸发进入电弧的气相组分一致，一般以固定的比例关系，或基本按时序进入电弧。这种方法的缺点是由于受撒样或吹样设备限制进样难以严格控制，特别是进入等离子体的效率难以控制，稳定性不佳，只作半定量分析用，随着光谱技术的进步，这方面的设计正在改进。

撒样就是从上部通过振动筛，将样品粉末从漏斗引入电弧。而吹样法，就是从下部由振动筛引入粉末，再由同心的射流气体引入电弧。因此，配合该方法常使用水平电极架，或通过空心电极引入。

近年来，由于 ICP 光源应用的扩大，吹样技术与 ICP 联用引起光谱分析工作者的注意。各种形式的设计和引入等离子体的研究报导增多。对吹样设计的要求是可靠控制样品进入量，提高样品进入等离子体的效率，减小污染，提高稳定性与精密度。能象 ICP-溶液法一样，用于常规多元素定量分析，并且便于更换、调节和使用。

2.9.3.6 控制气氛光谱分析

控制气氛光谱分析，是利用气体的不同物理、化学特性，改善各种光源等离子体的放电特性和光谱特性，提高光谱分析灵敏度、稳定性和其它特性（如自吸等）。控制气氛的含义，包括两方面：①用惰性气体或可控制的人工配气，取代空气，包围放电间隙。②用流动气体稳定或控制放电。简言之，利用气体性质差别和气流作用，主要靠控制气氛装置的不同设计来实现。

最典型的设计有：

1）Stallwood 设计的一种喷嘴，它与下电极同轴，由进气管引入气流，成环形状，竖直向上经电极周围流过间隙，达到控制气氛放电的目的。将这种喷嘴安装在密闭控制箱内，就是 Spex-电弧（固定产品图 2.26）。气流能冷却电极，稳定电弧燃烧，并具有携带蒸发的作用。缺点是不利于压抑背景和消除 CN 带，用气量较大。

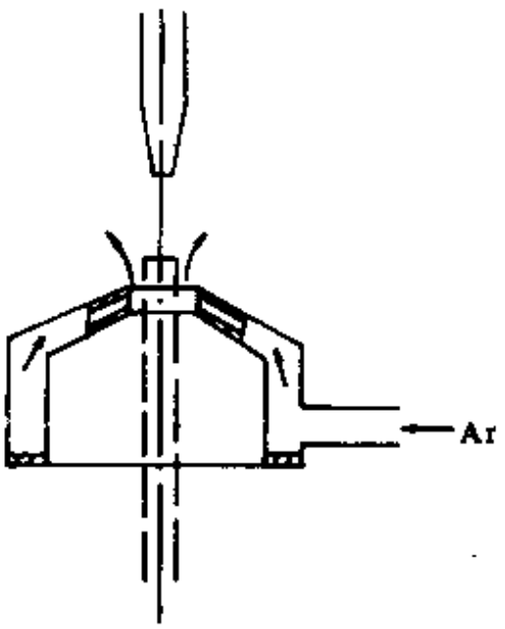


图 2.26 Stallwood 喷嘴

2）钱伯仁设计的一种“旋流气室”（图 2.27）。由于旋流的作用和气室结构一致，严密地控制气体，外部空气不能掺入。动平衡下，使得操作方便，有利于压抑背景和消除 CN 带。旋流使燃烧稳定，并强化了气体在激发中的作用，使气氛控制和气流控制有机地结合在一起，光谱性能优良，用气少，深受我国光谱分析工作者欢迎。普遍用于稀土、稀有难熔金属分析。

控制气氛放电影响电弧颜色，电极斑点的大小和旋转速度，影响电极过程，电极温度和电极物溅射，影响等离子体中粒子的迁移，碰撞和能量传递等过程。最明显的 Ar 气控制放电特性，Ar 的亚稳态非弹性碰撞过程中能量辐射等，对电弧温度、电子密度等重要激发参数的影响，从而对光谱蒸发、激发、背景辐射和谱线辐射过程产生重大作用。

最典型的几个应用实例如 ZrO_2 中微量 HfO_2 的分析，这是光谱分析的一大难题，国内外作了很多研究，均未能很好地解决。用高氩控制（83% Ar、17% O_2），在其它分析条件相同的情况下，Hf264.1nm 与背景的信-背比提高 8.5 倍，分析灵敏度提高约一

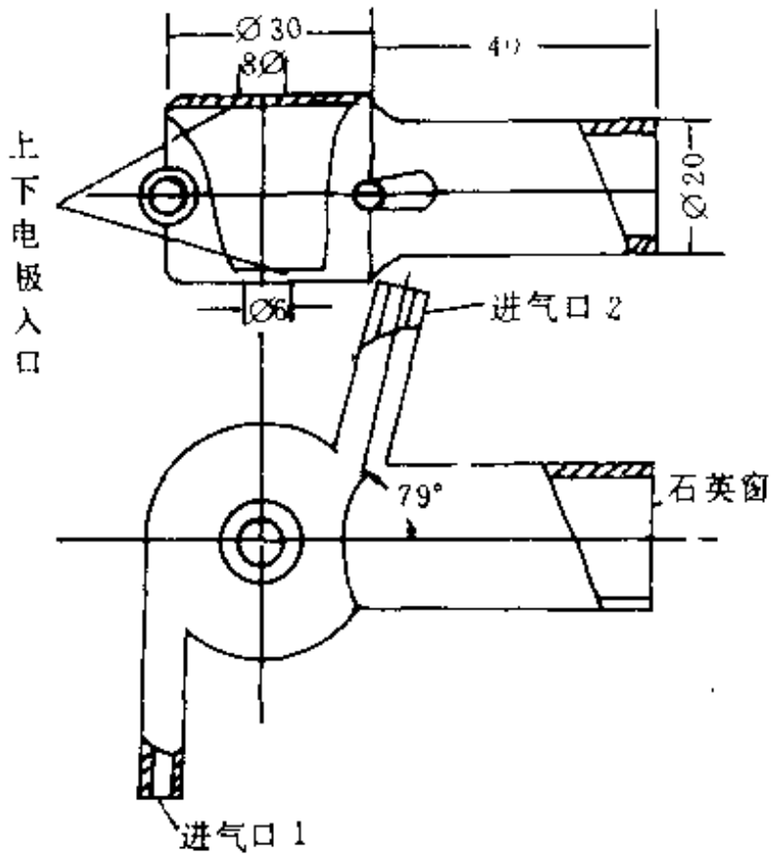


图 2.27　石英制旋流气室

个数量级。其它对稀有难熔金属如 ZrO_2、HfO_2、Ta_2O_5、Nb_2O_5 中 Mo、W、V、Ti、Zr、Hf、Ta、Nb 等难熔杂质均提高灵敏度一个数量级以上，分析下限 Mo 为 0.3μg/g，Zr、Ti、V 为 1μg/g，Ta、W 达 3.0μg/g，Nb 达 10μg/g。在稀土光谱分析中普遍采用控制气氛，消除 CN，降低背景，稀土分析灵敏度提高了一个数量级以上。

控制气氛光谱分析应用广泛，如金属与合金块样分析，消除因激发过程氧化层引起的不稳定，提高难激发元素如 As 分析灵敏度，还可以作气体分析，如用 CN 带头分析 C 与 N_2 等。

2.9.3.7　阴极层富集截取曝光

由于电场的作用，阴极区附近约 0.1mm 范围有阳离子富集效应，特别是杂质元素，利用阴极区截取曝光，很容易提高分析灵敏度。据 AVNI 的系统研究与测量，阴极区的光谱特征可归纳如下：①弧温较高为 7000～8000K。②电压降较低，阳极区约为

25～30V，阴极区约为15～18V。③主体线强度降低2倍。④杂质线强度提高8倍。⑤电子密度提高3倍。

由于阴极区截取曝光光通量减少，要求其它光学参数和光谱条件适当加大。如分析HfO_2中18个杂质，取样从6mg改为10mg，电极孔穴从ø2×3mm改为ø2.5×4mm，电流强度从6A升为10A，曝光时间30s不变。分析下限从10μg/g降至1μg/g。现用的不少方法，只需加大曝光量，与阴极富集截取曝光相结合，很易于提高分析灵敏度。

改变外光路系统为单透镜非均匀照明，可能进一步提高分析灵敏度。但切忌钠盐进入电弧，使富集消失。

2.9.3.8 电弧浓缩法

为了分析易挥发主体中较难挥发的杂质，通过电弧预烧蒸发去掉主体后，再曝光分析残留物，使被分析的难熔杂质被浓缩，从而在样品中的含量相对提高了。

举例：测定矿石及选矿流程试样中锆、铪。

样品组成：天然石英70%，Fe_2O_3 0.5%，Al_2O_3 5%，MgO 3%，Li_2CO_3 0.3%，CaO 2%。

缓冲剂：$C:Cr_2O_3:MoO_3=20:79.95:0.05$

其中Cr_2O_3为浓缩“终点”指示剂，当Cr_2O_3蒸发完，指示浓缩终止。Mo为内标，Zr与Hf与碳作用生成更难挥发的碳化物。

取0.8g样品，0.4g缓冲剂，装入混样球，振荡40～50min，将样品装入ø3.5×7.5mm电极穴中，为防止喷溅和有利于碳化，试样上部加一层碳粉，对电极为石墨锥，以交流电弧12A预热电极至红色，再以低电流8～9A燃弧60～90s，时间长短与试样中碱土金属含量有关。随后再提高电流至12A，继续浓缩，如试样中Si、Al较高时，高电流也常会有熔球高出电极口，此时要减小电流，使熔珠低于电极口，否则会溅跳，当绿色Cr_2O_3蒸发完，浓缩结束。再用浓缩后的熔珠进行分析，交流电弧2A，曝光60s，锆、铪的分析范围为0.001%～0.1%。

2.9.3.9 代换主体分析

光谱定量分析中一个必备的条件，就是需要与被分析样品相一致的基体，及人工配制的标准。这就带来了很大不便，如果没有这种基体怎么办？比如 Sc_2O_3，其工艺产品还未提纯出来，又如冶金中间产品，成分变化很大，标准亦很难解决。通常需要用代换主体。

代换主体是人工配制的一种物质，可以是纯物质，也可以是较复杂的混合物，如矿物分析中的某些标准，常用的有 C 粉、SiO_2、MgO、CaO、Fe_2O_3 等的混合物，或高倍冲稀的缓冲剂等。显然，这种代换主体虽与样品不一致，但是性质及其光谱影响很相近。使用时，应保证不存在代换主体对分析结果的影响。须严格选择条件和作对照实验。

类似代换主体，也常用于化学光谱分析，如碳粉吸附法。对浓缩液和残渣，加入较大量的缓冲剂等。

代换主体法进一步研究，可以改进半定量分析的误差。还可能使很多杂样适于作光谱分析，对应用推广是很有意义的。

2.9.3.10　其它方法

不但可以利用蒸发速度，而且可以利用蒸发速度的变化改善分析性能。最典型的实例是 Morris 用来分析金属钼及氧化钼中杂质。因为钼谱线很多，干扰严重，分析困难。将装样电极分四层：先将 5mg AgCl 与 5mg Ga_2O_3 混合物（10mg）加入电极，压紧。再加入 5mg 炭粉压紧。第三层加入 50mg 样品（MoO_3：C＝1：1）压紧，最后加入炭粉 5mg，压紧。在纯 Ar 气中放电，低电流 5A 预燃 15～20s（可以曝光，很弱），此时 MoO_3 被还原成炭化物，同时放出氧。因氧进入电弧，使电极温度迅速提高，AgCl 分解，并与样品作用，生成易挥发的氯化物，提高电流 10～12A 激发，曝光 40s。钼的碳化物比 TiO_2 和 ZrO_2 还难氯化，因此，主体线基本消除。强 Mo 线只相当杂质线黑度。而 Ti、V、Zr、Cr 的分析灵敏度颇高，分析下限约为 1μg/g 以下。消除了 Mo 主体干扰。

这种分析方法，象一种巧妙的工艺一样，按程序进行各种反应和变化，最后达到良好的分析效果，但其它应用实例不多。

2.9.4 光电直读光谱法

金属与合金分析，包括冶炼控制分析、成品分析，和加工业原料分析，大都采用金属块和金属棒样，要求分析精度高，速度快，通常用于炉前，多采用光电直读光谱法。

金属块样或棒样分析，一般采用自电极，用小型铸样模制成，稍加切削、刨光，即可用作分析。标样有经多次化学分析的标定值，一般可在市场上购买。

金属与合金块在分析前和分析中要避免氧化，通常分析前要光洁其表面，分析中要隔氧。或者分析前用电子活化针（高频放电）预先将电极表面氧化处理，来改善稳定性。

在激发光源的选择上，由于金属与合金分析跨度很大，主要合金元素从百分之几到几十。微量合金元素，可能在万分之几到百分之一。杂质分析可能达到百万分之几。相对来说，高含量分析精度要求<5%，有的要求<1%。对低含量可能允许10%～15%。对合金元素分析一般用火花光源，如高压火花、低压火花。对微量杂质分析多用低电流强度下的交流电弧。

2.9.4.1 钢铁分析

钢铁分析是光谱分析应用的一个主要领域，大多数使用光量计。表2.5列出光源参数，供参考使用。表2.6、2.7列出火花激发与交流电弧激发采用的分析线对。作测定炭钢、铬钼钢、铬硅钢、及铬钼硅钢分析之用。供确定分析通道时参考。

表2.5 钢样分析光源参数参照

参数 \ 分析	合金 (>1%)		合金及杂质 (0.007%～1%)			杂质 (0.001%)	
瞬变周期（μs）	1	4	25	25	250	4300	6000
瞬时峰电流（A）	205	250	65	65	200	11	19
瞬时重复速度（s^{-1}）	1.2～2.4×10^3	480	480	60	60	60	60
瞬间极性	振荡		振	荡	单向电弧	单向电弧	单向电弧

续表

参数 \ 分析	合金（>1%）		合金及杂质（0.007%~1%）			杂质（0.001%）	
电容（μF）	0.0025	0.007	0.01	10	10		60
电感（mH）	0	40	300	120	50		480
电阻（Ω）	0	0		5	5	—	50
电容充电电压（kV）	15	15	15	1	0.9	0.423	1
光源类	交流火花	交流火花			临界阻尼火花	单向电弧	过阻尼火花

表 2.6　火花分析线对

分析元素	分析线对（nm）	含量范围（%）	可能干扰线（nm）
Si	Si251.6/Fe251.8	1.0~4.0	Ti251.6
Mn	Mn293.9/Fe292.6	0.2~2.0	
	Mn293.9/Fe298.4	0.2~2.0	
	Mn257.6/Fe257.4	0.2~2.0	
Cr	Cr267.7/Fe268.9	0.1~5.0	Cd267.7 V267.7 Cu268.9 Ti268.8 Cr268.8
	Cr286.0/Fe282.3	15.0~20.0	
Ni	Ni341.3/Fe344.3	1.0~10.0	
	Ni231.6/Fe232.7	1.0~10.0	
Mo	Mo317.0/Fe320.5	0.7~2.0	Ti282.8 Mo282.7 Al281.6
	Mo281.6/Fe282.8	0.5~2.0	
	Mo281.6/Fe272.4	0.5~2.0	
	Mo268.4/Fe282.3	2.0~5.0	
V	V311.0/Fe308.3	0.1~2.0	Ti311.0
	V311.0/Fe304.2	0.1~1.0	
	V288.2/Fe282.3	1~3	
Al	Al308.2/Fe308.3	0.5~1.5	
W	W400.8/Fe400.5	1.6~3.0	
	W239.7/Fe239.6	3.0~8.0	
	W239.7/Fe240.0	8.0~20.0	

表 2.7　电弧分析线对

分析元素	分析线对（nm）	含量范围（%）	干扰线（nm）
Si	Si250.6/Fe250.7	0.1～1.3	
Mn	Mn293.9/Fe292.6	0.2～1.3	
	Mn293.3/Fe292.6	0.5～2.0	
	Mn259.3/Fe259.1	0.1～1.2	
Cr	Cr267.7/Fe268.9	0.1～1.5	
	Cr284.9/Fe284.5	0.6～2.0	
	Cr286.0/Fe284.5	2.0～5.0	
	Cr265.3/Fe258.8	10.0～25.0	
Ni	Ni341.3/Fe339.9	0.1～1.4	
	Ni305.0/Fe305.9	0.1～1.4	
	Ni305.0/Fe303.1	0.1～1.4	
	Ni339.1/Fe339.9	1.5～5.0	
Mo	Mo317.0/Fe320.5	0.1～0.7	
	Mo281.6/Fe280.4	0.7～3.0	
V	V311.0/Fe311.6	0.1～1.2	
	V311.0/Fe309.1	0.8～2.0	
Al	Al308.2/Fe308.3	0.2～1.5	
Ti	Ti308.8/Fe309.1	0.3～0.8	

2.9.4.2　轻合金分析

轻合金的谱线数目很少，尽管干扰少，但要按定量分析内标线的要求，寻找一适合的内标线比较困难。如轻合金中镁分析线对：Mg279.0/Al281.6 较合适，但 Al281.6nm 比 Mg279.0nm 强很多，两者不能同时落在正常曝光的直线区，入射狭缝前需加一阶梯减光器。对合金分析，要求分析线对的匀称性非常好，这里仅对铝合金和镁合金分析线对推荐于表 2.8、2.9，以作分析通道设置的参考。

表 2.8　铝合金分析线对

分析元素	分析线对（nm）	含量范围（%）
Mg	Mg279.0/Al256.8	0.1～2.0

续表

	Mg285.2/Al265.2	0.01～2.0
Mn	Mn293.3/Al281.6	0.1～1.8
	Mn259.3/Al281.6	0.01～1.0
Fe	Fe274.9/Al265.2	0.1～2.0
	Fe259.9/Al265.2	0.1～2.0
Si	Si251.6/Al265.2	0.1～1.6
	Si288.1/Al303.5	0.1～1.6
Cu	Cu327.4/Al265.2	0.01～1.0
	Cu324.7/Al265.2	0.01～1.0
	Cu324.7/Al305.0	0.1～5.0
Ni	Ni241.6/Al265.2	0.1～1.6
Ti	Ti334.9/Al265.2	0.05～0.25
Be	Be265.1/Al265.2	0.005～0.06
Co	Co230.7/Al232.1	0.2～1.0
Sn	Sn317.5/Al266.9	0.01～0.1

表 2.9 镁合金分析线对

分析元素	分析线对（nm）
Zn	Zn334.5/Mg303.0
Al	Al308.2/Mg307.4
Mn	Mn294.9/Mg291.5
Si	Si251.6/Mg307.4
Cu	Cu324.7/Mg333.0
Be	Be313.0/Mg307.4

2.9.4.3 铜合金分析

合金分析要求最小的分馏效应，最低的电极温度。对高导电率和高导热率的铜而言，无法达到。因此，铜合金分析的基体效应和第二元素影响很突出，如两种黄铜样品，其中 Sn、Mn、Fe、

Al 含量几乎相同，一种无铅黄铜，另一种含 Pb0.7%，含铅黄铜中 Sn 的分析结果明显偏高。因此，必须选用与试样组分尽可能一致的标准样品。

对高导热的铜合金分析而言，用点-面技术分析，对厚度<0.5mm 薄板两次重复性不好。因此，每次曝光后要切削去较多的样品，不能简单地磨光处理。最好用带有水冷的夹具。为了压抑弧焰，还用一种高频放电来“灭火”。

表 2.10 和表 2.11 分别推荐黄铜和锡青铜中杂质的分析线对。

表 2.10 黄铜杂质分析线对

分析元素	分析线对（nm）	含量范围（%）
Sn	Sn283.9/Cu282.4	0.3～1.2
Al	Al308.2/Cu306.3	<1
Fe	Fe238.2/Cu236.9	
Mn	Mn293.3/Cu296.1	
Pb	Pb283.3/Cu282.4	

表 2.11 锡青铜中杂质分析线对

分析元素	分析线对（nm）	含量范围（%）
Sn	Sn285.0/Cu288.3	6～11
P	P255.4/Cu252.7	0.01～1.3
Fe	Fe273.9/Cu272.2	<0.5
Zn	Zn334.5/Cu336.5	0.05～3
Pb	Pb283.3/Cu282.4	0.05～0.4
Al	Al308.2/Cu307.4	0.01～0.2

2.9.5 ICP 溶液光谱分析

这种方法是光谱分析溶液样品的最好方法。是（2.9.2）节所讲述的第③类系统。当然，溶液分析的其它配置还很多，如纸带

法、转动轮法或毛细管法等。

(1) ICP 溶液分析系统的优越性

ICP 光源的特点在 (2.3.5) 节已较详细地讲解。①ICP 光源属于一种"电火焰",光源稳定性可达 0.5%,且溶液均匀性好,与光电光谱结合分析偏差可达 1%。而摄谱法系统则高达 10%。②由于高频电流的'趋肤效应',使等离子形成高温外围,分析物集中在 ø1～3mm 通道内,一方面易于引入溶液样品,一方面径向扩散被阻止。因此,溶液利用率高,原子化效率高和滞留时间长,光源绝对灵敏度高。测定下限可达 0.1～100ng/g。③光谱的各种干扰小。④无自吸,且测定线性范围很宽,可达 4～6 个数量级,可同时测定高含量成分和微量成分。由于绝对灵敏度高了,很适用于生化样品和环保样品分析。

(2) ICP 溶液化合金分析

由于 ICP 光源稳定,基体和第三元素干扰小,很适合作合金分析,而且无需作化学分离,添加掩蔽剂等复杂的化学处理,可直接引入溶液。标准溶液便于配制。如 Natoon 用高功率 ICP 光源,以 Ca、Al 作基物,可配制用于多种合金分析的标准液。

值得一提的是,稀有金属合金如钛合金、锆合金,主要因标准块样制备不均匀,一般光谱法无法满足分析要求,而用 ICP 溶液合金分析很易于解决。

其它对钢铁合金、铝合金、镍基合金等许多合金均有较多的应用。对难溶金属和稀土元素分析,也显示较大的应用潜力。

(3) 矿石及矿物 ICP 溶液分析

由于矿石、矿物的组成复杂,ICP 光源的基体和第三元素干扰小,且分析范围宽,很利于作矿石、矿物分析。国内在地质分析方面应用的比重相当大。对岩石、硅酸盐、钛铁矿、铜精矿、磷钇矿、云母单矿石、尾矿,各色化探样品,一般可同时测定 10～32 个元素。

根据不同要求,有些可直接分析溶液,有些需作适当的化学富集。

(4) 高纯及半导体材料分析

ICP-AES 具有较低的检测限，结合化学分离和富集技术，可以成功地用于高纯半导体材料中杂质的分析。由于取样量少，有利于缩短操作时间，减小试剂用量和降低空白，提高痕量分析灵敏度和精度。

(5) 环保、生化分析

对于饮用水、空气、土壤及生物组织等环保、生化分析，国外约有 30%由 ICP-AES 来完成。ICP-AES 已成为环保分析的支柱。美国、日本、法国等国家都建立了对饮用水和污水多种痕量元素的监控分析。通常标准中加入适量的 K、Ca、Mg 等使之与分析样品一致，即可对工业污水、饮用水等多种水质进行分析。

ICP-AES 还广泛地用于土壤、食物、药物和生物组织分析。

习 题 2

1. 发射光谱分析的基本原理和主要特点是什么?

2. 平面光栅摄谱仪的主要性能指标有哪些，其含义是什么?

3. 怎样正确安装、调试和维护摄谱仪?

4. 选择光源的原则有哪些?

5. 常用电弧和火花光源的构造、特性和应用范围是什么?

6. ICP 光源的基本原理、结构和特性是什么?

7. 试述乳剂特性曲线的制作方法?

8. 如何正确选用感光板?

9. 光电光谱分析的主要特点有哪些?

10. 试述共振线和鉴别线的物理意义?

11. 判别光谱定性中干扰线方法?

12. 写出定量分析的基本公式，如何使用才能提高准确度（线性)?

13. 简述光谱分析过程中的主要干扰，怎样消除?

14. 已知透过率为 50%、求对应的黑度值 S 和 W、P 值。

15. 设 $\log\frac{I_{A+B}}{I_B}=0.38$ 求扣背景值 k 和 $\log\frac{I_A}{I_0}$。

16. 用直线拉直法和计算法求增量值。测量结果为：

%	c_0	0.001	0.003	0.01	0.03
log$I$	0.61	0.75	0.97	1.22	1.58

17. 标准配制和冲稀计算：如分析 Y_2O_3 中 Fe_2O_3、NiO、PbO、CuO。(1) 请配制各杂质氧化物含量为 1%的标准物质 1g，应取多少 mgFe_2O_3、NiO、PbO、CuO 和 Y_2O_3；(2) 请配制各杂质元素含量为 1%的标准物质 1g，应取多少 mg Fe_2O_3、NiO、PbO、CuO 和 Y_2O_3；(3) 如要把各杂质含量为 1%的标准物用 Y_2O_3 稀释为各杂质含量为 0.3%的标准物质 1g，应取多少 mg Y_2O_3 和 1%标准样量。

参 考 文 献

〔1〕《发射光谱分析》编写组，发射光谱分析，冶金工业出版社，1977 年 11 月第 1 版。

〔2〕分析技术词典，发射光谱分析，科学出版社，1980 年第 1 版。

〔3〕高铮德、刘湘生等，光谱分析常识，光谱实验室编辑部，1985 年 10 月第 1 版。

〔4〕《摄谱仪器》编写组编著，摄谱仪器，机械工业出版社，1978 年第 1 版。

〔5〕魏雄中，光谱化学分析，内蒙古人民出版社出版，1978 年第 1 版。

〔6〕Л. С. 罗蒙诺索娃，О. В. 法尔科娃著，唐光海、唐光裕译，光谱分析，中国工业出版社，1965 年第 1 版。

〔7〕В. К. 普罗捷菲也夫著，方宗远、吴钦义等译校，金属与合金的光谱定量分析，上、下册，商务印书馆，1954 年第 11 版。

〔8〕E. L. Grove，《Analytical emission Spectroscopy》Ⅰ。(1970)

〔9〕А. Н. Зайдель, Н. И. Калитеевский, А. В. Лцпис, М. П. Чайка, Эмиссцонный Спектральный Анализ Атомных Материалов, Химиатиз, 1960.

〔10〕С. К. Калшец 等，《Спектралвный Аншлиэ Цинеральнош Сьсрьз》, Из I. АН. Казах. ССР (1962)

（本章由钱伯仁　刘湘生撰写）

3 X射线荧光光谱、原子荧光光谱及分子荧光光谱分析

前两章比较详细的论述了原子吸收和原子发射光谱分析，这是目前应用最为广泛的两种原子光谱分析方法。X射线荧光光谱和原子荧光光谱也同属原子光谱，都是利用原子所发射的辐射或辐射与原子相互作用而进行样品分析的一类方法。X射线荧光光谱法与原子荧光光谱法又都基于吸收光子而处于某一受激态的电子通过发射光子回到基态发射荧光的原理，但前者出于原子内层电子能级的跃迁，后者则基于原子外层电子的能级跃迁。本章将分别介绍这两种光谱分析方法及有关仪器的构造性能与应用。另外附带简述一下与此有类同之处的分子荧光光谱。

3.1 X射线荧光光谱分析

3.1.1 X射线荧光分析法基础

3.1.1.1 X射线的产生

X射线是1895年由德国物理学家伦琴发现的，直到1912年德国科学家劳厄用X射线照射闪锌矿等在照相底板上得到了有名的劳厄斑，从而搞清了X射线是一种电磁波，其波长在0.01～10nm之间，比同样是电磁波的可见光波长要短。

X射线光谱可以分为连续光谱和特征光谱两类，分别如图3.1中虚线和实线部分所示。

(1) 连续光谱（又名白色X射线）

连续光谱与白色光相似，是在一定波长范围内具有连续能量分布的X射线光谱。它是X射线管中受高压作用的加速电子撞击

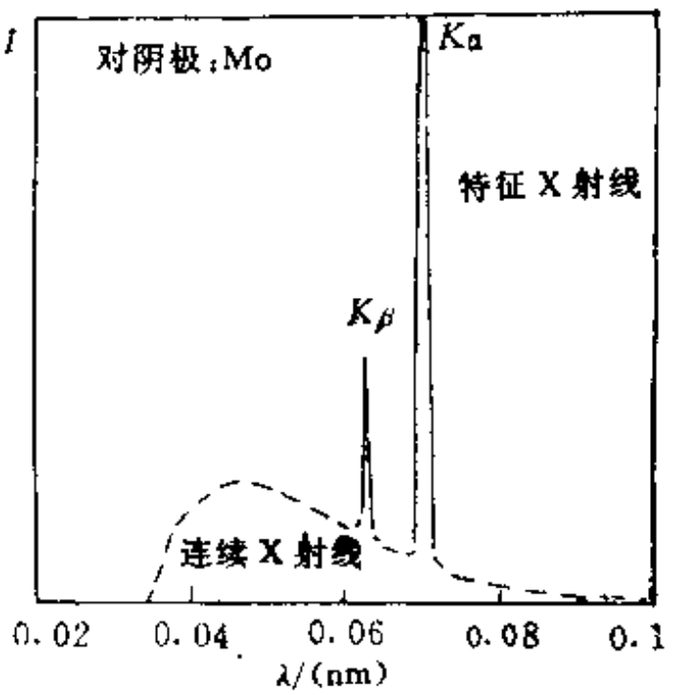


图 3.1　X 射线光谱（连续光谱和特征光谱）

阳极物质后被突然减速而辐射的电磁波。这种辐射又称韧致辐射，其强度分布随加速电压的变化而改变，在短波一侧，存在着短波限（λ_{min}），短波限与阳极物质的种类无关，而只取决于外加电压 V 的大小，可简单表示为：

$$\lambda_{min} = \frac{1.24}{V} \tag{3-1}$$

式中：λ 以 nm 为单位，V 以 kV 为单位。连续光谱具有如下特性：

i）连续谱的最大强度波长约处于 1.5 倍短波限位置附近；

ii）连续谱强度与外加电压（V）的平方、电流（i）和阳极元素原子序数（Z）成正比，即 $I \propto iV^2Z$。参见图 3.2。

（2）特征光谱（又名单色 X 射线）

当 X 射线管电压提高到超过某一极限电压（阳极元素特有的值，称激发电位）时，投射到阳极物质上的高速运动的电子便具有足够高的能量，以激发阳极原子的内层电子，产生具有一定波长的特征谱而叠加在连续光谱上。

原子中的内层电子按一定规则在各能级之间跃迁，是产生特

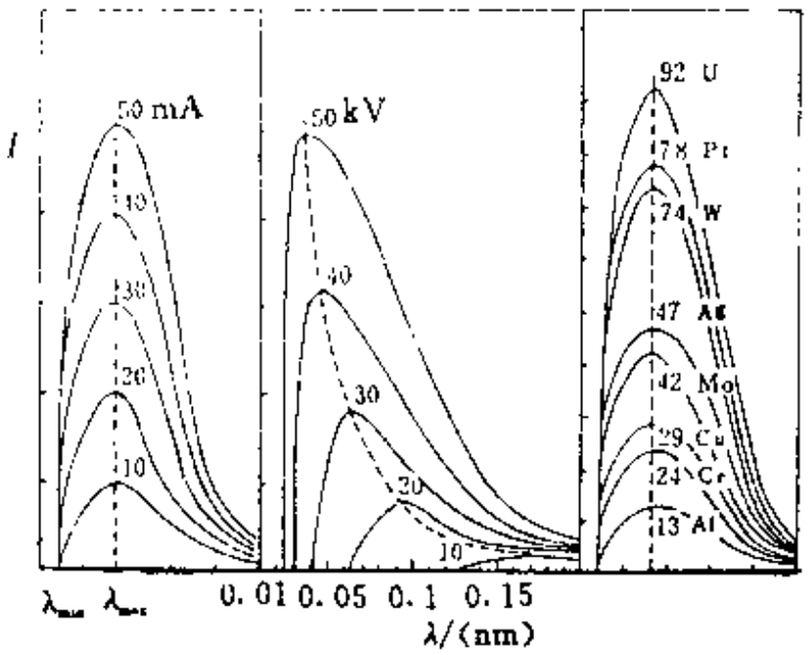


图 3.2　X 射线管电流、电压和靶材的改变
对连续光谱的影响

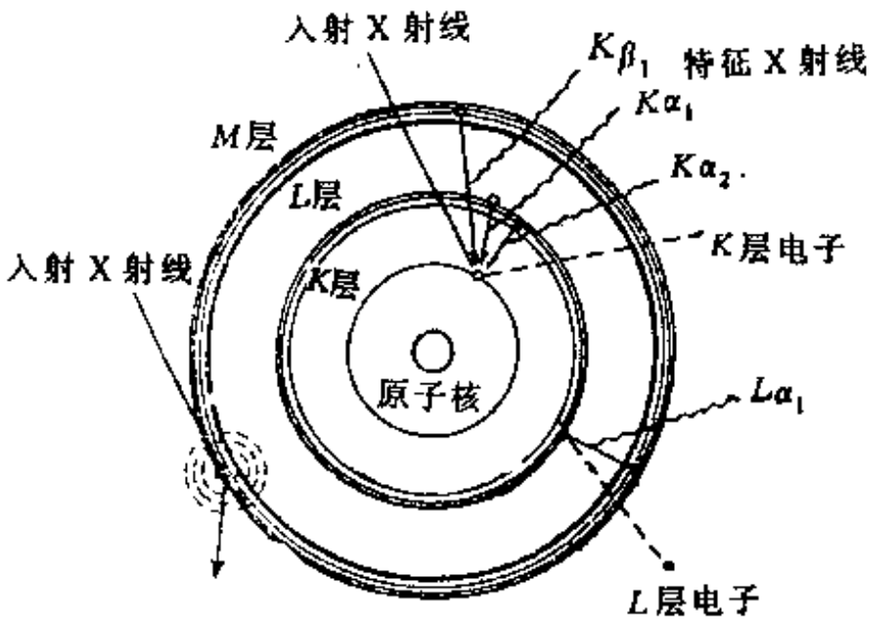


图 3.3　特征 X 射线产生机理

征 X 射线的原因，图 3.3 示意其机理。如果原子最内层（即 K 层）的一个电子被逐出至外部壳层，出现空穴，而由 L 层一个电子跃入填补时，则产生 $K\alpha$ 辐射，由 M 层电子跃入 K 层，则产生

$K\beta$ 辐射；当 L、M 层电子跃入 K 层时，L、M 层也相应出现空位，更外层电子又跃入填补而产生 L 和 M 系谱线。因 K 层以外各壳层还分裂为若干支壳层，各支壳层电子跃迁的结果会产生 α_1、α_2、β_1、β_2、…、γ_1…等谱线。K 系主要谱线有 $K\alpha_1$、$K\alpha_2$、$K\beta_1$，L 系则主要有 $L\alpha_1$、$L\alpha_2$、$L\beta_1$、$L\beta_2$、$L\gamma_1$ 谱线。同样机理，当一次 X 射线与物质（样品）原子相互作用时产生的特征 X 射线，称为二次 X 射线，即 X 射线荧光。

1913 年莫塞莱从系统研究 K 系、L 系光谱结构中发现了元素特征谱线波长与原子序数的如下关系：

$$\frac{1}{\lambda} = k(Z - \sigma)^2 \tag{3-2}$$

式中：k、σ 为与元素谱系有关的常数，这就是莫塞莱定律的一般表达式，它奠定了 X 射线光谱定性分析的基础。

（3）俄歇效应

原子中外层电子跃入内层填补空穴时，若所释放的能量并不发出辐射，而是交给较外层的另一个电子并将该电子逐出原子成为自由电子，这种现象称为俄歇效应，所逐出的电子称为俄歇电子。例如在 X 射线作用下，原子 K 层一个电子被激发后产生一个空穴，这时外层 L_1 一个电子会跃迁到 K 层填补空穴，但所释放的能量并不一定辐射出特征 X 射线，而是有可能在原子内部被吸收并使另一个 L_2 电子脱离原子变成自由电子。

（4）荧光产额

俄歇效应的一个结果是，由于一部分初级光子被吸收产生俄歇电子，则从原子中产生的有用 X 射线光子的实际数目要比预计的少。从某一壳层释放出的有用 X 光子与该壳层吸收初始光子的总量之比，称为荧光产额，用 ω 表示。ω 的值必定小于 1。随着元素原子序数的降低即电子结合能的相对减小，产生俄歇电子的几率增大，该值显著降低。同样道理，L 荧光产额（ω_L）总是小于相应的 K 荧光产额（ω_K），这就是 X 射线法用于分析长波元素时灵敏度受限制的固有原因。

3.1.1.2 X 射线的性质

(1) X 射线的吸收

假如有一束平行的强度为 I_0 的单色 X 射线照射到均匀的吸收体上，如图 3.4 所示，在穿过厚度为 x 的路程后，由于物质的吸收和散射，强度减少到 I_x，则这种强度的衰减过程遵守朗伯比尔定律：

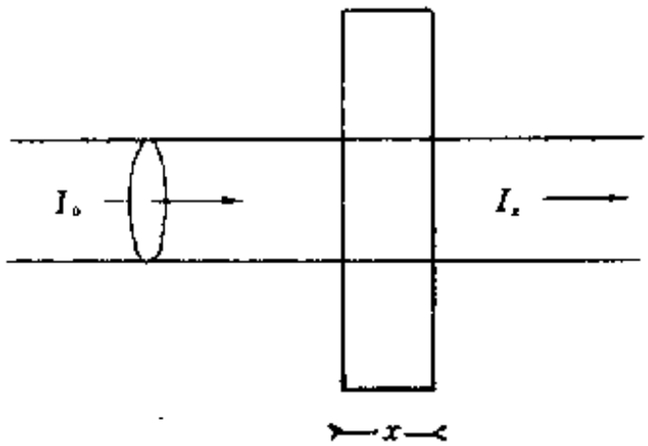


图 3.4 X 射线的吸收

$$I_x = I_0 \exp(-\mu x) \tag{3-3}$$

式中：常数 μ 为吸收体对某波长的线性衰减系数，量纲为 cm^{-1}，若以 ρ 表示吸收体物质的密度，则 μ/ρ 为质量衰减系数，以 $cm^2 \cdot g^{-1}$ 表示，又称质量吸收系数，一般专著中都用附表列出质量吸收系数。对于由多个元素构成的复杂吸收体，其质量吸收系数可以表示为：

$$\mu/\rho = (\mu/\rho)_1 w_1 + (\mu/\rho)_2 w_2 + \cdots + (\mu/\rho)_n w_n \tag{3-4}$$

式中：w_i 为 i 元素的质量分数，$\sum_{i=1}^{n} w_i = 1$。各种元素的吸收特性是元素特有的性质。图 3.5 为钨的吸收特性曲线，包括质量吸收系数随波长和能量改变而连续变化和不连续陡变两部分。产生吸收陡变时相应激发能量的临界值称为吸收限。K 系吸收限有 1 个，L 系有 3 个，M 系有 5 个。波长在某系吸收限长波侧的 X 射线照射元素时不会产生该系 X 射线荧光，只有波长在吸收限短波侧的 X 射线才能激发出 X 射线荧光。

(2) X 射线的散射

散射是入射 X 射线与物质（晶体）相互作用时其中一部分偏离入射方向而分散传播的现象。一般地说，X 射线通过物质的散射作用是相干散射和不相干散射的总和。

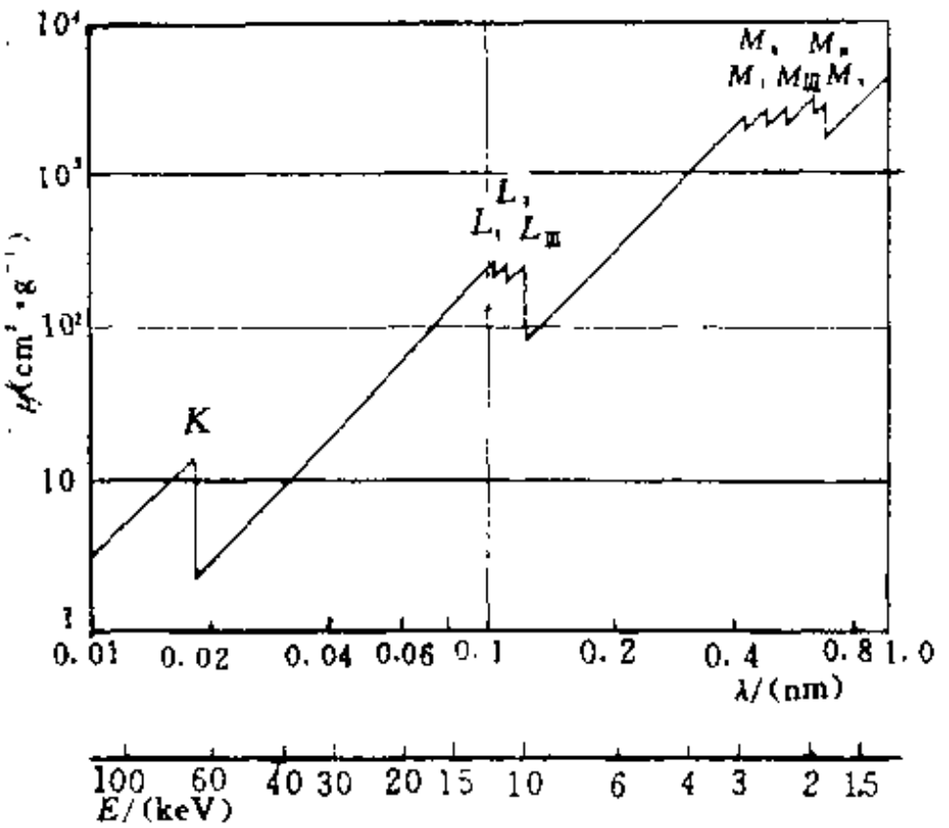


图 3.5 钨的质量吸收系数与波长和辐射能量的关系

相干散射亦称瑞利 (Rayleigh) 散射或弹性散射，是由于入射 X 射线光子同原子中与核结合较紧的电子作弹性碰撞而产生的，这种散射的 X 射线只改变方向，无能量损失，其波长的位相与入射 X 射线相同。相干散射是 X 射线衍射的基础。

非相干散射亦称康普顿 (Compton) 散射或非弹性散射，是由于入射 X 射线光子同原子中与核结合松驰的电子作非弹性碰撞将一部分能量传递给电子并改变了原来的方向而产生的。这种散射使 X 射线能量减小而波长变长。这种改变波长的散射称康普顿效应，如图 3.6 所示。设散射线与入射线所成角度为 θ，这时波长的改变 $\Delta\lambda$ 与散射角 θ 之间有下列关系式：

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = 0.0243(1 - \cos\theta) \qquad (3\text{-}5)$$

(3) X 射线的衍射

前已提及，X 射线的衍射现象起因于相干散射线的干涉作用。当 X 射线照射晶体时，各原子将在不同方向上射出散射波，只有

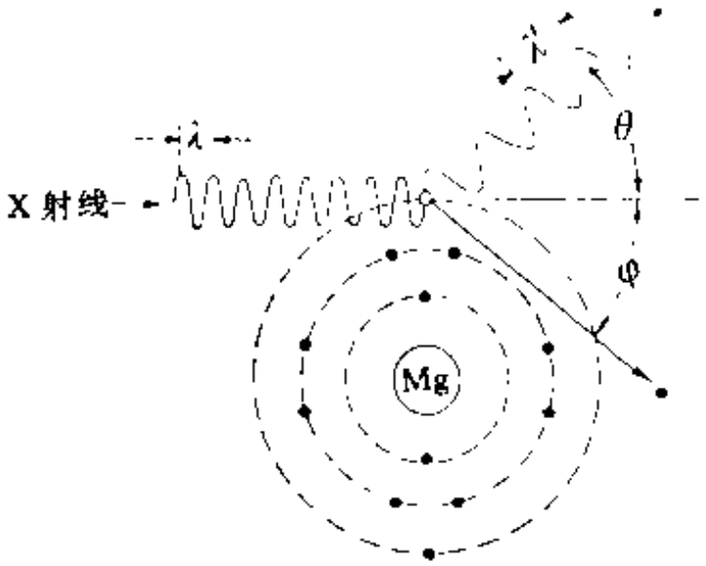


图 3.6　X 射线的非相干散射

在某些特定方向即散射线的光程差等于入射 X 射线波长的整数倍时，才能使散射的 X 射线强度增强，而在其他方向 X 射线强度则减弱或抵消。这种由于大量原子散射波的叠加、互相干涉而产生最大强度加强的光束称为 X 射线的衍射线，最大强度加强的方向称为衍射方向。

X 射线衍射的条件可用如下关系式表示：

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{3-6}$$

这就是著名的布拉格方程式。其中，n 为任意整数，称为衍射级数，λ 为 X 射线的波长，d 为晶面间距，θ 为布拉格角，即入射线和衍射面之间的夹角，参见图 3.7。

3.1.1.3　X 射线荧光光谱分析的特点

X 射线荧光光谱分析是一种高效率的元素物理测试方法。分析元素可从 B、C、N、O 等超轻元素到 Th、U 等重元素。可分析的含量范围从百万分之一至百分之百，若与化学富集相结合，检出限可达 1×10^{-9}数量级。对于化学性质属周期表同一族元素的分析有独特的优势，因此该手段已广泛应用于地质样品的主、次、微量元素分析，化探扫面多元素分析，常量和痕量稀土元素测定，

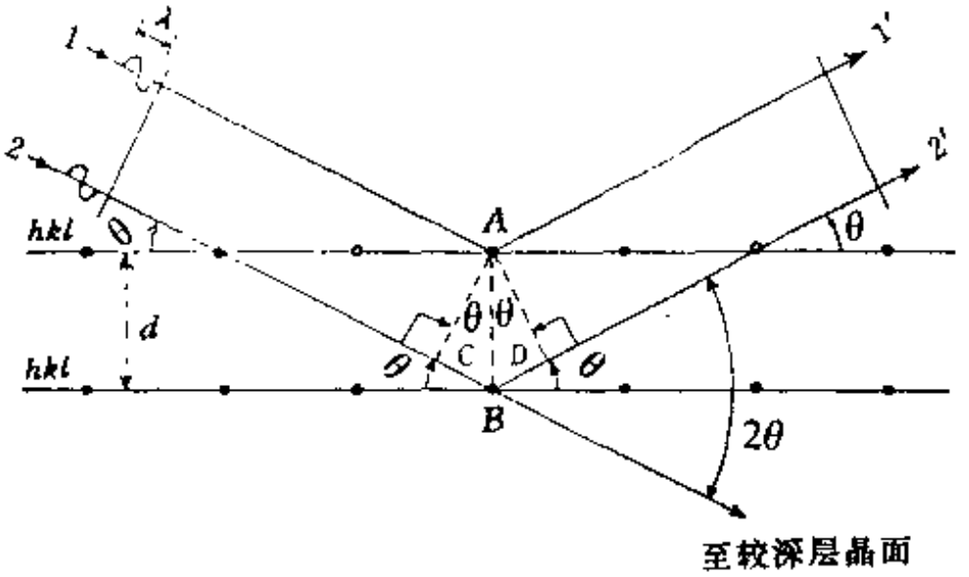


图 3.7　晶体的衍射——布拉格方式

有色金属、矿石、选冶流程、冶炼工艺的中间过程控制和合金分析以及环保、石油、化工、医药等各个领域。

X 射线荧光光谱分析的主要优点有：①因其光谱由原子内层电子跃迁产生，一般与元素的化学价态和样品存在形式（固体、粉末、液体、晶质等）无关，只在高分辨率的精细测定中才可以观察到波长变化等现象；②该法较发射光谱等其它仪器分析方法谱线单纯，干扰少，容易解析，能对光谱连续扫描，便于作定性分析；③属非破坏性分析，在测定中不会引起化学结合状态的改变，也不会出现试样飞溅现象。同一试样可反复多次测量，结果重现性好；④系表面分析，测定部位是 100μm 以内的表面层，故可应用于表面层状态或镀层厚度的测定。缺点是：①难于作绝对分析，定量分析一般需要标样；②轻元素分析的检出限较高，测定误差较大。

3.1.2　X 射线荧光分析仪

3.1.2.1　概述

早先 X 射线荧光分析仪大致分为色散型和非色散型两类。随着 60 年代末期具有高度能量分辨特性的半导体探测器的引入和

发展，又将色散型分为波长色散和能量色散两类。

1）波长色散型　是一类利用分光晶体对 X 射线进行波长色散的光谱仪。图 3.8 示意波长色散 X 射线荧光光谱仪的几何结构。其基本工作原理是，从 X 射线管发射的原级 X 射线激发样品中的原子，产生 X 射线荧光，通过初级准直器的准直作用以平行光束的形式投射到晶体上，按布拉格方程以 θ 角衍射出波长 λ 的分析线，随之穿过次级准直器进入探测器，转变为电脉冲，由记录系统测出其 X 射线强度。

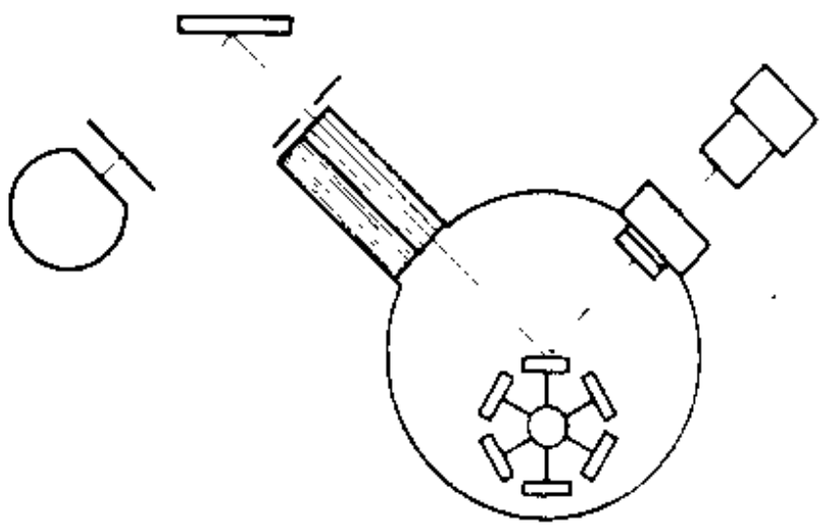


图 3.8　X 射线荧光光谱仪的几何构型

2)能量色散型　是一类利用脉冲高度分析器进行能量色散即能谱分析的 X 射线荧光光谱仪。能谱仪不必使用复杂的分光系统，其激发源可以使用小功率 X 射线管也可用放射性同位素。

3)非色散型　是一类使用具有一定能量分辨特性的正比计数器直接探测样品，并辅以选择过滤和选择激发等技术的 X 射线荧光光谱仪。其外形小巧，分析对象的组成简单，可作为便携式仪器使用。

本节着重按波长色散型仪器的几大组成部分分别予以介绍

3.1.2.2　激发系统

(1) X 射线发生器

X 射线发生器是给 X 射线管提供高压电场和灯丝加热电流

的装置，其电源容量通常是 20～60kV、80mA 左右，使用侧窗铑靶 X 射线管时要求电压高达 100kV。

高压发生装置。它由高压变压器、灯丝变压器和高压整流滤波装置组成，用于产生 X 射线管所需的直流高压和灯丝电流。

稳压稳流控制电路。早期的一些设备，大多通过简单的输入稳定装置如磁饱和稳压器等实现输出的稳定。现代设备都采用闭环控制的方法使 X 射线管电压和电流的稳定度一般优于 0.05%，有些可达 0.01%。

安全保护电路。由于高压发生器涉及高电压大功率操作，为保证设备的正常运行和人身安全，通常设置有一系列的安全联锁装置，如断水限制器、过载限制器、高压和低压限制器等。

(2) X 射线管

X 射线管是一种高压真空二极管，它包括一个发射电子的阴极和一个接受电子的阳极（靶）。

1) 一般构造　图 3.9 为常用 X 射线管的示意图。由灯丝电流加热钨丝①，产生的电子云在阳极④和灯丝间所加电位差的作用下，沿聚焦管③被加速飞向阳极靶，所获 X 射线的很大一部分穿过窗口⑤射出。阴极套②用于吸收无用的散射电子并挡住从灯丝发出的钨扩散。

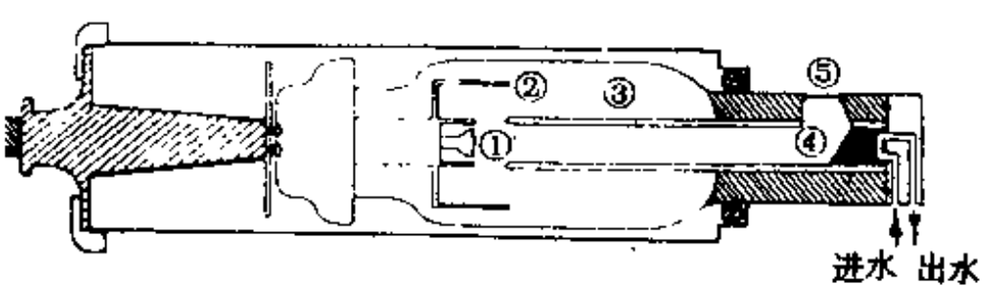


图 3.9　封闭式 X 射线管

由于高压加速电子转变成 X 射线的效率非常低，通常小于 1%，而 99%以上的能量都在阳极上转化为热能，因此供给 X 射线管的功率（常达 2～3kW），绝大部分都消耗于阳极材料的发热，而热量又集中在电子轰击的区域，即靶面焦斑这样一个小范围内，所

以靶材都选用导热良好或熔点较高的金属，而且管内备有水流通道，以水冷方式保证 X 射线管能在较高功率下使用。

为尽可能减小管窗对 X 射线的吸收，窗口用轻元素铍制成，为提高长波 X 射线的透射率，还应使用尽可能薄的铍窗。铍窗厚薄取决于靶原子序数，钨靶窗通常用 1～2mm，铬靶窗可薄至 0.2～0.5mm。

封闭式 X 射线管一般采用玻璃壳体，阳极铜衬与之封合，整个管体装入充有绝缘油的金属套筒内。套筒内壁一般都衬有铅皮，用以屏蔽杂散的 X 射线。金属管套接地，以防电击。管尾设有高压插座，将高压和灯丝电源通过一高压电缆引入管内。

2）荧光分析用 X 射线管的结构类型　随着现代仪器和分析技术的发展，荧光分析用 X 射线管的种类越来越多，有侧窗型、端窗型、双靶、可拆式等。前两种应用较为广泛。

侧窗型：如图 3.10（a）所示，其窗口位于管头的侧面，结构比较简单，多采用负高压工作，即阴极处于高压，阳极接地，使用方便安全。为适应各种要求的分析应用，常用靶材有 Rh、Cr、W、Mo、Au、Ag 等。

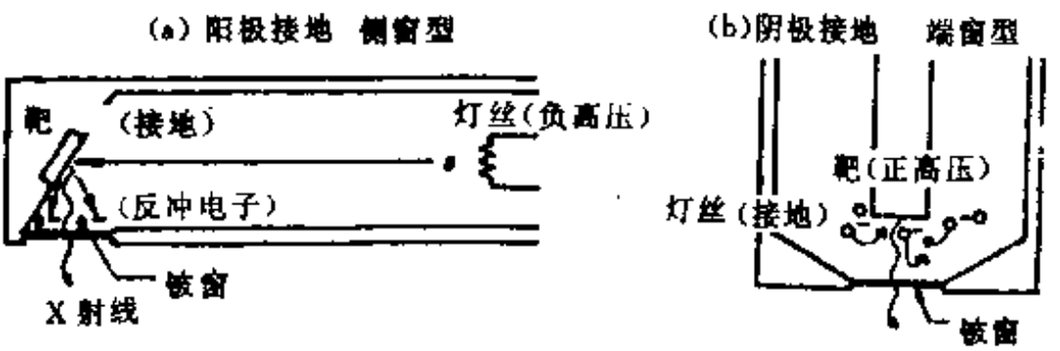


图 3.10　侧窗型、端窗型 X 射线管

端窗型：这类管子的窗口位于管头的端部，常用于多道仪器，以提高分光计的空间利用率。为兼顾对长短波段的激发，常选用中等原子序数的 Rh 或 Pd 作靶材，并采用正高压结构，如图 3.10（b），即阴极接地，管窗与阴极同电位，窗口本身就能反射电子，

因而有可能采用薄窗或超薄窗来改善长波X射线的激发效率。由于阳极处于高压，冷却水路不能接地，应使用经过特殊处理的去离子水并要求电阻率不小于5兆欧/厘米，否则将因流水导电而引起危险。

3)X射线管的运行条件　波长色散用X射线管是高电压大功率运行，其运行状态受到各种因素的限制。当管电压过高时，易引起高压部件的绝缘击穿，造成高压短路而危及人身安全；若低电压大电流运行则灯丝一旦过热也会使管寿命缩短，或因大量挥发物的产生而玷污靶面和管窗，因此一般X射线管都规定有适宜的工作区。图3.11表示荷兰飞利浦公司生产的3kW X射线管所容许的运行条件。图中斜线部分为正常工作区，其他部分都是X射线管的禁止使用区。

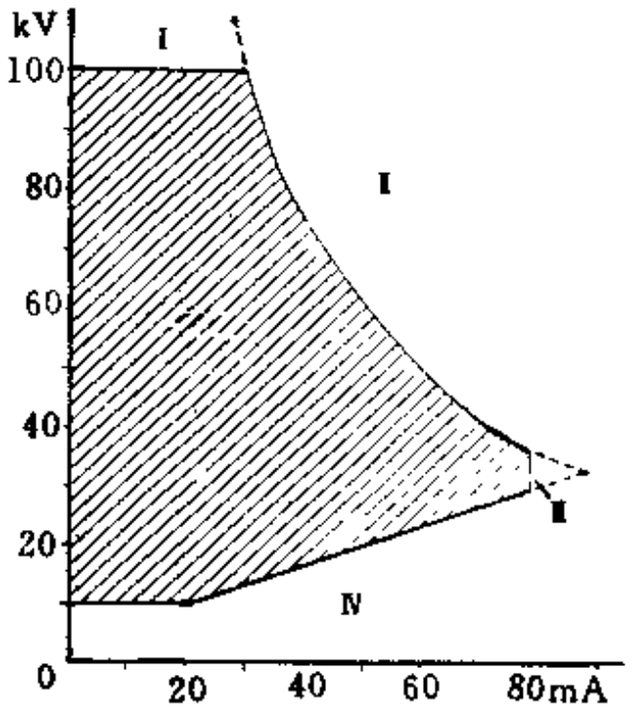


图3.11　X射线管工作点的正常运用范围

3.1.2.3　分光系统

分光计基本上由准直器和分光晶体组成。为减少空气对X射线的吸收，整个系统，包括样品室，一般采用真空密封。

(1) 准直器

从样品产生的X射线经入射准直器变为平行射束，在平面晶体上分光后，再经过出射准直器，进入探测器。通过准直器入射到晶体上的X射线的发散度α决定于准直器的长度l和金属片间距s（见图3.12），即$\alpha=s/l$，当l越长或s越小时，发散度越小或准直度越大。但这种色散本领的提高是以强度的损失为代价的。对

于长波元素因其荧光产额低，宜用低准直度。仪器一般设有粗细两种可供选择的准直器，其间距分别为 450nm 和 150nm，前者作测量 0.3～0.4nm 波长用，后者适合于短波段范围的测量。

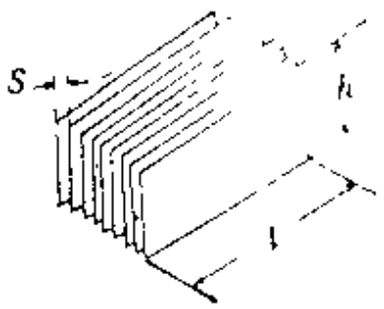


图 3.12 准直器示意图

(2) 分光晶体

1) 基本要求 这是波长色散型 X 射线荧光光谱仪的心脏部分，其作用是将经准直后的平行光束按不同波长展开，将其中需要的波长衍射到探测器。因此，要求其衍射效率高、分辨本领好、峰背比大，又易于加工和保存。对分光晶体的选择，最基本的是它的衍射强度和分辨率必须合乎元素测定的要求。

2) 温度效应 在 X 射线荧光光谱定量分析中，每一谱线 2θ 角的再现性，一方面决定于测角器的机械制造（可以精确到 0.005°），另一方面则决定于晶体的面间距 d 的变化，而对实际工作说来，最重要的是同一晶体在不同的环境温度下 d 值变化所引起的谱线的位移或峰移。图 3.13 表示若干常用分析晶体的温度系数。从图中可以看出，除 PET〔$C(CH_2OH)_4$，季戊四醇〕晶体对温度的变化特别敏感外，其它被试验的晶体都具有必要的稳定性。为避免谱线强度的测量受环境温度的影响，现代仪器都备有恒温装置，将晶体室温度变化控制在±0.5℃内。

3)晶体荧光 由于分光晶体直接位于从初级准直器出来的辐射的必经光路中，所以从样品产生的 X 射线荧光和散射线必然激发晶体的组成元素，产生晶体的 X 射线荧光。几种晶体及所激发出来的相应 X 射线荧光有 NaCl-ClK 线、Ge-GeL 线、ADP-PK 线、RAP-Rb L 线、TlAP-T^{l}M 线。当晶体荧光波长与被测元素波长的能量差别足够大时，可用脉冲高度选择器加以去除。

4) 异常反射 使用对称性很低的分光晶体如黄玉和 EDDT 时，在某种情况下不符合布拉格定律的附加反射可能会进入探测

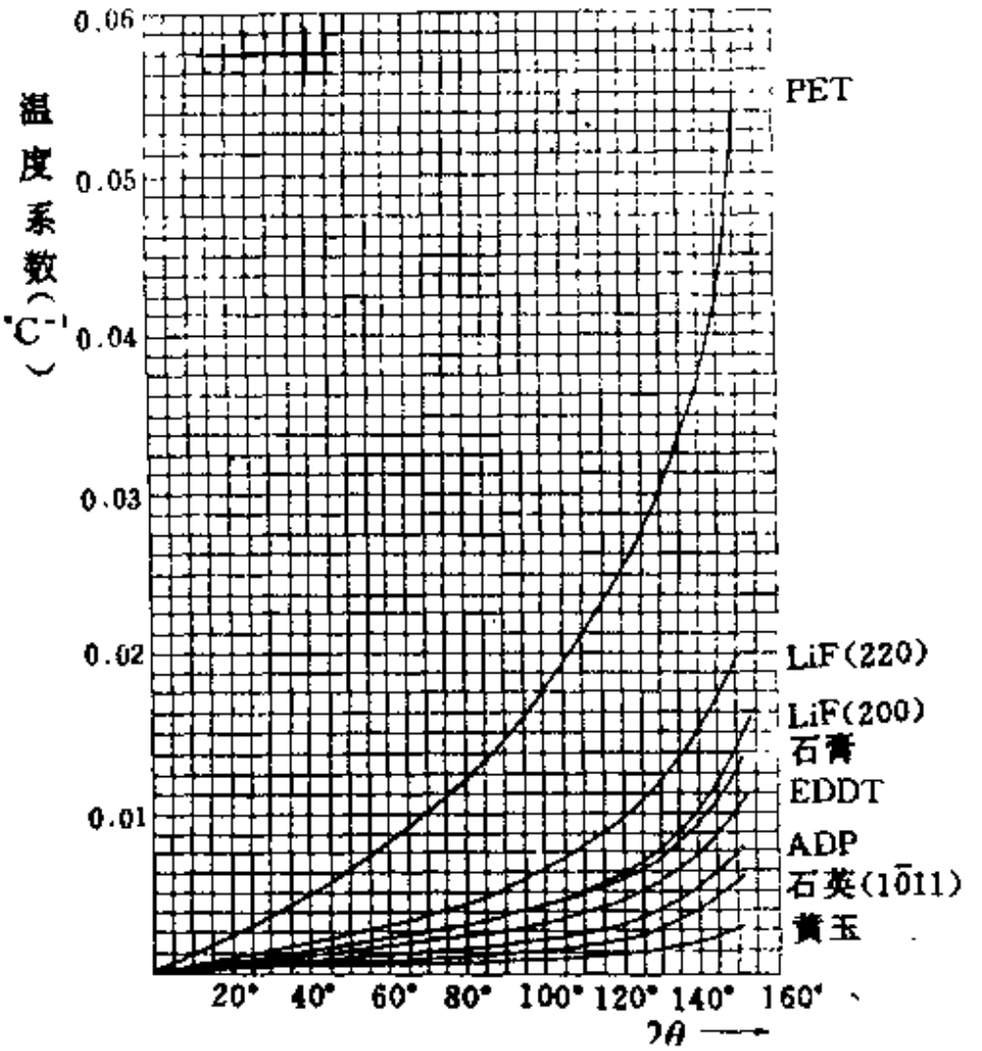


图 3.13 若干晶体线性膨胀的温度系数

器，应细心采用脉冲高度选择，使其异常效应减至最小。

5) 使用注意事项 从其它物理化学特性来看，应当要求晶体在空气中是稳定的，并具有较高的机械强度。在各种晶体中，PET很软很脆，在磨制和使用时均须十分小心。PET 和 EDDT 在受到大剂量和长时间的 X 射线照射或保管不善时容易变质。金属盐类尤其是它的卤化物如 NaCl 和 LiF 具有很强的吸水性，不用时应存放于干燥器中，对所有经常使用的晶体，最好定期检查其质量的变化。

3.1.2.4 探测系统

为了探测 X 射线，需将 X 射线光子能量通过探测器转换成电

脉冲，并经放大、成形及用脉冲高度分析线消除电噪音和高次线干扰后，在一定时间内测量和记录下来。

(1) 常用探测器及其性能

X 射线探测器是 X 射线荧光分析仪的重要组成部分，其性能的好坏直接影响到整机的工作质量。所有 X 射线探测器都是基于 X 射线与物质作用的各种特性研制而成的，利用荧光效应制成的闪烁计数器以及利用电离效应的各种正比计数器，在现代仪器中得到广泛的采用。

1)闪烁计数器　闪烁计数器由闪烁体和光电倍增管两大部分组成。闪烁体是采用 0.5%铊激活的碘化钠晶体。NaI (Tl) 易被入射的 X 射线光子所激发而产生一定数量的可见光。光电倍增管由光阴极和十级左右的打拿极（次阴极）以及阳极构成，在阳极和阴极之间外加电压为 700～1000V。从闪烁体产生的可见光透过玻璃照射到光电倍增管的光敏阴极上发出光电子，光电子又在打拿极上逐次打出更多的次级电子，这些电子最后被阳极收集而输出电脉冲信号，脉冲高度与入射 X 射线光子的能量成正比。

由于碘化钠易吸水，晶体应密封在一个铝质外壳内。一般晶体厚度为 2mm，外窗用 0.2mm 铍，并镀一层 1μm 厚的铝膜。在闪烁体的发射面和光电倍增管之间需保持良好的光学偶合，为此通常在两个光学相似面之间涂上一层薄薄的硅油。图 3.14 为闪烁

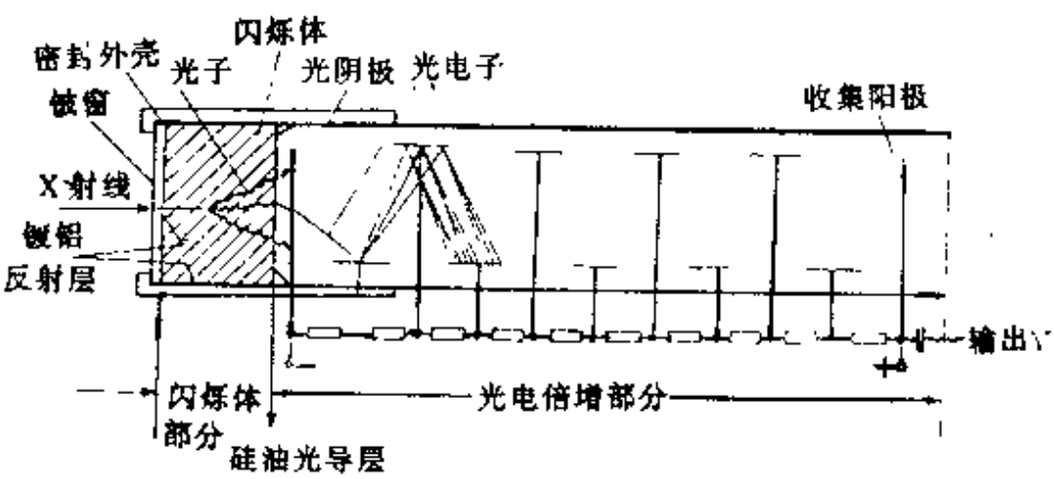


图 3.14　闪烁计数器的基本构造

计数器构造图。光电倍增管的光阴极在强光照射下会产生疲劳效应，所以不用时应注意避光保存。

2）正比计数器　正比计数器由金属圆筒、金属丝、窗口和充填气体构成。充填气体一般为90%工作气体（Ar等单或双原子分子气体）和10%抑制气体（CH_4等多原子分子气体）组成的混合气体。其探测原理是：在一定电压下进入计数器的X射线光子与工作气体产生非弹性碰撞而使气体电离，产生初始的离子对。每个初始离子对的电子向阳极移动过程中被外加于阳极丝上1500～2000V的高压加速，又可使其它气体原子发生电离，这样的链锁反应在瞬间可使电子数目增加10^2～10^6倍。这种雪崩式放大作用形成瞬时电压降而输出脉冲信号，脉冲高度与X射线光子能量成正比。正比计数器中加入多原子分子气体使气体放大倍数随外加电压升高而趋缓慢，采用前置放大器使脉冲高度放大10倍左右。正比计数器又可分为气体不断均衡流动的流气型和气体被封闭在计数器中的封闭型。流气型构造如图3.15示意（入射窗在端面或侧面）。流气正比计数器可以采用很薄的入射窗口，如6μm MyLar膜镀几十纳米厚的铝，使阳极线周围维持对称的电场。探测器的有效波长范围可延长到1nm。

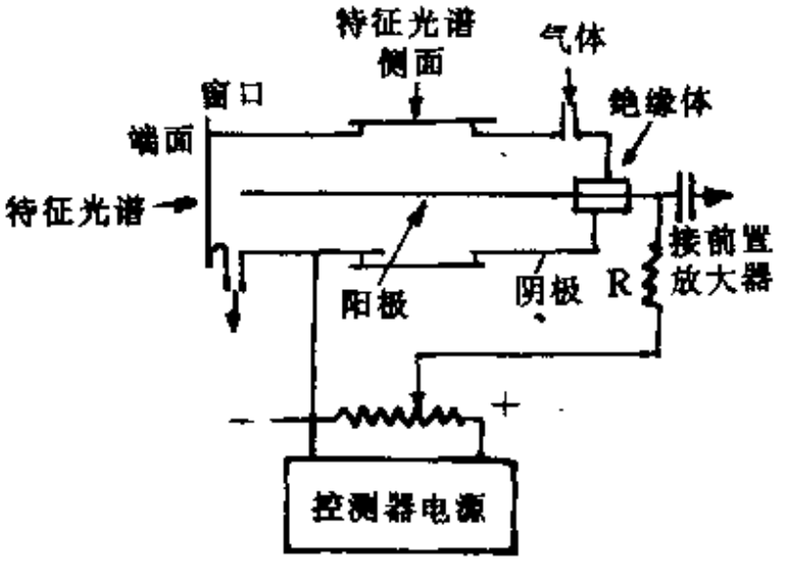


图3.15　流气正比计数器构造示意

3）探测器能量分辨率　探测器输出脉冲高度的大小虽与入射

X 射线的能量成正比，但对于某一特定能量的 X 射线，输出脉冲的高度并不是单值的，而是在脉冲强度最大值附近呈高斯分布，可用脉冲高度分布曲线来描述。图 3.16 是闪烁计数器的脉冲高度分布曲线。V_0 为脉冲强度最大值所对应的脉冲高度，称为平均脉冲高度，ΔV 为对应于平均脉冲高度的半高宽，则闪烁计数器的能量分辨率为：

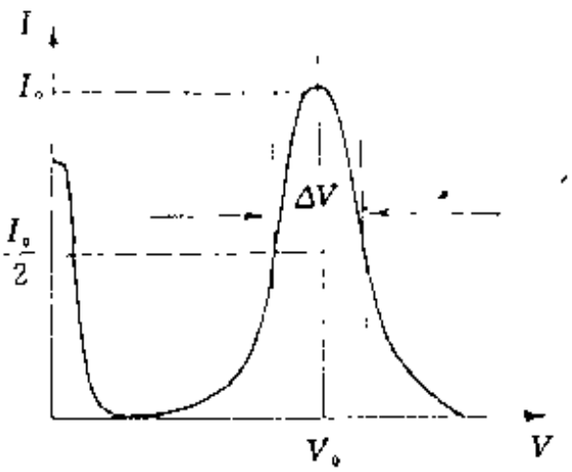


图 3.16　闪烁计数器输出脉冲的幅度分布

$$ER = \frac{\Delta V}{V_0} \times 100\% \tag{3-7}$$

该指标可用来表征探测器区别不同高度信号的能力。闪烁计数器由于受闪烁体产生光子数及光收集效率和光电转换效率等限制，其分辨率比较差，重元素约为 25%～30%，较轻元素约为 50%～60%。

正比计数器的分辨率比闪烁计数器好得多，对中等原子序数的 $K\alpha$ 谱线约为 15%～20%。实际测得的正比计数器的输出脉冲高度分布往往不是一条对称的高斯曲线，其高能端（高幅端）可能展宽，使分辨率变差。造成这种畸变现象的原因是多方面的，如因阳极丝偏心、松弛、粗细不匀或管窗设置不对称、窗材不导电等因素引起的电场不均匀以及阳极被玷污、腐蚀等。

4）逃逸峰　当进入正比计数器的 X 射线能量大到可以激发其中气体原子的 K 系或 L 系 X 射线时，在正比计数器的输出脉冲高度分布曲线里不但有与入射 X 射线能量成正比的主峰，而且还伴随一个脉冲高度低于主峰的副峰，即逃逸峰。这是因为探测器内气体原子不吸收其本身产生的 K 或 L X 射线荧光，所以这部分能量便逃出了计数器的探测范围，所谓逃逸也即指能量的逃逸。

对于充 Ar 的正比计数器，逃逸峰所对应的能量 E_{es} 应为入射 X 射线能量 E_x 与气体特征 X 射线能量 $E_{ArK\alpha}$ 之差，即 $E_{es}=E_x-E_{ArK\alpha}$。例如有 CuKα 进入计数器，其 $E_x=E_{CuK\alpha}=8.047\text{keV}$，$E_{ArK\alpha}=2.957\text{keV}$，则 $E_{es}=8.047-2.957=5.09\text{keV}$。如图 3.17 所示。逃逸峰的出现改变了正常的脉冲高度分布，某些谱线的逃逸峰常常会干扰分析元素的测定，所以应引起注意。

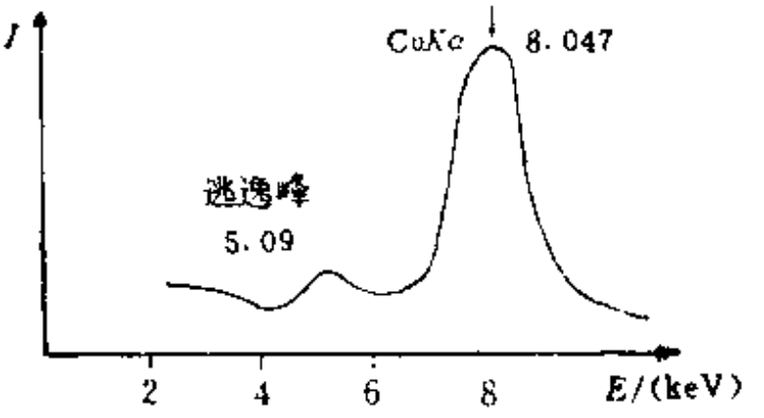


图 3.17 CuKα 的逃逸峰（充 Ar 正比计数器）

(2) 脉冲高度分析器

1) 脉冲高度分析器的作用原理 从试样产生的 X 射线荧光通过分光晶体进行分光，其波长只要满足 $n\lambda=2d\sin\theta$ 的布拉格条件便能被晶体反射，这样除一次线（$n=1$）外，高次线也能在同一衍射角下被反射而进入探测器中，脉冲高度分析器可以补偿晶体色散的这一不足，利用不同 X 射线之间能量的差别，以电学方法选取脉冲高度在某一范围内的脉冲。

图 3.18 是从概念上描述脉冲高度分析的原理。

从探测器出来经放大后的信号，如图中 B 点所示，包括一次线信号 (a)、高次线信号 (b) 和噪音 (c) 三部分。决定下限甄别器电平的部分叫基线，决定上限甄别器与下限甄别器电平差的部分叫窗或称道宽。上、下限甄别器和反符合电路起一个“墙”和“窗”的作用。

在 D 点只有脉冲高度值超过下限电平的脉冲，即一次线和高次线都能通过而到达 F 点，在这种状态下测定的方式称积分法。在 C 点只有脉冲高度值超过上限电平的脉冲通过。经反符合电路，通过 C 点和 D 点两部分的脉冲相减后的脉冲即通过窗口的脉

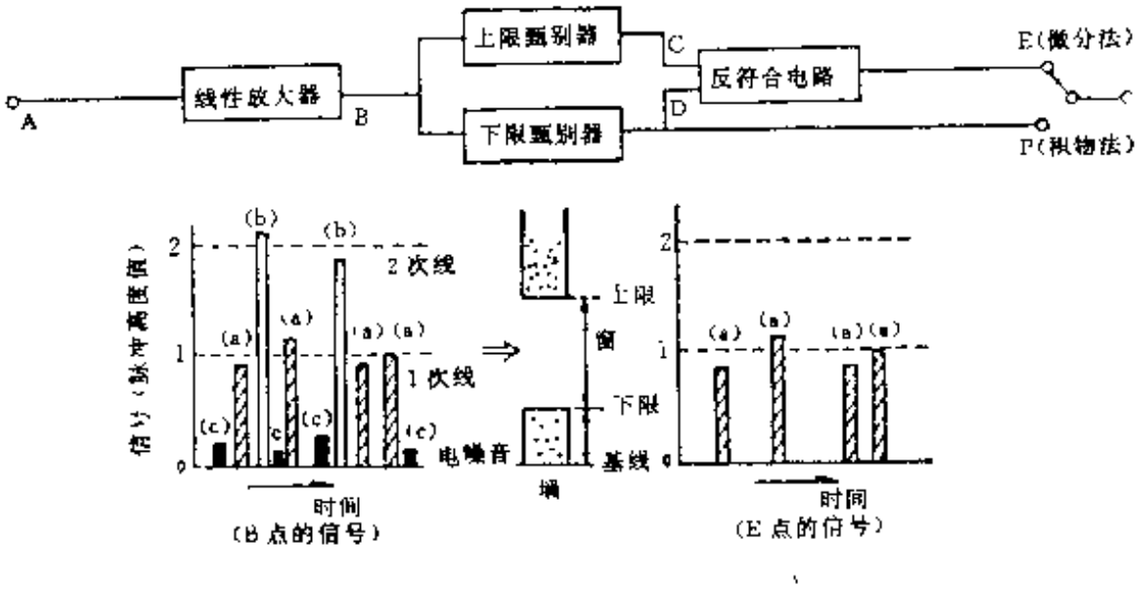


图 3.18　脉冲高度分析的原理图

冲（E 点的脉冲）才被甄别。这时高次线（b）和噪音（c）都被除去，只留下一次线的信号。这种上、下限甄别器和反符合电路同时工作的测定方法叫微分法。

2)脉冲高度分析器的使用　若将脉冲高度分析器与计数率计和记录仪并用，可得微分与积分两种分布曲线。图 3.19 是分析钢铁中硅时，将测角器定在 $SiK\alpha$ 测定角度所描绘的脉冲高度分布曲线图。左图是将窗调至任意小，进行角度扫描而得到的微分曲线，右图则是不用窗进行基线扫描而获得的积分曲线。

利用脉冲高度分析器可选择测量一定能量的 X 射线，当被测谱线的信号较强、干扰信号的幅度低于被测信号时应采用积分测量；当输出信号较弱，而相对的高能干扰信号和本底较强时，则应采用微分测量。这时计数强度表面上是降低了，但由于高能干扰、本底和噪音同时受到抑制，分析灵敏度能得到显著提高。然而，使用脉冲高度分析器消除干扰是有一定范围的，实际上只能去除与被测谱线的幅度差别较大的脉冲，如噪音、一定能量范围的本底和某些高次衍射线的脉冲等。如上例用 PET 晶体分析钢铁中硅时，采用微分测量法可消除 $FeK\beta$ (4) 对 $SiK\alpha$ 的干扰；又如用 EDDT 晶体测定水泥中磷时，设定脉冲分布条件，则 $CaK\beta_1$ 二

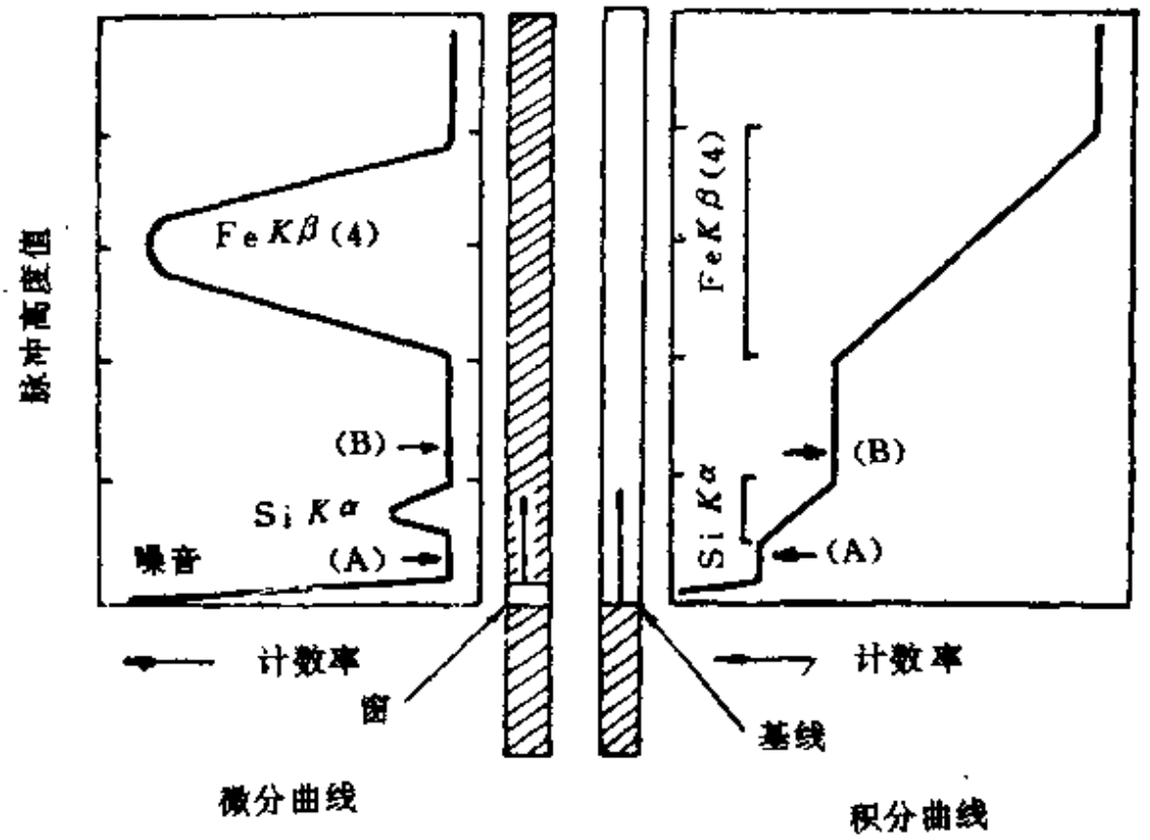


图 3.19　微分曲线和积分曲线

次线的干扰可以消除；但用 LiF200 晶体作稀土元素测定时，Lu$L\alpha$ 一级线与 Dy$L\beta_1$ 一级线互相干扰，其能量相差甚微，采用脉冲高度分析器是不能解决问题的，必须进行谱线重叠校正。

3.1.3　定性分析

3.1.3.1　定性分析方法

从 X 射线管产生的一次 X 射线照射样品后，样品所含的各元素均能产生 X 射线荧光。定性分析就是用测角器进行角度扫描，通过晶体分光后，用记录仪将顺次出现的谱线自动记录在图谱上，再解析图谱以识别样品中所含的各个元素。

（1）测量条件设定

重元素定性分析时，常使用 W、Mo、Au 或 Rh 靶 X 射线管（原子序数 56 以上的各元素用 L 系激发），轻元素则用 Cr 靶或 Rh 靶，K 系激发。一般外加电压设定在 40～60kV 之间，电流可作适当调整。用真空或空气通路，当样品有飞散危险或作溶液分析时，

需在大气气氛或氦气气氛下测量。脉冲高度分析器设定成微分方式。分光晶体与探测器组合及测角器扫描角度范围示于表 3.1。

表 3.1　定性分析一般条件

探测元素范　围	分光晶体	探测器	测角器扫描速度	记录仪走纸速度	时间常数	扫描角度范围
K～U	LiF200	S、C	4°/min	40mm/min	0.2s	5°～136°
Al～Ti	PET	P、C	4°/min	20mm/min	0.5s	35°～145°
Na、Mg	TlAP	P、C	1°/min	5mm/min	1.0s	45°～55°

（2）定性分析图谱的解析

图 3.20 为黄铜样品的定性分析图谱。图谱解析的大致次序如下：

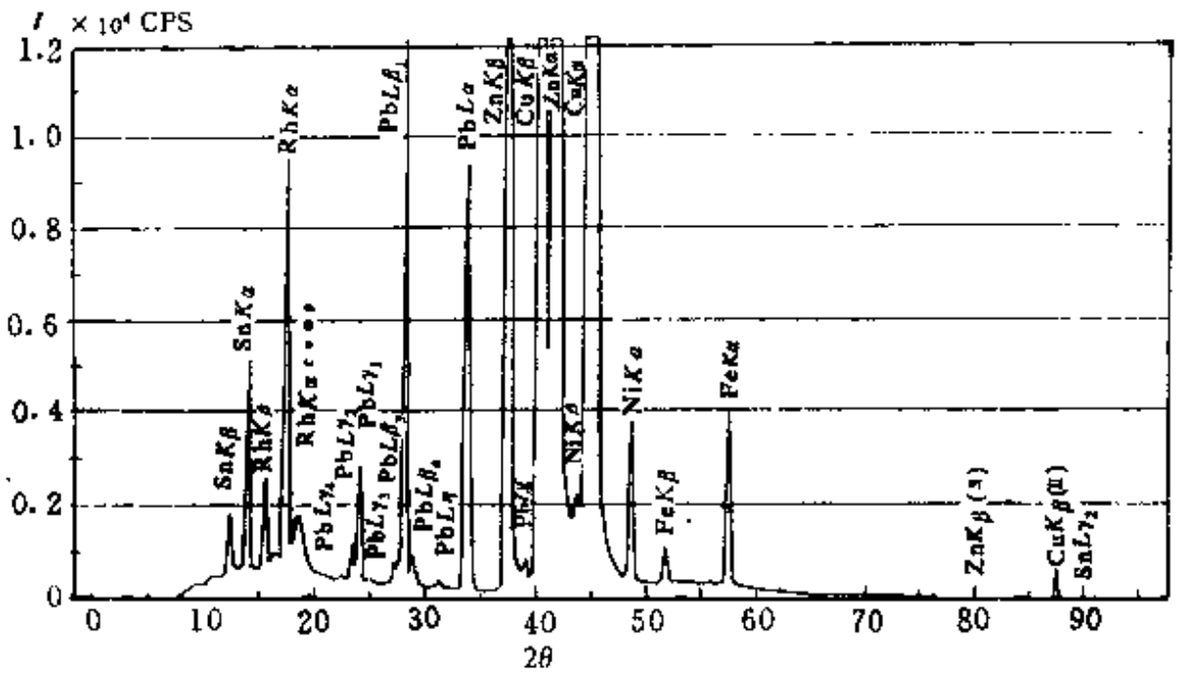


图 3.20　黄铜的定性分析

①借谱线表鉴定出所用 X 射线管产生的特征 X 射线的散射线（瑞利散射和康普顿散射）及其高次线。

②从图谱上读出强度较大的谱峰角度（2θ），根据所用晶体查表，同时考虑 X 射线强度的比例关系，推断谱线名称。

③利用谱线表对剩余谱线鉴别高次线和 L、M 等伴随谱线。

解析过程应该注意：①为了确定是否存在相同波长的谱线的重叠（如 Pb$L\alpha$ 与 As$K\alpha$），应检查同种元素的其它谱线，从确认谱线之间的强度比（Pb$L\alpha$ 和 Pb$L\beta$）来加以鉴别；②对微量元素的检出应注意 L 或 M 系伴随谱线及样品中主成分元素的高次线；③对存在探测角度位移的情况，应先校正角度后，再进行图谱解析。

3.1.3.2 自动定性解析

随着现代计算机技术的发展，配有微处理机的 X 射线荧光分析仪器可自动进行定性测定。图 3.21 为方法流程图一例。

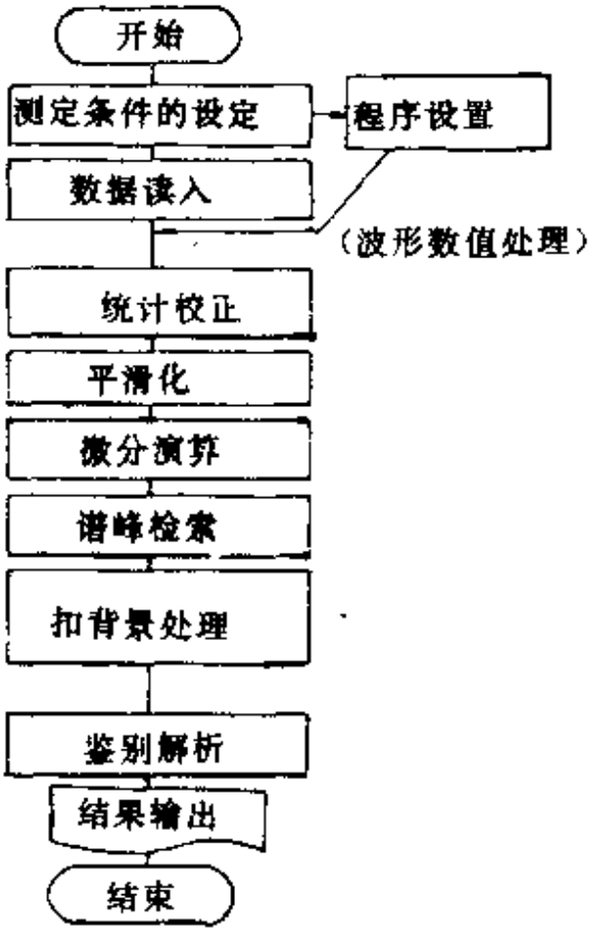


图 3.21 全自动定性分析流程图

自动解析功能分三个部分：①条件设定，数据输入。即按设定条件将步进扫描的数据输入计算机。

②波形数值处理。漏计校正是为克服因主元素计数率超出允许范围而产生双峰的现象；平滑化是为解决因计数时间短统计误差大而难以识别弱峰的问题；进行微分演算以使峰位易于检索，背景易于扣除。

③鉴别解析及结果输出。经上述功能将测定谱线转换成角度和强度值后，根据 $K\alpha/K\beta$、$L\alpha/L\beta$ 等强度比和有无谱线重叠等综合判断进行解析鉴定。结果由打印机打印或显示在屏幕上。

3.1.4 定量分析

3.1.4.1 概述

以上讨论了X射线荧光光谱分析的基础理论，本节将研究实际应用问题，包括X荧光分析中样品制备技术及定量分析方法两大部分。

在X射线荧光光谱分析中，由于现代仪器的改进，主要的误差来源已不在仪器方面，而是在分析方法与制样技术上，不管是偶然误差或是系统误差，现代仪器均有可能予以克服，使之减少到可以忽略的程度，因此，如欲提高测定结果的准确度和精密度，必须着力于制样技术和分析方法的研究。

X荧光光谱分析，按照样品处理方法可分为金属块样法、粉末法、溶液法、熔融法和薄样法等几类，按定量分析方法可分为外标法、内标法、增量法及薄样法、影响系数法、数学校正法等；按数学处理方法则可分为经验系数法、基本参数法和半基本参数法等方法，而所有这些方法都离不开基体效应问题，上述几个方面即本节的核心内容，另外，考虑到X荧光分析技术的完整性，本节还包括分析误差和统计处理方面的一部分内容。

3.1.4.2 样品制备

对任何一种X射线荧光定量测定方法而言，其样品制备技术均是保证分析结果准确可靠的一个关键因素，这是因为一方面样品制备过程容易引入较大的误差，另一方面一个好的制样方法可以降低或消除基体效应的影响，另外运用制样技术还可扩大X荧光分析的应用范围。

X射线光谱分析法对样品制备的要求较高，因为X射线光谱法基本上是一种相对分析法。所以，需要将标样和未知样处理成近似和可以重现的状态。这就要求各个试样之间、试样与标样之间，有尽可能一致的物理性质和近似的化学组成，例如基体的组成、元素的化学状态、固体粉末的粒度和密度、块样表面的光洁度、以及样品中各元素分布的均匀性等，应在样品的制备时，尽可能使它们取得一致，同时要求制样手续简单快速，重现性好，成本低，并且不引入额外的系统误差。

(1) 块状样品的制备

块状样品通常是指较大块的金属、合金、矿物、岩石、炉渣以及陶瓷、玻璃、塑料甚至木材、橡胶等。假如块状物质是均匀的，又有适当的标样，则无需将其处理成溶液或转变为粉末，而只需经过切割、抛光后便可进行测量。抛光时可在磨床上加工，也可用磨料在磨片机上研磨，对固体试样表面光洁度的要求，取决于待测元素分析线的波长，波长越长、要求试样表面的光洁度越高。值得注意的是应使所有的试样和有关的系列标样保持相同的光洁度。采用块状试样的优点是方便快速，不足之处是①某些块样内部元素分布不均匀，易造成误差。②难以制备合适的标样并做到试样与标样的表面状态严格一致。③某些定量分析方法如稀释法、内标法等的应用受到限制。

(2) 粉末样品的制备

各种形态的样品可以相互转化，某些块状物质如岩石、矿物、炉渣和烧结物等都可以粉碎成粉末，某些合金可以直接灼烧成氧化物粉末，也可以在制成溶液后加入适当的沉淀剂形成沉淀物。某些物质本身就是粉末如大气飘尘、某些原材料粉末等。

1) 研磨压片法　首先需要通过实验确定取样量、研磨时间及制片压力，然后按选定条件，在特制钢模中加压成片。制片过程中，应注意防止样品的污染，制出的样片表面应光滑平整，且具有一定的机械强度。若样品粉末本身的粘结性比较小，则需加入粘结剂后再放入钢模中加压成片。常用的粘结剂有淀粉、硼酸、甲基纤维素等，一般要求粘结剂不带入杂质或干扰元素，在空气中不易吸水或二氧化碳，在真空或X射线照射下性质稳定。但粘结剂的加入会降低试样的平均原子序数，使背景辐射增高，可采用特制的模具，用粘结剂垫底、镶边，然后压制成具有一定机械强度的样片。

压片法是一种广泛应用的制样方法，压片步骤容易掌握，重现性好且便于长期保存，压片法的缺点是仍然存在着粒度效应。

2) 熔融法　熔融法不但可以克服样品的基体效应，而且能够

比较有效地消除样品的不均匀性（如偏析、矿物效应等）和粒度效应以及待测元素的化学态效应。

熔融法又称为玻璃熔片法，其具体步骤如下：将样品粉末与熔剂以一定比例混合，放入铂（金）合金坩埚中，于1000℃～1300℃内的某一固定温度下熔融，冷却熔体，即得到玻璃状样片。

熔融效果的好坏取决于熔剂的性质和用量、熔融温度和时间等。选择熔剂时应注意以下几点：A. 能使试样很快地完全熔解于熔剂中；B. 熔融物的剥离性要好；C. 制备好的样片要具有一定的机械强度且稳定并便于保存；D. 熔剂中不含待测元素或干扰元素。常用熔剂有四硼酸锂、偏硼酸锂等。加入少量卤族元素的碱金属化合物如 LiBr、NH_4I 等，可改善熔片的剥离性能。

对熔融法所使用的铂合金坩埚应特别注意防止受腐蚀损坏，在处理含重金属（如 Pb、Bi、Sn、Sb、Ag、Hg）或 Zn、Cu、As 等元素的样品时，应避免它们还原为金属与铂生成低熔点的合金。

（3）液体样品的制备

试样溶液通常指水溶液、浸出液、油以及样品经化学处理后得到的溶液等。一般采用的液体制样方法主要有直接法、富集法和点滴法。直接法是将液体样品直接倒在液体槽中进行分析。富集法是 X 射线光谱法与化学手段相结合以降低检出限的方法，一般富集方法包括共沉淀法、萃取法、离子交换法以及物理浓缩法（指将样品溶液转移至滤纸、微孔滤膜或色谱纸上蒸干后测量的方法）。点滴法即将液体样品滴在滤纸上分析。后两种方法均属薄样法。

液体制样法的主要优点是①标准样品可用纯元素基准物配制。②样品均匀、基体效应小。③便于采用内标法、稀释法或增量法。④采用富集制样后，可降低检出限，适宜于微、痕量元素分析，不足之处在于制样手续较繁，且溶剂对仪器容易产生腐蚀损害等。

3.1.4.3 基体效应

在 X 射线荧光光谱分析中，随着高度精密稳定仪器的出现及

发展，与制样技术和分析方法密切相关的基体效应已成为元素定量测定中分析误差的主要来源。

所谓基体效应是指样品的基本化学组成和物理、化学状态的变化对分析线强度所造成的影响。可分为以下两类：

（1）吸收增强效应

吸收增强效应（又称为元素间的相互影响）包括：原级入射线进入样品时所受的吸收效应；荧光谱线出射时受样品的吸收或分析元素受样品中其它元素的激发效应以及第三级的激发效应。它们都随着样品基体化学组成的差异而发生变化。

1）吸收效应　当基体中某个元素产生特征辐射时，实际跑出样品外的特征光子数目，比初始产生的光子数要少得多，这是因为所产生的特征辐射要离开样品时，必须穿过一定体积的基体。因此必将被其它元素吸收而损失一部分。换句话说，对于化学组成不同的样品，当分析元素含量相同时，因处于不同的基体中，待测元素的强度将会不同。

2)增强效应　当出现某元素特征线被基体中另一元素光电吸收时，该基体元素将会产生特征辐射，这种现象称为增强效应，亦即实际测得的特征光子数目超过了由 X 射线管初级辐射正常激发所预计产生的光子数目。一般说来，当元素 A 的特征线正好位于元素 B 的高能边（此时光电吸收为最大），便称 A 被 B 强烈吸收，也可称 B 被 A 所增强。

（2）其它物理化学效应

它包括样品的均匀性、粒度和表面效应及化学状态的变化对分析线强度的影响。大量的多组分固体样品，尤其是粉末样品，常常存在粒度效应和表面效应。实验表明：对于粉末样品，在给定的压力下，粒度越小，荧光谱线强度就越高，因此若样品中存在着各种不同的粒度和化学组成的颗粒，必将影响测量结果的准确度。样品的表面状态也是一个不可忽视的影响因素，当样品是块状物体时，其表面必须经过适当的磨平或抛光。化学状态的变化是指分析元素在样品中不同的氧化态和配位数、化学键和离子电

荷等的改变。这些都可能发生峰移或影响谱线的宽度和形状，从而引起谱线的强度—波长分布的变化，进而影响到测量结果的准确度。

一般说来，被测波长的有效穿透深度越大，基体的吸收-增强效应越严重，而颗粒度和表面结构的影响相对越小。反之，当激发辐射穿透样品表面很浅时，吸收 增强效应就弱，但表面结构和颗粒度的影响则比较严重。通过实验方法和数学校正方法可以改变基体效应对分析元素的影响。

3.1.4.4 定量分析方法

X 射线荧光光谱定量分析方法是指经过校正基体效应和物理化学效应以获得尽可能准确的元素定量结果的方法，可以划分为实验校正法和数学校正法两类，前者主要是以实验曲线进行定量测定为特征，包括外标法、内标法、散射线标准法等，后者则分为经验系数法、基本参数法及半基本参数法三种。

(1) 实验校正法

1) 外标法 所谓外标法就是以试样中分析元素的分析线强度，与外部标样中已知含量的该元素的同一谱线强度相比较，来校正或测定试样中分析元素含量的方法。外部标样可以根据试样的特点选取人工配制的或经过准确测定的其它各种样品（包括天然样品）。对于粉末试样，必须尽可能做到使试样和标样有相同的粒度分布、基体组成和物理特征，同时保持压片技术的一致性。若进行溶液分析则更简便易行，可直接将试样与外标溶液进行比较。此时如欲检查是否存在着增强或吸收效应，只需用纯溶剂将测量范围中最高含量的标准溶液稀释一倍，再测其强度即可，若谱峰净强度也下降同样的比例，则不存在增强或吸收效应。

外标法又可分为直接校正法、稀释法和薄样法。

A. 直接校正法：该法直接利用外部标样测定试样中分析元素的含量，此法与经验系数法相结合来校正基体效应，可以获得较好的精度。

B. 稀释法：这是一种常用的外标法，对于厚样，在给定的分

析元素和仪器条件下，分析线强度 I_i 反比于总质量吸收系数 μ_m

$$I_i = Kc_A/\mu_m \tag{3-8}$$

这就是说，在 I_i—c_A 工作曲线中斜率的变化，取决于 μ_m。对于组成变化范围较大的试样，为使其工作曲线具有较好的线性相关系数，须使 μ_m 值的相对变化降低到5%左右或更低一些，稀释法的本质就是通过加入稀释剂来达到稳定 μ_m 值的目的。加入的稀释剂可以是大量的轻元素如：铝粉、石英粉或淀粉等有机类粉末，也可以使用重吸收剂如硫酸钡、氧化镧、氧化铈等，所用稀释剂应在 μ_m 中占居支配地位，达到95%以上。由于增强效应的大小正比于增强元素的含量，因而可以预计，将惰性稀释剂加入到基体中，也同样会降低增强效应。稀释法已得到广泛的应用、尤其是在地质样品的分析方面。这是因为该方法对组成变化复杂或吸收增强效应强烈的样品特别有效。对于不均匀的样品若以熔剂熔融或将其转化为溶液，则可同时收到均匀和稀释样品的效果。

C. 薄样法：一般将 $m\mu_m \leqslant 0.1$ 的样品定义为"薄膜"样品，其中 m 表示单位面积内试样的质量，μ_m 表示试样对原级X射线和分析线辐射的总质量吸收系数。在薄膜样品中，任一元素的强度直接正比于它的含量，因而对同一元素的任何两个重量百分浓度 c_1 和 c_2 有：

$$c_1/c_2 = kI_1/I_2 \tag{3-9}$$

式中：I_1、I_2 为各自相应的强度。对特定仪器条件下测定的任一元素来说，k 是常数。

应用本法测定的薄试样很多，如蒸发膜、电镀膜、金属薄膜、纤维膜、以及吸收了微克量级样品的滤纸或离子交换膜等。用于测定环境污染中的微量元素尤其是大气污染分析，可以说是各种分析手段中最简便快速的方法，在大气污染分析中，飘尘可以用采样机直接收集在高质量的滤纸片上以供测定，而无需经过化学处理，样品可以长期保留、反复使用。

2) 内标法　该法是在试样中加入已知量的内标元素，通过测量分析线对内标元素谱线的强度比，达到定量分析的目的。内标

法能有效地克服吸收和增强效应并补偿仪器的慢漂移。本法关键在于内标元素的选择，内标元素与分析元素谱线的波长应尽量接近并在吸收元素吸收限的同一侧。例如铁矿石中微量 Co、Ni、Cu 的测定，由于 Fe 的含量变化范围很广（10%～60%），且各分析元素的 K 系最强线 $K\alpha$ 正好分布在 FeK 吸收限的两侧（Ni$K\alpha$ 和 Cu$K\alpha$ 线位于它的短波侧，Co$K\alpha$ 则位于长波侧），如图 3.22 所示。显而易见，采用内标法是有利的。在 Fe、Co、Ni、Cu 同时存在的样品条件下，以 Gd$L\gamma_1$ 作 Cu、Ni 的内标、Gd$L\beta_1$ 作 Co 的内标，便可补偿吸收、增强效应的影响。

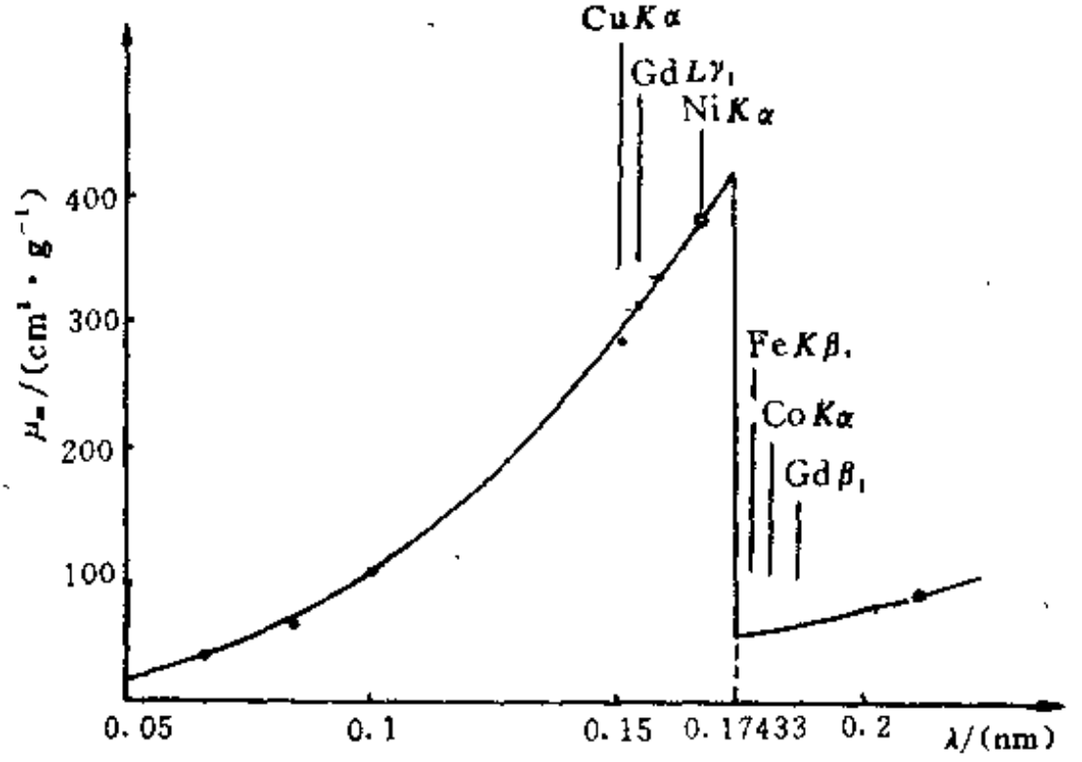


图 3.22　在大量 Fe 存在的条件下内标元素的选择

实验表明分析元素含量越低，内标元素的补偿作用越有效，应用内标法时，待测试样中分析元素的含量以不高于 25%为宜，同时应注意选取的内标元素不能引起附加的吸收效应或谱线重叠，加入内标元素后应混合均匀。

3）散射线标准法　这是以散射线为标准而建立起来的方法。其实质也是内标法，但比一般内标法的优越性在于不需加入内标

元素就可以在很大程度上用于补偿吸收效应、仪器漂移、密度变化以至表面效应，尤其对轻基体中少量或微量元素的测定，是极为简便有效的方法。靶线内标法和背景内标法均属此类。

前已述及，试样不仅发射所含元素的特征荧光 X 射线，而且也使 X 射线管发射的原级 X 射线产生散射，散射线包括相干散射（瑞利散射）和不相干散射（康普顿散射）。因此可以借助于选择一条靶散射线作为内标，通过取分析线和散射靶线的强度比对分析元素的含量作校正曲线。例如卡伦（Cullen，T. J.）在溶液中存在 Fe 时测定 Cu，用钨靶的相干散射线 $WL\beta_1$ 作标准，与以 Zn 为内标的方法比较，证明了应用散射线法克服吸收效应的可靠性。又如在国内地质系统，使用铑靶的 $RhK\alpha$ 线的康普顿散射线作内标，对水系沉积物样品中 Nb、Zr、Y、Sr、Rb、Pb、Th、Zn、Cu、Ni 进行测定，获得了较好的分析结果。

另外，已知背景主要是由样品对原级 X 射线的散射构成，而样品的散射能力和吸收情况都明显的取决于波长，因此便有可能找到一些背景位置（λ_b），使分析线和 λ_b 处的散射线强度之比，在一定范围内与基体组成的变化无关。就是说，背景内标法也可以有效地补偿吸收效应、仪器漂移和样品状态的变化。

4）增量法　在无法使用外标法或内标法的特殊样品中，可直接在待测试样中加入一定量的分析元素或含分析元素的标准样品以进行分析元素的测定。该方法对于测定十分复杂的基体中单个元素是非常有用的。一般情况下，含量-计数率关系是线性的。此时元素的净计数率正比于其含量，如图 3.23 所示，设待测元素的含量为 c_1，其净计数率为 $(R_p-R_b)_1$，当加入分析元素含量 c_2、组成新的含量 (c_1+c_2) 时，其净计数率将增加到 $(R_p-R_b)_2$，所以有：

$$(R_p - R_b)_1/(R_p - R_b)_2 = c_1/(c_1 + c_2) \qquad (3\text{-}10)$$

由此式可求出 c_1。当待测样品较少、且基体成分较复杂时，常采用该方法。如果计数率与含量的关系不呈线性，校正曲线的实际形状必须由多次添加来确定，使用该方法时，应注意保持添加物的

粒度及密度与试样相近。

(2) 数学校正法

应用数学校正法以校正吸收和增强效应，早在50年代初期就有人开始进行研究，随着工业上的要求和计算技术的进步，这种方法已迅速发展成为X射线荧光分析的一个重要课题。

数学校正法基本上可以分为两大类即经验系数法和基本参数法，这两类方法都是以表面平滑、无粒度效应的均匀厚样为前题的。

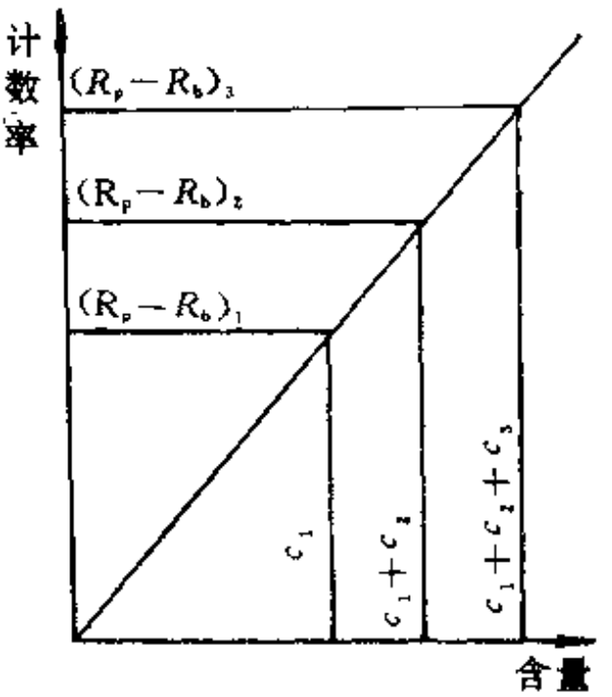


图 3.23 增量法原理

1) 经验系数法 该法是通过若干已知组成的标准样品，从测量待测元素的X射线强度和选定的数学模型求取各项校正系数，而后进行实际分析获得元素含量的方法。方程中各项系数的确定需要进行回归分析。因此，该法不但要求有一定数量的标准样品（至少为待定系数的3～5倍），而且要求标准样品具有准确可靠的化学推荐值，各元素的含量范围要与未知样品相适应，同时所用标准样品的精度变化、矿物效应等要与未知样品相一致。当满足这些条件并经回归分析确定系数之后，实际应用时则较简单，且准确度较高，因此该法是最早发展起来又最常用的方法。

用于经验系数法的数学校正模型很多，常用的有L－T (Lachance－Traill) 方程、L－P (Lucas－Tooth－Pyne) 方程，D－J (De－Jounge) 公式和R－H (Rasberry－Heinrich) 方程，按校正项的不同分为强度校正模型和浓度校正模型。所谓强度校正模型就是以样品中的基体元素的相对荧光谱线强度 R_i 作为分析元素含量 c_i 的校正基础，同样，对于含量校正模型则以样品中各

基体元素的含量 c_j 作为分析元素含量 c_i 的校正基础。如方程

$$c_i = k_i R_i (1 + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} c_j) \qquad (3\text{-}11)$$

式中：R_i 为 i 元素以纯样品为基准的强度比，k_i 为常数，α_{ij} 为校正系数。(3-11) 式是一个最简单的比较典型的浓度校正模型。浓度校正方程适用的浓度范围较宽，而强度校正方程适用的含量范围较小，但使用强度校正方程的好处在于参加校正的元素含量可未知。实际回归过程中，应注意选择具有如下特征的元素作为参加回归的元素，首先考虑含量变化范围大的基体元素或吸收系数大的基体元素，其次选择其谱线对分析线有选择吸收或选择激发（易造成二次荧光）的元素。

2）基本参数法　基本参数法是从 X 射线荧光强度的理论公式出发，使用物理常数而不用标样（标准曲线）进行分析的一种方法。使用该法对均匀未知样品进行分析，原则上只要测出样品与纯物质的强度比，经过理论计算和迭代方法便可求得元素的分析含量，因而很适合于样品数量少、变化多的非常规分析。但该方法分析精度一般来说不如经验系数法。

基本参数法需要计算的数据包括：质量吸收系数、荧光产额、突变系数、测定线与所有 K 系谱线的强度，特征 X 射线波长和吸收限波长、一次 X 射线的波长分布、入射角/出射角以及其它仪器参数。显而易见，使用基本参数法其计算工作量很大，实际计算过程中虽经某些简化处理，但仍需使用性能良好、容量较大的计算机。

实际应用中，除上述两类方法外也常使用半基本参数法，或称之为经验系数与理论系数相结合的方法，介于经验系数法和基本参数法之间，该法只需要较简单的标样（一个或几个），且样品确定后其综合吸收增强校正系数即可从理论上求出。

3.1.4.5　分析误差与统计处理

X 射线荧光光谱分析和其他测试方法一样，分析结果准确与否，不仅决定于仪器条件、分析方法和操作技术，而且还受客观统计规律的支配。分析误差除制样误差、仪器误差和操作误差外

还有计数误差。分析人员必须了解有关的误差理论和统计定律。

(1) 精密度和准确度

分析结果的可靠性通常由精密度和准确度来确定，简单地说，精密度是同一样品在尽可能一致的条件下多次测量结果的重现程度，定义为同一样品多次测量的平均值 $\bar{x}$ 与各次测量值的偏离程度，准确度是测定值 x_i 与真值符合的程度。

在XRF定量分析中，分析结果一般是试样和标样测得的谱线强度相比较得来的，其结果的精密度通常以标准偏差或相对标准偏差表示，标准偏差越小，即精密度越高，分析结果精密度的高低与X射线强度测量、制样和操作的偏差等因素有关，可以通过实验求得或由各种偏差的总和来计算。分析结果的准确度通常是与标样相比较进行计算的，用误差或相对误差来表示。准确度不仅取决于谱线强度测量的精密度等各种因素，同时也与工作曲线的制作是否正确有关。

(2) 计数统计误差

X射线强度的测量是将入射到计数器的光子变成脉冲后计数而得到的，由于计数值在本质上具有统计误差，即使仪器是稳定可靠的，统计计数的随机误差也是不可避免的。一均匀的试样在仪器完全不变的理想条件下，在一定的时间间隔测量，得到一系列计数值 x_1，x_2，$\cdots x_n$，这些值不可能完全一致，其变化是符合正态分布的随机事件，标准偏差可由$\sqrt{N}$求出，这种标准偏差$\sqrt{N}$即为计数统计误差。

$$\sigma_{统计} = \sqrt{N} = \sqrt{It} \tag{3-12}$$

$$\sigma\% = \frac{\sigma}{N} \times 100 = \frac{1}{\sqrt{N}} \times 100 \tag{3-13}$$

式中：N 为总计数，$\sigma_{统计}$为由 N 估计的统计误差，I 为测量强度，t 为测量时间。当仪器稳定可靠、仪器误差可以忽略时，$\sigma_{实测} = \sigma_{统计}$。

(3) 灵敏度与检出限

灵敏度和检出限的意义是不同的，灵敏度即标准曲线的斜率，在X射线荧光分析中，意指测定强度相对于浓度的变化率，说一个方法很灵敏，就是说当浓度或含量有很小的变化时，强度便产生很大的变化。而检出限是根据一定置信度可检出的最小检测量 c_L，1976年国际纯粹与应用化学联合会规定能获得空白值标准偏差的三倍的测定值所对应的浓度即为检出限，其定义为：

$$c_L = ks_b/m \tag{3-14}$$

式中：s_b 为背景的标准偏差，k 是根据所需置信度选定的一个数值，一般取 $k=3$，就是说如果谱线的净计数值为 $3s_b$，则有99.7%的把握能够检测出该谱线。检出限的计算既可以由定义直接算出（即首先多次重复测定空白试样，求出空白信号值的标准偏差 s_b，然后将 s_b 及工作曲线的斜率 m 一同代入式（3-14）中即可求出。）也可以用下法求出：取一个含量已知且与检出限相近的低含量样品（设其含量为 c），分别测定其峰计数率 R_{P+B} 和背景计数率 R_B，测定时间为 t，则检出限为：

$$LLD = 3\sqrt{\frac{2R_B}{t}} \cdot \frac{c}{R_{P+B} - R_B} \tag{3-15}$$

式中：$\sqrt{\frac{R_B}{t}}$ 为背景计数的标准偏差，$\frac{c}{R_{P+B}-R_B}$ 为标准曲线斜率的倒数。

3.1.5 其它X射线荧光光谱分析方法和技术简介

3.1.5.1 能量色散XRF分析

能量色散X射线荧光光谱法是根据各种元素所辐射的X射线荧光光子的能量不同，直接经探测器接收后用脉冲高度分析器进行区别，以进行元素的鉴定，并根据分析线脉冲高度分布的积分强度测量，进行元素的定量分析的方法。与波长色散方法相比，能量色散法因无需分光晶体，探测器可紧靠样品而大大提高几何效率，这样只需常规X射线管光子发射量的 $1/10^6$ 就可获得足够的计数率，故可采用放射性同位素或小型低功率管来激发样品，省去了水冷设备和与晶体分光相匹配的精密机械传动装置，易于使

用和管理，同时避免了波长色散中晶体的高次线衍射的干扰。能量色散的优点还在于能对能量范围很宽的光谱同时进行测定，分析速度快，因此能量色散分析的应用前景是很广阔的，但目前还不能完全取代波长色散方法，因半导体探测器和场效应管必须用液氮冷却；能谱分辨率不如波长色散，特别是在轻元素区的应用还有一定的局限性。

3.1.5.2 状态分析

前已述及，荧光X射线是由原子内层电子的跃迁所产生，因此其谱线主要取决于该原子的种类，但当该原子的化学结合状态（包括相邻原子的种类、化合价、配位状态等）发生变化时，由于其价电子的分布状态及其周围电场的变化，也会使内层电子能级产生微小变化，从而导致荧光X射线的谱线位置（峰位）、谱线形状（谱形）、相对强度等发生变化，有时还产生新的伴线等，这些在高分辨率的精细测定中可以观察到。所谓荧光X射线状态分析，就是根据X射线谱线的这类变化研究元素的化学结合状态的方法。实际应用中，一种情况是同一元素在同一化合物中具有不同的氧化态引起谱线的分裂，例如硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3$）中两个硫原子分别为S^{6+}和S^{2-}，若以高分辨双晶X射线谱仪进行测量，可看出这两个硫原子受激产生的$K\beta$线将出现两个峰，其能量相差约为24eV。另一种情况是由于配位数的不同引起谱线波长的位移，例如Al的配位数有6、4和0三种，在Al^{6}和Al^{0}之间$K\beta$线的波长差达到0.0013nm，而Si的最大波长差也达0.0009nm，因此有人便利用波长的位移来确定样品中Al和Si的配位数。

3.1.5.3 同步辐射XRF分析

利用同步辐射作为激发源进行的X射线荧光分析称为同步辐射X射线荧光分析（SRXRF）。同步辐射（SR）是同步加速器中引出来的一种辐射。电子或质子先经线性加速器加速至几百万电子伏特，然后注入环形加速器中，用磁铁供应强大的交流电场，电场和磁场的变化保持同步，电子在环形加速器中不断加速，达到极大的能量，最后此高能电子在强大的磁场偏转力的作用下会

发射出一种极强的光辐射即同步辐射。同步辐射能量可以覆盖几乎所有的天然元素的特征谱线，对各种元素的X射线荧光分析十分有利。

同步辐射源的强度比常规X射线管高10^5～10^7倍，且稳定性好，因而可提高分析灵敏度和准确度。同步辐射源既可以与波长色散XRF光谱仪结合，又可以与能量色散XRF光谱仪结合，而同步辐射源与全反射XRF光谱仪结合起来检出限可达到ng级甚至1pg，样品用量非常少。文献报导用同步辐射源分析了天然水、奶粉、面粉、环保样品、血浆、头发等样品中的微痕量元素。近年来同步辐射已引起了人们的重视，并得到广泛应用。我国北京自1989年12月正负电子对撞机同步辐射装置通过鉴定后也开展了同步辐射X荧光分析工作。

除以上简介的几种X射线荧光分析方法和技术外，质子激发XRF分析、微束XRF分布分析等的发展也很引人注目。

总之，从XRF法的发展趋势可以肯定，随着时间的推移，X射线荧光分析法在解决产业部门和研究部门提出的各种物质成分分析课题中所起的作用必将日益增长，在分析化学中所占的地位也必将继续提高。

3.2 原子荧光光谱分析

原子荧光光谱分析是20世纪60年代中期发展起来的一种新的痕量元素分析方法。原子蒸气在辐射能激发下，部分原子被光激发产生原子荧光。所谓原子荧光光谱分析，就是通过测量待测元素的原子蒸气在辐射能激发下所产生的荧光发射强度，测定待测元素含量的一种仪器分析方法。原子荧光光谱分析的大致过程如下：试样中元素在原子化器中被原子化，在光源强辐射激发下，部分原子外层电子吸收共振辐射能，从基态跃迁到高能态，大约在10^{-8}s内跃回到基态或低能态，以原子荧光的形式释放出能量，然后经检测器检测其强度。

原子荧光光谱分析，在分析仪器和技术上与 AAS 法有许多相似之处，从机理来讲，则应属于发射光谱分析，但发射光谱是热激发，而原子荧光则是辐射能激发，因而所发射的是荧光光谱。因为原子荧光光谱分析与 X 射线荧光光谱分析都与发射荧光光谱有关，故将这两种分析技术放在同一章来讨论。

原子荧光光谱分析具有灵敏度高、谱线简单、干扰少、重现性好、线性范围宽、仪器装置简单、操作方便、分析速度快等优点。目前已广泛应用于地质、冶金、有色、环保、商检、医学等领域中微量 As、Sb、Bi、Hg、Sc、Te 等元素的测定。

3.2.1 基本原理

3.2.1.1 原子荧光的类型

原子荧光是线光谱，一种元素吸收辐射能可产生多种荧光谱线，用于分析的主要有以下三种类型（见图 3.22 所示）。

1)共振荧光　气态基态原子吸收光源的共振线后发射出与共振线相同波长的光称为共振荧光。共振跃迁几率最大，所以共振荧光是最强的荧光线，也是最灵敏的分析线。

2)阶跃线荧光　气态基态原子被光激发到比第一激发态更高的能级 E_2，由该高能级 E_2 跃迁至基态 E_0 过程中，由于某种非辐射的去活化作用（如由于粒子之间的去激碰撞）损失部分能量后（此时处于 E_1 能级），再跃迁至基态 E_0，并放出荧光，这种荧光叫做阶跃线荧光。

3)直跃线荧光　气态基态原子被光激发至高于第一激发态的能级 E_2，在回到非基态的中间状态 E_1 的过程中放出荧光，而随后又以一种非辐射的去活化作用返回到基态 E_0，这种荧光称为直跃线荧光。直跃线荧光和阶跃线荧光的波长均比吸收辐射线的波长要长。

3.2.1.2 荧光强度与分析物浓度的关系

在激发频率下，被气态基态原子吸收的辐射强度 I_a 与入射光强 I_0、透射光强 I_t 之间的关系可用下式表示：

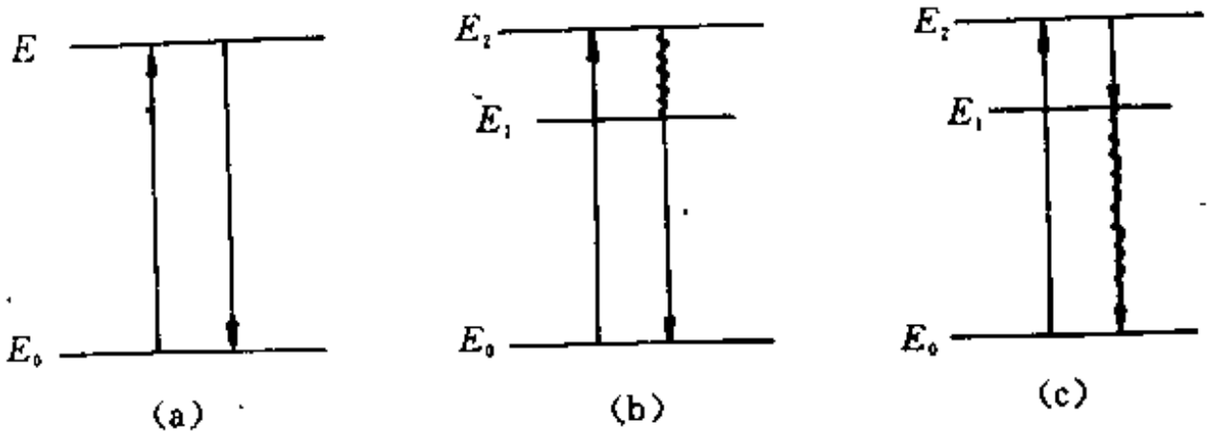


图 3.24　原子荧光的类型

(a) 共振荧光；(b) 阶跃线荧光；(c) 直跃线荧光

$$I_a = A(I_0 - I_v) = AI_0(1 - \frac{I_v}{I_0})$$

$$= I_0A(1 - e^{-\varepsilon lN})$$

式中：A 为在受光源照射检测系统中观测的有效面积，l 为吸收光程长度，N 为吸收辐射的基态原子数，ε 为峰值吸收系数。

荧光发射强度 I_f 和 I_a 的关系如下：

$$I_f = \varphi I_a = \varphi AI_0(1 - e^{-\varepsilon lN})$$

式中 φ 为原子荧光量子效率，用以表征跃迁过程的可能程度。

上式指数项用级数展开后得：

$$I_f = \varphi AI_0[\varepsilon lN - \frac{(\varepsilon lN)^2}{2!} + \frac{(\varepsilon lN)^3}{3!} - \cdots\cdots]$$

由于原子荧光测定中 N 很小，故式中高次项可以忽略，即 $I_f = \varphi AI_0 l\varepsilon N$

当工作条件保持一定时，上式除 N 外的各项参数均为常数，则

$$I_f = KN \tag{3-16}$$

$$\text{或 } I_f = kc \tag{3-17}$$

式 (3-16) 和 (3-17) 为原子荧光定量分析的基本公式。值得注意的是，这些公式只在低浓度时成立，当浓度很大时，式中的二次

项、二次项是不能忽略的，此时 I_f 与 c 或 N 的关系为曲线关系。

3.2.1.3 荧光猝灭

在原子荧光发射过程中，如果激发态原子的跃迁能级与其它粒子（如气体分子）的跃迁能级十分接近，当它们发生碰撞时，激发态原子的激发能会传递给与之碰撞的粒子，造成自身的无辐射去激发，这种现象称为荧光猝灭。造成荧光猝灭的物质称为猝灭剂，猝灭剂的存在会导致荧光效率降低、荧光信号减弱。实验证明，火焰气体燃烧中形成的气体分子如 CO_2、N_2、H_2O、CO、OH 等都是猝灭剂，该过程可表示为：

$$A^* + B \rightleftharpoons A + B + \Delta H$$

式中：A^* 为受激原子，B 代表其它粒子，ΔH 为碰撞后放出的热能。由此可见，单位时间内猝灭的粒子数，与 A^* 和 B 粒子的浓度成正比，减少荧光池中起猝灭作用的其它粒子 B 的浓度，可有效地降低荧光猝灭的程度。

3.2.2 仪器装置

原子荧光光谱仪的主要组成部分包括激发光源、原子化器、单色器（滤光器）、光电检测器和电子放大器以及读出系统。参见图 3.25。

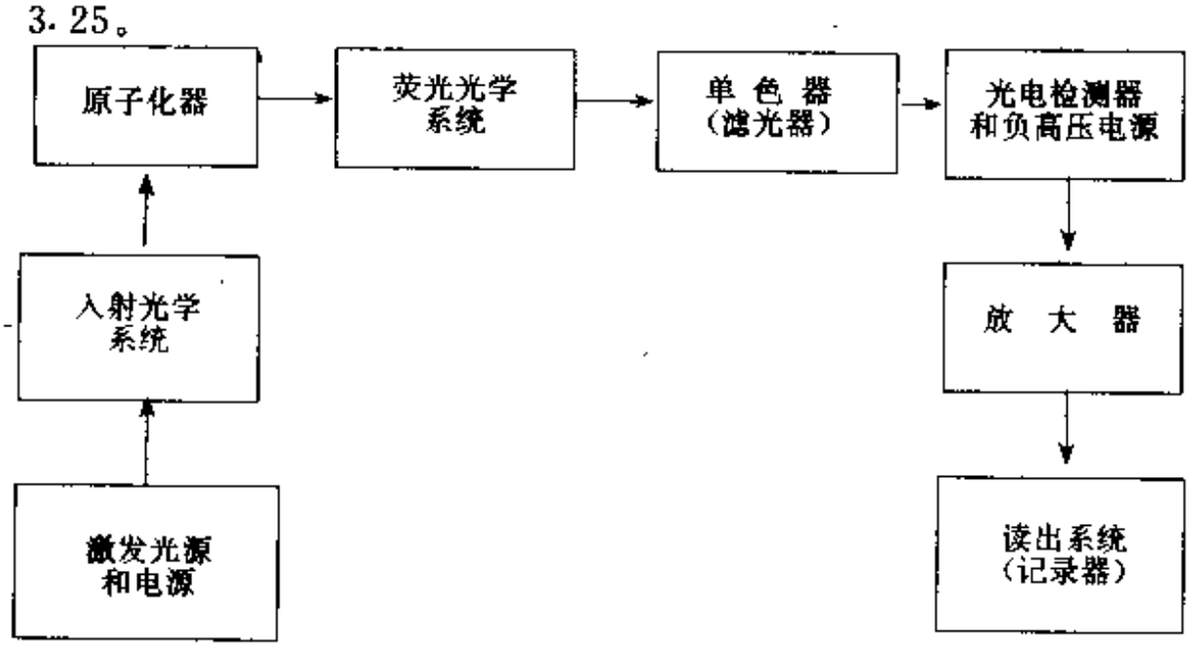


图 3.25 原子荧光光谱仪的方框图

3.2.2.1 激发光源

激发光源是原子荧光光谱仪的主要组成部分。由于荧光强度与激发辐射线强度成正比，所以必须采用高强度的光源，同时光源还应具备无自吸、稳定、低噪声、易于操作、价格便宜、寿命长等条件。常用光源包括连续光源、无极放电灯及高强度空心阴极灯等。

连续光源因其可以测定多种元素、稳定、易聚焦且寿命长而具有相当的吸引力，一般采用的连续光源为高压氙灯或高压汞氙灯，功率可达500W，但这种灯的有效辐射强度低，不能获得理想的检出限。使用连续光源时光散射干扰及光谱干扰也比较严重，因而运用不多。

无极放电灯是原子荧光分析中一种应用较多的光源，其设计和结构均较简单，容易制备，而且价格低廉，预热周期短，工作寿命和搁置寿命很长。无极放电灯是一个充入低压惰性气体和某些易挥发纯金属或其卤化物的封闭石英管，图3.26为典型的无极放电灯示意图。

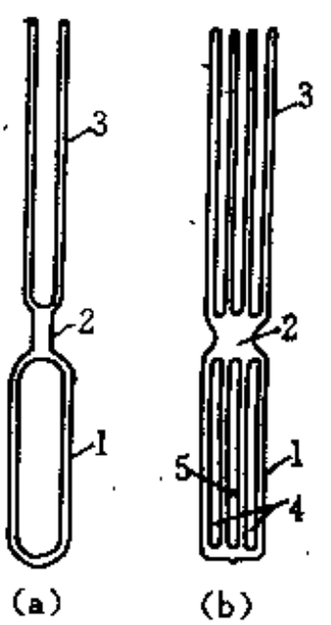


图3.26 典型的无极放电灯
(a) 内径为9mm的一般灯；
(b) 有真空护罩（双空腔）的灯
1—灯管；2—封口；3—灯把；
4—外空腔；5—内空腔

无极放电灯没有电极，因而必须放在谐振腔中用一个微波源来激发。为了将微波能量输给放电管，必须仔细调整灯在谐振腔腔体中的位置，使谐振腔的谐振频率和微波源的频率相匹配，以提高谐振腔效率。由于受元素及其化合物蒸气压的限制，大多数元素不能用于制作有实用价值的无极放电灯。

高强度空心阴极灯是在原子吸收中使用的普通空心阴极灯的基础上研制的，其结构和制作可参见原子吸收一章。为了获得更高的发光强度，采用脉冲供电方式。此时，灯的瞬时工作电流可达几十毫安、几百毫安甚至几安。从而

使谱线强度增强几十倍甚至更高。这种高强度空心阴极灯除有很高的输出强度外，稳定性也较好，而且只要峰值电流不是太高，就不致于引起自吸，也不致于严重地影响灯的使用寿命。目前这种灯已广泛用作原子荧光分析的激发光源。

可调染料激光具有很好的单色性和很高的发光强度，用作原子荧光火焰光谱法的激发光源，能获得很低的检出限和较宽的线性工作范围，然而昂贵的价格无疑限制了它的实际应用。

3.2.2.2 原子化器

原子化器是提供被测元素自由原子云的装置。一个理想的原子化器应具有下列特点：原子化效率高、没有物理或化学干扰、在测量波长处具有较低的背景发射、稳定性好、不含高浓度的猝灭剂、在光路中原子有较长的寿命。原子化器分火焰原子化器、电热原子化器、ICP 原子化器等。

火焰原子化器是利用火焰燃烧产生的热能使试样中待测元素原子化，通常采用气动或超声雾化方式将试样导入火焰。常用的火焰有空气-乙炔、空气-氢、氧-氧、一氧化二氮-乙炔焰等。火焰原子化器具有价格低廉易于操作的优点，人们围绕火焰原子化方式做过大量的研究，尝试过几十种元素的测定。不过由于火焰的温度较低，待测元素的原子化效率、火焰背景、火焰组分的荧光猝灭效应以及火焰气体对待测元素的大倍率稀释都是不容忽视的问题，这些因素从不同方面限制了检出限的进一步改善。

电热原子化器是利用电流产生的热能使待测元素原子化。已研究过的电热原子化器包括石墨炉、金属炉、石英炉原子化器等。电热原子化器是在一个相对密闭的空间内将试样原子化，并可以自由选择原子化空间的气氛，因面能够获得较高的原子化效率和自由原子密度。荧光猝灭效应也比火焰原子化器小得多，与火焰原子化器相比，检出性能也有很大程度的改善。

电感耦合等离子体（ICP）原子化器、ICP 炬焰的性质和特点已在第二章介绍过。由于 ICP 具有很高的温度和良好的惰性气氛，能够使试样得到充分分解，荧光猝灭现象也比化学火焰小得

多，但同时也由于 ICP 焰具有极高的温度，在测量原子荧光信号时不得不采用其尾焰进行测定，这无疑是对作为极佳原子发射光谱激发源 ICP 的一种浪费。目前正在研制开发的微波等离子体在这方面或许会有所突破。

3.2.2.3 光学系统和检测系统

光学系统分入射光学系统和荧光光学系统。入射光学系统主要由透镜组成，其作用是将光源发出的光会聚在原子蒸气上。荧光光学系统主要由反射镜、透镜、光栅、单色器组成。反射镜的作用是尽可能加大投射到检测器上的立体角，通常使用面积较大的凹面反射镜，如卡塞格伦反射镜系统。来自反射镜的光经透镜聚焦投射到单色器入口狭缝上，经单色器分光后由光电倍增管接收。为了避免激发光源的影响，通常将入射光学系统和荧光系统的光路垂直设置。非色散型的仪器则是用滤光片代替单色器。

来自单色器出射狭缝或透过滤光片的荧光，经光电倍增管转换为电信号，通过放大等电学处理，最终由显示仪表或计算机打印出测量结果。如图 3.27 所示。

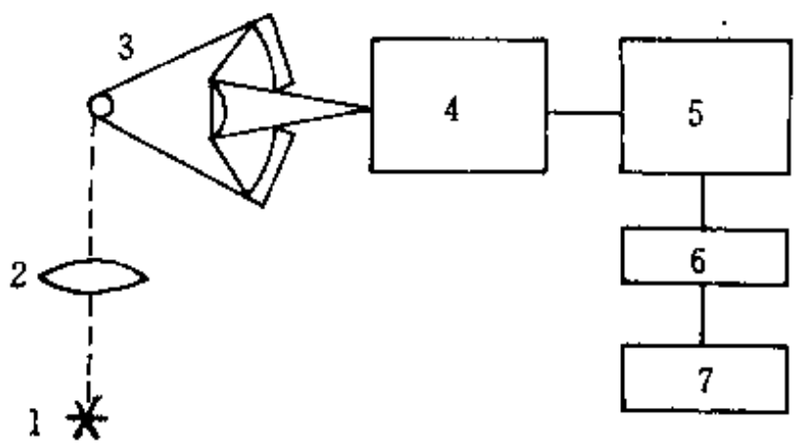


图 3.27 光学系统和检测系统示意图

1—光源；2—透镜；3—原子化器；4—单色器（滤光片）；5—光电倍增管；6—放大器；7—读数装置

迄今为止用于原子荧光分析的商品仪器并不多，已有的研究工作大多是在原子吸收光谱仪改装的实验装置上完成的。有些商

品原子吸收光谱仪曾提供过原子荧光分析的附件，但因更换部件比较麻烦，加上这种方法自身的问题，致使原子荧光分析未能普遍展开。

80年代初，美国贝尔德公司推出了以空心阴极灯为光源、以ICP为原子化器的非色散式多道原子荧光分析仪，这是世界上第一台以ICP为原子化器的多元素同时测定的商品化原子荧光光谱仪，可同时测定12种元素，多数元素可得到满意的检出限。但由于难以选择同时适合于各种元素的最佳条件，而且仪器造价太高，很难普及推广。

3.2.2.4 氢化物原子荧光光谱仪

70年代初，生成氢化物的古老方法重新引起了人们的关注。这种方法是利用还原剂将溶液中的待测元素还原为气态氢化物。由于发生氢化物的过程即是一个待测元素的分离富集过程，产生的氢化物又易分解，这种方法与原子吸收、原子荧光等检测手段结合起来，能够获得很高的灵敏度和检出限。70年代末，郭小伟等人以地质普查阶段需要分析大量试样中微量As、Se为契机，开发了氢化物原子荧光光谱仪。到目前为止，国内已有数种以微波无极放电灯或空心阴极灯为激发光源的原子荧光光谱仪问世。这种仪器在地质、冶金、环保监测、卫生防疫、食品检验以及科研单位大专院校得到广泛应用。现以XDY-Ⅱ型双道氢化物无色散原子荧光光谱仪为例介绍其结构和特点（如图3.28所示）：该仪器采用高强度空心阴极灯作光源，可分析As、Sb、Bi、Se、Te、Sn、Ge、Pb及Hg共九种元素，并可采用非氢化物的原子荧光方式测定Zn和Cd。检出限分别为：Zn≤1×10^{-8} g/mL，Cd≤1×10^{-12} g/mL，前七种元素检出限≤9×10^{-10} g/mL（冷原子测汞≤5×10^{-11} g/mL），Ge、Pb检出限≤9×10^{-9} g/mL。测定精度RSD≤5%。

该仪器的氢化物发生器结构详见图3.29。所使用的原子化器是一个电加热的石英管即石英炉原子化器（图3.30）其外层通屏蔽气以使原子蒸气与外界大气隔开，改善检出限及稳定性，内管

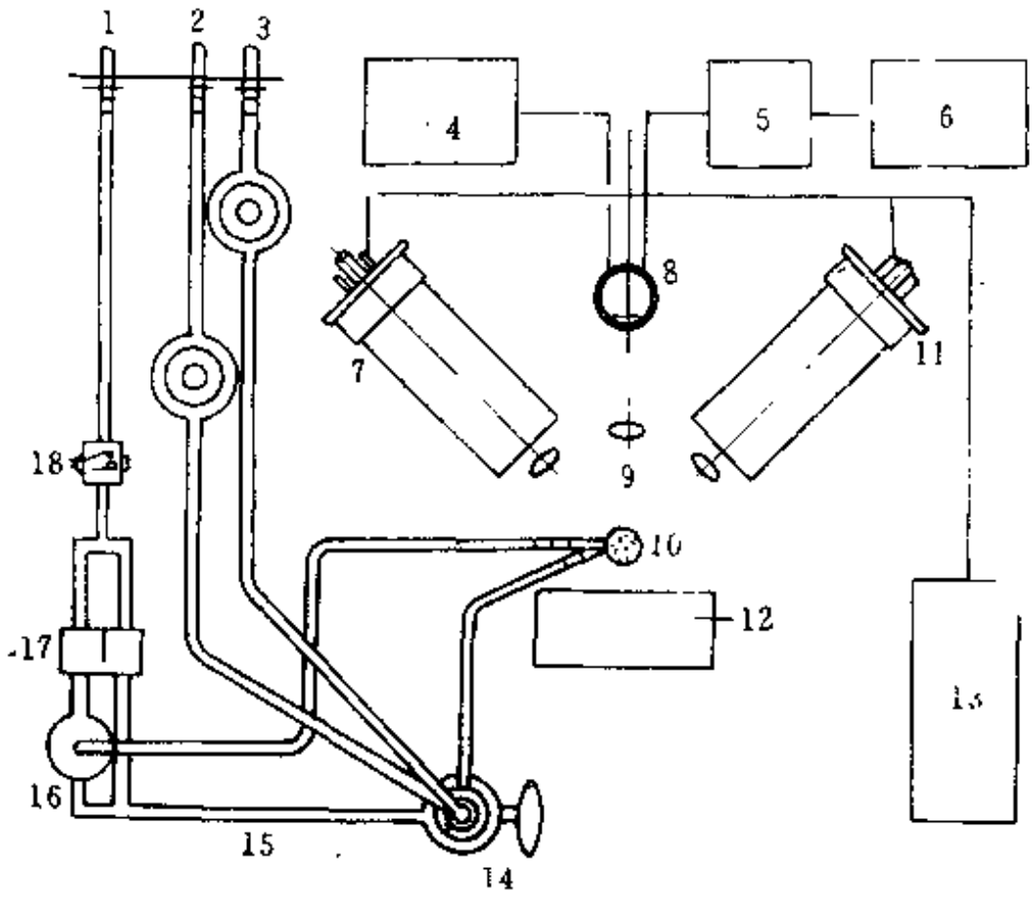


图 3.28　XDY-Ⅱ型原子荧光光谱仪结构方框图

1—氩气；2—清洗液；3—还原剂；4—负高压电源；5—前放；6—检测电路；7—空心阴极灯；8—光电倍增管；9、11—聚光镜组；10—屏蔽式原子化器；12—观察窗；13—灯电源；14—氢化物发生器；15—载气流量计；16—三通电磁阀；17—辅助流量计；18—光控开关

为载气，当硼氢化钾与酸化待测试液反应后，待测元素以气态氢化物的形式逸出，同时，硼氢化钾与过量酸产生的氢气也随之由载气（一般为氩气）带入石英炉中，氢气被加热点燃并与氩气形成氩氢焰，使待测元素的氢化物在火焰中解离产生基态原子。仪器的光路图如图 3.31 所示。空心阴极灯发出的光束经聚光镜会聚在原子化器—石英炉的火焰中心。两个空心阴极灯交替照射激发产生的原子荧光，由与入射线成 45°角的光电倍增管收集，通过光电转换变成荧光强度电信号，再经放大后由检测线路进行检测，最后数据处理由微机软件完成，通过人机对话，由打印机打印出工

作曲线、分析结果以及工作条件，必要时还可测量并计算出检出限及相对标准偏差。

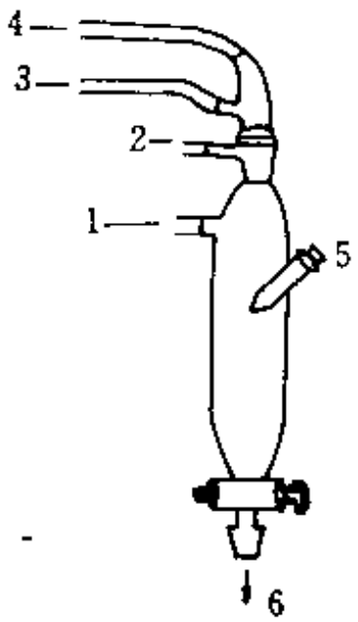


图 3.29　氢化物发生器结构

1—接载气；2—原子化器；
3—接清洗液；4—接还原剂；
5—样品入口；6—排水

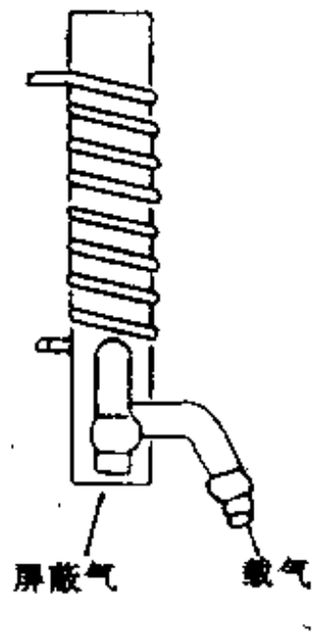


图 3.30　石英炉原子化器

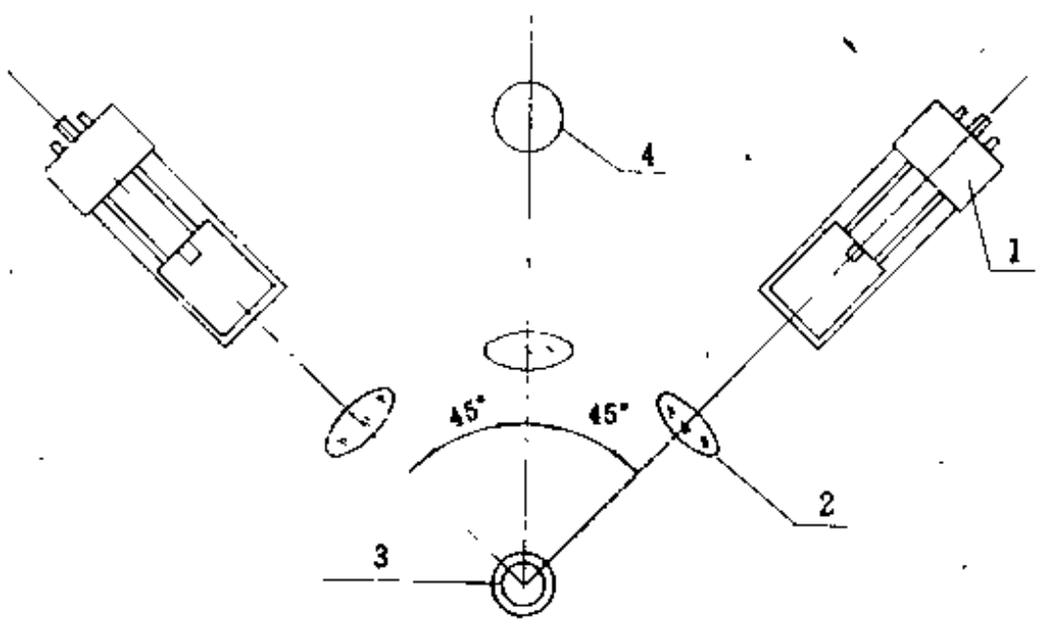


图 3.31　光路图

1—空心阴极灯（2 支）；2- 聚光镜（3 个）；3—石英炉原子化器；4- 光电倍增管

3.2.3 氢化物发生—原子荧光光谱分析技术

3.2.3.1 氢化物发生法的原理

目前普遍采用硼氢化钾作为发生氢化物的还原剂，能分析 As、Sb、Bi、Se、Te、Ge、Sn、Pb 及 Hg 九种元素。硼氢化钾在弱碱性溶液中有较好的稳定性，在酸性溶液中发生剧烈的分解反应：

$$KBH_4 + 3H_2O + HCl \longrightarrow H_3BO_3 + KCl + 8H \cdot$$

初生态氢可将溶液中的可溶性砷、锑、铋化合物（如 $AsCl_3$、$SbCl_3$、$BiCl_3$ 等）还原成相应的氢化物：

$$2M^{3+} + 8H \cdot \xlongequal{} 2MH_3 \uparrow + H_2 \uparrow$$

反应产生的氢化物沸点很低，在常温下即为气态又极易被解离成自由原子，可直接导入原子化器进行测定。

由于汞的还原电位较低，它与硼氢化钾反应直接还原成金属汞原子。汞蒸气随载气进入原子化器无需加热即可进行原子荧光测定。

氢化物法具有同时进行分离、富集的优点，被测元素生成相应的气态氢化物从液相逸出，从而与液相中大量基体成分分离，由于反应速度较快，氢化物能比较集中地从液相中逸出，达到相对富集的目的。

3.2.3.2 氢化物原子荧光光谱的干扰及消除

氢化物法的干扰大致分为两类，一类干扰发生在液相即氢化物生成时及氢化物从液态样品中释放出的过程中；另一类干扰发生在气相即氢化物传输过程中及氢化物在原子化器的热解过程中。液相中的干扰主要表现为：共存干扰离子在溶液中优先还原为不同价态或游离的金属粒子，产生不同价态物质的沉淀，使被测离子共沉淀，或者催化分解氢化物，或者使生成氢化物的速度减缓甚至停止。气相干扰是由于挥发性的氢化物引起的，一般是指可形成氢化物元素之间在传输及原子化过程中的相互干扰。气相中的干扰包括解离干扰及能生成氢化物的元素之间的相互干扰，进入火焰的氢化物气体互相作用生成各种化合物，从而影响原子化器中欲测元素自由原子的数目。另外，产生气相干扰的元

素在原子化系统内沉积，还会产生记忆性干扰。

经验表明：碱金属、碱土金属、Al、Ga、Zr、Hf、La、Mn、V 等元素基本上没有干扰；Cu、Ag、Au、Pt、Pd、Rh、Ru、Ni、Co、Hg 经常产生比较严重的干扰，而易生成氢化物的元素之间也极易存在干扰。

加入络合剂是一种很好的消除干扰的办法，因络合剂可与干扰元素形成稳定的络合物。由于溶液中细小的金属沉淀会产生较严重的干扰，适当增加酸度可较好地克服某些金属的干扰。另外，硼氢化物还原反应的电位强烈依赖于 pH，酸度低时，可被还原的元素较多，引起的干扰也较严重，在某些情况下加入氧化还原电位高于干扰离子的元素，可以减慢干扰元素生成金属的速度，从而明显地克服一些金属离子的干扰。改变氢化物发生的方式是克服氢化物法中液相干扰的重要途径，如采用连续流动方式发生氢化物则其干扰远小于采用目前常用的间断发生法。通过化学反应改变干扰元素的价态也不失为一种克服干扰的有效方法，另外还可分离干扰元素。

克服气相干扰应遵循以下原则：在干扰元素的氢化物未发生之前应设法不让它转化为氢化物或推迟其发生，一旦发生，在传输过程中应减少其传输效率，进入原子化器后，应保证被测元素的原子化不受干扰元素的影响，防止原子浓度的衰减。

实践证明，氢化物发生原子荧光光谱分析结果准确可靠，仪器操作方便快速，在地球化学找矿和化探普查工作中氢化物发生原子荧光法分析发挥了极重要的作用。这是我国区域化探分析测试技术跃居世界先进水平的一个重要标志。方法的灵敏度高、检出限低的优势在此得到了充分的展示。除此之外，氢化物发生原子荧光分析技术也在环境监测、食品、医药及临床检验等多方面得到应用。可以预计，该项技术的应用必将更加广泛和普遍。

3.3 分子荧光光谱与磷光

3.3.1 光致发光

分子中的电子得到能量而被激发到较高的能级后，在去激发（或称去活化）过程中降至较低能级，由于辐射跃迁而伴随的发光现象称为分子发光。如果分子因吸收外来辐射的光子能量被激发，而后产生的发光现象称为光致发光。分子荧光与磷光就是这种发光。

3.3.2 分子的激发、去激发、荧光和磷光

物质受光照射时，可能部分或全部地吸收入射光的能量，光子的能量传递给物质的分子，从而发生电子从较低能级到较高能级的跃迁。这个过程极快，约 10^{-15}s。所吸收的光子能量，等于跃迁所涉及的两个能级间的能量差。当物质吸收紫外光或可见光时，这些光子的能量较高，足以引起物质分子中的电子发生电子能级间的跃迁。处于这种激发状态的分子称为电子激发态分子。电子激发态的多重态（或称多重性）$M=2S+1$，S 为电子自旋量子数的代数和，其数值为 0 或 1。分子中同一轨道所占据的两个电子必须具有相反的自旋方向，即自旋配对。若分子中全部轨道里的电子都是自旋配对的，即 $S=0$，该分子体系就处于单重态（或单线态），用符号 S 表示。大多数有机化合物的分子的基态是处于单重态的。若分子吸收能量后电子在跃迁过程中不发生自旋方向的变化，这时分子处于激发的单重态。用符号 S_0、S_1、和 S_2 分别表示分子的基态、第一和第二电子激发单重态。若分子吸收能量后电子在跃迁过程中还伴随着自旋方向的改变，这时分子便具有两个自旋不配对的电子，即 $S=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=1$，则 $M=2\times1+1=3$，分子处于激发的三重态，用符号 T 表示。T_1 和 T_2 分别表示第一和第二电子激发三重态。具有一个未或对电子的分子（奇数个电子）处于二重态，有机自由基就是这类分子。

处于激发态的分子是不稳定的，它可以通过辐射跃迁和非辐射跃迁等分子内的去激发过程丧失多余的能量而返回基态。当然，激发态分子的去激发，也可能经由分子间的作用过程。分子内的非辐射跃迁包括①内转化(internal conversion 简写为 ic)过程，是

指相同多重态的两个电子态间的非辐射跃迁（例如 $S_1 \rightarrow S_0$，$T_2 \rightarrow T_1$）；②体系间窜跃（intersystem crossing 简写为 isc）过程，指不同多重态的两个电子间的非辐射跃迁（例如 $S_1 \rightarrow T_1$）。振动松弛是指处于激发态的较高振动能级的分子，很快地（约 10^{-12}--10^{-14} s）将多余的能量传递给介质而降落到该激发态的最低振动能级（$V=0$）的过程。分子内的各种光物理过程示于图 3.31。A_1 和 A_2 分别表示吸收的光辐射，分子中的电子被激发到第一和第二电子激发单重态的不同振动能级（V）上。经内转化及振动松弛而降到 S_1 电子态的最低振动能级，而后继续去激发。如果发生 $S_1 \rightarrow S_0$ 的辐射跃迁，就称为荧光。如果发生 $S_1 \rightarrow T_1$ 的体系间跃窜后处于 T_1 态的最低振动能级的激发分子发生 $T_1 \rightarrow S_0$ 的辐射跃迁，就称为磷光。当然，也可能发生 $S_1 \rightarrow S_0$ 的内转化或 $T_1 \rightarrow S_0$ 的体系间跃迁。分子内的光物理过程如图 3.32 所示。

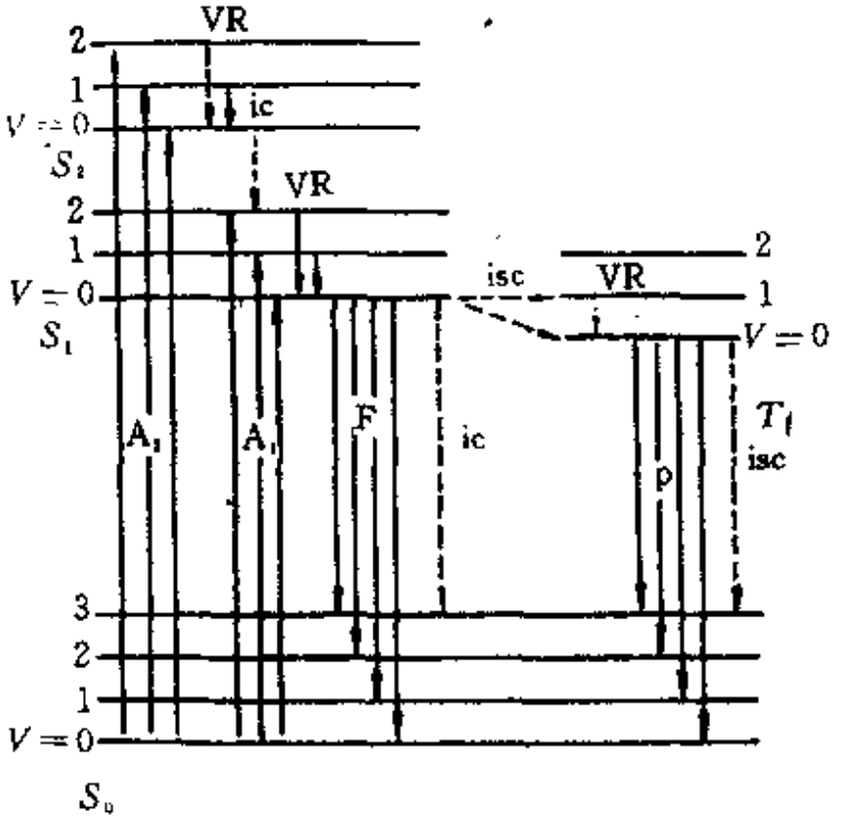


图 3.32　分子内的光物理过程

A_1、A_2—吸收；F—荧光；P—磷光；ic—内转化；isc—体系间窜跃；VR—振动松弛

荧光的波长长于激发光的波长，称为斯托克斯荧光。若在吸收光子的过程中又附加热能给激发态分子，则所发射的荧光波长有可能短于激发波长，称为反斯托克斯荧光。与激发光波长相同的荧光称为共振荧光。

3.3.3 分子荧光（分光）光度分析

物质的分子吸收光辐射后所发射出的荧光强度对波长的曲线称为荧光光谱。利用荧光光谱，可鉴定荧光物质。利用测量物质分子在特定波长的荧光强度定量分析待测物的方法，称为分子荧光光度分析。利用物质分子的荧光进行物质的定性、定量的分析，统称为分子荧光光谱分析。待测物质用分子荧光光度分析时，其分子必须具备两个基本条件：①具有与所照射的光线频率相同的吸收结构，它可以吸收照射光中与其特征频率相一致的光线而使电子跃迁到某个电子激发单重态上；②吸光后所发射的荧光的光子数与所吸收的激发光光子数之比值（称为荧光量子产率，以符号 Y_f 表示），必须足够大。

（1）激发光谱和发射光谱（荧光光谱）

任何荧光化合物，都具有两种特征的光谱：激发光谱和发射光谱（即荧光光谱）。荧光激发光谱（简称激发光谱）是指通过测量荧光体的荧光通量随激发光的波长变化而获得的光谱，它反映了不同波长的激发光引起荧光的相对效率。激发光谱可供鉴别荧光物质以及在进行荧光测定时供选择适宜的激发波长。荧光发射光谱（或简称荧光光谱），是指当激发光的波长和强度保持不变，荧光强度对发射波长的关系曲线。荧光光谱表示在所发射的荧光中各种波长组分的相对强度。荧光光谱可供鉴定荧光物质以及作为荧光测定时选择适当的测定波长的依据。溶液的荧光光谱常有如下特点：①斯托克斯位移即荧光的波长总是大于激发光的波长；②它的形状与激发波长无关；③它与吸收光谱呈镜相关系。

上述所得的激发光谱和荧光光谱称为“表观”光谱或未校正过的光谱。它与真实的激发光谱和荧光光谱往往有差异，这主要是由于仪器的光学性造成的。不过，这些差异对于一般定量测定，

并无很大影响，但在某些情况下，例如荧光量子产率的计算，则要求采用“真实光谱”。

（2）荧光强度与溶液浓度的关系

分子荧光光度法通常是将待测物质制成能产生荧光的溶液、熔珠或固体荧光体、色层柱或滤纸上所吸附的荧光物质等固体试样后测定。溶液的荧光强度与溶液中荧光物质浓度的关系如下：

$$F = 2.3Y_F I_0 \varepsilon l c$$

式中：F 是溶液的荧光强度；Y_F 是荧光量子产率；I_0 是照射光强度；ε 是荧光物质的摩尔吸光系数；l 为液层厚度；c 为荧光物质的浓度。在一定频率和一定强度的激发光照射下，某荧光物质的溶液，如果被吸收的分数不太大，且溶液的浓度很小时，则 $F=kc$，即荧光强度与溶液中荧光物质的浓度成正比。这是荧光（分光）光度定量分析的基础。若 c 变大以至 $\varepsilon cl \geqslant 0.05$ 时，则荧光强度与溶液的浓度不呈线性关系。

影响溶液的荧光强度的因素有：①溶剂。荧光物质在不同溶剂中的荧光光谱位置和强度都可能有差别。②温度。随着温度的降低，通常荧光物质溶液的荧光量子产率和荧光强度增大。③pH值。如果荧光物质是一种弱酸或弱碱，溶液的 pH 值改变会对荧光强度产生很大的影响。在金属离子的测定中，溶液 pH 值的改变会影响金属离子与有机试剂所生成的发光配合物的稳定性以及配合物的组成，从而影响到它们的荧光性质。④氢键。若荧光物质与溶剂或其他溶质分子生成氢键配合物，则其荧光光谱和（或）吸收光谱会受到影响。⑤重原子效应。若溶剂分子中含有高原子序数的原子，例如含碘原子的碘化乙酯或含溴原子的溴化正丙酯，则可能影响溶质的荧光强度，这称为“外重原子效应”。⑥表面活性剂。在溶液中加入适当的表面活性剂，往往可增加物质的溶解度、荧光强度以及减少干扰。⑦光分解。要产生荧光，必须射入强的紫外光或可见光，但有可能引起某些荧光化合物的分解而导致荧光强度的下降，也可能发生互变异构而导致荧光光谱的改变。⑧散射光。在激发光照射下，把电子激发至基态中其他较高的振动

能级，若电子在受激后能量没有损失而且在瞬间（约 10^{-12}s）内又返回原来的能级，于是便在各个不同的方向发射出和激发光相同波长的辐射，这称为瑞利散射光。被激发到基态中其他较高振动能级的电子，当它返回到比原子的能级稍高或稍低的振动能级时，便伴随着产生波长略长或略短于激发光波长的拉曼散射光。溶剂的瑞利散射光、容器表面的散射光、胶粒的散射光（丁铎尔效应）以及溶剂的拉曼光对荧光分析有显著的影响，往往成为荧光分析方法灵敏度的主要限制因素。⑨其他溶质。在溶液中有机分子与其他溶质相互作用，从而对有机分子的荧光、与金属离子发生配合作用之后的芳基配位体的荧光光谱和强度均有影响。

（3）分子荧光分析的常规方法

在荧光分析中，常规的测定方法有：

（1）直接测定法　只要待测物本身发荧光，就可通过测量它的荧光强度以测定其浓度。例如，本身会发荧光的镧系元素（Ⅲ）化合物、U（Ⅵ）化合物、类汞离子〔Tl（Ⅰ）、Sn（Ⅱ）、Pb（Ⅱ）、As（Ⅲ）、Sb（Ⅲ）、Bi（Ⅲ）、Se（Ⅳ）和 Te（Ⅳ）化合物〕、Cr（Ⅲ）化合物以及有机芳族化合物。

（2）间接测定法　如果待测物本身不发荧光，可选择适当的间接测定法。①将待测物通过化学反应转变为适合于测定的荧光物质。例如，金属离子与有机配位体形成可产生荧光的二元、多元或胶束增溶配合物，脂肪族化合物与某些试剂形成可发生荧光的产物。②待测物可使某种荧光化合物的荧光猝灭，则可通过荧光强度的下降来测定，这称为荧光猝灭法。例如，大多数过渡金属离子与具有荧光的芳族配位体配合后，往往使配位体的荧光猝灭，从而可间接测定它们。③如果待测物的浓度很低，荧光信号太弱而无法检测，可选择一种适当的物质（称为敏化剂）吸收激发光后将激发能量传递给待测物使其荧光增强而测定它，这称为敏化发光。例如，在滤纸上用萘作敏化剂以测定低浓度蒽时，可使蒽的检测限提高三个数量级。

上述测定方法，都是相对的测量方法，需要采用某种标准以

资比较。最常用的校正方法是工作曲线法：取已知量的分析物质，经与试样溶液同样处理后，配成一系列的标准溶液，测定它们的荧光强度，以荧光强度对标准溶液浓度绘制工作曲线。由测得的试样溶液的荧光强度从工作曲线上求出试样溶液中待测物的浓度。为了使不同时间所测得的工作曲线一致，每次测绘工作曲线时最好采用一种稳定的荧光物质（如荧光塑料板或某种荧光基准物质如硫酸奎宁的溶液）来校正溶液。如果待测物料中有荧光测定的干扰物质，扣除试剂空白往往是消除不了的；如果不可能通过光谱的办法消除，则必须分离。

3.3.4 荧光光度计

荧光（分光）光度分析的应用和发展，与荧光（分光）光度计的发展是密切相关的。图 3.33 为分子荧光分光光度计的结构示意图。荧光分光光度计由下述几部分组成：①激发光源。最常用

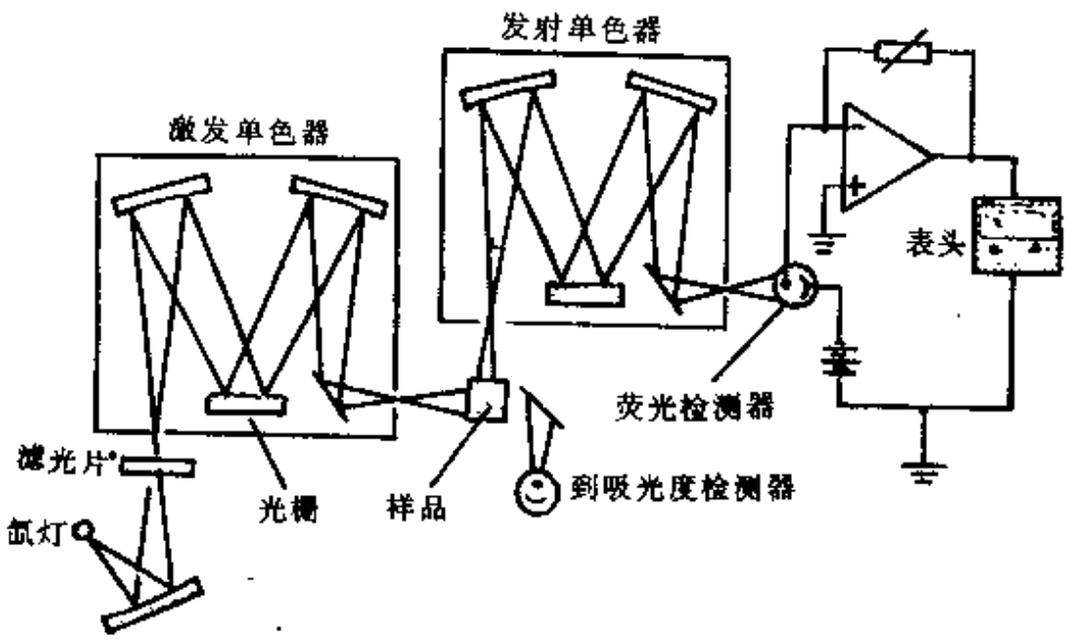


图 3.33 荧光分光光度计结构示意图

的是短弧氙灯。它提供 250～800nm 光谱区的连续光谱。它需要用优质电源以保持氙灯的稳定和延长使用寿命。也可用汞灯，它提供分立线状光谱。②单色器。常用光栅作为色散元件。用于色散激发光的称为激发单色器。使发射出的荧光色散的称为发射单色

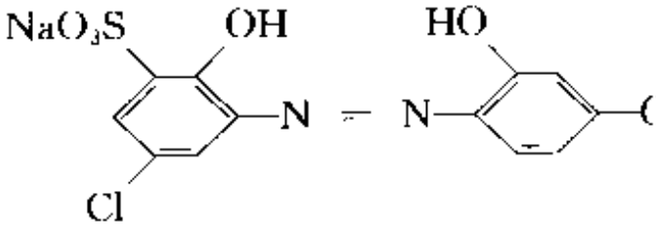
器。③液池。通常使用正方或长方形的石英或熔凝硅池；微量试样采用特殊形状的液池。④检测器。通常使用光电倍增管。⑤显示装置。通常采用数字电压表、记录仪或阴极示波器。简单的光电荧光计，用汞灯作为光源，用两个滤光片代替两个单色器。手控式荧光分光计有国产 YF-1 型是一种简易的仅能测绘发射（荧光）光谱的仪器；先进的荧光光度计多采用计算机控制能够实现激发光和荧光的自动生产扫描并能给出校正光谱该仪器灵敏度高、稳定性好、操作简便、价格低廉。自动记录表观光谱的荧光分光光度计有国产 YF-2 型、日立 650-10 型、MPF-2A 型、RF-540 型、LS-5 型和 SPF-125 型等。单光束自动记录校正光谱的荧光分光光度计有国产 WFD-9 型、WFY-271 型和 MPF-4 型等。双光束自动记录校正光谱的荧光分光光度计有国产 910 型、岛津 520 型和 RF-503 型等。微处理机控制的荧光分光光度计有日立 850 型、PE 公司的 MPF-66 型和 SPEX 的 Fluorolog-2 型。

3.3.5 荧光（分光）光度分析的应用和优缺点

（1）荧光（分光）光度分析的应用

应用分子荧光光谱分析法可以鉴定和测定各种金属离子和阴离子以及有机化合物，包括分子庞大而结构复杂的维生素、氨基酸和蛋白质、胺类和甾类化合物、酶和辅酶、各种药物等。应用示例：

1)铀的荧光分析　在原子能工业中对工艺废液及空气飘尘中铀的测定，需要一种高灵敏度的分析方法。氟化钠熔珠荧光法具有灵敏度高和选择性好的优点，早在 1927 年开始用它鉴定铀，直到现在还是测定痕量铀的常用方法之一。将试样的溶液于铂皿中蒸干，与助熔剂 NaF 或混合助熔剂 Na_2CO_3-K_2CO_3-NaF 混匀，在小铂盘中或小铂丝圈中熔融成珠，在 365nm 汞射线照射下，用目视法比较它们的荧光强度，或用光电荧光计测量 554.6nm 的荧光强度。用 NaF 和 Na_2CO_3-NaF（1+1）为助熔剂的熔珠测定范围分别是 10^{-4}～$10^{-1}\mu g$（每个熔珠 0.3g）和 5×10^{-4}～$3.8\times10^{-2}\mu g$（每个熔珠 0.1g）。

2）铝的荧光分析　Al^{3+}能与有机试剂形成发出荧光的化合物。荧光镓与Al^{3+}生成绿黄色荧光的配合物，在pH＝5.0的溶液中加热20min后荧光强度达到最大值，激发峰和荧光峰分别为485nm和576nm。测定范围为0.004～0.08μg·ml.$^{-1}$。Ga^{3+}、Fe^{3+}、Ni^{2+}、Co^{2+}、Cu^{+}、Sc^{3+}、Sn^{4+}、Ti^{4+}、VO_3、CrO_4^-等有干扰。可加入邻菲罗啉掩蔽Fe^{3+}。

3）油份的荧光分析　被石油或石油产品污染的水不宜饮用，且会危害鱼类、水生物或农作物。各种油如重油、柴油、机油等用环已烷萃取后用紫外光照射，会发出不同的荧光，荧光峰各异。用大庆原油为标准在450nm测量厦门海区近海水样品，可测定1.5ng·mL^{-1}的油份，线性范围为0～1600ng·mL^{-1}。

（2）荧光（分光）光度分析的优缺点

优点是①灵敏度高。灵敏度一般比分光光度法高2～3个数量级，通常达亿分之几，甚至可低至千亿分之几。若结合色谱、萃取、沉淀、电泳、吸附等分离手段，测定的下限往往还可降低。各个荧光分光光度分析方法的灵敏度可用$Y_F\epsilon/H$表示，其中H为荧光峰的半波宽度，ϵ为荧光物质的摩尔吸光系数，Y_F为荧光量子产率。至于实际灵敏度还有赖于所使用的荧光分光光度计的灵敏度、各种散射光的影响以及试样空白的大小等。②分析有机化合物的选择性好。③方法简捷、重现性好、取样量小。

缺点是①测定金属离子，通常选择性较差。②本身不发生荧光、不能敏化发光、不能转化为荧光物质或不能使荧光猝灭的物料，则不能使用荧光分光光度分析，应用范围还不够广泛。

3.3.6　磷光和磷光分析

如前所述，处于T_1态的最低振动能级的激发分子发生$T_1\rightarrow S_0$的辐射跃迁，称为磷光，见图3.32。利用磷光的分析称为磷光分析。1962年Parker等评述了磷光分析法用作化学分析的可能

性。1963 年 Winefordner 等用磷光分析进行血清、血浆、血尿中药物的测定。1975 年前，绝大多数的磷光分析是在低温条件下进行的，这就需要低温（液氮温度）的装置。近十多年来，室温磷光分析受到普遍重视，出现了固体表面室温磷光、胶束稳定的溶液室温磷光和敏化的溶液室温磷光等。磷光分光光度计与荧光分光光度计类似。后者配上适当的附件即可用于磷光测定。磷光分析的应用远不及荧光分析普遍，它主要用于多环芳烃和石油产物、农药、生物碱和植物生长激素、药物、生物活性物质和临床分析以及细胞学和生物化学的研究。磷光分析法在测定无机痕量物质的实际应用很少；在冶金分析中的实际应用几乎没有。

习 题 3

1. X 射线光谱可分为哪两类？何谓 X 射线荧光？

2. 试画出 Mo 靶 X 射线在 100kV、40kV、10kV 下波长范围 0～0.4nm 的光谱示意图。（提示：计算 λ_{min}、λ_{max}，比较连续谱相对强度）

3. 试写出布拉格方程式，计算用 LiF 晶体对纯 Cu 板作定性扫描时（$n=1$）的角度范围？用 $2d=0.8742$nm 的 PET 晶体在 145.07°得到一个峰值，求波长是多少？可能是什么元素？

4. 计算 $Al_2(SO_4)_3$ 对 Cu$K\alpha$（0.15nm）的质量吸收系数〔已知 $M_r(Al_2(SO_4)_3)=342$，$A_r(Al)=27$，$A_r(S)=32$，$A_r(O)=16$〕。

5. 简要说明闪烁计数器与流气正比计数器探测 X 射线的原理。

6. 波长色散型与能量色散型仪器主要有何区别？

7. 试样中含有 1%的铝，测得 Al$K\alpha$ 的峰值强度为 400cps，背景强度为 100cps，测量时间均为 100s，试求该试样中铝的检出限。（按 3σ 计算）。

8. 简述影响 X 射线荧光光谱分析结果准确度的因素。

9. 何谓基体效应，X 射线荧光光谱定量分析有哪几类校正基体效应的方法？

10. 试述内标法的原理，并举例说明。

11. 原子荧光光谱分析与原子吸收、发射光谱、X 射线荧光光谱分析在原理上有哪些异同点？

12. 原子荧光光谱仪由哪几部分组成？简述各部分的作用。

13. 简述氢化物发生原子荧光光谱分析法的原理。

14. 氢化物原子荧光光谱分析有哪几类干扰？各种干扰的主要表现形式如何？怎样消除？

参 考 文 献

〔1〕 北京矿冶研究总院分析室编，矿石及有色金属分析手册，冶金工业出版社，1990。

〔2〕 陈国珍等编著，荧光分析法（第二版），科学出版社，1990。

〔3〕 谢忠信、赵宗玲、张玉斌、陈远盘、丰梁垣编著，X射线光谱分析，科学出版社，1982。

〔4〕 万家亮、陆光汉、曾胜年，宋丹丹等著，仪器分析，华中师范大学出版社。

〔5〕 岩石矿物分析编写组，岩石矿物分析，第二分册（第三版），地质出版社，1991。

〔6〕 〔捷〕V. 西赫拉等著，吕尚景、蒋敬侃译，原子荧光光谱学，冶金工业出版社，1979。

（本章由郑厚琳　靳新娣　曹诗倜撰写）

4 电化学分析

4.1 电化学分析基础

电化学分析是根据待测物质在化学电池中的电化学性质及其变化进行分析的方法。

4.1.1 化学电池

化学电池可分为原电池和电解池两类。前者是通过化学反应产生电解，后者是利用外电源的电能产生化学反应。借助实验条件的改变，可以使它们相互转化。

4.1.1.1 原电池和电解池

原电池又称为自发电池，是将化学能转变为电能的装置。典型的原电池如丹尼尔电池是由一块金属铜浸入 $CuSO_4$ 溶液中；一块金属锌浸入 $ZnSO_4$ 溶液中；$CuSO_4$ 溶液与 $ZnSO_4$ 溶液之间用充满饱和 KCl 溶液的盐桥联接起来(图 4.1 a)，或者用多孔陶瓷、烧结玻璃联接起来所组成（图 4.1 b)。当用导线把铜、锌两个电极连接起来，在电极上将发生如下反应：

锌极　$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$　　(氧化反应)

铜极　$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$　　(还原反应)

电池总反应为：$Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$

锌极上发生氧化反应，锌极称为阳极；铜极上发生还原反应，铜极称为阴极。电子经过外电路由锌极流向铜极，所以锌极是负极，铜极是正极。电流的方向与电子流动的方向相反，电流总是从电位较高的正极流向电位较低的负极。

化学电池中两个电极上的反应称为电极反应，也称为半电池

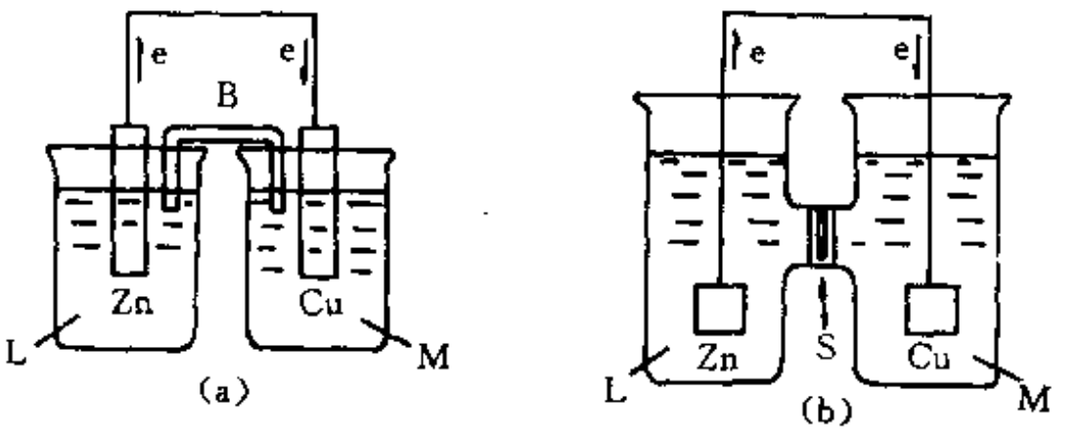


图 4.1　丹尼尔原电池

(a) 盐桥式；　(b) 隔板式；　L—$ZnSO_4$ 溶液，

M—$CuSO_4$ 溶液；　B—饱和 KCl 盐桥；　S—烧结玻璃

反应。当两个电极没有导线连接时，电池反应处于平衡状态，是没有电子（或电流）输出的。

电解池是将电能转化为化学能的装置。其结构与原电池一样，都是由两个电极和电解质溶液组成，不同的是电解池需要有一个外电源。例如将外电源的负极接在丹尼尔电池的锌极上，正极接在铜极上，若外电源的电动势大于丹尼尔原电池的电动势，则原电池就变成电解池。两极上将分别发生如下反应：

锌极　　$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$

铜极　　$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e$

这时，铜极是阳极，锌极是阴极，因此可以认为电解池是原电池反应的逆过程装置。

关于电极的阳极和阴极，正极和负极是这样判断的，发生氧化反应的是阳极，发生还原反应的是阴极；电子流出的电极为负极，电子流入的电极为正极。因此，对电解池来说，阳极同时又是正极，阴极同时又是负极。对原电池来说则相反，阳极是负极，阴极是正极。

4.1.1.2　化学电池表示法

国际纯粹化学和应用化学联合会（IUPAC）规定，电池要用

图解表示式来表示。如图 4.1 的丹尼尔电池表示为：

a　$Zn|ZnSO_4\ (c_1)\ \vdots\ CuSO_4\ (c_2)\ |Cu$

b　$Zn|ZnSO_4\ (c_1)\ |\ CuSO_4\ (c_2)\ |Cu$

电池图解表示式的规定如下：

1）阳极写在左边，阴极写在右边。

2）两相界面用单竖线“|”表示，盐桥用双虚线“⋮”表示。

3）电解质位于两电极之间，并应标明浓（活）度。气体电极物质应注明压强、温度，若不注明，系指 25℃及 101325Pa。例如：$Zn|Zn^{2+}\ (0.1mol/L)\ \vdots\ H^+\ (0.1mol/L)\ |H_2\ (101325Pa)\ Pt$ 这是氢电极与锌电极组成的电池，两溶液间用盐桥相连。

4.1.1.3　原电池的电动势

原电池的电动势（emf）是电池在没有负载且两电极和溶液间都处于平衡时，两电极之间的最大电位差。原电池的电动势等于电池中各个电位差的代数和。原电池中的电位差有，两个半电池中的电极与周围电解质溶液间的电位差；液体接界的液接电位差；导线与金属电极间的接触电位差。图 4.1 中的丹尼尔电池的电动势为：

$$E_{电池} = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn} + E_{Zn^{2+}/Cu^{2+}} + E_{Cu/Zn} \qquad (4\text{-}1)$$

或写为通式：

$$E_{电池} = E_{半电池1} + E_{半电池2} + E_{液接} + E_{接触} \qquad (4\text{-}2)$$

其中，$E_{接触}$为定值，可忽略不计；$E_{液接}$是由电解质溶液的性质及接界方式决定的，当用盐桥装置时，$E_{液接}$也可忽略不计，则式（4-2）可简化为：

$$E_{电池} = E_{半电池1} + E_{半电池2} \qquad (4\text{-}3)$$

式（4-1）可简化为：

$$E_{电池} = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn} \qquad (4\text{-}4)$$

式中，$E_{Cu^{2+}/Cu}$和 $E_{Zn^{2+}/Zn}$分别为两个半电池的金属与溶液的界面形成的电位差，这个电位差称为电极电位或电极电势，用符号 E 表示，因此，$E_{Cu^{2+}/Cu}$为铜电极的电极电位，$E_{Zn^{2+}/Zn}$为锌电极的电极电位。在化学电池中，两个电极的极性总是相反的，所以原电池

电动势的通式为：

$$E_{电池} = E_{阴} - E_{阳} = E_{正} - E_{负} \tag{4-5}$$

4.1.2 电极电位

4.1.2.1 电极电位的形成

当金属M浸入该金属盐溶液或水中时，一方面金属晶格中的离子可能脱离晶格转移到溶液中，即发生溶解现象。另一方面溶液中的金属离子M^{n+}不断地沉积到金属上。这两种倾向在一定条件下将达到暂时平衡：

$$M \underset{沉积}{\overset{溶解}{\rightleftharpoons}} M^{n+} + ne$$

如前一倾向大于后一倾向，金属带负电，金属附近的溶液带正电；相反，如后一倾向大于前一倾向，则金属带正电，金属附近的溶液带负电。无论哪种情况，都会在金属与溶液界面上形成双电层结构，产生一个电位差，这个电位差就称为电极电位。

单个电极的电极电位的绝对值是无法测定的，只能测量它的相对值。通常是将待测电极与标准氢电极（NHE）组成原电池，然后测量它的电动势。在任何温度下，标准氢电极的电极电位人为地规定为零，因此由式（4-5）的关系可知，原电池的电动势就是待测电极的电极电位。文献上所列的电极电位，除非特别注明外，都是相对于标准氢电极的相对值。电池是有极性的，因此电极电位也有正负。IUPAC建议规定，当待测电极与标准氢电极组成原电池时，若待测电极上进行的反应是还原反应，该电极为正极；氢电极为负极，待测电极的电极电位定为正号。若待测电极上进行的反应是氧化反应，则待测电极为负极，氢电极为正极，待测电极的电极电位定为负号。与以前通常所说的还原电位的规定是一致的。

4.1.2.2 能斯特（Nernst）方程式

能斯特方程式是表示原电池的电动势与反应物质的活(浓)度之间的定量关系式，同时也是表示电极电位与反应物质的活(浓)度之间的定量关系式。

对原电池来说，若电池反应为：

$$aA+bB \rightleftharpoons cC+dD$$

则根据热力学原理可推导出能斯特方程式：

$$E_{电池}=E^{\circ}_{电池}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{(a_A)^a(a_B)^b}{(a_C)^c(a_D)^d} \tag{4-6}$$

或

$$E_{电池}=E^{\circ}_{电池}+\frac{2.303RT}{nF}\lg\frac{(a_A)^a(a_B)^b}{(a_C)^c(a_D)^d} \tag{4-7}$$

式中，a_A、a_B、a_C、a_D 为各物质的活度，即有效浓度；$E_{电池}$为电池的电动势；$E^{\circ}_{电池}$为电池的标准电动势，即当 $a_A=a_B=a_C=a_D=1$ mol/L 时的电池电动势；n 为反应中的电子转移数；F 为法拉第常数 96485C/mol；R 为气体常数 8.314J/K·mol；T 为绝对温度，等于（273+t）K。25℃时式（4-7）可写为：

$$E_{电池}=E^{\circ}_{电池}+\frac{0.059}{n}\lg\frac{(a_A)^a(a_B)^b}{(a_C)^c(a_D)^d} \tag{4-8}$$

对半电池来说，电极反应的通式可表示为：

$$氧化态+ne \rightleftharpoons 还原态$$

同样，电极电位与反应物质的活度有如下关系：

$$E=E^{\circ}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{氧化态}}{a_{还原态}} \tag{4-9}$$

25℃时为：

$$E=E^{\circ}+\frac{0.059}{n}\lg\frac{a_{氧化态}}{a_{还原态}} \tag{4-10}$$

溶液浓度很低时，可用浓度代替活度，其能斯特公式为：

$$E=E^{\circ}+\frac{0.059}{n}\lg\frac{〔氧化态〕}{〔还原态〕} \tag{4-11}$$

式中，E 为电极电位；E°为标准电极电位；〔氧化态〕和〔还原态〕分别为氧化态和还原态物质的浓度（mol/L）。

如果反应物或产物为气态，则其活（浓）度用气体的分压代替，如果氧化还原电对中出现金属、固体、溶剂时，其活度视为1。若电极反应中还有其它物质参加或生成，其活度也应表示在能

斯特方程式中。例如：

$$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$$

$$E = E^\circ + 0.059\lg\frac{1}{a_{Cl^-}} \approx E^\circ + 0.059\lg\frac{1}{[Cl^-]}$$

$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HAsO_2 + 2H_2O$$

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{2}\lg\frac{a_{H_3AsO_4}a_{H^+}^2}{a_{HAsO_2}}$$

$$\approx E^\circ + \frac{0.059}{2}\lg\frac{[H_3AsO_4][H^+]^2}{[HAsO_2]}$$

例 4-1 当 $[Cd^{2+}] = 0.010$ mol/L 时，计算 Cd^{2+}/Cd 电对的电极电位（25℃时）。

解 $Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$ $\quad E^\circ_{Cd^{2+}/Cd} = -0.403V$

$$E_{Cd^{2+}/Cd} = E^\circ_{(Cd^{2+}/Cd)} + \frac{0.059}{2}\lg[Cd^{2+}]$$

$$= -0.403 + \frac{0.059}{2}\lg 0.010$$

$$= -0.46\ (V)$$

例 4-2 计算浸在含有活度为 1.0 mol/L 氯离子的饱和氯化银溶液中银电极的电极电位。

解 $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$ $\quad E^\circ_{Ag^+/Ag} = +0.799V$

$$K_{SP(AgCl)} = [Ag^+][Cl^-] = 1.82\times10^{-10}$$

$$E_{Ag^+/Ag} = E^\circ_{Ag^+/Ag} + 0.059\lg[Ag^+]$$

$$= E^\circ_{Ag^+/Ag} + 0.059\lg\frac{K_{SP(AgCl)}}{[Cl^-]}$$

$$= 0.799 + 0.059\lg\frac{1.82\times10^{-10}}{1.0}$$

$$= +0.22\ (V)$$

4.1.2.3 克式电位

在能斯特方程式中若引用标准电极电位 E°，氧化态、还原态要用活度表示。实际工作中往往用浓度代替活度。但当浓度较大时，用浓度代替活度会导致较大的偏差。更严重的是当氧化态、还原态发生副反应，酸度、沉淀或络合物形成等均会影响电极电位，此时用标准电极电位进行计算，所得结果往往与实验结果有很大

差别，甚至会导致错误结论。如 Fe^{3+}/Fe^{2+} 电对的能斯特方程是

$$E = E^\circ + 0.059\lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \qquad (4\ 12)$$

若以浓度代替活度，必须引入活度系数（γ），且要考虑 Fe^{3+}、Fe^{2+} 发生了副反应，还要引入副反应系数 $\alpha_{Fe^{3+}}$、$\alpha_{Fe^{2+}}$，即

$$a_{Fe^{3+}} = [Fe^{3+}] \cdot \gamma_{Fe^{3+}} = \frac{c_{Fe^{3+}} \gamma_{Fe^{3+}}}{\alpha_{Fe^{3+}}}$$

$$a_{Fe^{2+}} = [Fe^{2+}] \cdot \gamma_{Fe^{2+}} = \frac{c_{Fe^{2+}} \gamma_{Fe^{2+}}}{\alpha_{Fe^{2+}}}$$

将其代入式（4-12）得

$$E = E^\circ + 0.059\lg \frac{\gamma_{Fe^{3+}} \cdot \alpha_{Fe^{2+}}}{\gamma_{Fe^{2+}} \cdot \alpha_{Fe^{3+}}} + 0.059\lg \frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}}$$

$$= E^{\circ\prime} + 0.059\lg \frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}} \qquad (4\text{-}13)$$

式中

$$E^{\circ\prime} = E^\circ + 0.059\lg \frac{\gamma_{Fe^{3+}} \cdot \alpha_{Fe^{2+}}}{\gamma_{Fe^{2+}} \cdot \alpha_{Fe^{3+}}} \qquad (4\text{-}14)$$

$E^{\circ\prime}$ 是氧化态和还原态的分析浓度相等（即 $c_{Fe^{3+}}/c_{Fe^{2+}}=1$）时的电位，称为克式电位。$E^{\circ\prime}$ 是反映离子强度和各种副反应影响的总结果，实际是条件电位，用它来处理问题更符合实际。

克式电位随条件而变，不可能一一测定，若查不到所需条件的克式电位，可采用条件相近的克式电位值或标准电位进行计算。

4.1.3 电极类型

4.1.3.1 按电极材料分类

按照构成电极体系所用材料的不同，电极可分为五类。

（1）第一类电极　由金属（包括 H_2）与该金属离子溶液组成的电极体系。例如金属银与银离子组成的电极。

$Ag|Ag^+$ 电极反应：　$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$

氢电极也属于此类电极。

$Pt, H_2|H^+$ 电极反应：$H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2$

（2）第二类电极　由金属及在其上镀一层该金属的难溶盐，并

将该电极插入含有该难溶盐阴离子的溶液中相平衡的体系。例如，由 Hg 和 Hg_2Cl_2（固）及 KCl 溶液组成的甘汞电极；由 Ag 和 AgCl（固）及 KCl 溶液组成的银-氯化银电极：

$$Hg|Hg_2Cl_2\ (固),\ Cl^-$$

$$Ag|AgCl\ (固),\ Cl$$

甘汞电极的电极反应如下：

$$Hg_2Cl_2+2e \rightleftharpoons 2Hg+2Cl$$

电极电位决定于电极表面 Hg^{2+} 的活（浓）度，而 Hg_2^{2+} 的活度根据 Hg_2Cl_2 的溶度积又决定于 Cl 的活度。电极电位可由下式计算：

$$E = E^{\circ}_{Hg_2^{2+}/Hg} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Hg_2^{2+}}$$

$$= E^{\circ}_{Hg_2^{2+}/Hg} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{K_{SP}}{a_{Cl}^2}$$

$$= E^{\circ\prime}_{Hg_2^{2+}/Hg} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}$$

由此可见，只要 Cl^- 的活（浓）度一定，甘汞电极的电极电位亦将恒定。

（3）第三类电极　由金属与两种具有共同阴离子的难溶盐或难离解的络离子所组成。例如，把汞电极插入含有微量 Hg^{2+}-EDTA 络合物及另一种能被 EDTA 络合的金属离子（如 Cd^{2+}）的水溶液中。所组成的半电池为：

$$Hg|HgY^{2-},\ CdY^{2-},\ Cd^{2+}$$

电极反应：$HgY^{2-}+2e+Cd^{2+} \rightleftharpoons Hg+CdY^{2-}$

上述电极的电极电位取决于 HgY^{2-} 的活度，而 HgY^{2-} 活度又受到 CdY^{2-} 以至 Cd^{2+} 活度的控制，所以电极电位最终取决于 $[Cd^{2+}]/[CdY^{2-}]$ 之比。

（4）零类电极　这类电极是将惰性金属（如铂、金等）浸入含有两种不同氧化态的某种元素的离子溶液中所构成。惰性金属本身不参与电极反应，仅作为氧化态和还原态物质传递电子的场

所。如 $Pt|Fe^{3+}$，Fe^{2+} 等。

(5) 膜电极　这类电极包括各种离子选择电极，将在电位分析法一节介绍。

4.1.3.2　按电极的用途分类

(1) 指示电极　这类电极的电极电位能随着溶液中待测离子的活度变化而变化，因此被用来指示待测离子的活度。前面所谈到的五类电极都可用作指示电极。

(2) 参比电极　在电极电位的实际测量中，一般采用电位稳定的电极作为比较的标准，这种作为比较标准的电极称为参比电极（一般不用标准氢电极）。参比电极的电位在测量过程中能基本保持不变，具有较好的重现性和稳定性。甘汞电极是应用最广泛的参比电极，根据电极中 KCl 浓度的不同，又可分为饱和甘汞电极，1 mol/L 甘汞电极和 0.1 mol/L 甘汞电极。表 4.1 列出各种甘汞电极的电极电位和温度校正值。

表 4.1　各种甘汞电极的电极电位和温度校正值

甘汞电极类型	25℃时电极电位（对 NHE）	温度校正项①
0.10 mol/L KCl	0.334V	$8.75\times10^{-5}\ (t-25)$
1.0 mol/L KCl	0.280V	$-2.75\times10^{-4}\ (t-25)$
饱和 KCl	0.241V	$-6.61\times10^{-4}\ (t-25)$

①t 为使用时的温度，利用该式可将甘汞电极 25℃时的电位换算到 t℃时的电位

其它常用的参比电极有银—氯化银、汞—硫酸亚汞电极等。

(3) 工作电极　在电解分析和库仑分析中，被测离子在某种电极上发生电解反应，溶液中离子浓度也随之改变。这种电极称为工作电极。如铂电极、汞电极等。

4.1.4　电化学分析法的分类、特点

电化学分析方法根据所测量的电学量的不同，一般可分为五类：

(1) 电导分析法；

(2) 电位分析法；

(3) 电解分析法；

(4) 库仑分析法；

(5) 极谱分析法和伏安法。

电化学分析法具有快速、灵敏、选择性好、易于自动控制等优点，所用仪器结构较简单，操作使用方便，既可作为常规分析的工具，也是进行基础理论研究的重要方法。

4.2 电导分析法

电导分析法是通过测量溶液的电导及其变化以求得溶液中离子浓度的方法。

4.2.1 电导和电导率

电解质导电体的导电能力常用电导 (G) 来表示。电导是电阻 (R) 的倒数，其单位是西门子 (S)。

$$G = \frac{1}{R} \tag{4-15}$$

导电体的电阻与导体的长度 L 成正比，与其截面积 A 成反比，

$$R = \rho \frac{L}{A} \tag{4-16}$$

式中，ρ 为比例系数，称为电阻率，单位为欧姆·米 ($\Omega \cdot m$)。

因此电导可用下式表示：

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{A}{L} = \kappa \frac{A}{L} \tag{4-17}$$

比例常数 κ 称为电导率，为电阻率的倒数，单位为西门子/米 (S/m)，分析化学中常用的单位是 S/cm。

电导率相当于长度为 1cm，截面积为 $1cm^2$ 的导体的电导。对于电解质导体，其电导率则相当于 $1cm^2$ 溶液在距离为 1cm 的两电极间所具有的电导。

对于一对固定的电极来说，其表面积 A 和两极间的距离 L 是

固定的，因此 L/A 的比值为一常数，称为"电导池常数"，常用 θ 来表示。则式（4 17）亦可表示为：

$$G = \kappa \cdot \frac{1}{L/A} = \kappa/\theta \tag{4-18}$$

由于电解质溶液的电导过程是通过离子进行，因此电导率与电解质溶液的浓度及性质有关。即离子的浓度愈大，电导率愈大；离子的迁移速度愈快，电导率愈大；离子的价数（即离子所带的电荷数目）愈高，电导率愈大。因此电导率取决于溶液浓度。为了考虑浓度的影响并便于相互比较，又提出了摩尔电导率的概念。

4.2.2 摩尔电导率

摩尔电导率的定义为电导率除以物质 B 的浓度，

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c_B} \tag{4-19}$$

摩尔电导率 Λ_m 的单位是 $S \cdot m^2/mol$，分析化学中常用单位是 $S \cdot cm^2/mol$。式（4-19）中的物质 B 的浓度 c_B 的单位是 mol/m^3。

溶液愈浓，离子之间的相互作用力愈大，离子的运动和导电能力就愈受到牵制，Λ_m 值就愈小。相反，溶液愈稀，离子之间引力愈小，Λ_m 值就愈大。当溶液无限稀释时，摩尔电导率达最大值，此值称为无限稀释时的摩尔电导率，以 Λ_m^0 表示。每种电解质在给定溶剂中无限稀释时的摩尔电导率是一个常数，它反映了电解质中离子的专属性，其值仅与温度有关。

Λ_m^0 值可通过实验求得。方法是将 Λ_m 对浓度 c（mol/L）值作图，得一曲线，再将曲线外延至 $c=0$ 处，所得的 Λ_m 值即为 Λ_m^0 值。

电解质的导电是由溶液中各种正、负离子共同负担的，强电解质溶液的电导率为其中所含各种离子的电导率之和。

$$\kappa = \kappa_+ + \kappa_-$$

式中，κ_+ 和 κ_- 分别代表电解质溶液中正、负离子的电导率。同理，电解质无限稀释时的摩尔电导率是溶液中所有离子摩尔电导率的和。

$$\Lambda_m^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

式中，λ_+^∞ 与 λ_-^∞ 分别为无限稀释时正、负离子的摩尔电导，κ 为溶液的总电导，是它所有离子电导的总和。

4.2.3 溶液电导的测定

电导是电阻的倒数，因此测量溶液的电导实际上就是测量它的电阻。

测量电阻的经典方法是采用惠斯登平衡电桥法，其装置如图 4.2 所示。由可调电阻 R_1 和 R_2 组成比例臂，构成 R_1/R_2 的不同比值；R_3 为精密可调电阻；待测溶液置于有两个铂电极的电导池中，其电阻为 R_x。由 S 施加交流电压后，调节 R_1/R_2 和 R_3 至电桥平衡，使示零装置 ND（电表或电眼）为零。此时

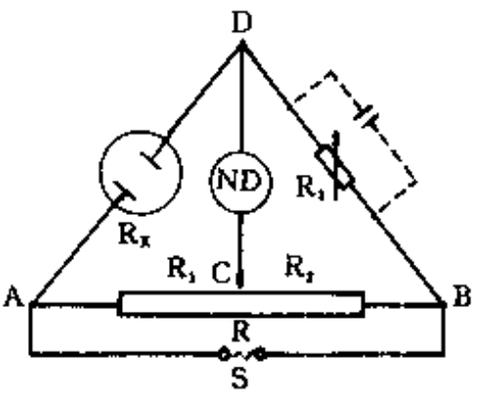


图 4.2 惠斯登平衡电桥法测量电导示意图

$$R_x = R_3 \cdot \frac{R_1}{R_2}$$

从 R_1/R_2 的比值及 R_3 的读数，即可求得未知电阻 R_x。

4.2.4 电导仪

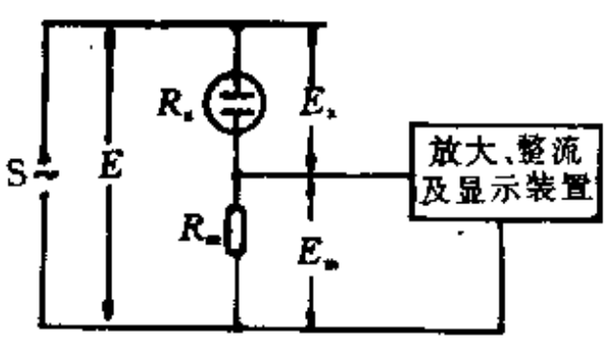


图 4.3 电阻分压法测量电导示意图

电导仪主要包括电源、电导池及测量电路放大器、指示器四大部分。

现在使用的电导仪是采用电阻分压法原理，电路示意图如 4.3。由交流电源 S 提供电压 E，加在电导池（R_x）与分压电阻（R_m）串联的电路上，其分压分别为 E_x 和 E_m，则：

$$E = E_x + E_m = iR_x + iR_m$$

当 E 和 R_m 固定时，R_x 仅与 E_m 有关，故测知 E_m 后即可求得 R_x。根据这种原理可以设计成直读式电导仪。

4.2.5 电导分析法的应用

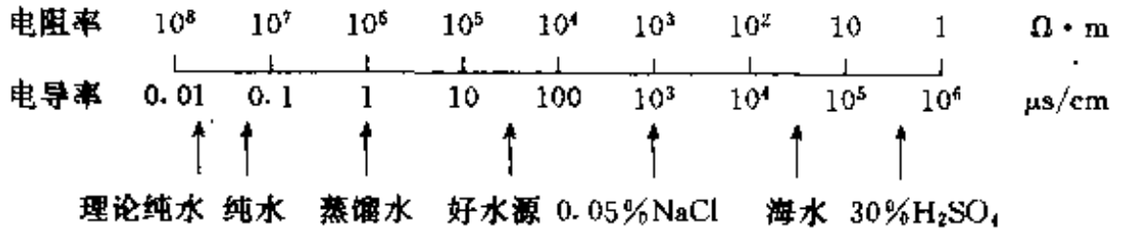
电导分析法可以分为直接电导法和电导滴定法两类。由于所测定的电导值是试液中全部离子电导的总和，因此电导分析的选择性很差，使得其应用受到很大限制。但电导法简单、快速，在某些场合仍有应用价值。

4.2.5.1 直接电导法的应用

直接根据溶液的电导与被测离子浓度的关系来进行分析的方法称为直接电导法（简称电导法）。

(1) 水质纯度的测定

水的纯度，可用电导率作为指标。几种典型物质的电导率如下：



(2) 有色金属及钢铁中微量碳和硫的测定

电解铜、钴、镍等有色金属及钢铁中微量碳和硫，可使用 DFY-12 型高速定碳定硫仪进行测定。

试样在高温燃烧炉中通氧燃烧，试样中的硫和碳分别生成 SO_2 和 CO_2，SO_2 被装有微酸性的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的电导池吸收并发生如下反应：

$$SO_2+H_2O \longrightarrow H_2SO_3$$

$$3H_2SO_3+K_2Cr_2O_7+H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3+K_2SO_4+4H_2O$$

CO_2 在电导池中与 $Ba(OH)_2$ 发生如下反应：

$$CO_2+Ba(OH)_2 \longrightarrow BaCO_3\downarrow+H_2O$$

上述反应将引起溶液电导率的变化，其变化与 SO_2、CO_2 的量有函数关系，故可分别求得 SO_2 和 CO_2 的含量。

实际应用时，首先以标准试样测得电导值，并作出电导值对碳或硫含量的工作曲线，然后由试样的电导值从工作曲线上查得分析结果。

(3) 其它应用

电导法还有许多特殊的用途。如水中溶解氧的测定；微量CO和CO_2的分析；海水“盐度”的测定等。因产盐量计有硝酸浓度计、硫酸浓度计、盐酸浓度计及碱浓度计。

4.2.5.2 电导滴定法

电导滴定法是在滴定过程中利用溶液电导的突然变化来指示滴定终点的方法。

电导滴定法适用于酸碱滴定和沉淀滴定。

(1) 酸碱滴定

当用NaOH滴定HCl时，可用下式表示：

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- = Na^+ + Cl^- + H_2O$$

反应结果使溶液中H^+被Na^+逐渐取代。由于Na^+的摩尔电导率比H^+低得多，所以滴定过程中溶液的电导逐渐下降，到达理论终点时，溶液总电导达最低值。理论终点后，加入的Na^+和OH^-离子使电导值迅速上升，出现一个转折点，与转折点相对应的滴定体积即为滴定终点。

(2) 沉淀滴定

例如SO_4^{2-}的分析使用$BaCl_2$溶液为滴定剂。在终点前相当于以Cl^-代替SO_4^{2-}，两者摩尔电导率相近，所以电导值变化甚微。终点后，由于滴定剂过量，电导迅速上升而出现转折，指示滴定终点。

电导法在色谱分析中也有应用，特别是在离子色谱中，是一种良好的检测手段。

4.3 电位分析法

电位分析法是通过测量电极电位进行定量分析的方法。它分

为直接电位法和电位滴定法两类。直接电位法是通过测量电极电位直接求出溶液中有关离子的活度或浓度。电位滴定法是利用指示电极电位的突变来指示滴定终点的方法。

电位分析法灵敏度高，选择性好，设备简单，操作方便，容易实现连续和自动分析。

4.3.1 电极电位的测量条件

要准确地测量指示电极的电极电位，必须具备以下一些条件和要求：

(1) 对参比电极的要求

对参比电极总的要求是：电位稳定性好、响应速度快、液接电位小。标准氢电极是最佳的参比电极，但它的制作和使用较复杂。实际工作中用得最多的是甘汞电极和 Ag-AgCl 电极。

甘汞电极的结构如图 4.4 所示。

饱和甘汞电极易于装配和保存，使用方便，但氯化钾的溶解度随温度改变，在较精确的测定中应使用 0.1 mol/L 或 1.0 mol/L 的甘汞电极。在温度较高时，甘汞有歧化作用，因此甘汞电极的使用温度不得超过 80℃，且温差不能太大。

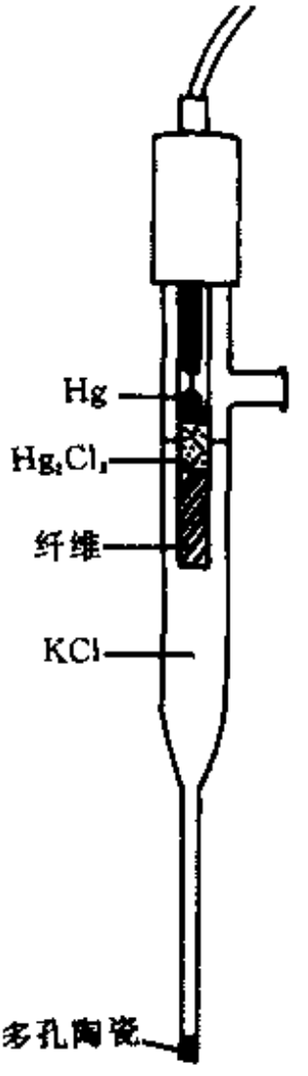


图 4.4 饱和甘汞电极

原电池的两个半电池的电解质溶液之间存在液体接界。由于两种溶液的成分或浓度不同，则离子扩散速度亦不同，在液体接界处产生一个电位差，称为液体接界电位，简称液接电位。液接电位是构成原电池电动势的一个组成部分。因此要求液接电位越小越好，而且稳定不变。在实际工作中常采用“盐桥”来达到这些目的。

(2) 对仪器的要求

电池电动势是指电路中没有电流通过时两极间的电位差，因此在测量回路中必须保持电流小到等于或接近零。有效和方便的方法是使用高输入阻抗的测量仪器。通常仪器的输入阻抗至少应大于电极内阻 1000 倍以上，才能使测量误差小到可忽略的程度。目前国内外生产的各种 pH 计及离子计输入阻抗多高达 $10^{11}\Omega$ 以上。

(3) 分析溶液的条件

根据能斯特方程式，电极电位与离子活度的对数值成线性关系，但多数分析要求报告浓度值。为使离子选择电极能用于浓度测定，一般引入活度系数 γ 进行校正，如式 (4-13) 所示。理论和实践均证明，在较高离子强度时，活度系数才能相对稳定。因此，在分析过程中应使试液和标准溶液的总离子强度保持一致，并维持在较高离子强度条件下进行测定。通常加入“总离子强度调节缓冲液”(即 TISAB)，以保持活度系数相对不变。TISAB 一般含有以下成分：①惰性电解质，用以保持一定的离子强度；②缓冲溶液，用以控制 pH 值；③掩蔽剂，用以消除共存离子的干扰。但要注意，pH 值的测定不要加入离子强度调节剂，因为 pH 是氢离子活度的负对数。

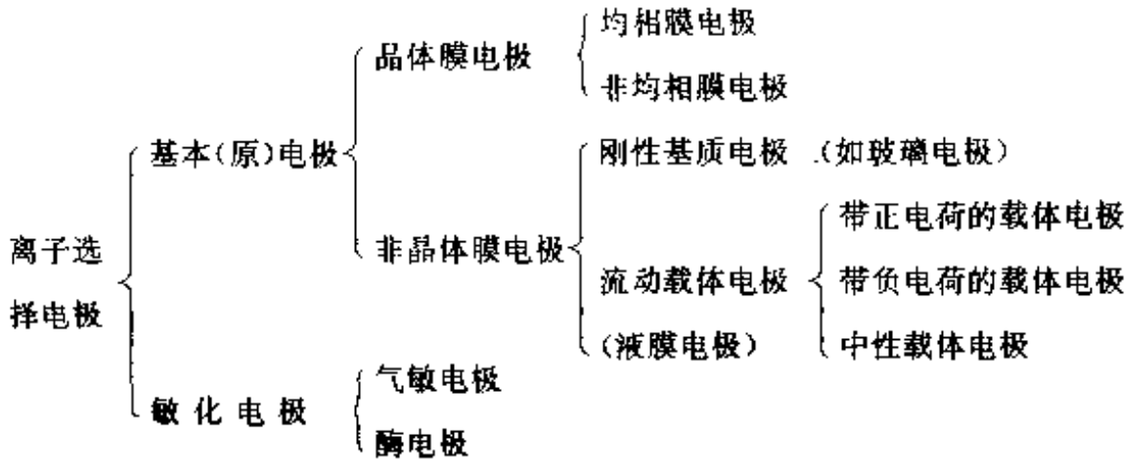
溶液的 pH 值对电极电位的测定有很大影响。例如用氟离子选择电极测定氟时，如果溶液 pH 值过低，F^- 会以 HF、HF_2^- 及 HF_3^{2-} 等形式存在，F^- 的活度降低；若 pH 值过高，OH^- 将显著干扰 F^- 的测定。

共存离子的干扰有两种情况。一种是被测物与干扰物起反应，使测定值偏低；另一种是离子选择电极的选择性不好，当共存离子浓度过高时会出现干扰。

4.3.2 离子选择电极 (ISE)

4.3.2.1 离子选择电极的结构和分类

各类离子选择电极的共同点是具有敏感膜，因此又称为膜电极。根据敏感膜的组成和结构，可将离子选择电极分成以下几类：



一般的离子选择电极由敏感膜及其支持体、内参比溶液、内参比电极等组成。内参比溶液中常含有与待测离子相同的离子，内参比电极多为 Ag-AgCl 电极或甘汞电极。下面介绍几种有代表性的离子选择电极。

（1）晶体膜电极　其敏感膜由金属难溶盐晶体构成。最常见的有由 LaF_3 单晶制成的氟离子选择电极，其结构如图 4.5 所示。

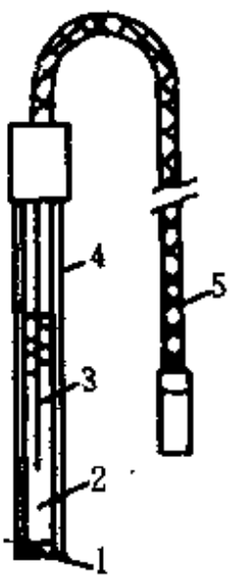


图 4.5　氟离子选择电极
1—LaF_3 单晶膜；
2—内参比溶液
(NaF-NaCl)；
3—内参比电极；
4—塑料管；5—接线

除单晶敏感膜以外，还有用混合晶体制成的多晶敏感膜，如以 Ag_2S 为基质混合 AgX，CdS、CuS 或 PbS 制成的银、镉、铜、铅等离子选择电极。以上为均相膜电极。

非均相膜电极的敏感膜是由某些电活性物质例如 PbS、CuS 等粉末按一定比例掺入惰性支持材料中制成。惰性材料有如硅橡胶、聚氯乙烯（PVC）等。

（2）玻璃膜电极

pH 玻璃膜电极是最早使用的离子选择电极。其敏感膜由

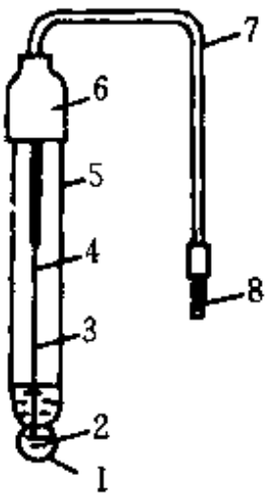


图 4.6　pH 玻璃电极示意图

1- 敏感玻璃膜；2- 内参比溶液；3—Ag-AgCl 电极；4—铂丝；5 -铅玻璃管；6 -电极帽；7—屏蔽线；8 -屏蔽插头

SiO_2 基质中加入 Na_2O 和少量 CaO 烧结而成。pH 玻璃电极的结构如图 4.6 所示。

改变玻璃膜的组分可得到诸如对 Na^+、K^+、Ag^+等离子有响应的其它玻璃电极。

(3) 流动载体电极（亦称液膜电极）

膜中的活性物质为液态，其载体可在膜相中移动。如载体带有电荷，称为带电荷的流动载体电极，如载体不带电荷，则称为中性载体电极。钙离子选择电极就是一种带负电荷的流动载体电极。它是用二癸基磷酸根 $(RO)_2PO_2^-$ 作为载体，此试剂与钙离子作用生成二癸基磷酸钙 $[(RO)_2PO_2]_2Ca$。当其溶于苯基磷酸二辛酯等有机溶剂中，得到离子缔合型的液态活性物质，因此活性物质制得对钙离子有响应的液态敏感膜。带正电荷的流动载体可制成对阴离子有响应的液态膜。用中性载体膜主要制成对碱金属和碱土金属离子有响应的离子选择电极。

流动载体膜也可制成外观类似固态的“固化”膜，即把流动载体活性材料固定在聚氯乙烯（PVC）为骨架的膜中，从而提高了流动载体电极的性能和使用寿命。

(4) 敏化电极

这类电极包括气敏电极和酶电极，它们都是使用原电极加工制成。实际上气敏电极是由离子选择电极作指示电极与参比电极组成一种化学电池。常用的有 NH_3、CO_2、SO_2、NO_2、H_2S 等气敏电极。

将生物酶涂在电极（如离子选择电极）的敏感膜上，通过酶

催化作用，使待测物质产生能在该电极上响应的离子或化合物来间接测定该物质，这就是酶电极的工作原理。酶电极具有极高的选择性和灵敏度，是一种生物传感器，适用于生物医学研究及临床诊断。

4.3.2.2 膜电位

离子选择电极均属膜电极，膜电位的形成是由于溶液中的离子与电极膜上的相关离子之间发生离子交换的结果。离子选择电极的敏感膜的一面与被测溶液相接触，而另一面与电极的内充液相接触，内充液中含有一定浓度的被测离子 (i)，因此膜电位应包括下面几部分：敏感膜内外两面与溶液之间的电位差 $E_{膜内}$ 与 $E_{膜外}$，膜相内离子扩散产生的扩散电位 $E_{扩}$，示意图如下：

试液 (a_i) |敏感膜| 内参比溶液 (a'_i)

$$\underbrace{E_{膜外}\ E_{扩}\ E_{膜内}}_{E_{膜}}$$

(i) 离子选择电极的膜电位为：

$$E_{膜} = E_{膜外} + E_{扩} + E_{膜内}$$

假定敏感膜内外的结构完全一致，膜面上带电离子向中心扩散，所产生的扩散电位将相互抵消，认为 $E_{扩}=0$。根据热力学原理，推导出：

$$E_{膜} = E_{膜外} + E_{膜内} = \frac{RT}{Z_iF}\ln\frac{a_i}{a'_i}$$

式中，a'_i 为恒定值，并入常数项中，则上式变为：

$$E_{膜} = k \pm \frac{RT}{Z_iF}\ln a_i \qquad (4\text{-}20)$$

离子选择电极的电位为内参比电极的电位（恒定）与膜电位之和：

$$E_{ISE} = E_{内参} + E_{膜} = E^\circ \pm \frac{RT}{Z_iF}\ln a_i$$

$$= E^\circ \pm \frac{2.303RT}{Z_iF}\lg a_i \qquad (4\text{-}21)$$

25℃时

$$E_{ISE} = E^{\ominus} \pm \frac{0.059}{Z_i} \lg a_i \qquad (4\ 22)$$

式中，$E^{\ominus}$ 为标准电动势。

式（4 20）、（4 21）、（4 22）中若（i）为阳离子，符号为正，（i）为阴离子，符号为负。这是离子选择电极法的基本计算公式。

实际测量时是将离子选择电极、被测溶液及外参比电极（通常用饱和甘汞电极）组成电池，在接近零电流的条件下测量电池电动势的。

4.3.2.3 离子选择电极的主要性能参数

（1）电位选择性系数 $K_{i,j}^{Pot}$

离子选择电极不是理想的专属性电极，只有相对的选择性，对不同离子的响应只是程度不同而已。离子选择电极的选择性用电位选择性系数 $K_{i,j}^{Pot}$ 来表示，i 为响应离子，j 为干扰离子。$K_{i,j}^{Pot}$ 的定义为：引起离子选择电极的电位发生相同变化时，被测离子的活度与干扰离子的活度之比值。例如 pH 玻璃电极对 Na^+ 的电位选择性系数 $K_{H^+,Na^+}^{Pot} = 10^{-11}$，表示该电极对 H^+ 响应比对 Na^+ 的响应灵敏 10^{11} 倍。可见 $K_{i,j}^{Pot}$ 愈小，干扰愈小，电极选择性愈好。

当有干扰离子存在时，离子选择电极的电位与主离子 i^{Z_i} 及共存离子 j^{Z_j} 的活度之间的关系为：

$$E_{ISE} = k \pm \frac{RT}{Z_i F} \ln(a_i + K_{i,j}^{Pot} a_j^{Z_i/Z_j}) \qquad (4\text{-}23)$$

电位选择性系数通常用来确定电极的适用范围或估计测量误差。

（2）检测限与响应斜率

离子选择电极的电位随离子活度而变化的特征称为响应，因其服从能斯特公式（式 4-21），因此称为能斯特响应。以离子选择电极的电位 E_{ISE} 或电池电动势 $E_{电池}$ 作纵坐标对 $\lg a_i$ 或 pa 作图，作得工作曲线，如图 4.7 所示。工作曲线的直线段（CD），为电极的线性响应范围。直线 CD 的斜率即为电极的响应斜率，即活度相差一数量级时电位改变的数值，用 s 表示。理论上 $s = 2.303RT/Z_iF$，

25℃时对一价离子 $s=59.16mV$，对二价离子 $s=29.58mV$。

检测限是灵敏度的标志，定义为工作曲线直线段(CD)的延长线与弯曲段(FG)的切线的交点 B 所对应的 A 处的活度（或浓度）值。

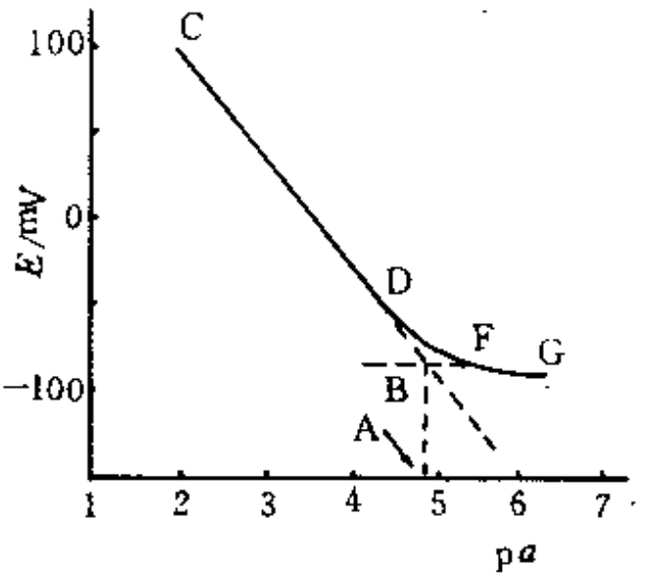


图 4.7　工作曲线及检测限

(3) 响应时间

离子选择电极的响应时间是指从离子选择电极与参比电极一起和试液接触时起，至电池电动势达到稳定值（与平衡电势相差 1mV 以内）时为止所需的时间。响应时间的长短与许多因素有关，主要决定于敏感膜的性质。此外，还与溶液的活度有关，离子活度值低响应时间长。

4.3.2.4　离子选择电极法的特点及应用

离子选择电极是电位分析法中的一类重要指示电极，可用于直接电位法和电位滴定法，可测定离子的活度，离子的平衡浓度和总浓度。

离子选择电极法设备简单，操作方便，灵敏度较高，适用的浓度范围较宽，可测定许多阳、阴离子以及有机离子。微型化的离子选择电极还可用于单细胞分析和活体监测。目前离子选择电极分析法在冶金、化工、地质、机械、环境保护、医学等领域都有广泛应用。

4.3.3　直接电位法

4.3.3.1　比较法

比较法的基本原理是直接测量由指示电极与参比电极组成的电池的电动势，极据电池在标准溶液及试液中的电动势，利用公

式或从工作曲线求出，或从仪器显示器上直接读出被测离子的活（浓）度。

（1）计算法

最简单的一种方法称为单点比较法。先在浓度为 a_s 的标准溶液中测量电池电动势 E_s，然后在试样溶液中测量电池电动势 E_x，根据式（4-21）有：

$$E_s = E^0 + s\lg a_s$$

$$E_x = E^0 + s\lg a_x$$

假定两次测定中电池的标准电动势 E^0、斜率 s 保持不变，由上两式可得：

$$a_x = a_s \times 10^{\Delta E/s} \qquad (\Delta E = E_x - E_s) \qquad (4\text{-}24)$$

这里要求的条件是电极电势 E 与 $\lg a$ 符合直线关系，且电极斜率稳定并符合能斯特理论值。但是许多电极斜率与理论值有差别，为了减小误差，应使用双标准比较法（试样活度应介于两标准溶液活度之间）。

（2）工作曲线法

先测得 n 个不同活（浓）度标准溶液的电动势值 E_1、$E_2 \cdots E_n$，根据 E_i—$\lg a_i$（$i=1, 2, \cdots n$）作图，得图 4.7 所示工作曲线。然后根据电极在试样溶液中测得的电动势 E_x 值，在工作曲线上查出被测离子的活（浓）度。这种方法适于测定成批的基体大致相同或者体系简单的试样。

（3）仪器直读法

仪器直读法就是用离子计直接读出被测离子的活（浓）度。如常用的 pH 计，可直接读出溶液的 pH 值，钠离子浓度计可直接读出 pNa 值。将仪器的刻度标为离子活度的对数值，可制成通用离子计。

4.3.3.2 标准加入法

这种方法是将已知体积的标准溶液加到已知体积的试液中，根据电位的变化来求得试液中被测离子的浓度。由于加入前后试液组成基本不变，所以方法的准确度较高。标准加入法适用于组

成较复杂的试样分析。

(1) 一次标准加入法

设试液体积为 V_x，浓度为 c_x，测得试样溶液的电池电动势为 E_x，则得：

$$E_x = E^0 + s\lg c_x \quad (\text{对阳离子})$$

于试液中加入体积为 V_s、浓度为 c_s 的标准溶液（$c_s \gg c_x$，$V_s \ll V_x$）后，再测得电池电动势 E，则

$$E = E^0 + s\lg \frac{c_x V_x + c_s V_s}{V_x + V_s} \tag{4-25}$$

将上两式整理重排得到：

$$c_x = \frac{c_s V_s}{V_x(10^{\Delta E/s} - 1)} \tag{4-26}$$

式中，$\Delta E = E - E^0$，$s = 2.303RT/ZF$。(s 值最好用电极的实际斜率)。

(2) 多次标准加入法

二次标准加入法是多次标准加入法中最简单的一种。先测量加标准前溶液的电位 E_1，再分别测出两次等量加标准后溶液的电位 E_2 和 E_3，根据能斯特公式，可导出下式：

$$R = \frac{E_3 - E_1}{E_2 - E_1} = \frac{\lg[(c_x + \frac{2c_s V_s}{V_x})/c_x]}{\lg[(c_x + \frac{c_s V_s}{V_x})/c_x]} \tag{4-27}$$

利用该式求出未知液浓度 c_x 是很麻烦的，可借助计算机采用反复逼近法求解或用图表法求解。先计算出不同 $c_x V_x/c_s V_s$ 下的 R 值，列表或作图，然后根据实测的 R 值从表中或图中找出对应的 $c_x V_x/c_s V_s$ 值，而求得 c_x 值。

格氏作图法是一种常用的多次标准加入(通常为 4～5 次)法。它是将已知的标准溶液分次等量加到待测溶液中，测量其电极电位，然后利用图解法确定试液浓度。方法原理如下：

将式 (4-25) 重排为：

$$\frac{E-E^0}{S}=\lg\frac{c_xV_x+c_sV_s}{V_x+V_s}$$

$$10^{\frac{E-E^0}{S}}=\frac{c_xV_x+c_sV_s}{V_x+V_s}$$

$$(V_x+V_s)\cdot 10^{E/S}=10^{E^0/S}\cdot(c_xV_x+c_sV_s) \qquad (4\text{-}28)$$

当标准溶液的加入体积 V_s 变化时，以 $(V_x+V_s)\cdot 10^{E/S}$ 对 V_s 作图可得一直线，外推此直线在横坐标 V_s 轴上得交点 V_e（如图 4.8 所示），此时，

$$(V_x+V_e)\cdot 10^{E/S}=0$$

即
$$c_xV_x+c_sV_e=0$$

$$c_x=-\frac{c_sV_e}{V_x} \qquad (4\text{-}29)$$

这就是格氏作图法的计算公式。

为了简化计算和作图过程，可采用格氏作图纸（如图 4.9 所示）。图中反对数纵坐标为 E，横坐标为 V_s。本法校正了由于加入标准溶液而使试液体积增大对电位的影响。

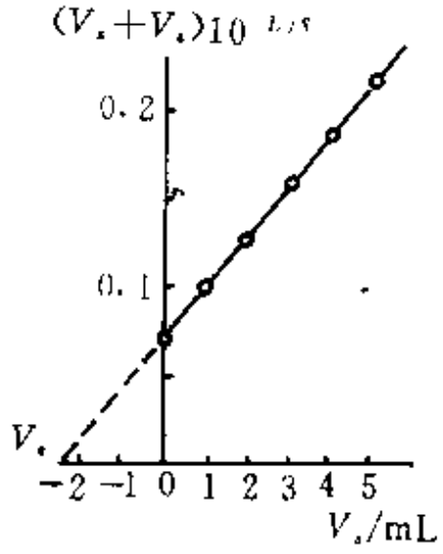


图 4.8 格氏作图法

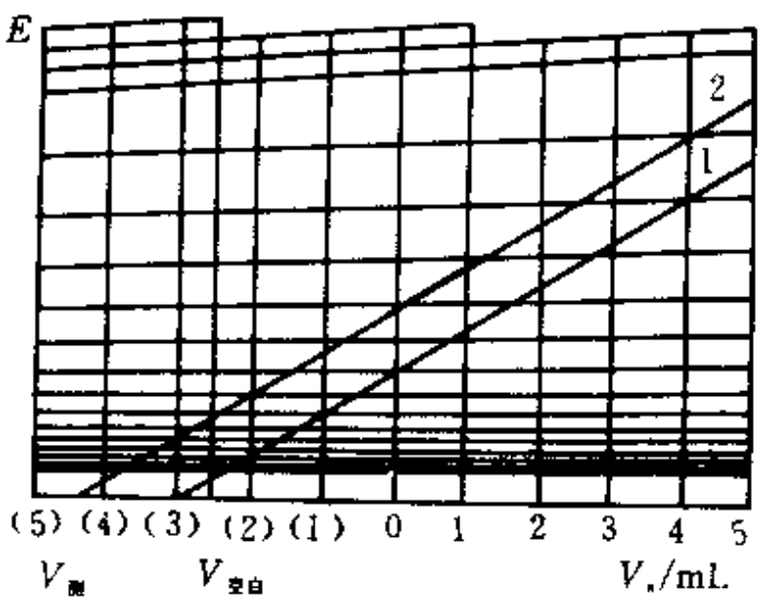


图 4.9 测定 I^- 的格氏作图法

例 4-3 测定某试液中碘离子的含量，首先作一空白试验，准确取 100 mL 去离子水，加入 1.00 mL 1.0×10^{-1} mol/L I^- 标准溶液测定电位值，重复加入标准液和测量电位的操作 4～5 次，在格氏作图纸上作图得直线 1（图 4.9），将直线外推交 V_s 轴于 $V_{空白}$ 点，查得 $V_{空白}=3.00$ mL。然后准确吸取 100 mL 试液，按上述操作作图得曲线 2，将曲线 2 外推交 V_s 轴于 $V_{测}$，$V_{测}=4.50$ mL，求试液中 I^- 的浓度。

解 将 $V_{测}$ 与 $V_{空白}$ 的差值代入式（4-29），得：

$$c_x=\frac{(V_{测}-V_{空白})c_s}{V_x}$$

$$=\frac{(4.50-3.00)\times1.0\times10^{-1}}{100}$$

$$=1.5\times10^{-6}(\text{mol/L})$$

4.3.3.3 直接电位法测量溶液的 pH 值

溶液的 pH 值定义为溶液中 H^+ 活度的负对数。测定溶液 pH 值时，通常是用 pH 玻璃电极作指示电极，饱和甘汞电极为参比电极组成如下电池：

$$\underbrace{Hg|Hg_2Cl_2,\ KCl\ (饱和)}_{饱和甘汞电极}\ \|\ 试液\ |\ \underbrace{玻璃膜\ |0.01mol/L\ HCl,\ AgCl|Ag}_{pH\ 玻璃电极}$$

该电池的电动势为：

$$E_{电池}=E_{玻}-E_{SCE}+E_{液}+E_{不}$$

式中，$E_{玻}$ 为玻璃电极的电极电位；E_{SCE} 为饱和甘汞电极的电极电位；$E_{液}$ 为液体接界电位；$E_{不}$ 为不对称电位。在一定实验条件下，E_{SCE}、$E_{液}$、$E_{不}$ 是常数，电池电动势由玻璃电极的电极电位所决定。由式（4-20）可知：

$$E_{电池}=K+\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}$$

$$=K+\frac{2.303RT}{F}\lg a_{H^+}$$

$$=K-\frac{2.303RT}{F}\text{pH}$$

25℃时 $E_{电池}=K+0.059\lg a_{H^+}$

$$= K - 0.059\text{pH} \qquad (4\text{-}30)$$

式中常数 K 是无法测定和计算的，只能利用标准缓冲溶液在测定中抵消。具体做法是先用已知 pH 的标准缓冲溶液来校正仪器，使仪器 pH 标度上所指示的值恰好是这个标准缓冲溶液的 pH 值，这一操作步骤称为定位。然后换上待测溶液，便可直接测得试液的 pH 值（单点比较法）。表 4.2 列出了常用的 pH 标准缓冲溶液的组分和 pH 值。应选用与待测试液的 pH 值相近的 pH 标准缓冲溶液来校正 pH 计，这样可减小测量误差。

表 4.2　标准缓冲溶液的 pH 值

温度（℃）	酒石酸氢钾（饱和）	0.05 mol/L 邻苯二甲酸氢钾	0.025 mol/L KH_2PO_4 0.025 mol/L Na_2HPO_4	0.0078 mol/L KH_2PO_4 0.0302 mol/L Na_2HPO_4	0.01 mol/L $Na_2B_4O_7$
0	--	4.01	6.98	7.53	9.46
10	--	4.00	6.92	7.47	9.33
20		1.00	6.88	7.43	9.27
25	3.56	4.01	6.86	7.41	9.23
30	3.55	4.01	6.85	7.40	9.14
40	3.55	4.03	6.84	7.38	9.07

使用 pH 玻璃电极测量 pH 值时，应注意以下问题：

1）由于 pH 玻璃电极对 H^+ 的响应是在形成水化胶层的情况下发生的，因此在测量前，必须将电极放在蒸馏水中浸泡 24h 以上，这个操作过程称为活化。

2）从理论上说，如果玻璃膜两侧溶液的 pH 值相同，则膜电位应等于零，但实际上仍有一微小的电位差（约 1～30mV），称为不对称电位。产生不对称电位的原因很复杂，在实际使用时，用已知 pH 值的标准缓冲溶液先校正仪器及电极，可消除不对称电位的影响。

3）碱误差和酸误差。用一般 pH 玻璃电极测定溶液 pH 值时，在 pH1～9 的范围内有良好的线性响应。但当 pH＞9 时，Na^+ 和其

它碱金属离子也有响应，因此在碱性较强，Na^+浓度高的情况下测得的 pH 值偏低。这种误差称为碱误差或“钠差”。改变玻璃电极膜组分，将玻璃中大部分 Na_2O 以 Li_2O 代替可大大降低钠差，这种电极称为锂玻璃电极或高 pH 电极。当溶液 pH＜1 时，玻璃电极的响应也有误差，称为酸误差，结果使测得的 pH 值偏高。

4.3.3.4　直接电位法的方法误差

在直接电位法中，方法误差来源于电池电动势的测量误差。因此要求仪器的精密度高，稳定性好。

由能斯特方程式微分可推导出，当电位测量误差为 ΔE 时，浓度测定的相对误差$\frac{\Delta c}{c}$为

$$\frac{\Delta c}{c}\% = 4Z \cdot \Delta E$$

由上式看出，若电位的测量精度达±1mV，则对一价离子（$Z=1$）的测量将产生±4%的浓度相对误差；二价离子将产生±8%的误差；三价离子将产生±12%的误差。这就说明，直接电位法的测量误差一般较大，对高价离子尤为严重。

4.3.4　电位滴定法

电位滴定法是以指示电极、参比电极与试液组成电池，用滴定剂进行滴定，观察滴定过程中指示电极电位的变化，并利用指示电极电位的突然变化来指示滴定终点。电位滴定与化学分析中的滴定分析相似，其区别在于确定终点的方法不同。电位滴定的测量仪表与直接电位法相同。

4.3.4.1　滴定终点的确定

以电池电动势 E（或指示电极的电位）对滴定剂体积 V 作图，即得图 4.10 (a) 的 $E-V$ 滴定曲线。滴定曲线的拐点 e 为滴定终点，相应的体积 V_e 为所需标准溶液的体积。实际测量时，不需绘制滴定曲线，甚至不需测量电位的数值，而只要观察电位的突变以确定终点。

如果滴定曲线的突跃不明显，则可采用一次微商法。以 $\Delta E/$

ΔV 对 V 作图，得如图 4.10 (b) 的 $\frac{\Delta E}{\Delta V}-V$ 一次微商曲线。曲线的最高点为滴定终点，所对应的体积 V_e 为终点时所消耗的标准溶液的体积。也可以绘制二次微商曲线，以 $\Delta^2E/\Delta V^2$ 对 V 作图，得图 4.10 (c) 的 $\frac{\Delta^2E}{\Delta V^2}-V$ 二次微商曲线，$\frac{\Delta^2E}{\Delta V^2}=0$ 时为滴定终点，所对应的体积 V_e 为消耗标准溶液的体积。二次微商法也可以不作图，利用计算法确定终点。

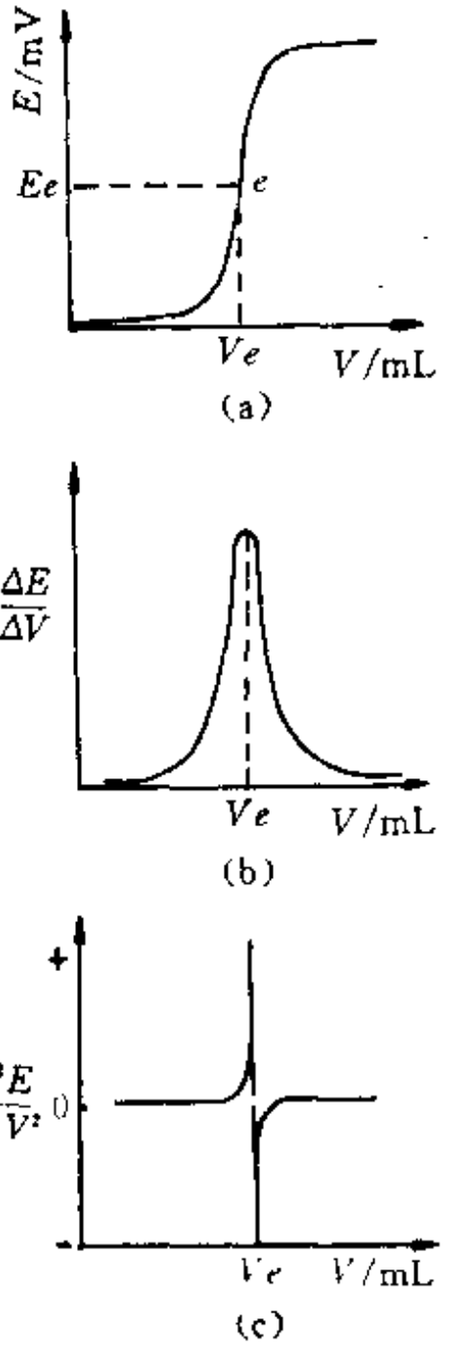


图 4.10 电位滴定的滴定曲线

(a) $E-V$ 曲线

(b) $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ V 曲线

(c) $\frac{\Delta^2E}{\Delta V^2}-V$ 曲线

除了利用上述三种电位滴定曲线确定终点外，还可采用一些更简便或更敏锐的方法确定终点。如预设终点电位法、线性滴定法、双电位（或双电流）滴定法等。

所谓预设终点电位法就是滴定到预设电位即停止滴定。此电位从平衡常数计算出或用待测物标准溶液实测出。有的书上列出了各类反应的终点电位。

线性滴定法其终点的确定有格氏作图法。此法只需在终点前或终点后各滴几点滴定剂，作图外推得到交点即为滴定终

点，这就避免了诸如在终点附近因电位难以达到平衡，使滴定速度缓慢，由于反应平衡常数较小而突跃不明显，难于确定终点等的问题。

双电位滴定法是用两个相同的指示电极，如双铂电极，外加一微小的恒电流（2～10μA），测量滴定过程中两电极间的电位差（ΔE），以电位差（ΔE）对滴定剂体积（V）作图。当被测物和滴定剂两电对都是可逆电对（如用Ce（Ⅳ）滴定Fe（Ⅱ））时，得到的滴定曲线在终点处有一尖峰。当两电对中有一个电对不可逆（如用I_2滴定$S_2O_3^{2-}$），则滴定曲线呈台阶状。如果外加一个小的"恒电位"（10～100mV），测量其电流变化，可得双电流滴定曲线，这种方法又称为永停终点法。如果两对电对都不可逆，则不能用此法指示终点。

4.3.4.2　电位滴定的类型

电位滴定可按滴定反应的类型和电极响应物质的不同分类。

按滴定反应的类型，电位滴定可分为四类。

1）酸碱滴定　一般采用pH玻璃电极作指示电极，甘汞电极作参比电极。

2）络合滴定　一般使用金属电极或离子选择电极作指示电极，甘汞电极作参比电极。对于Ni^{2+}、Zn^{2+}等尚无相应离子选择电极的物质，可采用返滴定的方式或加入指示离子进行滴定。

3）氧化还原滴定　多用惰性金属电极作指示电极，最常用的是铂电极。参考电极用甘汞电极或钨电极。指示电极只起传递电子的作用，电极电位决定于溶液中的电对。

4）沉淀滴定　基于沉淀反应的电位滴定称为沉淀滴定。根据不同情况，可选用阳、阴离子选择电极作指示电极，参比电极常用甘汞电极或Ag-AgCl电极。随着离子选择电极的发展，可用于沉淀滴定的滴定剂和测定的对象都大大增加。利用沉淀溶度积的差异，可进行多元素连测，如可用$AgNO_3$作滴定剂，用碘离子选择电极或银电极作指示电极，双盐桥甘汞电极作参比电极，直接滴定Cl^-、Br^-、I^-的混合物。

4.3.5 电位分析法的测量仪器

4.3.5.1 离子计（或 pH 计）

按照电动势测量方式的不同，高阻抗输入的电位测量仪可分为电位计型和直读型两类。

电位计型离子计或 pH 计，是以电子放大线路为零点指示器的电位差计，采用补偿式的线路显示测量结果，克服了电表指示读数不够精确的问题。这种 pH 计使用最早，测量精度高，但操作比较麻烦。

目前多采用直读式离子计（或 pH 计），它是将放大的电信号直接由表头或数字显示器给出读数。现代的各种酸度计、离子计都具有通用离子计的功能，可配合各种离子选择电极使用，既可测 pH，又可测电极电位（mV 值）。

4.3.5.2 自动电位滴定仪

自动电位滴定法就是借助电子技术使电位滴定自动化。可以简化操作流程和数据处理手续，减小误差，提高分析的准确度。

自动电位滴定有三种方式：一种是利用电子仪器自动控制加入标准溶液的速度，测量电极电位和自动记录 $E—V$ 曲线。另一种方式是根据预设终点电位法的原理（即指示电极电位到达给定值时为终点），用电位计来测量电极电位，并指令滴定管的开关控制器，当电极电位未达到终点值时，滴定管接通并进行滴定；一旦电极电位达到给定值时，滴定管关闭停止滴定，表示已达到终点，国产 ZD-2 型自动电位滴定仪就是这种类型的仪器。第三种方式是基于到达理论终点时电位值的二次微商从最大值降到最小值这一规律，将电极电位信号经过仪器内电子线路的处理使之以二次微商的形式输出，当电信号发生突然降落时表示滴定终点已经到达，电磁阀将滴定管的滴定通路关闭，这种方法不需要事先知道终点电位值。

图 4.11 是一种自动电位滴定仪的示意图。当滴定剂滴入电池时，溶液中被测离子浓度发生变化，电极电位也相应发生变化。电位信号经调制放大器放大后送入取样回路，直流信号 e 与终点预

设电位相比较，其差值进入 e-t 转换器。将差值成比例地转换成短路脉冲信号，控制电磁阀。当距终点较远时，e 和终点电位的差值大，电磁阀启开时间长，滴定剂流速快；当趋近于终点时，差值逐渐减小，电磁阀启开时间短，滴定剂流速减慢。仪器内还设有一组用以防止到达终点时出现过滴现象的电子延迟电路。在到达预定终点后 10s 左右保证反应达到平衡终点不再变化时，延迟电路就会使电磁阀门永远关闭，即使有某种原因使电表指示值偏离终点，滴定也不会继续进行，这样可提高分析的准确性。

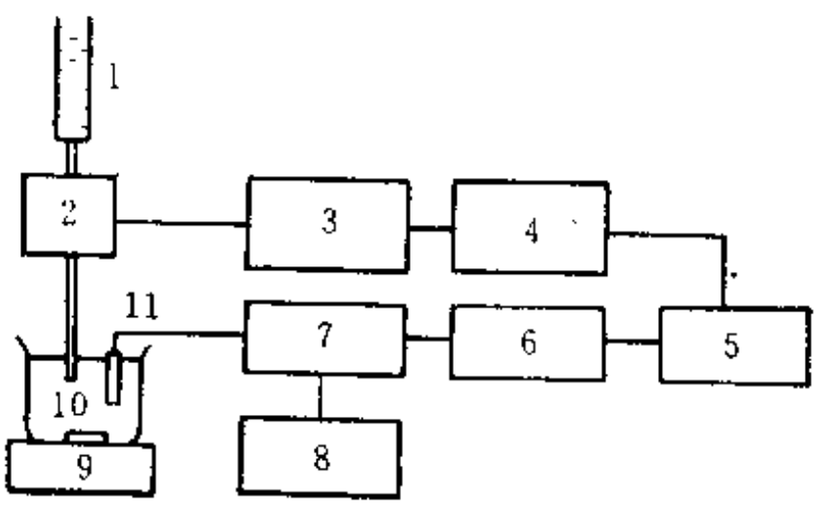


图 4.11　自动电位滴定仪原理示意图

1—滴定管；2—电磁阀；3—延迟电路；4—电磁阀工作电路；5—e-t 转换器；6—取样回路；7　调制放大器；8—电表指示器；9　搅拌器；10—电池；11　电极系统

4.4　电解分析法和库仑分析法

4.4.1　电解分析法基本原理

电解分析法是通过电解反应使被测离子以金属状态或金属氧化物状态电沉积在已知质量的电极上，然后从电极所增加的质量计算出被测离子含量的。所以电解分析法又称为电重量法。图 4.12 是一个简单的电解池装置，在硫酸铜溶液中插入一对铂电极，以蓄电池 E 为电源，以伏特计 V 测量铂电极间的电压，以变

阻器 R 调节电阻，用电流表 A 测量电流的大小。

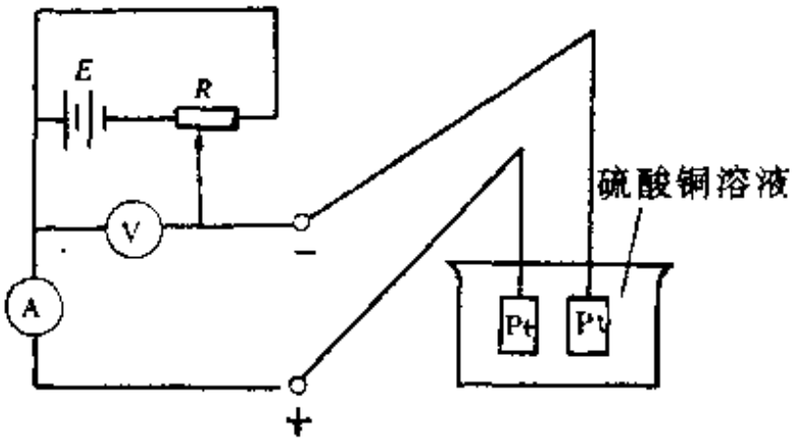


图 4.12　简单电解池

当在铂电极两端施加足够大的电压时，则可观察到有电流通过电流计 A，说明有明显的电极反应发生。

阴极　　$Cu^{2+}+2e=Cu$

阳极　　$2H_2O=O_2\uparrow+4H^++4e$

此时在阴极上析出金属铜，在阳极上析出氧气。随着电解的进行，铜离子逐渐减少，直到 Cu^{2+} 浓度降低到 1×10^{-6} mol/L 左右，可以认为电解已经完成。

4.4.1.1　分解电压和反电动势

以电解硫酸铜溶液为例，外加电压较小时不能引起电极反应，电解池系统几乎没有电流或只有很小电流通过，称作残余电流。继续增大外加电压，电流略增，直到外加电压增大到某一数值后，电流按欧姆定律呈线性增加，并同时有电极反应发生。这个足以引起电解质溶液进行电解反应的最低外加电压被称为分解电压（图 4.13 中的 $V_{分}$）。此时电极上相应的电位值称为分解电位。

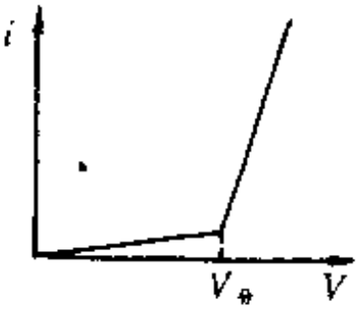


图 4.13　分解电压

电解必须在外加电压大于分解电压时才能顺利进行。原因是

要克服电解池的反电动势。例如：电解硫酸铜时，电解产物金属铜和氧气会使原来的两个铂电极变成铜电极和氧电极，构成了一个以铜极为阳极，以氧极为阴极的原电池。这个原电池的电动势与外加电压的极性相反，称为“反电动势”。只有当外加电压足以克服这个反电动势时，电解才能继续进行。电解时，电压与电流的关系如下：

$$V_{外} - V_{分} = iR \tag{4-31}$$

式中，$V_{外}$ 是外加电压；$V_{分}$ 为分解电压；i 表示电解电流；R 是电解回路的总电阻。

分解电压的计算如下：因为分解电压在数值上等于反电动势，反电动势又等于组成原电池的两个电极电位之差。例如电解 1 mol/L 的硫酸铜溶液，在 25℃时，铜电极的电极电位为 0.34V，氧电极的电极电位为 1.22V，则分解电压为：

$$V_{分} = E_{O_2/H_2O} - E_{Cu^{2+}/Cu} = 1.22 - 0.34 = 0.88(V)$$

由于各种电对具有不同的电极电位，因而不同的电解质具有不同的分解电压。

4.4.1.2 超电位和析出电位

实际上，电解所需外加电压的数值要高于计算出来的分解电压理论值。用铂电极电解 1 mol/L 的硫酸铜溶液所需的外加电压是 1.65 V 而不是 0.88 V。除少量消耗于整个电解回路的欧姆电压（iR）降外，主要用来克服由于极化作用而产生的超电位（亦称超电势）。超电位包括阳极超电位和阴极超电位。因此，电解过程中施加到电解池上的总电压 V 应包括下列各项：

$$V = (E_{阳} + \eta_{阳}) - (E_{阴} + \eta_{阴}) + iR \tag{4-32}$$

式中，$E_{阳}$、$E_{阴}$ 分别为阳极和阴极的电位；$\eta_{阳}$、$\eta_{阴}$ 分别为阳极和阴极的超电位。

考虑到超电位这一因素，上述电解硫酸铜溶液的实际分解电压的计算应考虑氧析出的超电位为 0.72V，铜析出的超电位很小，可忽略不计，电路的 iR 降为 0.05V，因此：

$$V_{分} = E_{O_2/H_2O} + \eta_{O_2} - E_{Cu^{2-}/Cu} + iR$$

$$= 1.22 + 0.72 - 0.34 + 0.05 = 1.65(V)$$

对于电解池中的两个电极而言，也同样存在着实际析出电位与理论析出电位不一致的情况。由于存在超电位，因此在电解时，若要使阳离子在阴极析出（即还原为金属），则外加于阴极的电位必须比理论电极电位更负一些；要使阴离子在阳极上放电，外加于阳极的电位必须比理论电极电位更正一些。我们把这种使电解产物在电极上开始析出的实际电极电位称为“析出电位”。

4.4.1.3 极化现象

在电解过程中，电极上有电流通过时，电极电位偏离平衡电位的现象称为极化现象。极化现象可分为浓差极化和电化学极化。

由能斯特公式计算的平衡电位决定于电极表面电活性物质离子的浓度，而不是溶液本体中离子的浓度。电解时，在阴极上由于电极反应 $M^{n+} + ne \rightleftharpoons M$，使电极表面的离子浓度迅速降低，如果溶液中的离子向电极表面扩散速度比较小，阴极表面上的离子浓度就比溶液本体的离子浓度要小，这种差别称为浓差。由于浓差的存在，阴极的电极电位变得比平衡电位负一些。如果是阳极反应，由于金属的溶解使阳极表面的金属离子浓度比溶液本体中的离子浓度大得多，使阳极电位变得更正一些。由于浓差而引起的电极电位对平衡电位的偏离称为浓差极化。实验中可用减小电流密度、提高温度和机械搅拌的办法来减小浓差极化现象。有时浓差极化对分析工作有利，例如极谱分析法就利用了浓差极化现象。

电化学极化是由于电极反应缓慢而引起的。例如电极上析出氢气和氧气的超电位就属于这种类型，其数值比浓差极化超电位要大得多。如氢在汞电极上析出，按能斯特方程式计算的电位是不能使氢气析出的，必须额外多加一定电压给阴极，才能释放出氢气，这种额外的电位差值就是电化学超电位。

影响超电位的因素很多，如电极材料、电流密度、析出物状态、温度等。氢在铂电极上析出时超电位较小，在铅、镉等电极上析出的超电位较大，在汞表面上析出的超电位更大。此外电流

密度增加，超电位增大。温度升高，超电位减小。析出物质为气态时超电位一般较大。

4.4.1.4 获得优良电解析出物质的条件

优良的电解析出物就是被测物沉淀完全、纯净、致密光亮。为了获得优良的电解析出物，必须注意下列实验条件。

1）电流密度 电流密度是指电极表面单位面积上的电流强度。一般说来，电流密度越小，得到的析出物越致密，但电解需要的时间越长；电流密度越大，则电极附近离子很快被沉积析出，此时，若离子未能从溶液中及时补充，则氢离子将相伴析出，成疏松状沉淀。为了能在较大的电流强度下不致形成过大的电流密度，使用大面积的电极电解是可取的，通常待测离子析出电极使用网状铂电极就是这个缘故。

2)搅拌和加热 电解时进行搅拌可以减小或防止浓差极化作用。在强烈搅拌下可允许使用较大电流密度而不影响沉积析出物的纯度和状态，从而缩短电解时间。增高温度也能起到与搅拌相同的作用。

3）络合剂的使用 电解时，以金属络离子形式进行电解得到的沉积析出物比用简单金属离子形式更好。这是因为络合剂的加入使溶液中简单金属离子浓度变小，金属离子在电极上析出比较均匀的缘故。例如，$Ag(NH_3)_2^+$ 溶液中所析出的银要比硝酸银溶液中析出的银更为致密。

4）电位缓冲溶液 在电解过程中，为了消除对电极反应的干扰，常在电解液中加入一个合适的氧化还原体系，比干扰反应先在阴极上还原（或先在阳极上氧化）以维持工作电极的电位恒定。这种借助于氧化还原反应来使电极电位恒定的作用称为“电位缓冲作用”。加入的控制电极电位的试剂称为阳极去极化剂和阴极去极化剂。

例如，在酸性溶液中电解 Cu^{2+} 时，当 Cu^{2+} 浓度降低到一定程度后就有氢在阴极上与铜一起析出使铜析出不完全和不紧密。这时可以加入过量的 NO_3^- 作为阴极去极化剂，因为 NO_3^- 比 H^+ 更

先在阴极上还原，并使阴极电位保持一定而不会负到氢的析出电位。NO_3^- 的反应如下：

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e \longrightarrow NH_4^+ + 3H_2O$$

又如，电解氯化铜溶液时，可加入盐酸肼或硫酸肼，防止阳极上氯气的析出，反应为：

$$N_2H_5^+ \xrightarrow{\text{中性或酸性}} N_2\uparrow + 5H^+ + 4e$$

这里盐酸肼或硫酸肼称为阳极去极化剂。

5）pH 的影响　电解时金属离子能否定量沉积，通常和溶液的 pH 值有关。如 Cu^{2+}、Ag^+ 等容易还原的金属离子可以在酸性介质中定量沉积，而不容易还原的金属离子如 Ni^{2+}、Cd^{2+} 等则易在中性或氨性介质中析出，因为在酸性介质中电解时，同时产生氢气。

4.4.2　常用的电解分析法

4.4.2.1　恒电流电解法

恒电流电解法（又称为控制电流电解法）是通过调节外加电压使电解电流大体保持恒定，而阴极电位则不加控制。此法一般只适用于溶液中仅含一种金属离子的试样，以及用于标准电极电位表上氢以下的金属与氢以上的金属的分离。因为，当氢以下的金属析出完毕以后，阴极上就要析出氢。

恒电流电解法在金属分析中长期用来测定大量的 Cu、Pb、Ag、Ni 等成分，准确度较高。

4.4.2.2　控制阴极电位电解法

恒电流电解法的缺点是选择性差，要使两种析出电位较近的金属离子分离，必须采用控制阴极电位电解法。

实际工作中是通过在相同试验条件下，分别作出两种金属离子的电解电流与阴极电位的关系曲线来确定控制电位的。如图 4.14 所示，溶液中有 A、B 两种金属离子，A 在阴极电位 a 以后开始还原析出，B 在阴极电位 b 以后还原析出。如果电解时将阴极电位控制在 a 与 b 之间，则只有 A 能在电极上定量析出达到分离

的目的，当阴极电位大于 b 而控制在 c 点，则 A、B 两种离子都将还原出来，在最佳条件下，控制阴极电位电解法可以分别测定两种电位相差 0.35V 的一价离子，或相差 0.2V 的二价离子。

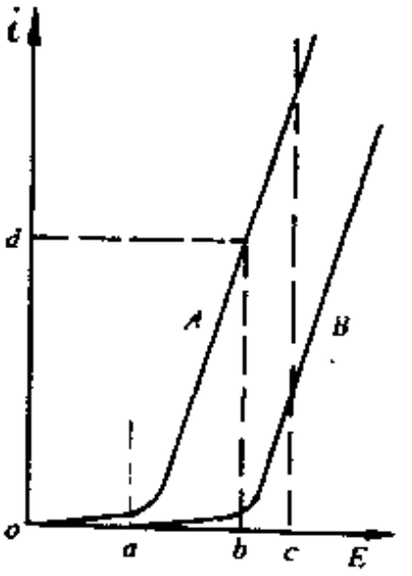


图 4.14　电解电流与阴极电位关系曲线

图 4.15 是过去常用的控制阴极电位电解法的装置。电位计用来测量工作电极的电位，可变电阻 R 用以调节外加电压。现在可以采用国产 DJS-52 型控制电位电解仪，它是一种自动控制电极电位电解装置。

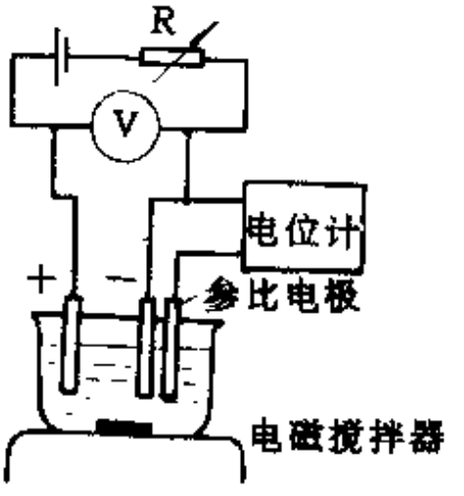


图 4.15　控制阴极电位电解法装置示意图

4.4.3　汞阴极电解分离法

汞阴极电解分离法是用汞阴极代替铂阴极进行电解分离的方法。由于氢在汞电极上有很大的超电位，所以许多金属离子能在氢析出之前在汞阴极上还原。如果在弱酸性溶液中进行电解，则 Fe、Cr、Mo、Ni、Co、Zn、Cd、Cu、Sn、Bi、Hg、Au、Ag、Pt、Ga、In、Tl 和部分 Mn 均可在汞阴极上析出，而 Ti、Pb、V、Nb、Ta、Be、Sc、Hf、Zr、碱金属、碱土金属和部分锰留在溶液中。

汞阴极电解分离法分为恒电流电解分离法和控制阴极电位电解分离法。其仪器装置与恒电流电解法和控制阴极电位电解法相同，只有阴极和电解池不同。

由于汞比重大、易挥发、有毒，故不宜于用作电重量法进行元素测定。可用于试剂的提纯，分离试样中的基体元素；分离和

富集微量元素等。

4.4.4 库仑分析法

库仑分析法是在电解分析法的基础上发展起来的一种电化学分析法。是测量被测物质在电极上反应时所消耗的电量来进行定量分析的，所以又称为电量分析法。其理论基础是法拉第电解定律。

库仑分析法包括控制电位库仑分析法和控制电流库仑分析法（又称库仑滴定法）两大类。

4.4.4.1 法拉第电解定律

法拉第电解定律内容如下：

（1）电解时电极反应产物的量与所通过的电量成正比。

（2）在各种不同的电解质溶液中通过相同的电量时，每个电极上的电极反应产物的量与其电化摩尔质量成正比。并且电极上析出每一摩尔质量物质所需的电量都是96485C（库仑），通常称为1F（法拉第）。

$$1\mathrm{F} = 96485\mathrm{C/mol}$$

法拉第电解定律的数学表达式：

$$m_B = \frac{M_B}{F}it = \frac{M_B}{F}Q \tag{4-33}$$

式中，m_B 为电极上析出的电解产物B的质量（g）；

Q 为电量（C）；M_B 为电解产物B的摩尔质量（g/mol）；F 为法拉第常数，即96485C/mol；M_B/F 为物质B的电化摩尔质量，即每1库仑电量在电解中所析出的物质的质量；i 为电流（A）；t 为时间（s）。

库仑分析法的基本要求是电极反应必须单一，用于测定的电极反应必须具有100%的电流效率。

4.4.4.2 控制电位库仑分析法

控制电位库仑分析法是在控制电极电位的情况下，将待分析物质以100%的电流效率完全电解，从其消耗电量的库仑数，依式（4-33）计算出析出物质的质量，进而求得试样中被测物质的质量

百分数。

该法的仪器装置和控制阴极电位电解法的装置基本相同，将一个库仑计与电解池串联，精确测量电解过程中消耗的电量。测定开始时的电流较大，随着反应的进行，电流逐渐降低，当电解完全时，电流接近于零，此时可停止电解。

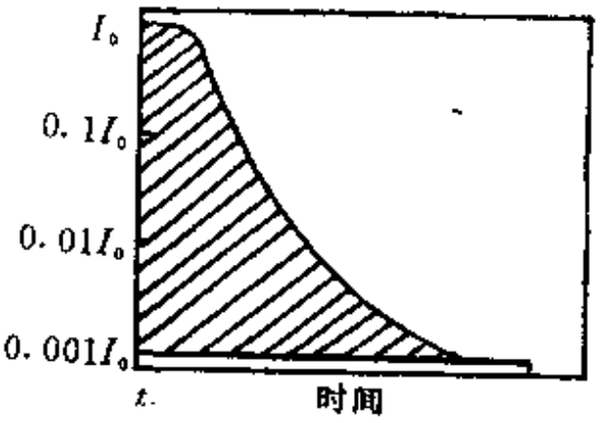


图 4.16 控制电位库仑分析法的电流—时间曲线

库仑计种类很多，它本身也是一种电解电池。常用的库仑计有银库仑计，氢氧库仑计，氢氮库仑计，电流积分库仑计等。银库仑计由一对铂电极浸于 $AgNO_3$ 溶液中组成。进行电解时有银在铂网阴极上析出，由析出的银量根据式 (4-33) 计算出电量 Q，再用已知的 Q 值计算出被测物的质量。氢氧库仑计是根据电解后生成的氢和氧混合气体的体积而求得所通过的电量的，其准确度可达 0.2%，但如用于微量电量的测定时，因为电流密度低，往往会产生较大的误差（达 4%），氢氮库仑计就可克服这一缺点，适合于微量分析。电流积分库仑计是目前使用最多的一种。在控制电位库仑分析中，随着电解时间的延长，被还原离子浓度不断降低，电解电流也随之降低。若将电解过程中电流随时间变化的数值记录下来，就会得到如图 4.16 所示的电流时间曲线。电解过程中所消耗的电量 Q 等于曲线下面的面积（图中斜线部分）。即对电流—时间曲线方程式积分而得到电量。

$$Q = \int_0^t i_t dt$$

式中，t 为电解时间；i_t 为电解至 t 时的电流。

电流积分库仑计就是根据这个原理制成的可自动求积分值并以数字显示电量数值。

控制电位库仑分析法准确度高，灵敏度也较高。除了用于测定 Cu、Co、Bi、Ni、Pb、U、Cr、Tl 等金属离子外，还可测定 Cl^-、Br^-、I^-、AsO_3^{3-} 等阴离子，而且该法对测定含有几种可还原物质的试样有特殊优点。例如，它有可能在同一试液中依次进行五次电解，以测定 Ag、Tl、Cd、Ni 和 Zn，测定误差不超过千分之几。此外控制电位库仑分析法的需用试液很少，在特制的电解池中甚至可对微升数量级的试液进行分析。

4.4.4.3 控制电流库仑分析法（库仑滴定法）

控制电流库仑分析法是在恒电流条件下电解一种辅助电解质，电解生成的物质是一种滴定剂，可以和被测物质迅速发生定量的化学反应。当被测物质反应完毕，终点指示系统即发出终点到达的信号，立即停止电解，由电解所耗电量利用式（4-33）计算被测物质的含量的一种分析方法。由于这种方法具有滴定法的特点，需要有终点指示，所以又称为库仑滴定法或电量滴定法。

下面是利用库仑滴定法测定砷的实例：在含有亚砷酸盐的溶液中，加入 KI 及 NaH_2PO_4-Na_2HPO_4 缓冲溶液（pH7～8），并按图 4.17 装置仪器，进行恒电流电解，电极反应为：

铂阴极　$2H^+ + 2e = H_2$

铂阳极　$2I^- - 2e = I_2$

电解产生的 I_2 就是与 AsO_3^{3-} 发生氧化还原反应的滴定剂。

$$I_2 + AsO_3^{3-} + OH^- \rightarrow 2I^- + AsO_4^{3-} + H^+$$

当 AsO_3^{3-} 被氧化完全后，终点指示系统即发出终点到达信号，停止滴定。根据电解过程中消耗的电量（it）计算亚砷酸盐的量。

图 4.17 整个装置包括电解系统和指示系统两部分。电解系统由电解池（库仑池），计时器和恒电流源组成。E_2 是工作电极，其作用是产生滴定剂。E_1 是辅助电极，放在一个底部为烧结玻璃的玻璃套管中，以防止自身的电极反应干扰测定。通氮是为了驱除溶解的氧。工作电流的测量是借助于测量标准电阻 R_1 两端的电位降来进行。计时器与电解电路同步开关。库仑滴定的电解时间一般在 100～200s。指示系统包括一对指示电极 I_1 和 I_2 以及一个终

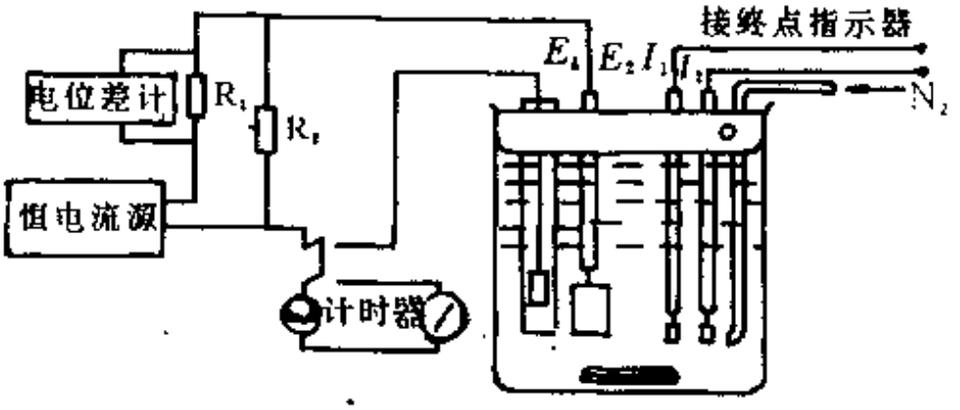


图 4.17　库仑滴定装置

点指示器。

库仑滴定法指示终点的方法很多，除了使用一般的化学指示剂外，通常多用电位法和永停终点法。

用电位法确定终点时，每隔一定时间停止通电，记下指示电极的电位值和电解时间，以电位值为纵坐标，电解时间为横坐标作图，则得到一条类似于电位滴定的曲线。到达终点时，电位发生突变，若突变不明显，可采用一次微商或二次微商来确定终点。根据滴定终点所对应的时间值，计算出被测物质的含量。

永停终点法的装置如图 4.18 所示。在两支铂指示电极上加一个低的恒电压。在到达终点时，由于试液中出现一可逆电对，使指示电极的电流迅速变化，或在滴定终点时由于原来的一对可逆电对的消失而使指示电极的电流停止变化。例如测定砷时，是在 KI 溶液中以电解产生的 I_2 作滴定剂，As（Ⅲ）被 I_2 氧化为 As（Ⅴ）。在终点到

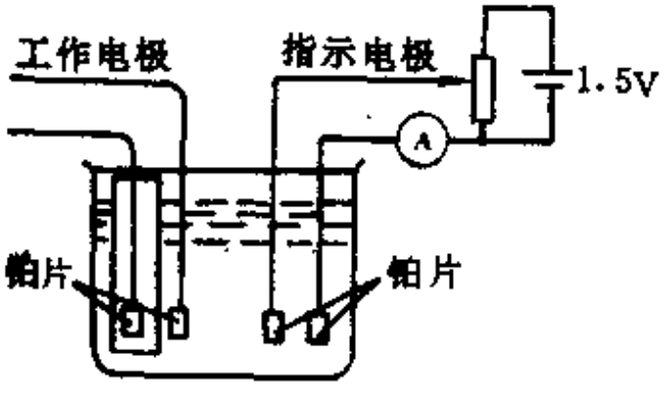


图 4.18　永停终点法指示终点装置

达之前溶液中没有多余的 I_2，所以不存在 I_2/I^- 这一可逆电对，指示电极上只有很少的残余电流通过。稍过终点后溶液中有了过量的 I_2，因此出现了 I_2/I^- 可逆电对，此时指示电极上发生如下反应：

阴极　$I_2+2e\rightleftharpoons 2I^-$

阳极　$2I^-\rightleftharpoons I_2+2e$

指示系统上即有明显的电流通过而指示出终点，永停终点法指示终点非常灵敏，常用于氧化还原反应。

4.5　极谱分析法

4.5.1　概述

根据电解过程中的电流--电压曲线来进行分析的方法称为伏安法。使用滴汞电极作为工作电极的伏安法称为极谱分析法。

4.5.1.1　极谱分析基本装置及工作原理

极谱分析实际上是一种在特殊条件下进行的电解分析。为极谱分析而特别设计的极谱仪有多种多样都是自动记录的，而最基本的装置如图 4.19 所示。

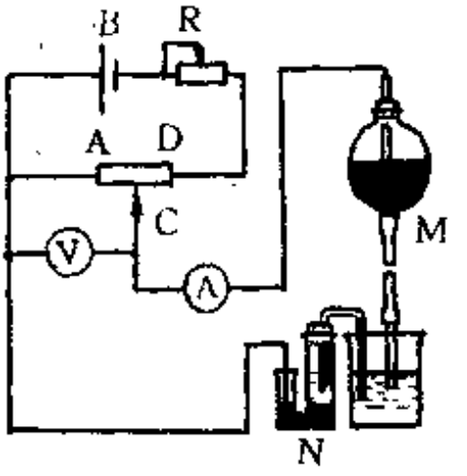


图 4.19　极谱分析基本装置

图中 B 为直流电源，R 为可调电阻，AD 是均匀滑线电位器，AD 两端电压由 R 调节，C 是电位器上滑动接触键。极谱电解池是由饱和甘汞电极（参比电极），滴汞电极（工作电极）组成。滴汞电极通常用作阴极，但有时也用作阳极。当它用作阴极时，它连接电源的负端，饱和甘汞电极接电源的正端。电解时，滴汞电极上发生还原反应，饱和甘汞电极上发生氧化反应。当滴汞电极作阳极使用时，电路接法相反，电极反应也相反。在电解过程中，一旦电极上发生了电

极反应，则有电流通过电解池，这种极谱电解电流很小，必须用灵敏的检流计进行记录。

在保持溶液静止的情况下进行实验，滑动接触键C，给电解池两电极间施加电压，每改变一次电压，记录一次电流，以电流为纵坐标，电压为横坐标作图，这样就得到被电解物质如 Pb^{2+} 离子的电流—电压极化曲线（i—V 曲线）。但从电化学角度来看，所需要的是电流—滴汞电极电位曲线（i—$E_{d.e}$曲线），简称电流—电位曲线。怎样将 i—V 曲线变成 i—$E_{d.e}$曲线呢？根据电解中电压与电流的关系式：

$$V = (E_{SCE} - E_{d.e}) + iR$$

式中，V 为外加电压；E_{SCE}为饱和甘汞电极电位；$E_{d.e}$为滴汞电极电位；i 为通过电解池的电流；R 为电解电路中的总电阻。

如果以饱和甘汞电极电位为标准来表示滴汞电极电位，即假定 $E_{SCE}=0$，则上式可简化为：

$$E_{d.e} = -V + iR$$

如果 i 很小，则 iR 可忽略不计，即

$$E_{d.e} = -V \qquad (4\text{-}34)$$

因此，根据式(4-34)可将 i—V 曲线改变为 i—$E_{d.e}$ 曲线。当 iR 压降可忽略不计时，这两条曲线实际上是相同的。只不过 $E_{d.e}$值和 V 值符号相反。i—$E_{d.e}$曲线，即极谱波又称为极谱曲线或极谱图。如图 4.20 所示。

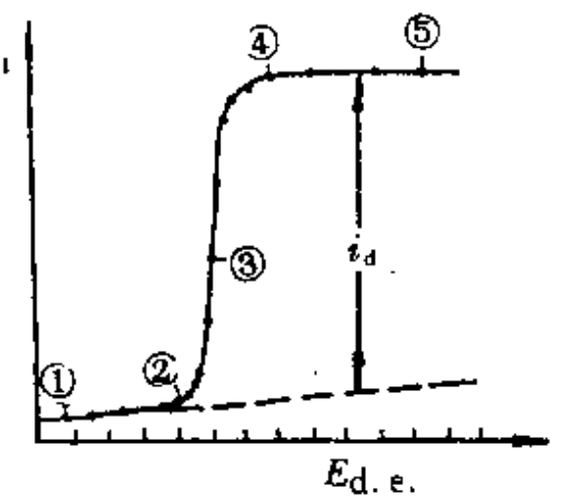


图 4.20　铅离子的极谱图

4.5.1.2　极谱定性、定量分析的依据

图 4.20 为铅离子的极谱图。当 $E_{d.e}$未达到 Pb^{2+} 离子的还原电位以前（图中①与②之间），只有微小电流通过检流计，称为残余电流。当 $E_{d.e}$到达 Pb^{2+}

离子的还原电位以后（图中②以后），电流急剧增加，此时滴汞电极上有 Pb^{2+} 还原并生成汞齐：

$$Pb^{2+} + Hg + 2e \rightleftharpoons Pb\ (Hg)$$

在甘汞电极上，汞氧化生成甘汞：

$$2Hg + 2Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2 + 2e$$

在图中③位置时，电流随电位的改变而改变的程度最大；在④至⑤阶段中，电流达到一极限值，它基本上不随电位的改变而改变，此时的电流称为极限电流。从极限电流值中减去残余电流值即为极限扩散电流。极谱波的中点（$i=\frac{i_d}{2}$）所对应的滴汞电极电位称为半波电位，符号为 $E_{1/2}$。

当 $i=\frac{1}{2}i_d$ 时，滴汞电极电位 $E_{d.e}$ 与半波电位 $E_{1/2}$ 的关系可用极谱波方程式表示：

$$E_{d.e} = E_{1/2} - \frac{RT}{nF}\ln\frac{i}{i_d - i} \qquad (4\text{-}35)$$

式中，i 为扩散电流；i_d 为极限扩散电流。

在一定条件下，不同电解质有不同的 $E_{1/2}$，$E_{1/2}$ 为常数，与它们的离子浓度无关，因此半波电位可作为极谱定性分析依据。不过，在实际工作中却很少用极谱方法进行定性分析，因为不少金属离子的半波电位集中在较狭窄的电位范围内，往往容易互相干扰。但在设计某离子的测定方案时，必须知道这种离子在什么支持电解质中能够产生极谱波，它的半波电位是多少。如果要同时测定两种金属离子，就要选择适当的支持电解质，使这两种离子的半波电位有一定的差值（>200mV）。

以 Pb^{2+} 离子的极谱测定为例说明极谱定量分析的原理。当滴汞电极电位达到 Pb^{2+} 离子的还原电位以后，Pb^{2+} 离子即在该电极上还原为 Pb。由于滴汞电极面积很小，所以电流密度很大，电极表面 Pb^{2+} 离子浓度就迅速降低，在电极表面与溶液本体间便产生了浓度差，于是溶液本体中 Pb^{2+} 离子就要向电极表面扩散补充，从而形成了一个扩散层。如果 Pb^{2+} 离子从本体溶液移向电极表面

的运动，除了扩散运动以外不存在其它运动形式，并且电极反应速度很快，由于扩散运动所产生的电流的大小主要决定于 Pb^{2+} 离子向电极表面的扩散速度，这种受扩散速度控制的电流称为扩散电流。扩散电流可表示为：

$$i \propto \text{扩散速度} \propto \text{浓度梯度}\left(\frac{c - c^0}{\delta}\right)$$

或

$$i \propto \left(\frac{c - c^0}{\delta}\right)$$

式中，c 为铅离子在溶液本体的浓度；c^0 为铅离子在滴汞电极表面的浓度；δ 为扩散层厚度。

设扩散层平均厚度为恒量，则

$$i = k(c - c^0)$$

当电位愈来愈负，c^0 就愈来愈小，i 也相应愈大。当电极周围铅离子浓度趋于零，则扩散电流达到极限值，称为极限扩散电流，用 i_d 表示。

$$i_d = kc \tag{4-36}$$

当电流达到 i_d 值以后，即使电位再变负，电流也不再增加。式(4-36) 表明，极限扩散电流与溶液中被测离子浓度成正比，这就是极谱定量分析的依据。

4.5.2 极谱定量分析的基本理论

4.5.2.1 尤考维奇扩散电流方程式

尤考维奇方程式表达了极限扩散电流（简称扩散电流）与各项因素的关系：

$$\bar{i}_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c \tag{4-37}$$

式中，$\bar{i}_d$ 为平均扩散电流（μA）；n 为电极反应中电子转移数；D 为被测物质在溶液中的扩散系数（cm^2/s）；m 为滴汞速度（mg/s）；t 为滴汞周期（s）；c 为被测物质的浓度（mol/L）。

从扩散电流公式可见，影响扩散电流的因素很多。主要：

1）被测物质的浓度　当支持电解质、毛细管、汞压等固定不

变的实验条件下，扩散电流与被测物质浓度成正比，即

$$i_d = kc$$

式中

$$k = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$$

实验证明，当被测离子浓度在 10^{-6}～10^{-3} mol/L 的范围内，浓度与扩散电流呈直线关系。浓度太高，则不易发生完全的浓差极化；浓度太低，则残余电流对扩散电流的测量有影响，因而浓度太高或太低都会影响浓度与电流的线性关系。

2）毛细管特性　i_d 与 $m^{2/3}t^{1/6}$ 成正比，毛细管的内径和长度是决定 m 和 t 的主要因素，因此在同一项测定工作中应该使用同一支毛细管。

3）汞柱高度（汞柱压力）　汞的滴速 m 除与毛细管的长度和内径有关外，还与汞柱压强成正比。

极谱测定中汞柱高度一般为 30～60cm，滴汞周期一般为 3～5s。

4）滴汞电极电位　虽然尤考维奇方程式中无 $E_{d,e}$ 项，但由于 $E_{d,e}$ 对汞滴的表面张力有影响，而后者又对 m 值和 t 值有影响，因此 $E_{d,e}$ 也会影响 i_d 值。当 $E_{d,e}$ 在 0～－1.0V 范围内时，$m^{2/3}t^{1/6}$ 值变化很小，但在更负的电位时，$m^{2/3}t^{1/6}$ 值随 $E_{d,e}$ 值的变负而稍有降低。

5）温度　在尤考维奇方程式中，除 n 以外，其它各项均受温度的影响，其中扩散系数 D 受温度影响最大。室温条件下，温度每升高一度，i_d 增加 1.3%，但在实际工作中，由于使用比较法来求分析结果，所以一般不必严格控制实验温度。

6）溶液的组分　溶剂及络合剂等组分会影响被测离子的扩散系数。

4.5.2.2　干扰电流及其消除方法

在极谱测定中，除了扩散电流以外，还存在由其它原因而产生的电流，它们与被测离子没有定量关系，称为干扰电流。干扰电流主要有以下几种：

1）残余电流　残余电流的产生有两个原因：一是由于溶液中的微量杂质在滴汞电极上被还原；二是由于存在电容电流（即充电电流）。电容电流不是电极反应的结果，而是由于滴汞电极和溶液两相之间存在着双电层，相当于电容器的作用，其电容量随滴汞面积的变化而变化。在固定电位差的情况下，由于电容量的不断改变，必然在电路中不断产生充电电流。充电电流的存在影响了扩散电流的准确测量。同时，由于充电电流常在 10^{-7}A 左右，因此使得测定浓度低于 10^{-5}mol/L 的物质时结果很不准确。它是提高极谱分析灵敏度的主要障碍。在实际工作中，残余电流可用作图法在极谱图上扣除，也可用极谱仪上的补偿残余电流装置加以抵消。

2)迁移电流　被测离子除了由于电极附近存在浓度梯度而扩散到电极表面以外，还由于电场引力的作用而迁移到电极表面参加电极反应而产生电流。由于迁移运动而到达电极表面的离子所产生的电流称为迁移电流。它与被测离子浓度没有严格的定量关系，从而干扰扩散电流的测定。消除迁移电流的方法是在溶液中加入大量支持电解质。当电解池通电后，负极对溶液中的被测阳离子和支持电解质的阳离子都有吸引力，但由于支持电解质的浓度一般为被测离子浓度的 100 倍以上，所以电场引力对被测离子来说就大大减弱了。结果，被测离子在电场中的迁移便微不足道了。

支持电解质的作用，除了消除迁移电流外，还能增加溶液的导电度，减小电流流经溶液时产生的电位降（iR）。常用的支持电解质有氯化钾，盐酸，硫酸，醋酸-醋酸钠，氨-氯化铵等，浓度一般为 0.1～1 mol/L 左右。

3）极谱极大　在进行极谱测定时，当外加电压达到被测物的还原电位后，如果电流随外加电压的增加而迅速上升，并达到一个最大值后再下降到扩散电流的正常值，电流-电压曲线上就出现一个不正常的电流峰，这被称为“畸峰”或“极大”（见图 4.21）。极大的出现会妨碍扩散电流和半波电位的准确测量，而且极大的

高度与被测离子浓度一般没有定量关系，消除方法是往待测溶液中加入少量极大抑制剂，如动物胶、甲基红、聚乙烯醇等表面活性物质。但是极大抑制剂会使扩散电流降低，因此用量须少，一般不超过0.01%。



图4.21 Pb^{2+}离子在0.1mol/L KCl溶液中的极大

4）氧波 在室温下，氧在溶液中的溶解度为8mg/L，在滴汞电极上氧还原产生两个极谱波：

第一波 酸性溶液中：

$$O_2+2H^++2e\rightleftharpoons H_2O_2$$

$$E_{1/2}=-0.2V$$

中性或碱性溶液中：

$$O_2+2H_2O+2e\rightleftharpoons H_2O_2+2OH^-$$

$$E_{1/2}=-0.17V$$

第二波 酸性溶液中：

$$H_2O_2+2H^++2e\rightleftharpoons 2H_2O$$

$$E_{1/2}=-0.9V$$

中性或碱性溶液中：

$$H_2O_2+2e\rightleftharpoons 2OH^-$$

$$E_{1/2}=-1.21V$$

氧的两个波的$E_{1/2}$在$-0.2\sim-1.21V$之间，是极谱分析中最常用的电位范围，并且第一个波有极大，这样氧波就重叠在被分析物质的极谱波上，干扰波高的测量，消除氧波的常用方法如下：

①通入惰性气体，可将溶液中的氧驱除干净，常用的惰性气体有N_2、H_2及CO_2，而CO_2只适用于酸性溶液。

②在中性和碱性溶液中，加入Na_2SO_3还原除氧。

③在强酸性溶液中加入Na_2CO_3可生成大量CO_2，或加入还

原铁粉产生大量 H_2，皆可除氧。

4.5.2.3 定量分析的方法

(1) 底液的选择

为了消除干扰和控制溶液条件而加入的各种试剂的混合溶液称为极谱分析的“底液”。

极谱测定时所用的底液包含有支持电解质，极大抑制剂，除氧剂和其它有关试剂（如络合剂、缓冲剂等），底液常可改善波形和改变某种离子的半波电位。

底液选择的原则应根据试样的具体情况而定。要尽量做到使波形好，干扰少，成本低，配制简便。

在实际进行极谱分析时，选择底液要与试样分解方法结合起来考虑，有时试样本身就含有能起支持电解质作用的离子。例如，测定铝合金中的铅，试样用盐酸溶解后，大量的 $AlCl_3$ 就可以作为支持电解质。

(2) 波高的测量

在极谱分析中，常用极谱波的波高代表扩散电流。波高一般以 mm 表示。

在测量波高时需注意，用滴汞电极得到的极谱曲线不是一条光滑的曲线，而是呈锯齿状的。用作图法测量波高时，要沿锯齿波中线划线。测量波高的方法很多，如平行线法、切线法、分角线法、矩形法等。

1)平行线法　如果波形良好，残余电流与极限电流相互平行，就可用此法作图（图 4.22）。

2) 切线法（图 4.23）　在极谱波上沿着残余电流，极限电流和扩散电流部分分别作 AB、CD、EF 三条切线。EF 与 AB 交于 O 点，EF 与 CD 交于 P 点。通过 O、P 各作一条平行于横坐标的直线。两平行线间垂直距离 h 为波高。切线法适用于多种不同的波形，使用较广泛。

(3) 定量方法

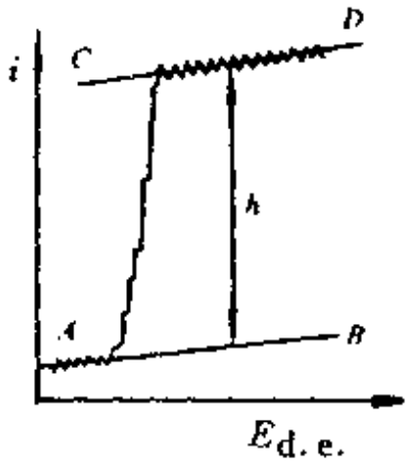


图 4.22 平行线法测量波高

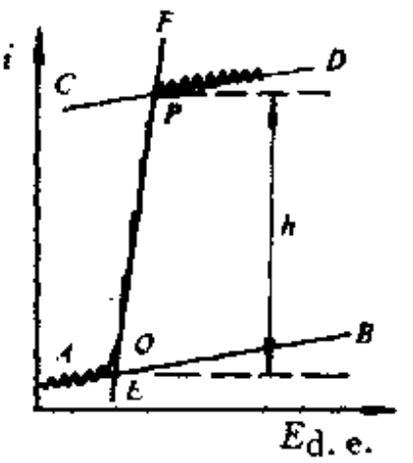


图 4.23 切线法测量波高

1）直线比较法 将浓度为 c_s 的标准溶液与浓度为 c_x 的未知溶液在同一实验条件下作出各自的极谱图，并于相同电位处测得各自波高 h_s 和 h_x，按下式求得未知液的浓度。

$$c_x = \frac{h_x}{h_s} c_s$$

其中 c_s 为标准溶液的浓度，若该标准溶液由标样制备，则亦可称为“标样法”。

2）工作曲线法 当分析批量试样时，采用此法较为方便。其方法是配制一系列标准溶液，在相同实验条件下记录极谱波，分别测得波高，绘出浓度—波高工作曲线，然后在同一实验条件下测得未知溶液的波高，由工作曲线求出相应的浓度。

3）标准加入法 首先记录体积为 V_x（设浓度为 c_x）的未知溶液的极谱图，测得其波高为 h_1，然后加入浓度为 c_s 的标准溶液 V_s ml，在同一实验条件下再记录极谱图，并测得波高 h_2，按下式计算出未知溶液的浓度。

$$h_1 = kc_x$$

$$h_2 = k\left(\frac{V_x c_x + V_s c_s}{V_x + V_s}\right)$$

两项相除并移项得

$$c_x = \frac{c_s V_s h_1}{h_2(V_x + V_s) - h_1 V_x} \qquad (4\ 38)$$

本法适用于复杂组分试样的测定。

4.5.3 仪器的维护及安全注意事项

滴汞电极是极谱仪的重要部件，毛细管又是最关键的部件，必须细心维护。新的毛细管在使用前应在 6 mol/L HNO_3 或铬酸洗液中浸洗，再用蒸馏水洗净并烘干。每次使用完毕后，用蒸馏水将外部冲洗干净，管内盛满汞，外面再用玻璃试管套上保存。如果毛细管被堵塞，可用 6 mol/L HNO_3 或铬酸洗液清洗；用真空抽气泵抽洗；小心加热赶走堵塞物质，甚至可以切除 1 至 2cm 堵塞部分。

当汞柱高度约 25cm 时，毛细管置于蒸馏水中，滴汞间隔应在 3～6s 范围内，而且稳定。

因为汞有挥发性，具有毒性，因此使用时必须严格遵守安全规程。

1）极谱室内应有良好的排风设备，不得在极谱室内进行加热操作。地面和工作台面应平整光滑无小缝隙，以免溅出的汞积存在其中。工作台面四周最好高出台面 1～2cm 并有小沟槽，以便收集溅出的汞。

2）溅出的汞应立即用银片收集起来放在盛有水的废汞瓶中保存。对不易收集起来的汞，应该用硫磺粉覆盖，而后清扫除去。

3）工作人员应穿工作服，戴工作帽。工作后应洗手，漱口，最好用硫磺皂洗手，用稀高锰酸钾溶液漱口。长期接触汞的工作人员应定期作身体检查。

4.5.4 单扫描示波极谱法

单扫描示波极谱法又称线性扫描示波极谱法和直流示波极谱法等。此法是在一滴汞（经典极谱法是在许多滴汞）的生长期内完成一次极谱测定，所以扫描电压速度增加特别快，一般约为 0.2～0.3 V/s（经典极谱法是 0.2～0.4V/min），所产生的电流是一般检流计所不能指示出来的，必须采用阴极射线示波器来记录极

谱曲线。这种极谱仪称为示波极谱仪。

4.5.4.1 单扫描示波极谱法的基本原理

单扫描示波极谱法的基本原理如图 4.24 所示。扫描电压通过电阻 R 加于极谱电解池的两电极上，产生一定的电流变化。此电流信号在电阻 R 上引起电压降 iR，经垂直放大器放大后输入到示波器的垂直偏转板上，同时，电解池两端的极化电压经水平放大器放大后输到示波器的水平偏转板上。因此，示波器的垂直偏转板代表电流坐标而水平偏转板代表极化电压坐标。于是示波器的荧光屏上就出现一条完整的极谱曲线。波高可直接在荧光屏上读出。为了使曲线图形稳定又可重复，一般在每一滴汞周期内只加入一次扫描电压故称为单扫描示波极谱。

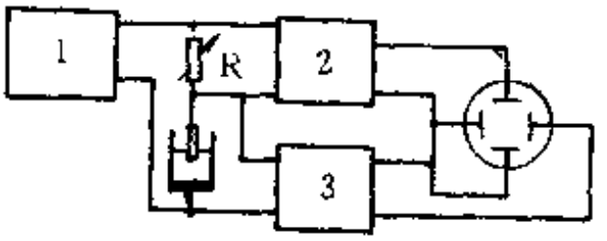


图 4.24 单扫描示波极谱装置示意图

1—极化电压发生器；2—垂直放大器；3—水平放大器

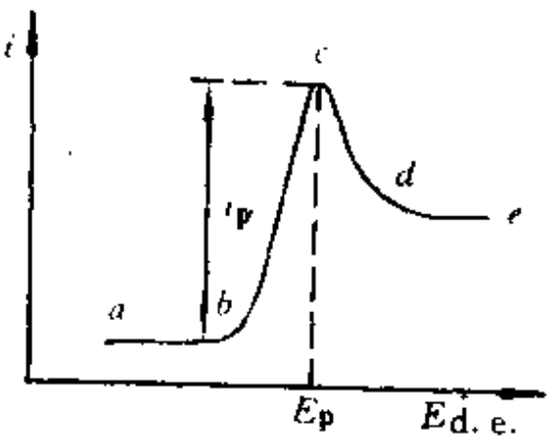


图 4.25 单扫描示波极谱曲线

单扫描示波极谱法所获得的电流—电位曲线是一条完全光滑的呈峰状的极谱曲线，如图 4.25 所示。曲线中的 ab 段称为基线，波峰(c 点)对应的电流与基线对应的电流之差称为峰电流 (i_P)。波峰对应的电位称为峰电位(E_P)。曲线中的 de 段称为波尾。在一定实验条件下，i_P 与被测离子浓度成正比，这就是单扫描示波极谱法定量分析的基础。

出现尖峰状极谱曲线的原因如下，由于加入电压变化速度很

快，当达到可还原物质的分解电压时，该物质在电极上迅速地还原，产生很大的电流。此时在电极表面附近的浓度急剧地降低而出现一个贫乏层，层外本体溶液中被测物质又来不及扩散到电极表面补充，于是电流又急剧下降，曲线呈现峰状。直到电极反应速度与扩散速度达到平衡状态时，电流便维持不变（图 4.25 中 de 段），此时电流大小完全受扩散速度所控制。

4.5.4.2 峰电流和峰电位

峰电流 i_p 与被分析离子浓度 c 的关系为：

$$i_p = kn^{3/2}D^{1/2}V^{1/2}m^{2/3}t^{2/3}c \qquad (4\text{-}39)$$

上式中，i_p 为峰电流（μA）；k 为常数；n 为电极反应中的电子转移数；D 为被测物质在溶液中的扩散系数（cm^2/s）；V 为极化速度（V/s）；c 为被测物质浓度（mmol/L）；m 为滴汞速度（mg/s）；t 为滴汞周期。

当 V、D、m、t 及 n 都为一定值时，式（4-39）可简化为：

$$i_p = kc \qquad (4\text{-}40)$$

式（4-40）表明，在一定条件下，峰电流与电极反应物的浓度成正比。这就是单扫描示波极谱法定量分析的依据。

峰电位 E_p 可用如下方程式表示：

$$E_p = E_{1/2} - \frac{1.1 \times RT}{nF} \qquad (4\text{-}41)$$

式（4-41）表明，峰电位 E_p 只与电极反应物质及底液、温度等有关，因此 E_p 是被测物质的特征数据，也就是定性分析的依据。

单扫描示波极谱法与经典极谱法相比，具有以下优点：①测定速度快。主要是由于极化速度快。②灵敏度高。在相同条件下，单扫描示波极谱的峰电流比经典极谱的极限扩散电流大几倍。经典极谱最低检测限约为 10^{-5} mol/L，而单扫描示波极谱约为 10^{-6} mol/L。③分辨率高。单扫描示波极谱的 E_p 相差 40mV 以上即可分辨，而经典极谱的 $E_{1/2}$需相差 200mV 以上。④由于单扫描示波极谱法测量的是峰电流，所以即使充电电流比经典极谱法大几倍，仍然可以进行 i_p 值的测量。

极谱分析法特别是单扫描示波极谱法用途广泛，它既可以用于无机物质的分析，也可以用于有机物质的分析。只要被测物质能够发生电极反应，原则上都可以应用极谱法来测定。在无机物分析方面，几乎涉及整个周期表上的元素，对于Cu、Zn、Cd、Fe、Co、Ni、Pb、As、Sb及Bi等尤为适宜。极谱分析法是分析有色金属矿石及合金试样中微量成分的重要手段。近年来，极谱分析在有机化合物的分析，环境保护监测，半导体工业，临床医学，药物学，生物化学，食品工业等领域中的应用都有很大的发展。在水质分析中，成为测定Cu、Pb、Zn、Cd、Bi、Sb、Ni、Sn等元素的一种重要常规手段。

4.5.4.3 单扫描示波极谱仪简介

目前国内广泛使用的示波极谱仪是国产JP-1A型示波极谱仪，它的基本工作原理已如图4.24所示。仪器中还有一些附加装置如：滴汞定时和扫描同步装置，输出电压自动补偿装置，斜率补偿和电容补偿装置，前期电流补偿装置等。本仪器备有两电极系统和三电极系统。三电极系统中除了滴汞电极和参比电极（饱和甘汞电极）外，还有一支辅助电极（铂电极），使电解电流从辅助电极上通过而不经过甘汞电极。以消除参比电极不稳定或溶液内阻过大对极化电压的影响。

JP3-1型示波极谱仪是国产化示波极谱仪的新一代产品。它由主机、极谱工作台和绘图仪三部分组成。其基本原理与JP-1A型示波极谱仪相同，由于微机的配备自动化程度更高，比如具有曲线储存记忆、动态冻结显示、绘制波形打印结果等功能。

4.5.4.4 极谱滴定法

极谱滴定法是利用极谱法来指示滴定终点的滴定方法。指示电极有滴汞电极，杯汞或铂电极。只要电解池中待测物质或滴定剂触在电极上发生氧化还原反应，产生扩散电流，而且扩散电流的大小随加入滴定剂量的变化而变化，即可在某一恒定电位下进行极谱滴定。滴定时要搅拌溶液或旋转电极，每加一次滴定剂测

量一次电流（包括扩散电流和对电流），然后绘制电流　滴定剂体积的滴定曲线（i　V 曲线），曲线上的转折点为滴定终点。

示波极谱滴定法是利用交流示波极谱$\frac{dE}{dt}-E$曲线的切口变化来判断滴定终点的方法。滴定体系中待测物或滴定剂为电活性物质，以$\frac{dE}{dt}-E$曲线切口消失或出现而指示理论滴定终点。如果体系中没有电活性物质，可另外加入一种电活性指示离子。该法快速，终点直观。

4.5.5　极谱分析新技术

近年来发展迅速广泛应用的极谱新技术有交流极谱法、方波极谱法、脉冲极谱法、极谱催化波、络物吸附波、半微分半积分极谱法、溶出伏安法等。这些方法均提高了极谱分析的灵敏度，扩大了极谱分析的应用范围。

4.5.5.1　交流极谱法和脉冲极谱法

（1）交流极谱法

在直流（DC）极谱理论日益完善和应用日趋广泛的同时，其方法固有的缺点也越来越明显。这主要表现在两个方面。其一，由于电容电流的存在，应用 DC 极谱不能测定浓度低于 10^{-5} mol/L 的电活性物质，即使采用补偿装置，测定下限也不能小于 10^{-6} mol/L；其二，极谱法作为一种研究电极过程动力学的方法，而 DC 极谱只适合于不可逆过程。为了克服这些缺点，交流极谱和其它极谱新技术就应运而生。

交流极谱是在普通极谱的线性慢变化直流极化电压上，叠加一个小振幅正弦波交变电压，所加交变电压的频率是 5～50Hz，振幅为 15～30mV。直流电压上叠加了交流电压后，流经电解池的电流由三部分组成：直流极化电压引起的电活性物质发生电极反应产生的直流电流；叠加交流电压引起的双电层充、放电产生的电容电流和电活性物质发生电极反应而产生的交流电流。最后记录的只是其中的交流电流，直流成分被滤去，得到的 AC 极谱波为一峰形。当交流电压的振幅和频率不变时，峰电流（I_P）与被还原物

质的浓度成正比，故可用来进行定量分析：$I_p=Kc$。

交流极谱法与普通直流极谱法相比，灵敏度较高，分辨能力较大，受氧波的干扰较小，还可用来测定一些极谱非活性的表面活性物质。缺点是充电电流较大。

(2) 脉冲极谱法

脉冲极谱法是在每一滴汞后期，加一个方波形脉冲电压，使瞬间内电压变化速度很大，因此电解电流增高；同时因为只记录每个脉冲后期的电解电流，所以消除了脉冲电压产生的电容电流的干扰。

根据加电压的方式不同，脉冲极谱可分为常规脉冲极谱和微分脉冲极谱。前者加入的脉冲幅度随时间而线性增加，脉冲间隔期间，电位等于起始电位；后者是每次加入等幅脉冲，等幅脉冲叠加在一个线性变化的扫描电压之上；所得伏安曲线前者为台阶形，后者为峰形。

脉冲极谱法有很高的灵敏度，比经典极谱法提高了三个数量级，而且也有较高的分辨率。

4.5.5.2 极谱催化波和络合物吸附波

(1) 极谱催化波

在极谱分析上占有重要地位的催化波，有化学反应与电极反应相互平行的平行催化波和氢催化波两类。

平行催化波的产生是由于电活性物质 O 在电极上被还原，其产物为还原态的 R，如果溶液中存在的另一种物质 Z 能将 R 重新氧化成 O，而 Z 本身在一定电位范围内不会在滴汞电极上直接被还原(因它的超电压很高)，则再生出来的 O 在电极上又一次被还原，即：

$$O+ne \longrightarrow R \qquad \text{(电极反应)}$$

$$R+Z \xrightarrow{R} O+X \qquad \text{(化学反应)}$$

由于上述两反应在电极表面附近不断循环进行，使极谱电流大大增高，提高了测定灵敏度。上面两反应的实际结果是：O 的浓

度没有变化，被消耗的是Z，而O的作用相当于一种催化剂，可催化了Z的还原，由此而增大的电流称为催化电流，它与催化剂O的浓度在一定范围内成正比关系。

例如，利用平行催化波测定钼酸根的反应如下：

$$H_2MoO_4 + H_2O_2 \longrightarrow MoO_4 + 2H_2O \quad \text{（化学反应）}$$

$$MoO_4 + 2H^+ + 2e \longrightarrow H_2MoO_4 \quad \text{（电极反应）}$$

H_2O_2作为氧化剂，它将H_2MoO_4氧化成MoO_4，而MoO_4在电极上又被还原成H_2MoO_4，如此循环产生催化电流。此法可测定2×10^{-7} mol/L的钼。

氢催化波是另一种极谱催化波。平常情况下，氢离子要在很负的电位下才能在滴汞电极上还原。某些微量物质的存在能降低氢在滴汞电极上的超电位，使氢在较正的电位下还原，形成催化波，波高随这些微量物质的浓度而增加。因此，氢催化波成为测定痕量物质的一种灵敏方法。例如，在六次甲基四胺的体系中利用氢催化波可以测定低至1×10^{-7} mg/mL浓度的铑和铂。

(2) 络合物吸附极谱波

有些金属络合物能吸附于电极表面，并产生一个灵敏度较高的呈峰状波形的极谱波，称为络合物吸附极谱波。它不同于平行催化波和氢催化波，因为它既不发生催化反应，也不析出氢。

络合物吸附极谱波有三种主要类型：

①络合物中金属离子还原。例如碘离子能强烈吸附在滴汞电极上，引起CdI_2的诱导吸附，在电极上还原的是络合物中的Cd^{2+}。

②络合物中配位体还原。如Mg铬黑T络合物在乙二胺介质中产生灵敏的络合物吸附波，电流是由络合物中铬黑T的还原而产生的，藉此可测定10^{-8} mol/L的镁。

③络合物中金属离子和配位体同时还原。这一类型的吸附波比较少，如Cd-吡啉络合物在氢氧化钾介质中，由于Cd(Ⅱ)-吡啉一起还原而产生络合物吸附波。

络合物吸附波灵敏度很高，可测 $10^{-7}\sim10^{-9}$ mol/L 的数 10 种金属离子和阴离子，应用十分广泛。

4.5.5.3 溶出伏安法和溶出电位法

(1) 溶出伏安法

溶出伏安法是以恒电位电解富集法和伏安法相结合的一种极谱分析新方法。它包括两个步骤：第一步是将欲测物质在适当电位下进行恒电位预电解富集，使欲测组分沉积在电极上；第二步是反方向改变电位，让富集在电极上的被测物质重新溶出，同时记录电流—电压曲线。这种方法突出的优点是测定灵敏度极高，通常可达 $10^{-8}\sim10^{-9}$mol/L。

例如，在盐酸底液中测定微量 Cu^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+} 离子时，首先在 −0.8V 电位下预电解 5min，并不断搅拌试液，使试液中一部分 Cu^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+} 离子在悬汞电极上还原生成汞齐而被富集。然后使电位由负向正均匀地改变，达到可以使镉汞齐发生氧化的电位。这时，由于镉的氧化，产生很大的氧化电流。但当电位继续变正时，电极表面层中的镉已几乎全部被氧化，而悬汞电极内部的镉又来不及扩散出来，因此电流下降，得到呈尖峰状的溶出曲线 (图 4.26)。当悬汞电极的电位继续变正，达到铅汞齐和铜汞齐的氧化电位时，也将得到相应的溶出峰。当电极电位再继续变正时，悬汞电极本身发生氧化，将产生极大的汞氧化电流，此时，溶出过程即告结束。在一定实验条件下，峰高与溶液中金属离子浓度成正比，故可用于定量分析。

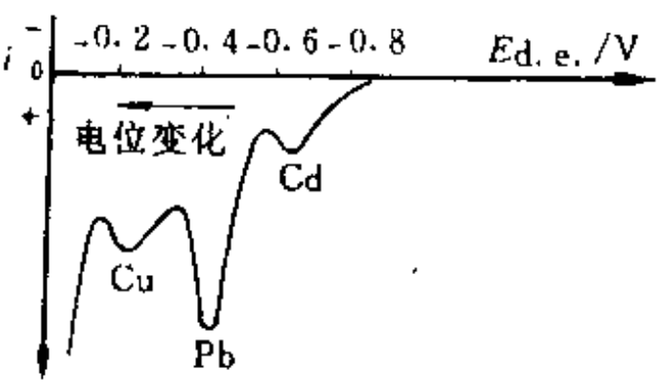


图 4.26 微量 Cu、Pb、Cd 的溶出伏安图

溶出伏安法可根据工作电极上发生的反应不同，区分为阳极溶出伏安法和阴极溶出伏安法两大类型。阳极溶出伏安法在电解

富集时电极上发生的是还原反应，溶出过程中电极上发生氧化反应，适用于痕量金属元素分析；阴极溶出伏安法则相反，电解富集是氧化过程而溶出是还原过程，可用于测定卤素离子、硫离子、钨酸根和钼酸根等阴离子。

(2) 溶出电位法

该法是先在恒电位下将待测物电解浓集在汞膜或悬汞电极上，然后断开恒电位电解电路，借助氧化剂或还原剂的化学氧化或还原作用，将沉积在电极上的汞齐化金属或难溶盐溶出，同时记录工作电极的电位—时间曲线。如在一含 Hg（Ⅱ）和能溶于汞的金属离子 M^{n+} 的除氧溶液中，在恒电位下浓集时，下列反应将同时发生：

$$Hg\ (Ⅱ) + 2e \longrightarrow Hg$$

$$M^{n+} + ne \rightarrow M\ (Hg)$$

在不改变流体动力学条件下，断开恒电位器线路，将工作电极和参比电极接于高输入阻抗伏特计上，便能观察到由于下列反应所致的电位变化，

$$M\ (Hg) + \frac{n}{2}Hg\ (Ⅰ) \longrightarrow M^{n+} + \frac{n}{2}Hg$$

记录电位随时间变化的 E-t 曲线，在两个电位变化拐点之间的时间与汞相中待测金属的量成正比，从而可进行定量分析。

应该注意，沉积在电极上的金属之间有生成互化物的趋势。如 Cu、Zn、Cd、Ag 等在汞中浓度较大时，彼此间生成金属互化物，对测定产生干扰。消除这种干扰的方法是加入第三种金属离子，使其在电沉积时，形成三金属间互化物，或置换出原互化物中的欲测金属。

溶出伏安法和溶出电位法中的工作电极，最先用的是悬汞电极，但对于 Ag、Au、Hg 等的测定，要用固体电极，因为这些金属很易与 Hg 生成互化物。所使用的固体电极有 C、Au、Ag、Pt、Bi 电极，在固体电极表面镀上一层汞膜所制成的汞膜电极等，后者由于电沉积效率高，灵敏度高，溶出峰尖锐，分辨率好而得到广泛应用。

习 题 4

电化学分析基础

1. 什么是原电池？什么是电解电池？什么是半电池反应和电池反应？试举例说明。

2. 什么是阳极？什么是阴极？“正极就是阳极，负极就是阴极”这句话对不对？为什么？

3. 什么叫电极电位？什么叫电池电动势？电极电位与电池电动势有何关系？

4. 写出能斯特方程式的数学表达式，并说明方程式中各项的意义。

5. 计算下列半电池的电极电位（25℃）：

(1) $Ni|Ni^{2+}$ (0.662 mol/L)

(2) $Pt|Fe^{3+}$ (2.35×10^{-4} mol/L)，Fe^{2+} (0.100 mol/L)

6. 计算下列电池的理论电动势，并判断该电池是原电池还是电解池。

(1) Pt，H_2 (0.100atm) |HCl (2.00×10^{-3}mol/L)，AgCl/Ag

(2) $Pt|Fe(CN)_6^{4-}$ (8.0×10^{-2} mol/L)，$Fe(CN)_6^{3-}$ (4.0×10^{-4} mol/L) $\vdots\vdots I^-$ (1.0×10^{-3} mol/L)，I_2 (4.0×10^{-2} mol/L)|Pt

电导分析法

7. 什么叫电导分析？什么是溶液的电导率？摩尔电导率？无限稀溶液的摩尔电导率？

8. 扼要说明电导分析法的优缺点。举例说明电导分析法在生产实践中的应用。

9. 采用什么方法测量溶液电导？简述电阻分压法测量溶液电导的原理。

电位分析法

10. 何谓电位分析法？它可分为哪两类？这两类方法有何异同？

11. 什么是指示电极和参比电极？各举两例说明。

12. 简要说明离子选择电极的分类，以 pH 玻璃电极和氟离子选择电极为例说明电极的构造。

13. 写出包括干扰离子影响在内的离子选择电极响应公式，说明式中各符号所表示的含义，并与能斯特公式比较其异同。

14. 用离子选择电极来进行分析时，影响分析准确度的主要因素有哪些？应如何提高准确度？

15. 为什么一般来说电位滴定法的误差要比直接电位法小？这两种方法的灵敏度哪一个更高些？

16. 将 pH 玻璃电极与饱和甘汞电极组成原电池，其电解质溶液是 pH=4.00 的缓冲溶液。在 25℃时测得此电池的电动势为 0.209V。现若用三种未知溶液代替上述缓冲溶液进行测定，电动势数值如下：(1) 0.312V，(2) 0.189V，(3) 0.009V。试计算每种未知溶液的 pH 值。

17. 于 100 ml 铜盐溶液中添加 0.10 mol/L 的硝酸铜标准溶液 1.00 ml 后，电动势增加 4.0mV。求铜溶液的浓度。

18. 以银电极为指示电极，以 0.10 mol/L 的 $AgNO_3$ 溶液滴定 0.10 mol/L NaCl 溶液 50.0 mL，计算理论终点时银电极的电极电位。(已知：银电极的标准电极电位为 0.80V，AgCl 的 $K_{sp}=1.8\times10^{-10}$，能斯特斜率取 60mV)。

19. 某种钠敏感玻璃电极的电位选择性系数 K_{Na^+,H^+} 值为 30，如用这种电极测 pNa 等于 3.0 的 Na^+ 溶液，并要求测定误差小于 3%，问试液所需的 pH 值范围？

20. 用 F^--ISE 作指示电极，测得试样溶液的电动势为 202mV，加入 0.50 ml 0.0100 mol/ L F^- 标准溶液后，又测得电动势为 172mV，计算试样溶液中 F 的浓度（试样溶液体积为 50mL，电极斜率 $s=60$mV)。

电解分析法和库仑分析法

21. 解释下列名词：(1) 分解电压；(2) 反电动势；(3) 超电压；(4) 析出电位；(5) 浓差极化；(6) 电化学极化。

22. 在电解分析中，对电极上析出物有什么要求？要得到良好的析出物应注意什么？

23. 某电解池的内阻为 0.5Ω，要对硫酸铜进行电解分析。(1) 写出电解硫酸铜溶液（在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中）的电极反应。(2) 已知此硫酸铜溶液的理论分解电压为 1.35V，氧析出时的超电位是 0.72V，如要获得 0.75A 的电解电流，问外加电压应该是多少？

24. 在下列溶液中含 Cu^{2+} 0.0100 mol/L，当铜开始析出时，试计算阴极上所加电位应为多少（对 SCE)？

(1) 水溶液；(2) CN^- 离子的平衡浓度为 0.100mol/L 的溶液 $Cu(CN)_4^{2-}+2e\rightleftharpoons Cu+4CN^-$，$E^0=-0.43$V；(3) $[NH_3]=0.100$ mol/L 的溶液，$Cu^{2+}+4NH_3\rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}$，$\beta_4=1.1\times10^{12}$；(4) $[Y^{4-}]=1.00\times10^{-3}$ mol/L $Cu^{2+}+Y^{4-}\rightleftharpoons CuY^{2-}$ $K_{CuY}=6.3\times10^{18}$

25. 库仑分析法的基本理论根据是什么？为什么在库仑分析法中必须保证 100%的电流效率？要做到这一点应该注意哪些问题？

26. 用库仑滴定法在酸性溶液中测定 20.00mL 的 MnO_4^-。电解产生的

滴定剂为 Fe^{2+}，若通入 2.50 mA 的恒电流，需要 10.37 min 才能到达终点，试计算 MnO_4^- 的浓度（以 mol/L 表示）。

27. 称取含 AsO_3 的试样 0.5000g，试样分解后用库仑滴定法测定砷，所用电流为 10.0mA，电解时间 $t=40s$。滴定反应为：As（Ⅲ）$+I_2 \longrightarrow$ As（V）$+2I^-$ 求试样中 As_2O_3 的质量百分数。

极谱分析法

28. 什么是极谱分析法？它与普通电解分析有什么相同和不同之处？

29. 为什么在极谱测定时需加入支持电解质，动物胶和通氮气？

30. 有哪些因素影响扩散电流？在极谱分析中如何控制这些因素才能使扩散电流和被测离子的浓度成正比？

31. 单扫描示波极谱图形为何成峰状？影响峰电流的因素有哪些？定量分析依据是什么？

32. 单扫描示波极谱法有何优缺点？

33. 简述溶出伏安法的基本原理及影响因素。

34. 极谱催化波主要有哪些类型？简述平行催化波和氢催化波的机理？

35. 简述络合物吸附极谱波的主要类型。

36. 溶解 0.20g 含镉试样，测得其极谱波的波高为 41.7mm，在同样实验条件下测得含镉 150，250，350 及 500μg 的标准溶液的波高分别为 19.3，32.1，45.0 及 64.3mm，计算试样中镉的质量百分数。

37. 有一含镍的未知液，测得波高为 3.75μA，取 20mL 该未知液加入 1.0mL 0.010mol/L Ni^{2+} 标准溶液后，测得波高为 6.80μA，求未知液中镍的浓度。

38. 称取镍矿 0.7500g，分解后，加底液 20mL，测得极谱电流为 1.97μA，在同样条件下测得镍标准溶液（5.23×10^{-5} mol/L）的极谱电流为 2.20μA，计算镍矿中镍的质量百分数。

参 考 文 献

〔1〕 邓勃、宁永成、刘密新：仪器分析，清华大学出版社，1991 年。

〔2〕 高小霞等：电分析化学导论，科学出版社，1986 年。

〔3〕 徐培方、王正猛：仪器分析（一）电化学分析，地质出版社，1985 年。

（本章由李习纯撰写）

5 色谱分析

5.1 概述

色谱法是一种极其有效的分离、分析手段。经过90年的发展，它已成为现代仪器分析中独立而重要的分支——色谱分析法。作为一门新兴的学科，它在许多领域内得到了广泛的应用。

色谱法是1903年由俄国植物学家Цвет最先创立的。他在研究植物叶的色素成分时，将叶色素的石油醚提取液倾入一根填有碳酸钙颗粒的直立玻璃管内，然后不断以纯净石油醚冲洗柱子，结果色素中各组分互相分离形成各种不同颜色的谱带，“色谱”因此得名。以后这种方法逐渐应用于无色物质的分离。“色谱”这个名词虽已失去原来的含义，但仍被沿用至今。

在色谱法中，静止不动的一相（固体或液体）称为固定相，移动的一相（气体、液体或超临界流体）称为流动相，装有固定相的管子（玻璃管或不锈钢管）称为色谱柱。

5.1.1 色谱法的分类

色谱法分类如下：

1. 按流动相和固定相的聚集状态分类

流动相可以为气体或液体，由气体做为流动相的色谱称为气相色谱，由液体做为流动相的色谱称为液相色谱。

2. 按分离过程的原理分类

按照样品组分在两相间分离机理的不同，可以将色谱区分为吸附色谱法、分配色谱法、离子交换色谱法、凝胶渗透色谱法、离子色谱法和超临界流体色谱法等。

3. 按固定相存在的形状分类

按照固定相在色谱分离系统中存在的形状，可分为柱色谱法

(其中分填充柱色谱法和毛细管色谱法)、平面色谱法（其中又分纸色谱法和薄层色谱法）等。

4. 按色谱动力学过程分类

根据流动相洗脱动力学过程可以分为冲洗色谱法、顶替色谱法和迎头色谱法等。

5.1.2 色谱图及有关名词术语

在冲洗色谱法中，以分配色谱为例，如果将样品注入色谱柱头，样品本身很快就会在固定相和流动相之间达到分配平衡，当流动相流过时，样品将在流动相和新的固定相上又达到分配平衡。同时，原来仍在固定相中的样品与新的流动相之间也会形成新的平衡。随着流动相不断的流过，它们就会携带发生分配平衡后而存在于流动相的样品沿着柱子向前移动。由于这个过程涉及到两相之间的分配平衡，所以可以用分配系数 K 来进行定量讨论。

$$K = \frac{c_s}{c_m} \tag{5-1}$$

式中，c_s 和 c_m 分别为组分在固定相和流动相中的浓度。

显然，样品流过色谱柱时，分配系数大的组分通过色谱柱所需要的时间长，分配系数小的组分需要的时间短，当各组分在两相的分配系数不同时，就能实现差速迁移，达到分离的目的，柱的末端接检测系统，并能以信号大小对时间作图，则得到呈正态分布的色谱流出曲线，现以某一组分的色谱流出曲线来说明有关色谱术语：

(1) 基线

柱中仅有流动相通过时，检测器响应讯号的记录值，即图 5.1 中 0—t 线，稳定的基线应该是一条水平直线。

(2) 峰高

色谱峰顶点与基线之间的垂直距离，以 h 表示，如图 5.1 中 B′A。

(3) 保留值

1) 死时间 t_0　不被固定相吸附或溶解的物质进入色谱柱时，

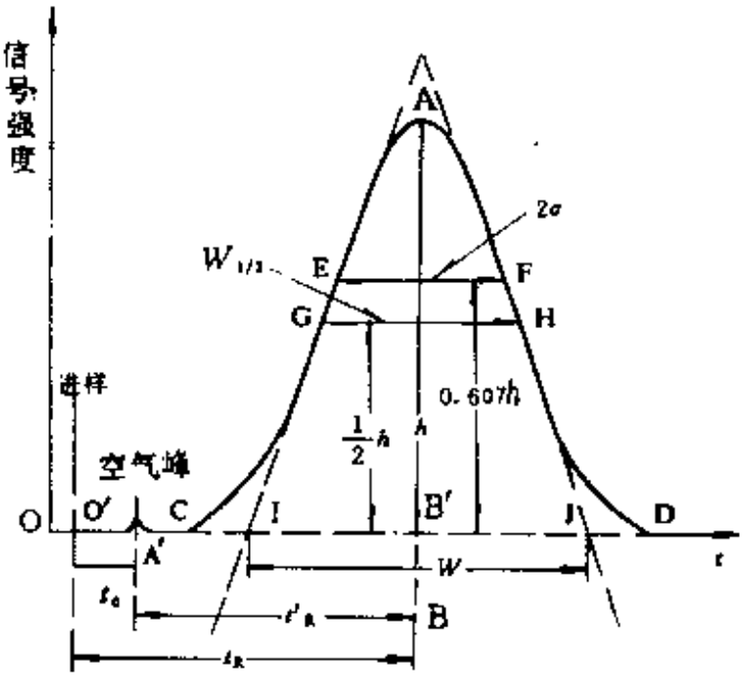


图 5.1　色谱流出曲线

从进样到出现峰极大值所需的时间称为死时间，如 5.1 中 O′A′。

2）保留时间 t_R　试样从进样开始到柱后出现峰极大值时所经历的时间，称为保留时间，如图 5.1 中 O′B。

3）调整保留时间 t_R'　某组分的保留时间扣除死时间后称为组分的调整保留时间，即

$$t_R' = t_R - t_0 \tag{5-2}$$

由于组分在色谱柱中的保留时间 t_R 包含了组分随流动相通过柱子所需的时间和组分在固定相中滞留所需的时间，所以 t_R' 实际上是组分在固定相中停留的总时间，保留时间可用时间单位（如 s）或距离单位（如 cm）表示。

4）死体积 V_0　指色谱柱在填充后，柱管内固定相颗粒间所剩留的空间、色谱仪中管路和连接头间的空间以及检测器的空间的总和。当后两项很小而可忽略不计时，死体积可由死时间与流动相体积流速 F_0（mL/min）计算：

$$V_0 = t_0 \cdot F_0 \tag{5-3}$$

5）保留体积 V_R　指从进样开始到被测组分在柱后出现峰极

大值时所通过的流动相体积，保留体积与保留时间 t_R 的关系如下：

$$V_R = t_R \cdot F_0 \tag{5-4}$$

6）调整保留体积 V_R'　某组分的保留体积扣除死体积后，称该组分的调整保留体积，即

$$V'_R = V_R - V_0 \tag{5-5}$$

7）相对保留值 $r_{2,1}$　某组分 2 的调整保留值与组分 1 的调整保留值之比，称为相对保留值：

$$r_{2,1} = \frac{t'_{R_2}}{t'_{R_1}} = \frac{V'_{R_2}}{V'_{R_1}} \tag{5-6}$$

由于相对保留值只与柱温及固定相的性质有关，而与柱径、柱长、填充情况及流动相流速无关，因此，它是色谱法中，特别是气相色谱法中广泛使用的定性数据。

8）分配比 K　也称容量因子。它是衡量色谱柱对被分离组分保留能力的重要参数，并定义它为组分在固定相和流动相中的分配量之比，用公式表示为：

$$K = \frac{\text{组分在固定相中物质的量}}{\text{组分在流动相中物质的量}} = \frac{n_s}{n_m} \tag{5-7}$$

（4）区域宽度

色谱的区域宽度是组分在色谱柱中谱带扩张的函数，它反映了色谱操作条件的动力学因素。度量色谱峰区域宽度通常有三种方法：

1）标准偏差 σ　即 0.607 倍峰高处色谱峰宽的一半，如图 5.1 中 EF 距离的一半。

2）半峰宽度 $W_{1/2}$　即峰高一半处对应的峰宽，如图 5.1 中 GH 间的距离，它与标准偏差的关系为：

$$W_{1/2} = 2.354\sigma \tag{5-8}$$

3）基线宽度 W　即色谱峰两侧拐点上的切线在基线上的截距，如图 5.1 中 IJ 的距离，它与标准偏差 σ 的关系是：

$$W = 4\sigma \tag{5-9}$$

(5) 分离度 R

又称分辨率，在色谱过程中，要说明样品中相邻两组分的分离情况，首先需要有表示分离的尺度。这可用分辨率 R 来表示，公认的一种测量分辨率的方法如图 5.2 所示。

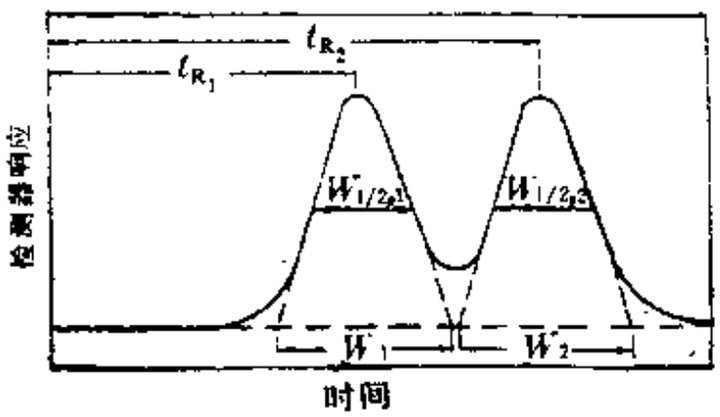


图 5.2 分离度计算示意图

$$R = 2\frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{W_1 + W_2} \tag{5-10}$$

式中，W_1 与 W_2 是峰宽，可以用基线宽度法来测得，$R \geqslant 1$ 时，两个色谱峰有比较明显的分离。$R = 1.5$ 时两个峰完全分离。分辨率概括了色谱过程热力学和动力学特性，比较全面地评述了柱效能。

5.2 气相色谱分析

以气体作为流动相的色谱法称为气相色谱法，随所用固定相状态不同，又可将其分为气固色谱和气液色谱，前者是用多孔性固体吸附剂为固定相，分离的主要对象是一些永久性的气体和低沸点的有机化合物。气液色谱多用高沸点的有机化合物涂渍在惰性载体上作为固定相。一般只要在 45℃以下具有 1.5kPa～10kPa 的蒸气压且热稳定性能好的有机及无机化合物都可用气相色谱法来分离，由于在气液色谱中可供选择的固定液种类很多，容易得

到好的选择性，所以气液色谱更有实用价值。

5.2.1 气相色谱法基本原理

在气-固色谱法中所使用的固定相是吸附剂，它具有一定的活性和大的表面积，这些吸附剂颗粒被均匀地装入色谱柱中，当组分由载气（流动相）带入柱中时，就会被吸附剂吸附，载气以一定的流速不断冲洗柱子，被吸附的组分又会逐渐解吸，进到前面的吸附表面重新被吸附，再被解吸，随着载气的不断流动，此过程便会多次反复发生。如果多组分的样品进入色谱柱，由于吸附剂对各组分有不同的吸附力，样品组分进入色谱柱内的移动速度就会产生差别，经过一段时间后，吸附力弱的组分容易被解吸，最先离开色谱柱。吸附力最强的组分不易被解吸，最后离开色谱柱，于是达到彼此分离，被分离的组分经检测器检测，由记录器描绘其色谱峰，如图 5.3。

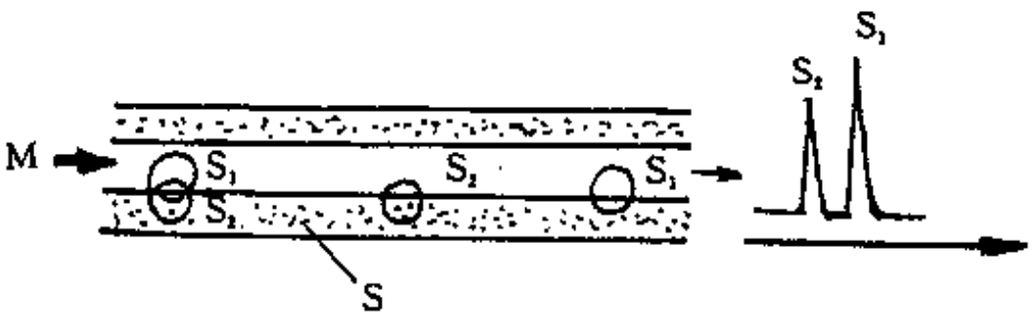


图 5.3 气相色谱分离原理示意图

M 为流动相；S 固定相；S_1、S_2 被分离组分

在气-液色谱法中所使用的固定相是涂在载体表面的液膜，这种液膜均匀地分布在载体表面，对各种有机物具有一定的溶解度，组分被载气带入柱中而到达固定相表面时，就溶解在固定相中，由于载气不断地流动，组分就从固定相挥发出来进入流动相，并随载气向前运动，再次溶解于固定相中，又再次挥发出来，这样反复进行多次，当一多组分样品进入柱中时，由于各组分在固定相中的溶解度不同，经过一段时间后，各组分在柱中的移动速度便不相同，溶解度小的组分走在前面先离开色谱柱，溶解度大的组

分走在后面后离开色谱柱，这样便达到彼此分离的目的。

5.2.2 气相色谱仪

气相色谱仪由五个系统组成：气路系统、进样系统、分离系统、温控系统以及检测和记录系统。

(1) 气路系统

气路系统的气密性、载气流速的稳定性以及测量流量的准确性，对色谱结果均有很大的影响，因此必须注意控制。

1) 载气　气相色谱中常用的载气有氢气、氮气、氦气、氩气和空气，它们一般都是由相应的高压钢瓶贮装的压缩气源供给，至于选用何种载气，主要取决于（选用的）检测器和被分离物质。

2) 气路结构　气相色谱仪主要有两种气路形式：单柱单气路和双柱双气路。目前商品仪器绝大多数为双柱双气路，适用于恒温和程序升温分析。如图 5.4 所示。

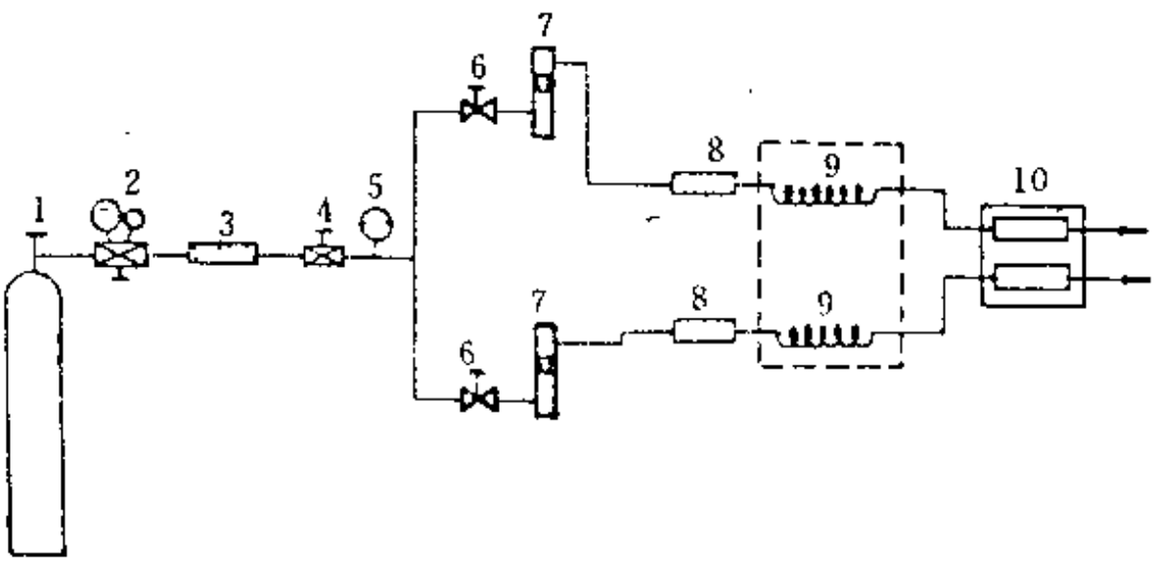


图 5.4　双气路结构示意图

1—载气；2—减压阀；3—净化器；4—稳压阀；5—压力表；6—针形阀；7—转子流速计；8—气化室；9　色谱柱；10—检测器

3) 净化器　净化器是用来提高载气纯度的装置，净化剂主要有活性炭、硅胶和分子筛、105 催化剂，它们分别用来除去烃类杂质、水分、氧气。

4) 稳压恒流装置　在恒温色谱中，在一定操作条件下，整个

系统阻力不变，故用一个稳压阀，就可使柱子的进口压力稳定，保持流速恒定，但在程序升温色谱中，柱内阻力不断增加，载气的流速逐渐变小，必须在稳压阀后串接一个稳流阀。

(2) 进样系统

进样系统包括进样装置和气化室，其作用是将液体或固体试样，在进入色谱柱前瞬间气化，然后快速定量地转入色谱柱中。

1) 进样器　目前液体样品的进样，一般都用微量注射器，常用的规格有 1μL、5μL、10μL 和 50μL 等。

气体样品的进样，常用色谱仪本身配置的推拉式六通阀或旋转式六通阀定量进样，旋转式六通阀如图 5.5 所示。

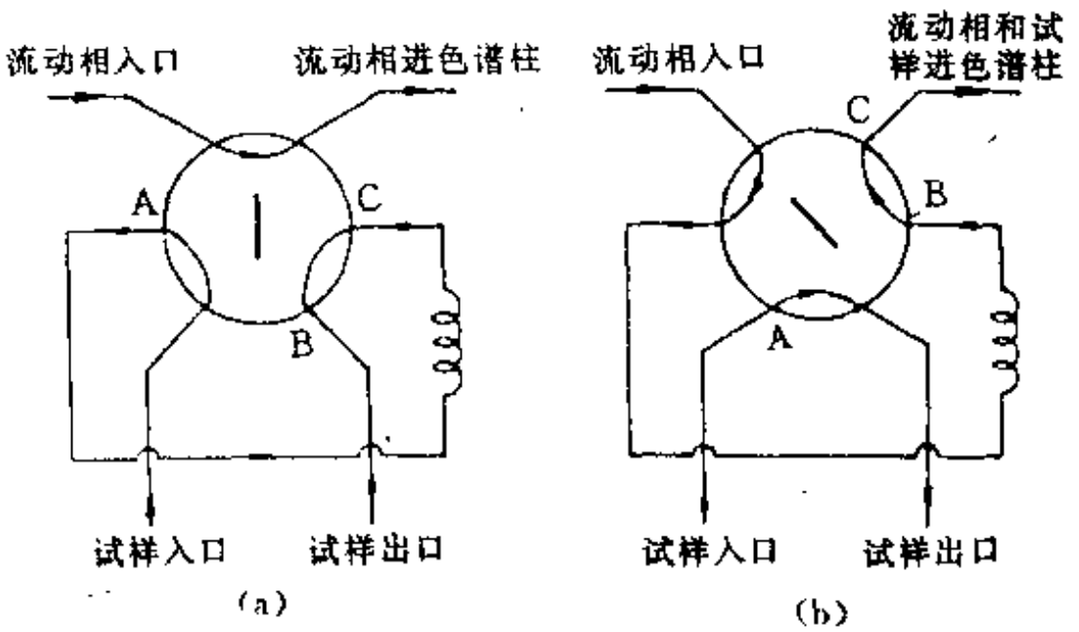


图 5.5　旋转式六通阀

(a) 取样位；(b) 试样导入色谱柱

2) 气化室　为了让样品在气化室中瞬间气化而又不分解，因此要求气化室热容量大，无催化效应，为了尽量减小柱前谱峰变宽，气化室的死体积应尽可能小。

(3) 分离系统

气相色谱的分离系统是色谱柱，它由柱管和装填在其中的固定相等所组成。

目前填充柱应用较为普遍，柱材可由金属或玻璃管制成，其内径一般为 2～4mm，长度 1～10m。柱形有 U 形或螺旋形，若螺旋形，其螺旋直径与柱内径之比一般为 15∶1 到 25∶1。

空心毛细管柱材质为玻璃或石英，内径一般为 0.2～0.5mm，长度 30～300m，呈螺旋形。

色谱柱的分离效果除与柱长、柱径和柱形有关外，还与所选用的固定相和柱填料制备技术以及操作条件等许多因素有关。

(4) 温控系统

温控系统是用于设定、控制、测量色谱柱炉（箱）、气化室、检测室三处的温度，气相色谱的流动相为气体，样品仅在气态时才能被载气携带通过色谱柱。因此，从进样到检测完毕都必须控温。同时，温度也是气相色谱分析的重要操作变数之一，它直接影响色谱柱的选择性，分离效率和检测器的灵敏度及稳定性。

在国产气相色谱仪中，多采用可控硅温度控制器连续控制柱炉（箱）的温度，对于沸点范围很宽的混合物，可采用程序升温法进行分析，所谓程序升温，是指在一个分析周期内，炉温连续地随时间由低温向高温线性或非线性地变化，以使沸点不同的组分各在其最佳柱温下流出，从而改善分离效果，缩短分析时间。

一般情况下，气化室的温度比柱温高 10～50℃。

除氢火焰离子检测器外，所有检测器对温度的变化都很敏感，尤其是热导池检测器，温度的微小变化将直接影响检测器的灵敏度和稳定性，因此，检测室的控温精度要求优于±0.1℃。

(5) 检测器

气相色谱 检测器是一种将载气里被分离组分的量转变为易于测量的信号（一般为电信号）的装置。

1) 检测器的分类

检测器通常分为积分型和微分型两类，由于微分型检测器给出的响应是峰形色谱图，它反映了流过检测器的载气中所含试样量随时间变化的情况，并且峰的面积或峰高与组分的浓度或质量流速成正比，因此，在气相色谱仪中，常采用微分型检测器。

微分型检测器又有浓度型和质量型之分，浓度型检测器（如热导池、电子捕获检测器）测量的是载气中组分浓度的瞬时变化，即响应信号正比于载气中组分的浓度。质量型检测器（如氢火焰离子化检测器）的响应值正比于单位时间内组分进入检测器的质量。

2）检测器的性能指标

灵敏度：单位被测组分通过检测器时所产生的响应值。

$$s = \frac{\Delta R}{\Delta m} \tag{5-11}$$

式中，s 为灵敏度，ΔR 为被测组分改变 Δm 单位时所产生的信号。

对于浓度型检测器，可按下式计算仪器的灵敏度：

$$s = \frac{A \cdot C_1 \cdot F_0}{C_2 \cdot m} \tag{5-12}$$

式中，A 为峰面积（cm^2）；C_1 为记录器的灵敏度（mV/cm）；C_2 为记录器的走纸速度（cm/min）；F_0 为柱出口流动相流速（mL/min）；m 为进入检测器试样的质量，对于气体试样，若用体积 V（mL）代替式中 m，则其灵敏度 s_R 的单位为 mV·mL/mL；对于液体试样，质量单位取 mg，则其灵敏度 s_L 的单位为 mV·mL/mg。

对于质量型检测器，仪器灵敏度的计算式为：

$$s_t = \frac{60 \cdot C_1 \cdot A}{C_2 \cdot m} \tag{5-13}$$

式中各符号的意义同前，应该注意，由于 s 的单位可为 mV·s/g，因此该式中 m 的单位应用 g；当 C_2 的单位是 cm/min 时，为了换算为 s，须乘以 60。

检测限：检测限是指检测器能确证反应物质存在的最低试样含量，其定义为：恰能产生相当于二倍噪音（$2R_N$）的信号时，单位时间进入检测器的质量（对质量型检测器），或单位体积载气中需含的试样量（质量或体积）（对浓度型检测器）：

$$D = \frac{2R_N}{s} \tag{5-14}$$

式中，D 为检测限，s 为灵敏度。从（5-14）可以看出，要降低仪器的检测限，必须在提高仪器灵敏度 s 的同时，最大限度地抑制噪音。

线性范围：检测器的线性范围是指其信号与被测物质浓度成线性关系的范围，以呈线性响应的样品浓度上下限的比值来表示。

3）常用检测器　气相色谱检测器已经超过 30 种，其中最常用的是热导检测器、氢火焰离子化检测器、电子捕获检测器及火焰光度检测器。现分别简述如下：

①热导检测器（TCD）：热导检测器是利用载气中混入其它气体或蒸气时，热导率发生变化的原理制成的检测器。其结构简单，性能稳定，线性范围宽，灵敏度适宜对无机、有机物质都有响应。属通用性检测器。热敏元件组成电桥电路，如图 5.6 所示，为二臂热导池。为了使灵敏度提高一倍，可将 R_2 和 R_3 以热敏元件代替，分别作为测量池和参考池，构成四臂热导池，当纯载气以一定的速度进入两臂，经过一段时间后，热导池便达到了热平衡，使电桥也处于平衡状态。此时，记录仪上记录的是一条直线——基线。当样品进入测量池时，由于二元混合气体的导热系数不同于纯载气的导热系数，故引起测量池中热敏电阻丝上的温度发生变化，其阻值也随之改变，此时，破坏了电桥的平衡，A、B 两点间的电位不再相等，记录仪上出现色谱峰。

影响热导池灵敏度的主要因素有：桥路电流、载气、热敏元件的电阻值及电阻温度系数，池体温度等。通常载气与样品气的导热系数相差越大，灵敏度越高。常用载气的导热系数大小顺序为：$H_2 > He > N_2$。一般选用 H_2 为载气。热导池检测器的灵敏度正比于热敏元件的电阻值及其电阻温度系数。因此应选择阻值大和电阻温度系数高的热敏元件。如钨丝、铼钨丝等。

②氢火焰离子化检测器（FID）：简称氢焰检测器。它具有结构简单、灵敏度高、死体积小、响应快、线性范围宽、稳定性好等优点，是常用的检测器之一。但是它仅对含碳有机化合物有响应，对某些物质，如永久性气体、水、一氧化碳、二氧化碳、氮

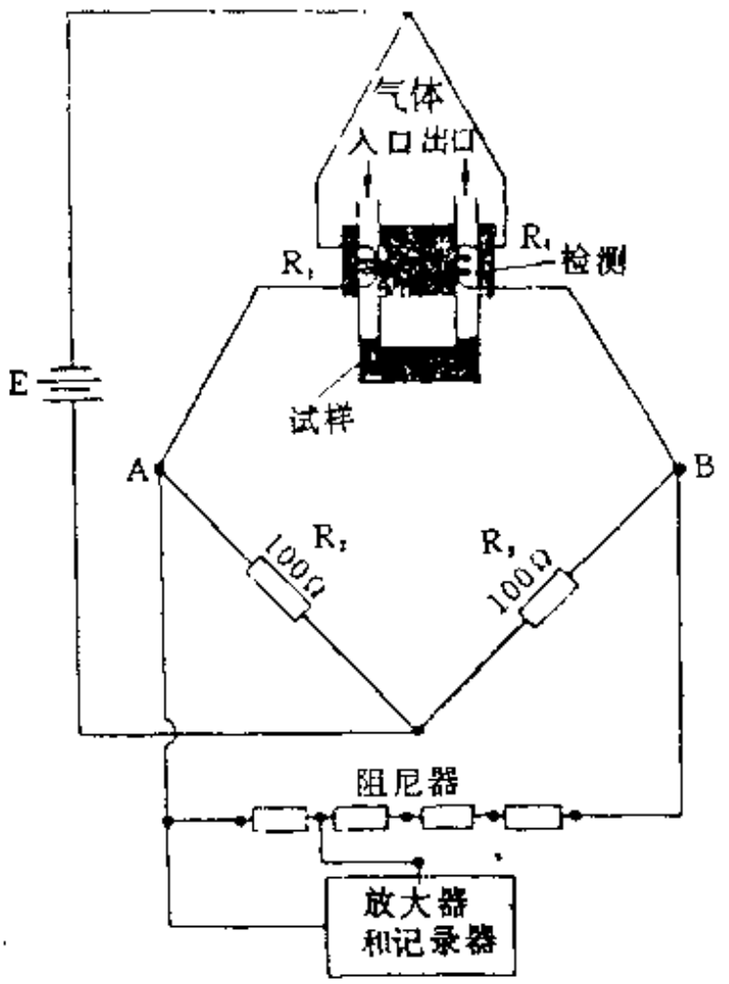


图 5.6　热导池电桥线路图

的氧化物、硫化氢等不产生信号或者信号很弱。

氢焰离子化检测器的结构如图 5.7 所示，它的主要部件是离子室，离子室大都用不锈钢制成，在离子室的下部，有气体入口、和氢火焰喷咀，在喷咀的上下部，放有一对电极（收集阳极和阴极），两极上施加一定的电压。工作时，首先在空气存在时，点燃氢焰，当被测组分由载气带出色谱柱后，与氢气在进入喷咀前混合，然后进入离子室火焰区，生成正、负离子。在电场作用下，它们分别向两极定向移动，从而形成离子流，此离子流即基流，经放大后送至记录仪记录。

③电子捕获检测器（BCD）：电子捕获检测器只对具有电负性的物质，如含卤素、硫、磷、氮的物质有响应，且电负性越强，灵

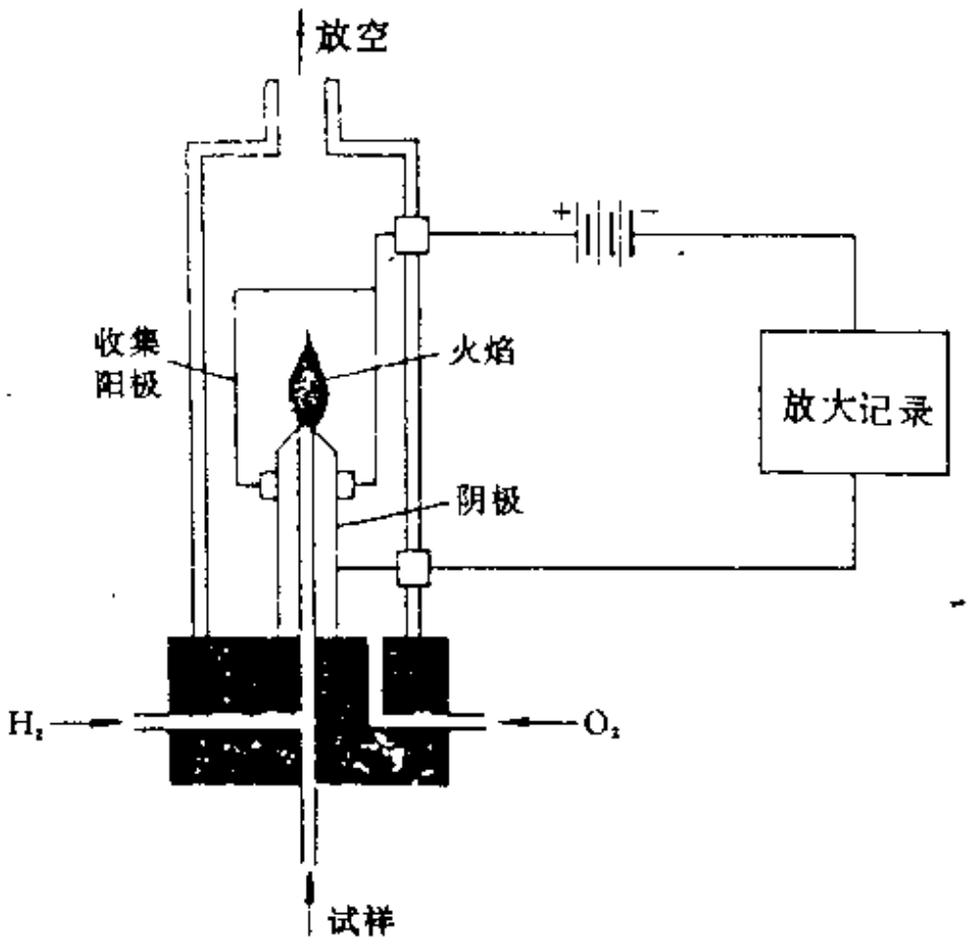


图 5.7　氢火焰离子化检测器结构图

敏度越高，一般可达 10^{-14}g/mL。

图 5.8 是同轴电极电子捕获检测器的结构示意图，在检测器池体内，装有一圆筒状 β 放射源 H^3 或 Ni^{63} 为负极，不锈钢棒为正极，两极间施加直流或脉冲电压，当载气（如 N_2）进入检测池后，放射源的 β 射线将其电离为游离基和低能电子：

$$N_2 \longrightarrow N_2^+ + e^-$$

这些电子在电场作用下，向正极运动，形成恒定的电流即基流；当电负性物质进入检测器后，就能捕获这些低能电子，这一过程的反应如下：

$$AB + e^- \longrightarrow AB^- + E$$

从而使基流下降，产生负信号—— 倒峰。

电子捕获检测器是一个具有高灵敏度和高选择性的检测器，

它经常用来分析痕量的具有电负性元素的组分，如食品、农副产品中的农药残留量，大气、水中的痕量污染物等。电子捕获检测器是浓度型检测器，其线性范围较窄约为 10^2 左右，因此，在定量分析时应特别注意这一点。

④火焰光度检测器(FPD)：火焰光度检测器又称硫磷检测器。它是一种对含磷、硫的有机化合物具有高选择性和高灵敏度的检测器，检测器主要由火焰喷嘴、滤光片、光电倍增管构成，其结构如图 5.9 所示。

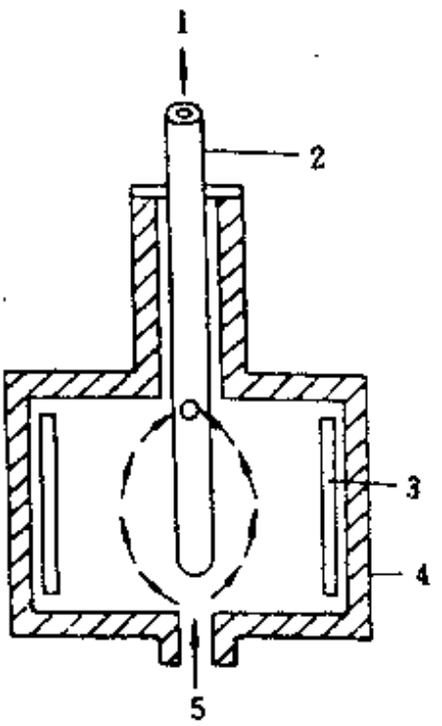


图 5.8　电子捕获检测器

1—放空；2—阳极；3—放射源；4—阴极；5—接色谱柱

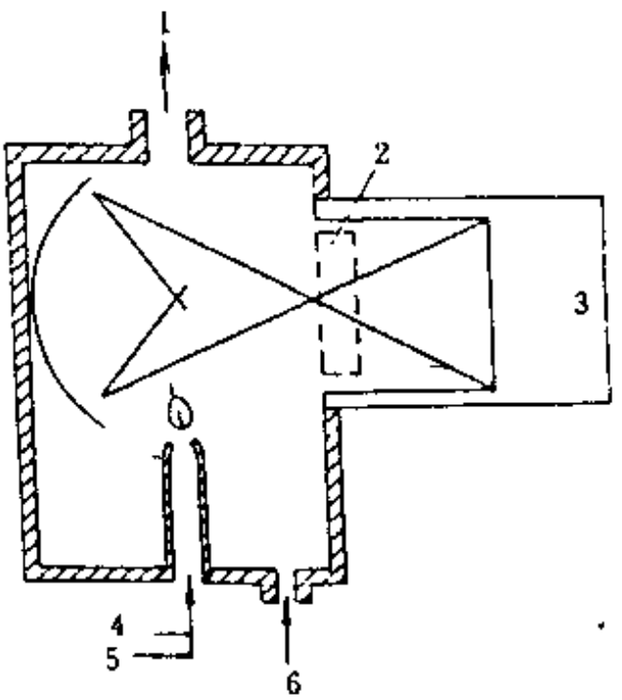


图 5.9　火焰光度检测器

1—放空；2—滤光片；3—光电倍增管；4—来自色谱柱；5—空气+O_2；6—H_2

当样品在富氢焰（H_2：O_2>3：1）中燃烧时，含硫有机化合物发生如下反应：

$$RS+2O_2 \longrightarrow SO_2+CO_2+H_2O$$

$$2SO_2+8H \longrightarrow 2S+4H_2O$$

在适当的温度下，生成具有化学发光性质的激发态 S^* 分子：

$$S + S \xrightarrow{390\text{nm}} S_2^*$$

当激发态的 S^* 分子回到基态时，发射出波长为 391nm 的特征光：

$$S_2^* \longrightarrow S_2 + h\nu$$

含磷有机化合物在富氢焰中进行与上述反应相类似的反应，形成化学发光的 HPO 碎片，发射出波长为 526nm 的特征光。采用双光路火焰光度检测器，可以同时检测硫磷化合物。

在火焰光度检测器上，有机硫、磷的检测限比碳氢化合物低一万倍，因此可以排除大量的溶剂峰和碳氢化合物的干扰。

表 5.1 列出几种常用检测器的性能。

表 5.1 常用检测器的性能

检测器性能	热 导	氢 焰	电子捕获	火焰光度
灵敏度	10^4mV·mL/mg	10^{-3}C/g	800A·mL/g	400C/g
检测限	2×10^{-6}mg/mL	10^{-13}g/s	10^{-14}g/s	10^{-11}g/s (P) 10^{-12}g/s (S)
最小检测浓度	0.1μg/mL	1ng/mL	0.1ng/mL	10ng/mL
线性范围	10^4	10^7	10^2	10^3
最高温度	500℃	~1000℃	225℃ (H^3) 350℃ (Ni^{64})	270℃
进样量	1~40μL	0.05~0.5μL	0.1~10ng	1~400ng
载气流速 (mL/min)	1~200	1~200	10~200	10~100
试样性质	所有物质	含碳有机物	多卤、亲电子物	硫、磷化物
应用范围	无机气体、有机物	有机物及痕量分析	农药、污染物	农药残留物及大气污染

5.2.3 气相色谱柱和固定相

气相色谱法能否将某一混合物完全分离，主要取决于色谱柱的种类和效能，而这在很大程度上又取决于柱中固定相的选择是

适当。气相色谱固定相一般可分为两类：液体固定相和固体固定相，其中液体固定相由固定液和载体组成。

（1）固定液

1）对固定液的要求

气相色谱固定液主要是一些高沸点的有机化合物，作为固定液的有机化合物应具有如下条件：

A. 热稳定性好，在使用温度下，不发生聚合、分解或交联等现象，且有较低的蒸气压，以免固定液流失。通常，固定液有一个“最高使用温度”。

B. 化学稳定性好，固定液与样品或载气不能发生不可逆的化学反应。

C. 固定液的粘度和凝固点要低，以便在载体表面能均匀分布。

D. 各组分必须在固定液中有一定的溶解度。

2）固定液的分类

气-液色谱用的固定液有数百种，在实际工作中，一般按固定液的极性和化学类型来分类。

A. 按固定液的极性分类　此法规定强极性的固定液β,β′-氧二丙腈的极性为100，非极性的固定液角鲨烷的极性为0。

此种类型固定液的极性值在0～100中间，一般又将其分为五级，每20单位为一级，相对极性在0～+1间的叫非极性固定液，+1～+2为弱极性固定液，+3为中等极性固定液，+4～+5为强极性固定液，非极性亦可用“—”表示。

一些常用固定液的相对极性数据列于表5.2中。

表5.2　常用固定液的极性数据

固定液	相对极性	级别	固定液	相对极性	级别
角鲨烷	0	−1	XE−60	52	+3
阿皮松	7～8	+1	新戊二醇丁酸聚酯	58	+3
SE−30，OV−1	13	+1	PEG−20M	68	+4
DC−550	20	+2	PEG　600	74	+4

续表

固定液	相对极性	级别	固定液	相对极性	级别
己二酸二辛酯	21	+2	己二酸聚乙二醇酯	72	+4
邻苯二甲酸二辛酯	28	+2	己二酸二乙二醇酯	80	+4
邻苯二甲酸二壬酯	25	+2	双甘油	89	+5
聚苯醚 OS-124	45	+3	TCEP	98	+5
磷酸三甲酚酯	46	+3	β、β′-氧二丙腈	100	+5

B. 按固定液的化学结构分类　这种分类方法是将有相同官能团的固定液排列在一起，然后按官能团的类型不同分类，这样就便于按组分与固定液“结构相似”原则选择固定液。表 5.3 列出了按化学结构分类的各种固定液。

表 5.3　按化学结构分类的固定液表

固定液的结构类	极　　性	固定液举例	分离对象
烃　类	最弱极性	角鲨烷，石蜡油	分离非极性化合物
硅氧烷类	极性范围广 从弱极性到 强极性	甲基硅氧烷苯基硅 氧烷，氰基硅氧烷， 氰基硅氧烷	不同极性化合物
醇类和醚类	强极性	聚乙二醇	强极性化合物
酯类和聚酯	中强极性	苯甲酸二壬脂	应用较广
腈和腈醚	强极性	氧二丙腈，苯乙腈	极性化合物
有机皂土			分离芳香异构体

色谱工作者还按某些特征常数将固定液进行分类，其中最有价值的是按麦氏常数进行分类，在总结大量固定液的麦氏常数后，发现许多固定液是相似的，在实际工作中，通常选出十二种最常用的固定液，如表 5.4 所示。一般说来，麦氏常数和越大者，该固定液的极性越强。

表 5.4　十二种常用固定液

序号	固定相名称	型号	麦氏常数和	最高使用温度℃
1	角鲨烷	SQ	0	150
2	甲基硅油或甲基硅橡胶	*SE-30,V-101, SP-2100,SF-96	205～229	340

续表

序号	固定相名称	型号	麦氏常数和	最高使用温度℃
3	苯基（10%）甲基聚硅氧烷	OV-3	423	300
4	苯基（20%）甲基聚硅氧烷	OV 7	592	300
5	苯基（50%）甲基聚硅氧烷	DC-710 *OV-17，SP-2250	827～884	300
6	苯基（60%）甲基聚硅氧烷	OV-22	1075	300
7	三氟丙基（50%）甲基硅氧烷	OV-210，*QF-1，SP-2401	1500～1520	250
8	β氰乙基(25%)甲基聚硅烷	XE-60，AN600	1785	275
9	聚乙二醇－20000	*carbowax20M	2290～2308	225
10	聚已二酸二乙醇酯	PEGA	2692	150
11	聚丁二酸二乙二醇酯	*DEGA	3128～3430	200
12	123—三（2—氰乙氧基）丙烷	TCEP	4145	175

*使用几率大

3）固定液的选择

在选择固定液时，一般可按照“相似相溶”的规律，因为这时分子间的作用力强，选择性高，分离效果好，可从以下几个方面进行考虑：

A. 非极性试样一般选用非极性的固定液。非极性固定液对样品的保留作用，主要靠色散力。分离时，试样中各组分基本上按沸点从低到高的顺序流出色谱柱。

B. 中等极性的试样应首先选用中等极性固定液。在这种情况下，组分与固定液分子之间的作用力主要为诱导力和色散力，分离时组分基本上按沸点从低到高先后流出色谱柱。

C. 强极性试样应选用强极性固定液，此时，组分与固定液分子间的作用主要靠静电力，组分一般按极性从小到大的顺序流出，对含极性和非极性组分的样品，非极性组分先流出。

D. 具有酸性或碱性的极性试样，可选用带有酸性或碱性基团的高分子多孔微球，组分一般按相对分子质量大小顺序分离。

E. 能形成氢键的试样，应选用氢键型固定液，如腈醚和多元

醇固定液等。此时各组分将按形成氢键能力的大小顺序分离。

F. 对于复杂组分，可选用两种或两种以上的混合固定液，配合使用，增加分离效果。

G. 对大多数组分性质不明的未知样品，一般首先在最常用的五种固定液上进行实验，观察未知物色谱图的分离情况，然后在十二种常用固定液中，选择合适极性的固定液。

（2）载体

载体的作用是使固定液能在其表面上形成一层薄而匀的液膜，载体应有如下特点：具有多孔性，即比表面积大；化学惰性，且有较好浸润性；热稳定性好；有一定的机械强度，使固定相在制备和填充过程中不易粉碎。

1）载体的种类及性能

载体大致可分为两大类，即硅藻土类和非硅藻土类。硅藻土类载体是天然硅藻土经煅烧等处理后而获得的具有一定粒度的多孔性颗粒，非硅藻土类载体品种不一，多在特殊情况下使用，如氟载体、玻璃珠等。

硅藻土类载体是目前气相色谱中广泛使用的一种载体，按其制造方法的不同，又可分为红色载体和白色载体两种。

红色载体因含少量氧化铁颗粒呈红色而得名，如 6201，C-22 耐火砖和 ChromosorbP 型号的载体等。红色载体的机械强度大，孔径小（约 2μm），比表面积大（约 $4m^2/g$），表面吸附性较强，有一定的催化活性，适用于涂渍高含量固定液，分离非极性化合物。

白色载体是天然硅藻土在煅烧时加入少量碳酸钠之类的助熔剂，使氧化铁变为白色的铁硅酸钠而得名，如 101，Chromosorb W 等型号的载体，白色载体比表面积小（$1m^2/g$），孔径较大（8～9μm），催化活性小，所以适于涂渍低含量固定液，分离极性化合物。

2）硅藻土载体的预处理

普通硅藻土载体的表面有硅醇基（Si—OH）和少量金属氧化

物。因此，它的表面上既有吸附活性，又有催化活性。如果涂渍的固定液量较低，则不能将其吸附中心和催化中心完全遮盖，用这种固定相来分析样品时会造成色谱峰的拖尾，为此，在涂渍固定液前，应对载体进行预处理，使其表面钝化。常用的预处理方法有：酸洗（除去酸性作用基团）、碱洗（除去碱性作用基团）、硅烷化（消除氢键结合力）、釉化（表面玻璃化、堵住微孔）等。

（3）固体吸附剂

用气相色谱分析永久性气体时，常用固体吸附剂作固定相，因为气体在一般固定液里的溶解度甚小，目前还没有一种满意的固定液能用于分离它们，然而在固体吸附剂上，它们的吸附热差别较大，故可以得到满意的分离。

气-固色谱中的固体吸附剂有非极性的活性炭及具有特殊吸附作用的分子筛，弱极性的氧化铝、强极性的硅胶等。使用时，可根据它们对各种气体吸附能力的不同，选择最合适的吸附剂，常见的固体吸附剂及其一般用途列于表 5.5 中。

表 5.5　气-固色谱法常用的几种吸附剂及其性能

吸附剂	主要化学成分	最高使用温度（℃）	性质	活化方法	分离特征	备注
活性炭	C	<300	非极性	粉碎过筛，用苯浸泡几次，以除去其中的硫磺焦油等杂质，然后在350℃下通入水蒸气，吹至乳白色物质消失为止，最后在180℃烘干备用	分离永久性气体及低沸点烃类，不适于分离极性化合物	商品色谱用活性炭，可用水蒸气处理
石墨化炭黑	C	>500	非极性	同上	分离气体及烃类，对高沸点有机化合物也能获得较对称峰形	

续表

吸附剂	主要化学成分	最高使用温度（℃）	性质	活化方法	分离特征	备注
硅胶	$SiO_2 \cdot xH_2O$	<400	氢键型	粉碎过筛后，用6 mol·L^{-1} HCl浸泡1～2 h，然后用蒸馏水洗到没有氯离子为止，在180℃烘箱中烘6～8 h。装柱于使用前在200℃下通载气活化2 h	分离永久性气体及低级烃	商品色谱用硅胶，只需在200℃下活化处理
氧化铝	Al_2O_3	<400	弱极性	200～100℃下烘烤活化	分离烃类及有机异构物，在低温下可分离氢的同位素	
分子筛	$x(MO) \cdot y(Al_2O_3) \cdot zSiO_2 \cdot nH_2O$	<400	极性	粉碎过筛后，用前在350～550℃下活化3～4h，或在350℃真空下活化2h	特别适用于永久性气体和惰性气体的分离	

（4）新型合成固定相——高分子多孔微球

高分子多孔微球是一类新型合成有机固定相，它既是载体又起固定液作用，可以在活化后直接用于分离，也可以作为载体在其表面上涂渍固定液后再用于分离。高分子多孔微球分为极性和非极性两种，非极性的是由苯乙稀、二乙稀苯共聚而成，如国内的GDX1型和2型；极性的是在苯乙烯、二乙烯苯共聚物中引入极性官能团，如国内的GDX3和4型，国外的Porapak N等。

5.2.4 气相色谱定性和定量分析方法

（1）定性分析

用气相色谱法进行定性分析，就是根据保留值或与其相关的值来判断每个色谱峰代表何种物质，在许多情况下，还需要与其它一些化学方法或仪器方法相配合，才能准确地判断某些组分是

否存在。

1）用已知物对照进行定性

当有待测组分的纯样品时，用对照法进行定性极为简单，可采用单柱比较法，峰高加入法或双柱比较法。

单柱比较法是在相同的色谱条件下，分别对已知纯样及待测试样进行色谱分析，得到两张色谱图，然后比较其保留时间或保留体积，当两者的参数相同时，即可认为待测试样中有纯样品那种组分存在。

双柱比较法是在两极性不同的色谱柱上，测定纯样品和待测组分在其上的保留参数，如果都相同，则可较准确地判断试样中有与此纯样相同的物质存在。双柱法比单柱法更为可靠，因为有些不同的化合物会在某一固定液上表现出相同的色谱性质。

峰高加入法是将已知纯样加入待测组分后再进行分析，并与原来的待测组分的色谱图进行比较，若前者的色谱增高，则可认为加入的已知纯物与样品中的某一组分为同一化合物。

2）用经验规律和文献值进行定性分析

当没有待测组分的纯样时，一般可以用文献值进行定性，或者用气相色谱中的经验规律进行定性。有碳数规律和沸点规律，但仅适用于同系物和同族具有相同碳数链的异构体化合物。

(2) 定量分析

在一定色谱条件下，组分i的质量（m_i）或其在流动相中的浓度，与检测器响应信号（峰面积 A_i 或峰高 h_i）成正比：

$$m_i = f_i^A \cdot A_i \tag{5-15}$$

或

$$m_i = f_i^h \cdot h_i \tag{5-16}$$

式中，$f_i^A f_i^h$ 是绝对校正因子，这是色谱定量分析的依据。

1）响应信号的测量

色谱峰的峰高是其峰顶与基线之间的距离。

测量峰面积的方法分为手工测量和自动测量两大类，现代色谱中一般都装有准确测量色谱峰面积的电学积分仪，如果没有积分装置，可用手工测量，再用有关公式计算峰面积，对于对称的

峰，近似计算公式为[1]：

$$A_i = 1.065 \cdot h_i \cdot W_{\frac{1}{2}} \tag{5-17}$$

不对称峰的近似计算公式[2]：

$$A_i = 1/2h_i(W_{0.15} + W_{0.85}) \tag{5-18}$$

式中 $W_{0.15}$和 $W_{0.85}$分别是峰高 0.15 和 0.85 处的峰宽值。

因峰面积的大小不易受操作条件如柱温、流动相、流速、进样速度等的影响，故其更适于作为定量分析的参数。

2）定量校正因子

A. 绝对校正因子是指某组分 i 通过检测器的量与检测器对该组分的响应信号之比，组分 i 的峰面积和峰高的绝对校正因子分别为：

$$f_i^A = \frac{m_i}{A_i} \tag{5-19}$$

和

$$f_i^h = \frac{m_i}{h_i} \tag{5-20}$$

m_i 的单位用克、摩尔、体积表示时，校正因子分别称为质量校正因子（f_g），摩尔校正因子（f_m）和体积校正因子（f_V）。

绝对校正因子受仪器及操作条件的影响很大，故其应用受到限制，在实际定量分析中，一般常采用相对校正因子。

B. 相对校正因子 相对校正因子是指组分 i 与基准组分 s 的绝对校正因子之比，即

$$f_{is}^A = \frac{f_i^A}{f_s^A} = \frac{A_s \cdot m_i}{A_i \cdot m_s} \tag{5-21}$$

$$f_{is}^h = \frac{f_i^h}{f_s^h} = \frac{h_s \cdot m_i}{h_i \cdot m_s} \tag{5-22}$$

式中，f_{is}^A和 f_{is}^h分别为组分 i 的峰面积和峰高相对校正因子，f_s^A 和 f_s^h 分别为基准组分 s 的峰面积和峰高绝对校正因子，其余符号的含义同前。

---

[1] 将对称峰当作等腰三角形处理，再乘以校正系数 1.065。

[2] 1/2（$W_{0.15}+W_{0.85}$）可视为平均峰宽，再乘以峰高 h_i，即得峰面积。

必须注意，相对校正因子是一个无因次量，但它的数值与采用的计量单位有关。

由于绝对校正因子很少使用，因此，一般文献上提到的校正因子，都是相对校正因子。

C. 相对响应值　相对响应值（S_{is}）也称相对应答值，即相对灵敏度，当计量单位相同时，它们与相对校正因子互为倒数：

$$S_{is} = \frac{1}{f_{is}} \tag{5-23}$$

（3）定量方法

A. 外标法　外标法是色谱定量分析中较简易的方法，该法是将欲测组分的纯物质配制成不同浓度的标准溶液，使浓度与待测组分相近，取定量的上述溶液进行色谱分析，得到标准样品的对应色谱图，以峰高或峰面积对浓度作图，应是一条通过原点的直线，分析样品时，在上述完全相同的色谱条件下，取制作标准曲线时同样量的试样分析，测得该试样的响应信号后，由标准曲线即可查出其含量。

此法的优点是操作简单，因面适于工厂控制分析和自动分析；结果的准确度取决于进样量的重现性和操作条件的稳定性。

B. 内标法　当只需测定试样中某几个组分，或试样中所有组分不可能全部出峰时，可采用内标法。具体做法是：准确称取样品 W_m 克，加入 W_φ 克某种纯物质作为内标物，进行色谱分析。根据被测组分与内标物的色谱峰面积 A_i 与 A_φ 或峰高 h_i 与 h_φ 求被测物的含量。

$$\text{则} \qquad \frac{m_i}{W_\varphi} = \frac{A_i \cdot f_{is}^A}{A_\varphi f_{\varphi s}^A}$$

$$\text{故有} \quad m_i\% = \frac{m_i}{W_m} \cdot 100\% = \frac{W_\varphi}{W_m} \cdot \frac{A_i \cdot f_{is}^A}{A_\varphi \cdot f_{\varphi s}^A} \times 100\% \tag{5-24}$$

式中 A_i，A_φ 为被测组分和内标物的峰面积，f_{is}^A 和 $f_{\varphi s}^A$ 为被测组分和内标物的相对质量校正因子。

在实际工作中，一般以内标物作为基准，即 $f_{is}^{A}=1$，此时式(5-24)可简化为

$$m_i\% = \frac{W_\varphi}{W_m} \cdot \frac{A_i}{A_s} \cdot f_{is}^{A} \times 100\% \tag{5-25}$$

内标法的要求是：待测试样中不含内标物；内标峰应与试样中各组分的峰分开，并尽量接近欲分析的组分。内标法的缺点，是在试样中增加了一个内标物，这常常给分离造成一定的困难。

C. 归一化法　归一化法是把试样中所有组分的含量之和按100%计算，以它们相应的色谱峰面积或峰高为定量参数，通过下列公式计算各组含量：

$$m_i\% = \frac{A_i f_{is}^{A}}{\sum_{i=1}^{n} A_i f_{is}^{A}} \times 100\% \tag{5-26}$$

$$m_i\% = \frac{h_i f_{is}^{h}}{\sum_{i=1}^{n} h_i f_{is}^{h}} \times 100\% \tag{5-27}$$

当各组分的 f_{is}^{A} 相近时，计算公式简化为

$$m_i\% = \frac{A_i}{\sum_{i=1}^{n} A_i} \times 100\% \tag{5-28}$$

由上述计算公式可见，使用这种方法的条件是：经过色谱分离后，样品中所有的组分都要能产生可测量的色谱峰。

该法的主要优点是：简便、准确；操作条件（如进样量，流速等）对分析结果影响较小，常用于常量分析，尤其适合于进样量很少而其体积不易准确测量的液体样品。

5.2.5　气相色谱法的应用

气相色谱法的应用极为广泛，它不仅成功地应用于不同领域中多组分物质的分离和分析，而且广泛地应用于化学理论的研究中，目前它还是化工生产过程中重要的监控手段。

(1) 在分离和分析中的应用

气相色谱法具有分离效率高，灵敏度高及分析速度快的特点，它广泛地应用于分离分析气体和易挥发或可转化为易挥发的液体

和固体，对于那些不易挥发和易分解的物质，可采用化学转化法，使其转变成易挥发的稳定的衍生物后，再进行分析。例如，某些无机物可转化成金属卤化物（如 $GeCl_4$、$SnCl_4$、$AsCl_3$ 和 $TiCl_4$ 等）或金属络合化合物（如β-二酮类）之后再进行分析，对于高分子或生物大分子，可用裂解色谱法，分析其裂解产物，然后得出有关信息。

以下是几则气相色谱分析的应用实例：

1）石蜡氧化尾气的分析

色谱操作条件：柱 400×0.2cm，GDX-102（轻度氧化改性）；柱温 150℃；载气 N_2；15mL/min；检测器，氢焰；记录器，衰减 10；色谱仪，国产 SP-2305E 型。

其色谱图示于图 5.10，36mm 内完成了 38 种成分的测定。

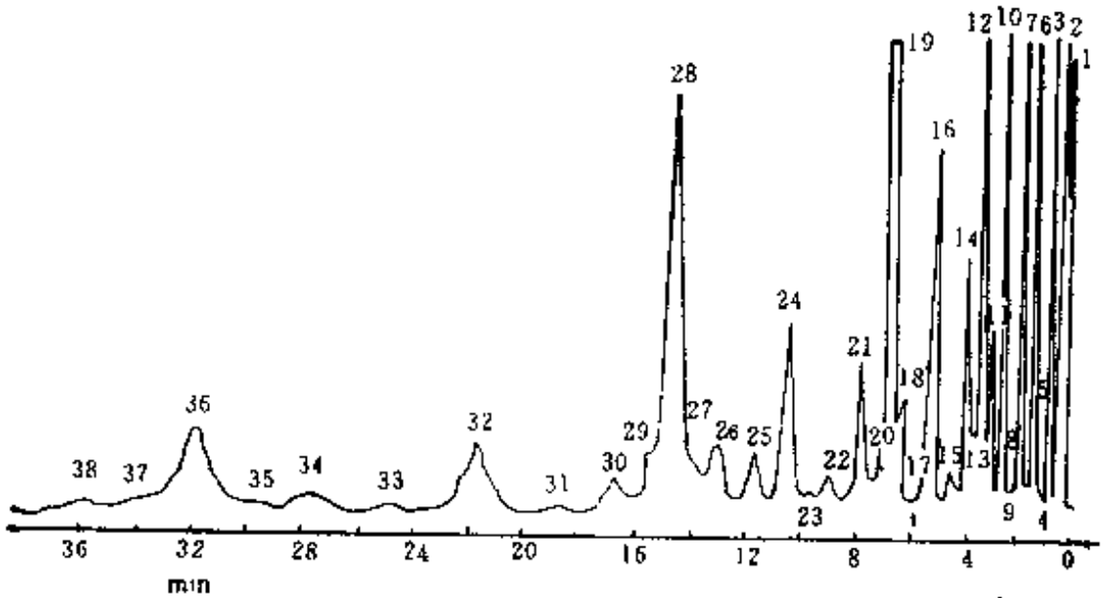


图 5.10　石蜡氧化尾气的分析色谱图

1—甲烷，2—乙烷，3—丙烷，6—丁烷，7—乙醛，8—甲醇，10—戊烷，11—乙醇，12—丙醛，13—丙酮，14—乙酸甲酯，16—己烷，17—异丁醛，18—丙醇，19—丁醛，20—乙酸乙酯，21—丙酸甲酯，24—庚烷，25—异丁醛，26—乙酸，27—丁醇，28—戊醛，29—丁酸甲酯，30—戊酮，32—辛烷，33—异己醛，34—丙酸，36—己醛，37—戊酸甲酯，38—己酮

2）汽油族组成的测定

色谱操作条件：色谱柱 200×0.4cm，38% N，N-双（2-氰乙基）甲酰胺+6201 红色载体；吸附柱：3.7～14～1.3cm，内装硫

酸铜吸附剂；柱温 85℃；汽化室 220℃；检测室 200℃；载气流速 50mL/min；检测器 FID；色谱仪，3700 色谱仪，另加加热炉、四通阀及六通阀。

其色谱图见图 5.11。

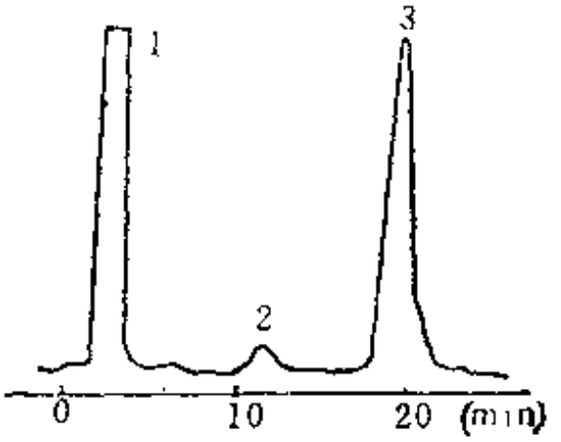


图 5.11 气相色谱分析汽油族组成色谱图

1-- 烷烃；2- 芳烃；3- 烯烃

(2)在化学研究中的应用

气相色谱法在化学研究中的应用是多方面的。例如：

①通过测定保留时间，研究某些化学平衡的性质，如潜热、溶解热、活度系数、分配系数、熵变和焓变等。

②测定谱峰通过色谱柱后扩宽的程度，研究某些动力学过程，如测定液体和气体的扩散系数，反应速率常数和吸附速率常数等。

③根据保留体积或者峰面积，测定物质的某些物化性质，如相对分子质量、表面积、孔率分布及液膜厚度等。

5.3 高效液相色谱分析

在液相柱色谱中采用细粒固定相和高压输液泵，以提高分离效率，这种色谱法称为高效液相色谱法。

高效液相色谱的分离原理和其他色谱法相同，与气相色谱法比较，高效液相色谱的固定相和流动相二者都可以与样品分子发生选择性的相互作用，都可以根据需要作相应的改变，高效液相色谱法不受样品挥发度和热稳定性限制，凡能溶于某种溶剂的物质都可以借助这种方法进行测定，因此，它非常适合于生物大分子、离子型化合物、不稳定的天然产物及其它各种高分子化合物的分离与分析。

5.3.1 高效液相色谱法的分类及其分离原理

根据分离机制的不同，高效液相色谱法可分为下述几种类型：

液-液色谱法、液-固色谱法、离子交换色谱法和空间排阻色谱法等。

（1）液-液色谱法（或称液-液分配色谱法）

流动相和固定相都是液体，从理论上说，流动相与固定相之间应互不相溶，两者之间有一个明显的分界面，试样溶于流动相后，在色谱柱内经过分界面进入固定液（固定相）中，由于试样组分在固定相和流动相之间的相对溶解度存在差异，因而溶质在两相间进行分配，当达到平衡时，物质的分配同样服从于下式：

$$K = \frac{c_s}{c_m} = k \cdot \frac{V_m}{V_s} \qquad (5\text{-}29)$$

式中，K 是分配系数，k 为容量因子，c_s 和 c_m 是溶质在固定相和流动相中的浓度，V_m 和 V_s 分别为流动相和固定相的体积。

在液-液色谱中，为了避免固定液的流失，一般对于亲水性固定液常用疏水性流动液，即流动液的极性小于固定液的极性，这种情况称为正相液-液色谱，反之，若流动液的极性大于固定液的极性，则称为反相液-液色谱，后者的出峰顺序正好与正相液-液色谱相反。

（2）液-固色谱法（或称吸附色谱法）

流动相为液体，固定相为吸附剂。这是根据物质吸附作用的不同来进行分离的，其作用机制是溶质分子（X）和溶剂分子（S）对吸附剂活性表面的竞争吸附，可用下式表示：

$$X_m + nS_s \rightleftharpoons X_s + nS_m \qquad (5\text{-}30)$$

式中，X_m 和 X_s 分别表示在流动相中和被吸附的溶质分子；S_s 代表被吸附在表面上的溶剂分子，S_m 表示在流动相中的溶剂分子；n 是被吸附的溶剂分子数；溶质分子 X 被吸附，将取代固定相表面上的溶剂分子，这种竞争吸附达到平衡时，可用下式表示：

$$K = \frac{[X_s]\ [S_m]^n}{[X_m]\ [S_s]^n} \qquad (5\text{-}31)$$

式中：K 为吸附平衡系数，简称吸附系数。上式表明，如果溶剂分子吸附性更强，则被吸附的溶质分子将相应的减少，显然，吸

附系数大的组分，吸附剂对它的吸附力强，保留值就大。

（3）离子交换色谱法

离子交换色谱是基于离子交换树脂上可电离的离子与流动相中具有相同电荷的溶质离子进行可逆交换，依据这些离子对交换剂具有不同的亲和力而将它们分离。

凡是在溶剂中能够电离的物质通常都可以用离子交换色谱法来进行分离，被分析物质电离产生的离子与树脂上带相同电荷的离子（反离子）进行交换而达到平衡，其过程可用下式表示：

$$M^+ + (Na^+\ O_3S\text{—树脂}) \rightleftharpoons (M^+\ ^-O_3S\text{—树脂}) + Na^+$$

（溶剂中）　　（溶剂中）

(5-32)

$$X^- + (Cl^-\ ^+R_4N\text{—树脂}) \rightleftharpoons (X^-\ ^+R_4N\text{—树脂}) + Cl^-$$

（溶剂中）　　（溶剂中）

(5-33)

从式（5-32）可以看到，溶剂中的阳离子M^+与树脂中的Na^+交换以后，溶剂中的M^+进入树脂，而Na^+进入溶剂里，最终达到平衡。同样，在式（5-33）中的阴离子X^-与树脂中的Cl^-进行交换，达平衡后，服从子下式：

$$K=\frac{[-NR_4^+X^-]\ [Cl^-]}{[-NR_4^+Cl^-]\ [X^-]} \tag{5-34}$$

分配系数K值愈大，表示溶质的离子与离子交换剂的相互作用愈强，由于不同的物质在溶剂中离解后，对离子交换中心具有不同的亲和力，因此就产生不同的分配系数，亲和力高的在柱中的保留值也就愈大。

（4）空间排阻色谱法

空间排阻色谱法以凝胶作为固定相，液体作为流动相，它的分离机制与其它色谱法不同，类似分子筛效应，但其孔径要大得多，一般为几十至几百纳米，色谱柱内填充凝胶，凝胶内具有一定大小的孔穴，试样进入色谱柱后，随流动相在凝胶外部间隙以及孔穴旁流过，体积大的分子不能渗透到凝胶孔隙里去而受到排

阻，因此较早地被冲洗出来，中等体积的分子产生部分渗透作用，小分子可渗透到孔穴里去，因有一个平衡过程而较晚被冲洗出来。这样，试样组分基本上是按其分子大小受到不同排阻而先后由柱中流出，从而实现分离。对同系物来说，洗脱体积是分子量的函数，洗脱次序将决定于分子量大小，分子量大的先流出色谱柱，分子量小的后流出。排阻色谱法也称凝胶渗透法、凝胶过滤法。

5.3.2 高效液相色谱仪

高效液相色谱仪一般分为 4 部分：高压输液系统、进样系统、分离系统和检测系统。此外，还可以根据一些特殊的要求，配备一些附属装置，如梯度洗脱、自动进样及数据处理装置等。

图 5.12 是高效液相色谱仪的结构示意图，其工作过程如下：高压泵将贮液罐的溶剂经进样器送入色谱柱中，然后从检测器的出口流出。

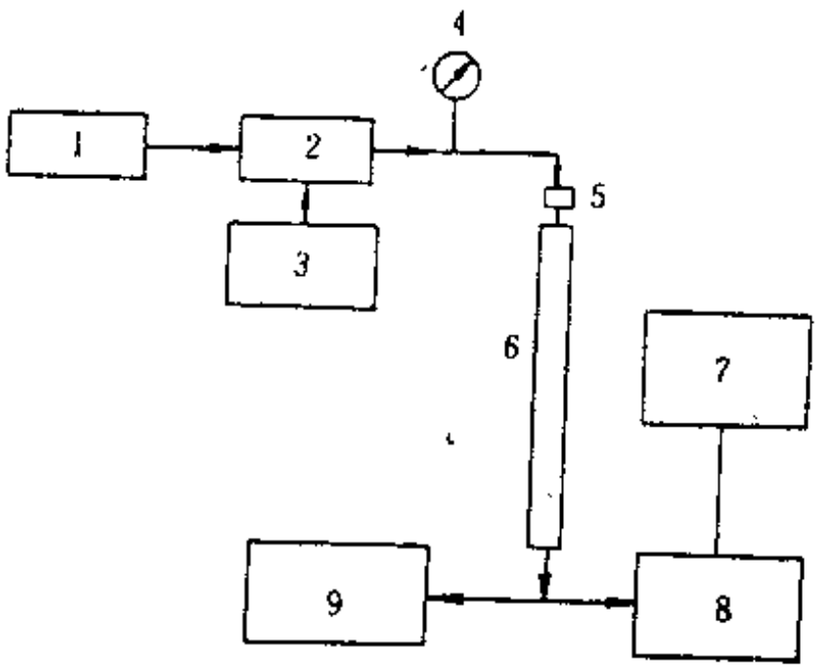


图 5.12 高效液相色谱仪结构示意图

1—贮液器；2—高压泵；3—梯度洗脱装置；4—压力表；5—进样器；6—色谱柱；7—记录仪；8—检测器；9—馏分收集器

当欲分离样品从进样器进入时，流经进样器的流动相将其带入色谱柱中进行分离，然后依先后顺序进入检测器，记录仪将入检测器的信号以峰形的形式记录下来，得到液相色谱图。现将高压泵、

梯度洗脱装置、进样器、色谱柱、检测器等主要部件简述于后。

(1) 高压泵

液相色谱的流动相（载液）是用高压泵来输送的，由于色谱柱很细（1～6mm），填充剂粒度小（几十微米），因此阻力很大，为达到快速、高效的分离，必须有很高的柱前压力，以获得高速的液流。对高压输液泵，一般要求 150～200MPa 的压强，还要求流量稳定，因为它不仅影响柱效能，而且直接影响到峰面积的重现性和定量分析的精密度，还会引起保留值和分辨能力的变化；另外，要求压力平稳无脉动，如果压力的不稳和脉动的变化，会使检测器的噪声加大，仪器的最小测量值升高；对于流速也要有一定的可调范围，因为载液的流速是分离条件之一。

高压泵按其性质可分为恒流泵和恒压泵两类。

1) 恒流泵　这种泵输液流量保持恒定，与外界色谱柱等的阻力无关。常用的有往复泵和螺旋泵。

往复式柱塞泵：它的构造与一般工业用高压供液泵相似，体积较小，由马达带动小柱塞（直径 3mm 左右）在小液腔内以每分钟数十次到一百多次的速度往复运动，当小柱塞抽出时，液体自入口单向阀吸入液腔；当小柱塞推入时，入口单向阀受压关死，液体自出口单向阀输出，当柱塞再次抽出时，管路中液体的外压力迫使出口单向阀关闭，同时液体又自入口单向阀吸入液腔，如此周而复始，压力渐渐上升，流量可借调节柱塞的冲程或马达的转速来控制，往复柱塞泵的优点是液腔体积小（约 1/3～1/2mL），容易清洗及更换流动相；但输液脉动性大是其缺点，故需外加压力阻滞器，以使压力平稳。

螺旋泵（注射式柱塞泵）：它相当于一个大的医用注射器，筒体由不锈钢制成，体积为 200～300mL。柱塞由步进马达带动螺杆使柱塞成直线运动，把液体自液缸中推出，流量借改变马达的转速来调节，一筒液体推完后，即打开充液阀门（手动或电磁启动），由另一快速马达带动柱塞迅速后退进行吸液，直至充满（时间约 30～60s），然后关闭充液阀，开启供液阀，又由步进马达推

动液体输出。这种泵的优点是压力平稳无脉冲，其缺点是换液清洗需拆泵，比较麻烦。

2）恒压泵　与恒流泵不同，这类泵保持输出压力恒定，故流动相的流速不仅取决于泵的输出压力，还取决于色谱柱的长度，填充物的粒度，填充情况以及流动相的粘度等，通常用的恒压泵为气胀放大泵，简称气动泵，其结构如图 5.13 所示，它具有两个柱塞，气缸柱塞的面积 A_1 大于液缸的面积 A_2。设气缸压强为 P_1，液缸压强为 P_2，则

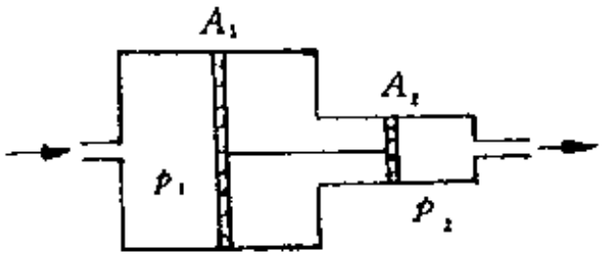


图 5.13　恒压泵示意图

$$P_2 = \frac{P_1 A_1}{A_2} \tag{5-35}$$

气缸柱塞与液缸柱塞的面积比大约为 45（也有用 10∶1 的），所以当以 1MPa 压强的气体推柱塞时，液缸柱塞端面即有 45MPa 的压强（不计摩擦力），将液缸内液体推出，调气体压力，即可改变输出的液压，气动泵的优点是压力稳定，无脉动，结构简单，操作和换液清洗较方便。缺点是流速要随溶剂的粘度不同而改变。

（2）梯度洗脱装置

高效液相色谱中的梯度洗脱，和气相色谱的程序升温一样，给分离工作带来很大的方便，现在已成为完整的高效液相色谱仪中一个重要的不可缺少的部分。所谓梯度洗脱，就是载液中含有两种（或更多）不同极性的溶剂，在分离过程中按一定的程序连续改变载液中溶剂的配比和极性，通过载液中极性的变化来改变被分离组分的分离因素，以提高分离效果，应用梯度洗脱还可以使分离时间缩短，分辨能力增加。由于峰形的改善，还可以提高最小检测量和定量分析的精度。梯度洗脱可以采用在常压下预先按一定的程序将溶剂混合后再用泵输入色谱柱，这叫做低压梯度，也称外梯度；也可以将溶剂用高压泵增压以后输入色谱系统的梯度

混合室，加以混合后送入色谱柱，即所谓高压梯度或称内梯度系统。

(3) 进样装置

1)隔膜-注射进样　这种进样方式同气相色谱法一样，试样用微量注射器刺过色谱柱上端装有一层弹性隔膜（氟橡胶）的进样器，直接注入色谱柱填充剂的顶端中心，这种进样方式的优点是，装置比较简单，可根据需要任意改变进样量；但缺点是不能承受高压；隔膜的针刺部分容易泄漏，如采用双层隔膜双隔板的进样器，在每块弹性隔膜之间有一块中心有小孔（直径 0.7mm）的不锈隔板，这样使得弹性隔膜上只有很小的面积承受压力，试样用微量注射器刺过两层隔膜注入色谱柱，这种进样器可在 210MPa 的压力下，穿刺 170 次以上。

2)进样阀进样　是通过进样阀直接向压力系统内进样而不必停止流动相流动，由于每次进样量都是用定量管来计算的，因此重现性较好（可达 0.5%），它可以在高压（可到 200MPa）下迅速送进相当大体积（>50μL）的试样，这种进样方式适用于高压下自动进样面试样量较大的情况。进样阀进样对峰的展宽的影响比注射器进样要大一些。

(4) 色谱柱

液相色谱法常用的色谱柱大都采用内径为 1～6mm 的厚壁玻璃管或内壁抛光的不锈钢管，柱长一般为 0.5m，多采用直形柱，直形的玻璃柱管和内壁抛光的不锈钢柱管具有较高的柱效，易于在填充时保证填充均匀。

液相色谱法的装柱是一项技巧性很强的技术，对某些填充剂(如多孔玻璃微珠等)，当粒度>20μm 时，比较容易装柱，一般都采用和气相色谱法相同的干式装柱法。若填充材料是化学键合固定相粒度<20μm，必须采用湿式装柱法，先将填充材料配成悬浊液贮于容器中，在高压泵的作用下压入色谱柱。

(5) 检测器

目前商品仪器中应用最广泛的是紫外光度检测器和差示折光

检测器，现简要介绍这两种检测器的基本原理及其特性。

1)紫外光度检测器　它的作用原理是基于被分析试样对特定波长紫外光的选择性吸收，试样浓度与吸光度的关系服从比耳定律。图 5.14 是一种双光路结构的紫外光度检测器光路图。为适应高效液相色谱分析的要求，测量池体积都很小，在 5～10μL 之间，光路长 5～10mm，其结构形式常采用 H 型或 Z 型，接收元件采用光电管、光电倍增管或光敏电阻，检测波长一般固定在 254nm 和 280nm。也有使用可调波长的紫外检测器的。近年来，已出现可快速扫描的紫外检测器，这不仅可选用适宜的检测波长，以扩大其使用范围，还可记录组分的紫外吸收光谱。

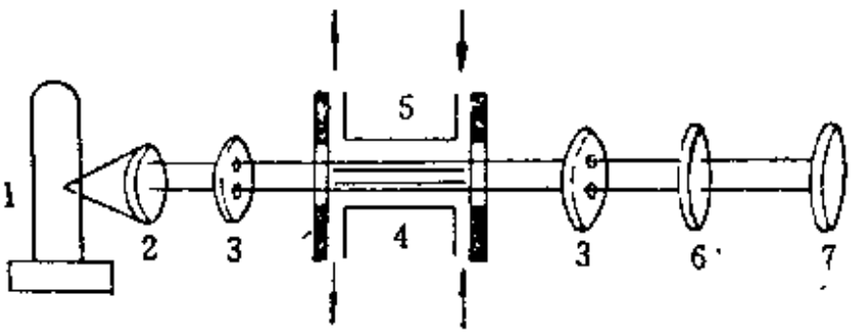


图 5.14　紫外光度检测器光路图

1—低压汞灯；2—透镜；3—遮光板；4—测量池；5—参比池；6—紫外滤光片；7—双紫外光敏电阻

紫外光度检测器具有很高的灵敏度，最小检测浓度可达 10^{-9} g/mL，因而即使是那些对紫外光吸收较弱的物质，也可用这种检测器进行检测。此外，这种检测器对温度和流速不敏感，可用于梯度洗脱，其结构较简单，缺点是不适用于紫外光完全不吸收的试样，溶剂的选用受限制。

2)差示折光检测器　差示折光检测器是借连续测定流通池中溶液折射率的方法来测定试样浓度的检测器，溶液的折射率是纯溶剂（流动相）和纯溶质（试样）的折射率乘以各物质的摩尔浓度之和。因此溶有试样的流动相和纯流动相之间折射率之差，表示试样在流动相中的浓度。

差示折光检测器按其工作原理可以分成偏转式和反射式两种

类型，现以前者为例作一介绍，当介质中成分发生变化时，其折射随之发生变化，如入射角不变（一般选 45°），则光束偏转角是介质（例如流动相）中成分变化（例如有试样流出）的函数。因此，利用测量折射角偏转值的大小，便可以测定试样的浓度。图 5.15 是一种偏转式差示折光检测器的光路图。

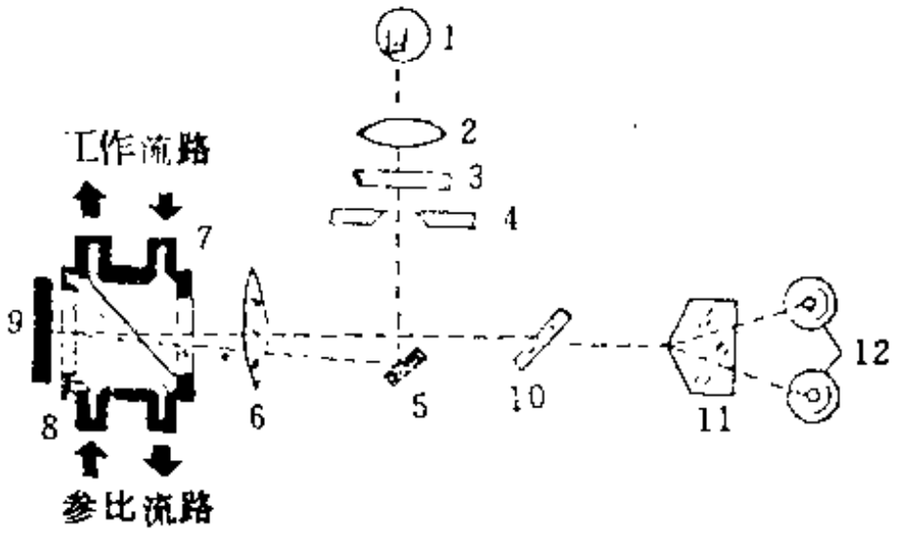


图 5.15　偏转式差示折光检测器光路图

1—钨丝灯光源；2—透镜；3—滤光片；4—遮光板；5—反射镜；6- 透镜；7－工作池；8- 参比池；9—平面反射镜；10—平面细调透镜；11—棱镜；12—光电管

光源 1 射出的光线由透镜 2 聚焦后，从遮光板 4 的狭缝射出一条细窄光束，经反射镜 5 反射以后，由透镜 6 汇聚两次，穿过工作池 7 和参比池 8，被平面反射镜 9 反射出来，成象于棱镜 11 的棱口上，然后光束均匀分解为两束，到达左右两个对称的光电管 12 上，如果工作池和参比池皆通过纯流动相，光束无偏转，左右两个光电管的信号相等，此时输出平衡信号，如果工作池中有试样通过，由于折射率改变，造成了光束能量不等，因此输出一个代表偏转角大小，也就是试样浓度的信号而被检测，红外隔热滤光片 3 可以阻止那些容易引起流通池发热的红外光通过，以保证系统工作的热稳定性，平面细调透镜 10 用来调整光路系统的不平衡。

几乎每种物质都有各自不同的折射率，因此都可用差示折光检测器来检测，如同气相色谱仪的热导池一样，它是一种通用型的浓度检测器，灵敏度达到 10^{-7}g/mL，主要缺点在于它对温度变化很敏感，折射率的温度系数 10^{-4}g/mL·RIU[1] /℃，因此检测器的温度控制精度应为±10^{-3}℃。此检测器不能用于梯度洗提。

5.3.3 液相色谱固定相

高效色谱柱是高效液相色谱的心脏，而其中最关键的是固定相及其填装技术。现按液相色谱法的四种类型所用固定相分述如下。

(1) 液-液色谱法固定相

液-液色谱法所用的担体可分为如下几类：

1)全多孔型担体　高效液相色谱法早期使用的担体与气相色谱法相类似，是颗粒均匀的多孔球体，例如由氧化硅、氧化铝、硅藻土制成的直径 100μm 左右的全多孔型担体，由于填料粒度大不规则、填充不均匀造成峰展宽，70 年代初期出现了小于 10μm 直径的全多孔型担体，它由 nm 级的硅胶微粒堆聚而成为 5μm 或稍大的全多孔小球，由于其颗粒小，传质距离短，因此柱效高，柱容量也不小。

2)表层多孔型担体　又称薄壳型微珠担体，它是直径为 30～40μm 的实心核(玻璃微珠)，表层上附有一层厚度约为 1～2μm 的多孔表面 (多孔硅胶)，由于固定相仅是表面很薄一层，因此传质速度快，加上是直径很小的均匀球体，装填容易，重现性较好，因此在 70 年代前期得到较广泛使用，但是由于比表面积较小，因此试样容量低，需要配用较高灵敏度的检测器，随着近年来对全多孔微粒担体的深入研究和装柱技术的发展，目前已出现用全多孔微粒担体取代表层多孔固定相的趋势。

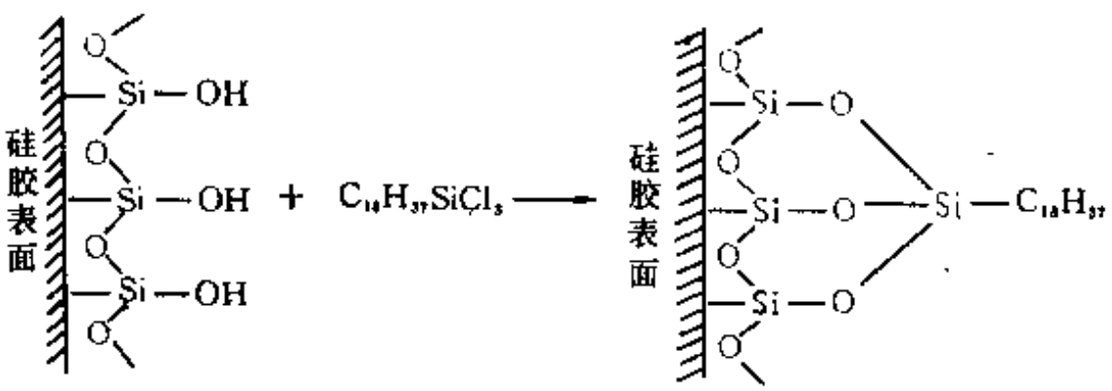
原则上，气相色谱用的固定液，只要不和流动相互溶，就可用作液-液色谱固定液，但考虑到在液-液色谱中流动相也影响分

---

[1] RIU 为折射率单位。

离，故在液-液色谱中常用的固定液只有极性不同的几种，如β，β′-氧二丙腈、聚乙二醇-400、聚酰胺、三甲撑乙二醇、羟乙基硅酮、正十八烷和角鲨烷等。

3）化学键合固定相　80年代后期发展了一种新型的固定相——化学键合固定相，即用化学反应的方法通过化学键把有机分子结合到担体表面。根据在硅胶表面（具有≡Si—OH基团）的化学反应不同，键合固定相可分为：硅氧碳键型（≡Si—O—C）；硅氧硅碳键型（≡Si—O—Si—C）；硅碳键型（≡Si—C）和硅氮键型（≡Si—N）四种类型，例如在硅胶表面利用硅烷化反应制得≡Si—O—Si—C键型的反应为：



在上述类型中使用最为广泛的为≡Si—O—Si—C键型，因为它的化学键稳定、耐水、耐热、耐有机溶剂，是液相色谱的理想固定相，我国已试制成功薄壳玻珠-烷基、薄壳玻珠-苯基、多孔硅珠-烷基、堆积硅珠-烷基等等。

化学键合固定相具有如下一些特点：

Ⅰ．表面没有液坑，比一般液体固定相传质快得多；

Ⅱ．无固定液流失，增加了色谱柱的稳定性和寿命；

Ⅲ．由于可以键合不同官能团，能灵活地改变选择性；

Ⅳ．有利于梯度洗提，也有利于配用灵敏的检测器和馏分收集。

由于存在着键合基团覆盖率问题，化学键合固定相的分离机制既不是全部吸附过程，亦不是典型的液-液分配过程，而是双重

机制兼而有之，只是按键合量的多少而各有侧重。

（2）液 固吸附色谱法固定相

液-固吸附色谱法采用的吸附剂有硅胶、氧化铝、分子筛、聚酰胺等，如前所述，可分为全多孔型和薄壳型两种，目前较常使用的是 5～10μm 的硅胶微粒（全多孔型）。

（3）离子交换色谱法固定相

通常有两种类型：

1）薄膜型离子交换树脂 常用的为薄壳型离子交换树脂，即以薄壳玻珠为担体，在它的表面涂约 1%的离子交换树脂而成。

2)离子交换键合固定相 用化学反应将离子交换基团结合在惰性担体表面，它也分为两种形式，一种是键合薄壳型，担体是薄壳玻珠，另一种是键合微粒担体型离子交换树脂，它的担体是微粒硅胶，后者是近年来出现的新型离子交换树脂，它具有键合薄壳型离子交换树脂的优点，室温下即可分离，柱效高，且试样容量较前者大。

上述两类离子交换树脂，又可分为阳离子及阴离子交换树脂，阳离子交换树脂又分为强酸性与弱酸性树指；阴离子交换树脂也分为强碱性及弱碱性树脂。由于强酸或强碱性离子交换树脂比较稳定，因此在高效液相色谱中应用较多。

（4）排阻色谱法固定相

常用的排阻色谱固定相分为软质、半硬质和硬质凝胶三种。所谓凝胶，是含有大量液体（一般是水）的柔软而富于弹性的物质，是一种经过交联而具有立体网状结构的多聚体。

1）软质凝胶 如葡聚糖凝胶、琼脂糖凝胶等，适用于水为流动相，葡聚糖凝胶也称交联葡聚糖凝胶，是由葡聚糖（右旋糖酐）和甘油基通过醚桥（—O—CH_2—CHOH—CH_2—O—）相交联而成的多孔网状结构，在水中膨胀成凝胶粒子，葡聚糖凝胶孔径的大小，可由制备时添加不同比例的交联剂来控制，交联度大的孔隙小，吸水少，膨胀也少，适用于小分子量物质的分离，交联度小的孔隙大，吸水膨胀的程度也大，适用于大分子量物质的分

离。这类凝胶只能用于常压排阻色谱法。

2）半硬质凝胶　如苯乙烯-二乙烯基苯交联共聚凝胶，适用于非水溶剂流动相，可耐较高压力。

3）硬质凝胶　如多孔硅胶、多孔玻珠等，可控孔径玻璃珠是近年来受到重视的一种固定相，它具有恒定的孔径和较窄的粒度分布，因此色谱柱易于填充均匀，对流动相溶剂体系（水或非水溶剂）、压力、流速、pH 值或离子强度等都影响较小，适用于高流速下操作。

在选择柱填料时首先要考虑分子量排阻极限（即无法渗透而被排阻的分子量极限），每种商品填料都给出了它的分子量排阻极限，可以参考有关资料。

5.3.4　液相色谱流动相

在液相色谱中，当固定相选定时，流动相的种类、配比能显著地影响分离效果，因此流动相的选择很重要。

在选择流动相时应注意下列几个因素：

1）流动相纯度。一般采用分析纯试剂，必要时需进一步纯化，以除去有干扰的杂质。因为在色谱柱整个使用期间，流过色谱柱的溶剂是大量的，如溶剂不纯，则长期积累杂质而导致检测器噪声增加，同时也影响收集的馏分纯度。

2）应避免使用会引起柱效损失或保留特性变化的溶剂。例如在液-固色谱中，硅胶吸附剂不能使用碱性溶剂（胺类）或含碱性杂质的溶剂。同样，氧化铝吸附剂不能使用酸性溶剂。

在液-液色谱中流动相应与固定相不互溶（仅是相对的），否则，造成固定相流失，使柱的保留特性变更。

3）对试样要有适宜的溶解度，否则，在柱头易产生部分沉淀。

4）溶剂的粘度小些为好，否则会降低试样组分的扩散系数，造成传质速率缓慢，柱效下降。同时，在同一温度下，柱压随溶剂粘度增加而增加。

5）应与检测器相匹配。例如对紫外光度检测器而言，不能用对紫外光有吸收的溶剂。

在选用溶剂时，溶剂的极性显然仍为重要的依据。例如在正相液-液色谱中，可先选中等极性溶剂为流动相，若组分的保留时间太短，表示溶剂的极性太大；改用极性较弱的溶剂，若组分保留时间太长，则再选极性在上述两种溶剂之间的溶剂；如此多次实验，以选得最适宜的溶剂。

常用溶剂的极性顺序排列如下：

水（极性最大）、甲酰胺、乙腈、甲醇、乙醇、丙酮、丙醇、二氧六环、四氢呋喃、甲乙酮、正丁醇、醋酸乙酯、乙醚、异丙醚、二氯甲烷、氯仿、溴乙烷、苯、氯丙烷、甲苯、四氯化碳、二硫化碳、环己烷、己烷、庚烷、煤油（极性最小）。

为了获得合适的溶剂极性强度，常采用二元或多元组合的溶剂系统作为流动相，按其作用可分或底剂及洗脱剂两种。底剂决定基本的色谱分离情况；而洗脱剂则起调节试样组分的滞留并对某几个组分具有选择的分离作用。因此，流动相中底剂和洗脱剂的组合选择直接影响分离效率。一般，底剂采用低极性溶剂如正己烷、苯、氯仿等；而洗脱剂则根据试样的性质选取极性较强的溶剂如醚、酯、酮、醇和酸等。

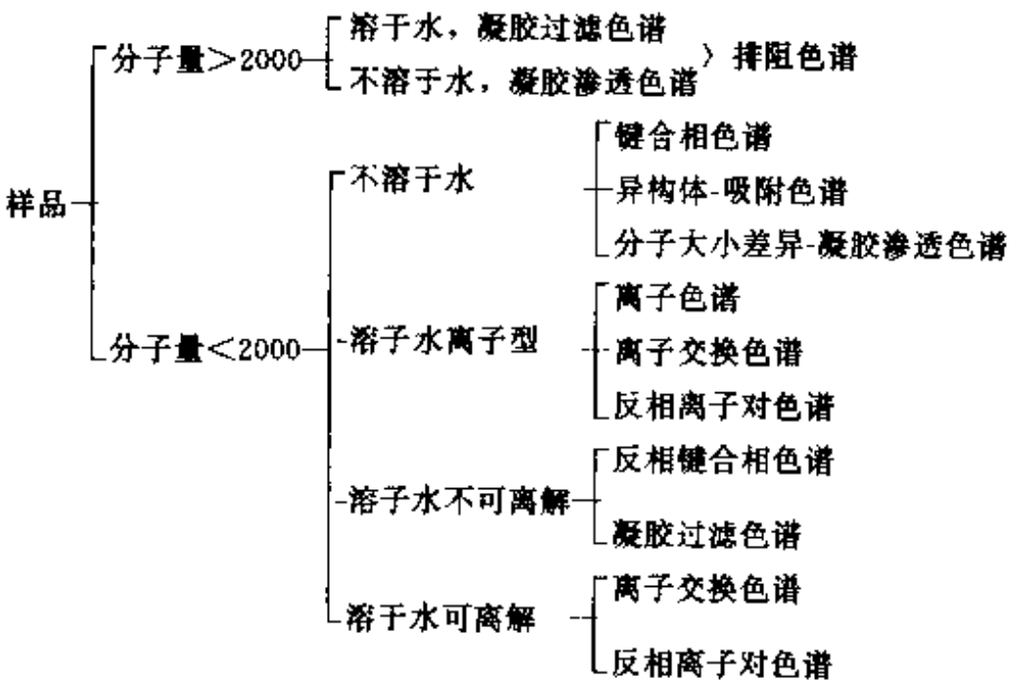
在反相色谱中，一般以水为流动相的主体，以加入不同配比的有机溶剂作调节剂。

离子交换色谱分析主要在含水介质中进行，组分的保留值可用流动相中盐的浓度（或离子强度）和 pH 来控制，增加盐的浓度导致保留值降低，由于流动相离子与交换树脂相互作用力不同，因此流动相中的离子类型对试样组分的保留值有显著的影响，一般各种阴离子的滞留次序为柠檬酸离子$>SO_4^{2-}>$草酸离子$>I^->NO_3^->CrO_4^{2-}>Br^->SCN^->Cl^->HCOO^->CH_3COO^->OH^->F^-$，所以用柠檬酸离子洗脱要比用氟离子快，阳离子的滞留次序大致为：$Ba^{2+}>Pb^{2+}>Ca^{2+}>Ni^{2+}>Cd^{2+}>Cu^{2+}>Co^{2+}>Zn^{2+}>Mg^{2+}>Ag^+>Cs^+>Rb^+>K^+>NH_4^+>Na^+>H^+>Li^+$，但差别不及阴离子明显，对阳离子交换柱，流动相 pH 增加，使保留值降低，在阴离子交换柱中，情况则相反。

排阻色谱法所用的溶剂必须与凝胶本身非常相似，这样才能润湿凝胶并防止吸附作用，当采用软质凝胶时，溶剂必须能溶胀凝胶，因为软质凝胶的孔径大小是溶剂吸留量的函数。

5.3.5 分离方式的选择

高效液相色谱中几种分离方法都有各自的适用范围，具体选用哪一种分离方法比较合适，这决定于样品的性质，如分子量范围、溶解度、官能团类型及其数量等，由红外、紫外、核磁等数据可获得样品的有关信息，有助于选择分离方式。若组分分子量大于 2000，应采用排阻色谱法，若样品溶于水，则以水溶液为流动相；若样品溶于有机溶剂，则溶剂可用作流动相，若分子量小于 2000，首先应确定样品是否溶于水，若样品溶于水，可考虑用离子交换色谱法、离子色谱法或反相键合相色谱；若样品不溶于水，但溶于有机溶剂，可考虑用键合相色谱或吸附色谱，若样品溶于中等极性或强极性溶剂，应选用非极性或弱极性固定相，若溶于非极性溶剂，则应采用极性固定相。分离方式选择的一般原则可示意如下：



分离方式确定后，可以选择固定相，高效液相色谱中 70%以上的分离工作是用反相键合相色谱完成的，流动相与固定相之间存在一定的配伍关系，必须综合考虑。

5.3.6 高效液相色谱法的应用

高效液相色谱不仅是快速有效的分离手段，也是定性定量分析的有力工具，它以分析速度快分离效能高和检测灵敏等特点配合液-液分配、离子交换和凝胶渗透等多种方式，及在分离过程中各种流动相的变换和梯度洗脱技术的运用，使其在各个领域中得到了广泛的应用。

(1) 定性定量分析

在大多数情况下，色谱分析的目的不在于分离，而在于对分离后的物质进行定性和定量分析。高效液相色谱法也可采用气相色谱的常用技术，利用样品在色谱过程中的各种特性进行定性和定量分析。

当作定性分析时，可用色谱鉴定法定性，如标准对照法，保留值定性法，相对保留值定性法，保留指数定性法和文献值对照法等。也可收集分离后的馏分，用具有专属性的化学反应法或用红外、荧光、质谱和核磁共振波谱法等非色谱法定性。

当作定量分析时，其测定方式和计算方法与气相色谱法相同，可用归一化法、内标法、外标法等进行测定。

(2) 纯物质制备

高效液相色谱除了用于定性定量分析外，还可用于制备纯物质。其做法是：在色谱仪的出口处，安装一个馏分收集器，按色谱峰的出峰信号起落，逐一收集，除去流动相后，即可得到物质的纯品。这种方法可在一般分析柱上进行，也可在大型色谱仪的制备柱上进行。在适当的条件下，对一般的分析柱(内径 3～4mm，长 30cm)，用加大进样量的办法，可以完成 5～100mg 的“制备量”，纯度可达 99.99%以上。该法和一般的经典提纯方法（如重结晶、精密分馏等）相比，具有更高的分辨率，方便快速，而且纯度高，是一种有效的分离提纯方法。

(3) 分离

高效液相色谱的分离效能和分离速度是经典液相色谱、精密分馏及一般的化学方法难以比拟的。它不受样品挥发度和热稳定

性的限制，非常适合于分离生物药品的大分子、离子型化合物、不稳定的天然产物以及其他高分子量和挥发性差的混合物。因此，它可用于分离的样品范围很宽。例如，高聚物、稠环芳烃、石油产品、农药、食品添加剂、抗氧化剂、增塑剂、药物、生物碱、抗菌素、甾体激素、氨基酸以及动植物组织、临床诊断、生命科学、宇宙航行和流体中各类化合物的分离等也都可应用高效液相色谱。

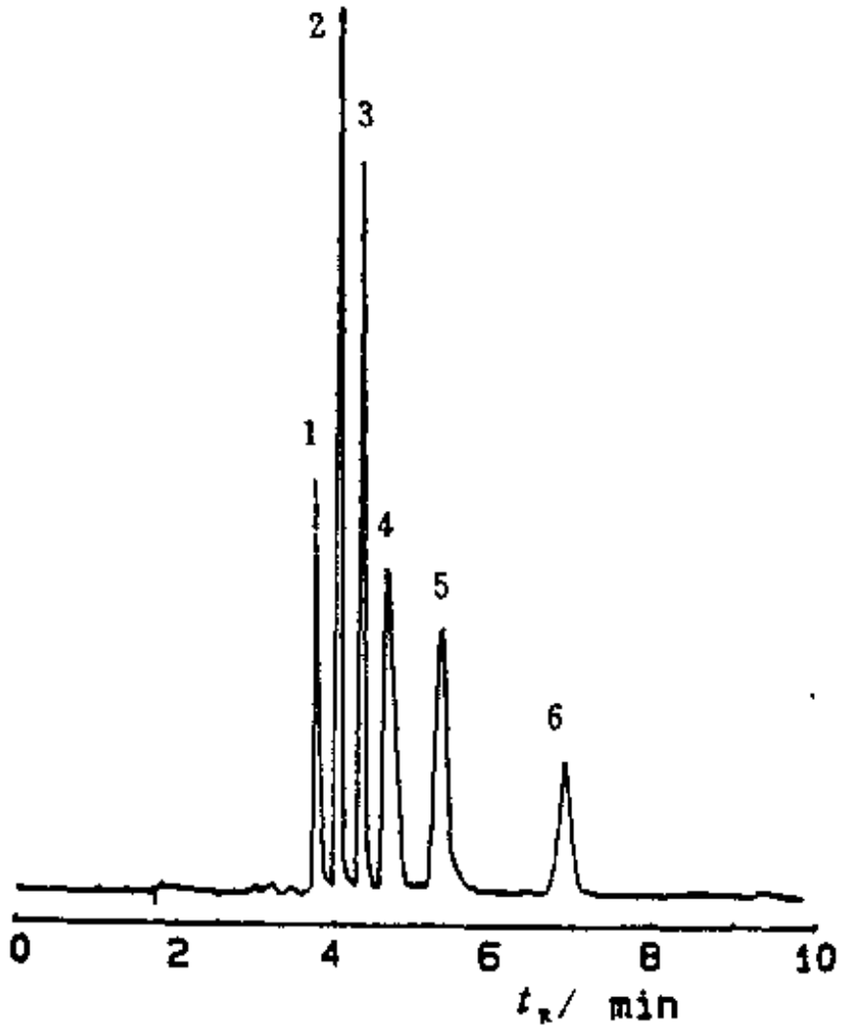


图 5.16　六种双黄原酸的 HPLC 图

1—二乙基双黄原酸；2—乙基-异丙基双黄原酸；3—二异丙基双黄原酸；4—乙基-异丁基双黄原酸；5—异丙基-异丁基双黄原酸；6—二异丁基双黄原酸

在科学研究中，高效液相色谱法不仅分离了大量的无机物（如稀土及各种裂变产物等），同时还对大量的合成有机物、天然产物、核酸、核甙、核甙酸及有关化合物进行了有效的分离，解

决了许多生物学上的重要问题，如蛋白质的结构和氨基酸的快速分离等。

以下是高效液相色谱用于定量分离和测定的几个具体实例：

1）六种双黄原酸捕收剂的测定

色谱条件：色谱柱，HS-5 C18，150×4.6mm（5μm）；流动相，MeOH/H_2O 90/10；流动相流速，1.0mL/min。其色谱图见图 5.16。

（2）碱土金属和重金属离子的色谱分析

色谱操作条件：色谱柱 250×4.6mm，Necleosil 10 SCX；流动相，草酸（0.5m mol·L^{-1}）—乙二胺（2m mol·L^{-1}），pH=3.5；检测，PAR-Zn-BDTA，其色谱图见图 5.17。

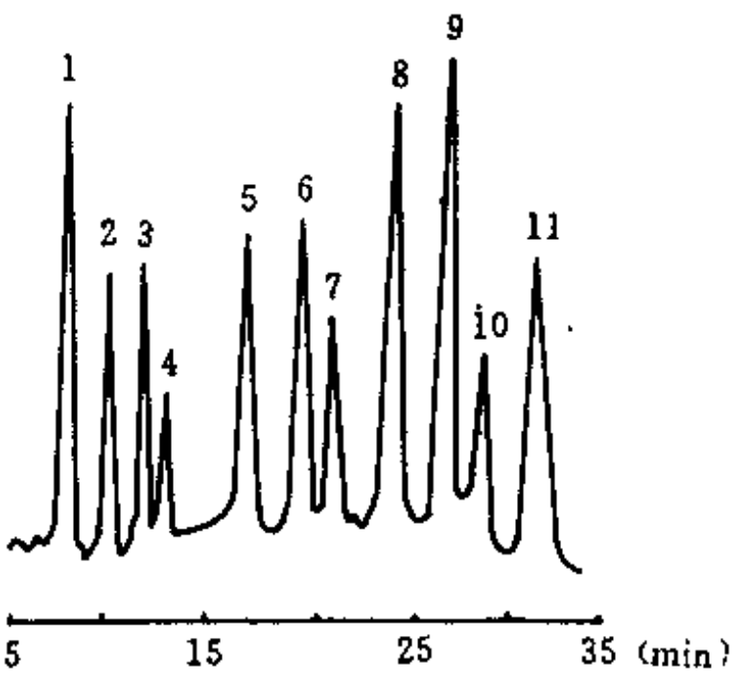


图 5.17　离子交换色谱分离碱土与重金属的色谱图

1. Cu 2. Ni 3. Zn 4. Co 5. Fe 6. Cd 7. Mn 8. Mg 9. Ca 10. Sr 11. Ba

习　题　5

1. 什么是色谱分析？色谱法一般有哪些主要类型？

2. 用绘图法说明保留时间（t_R）、死时间（t_0）、调整保留时间（t'_R）的定义。

3. 某色谱法测定中组分 A 流出需 15.0min，B 流出需 25.0min，而不溶于固定相的物质 C 流出需 2.0min，问：

①B 相对于 A 的相对保留值为多少？

②组分 A 在柱中通过固定相的时间？

③组分 A 和 B 在流动相中滞留的时间为多少？

4. A、B 两色谱峰宽分别为 45s 和 55s，其 t'_R 分别为 800s 和 815s，试计算如果一含上述两组分的样品通过这根柱子时，所得色谱峰的分辨率。

5. 已知 CO_2 气体体积含量分别为 80%，40%，20%时，其峰高分别为 100，50，25mm（等体积进样），试作出外标曲线，现进一个等体积的样品，CO_2 的峰高为 40mm，问此样品中 CO_2 的体积百分含量是多少？

6. 热导池、氢火焰和电子捕获检测器各是根据何种原理制成的？

7. 已知含 n-C_8、n-C_9 和 n-C_{10}烷烃的混合物，在某色谱分析条件下流出时 n-C_8 和 n-C_{10}的调整保留时间分别为 8 和 12min，求 n-C_9 的调整保留时间。

8. 在气相色谱中，为了测定下面的组分，宜选用哪种检测器？

(a) 含氯农药在家作物中的残留量；

(b) 酒中水的含量；

(c) 啤酒中微量硫化物；

(d) 苯和二甲苯的异构体。

9. 什么是化学键合固定相？它的突出优点是什么？

10. 什么叫梯度洗脱？它与气相色谱中的程序升温有何异同？

11. 指出下列各种色谱法，最适宜分离的物质：

(a) 气液色谱；

(b) 正相色谱；

(c) 反相色谱；

(d) 离子交换色谱；

(e) 凝胶色谱；

(f) 气固色谱；

(g) 液固色谱。

12. 指出下列物质在正相色谱中的洗脱顺序：

(a) 正己烷，正己醇，苯 (b) 乙酸乙酯，乙醚，硝基丁烷

参 考 文 献

(1) 陈贻文等，有机仪器分析，湖南大学出版社，长沙，1987。

〔2〕 戴树桂等，仪器分析，高等教育出版社，1984。

〔3〕 金恒亮，高压液相色谱法，原子能出版社，北京，1987。

〔4〕 卢佩章、戴朝政，色谱理论基础，科学出版社，北京，1989。

〔5〕 孙传经，气相色谱分析原理与技术，化学工业出版社，北京，1979。

〔6〕 赵藻藩，仪器分析，高等教育出版社，北京，1990。

〔7〕 C. Zhou, Dissertation, TU Clausthal, 1989。

〔8〕 L. R. Snyder and J. J. Kirkland, Introduction to Modern Liquid Chromatography, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1979.

（本章由周春山撰写）

6 过程分析化学与化学计量学

6.1 过程分析化学

6.1.1 过程分析化学概述

以分析化学为手段对生产过程进行监测由来已久，早在本世纪50年代初期，在线分析就应用于石油化学工业领域，以后又逐渐扩展到钢铁冶金、火力发电、化肥和核燃料工业等其它领域。在线分析的应用对于提高工业生产效率、降低能源和原材料的消耗、提高产品质量，发挥了重要的作用。近年来，新材料工业和半导体工业等的发展，对在线分析提出了更高、更广泛的要求；与此同时，微机、微电子、光纤技术以及化学计量学等的发展又为在线分析的进一步发展创造了条件。在这种情况下，在线分析逐步发展为分析化学中一个新学科分支——过程分析化学。

过程分析化学是一门综合性强、涉及面广的新型学科。一般认为，它是一门关于发明和发展的新的、完善的在线分析方法和分析仪器，并使之成为自动化学过程（指广泛的化学过程）的有机组成部分的学科。其研究领域主要涉及四个方面。

1）取样问题　研究如何合理地、自动地从生产线上采集有代表性的试样，并对其进行必要的预处理使其符合分析仪器的要求，包括取样时间间隔的选择，取样对生产线产生的搅动、玷污以及携出，试样回收处理以及如何引入标样对仪器进行校正等问题。取样问题与生产工艺联系密切，针对性和技术性很强，复杂程度不一。目前，这方面的研究工作是过程分析化学的一个薄弱环节。

2）过程分析仪器及传感器　基于过程分析的要求，充分考虑分析试样的复杂性、分析环境的恶劣程度以及适当结合化学计量学方法研制各种自动、经济、稳定、适合于特定分析目的的分析

仪器是必要的。在这方面，各种新型化学传感器的研制是关键，也是目前研究的热点。

3)化学计量学方法在过程分析中的应用研究　与实验室分析不同，过程分析一般对复杂样品不加分离而直接地、连续地进行检测，因而在短时间内可获得大量观测信号（如吸光度、电流、光强等）。而这些原始信号往往是复杂的、与多组分有关，必须经过进一步加工处理才能转化为所需要的信息。研究信号的加工处理方法，以便从中尽可能多地提取有用信息，这也是过程分析化学的一个研究课题，化学计量学方法是解决此类问题的最为有力的工具。另外，化学计量学在仪器的漂移校正、仪器标准化、生产过程的优化控制，甚至在过程分析仪器的设计等方面都发挥重大的作用。

4) 优化与控制　从整个系统的角度出发，应该研究过程分析与生产过程的结合，最优控制算法和人工智能系统等问题。

目前，过程分析化学的研究工作大多集中在过程分析仪器与传感器、化学计量学方法在过程分析中的应用两方面。因 6.2 节对化学计量学进行专门介绍，所以在此主要介绍过程分析仪器和化学传感器。

根据与化学过程相结合的情况，过程分析可分为以下四种方式：

1) 离线方式 (Off-line)　现场取样、送样到设备较好的化验室，由专门的分析人员分析。它的优点是可利用先进的分析技术进行复杂的分析，仪器维护简单；缺点是从取样到得出分析结果需要较长时间。

2) 现场方式 (At-line)　现场取样并利用现场较简便的专门仪器在现场进行分析。分析速度得到了较大的提高，但仍然需要人工取样及对试样进行预处理。

3) 在线方式 (On-line)　利用自动取样及样品预处理装置，将分析仪器与生产线相连，样品经由预处理装置被调节到适当的温度、压力后，再间歇地或连续地送到分析仪器进行分析。这一

方式大大提高了分析速度，但取样系统一般较复杂，可靠性一般也不及过程分析仪器其它部分。

4）内线方式（In-line）采用具有化学响应的传感器直接插入生产流程进行监测，如 pH 值的连续监测。取样问题较少，响应速度快，但在使用过程中对仪器进行标准校正较困难，且存在传感器易被玷污、腐蚀等问题。采用非破坏分析手段，如红外光谱、X 射线荧光光谱、微波技术等检测方法，避免传感器与样品直接接触，即可探测到试样组分的有关信息。

在以上四种方式中，离线方式和现场方式与传统的实验室分析比较接近，在过去通常被认为不是过程分析，但应该看到：目前它们在过程控制中的应用还较为普遍。因而也应将它们当作是过程分析的两种较低级的形式。

6.1.2 过程分析仪器

过程分析仪器，过去又称为在线分析仪器或工业分析仪器或流程分析仪器等，它主要是指用在工业流程中对物质的成分及性质进行完全自动分析与测量的仪器仪表。虽然过程分析化学作为一门学科进行系统研究只有几年的历史，而过程分析仪器却出现较早，并得到了较大的发展，已有文献对其进行了专门的探讨。这里着重介绍过程分析仪器的组成、特点和发展方向，以及常见的几种过程分析仪。

6.1.2.1 过程分析仪器的组成

过程分析仪器通常由五个部分组成：①自动取样与预处理系统，它的任务是自动地、快速地从生产线上取得有代表性的试样并对其进行物理、化学上的预处理，使之符合分析仪器的技术要求；②检测器，根据某种物理或化学原理把待测成分信息转换成电信号；③信号处理系统，对检测器给出的微弱电信号进行放大、对数转换、模/数转换、数学运算、线性补偿等信息处理工作；④结果输出系统，将测定结果以一定的方式输出，如显示、打印、指示、报警等。⑤整机自动控制系统，控制各个部分自动而协调地工作，每次测量时自动调零、校准，当出现故障时，显示、报警

或自动处理故障。

下面以一种在线吸光度分析仪为例作一介绍。该仪器的组成如图 6.1 所示，它属间歇式过程分析仪器。自动取样与试样预处

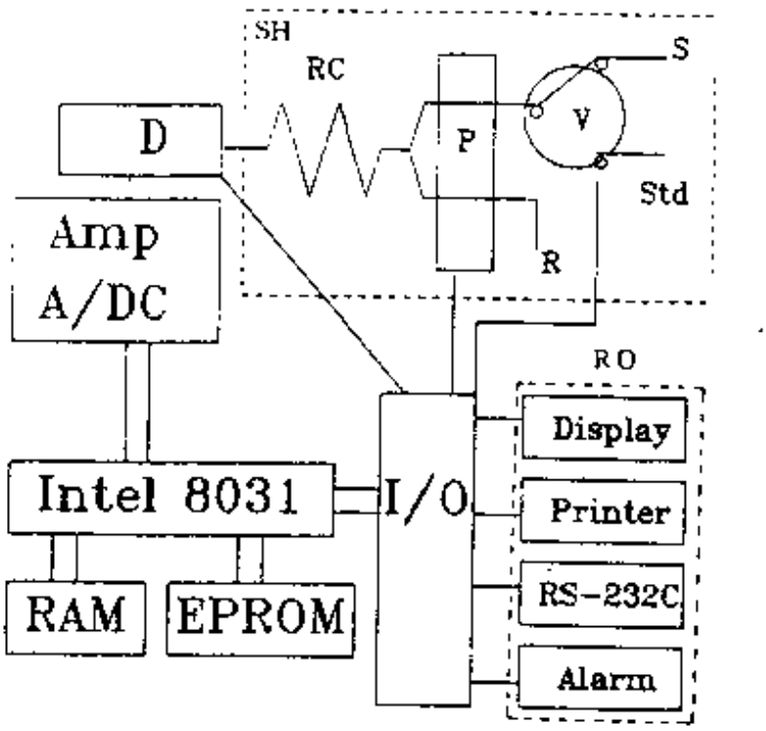


图 6.1　在线吸光光度分析仪简图

S—试样；Std—标准；V—旋转阀；P—蠕动泵；R—试剂；RC—反应管道；SH—试样处理部分；D—分光光度计；Amp 及 A/DC—信号放大及模数转换；Intel 8031—单片微型计算机；RAM—数据存贮器；EPROM—程序存贮器；I/O—输入/输出接口；RO—结果显示、打印、报警及串行通讯接口

理系统由蠕动泵、旋转阀和一些反应管道组成。该系统在微机控制下可以实现自动吸取液体试样，自动进行化学处理和校正标准等。检测器由普通 721 型分光光度计改制而成，用微机控制光门、自动调零、自动调空白和自动改变测定波长。信号处理、结果计算、整机自动控制和检错、故障排除等由单片微机系统完成。结果输出可显示、打印，也可设置一控制限量由报警器报警。利用该仪器可使大部分目视光度、光电光度和吸光光度分析法实现自动化并应用于过程监测。

6.1.2.2 过程分析仪器的特点

过程分析仪器与实验室分析仪器相比较有如下明显的特点：①是全自动的，不需要人工取样及对试样进行预处理；②仪器的精度要求可以稍低，但长时间的稳定性必须好，能够经受振动、噪音、潮湿、高温和腐蚀性气体等恶劣工作环境的影响；③具有自动校正和检错功能，即仪器发生异常时能给出相应的信息或自动排除故障；④仪器结构简单、体积小，且易于维护、检修；⑤价廉，以便推广使用。

图 6.2 给出了实验室常用的和用于过程分析的两种红外光谱仪，图中（a）是基于傅立叶变换的红外光谱仪，它采用了迈克尔逊干涉仪，精度高；图中（b）是采用非色散性滤光片的红外分析仪，它省去了机械扫描装置和精密的光学准直系统，这种光度计虽然精度稍差，但仪器稳定、可靠，坚固耐用。

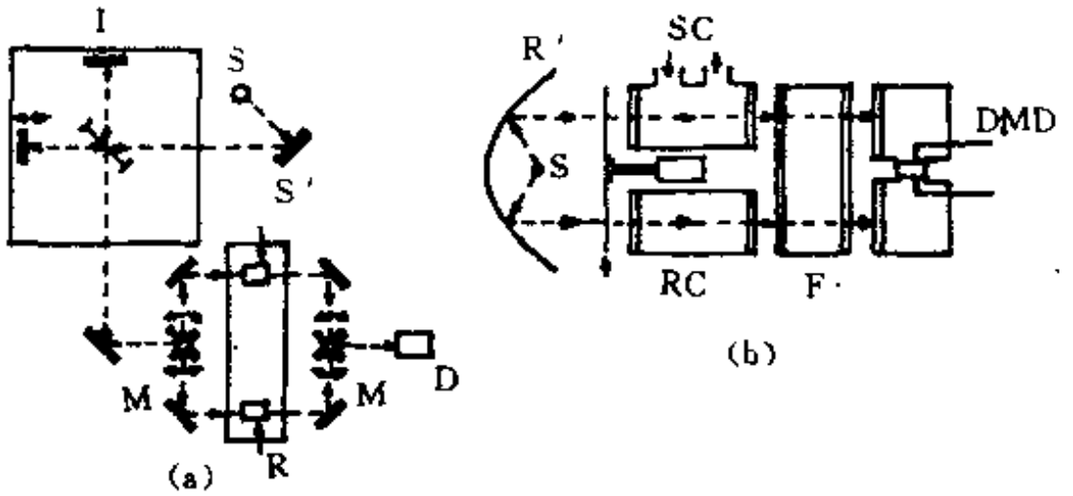


图 6.2 两种不同用途的红外光谱仪的比较

（a）用于实验室；（b）在过程分析中应用

S—光源；I—迈克尔逊干涉仪；S′—样品；R—参比；D—检测器；M—动镜；R′—反射镜；SC—样品池；RC—参比池；F—滤光片；DMD—双微音检测器

6.1.2.3 几种常见的过程分析仪器

过程分析仪器的种类很多，几乎所有的实验室用分析仪器在经适当的改进后，如提高其可靠性、简化操作手续等，都有可能

用作过程分析仪器。本文选择常见的几种过程分析仪器加以介绍，着重介绍其特点和应用范围。

（1）红外分析仪

非色散型红外分析仪（NDIR）在工业上广泛用于简单气流的测定，它们的输出是单组分的浓度，如 CO、CO_2 或 CH_4。仪器使用参比和测定两种光束，检测器检测进入热吸收腔的待测气体。由于样品气体在其特征吸收波长处和参比波长处对光的吸收不同，结果造成两束光之间的不平衡，从而给出输出指示。这种仪器的价格较低、简单，到处可见，还常用于防爆环境。一个典型的应用是监测热处理炉中的气氛。

除非色散型外，为满足消除基体干扰及同时测定多种组分的需要，还有配备多种滤光片 的红外分析仪，以及最近推出的傅立叶变换在线红外光谱分析仪。后者灵敏度高、分辨率好，可以检测复杂混合物中从低于 1×10^{-6} 级到百分之几的组分，而且还是一种连续分析仪器。因此，它有可能替代气相色谱仪。

（2）X 射线荧光光谱仪

主要用于测定固体、液体或气体样品中原子序数在 10 以上的元素，通常可实现多种组分同时测定。最普遍的过程 X 射线荧光光谱仪属能量色散型，采用放射性同位素源和硅（锂）半导体或正比探测器。一个典型的应用是监测选矿过程。

该类仪器的缺点是价格较贵，测定易受样品几何构形和光路中空气等的影响。

（3）气相色谱分析仪

气相色谱分析仪属间歇式仪器，主要用于非水化学工业和石油化学工业中复杂气体或液体样品的分析。其缺点是维护困难、价格较贵、分析速度慢，分析一个样品一般需要 30s 到几分钟。

（4）质谱分析仪

过程质谱分析仪已经作为一种可信、耐用的多组分分析仪器，它在按传统使用气相色谱分析仪的许多领域获得了较广泛的应用。发生这一变化的推动力是对分析速度的要求不断提高。过程

质谱分析仪每次分析仅需 10～40s。这类仪器最成功的应用是测定低分子量的气体，如测定氨生产过程中的 H_2、N_2、Ar、CO 和 CO_2。

过程质谱分析仪的缺点是价格贵、维护难，以及样品与仪器的接口较难解决。

(5) 电位测定分析仪

主要是采用玻璃电极或锑电极对 pH 值进行测定。其它离子选择性电极的应用非常有限，这主要是因为这类电极测定的是离子活度而不是浓度，所以必须仔细控制离子强度、络合物的生成和 pH 等多种因素。

在使用这类仪器时，主要应考虑电极表面的清洗问题，如采用超声波或机械方式清洗等。

(6) 电导分析仪

电导分析仪是一种非选择性方法，它使用简便、价格便宜，可作为离子组成的理论测定方法来使用。此方法可使用 2 电极、4 电极、和无触点即无电极池等，最后的选择取决于电导率的大小、所需的准确度、以及预计被来自样品溶液中所含赃物污染的程度等。

(7) 化学类仪器

这类仪器的共同特点是需要使用某些化学试剂与试样先发生化学反应，然后再采用适当的方式监测化学反应情况，如检测反应产物、确定反应终点等。其中包括比色类、纸带类和自动滴定类。

作为溶液化学分析自动化工具的流动注射分析是这类仪器中最有前景的分析技术，具有试剂试样消耗低、分析速度快、重现性好等突出优点，将在过程分析中得到广泛应用。

6.1.2.4 过程分析仪器的发展

受微电子技术、微型计算机技术及分析化学新技术发展的影响，过程分析仪器今后方向发展如下：

1) 微型化　仪器的微型化可以使仪器的重量减轻，体积减小和能源消耗降低，从而使仪器的坚固耐用性增强、响应速度加快、

研制和维护费用降低。因此，微型化是过程分析仪器的一个重要发展方向。目前，已经研制出的微型化仪器有超微光度计、微气相色谱仪和微型流动注射分析仪等。

2)内线式和非破坏性分析　在线式分析仪器中有自动取样与试样预处理系统，根据统计调查表明，这一部分是导致过程分析仪器失败的主要原因。而内线式和非破坏性过程分析仪器在取样和试样预处理方面的问题较少，因此研制内线式和非破坏性分析仪器是过程分析仪器的一个发展方向。目前已研制出 X 射线荧光仪等一些非破坏性过程分析仪器。

3)采用高阶响应检测器或传感器组　具有高阶响应的检测器或传感器组（见 6.2 节）能产生大量的数据，含有丰富的信息，对于多组分同时测定，提高校正结果的准确性、可靠性以及防止传感器失效或生产流程出现异常是很有好处的。

4)探测器与仪器主机分离　将探测器置于现场，而将仪器主机置于离现场较远的实验室，以便隔绝工厂环境对仪器的影响，同时可减轻仪器研制与维护方面的困难。光纤与光纤传感器（见 6.1.3 节）在这方面有较广阔的前景。

6.1.3　化学传感器

化学传感器这一术语使用非常广泛，但至今尚无统一的定义和分类标准。本书采用的定义是：**能够感知化学量并将其转换成有用电信号的装置。**化学传感器按检测功能分成四类，即湿度传感器、气体传感器、离子传感器和生物传感器；根据基本的传感模式分为热化学传感器、质量型化学传感器、电化学传感器和光化学传感器。本书采用后一种分类方法，其中热化学传感器因热的流动较难控制，发展较慢，在此不予介绍。

6.1.3.1　质量型化学传感器

目前质量型化学传感器有两种形式：一种是石英晶体微平衡（Quartz Crystal Microbalance，缩写为 QCM）传感器；另一种是表面声波（Surface Acoustic Wave，缩写为 SAW）传感器。

(1) 石英晶体微平衡传感器

石英晶体微平衡传感器是一种基于压电效应的传感器，其核心元件是压电吸附晶片(图 6.3)。这种晶片一般采用 AT 切型的石英晶片制成。晶片的形状有圆形、正方型和矩形等。其直径或长、宽尺寸一般为 10～16mm，厚为 0.15mm 左右。在晶片两侧蒸镀上两个圆形金属膜电极，电极的种类有金、银、镍和铝等，其直径一般为 3～8mm，薄膜厚度为 0.3～1μm。电极上焊有两条引线。圆形电极中部涂有一层对待测物质有吸附性的薄膜，厚度约为几百纳米，这种吸附膜是石英晶体微平衡传感器的关键材料，其基本要求是选择性好，并且有化学惰性、热稳定性和一定的机械强度。

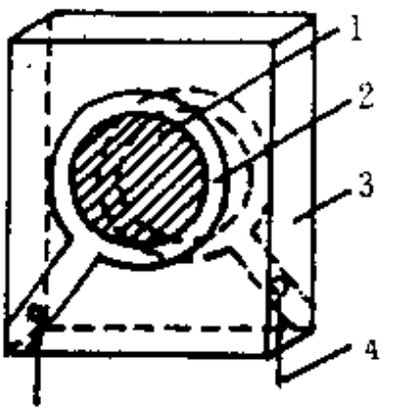


图 6.3 压电吸附晶片
1—吸附膜；2—电极；3—晶片；4—引线

Sauerbrey 于 1959 年导出了石英晶体表面沉积物的质量与晶片谐振频率改变量之间的关系为：

$$\Delta F = -2.3 \times 10F \cdot \Delta M/\Delta A \qquad (6\text{-}1)$$

式中：F 为晶片的谐振频率；ΔA 为晶片的表面积；ΔM 为晶片表面沉积物的质量，ΔF 为晶片谐振频率的改变量。式 (6-1) 是压电平衡传感器中的一个基本公式。

目前，国内外已研制出各种石英晶体微平衡传感器，既可以用于测定 H_2O、SO_2、NH_3、H_2S、HCl、Hg 蒸气、芳香族碳氢化合物等气体，也可以用于测定溶液中 Cu^{2+}、I^- 和总盐量等，但除了水分传感器已商品化外，其他还处于实验室研究阶段。

(2) 表面声波传感器

这类器件由压电芯片组成，在压电芯片的两端分别制作成叉指换能器。当一端的叉指换能器被适当频率的射频电压激励时，产生同步的机械波动，即瑞利 (Rayleigh) 表面声波，并在压电芯片上传播。当这种瑞利表面声波传播到另一端的叉指换能器时又被转变为射频电压。由于瑞利表面声波的能量仅限于表面声学波长

(100μm 或更小) 范围内，压电芯片表面上存在的任何物质都会产生波动特性（如振幅、速度）的大变化。更为灵敏的响应是将该器件用作延迟线振荡器时实现的，如图 6.4 所示。这里输入和输出叉指换能器通过射频放大器相接。在这种构型中，器件以特征频率振荡，该特征频率取决于电极的几何形状和瑞利波的速度。在器件上一层薄的选择性涂层在质量上或弹性模量上小小的扰动，就会在器件的共振频率上产生显著的位移，据此进行分析测定。因此，这种模式器件的性能在形式上类似于整体波动石英晶体微平衡传感器，它们的选择性涂层基本类似。但表面声波传感器与石英晶体微平衡传感器相比较有几个差别，包括尺寸小、更为灵敏的响应和可进行微制作。表面声波气体传感器已用于探测各种各样的气体，包括水、乙醇、SO_2、H_2 和有机磷化合物，浓度可低到 10^{-6}级或更低。最新研究提出可以采用免疫涂层，这将进一步提高选择性。

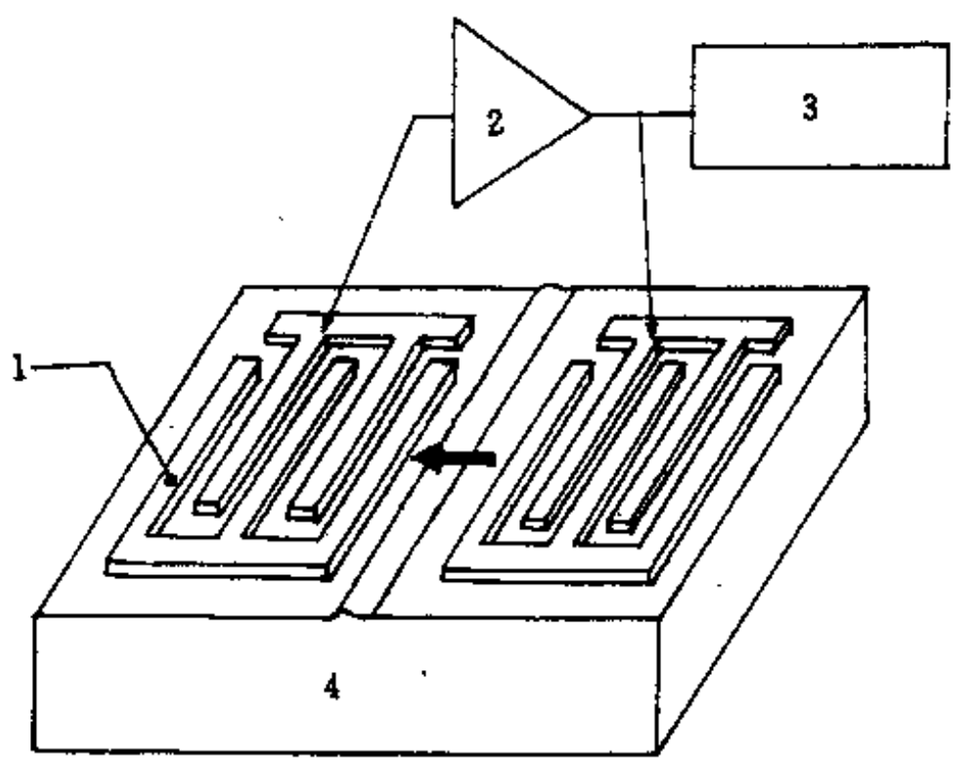


图 6.4　表面声波传感器

1　金；2—射频放大器；3—频率计数器；4—石英

6.1.3.2 电化学传感器

电化学传感器根据测量的电参数分为三种类型：电位型、电流型和电导型传感器。

(1) 电位型传感器

电位型传感器的共同特点是：传感器的输出与待测物质浓度(活度)关系符合能斯特公式(对数关系)。这一类传感器主要有常规离子选择电极、离子敏感场效应晶体管(ISFET)、化学敏感场效应晶体管(CHEMFET)、涂丝电极(CWE)及固体电解质气体传感器等(见电化学分析一章)。

(2) 电流型传感器

电流型传感器是最近十几年来产生的，其原理是将电压施加在工作电极与参比电极之间，这一施加电压引起了电子转移(氧化还原)反应，产生一个正比于待测物质浓度的电流，通过测定电流信号来测定物质的浓度。电流型传感器中使用的工作电极多数是微型化的，它们包括汞、铂、其它金属、石墨、碳糊、玻碳、碳纤维和各种化学修饰电极等。电流型传感器的选择性主要是通过改变施加电压的方式和增添附加的化学层获得的。这些附加的化学层包括酶或免疫化学层以及合成的修饰层(如化学修饰电极)。Clark 氧电极是典型的电流型传感器，它有一层电解质薄膜，待测气体一旦选择性扩散到该薄膜中，就可用电流法检测。这种传感器很简单，属于极谱型装置，已用于临床上测定血液中的氧。

(3) 电导型传感器

电导型传感器主要有两种类型：

1)薄膜氧化锡气体传感器　氧化锡和其它金属氧化物半导体对低浓度气体是灵敏的。工作时，将半导体的烧结块加热至几百摄氏度，并且监测它的电导。还原性或氧化性气体在加热表面上与吸附氧相互作用引起器件导电性显著的变化。氧化锡是日本 Figaro 工程公司制造的 Taguchi 气体传感器的主要材料。它已广泛用于爆炸性气体监测器，燃烧伤害警报器和呼吸式乙醇计。

2) 化学电阻器 (Chemiresistor)　这类器件由金属电极和半

导体选择涂层组成。涂层的电导受环境气体的强烈影响，通过监测涂层电导的变化即可测出气体的浓度。有机半导体特别适合用作涂层，但其电阻率较高，测量时需加几百伏的电压，这容易引起金属—半导体界面上的不可逆的电极反应而产生漂移，对气体不敏感等。为此，可将电极制成交错互插或其他形式以降低偏置电压。置换金属的酞菁膜是重要的化学电阻涂层，其厚度小于1μm，对各种气体很灵敏，而且反应通常是可逆的。此外，中央金属原子对各种气体具有重要选择性。化学电阻器不仅价格低、尺寸小而且对一些有机或无机的气体灵敏度高（通常检出限为1×10^{-6}级），有较大的吸引力。

6.1.3.3 光化学传感器

近年来，随着半导体激光、光导纤维和光学技术的发展，利用光学原理的化学传感器日益增多，其中以光导纤维制成的传感器尤其引人注目。光导纤维（也称为光学纤维或光纤）是一种传导光线能力很强的纤维（见图6.5），它有一个石英或其他光学材

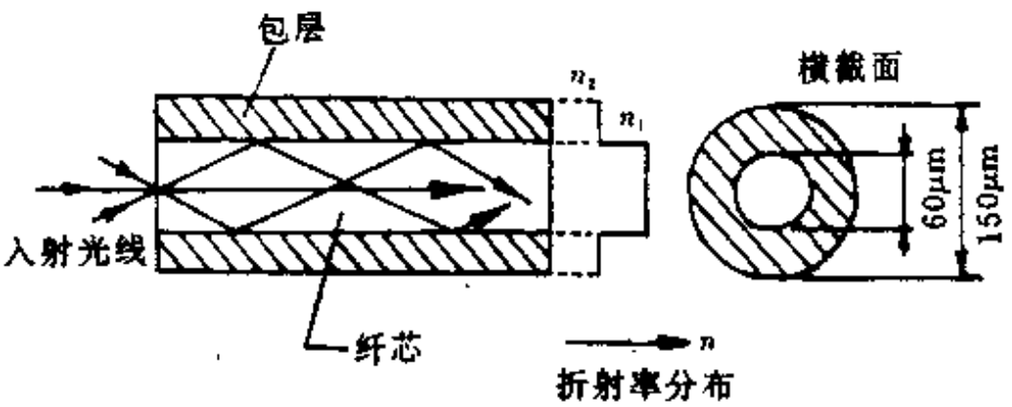


图6.5 光导纤维示意图

料做的纤维芯子和一个折射率比芯子低的包层。当光线以合适的角度入射到光纤的端面上时，光线在芯子和包层的界面上，通过全反射在光纤内部传输。用光导纤维制成的传感器也称为“光极”(Optrode)，这是强调该装置很象电极，但其工作原理与电极很不相同。简单地说就是光通过光纤传至一端，位于端点附近的待测物质或与待测物质起了相互作用的固定试剂相，通过吸收、反射或发光等使光性质或强度发生变化，从而实现定量分析的目的。

光纤传感器具有不受电磁干扰、不需要类似于参比电极的“参比光极”、易于遥测(光纤传输激光或近红外光可达 50km 或更远)和多点同时测定（用光缆、连接器等将多个光极连接在一台仪器上)，而且耐酸碱、安全和小型轻便等突出优点。以上这些优点为光纤传感器在分析上的应用提供了广阔的前景。现在已研制出测定 pH、O_2、CO_2、NH_3、H_2O_2、U、Pu、Na、Al、Be、Mg、Zn、Cd、稀土、荧光染料、油、药物、血液含氧量等的传感器。这些传感器基本上分为两类：纯光纤传感器和指示剂相传感器。也有人将其分为光纤光度传感器和光纤化学传感器。

（1）纯光纤传感器

纯光纤传感器是裸端光纤传感器，它是将光纤的裸端直接插入待测对象中以探测其相关的光学信号。实质上，这种类型的传感器是一种在光度计之外进行传统光度分析的装置，与光导纤维探头式光度计相类似。如美国国立橡树岭实验室在研究用于铀燃料再处理过程的遥测仪器时，改装了一台紫外可见分光光度计，用两支长约 20m 的光纤将光度计与较远的液槽相连。第一支光纤传输的入射光经聚光透镜聚焦成窄光束通过液槽，透射光也用透镜收集通过第二支光纤返回分光光度计，再用一个旋转滤光片选择适当的波长就可独立地检测 U、Pu（Ⅲ）、Pu（Ⅳ），并取得背景读数。这种系统正用于监测再处理过程中提取铀后的废液。

（2）指示剂相传感器

指示剂相传感器是最新类型的光纤传感器，它与纯光纤传感器不同之处是光纤的一端成其表面带有化学试剂相，利用试剂相与待测物质的相互作用获得与待测物质相关的可以探测的光学信号。这种传感器可探测纯光纤传感器难于探测的物质。由于有试剂相，使光纤传感器的选择性和灵敏度得到改善，应用范围进一步扩大。

指示剂相传感器有可逆和不可逆传感器之分，其中不可逆传感器中试剂相的相对消耗必须较小或者可以更新试剂。由于可逆传感器的性能较好，所以研究得较多。指示剂相传感器根据信号

的性质又分为吸收、荧光、化学发光、反射光纤传感器。其中荧光光纤传感器较多，这是因为荧光特别适用于光纤传感器，测定的灵敏度很高，既可以用分枝光纤又可以用单枝光纤。用单枝光纤时也比较容易区别入射辐射和被测辐射。

典型的荧光光纤传感器如图 6.6 所示。激发光由分叉光纤的一枝传至试剂相以激发荧光，被激发出的荧光（含有待测组分的信息）经另一枝光纤传至检测器检测。其中的试剂用半透膜固定（也可用其他方法固定），这种膜只能透过待测组分而不让试剂相透过。

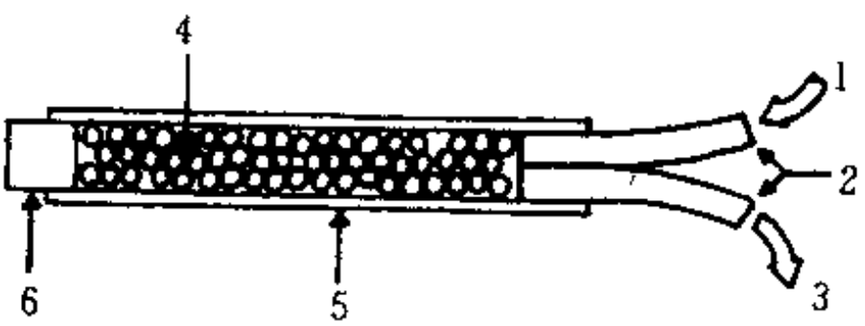


图 6.6　荧光光纤传感器

1—激发光；2—光纤；3—荧光；4—试剂相；5—渗透膜；6—端盖

荧光光纤传感器不仅可检测那些直接与试剂相作用而产生荧光的物质，而且可利用竞争结合原理、荧光淬灭性质等检测那些本身不直接与试剂相作用产生荧光的物质。此外，还可利用离子载体、多波长测定方法来提高传感器的选择性和重现性。

近年来光纤化学传感器发展较快，但仍处于起步阶段，今后的研究工作应加强以下几个方面：①实验室研制的光纤化学传感器的实用化、商品化；②深入研究许多带有普遍性的问题，如试剂相的选择、试剂相的固定化技术、光纤传感器的长期稳定性及检测的动态范围、光纤与其他装置的耦合、光纤化学传感器的微光学装置以及传感器系统的优化等；③采用更先进、更高级的时间分辨技术、波长分辨技术和复合传感技术。

6.1.3.4 传感器组

传感器组是目前传感器四个发展方向（集成化、微型化、传感器组和智能化）之一。其研制途径有两条，一是在一个芯片上集中多个相同或不同的传感器；一是将多个分立的传感器组合。

以往，分析工作者注重一个传感器只对一种待测物质响应的观念。在构成传感器组时只将多个传感器简单地组合起来，其中每个传感器只对一种已知的待测物质产生选择性响应，不对其他组分产生响应（绝对的选择性）。这种做法虽然比较简单，但有以下几点不足：①这种做法是假定了有许多传感器存在，且每种传感器有单一的选择性。但实际情况并不是这样。②这种做法不能分析预先未考虑到的物质，如果它们在生产过程中出现，并引起干扰则得不到准确的结果，最终导致过程控制的失败。与此不同的另一种做法是：采用一系列相对说来选择性不高的传感器，其中每一传感器对不同的待测物质有不同的响应特性。这种组合的传感器所产生的响应，用化学计量学中多元统计的方法加以处理就可以同时测定多种组分，且能发现和校正干扰与漂移。目前，已有文献报道利用离子选择性电极组、压电石英晶体传感器组和化学电阻器组等进行多组分的同时测定。图 6.7 是采用一组压电石英传感器对四种待测物质的响应模式。其传感器个数多于待测物质的种类，所以能保证这组传感器对每一种待测物质有独特的响应模式。响应信号经主成分回归法处理后，在定量的同时也进行了定性，从而能发现干扰并对其进行校正。

传感器组的研究结果表明：传感器设计的主要矛盾已不是选择性和线性，而是传感器的稳定性、重现性及响应的加和性。

6.2 化学计量学

化学计量学是 70 年代发展起来的一门新兴学科，它是化学、数学和计算机学科相互渗透、结合的产物。按照国际化学计量学会定义：化学计量学是化学的一门分支学科。它应用数学和统计

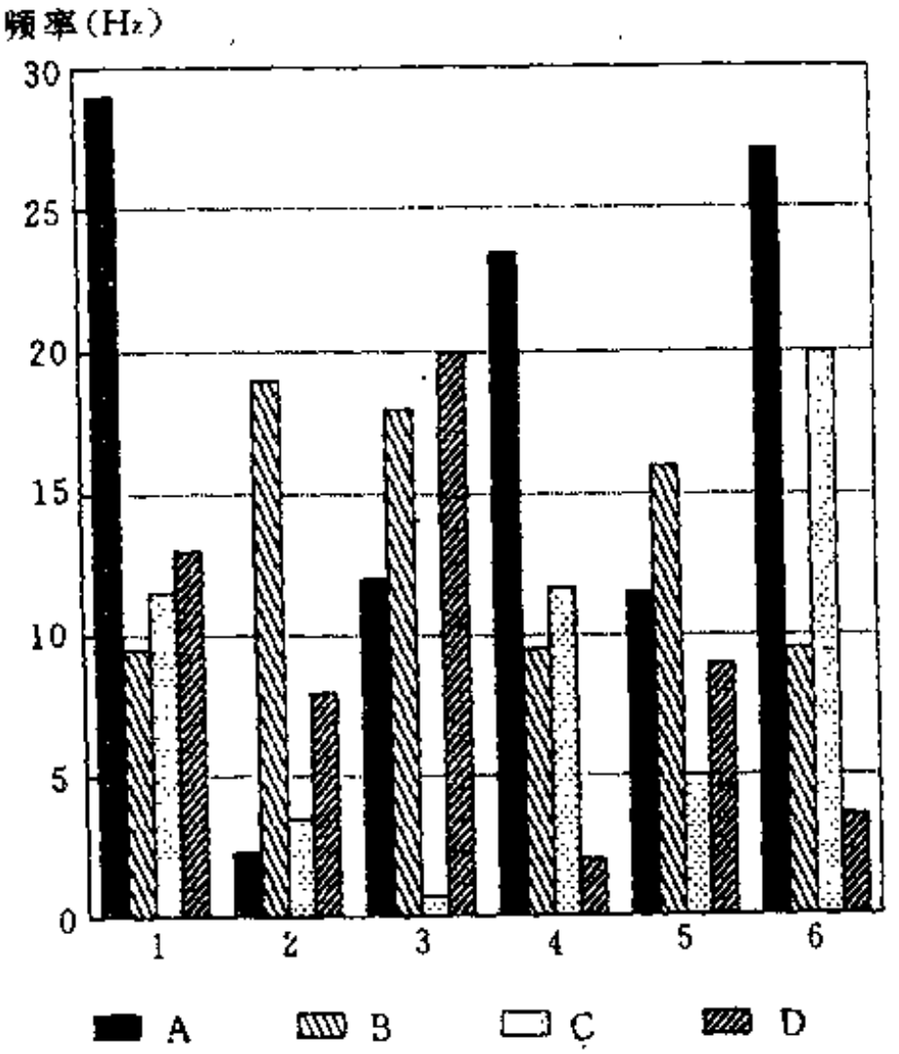


图 6.7　传感器组对被测组分的响应模式

A—丙酮；B—亚甲氯；C—己烷；D—水

学方法：①设计和选择最优的测量程序和实验方法；②通过解析化学数据而获得最大限度的信息。分析化学作为一门信息科学，因其在信息测量和处理中的独特地位，很自然地就成为发展和应用化学计量学的先驱。有人将化学计量学在分析化学中的研究应用部分称为分析化学计量学。

分析化学解决问题的主要步骤如图 6.8 所示。以往，分析化学家着重于预处理和实验测量方面的研究，通过研究分析测量过程来建立分析方法，采用高超的实验技巧来获取分析数据。而对方法的选择、数据处理及结果解释方面的研究并不多。随着现代

科学技术的发展，分析手段已得到了极大的改善，分析方法和技术已有了相当大的积累。对前人提出的多种方法进行比较、分析和选择是进行科研的基础。因此，必须研究对分析方法进行比较和考察的标准和方法。另外，利用现代分析仪器，可在数秒种之内测得成百上千个数据，如何迅速而有效地处理这些原始数据、尽可能多地从中提取所需信息，已成了一个亟待解决的问题。更重要的是，相邻其它学科，如冶金、材料、环境、医学等的发展，对分析化学提出了更高的要求；分析化学家不仅是分析数据的测定者，同样也应该是问题的最终解决者。这就要求分析人员参与生产过程，综合应用多方面的知识、协调各方面人员去研究更复杂的多元体系。

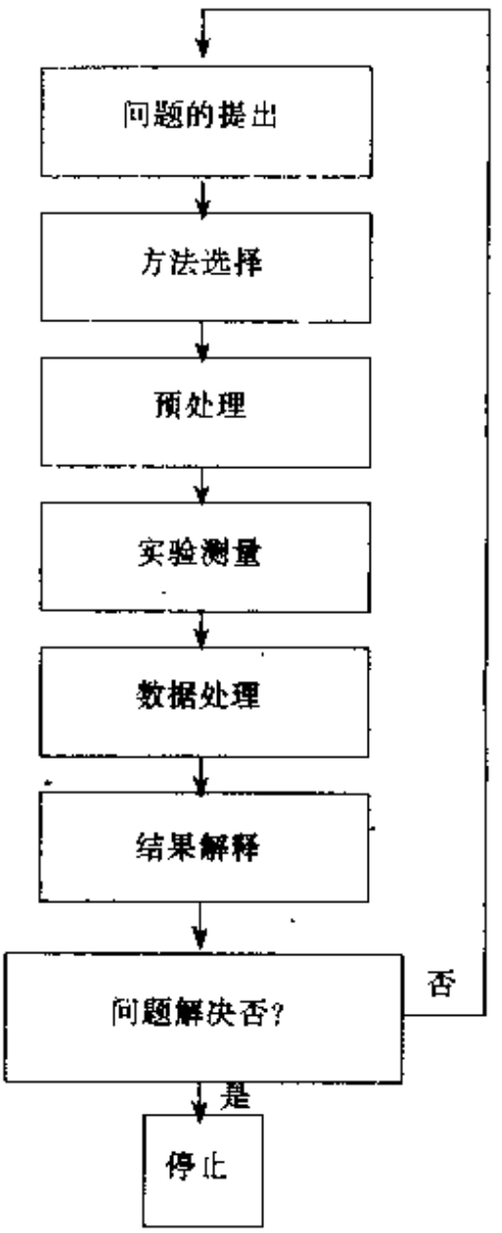


图6.8　分析化学研究的一般步骤

计算机、尤其是微型计算机的迅速推广普及，为化学计量学的发展提供了良好的基础，许多过去无法使用的复杂数学方法（特别是多元统计方法）得以在计算机上实现，为现代化学研究和大量复杂的测定数据处理提供了新的手段。同时，化学家又对许多数学方法结合化学实际进行了进一步研究和改进，提出了许多新的、具有自己特色的化学计量学方法。1974 年在 WOLD 和 KOWALSKI 的倡导下，在美国华盛顿大学成立了国际化学计量学学会。随后许多国家和地区也成立了相应的组织。各种专门的

杂志和专著相继出版发行。经 20 多年的研究，化学计量学已从理论研究为主发展到应用为主的成熟阶段。许多大学已将化学计量学作为化学专业的必修课。

化学计量学的研究对象极为广泛，包括选择最佳方式、方法设计和进行实验，从实验数据中构造出数学模型，用统计学方法从大量数据中提取信息，从而作出决策性判断和推理。另一方面，化学计量学方法很多，包括一元和多元统计、模拟、参数估计、因子分析、模式识别、信号处理和解析、最优化方法、人工智能、实验室自动化等。本节介绍其中几种主要方法。

6.2.1 一元和多元回归

分析工作者经常要将仪器测量信号（如吸光度、电流、电压等）转化为浓度等信息。通常都基于测量信号与浓度等具有某种关系，最简单的是一元线性关系

$$Y = aX + b \tag{6-2}$$

式中：Y 与 X 分别为测量信号和浓度（或浓度和测量信号），a、b 在一定实验条件下为常数。利用一组标准样品的浓度值和测量信号值（X_i，Y_i；$i=1$，2，…，n），通过最小二乘法求出系数 a、b 后就可进行未知样预测。

一元线性回归简单易行，在分析化学中已广泛使用。但该法要求测量信号值只与一个组分浓度有关，其它组分的存在与否以及其量的多少对测量响应不产生影响，这在实际应用中，往往很难满足。因此，人们就该用多元线性模型

$$Y = a_1X_1 + a_2X_2 + \cdots + a_nX_n \tag{6-3}$$

与一元线性回归相似，通过测定一组标准样品，将实验数据（Y_i，X_{i1}，X_{i2}，…，X_{in}；$i=1$，2，…，m；$m \geqslant n$）代入（6-3）式，得一矛盾方程组

$$\begin{cases} Y_1 = a_1X_{11} + a_2X_{12} + \cdots + a_nX_{1n} \\ Y_2 = a_1X_{21} + a_2X_{22} + \cdots + a_nX_{2n} \\ \cdots\cdots \\ Y_n = a_1X_{n1} + a_2X_{n2} + \cdots + a_nX_{nn} \end{cases} \tag{6-4}$$

写成向量和矩阵形式

$$\vec{Y} = [X]\vec{A}$$

系数 A 的最小二乘解为

$$\vec{A} = ([X]^T[X])^{-1}[X]^T\vec{Y} \qquad (6\text{-}5)$$

式中：T 表示转置，-1 表示求逆。

多元线性回归在许多书上都有详细介绍。根据有关数学知识可知：为了求解上式，$[X]^T[X]$ 的逆矩阵必须存在，这就要求：$m \geqslant n$，且自变量 X_1，X_2，…，X_n 均为线性无关，否则方程组无解或因方程组病态，其解的误差很大。针对这些问题，人们又提出了许多新的方法，如基于主成分分析发展起来的主成分回归和偏最小二乘法，它们在消除病态、提高结果准确性方面具有很好的功效。

6.2.2 因子分析

因子分析（Factor Analysis）是把一些具有错综复杂的因子（变量或样品）归结为较少几个综合因子（主因子）的一种多元统计方法，是学习和理解许多其他化学计量学方法的基础。

许多事物常受多方面因素（因子）的影响和制约。如城市空气污染是由各种污染源以及气候、地理环境所决定的；样品的光谱测定强度不仅与分析元素和干扰元素浓度有关，还受仪器等实验条件所制约。若这些因子是相对独立的，则可把问题化为单因子问题处理。然而大多数情况下，因子之间存在着相关关系，要弄清其规律并解释事物，就需要在高维空间加以考察，故较为麻烦。为克服这一困难，一个很自然的方法是降维。因子分析就是一种降维方法。它设法找出少数几个综合因子来描述和替代原来众多的因子，而这些综合因子是由老变量组合而成，它们既能尽可能多的反映原来因子的信息，彼此间又是独立的。例如，在研究沉积岩中酸性岩类时，若直接用石灰岩的组成元素 C、O、Ca、Mg 和 Si 等作变量来描述和解释事物，就割断了这些元素之间的

内在联系，不如用元素的组合，如化合物 $CaCO_3$、$MgCO_3$、SiO_2 作为新变量更能反映出岩类的特性。这样就抓住了主要矛盾，变量数由五个变为三个，且用化合物比直接用元素来分类更容易进行地质和物理化学解释。

许多书在介绍因子分析的同时，还提到了主成分分析(Principle Component Analysis)。实际上，主成分分析属因子分析的一种。在现代因子分析中，人们多以主成分分析为出发点。关于因子分析的数学原理，请详见有关文献。

在化学中，因子分析主要用于：

1) 从多维数据中提取内在的、本质的非测量因子，以便对事物进行分类和解释。如用原子参数和模式识别方法研究金属间化合物的晶型规律时，选取了 22 个原子参数张成高维空间。由于人很难对高维空间进行考查和分析，加上 22 个原子参数之间又具有某些共同信息（相关），可以用主成分分析将 22 个老变最重新组合压缩成 2 个新变量（第一和第二主成分），并投影在这两个主成分组成的二维平面上进行分析考察。由于第一、二主成分是由 22 个原子参数加和压缩而成的，集中包括了 22 个原子参数中大部分有关信息，故既简化了问题，又抓住了关键。

2) 解析混合光谱，进行多组分分析。如在分光光度法中，测得了一组混合物在多个波长下的吸光光谱数据。因为支配各波长下吸光度大小的内在因素是混合组分数以及其浓度，而内在因素的个数（主成分数）可利用因子分析求出，即用有意义的因子数来确定混合光谱组分数（定性分析），然后，将吸收光谱数据矩阵经因子分解并转化为吸收系数矩阵与浓度矩阵的乘积（定量分析）。

3) 进行多元校正分析。在前面曾提到，当 (6-3) 式中 X_1, X_2, …, X_n 存在线性相关时（含有共同的信息），则会造成 (6-5) 式无解或解的误差很大（病态）。利用主成分分析，将 X_1, X_2, …, X_n 重新组合压缩成数目较少的几个主成分，用主成分代替 X_1, X_2, …, X_n 进行回归分析，从而大大提高了解的稳定性和准确性。

这种方法就是目前广泛使用的主成分回归。

6.2.3 模式识别

所谓模式就是事物各种特征（如重量、光强度、酸度等）的集合。在 n 个特征组成的 n 维空间中（模式空间），一个事物可用一个点表示。任何事物的性质都是由其结构、状态和组成等因素决定的。不同性质的事物其特征在质或量上是不同的，而性质相似的事物，其特征也相似。故在 n 维特征空间中，同类事物形成一个簇。只要找到那些与事物性质有关的特征，就能将不同性质的事物分类和识别。

模式识别属于人工智能范畴，与人相比，计算机模式识别有其明显的优点：

①对高维空间复杂模式，人很难想象和识别，而用计算机处理则很容易实现。②用计算机模式识别能从诸多复杂测量数据中提取隐含于内的有用信息。前面介绍的因子分析是模式识别中一种强有力的手段。

模式识别的基本过程　在模式识别过程之前，一般先要对数据进行预处理，如标准化、0～1 均匀化等，以消除不同源数据因量纲等不同造成的影响和便于分类。

特征的正确选择是模式识别的先决条件。一般在研究具体问题时，一开始往往测量多个特征，以收集多方面的信息。因有些特征对分类影响小甚至无关，故应尽量删除，保留部分对分类起作用的变量。另外，当选定的特征变量之间有相关关系时（即含有共同的信息），应重新组合压缩。主成分分析时一种常用的方法是：原始数据经数学处理，可得一组数目较少，且相互独立的主成分，用这些主成分进行分类。

模式识别过程分为模式过程和识别过程（图 6.9）。所谓模式过程（又称训练过程）是计算机系统学习过程。在学习过程中，计算机系统建立模式空间和判别规则。而识别过程是利用判别规则对未知样进行识别的过程。学习过程又分为指导学习和自学习。指导学习是利用一批已知分类的样品，并随机地分为两部分，一部

分成为训练集，另一部分成为预报集。由训练集出发建立判别规则，然后用训练集会判和输入预报集去检验、修正判别规则以用于未知样的识别。自学习又称聚类分析 (Cluster Analysis)，它事先并不知道训练集各样品的分类，完全是根据各样品点在模式空间的聚类情况建立分类规则，进而对未知样品进行识别和分类。例如在色谱分析研究中，将固定相和流动相按其相似性进行分类，为

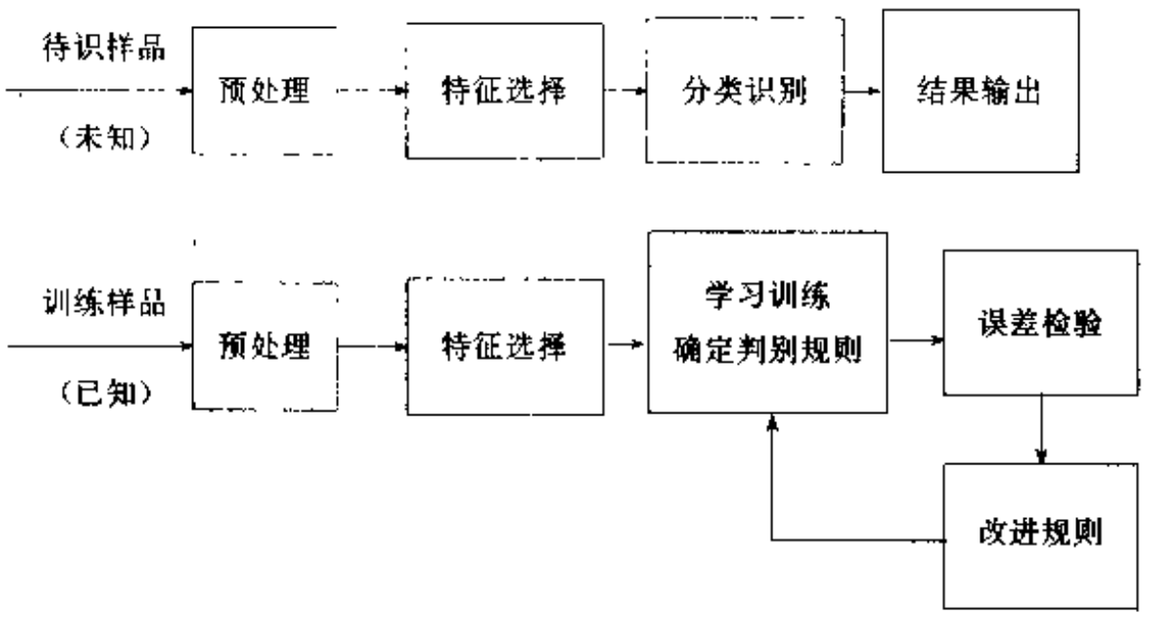


图 6.9　模式识别基本过程

色谱分析条件选择提供指导。

当选择了 n 个特征后，就要研究如何用这 n 个特征进行模式分类。常用的方法有类中心判别法、线性分类器法和映照法。

类中心判别法基于在模式空间中，具有相似性质的一类模式点形成一个簇，每一个簇可计算出其重心坐标，根据未知样品与各簇之间的距离，把未知样品归为距离最小的一类。

线性分类器法是希望在模式空间找到一些超平面（线性的），把不同的模式点隔开。例如用红外光谱鉴别羰基化合物和单烷基化合物时，测定了一组训练集在 1720cm^{-1}和 3300cm^{-1}的百分吸收率，并以这二个波长处的百分吸收率为坐标作图（图 6.10）。每一化合物在此模式空间对应一个点。从图 6.10 可看出，羰基化合物都落在区域 I 内，而单烷基化合物都落在区域 II 内。这两个区

域可用一条直线分开。当测定未知物时，计算机根据未知物在两个波长处的百分吸收率，确定它落在直线哪一边，从而确定它属于哪一类化合物。

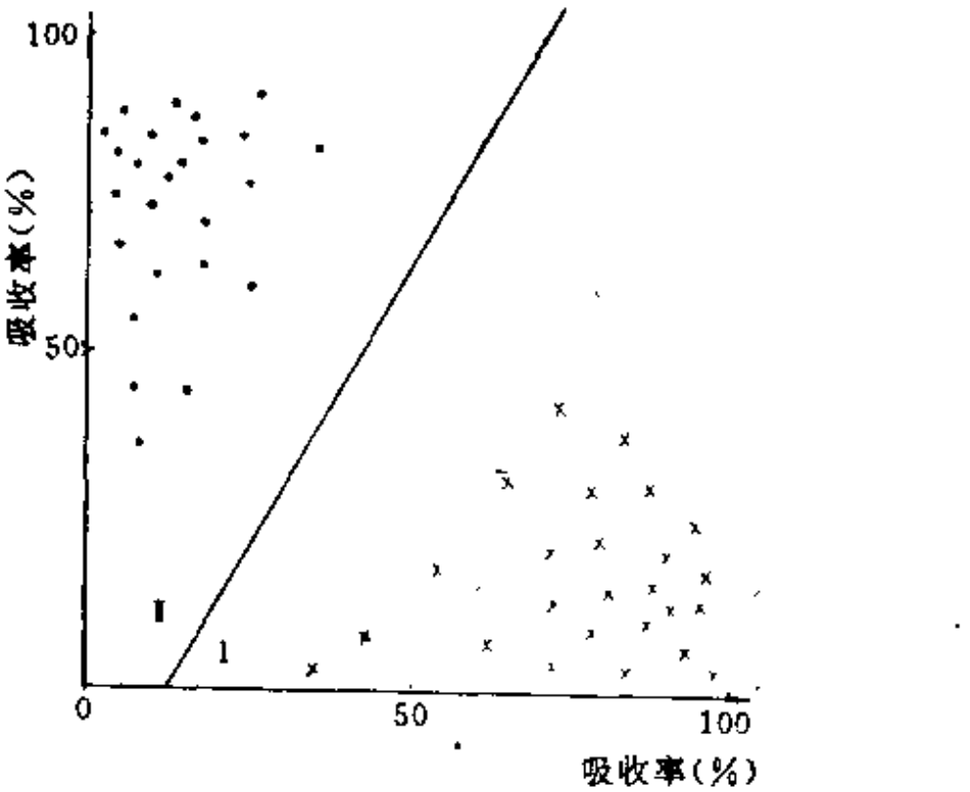


图 6.10　羰基化合物和单烷乙炔在特征空间的分布

（在 1720cm^{-1}处的百分吸收率）

×—羰基化合物；·—单烷基乙

横坐标为在 1720cm^{-1}处的百分吸收率；

纵坐标为在 3300cm^{-1}处的百分吸收率

对于多维空间复杂模式的识别，可用映照法：在尽可能保持原有结构信息不变的前提下，将多维空间模式点投影到二维平面上，根据模式点在二维平面上的分布进行分类。前面讨论的主成分分析在这方面有广泛的用途。

由谱图数据解析化学结构是模式识别应用最早、最有成效的领域。利用这种技术代替人工进行红外谱、质谱、拉曼光谱、核磁共振谱等的识别，其识别速度和准确率均大大提高；在材料研究中，通过对材料组成和性质之间关系的分析建立判别规律，研制新型材料；在临床分析中模式识别也成为疾病诊断重要的辅助

手段。

6.2.4 数据库与专家系统

分析化学是当代信息量最大的学科之一。除常规数据外，还包括各种理论、模型、方法、图表和文献资料等。因此，对日益增多的数据信息的贮存、管理、开发和应用是人们长期致力研究的重大课题。目前已有许多数据库问世，许多已经商品化了。通过网络服务，一个库可向多个国家和地区开放。

人工智能是模拟人脑思维过程的一门学科，是建立在谱图检索、模式识别等方法基础上的多学科综合技术。人工智能与过程控制、最优化方法结合，发展成为智能过程控制和智能分析仪器。

当数据库与人工智能相结合并承担某专业专家的工作任务时，就构成了专家系统。如色谱分析专家系统可承担分析方案的制订、分析最佳条件的选择、分析数据的处理等工作，专家系统还具有学习功能，可在使用中自动学习和补充新的知识。

习 题 6

1. 过程分析主要有哪几种方式？各有什么特点？

2. 过程分析化学主要研究内容有哪些？目前的发展状况如何？

3. 过程分析仪器有哪些特点？目前常用的过程分析仪器有哪些？如何选用？

4. 化学传感器主要有哪几类？今后的发展方向如何？

参 考 文 献

[1] Callis, J. B. et al., Anal. Chem, 59 (1987), 624A.

[2] 张宏勋，过程分析仪器，冶金工业出版社，1984。

[3] Clevett, K. J., C&I, 9 (1988), 51.

[4] Callis, J. B. New Direction in Chemical Analysis, Ed. by B. L. Shapiro, Texas A&M University Press, 1985, pp. 228 -262.

[5] Janata, J., Bezegh, A., Anal. Chem., 60 (1988), 62R.

[6] 唐延吉，徐永源，分析化学，13 (1985), No. 8, 629。

[7] 章竹君，化学通报，(1986)，No.1，9。
[8] 俞汝勤，化学计量学导论，湖南教育出版社，1991。
[9] 赵新那等，数值方法在分析化学中的应用，中南工业大学出版社，1987。
[10] 朱明华，施文赵，近代分析化学，高等教育出版社，1991。

（本章由谭爱民　满瑞林撰写）

7 流动注射分析

溶液化学分析是分析化学的一个重要组成部分，它的自动化一直得到分析工作者的重视。早在50年代就出现了模拟手工操作的间歇式程序自动分析仪器。到了60年代，Skeggs提出了连续流动比色分析系统，它的基本原理如图7.1所示。它是用泵将试样从容器中提升上来并推入反应和检测系统中，同时另一泵管中的空气有规则地进入试样流，形成气泡间隔，然后试剂也被泵入被气泡所间隔的试样流中。每段被间隔的液流通过反应管道均匀混合并完成（或接近完成）化学反应。经除气泡装置排除气泡后，液流流入流通式检测器进行测定，并记录一个具有平台的峰形信号，根据平台与基线之间的距离计算分析结果。

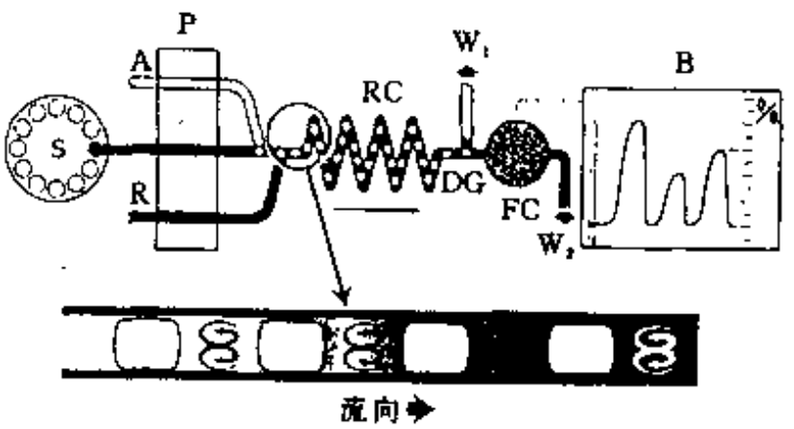


图7.1 Skeggs提出的连续流动比色分析系统

A—空气；R—试剂；S—试样；P—蠕动泵；RC—反应管道；DG—除气泡装置；FC—流通检测器；W_1、W_2—排废口；B—记录仪

Skeggs提出的连续流动比色分析系统由于采用试剂和试样按比例混合方式，替代了程序自动分析仪器中量取试样和试剂的做法，因而方式更为灵活，可使多种溶液处理操作实现自动化；分

析速度也较快，一般为30～50个试样/h。同时，可以节省试样和试剂的用量。但是，这种方法也存在一定的局限性，它与手工化学分析和程序自动分析仪器一样，都是建立在物理混合和化学反应均达到平衡的基础上。这一方面需要时间，使分析速度难以进一步提高，另一方面为达到平衡又引入气泡搅拌，不仅使仪器装置比较复杂，而且还会大大降低某些分离操作的效率。

在Skeggs工作的基础上，丹麦技术大学的茹奇卡（J. Ruzicka）和汉森（E. H. Hansen）摆脱传统观念的束缚，提出化学分析可在非平衡的动态条件下进行，采用注射进样并废除了Skeggs系统在管道中引入气泡的做法，于1975年建立了称为流动注射分析（Flow Injection Analysis，缩写FIA）的新技术。这种技术基于一定体积的液体试样注入到一个运动着的、无空气间隔的、由适当液体组成的连续载流中；被注入的试样在载流中形成一个分散带并被推向检测器，由检测器连续记录其通过流通池时的吸光度、电极电位或其他物理量的变化。

流动注射分析具有分析速度快（一般为60～120个试样/h）、精度高（RSD一般小于1%）、通用性强（可与多种技术联合使用）、设备简单、易于连续自动化、节省试剂和试液等优点。因此，在短短的十余年时间里，流动注射分析得到了迅速的发展。

7.1 流动注射分析的基本原理

7.1.1 最简单的流动注射分析系统

图7.2，a所示的是一种最简单的流动注射分析系统，采用分光光度法测定氯离子。

由图可见，流动注射分析仪由以下部分组成：(1) 蠕动泵，用于推动载流在管路中流动。(2) 进样阀，将一定体积的液体试样以重现性的方式注入载流中。(3) 反应管道，被注入的液体试样在此与载流分散混合，并与载流中的试剂发生化学反应生成被检测的物质。(4) 检测器，由流通池（Flow Cell）和某些转换元件

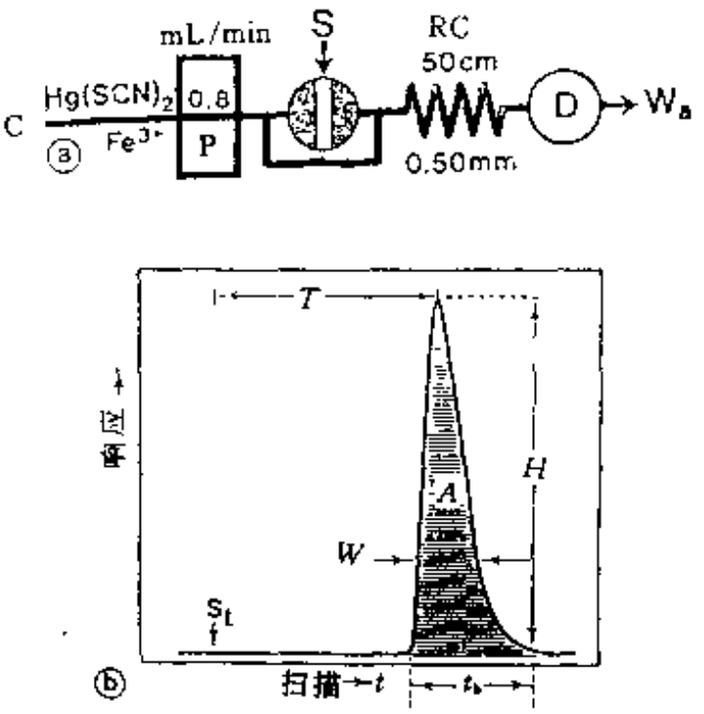


图 7.2　最简单的流动注射分析系统

ⓐ·流动注射分析流路；ⓑ—信号记录曲线；C—载流；P—蠕动泵；S—进样阀；RC—反应管道；D·-流通式检测器；W_a 废液；T—留存时间；A—峰面积；H—峰高；W·-峰宽；S_t—注样时刻；t_b- 基线峰宽

(传感器) 组成。当待测物质流过流通池时，检测器把待测物质或其反应产物的某种特性转换成可以记录的电信号。(5) 记录仪 (Recorder) 或微处理机，用以记录检测器输出的电信号。

流动注射分析中典型的记录信号呈峰形(图 7.2,b)，其高度、峰宽或面积均与待测试样的浓度有关。一般情况下，峰高和峰面积与试样浓度成线性关系；峰宽与试样浓度的对数成线性关系。从注入试样点 (S_t) 到出现峰的最高点所经历的时间称为留存时间 (Residence Time)，它的典型值为 5～30s，因此，一般每分钟可以分析 2 个试样。注入的试样体积在 1～200μL 之间 (通常为 25μL)，对这样的试样量每次所需试剂一般不超过 0.5mL。因此，流动注射分析可看作是一种自动化的微量化学分析技术。

流动注射分析的建立表明：空气间隔、试样与试剂混合均匀并达到稳定状态并不是进行连续流动分析的必要条件 (过去是这

样认为的），重要的是让所有试样以完全同样的方式相继通过分析管路，不仅每一试样从被注入到通过检测器所需的时间一致，而且被分散的程度也一致（即分散得到了控制），因此通常认为流动注射分析的基础是试样注入、注入试样的受控分散以及试样通过流动注射分析系统时准确的时机重现这三者有机的结合。

7.1.2 试样带的分散和流动注射分析体系的设计

流动注射分析与手工化学分析和一般的自动分析仪器不同，它是建立在物理混合和化学反应未达到平衡的基础上，因此严格控制试样和试剂分散混合的程度以及反应时间是保证流动注射分析重现性的关键问题。控制试样带的分散，以满足不同分析任务的要求是流动注射分析的中心问题。

7.1.2.1 试样带的分散和分散系数

试样带的分散是指注入流动注射分析系统中试样的物理稀释过程。具体地说，当一原始浓度为 c_0 的试样，注射到一流动注射体系之后，随着载流的流动，由于扩散和对流等物理作用，试样带不断地被载流稀释并沿管道轴向变长，形成一分散的试样带。在其中心部分，试样的浓度最大，由中心向两侧浓度依次降低，即具有连续变化的浓度梯度（见图 7.3）。在该分散的试样带上任一

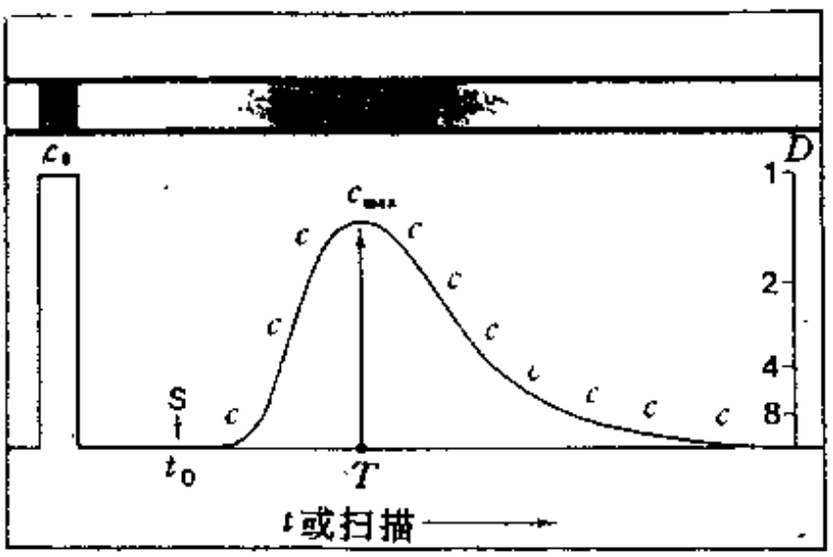


图 7.3 试样带的分散示意图

c_0—注入试样的原始浓度；D—分散系数

流体微元与相邻的微元有着不同的浓度，都可能作为读出信号。

设计流动注射分析体系时，必须了解注入的原始试样溶液在流向检测器的过程中被稀释到什么程度。为此引入了分散系数（Dispersion Coefficient）的概念，其定义为：在流动注射分析中，流体微元组分在分散过程发生前与发生后的浓度比值（不考虑化学反应）。

$$D = c_0/c \qquad (7\text{-}1)$$

特别指出，当分析结果以峰高为测定基础，即以对应于记录曲线的最大值的那段假设的流体微元的浓度 c_{max} 为基础时，分散系数 D_{max} 由下式给出：

$$D_{max} = c_0/c_{max} \qquad (7\text{-}2)$$

当 $D=2$ 时，说明试样被载流以 1∶1 比例稀释。很明显，这样定义的分散系数不仅描述了原来试样稀释的程度，而且表明了试样同载流中试剂混合的比例关系。因而，分散系数与留存时间结合起来，可以充分地描述流动注射分析体系的状态，并能与传统的手工方法以及自动分析方法的稀释倍数和反应时间进行比较。

最简单的测定分散系数方法是将某种染料溶液注入到无色的载流中，并在该染料的吸收波长下连续监测其吸光度。然后，将测得的峰高与未经稀释的染料溶液的峰高（将流通池全部充满染料时的信号值）相比。在遵从朗伯比尔定律的情况下，这个比值就反映出了该流动注射分析体系的流路、检测方法和检测器性能的 D 值。

在流动注射分析中，分散系数分为高（$D>10$）、中（$D=3\sim10$）和低（$D=1\sim3$）三个等级。不同的分析目的需要不同分散系数的流动注射分析体系。根据不同的需要设计具有特定分散系数的体系是流动注射分析中的关键问题。

分散系数取决于注入试样体积、流速、管道半径、构型及长度等实验参数，它们与分散系数或峰高的关系如下：

（1）分散系数与注样体积

在图 7.2，a 所示的单道 FIA 系统中，逐步加大注入染料试样的体积（60、110、200、400、800μL……），得一系列记录曲线（图 7.4），这些曲线都由同一注样点 S 开始，峰高逐渐增加，至上限“稳态”（对应于未稀释的染料浓度）。无论注入多大体积，所有曲线的上升沿均重合并具有相同的形状，故存在下面的关系式：

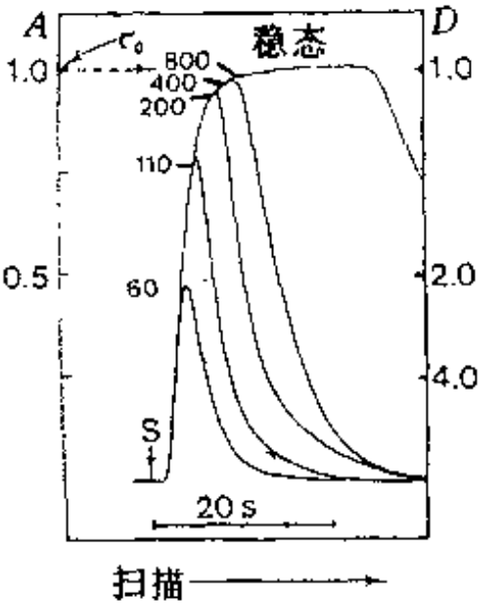


图 7.4 响应曲线与注样体积的函数关系

A—吸光度；D—分散系数

$$c_{max}/c_0 = 1 - \exp(-kS_v)$$
$$= 1 - \exp(-0.693n) = 1/D_{max} \qquad (7\text{-}3)$$

其中 k 为常数；S_v 为注入试样的体积；$n=S_v/S_{1/2}$，$S_{1/2}$为达到稳态信号 50%（$D=2$）时的注样体积。由图可见，随着注样体积不断增大，峰高的增加逐渐变缓，因此在流动注射分析中注样体积通常不超过 2 倍 $S_{1/2}$，一般情况下取小于一个 $S_{1/2}$体积的试样。在这一范围内，由图 7.4 及式（7-3）可以得出：改变注样体积对改变分散系数最为有效，增大注入试样的体积可以增加峰高（即增大测量的灵敏度）；反之，减少注样体积可以稀释高浓度试样。

（2）分散系数与管径

减小管道直径可以降低试样的分散系数，并节省试样和试剂，但管道直径过小，又会带来流动阻力增大和易堵塞等缺点，因此，在一般情况下均采用内径为 0.5mm 的管道，面在低分散系数体系也可采用 0.3mm 内径的管道；在高分散系数体系或用于工业过程监测的流动注射中，可采用 0.75mm 内径的管道。

（3）分散系数与管长和流速

试样带的分散系数随它在开放细管中流经路程的平方根的增

大而增加，随着流速的减小而减小。如果欲降低分散系数而又保持长的留存时间，则采用短的管道并降低泵速。增加留存时间并避免进一步分散的最有效办法是将试样注入到流动的液体中并停止液流向前运动，待有足够的反应时间之后再重新启动泵。

（4）分散系数与反应器的形状

在流动注射分析中所使用的微型反应器主要有直管、盘管、混合室、单珠串反应器（SBSR）、3-D 或“编制”反应器等几种（图 7.5）。这些反应器的功能主要是用来增强径向混合，从而使试样和试剂更好地混合，以及降低试样带的轴向分散，提高采样频率。

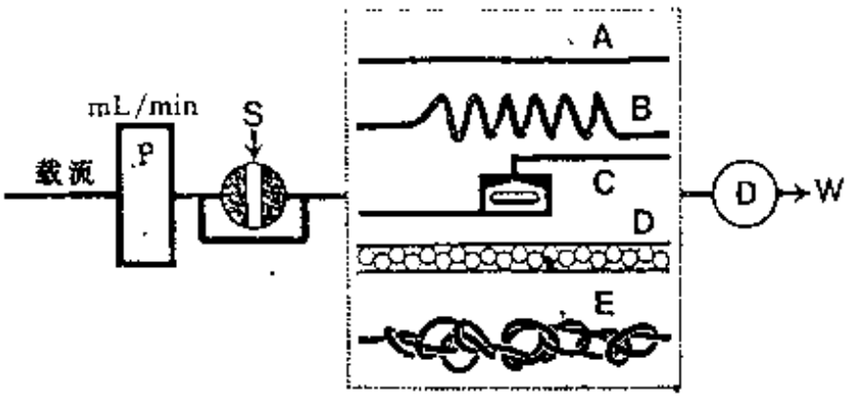


图 7.5　流动注射分析中的几种反应器的构形

A—直管；B—盘管；C—混合室；D—单珠串反应器；E—“编制”反应器

通常，在直管和盘管反应器中径向扩散较弱，不足以打破试样注入时最初形成的轴向分散，故记录峰为非对称形（图 7.6，a、b）。带有磁力搅拌的混合室，其体积比注样体积大得多，可使进入其中的试样与容器中的溶液迅速

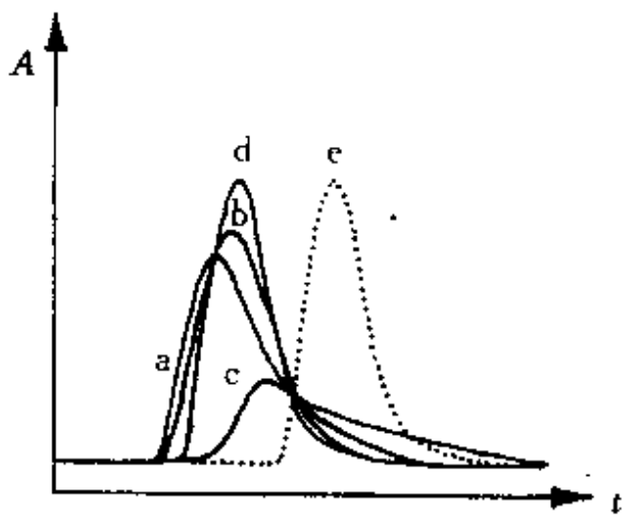


图 7.6　不同反应器所得峰形

混匀，因此任何带有混合室的FIA体系会产生高分散系数，测定灵敏度和进样频率均较低（图7.6，c）。

载流通过单珠串反应器和3-D或“编制”反应器时，其流向变化多样，径向扩散最强，通常可以得到尖而对称的峰形（图7.6，d、e）。其中单珠串反应器因装有许多细玻璃珠，流动阻力大，留存时间较长，并有可能滞留小气泡和固体颗粒。

7.1.2.2 分散因子

在流动注射分析中除需要考虑分散系数和峰高以外，还要考虑峰宽，它与进样频率和试剂消耗密切相关。为评价流动系统峰宽，即轴向扩散，提出了分散因子（Dispersion Factor）这一新参数，其定义为

$$\beta_{1/2} = S_{1/2}/V_r \qquad (7\text{-}4)$$

式中：$\beta_{1/2}$为分散因子，V_r为反应器的容积，$S_{1/2}$为达到稳态信号50%时的注样体积。

分散因子是反映经过单位容积反应器后峰的展宽状态，即“水平”参量。它的大小主要由流路的几何形状和尺寸决定，此外，还受流速的影响。常见几种反应器的分散因子值由混合室、直管、盘管、“编制”反应器到单珠串反应器依次降低。

一个$\beta_{1/2}$值小的系统，响应峰窄而尖锐，进样频率高，试样、试剂的消耗量小。因此在设计流动注射分析系统时为达到最高进样频率，流动体系应设计为具有最低的$S_{1/2}$值，并注入实际允许的、尽可能小的试样体积。

值得指出的是，在具体选择实验参数时应综合考虑分散系数的要求及尽可能提高进样频率、降低试剂和试样消耗等各方面的因素。一般低分散体系的最大进样体积不超过$S_{1/2}$的两倍，在所有其他应用中进样量选用小于$S_{1/2}$的值（如25uL）；管路长度以10～100cm为宜；留存时间最长不超过30～40s；流速一般低于2mL/min。

7.1.3 试样带在试剂中的分散

在大多数流动注射分析方法中，试样和载流中的试剂有化学

反应发生，因此必须研究流动注射分析流路中试样和试剂相互分散的情况，以确定体系中反应物浓度之间的比例关系。为此，与试样的分散系数类似，定义试剂的分散系数如下：

$$D_R = c_R^0 / c_R \tag{7-5}$$

式中：c_R^0 为试剂的原始浓度，即泵入到载流通道时的浓度；c_R 为所考察的流体微元中试剂的浓度。

7.1.3.1 单道系统

对于图 7.7a 所示的单道系统，将试样注入到试剂载流中，经相互分散后会形成如图 7.7b 所示的浓度分布。由图可见，在单道系统中试样和试剂的浓度分布互为镜像，当试样带中试样的浓度达到最高时，试剂的浓度必然是最低。因此，在试样带的中心部分容易出现试剂不足而导致双峰。基于以上原因，出现了双道和多道系统。

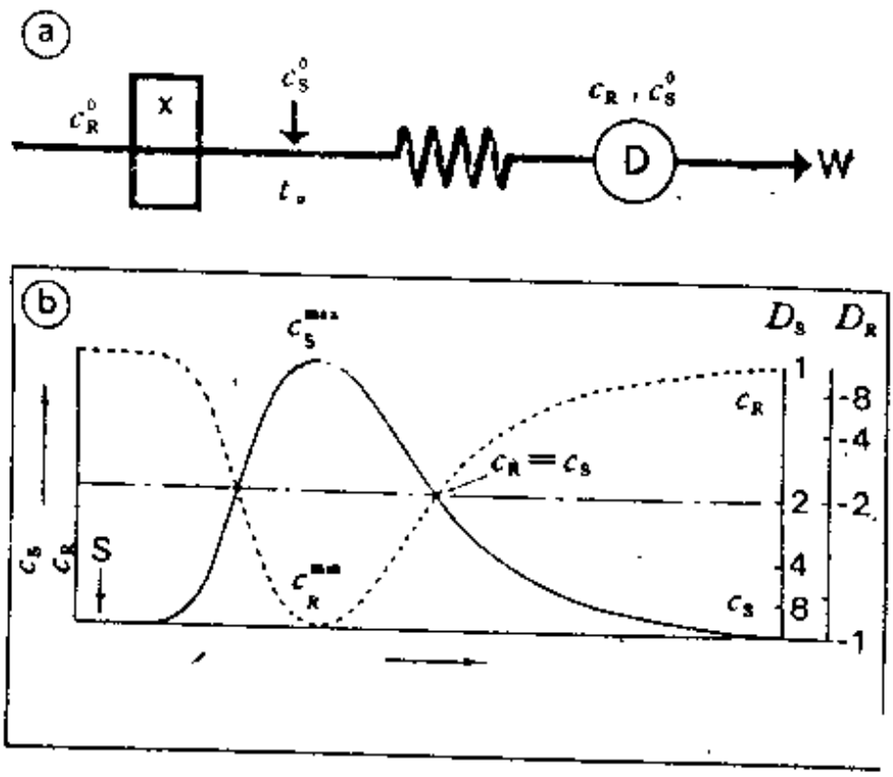


图 7.7 单道系统中试样和试剂的相互分散图形

ⓐ 流路；ⓑ 浓度分布曲线

7.1.3.2 双道和多道系统

双道系统如图 7.8 所示，试样先注入到惰性载流中，然后再

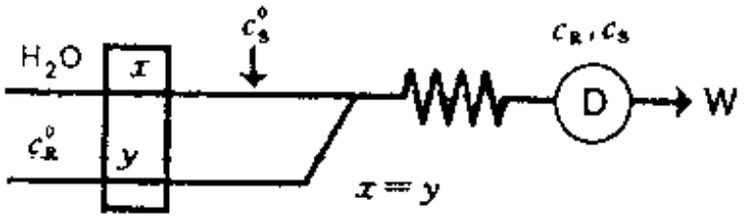


图 7.8 双道系统

与试剂流混合，因此加入到试样带中所有流体微元的试剂量是相等的，故不易出现双峰。即使试样带中心存在试剂不足，最多也只是出现“平台”。由于双道流路的这一特性，试剂的初始浓度在化学计量的基础上略高于注入试样的浓度即可。

对于单道、双道或多道系统，试样和各试剂组分的分散系数之间均存在以下关系：

$$1 = 1/D_S + 1/D_{R_1} + 1/D_{R_2} + \cdots \qquad (7\text{-}6)$$

这一关系式既可以用于估算化学反应前反应物的混合比例，又可以用于计算标准加入法中标准和试样的比例。在后一种情况下只需将被测物标准溶液当作一种试剂即可。

7.1.4 化学反应动力学过程

在流动注射分析中，由于试剂与试样在管道中的分散混合和化学反应不完全，故在物理和化学方面均存在着动力学的问题。这两个过程大致上如图 7.9 所示，是两个同时发生的过程。其中曲线 A 描述了试样带的分散以及与试剂 R 进行化学反应时物质 A 的消耗；曲线 R 反应出试样带中心区试剂浓度的增加。曲线 P 是试样带通过单管路流动注射分析体系（进样体积为 30uL，流量为 0.86mL/min），载流是试剂溶液（R），反应管长分别取 25、50、75 和 100cm，管内径 0.5mm）时反应产物（P）与反应时间的关系。在此实验条件下，反应时间就是留存时间，它与管长成正比，因此用峰高对管长作图即得到曲线 P。曲线 P 上有一最高点 P_{max}，

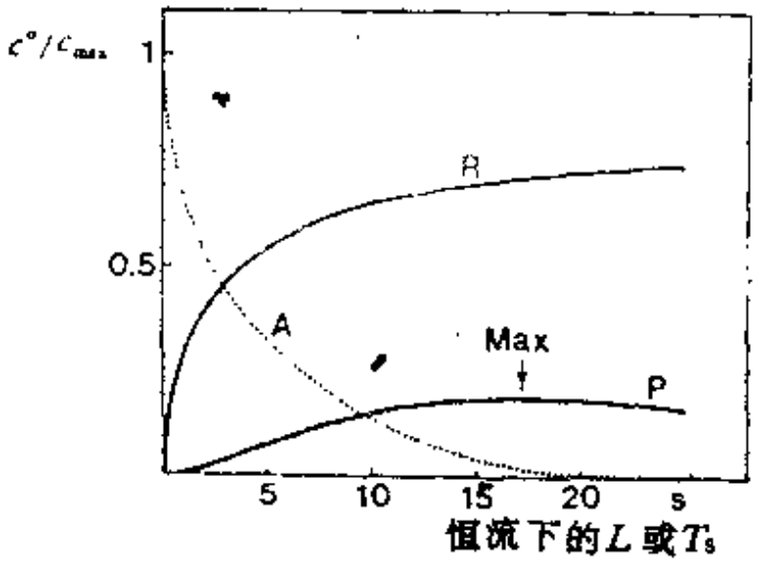


图 7.9　A、R、P 在流动注射分析中的变化过程

L—管长；Ts　留存时间

在这一点产物的形成速度等于它的分散速度。最高点的位置取决于反应速度，当反应速度常数减小时，它的位置将向管长增加的方向移动。与最高点对应的留存时间是进行流动注射分析时需要确定的一个参数，因为它能使测定达到最高的灵敏度。通常可以用改变反应管道长度、调节载流流量（流速）或采用停留法达到这一最佳的留存时间。

流动注射分析是一门新的分析技术，到目前为止人们把主要精力集中在实际应用和试样带分散的动力学方面，对流动注射分析中化学反应动力学过程的研究还很少。但我们仍可以利用流动注射分析的动力学特性，如利用被测组分和干扰组分反应速率的差别，消除干扰，或实现两种组分的同时测定，而在手工分析的情况下较难利用这种差别。

7.2　流动注射分析仪的组成

流动注射分析仪一般由流体驱动单元、进样阀、反应器、连接器、流通检测器及记录仪或微处理机组成。图 7.10 是常用的以分光光度计为检测器的流动注射分析仪的组成。

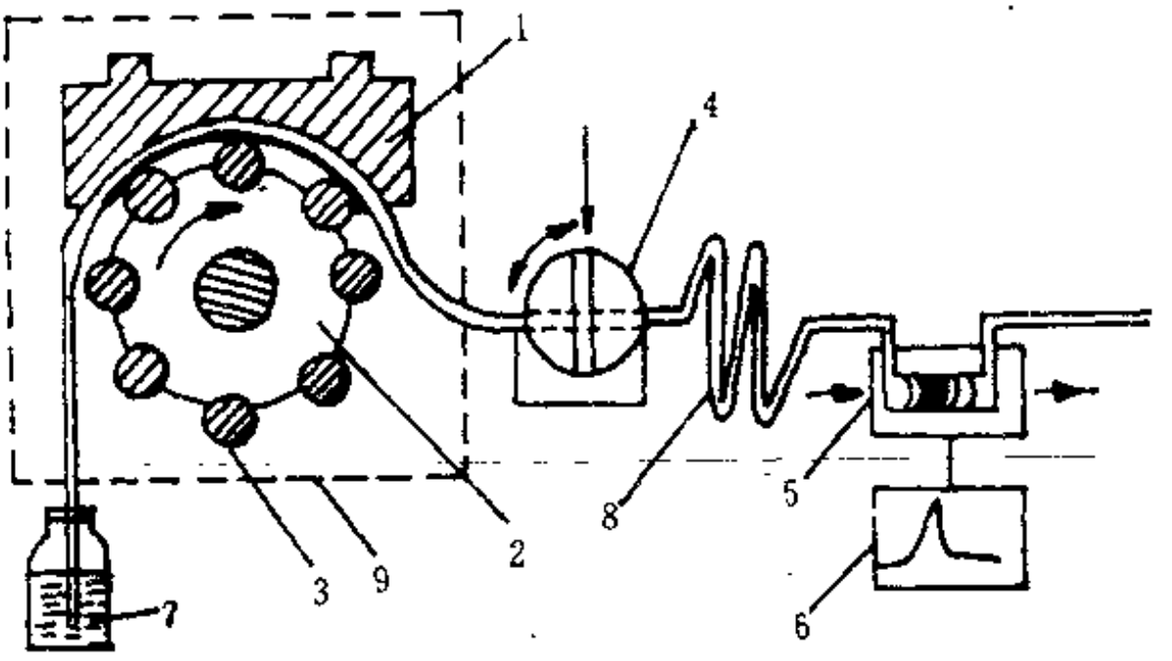


图 7.10　流动注射分析仪的组成

1—压盖；2—滚轮；3—滚柱；4—进样阀；5—流通检测器；6—记录仪；7—试剂；8—反应管道；9—蠕动泵

7.2.1　流体驱动单元

目前，流动注射分析仪最常用的流体驱动单元是蠕动泵，它依靠挤压富有弹性的改性硅橡胶管来驱动液体流动。每台蠕动泵可以提供多条通道来输送或吸入液体。通过调节泵速和选用不同内径的泵管可以获得所希望的流体流速。性能良好的蠕动泵可在瞬间停止或重新推动液体流动。但蠕动泵有一个主要的缺点，它不能完全避免液流的脉动，使输出信号发生波动。

除蠕动泵外，还可用柱塞泵、压缩气体或高位槽等驱动液体流动。

7.2.2　进样阀

在流动注射分析中，试样（或试剂）必须以完整的“塞”挤入或插入试剂（或试样）载流中，试样与试剂之间的混合完全由扩散和运动中的对流来实现。严格控制试样—试剂间的扩散与对流是流动注射分析的关键环节，因此必须避免它们在进样过程中混合。早期使用进样注射器，而后被盖膜阀和电磁阀所取代。目

前，类似液相色谱常用的旋转式进样阀（亦称为注入阀、注射阀和采样阀）的应用日益普遍，一般商品仪器均装备这种进样阀。如六通阀，它由转子和定子组成，位于转子上的六个小孔与定子上的六个小孔相配对。这种阀的接法多种多样，图 7.11 是其中的一种，用它将试样注入到试剂载流中。

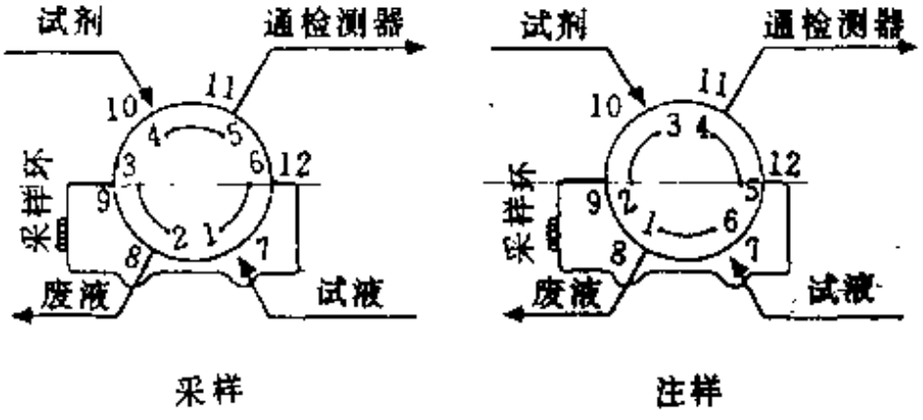


图 7.11　旋转式六通阀示意图

a—采样状态；b—注样状态；1～6—转子上的六个小孔；7～12—定子上的六个小孔

除了可用旋转阀进样以外，利用多台泵的间歇启停（间歇泵技术）也能达到注样的目的。

7.2.3　反应器和连接器

流动注射分析中最常用的反应器由聚四氟乙烯塑料细管盘绕、编织或打结制成，其内径一般为 0.4～1mm。无论从理论推导还是从实验结果看，内径为 0.5mm 的管道最适宜。孔径过大会增加分散和减少单位时间可能分析的试样数；孔径过小则易堵塞，并使管道系统阻力加大，因此必须使用结构更为复杂的高压泵。

流动注射分析中管道之间的连接方法主要有插接、套接、螺纹连接和粘接等几种。至于实现流路分支与集合则需要采用功能组合块，如瑞典特卡托公司生产的 Chemfold^{R} Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ和Ⅴ型功能组合块、东北电力学院生产的 2340 型多功能组合块等，利用这些装置可以方便地组成各种流动注射分析流路。

7.2.4 检测器

流动注射分析中常用的检测手段有分光光度法、浊度法、化学发光法、荧光法、原子吸收光谱法、火焰光度法、离子选择电极电位法和伏安法等。检测方法所用的检测器基本上分为光学检测器和电化学检测器两大类。

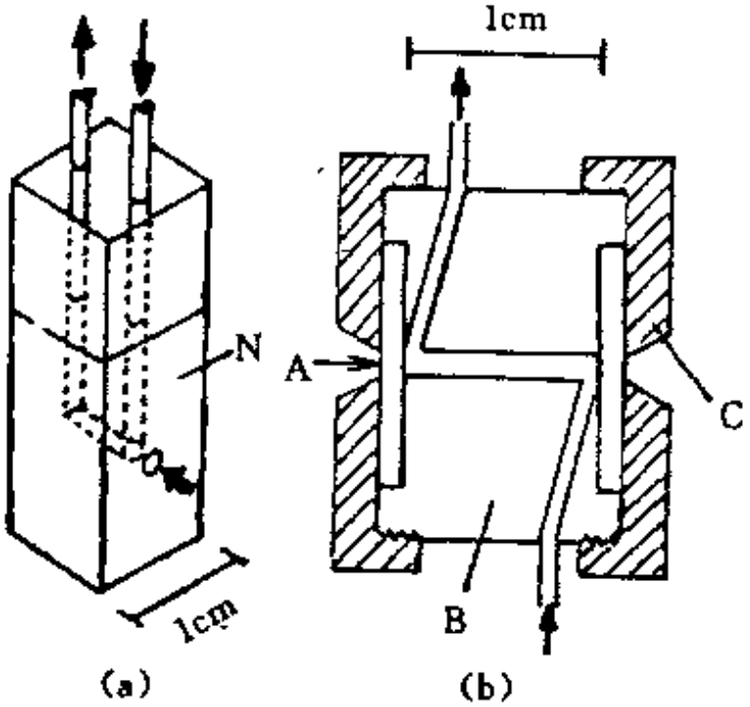


图 7.12 分光光度检测器中常用的两种流通池

a—玻璃流通池；b—Z形流通池；A 光学玻璃；B—黑色有机玻璃；C—端螺丝；N—黑色玻璃

在光学检测器中，应用最多的是带有流通池的分光光度计。常见的流通池如图 7.12 所示，在保证一定光路长度（一般为 10～20mm）和透光面积的前提下，它的容积应尽可能小，以减小载流量和试样量，并维持试剂—试样界面原有扩散模式，以提高分析精度。这就要求光电检测系统灵敏、稳定。此外，流通池的设计应没有死角和稍有倾斜，以利于排出偶然带入的气泡。

在电化学检测器中，应用较多的是流通式离子选择性电极检测器（图 7.13）。

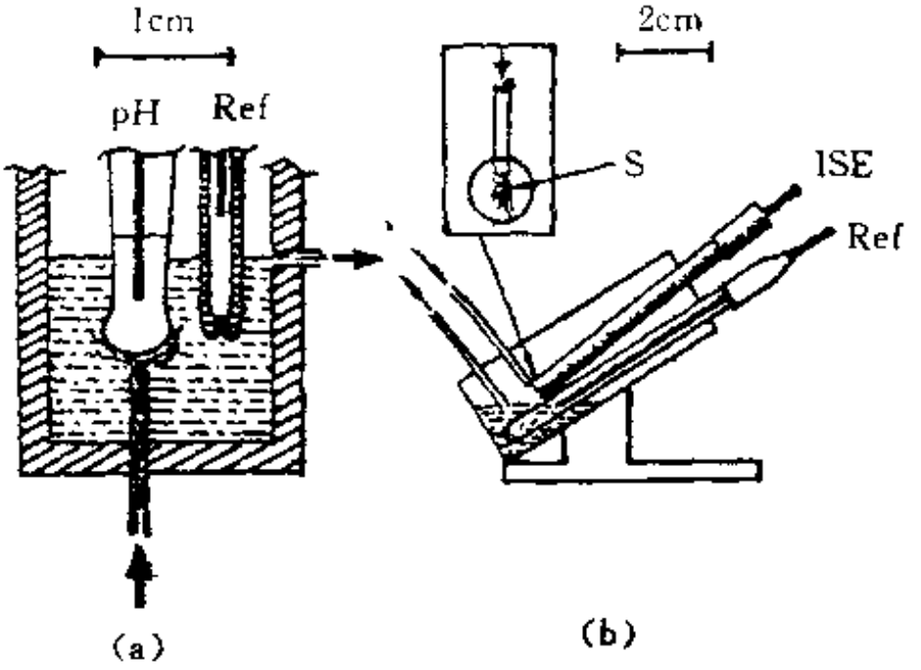


图 7.13　流通式离子选择性电极检测器

a—流通式 pH 电极检测器；b—离子选择性电极检测器；pH—玻璃电极；Ref—参比电极；ISE—离子选择性电极；S—敏感膜表面

离子选择性电极检测器采用“梯流”式电势流通池。这种流通池有一定的倾斜角度，使载流流向相对于敏感膜表面的方向处于最佳位置。注入的试样带首先与离子选择性电极接触，然后再与参比电极接触，在它们之间产生一个电动势。流出液的液面通过排液管保持恒定。这种检测法与普通电极法不同之处在于：流动注射分析法并不需要电极电位达到稳定数值后测定。由于流过电极表面的试液量与流过的时间可以准确地控制，因此仍然可以得到与静态测定时完全一致的结果，并能大大提高分析速度。

7.2.5　记录仪和微处理机

流动注射分析的响应曲线通常采用记录仪或微机记录。采用记录仪记录曲线，既可提供分析结果，又可以记录其形状，查找图形也方便。其缺点是响应速度较慢，精度差。采用微机记录曲线速度快、数据处理及存贮均十分方便，此外还可以利用微机控制整个仪器的操作过程，因此配备微型计算机是流动注射分析仪器的一个主要发展方向。

在实际应用中流动注射分析仪可自行组装，也可以选用各厂家的产品。

7.3 流动注射分析技术简介

7.3.1 采样注人技术

(1) 合并带法

合并带法是采用双通道阀同时注入试剂与试样，使试剂与试样汇合并反应，其中载流用蒸馏水或某种缓冲剂。此法可以大大节省试剂。除采用双通道阀外，也可利用间歇泵技术实现合并带法，其中一个泵专门用来加试剂，只有当载流推动试样通过汇合点时，才启动试剂泵将试剂加入试样带中。

(2) 注入试剂法

注入试剂法也称为反相流动注射分析，缩写为 rFIA，其原理与常规流动注射分析相似，不同的是将少量的试剂注入到试样载流中。这种试剂与试样的颠倒注入与通常的流动注射系统相比，灵敏度可提高五倍以上，并且试剂消耗量也大为减少。此法可望在连续在线监测方面得到广泛应用。

(3) 流体动力注入法

流体动力注入法是一种无阀采样注入法，它用两台泵间歇启停控制试样和载流的流动，其中一台泵专门用来填充试样（如图 7.14 中的 P_2）。采用这种注入系统代替进样阀，采样环无死体积，进样体积准确，不仅可以克服旋转式进样阀长期旋转造成磨损和泄漏等毛病，而且便于随时进行工作曲线的校准，因此，这种进样方式在自动化连续监测中较为有用。

(4) 双注样法

双注样法是利用双通道同步注入阀将待测试样分别同时注入到两种不同流路的载流中。注入的试样塞可以一前一后通过同一检测器(见图 7.15)，也可以通过两个相同或不同的检测器分别检测。该法主要用于同一试样中两种不同物质的流动注射分析测定。

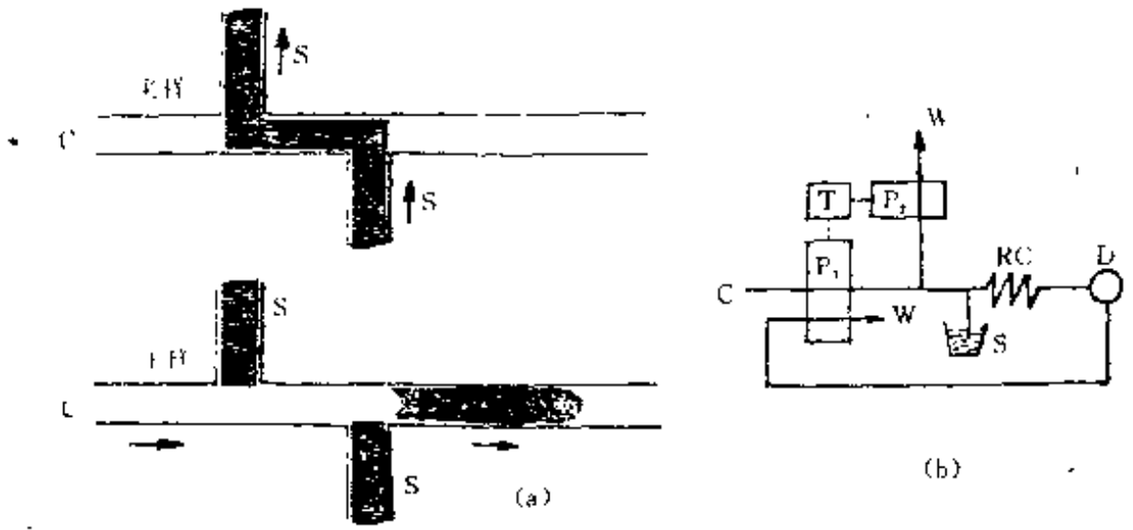


图 7.14　流体动力注入法示意图

a -原理图；b—流路图；C--载流；S- 试样；T—定时器；P_1、P_2—泵；RC—反应管道；D -检测器；W—废液

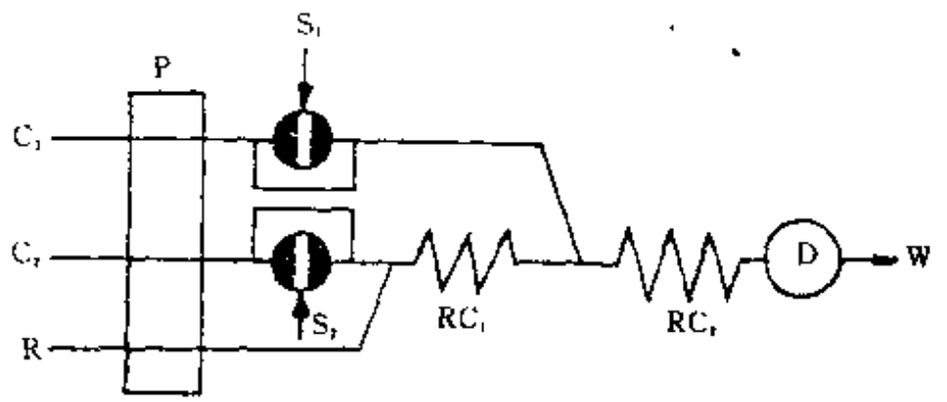


图 7.15　双注样法示意图

C_1、C_2--载流；R—试剂；S_1、S_2 -试样；RC_1、RC_2- 反应管道；D -检测器；W -废液

7.3.2　分离富集技术

(1) 流动注射溶剂萃取法

流动注射溶剂萃取法是用相分隔器按比例、有规则地把有机相插入带试样的水相载流中，形成水相、有机相相间隔的液流。在萃取管道中进行萃取，然后再经相分离器将有机相与水相分开，有

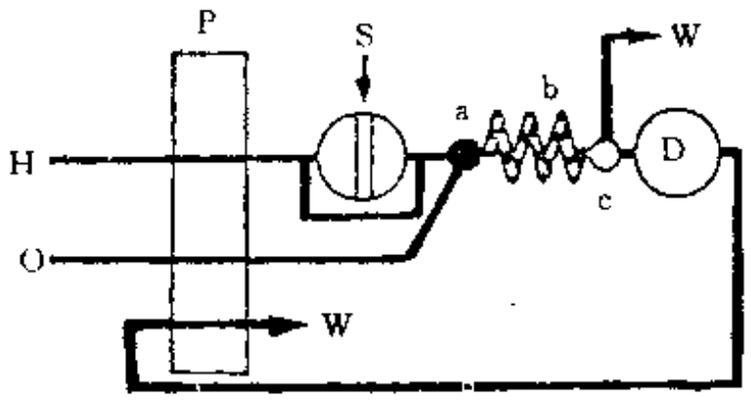


图 7.16　流动注射溶剂萃取法流路

H- 水相；O　有机相；P--泵；S--试样；a--相分隔器；b- 萃取管道；c--相分离器；D—检测器；W -废液

机相流入检测器，其流路如图 7.16 所示。由于该法是在密闭体系中连续进行，所以克服了手工溶剂萃取的缺点，为摆脱复杂的手工操作实现自动化萃取提供了一条良好的途径。

(2) 流动注射气体扩散法

流动注射气体扩散法的关键是在流路中设置一种气体扩散器，其结构如图 7.17，b 它由两块具有扩散槽、输入管道、输出管道的有机玻璃体和夹在中间的一层微孔聚四氟乙烯膜组成（也可根据不同目的选取其他膜）。当试样带经过扩散器时，气体透过膜扩散到指示剂载流中，再通过检测器。

(3) 流动注射柱分离富集技术

如图 7.18 所示，在流路中嵌入一个微型树脂柱，其上端串联两个注入阀，分别用来注入试样和洗脱液。由于注入试样的体积比洗脱液的体积大得多，所以其分离富集效果十分显著。该技术与原子吸收光谱法及发射光谱法等结合，可使其灵敏度提高近百倍。

7.3.3　填充反应器

流动注射分析中，有时需要使用固态试剂，如作为还原剂的金属锌或镉、不溶性酶和离子交换树脂等。这时，必须将试剂的固体颗粒装在柱中构成填充反应器。当试样溶液通过这种填充反

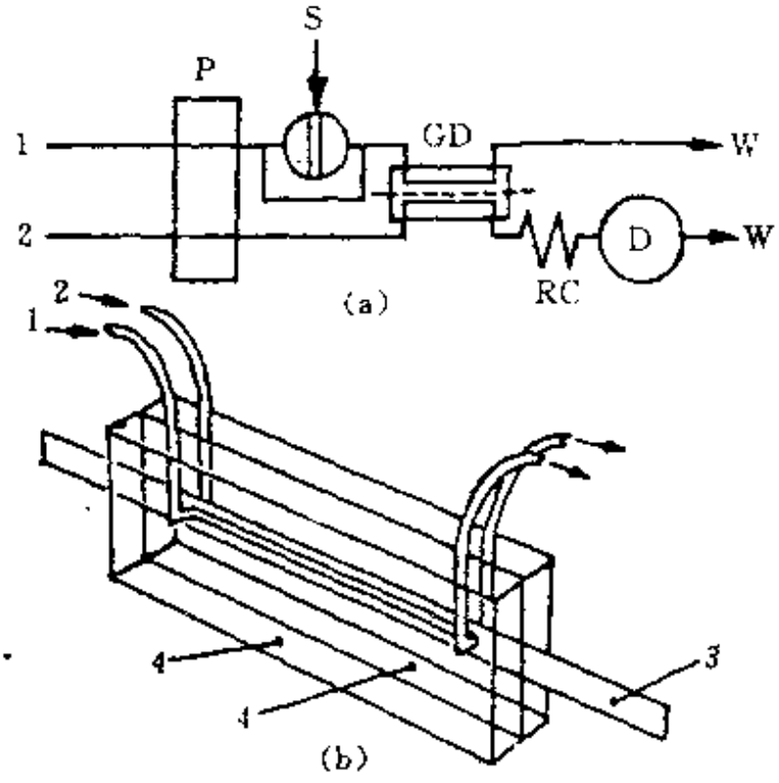


图 7.17　流动注射气体扩散法示意图

a 分析流路；b 气体扩散器；1—给予载流；2—接受液流；3—聚四氟乙烯膜；4 有机玻璃体；P—泵；S—试样；GD—气体扩散器；RC—反应管道；D 检测器；W—废液

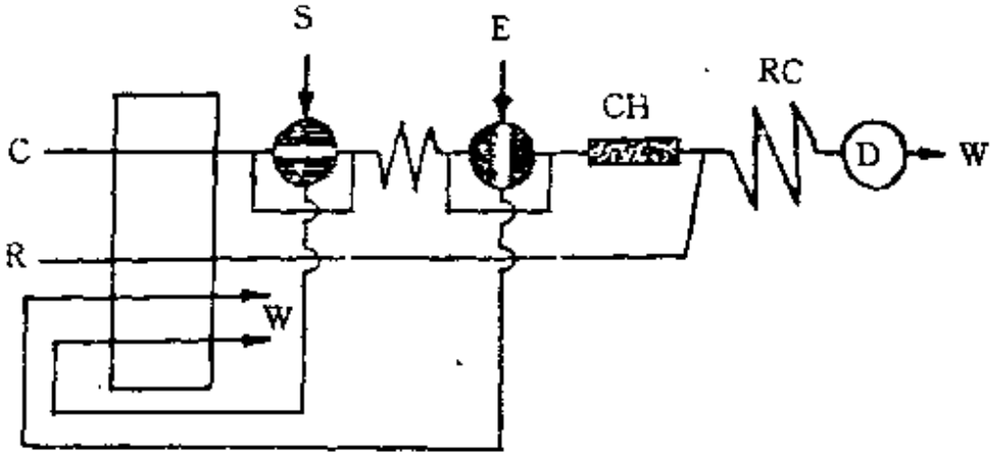


图 7.18　带预浓集柱的流动注射分析流程

C 载流；R 试剂；S—试样；E 洗脱液；CH—树脂柱；RC—反应管道；D—检测器；W 废液

应器时，每一试样都发生同样的化学反应，形成被检测的物质。这种填充反应器与色谱柱有较大的差别，因为流动注射分析仪器是低压体系，所以其填充反应器或柱子的长度可以短些，填充颗粒也可以比较大，以便降低流动的阻力。目前在流动注射分析中使用的填充反应器主要有填充还原反应器、固定化酶反应器和离子交换树脂填充反应器等。

7.3.4 流动注射梯度技术

由 7.1.2 节的论述中可知，注入到流动注射体系的试样经分散后形成具有连续浓度梯度的试样带，在严格的控制条件下，分散的试样带的任何一点都能够提供确切的浓度信息。这种依靠准确控制时间来利用峰值以外的试样区浓度梯度的技术称为梯度技术。

(1) 梯度稀释

梯度稀释是利用响应曲线上升或下降沿的任一部分作为读出信号的技术，如图 7.19 所示。从注样点 St 开始，对每一不同的延

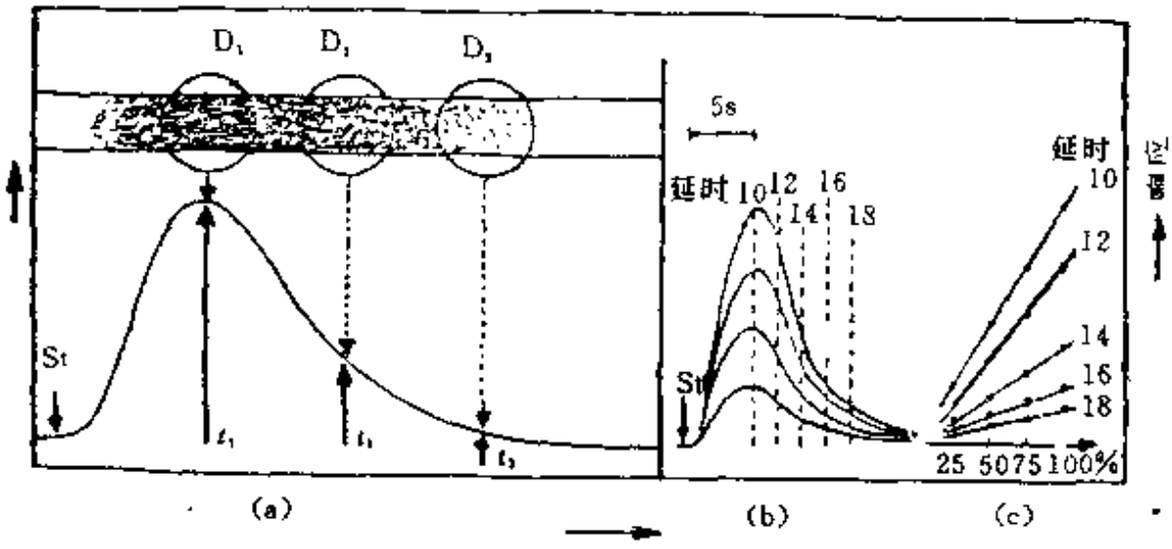


图 7.19 梯度稀释原理示意

(a) —原理；(b) —溴甲酚蓝染料溶液标准系列测定结果；(c) — 工作曲线

迟时间 (t_1、t_2、t_3) 被分散的试样带上都有一个对应的分散系数值 (D_1、D_2、D_3)，代表了试样不同的稀释程度（见图 7.19，a)。因

此，在用标准系列制作工作曲线时，若选择不同延迟时间读数，则可作出不同斜率的工作曲线（见图中 b 和 c，10、12、14、16 和 18 为延迟时间，25%、50%、75%和 100%为标样系列的浓度）。这样，既可起到稀释试样的作用又可以保证工作曲线的线性。因为在试样浓度较高的情况下，工作曲线的线性在峰最高点首先受到影响，而在峰值处延迟一定时间后的读数制成的工作曲线则仍能保持良好的线性，这就扩大了测定的线性范围。当测定中遇到浓度太高而超出仪器测量范围的试样时，只要将延迟时间改到一个适当时间来读数，就可以通过相应延迟时间下的工作曲线得出结果，而用一般方法测定时，需要稀释试样后再进行分析。

（2）梯度校正

梯度校正是梯度稀释技术的延伸。既然通过严格控制注样后的延迟时间就可以高度重现地得到试样某一确定的稀释程度，那么只要具有严格控制延迟时间的电子设备或微处理机，就有可能只注射一个最高浓度的标准溶液并在多个不同延迟时间下读取数据来制备一条完整的工作曲线，而不必按传统方法注入一系列不同浓度的标样并取其峰高来制作工作曲线，以简化手续。因为最高浓度标样的响应曲线上已包含了其不同稀释倍数时的响应信号值，即包含了其他低浓度标样所产生的信号值。

（3）梯度扫描

梯度扫描是在试样带中的连续浓度梯度上选择一系列区段，以两个物理参数为坐标（如吸光度对波长、电流对电位等）进行扫描（如果扫描速度比载流运动的速度快得多，则扫描期间连续运动的试样带可以看作是“相对静止”的），由此得到的一系列扫描曲线可以制成一个三维空间的立体图，所包含的信息更多。梯度扫描对于同时测定多种组分是一个简单而理想的方法。

（4）停流法

停流法是在试样带进入流通检测器的某适当时间内（包括停泵时间与时间长短）准确停泵，通过记录反应混合物在静态条件下进一步反应的参数（如吸光度等）变化来完成某些分析的方法。

该法已用于测定反应速率、研究反应机理、慢反应分析和有色试样分析等方面。

(5) 梯度滴定

梯度滴定是以滴定剂作为载流，并且采用峰宽作为读出信号，而不是常规流动注射分析中的峰高信号。它的流动注射分析系统与常规流动注射分析系统不同之处在于：进样阀与检测器之间设计了一个梯度混合室（见图 7.20），人为地增大试样的分散程度

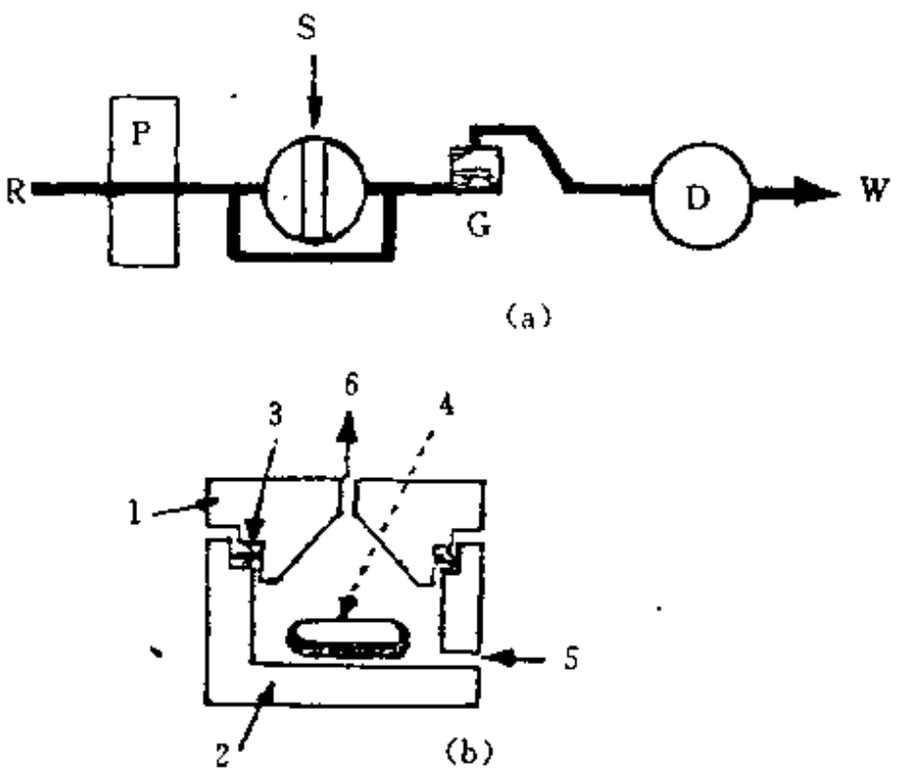


图 7.20 梯度滴定示意图

(a) —流路；(b) —梯度混合室；1—上壳体；2—下壳体；3—橡皮圈；4—磁力搅拌子；5 - 入口；6 · 出口；R 滴定剂；P 泵；S··试样；G···梯度混合室；D—检测器；W—废液

($D>10$)，将试样带的前后浓度区域拉长，使试样带两端的梯度区域里出现明显的理论滴定终点（过去称为等当点）。试样带理论终点之间的时间间隔（峰宽）与被滴定的试样浓度的对数成正比，据此进行分析测定，滴定速度为 60 个试样/h，RSD 小于 1%。

(6) 带渗透法

带渗透法又称梯度渗透法，其基本做法是将两个试样带在FIA流路的同一点依次注入或不同点同时注入载流中（图7.21），使两试样带在流动过程中相互渗透，形成一个未渗透到部分渗透或全部渗透的混合带，并得到相应的响应曲线。基于研究和应用这种带的相互渗透以及响应曲线上的丰富信息而建立的分析方法称为带渗透法。目前，带渗透法已开发了分析方法的选择性评价、标准加入法和样环分割注入法等几种应用。

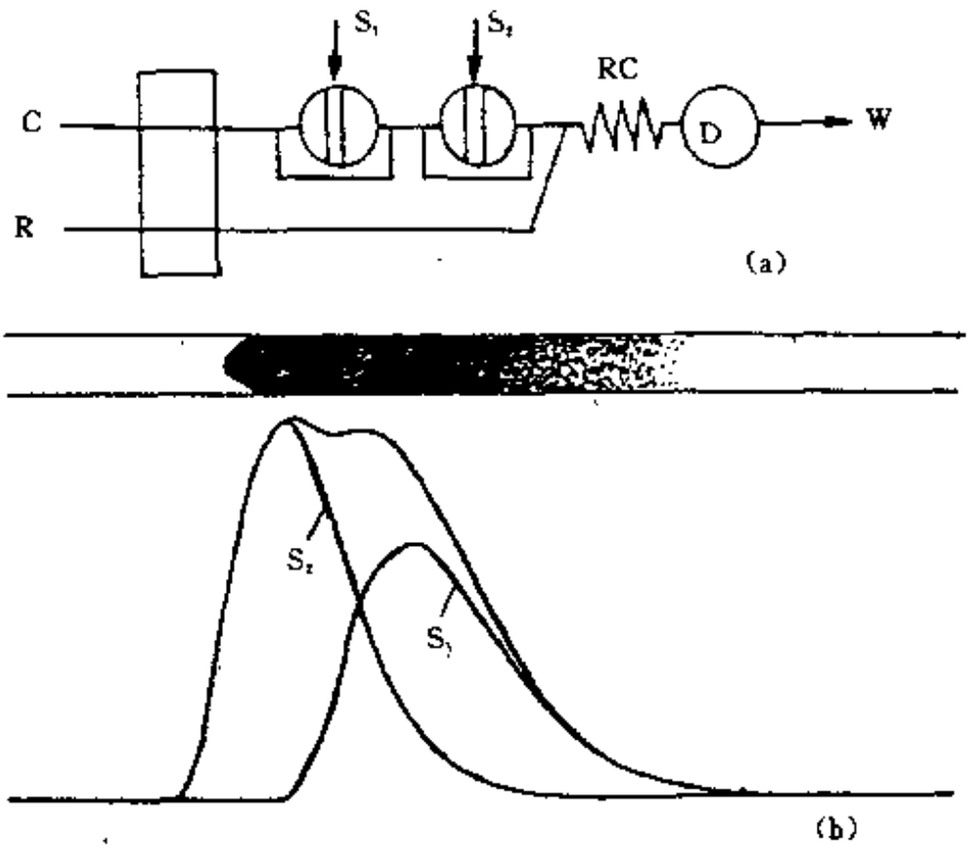


图7.21 带渗透法示意图

（a）—流路；（b）—带渗透示意及响应信号曲线；C—载流；R—试剂；S_1、S_2—试样（带）；RC—反应管道；D—检测器；W—废液

7.3.5 集成微管道化

集成微管道化是将流动注射分析系统的一些组件，如反应管道、连接器、注入阀、渗析与气体扩散装置、离子交换柱（或固定化酶柱），甚至检测器等微型化后集成到约磁带盒大小（75×45×10mm）的塑料块上。其具体做法是：按设计的流路分布图，用硬压或刻挖的方法，在塑料块上制成一些沟槽，再用橡胶层封住，

形成截面为半圆的管道。最后在适当的位置钻一些垂直的通孔，利用这些通孔将各流动通道与外接管路联系起来。图 7.22 是集成微管道化应用的一个实例。

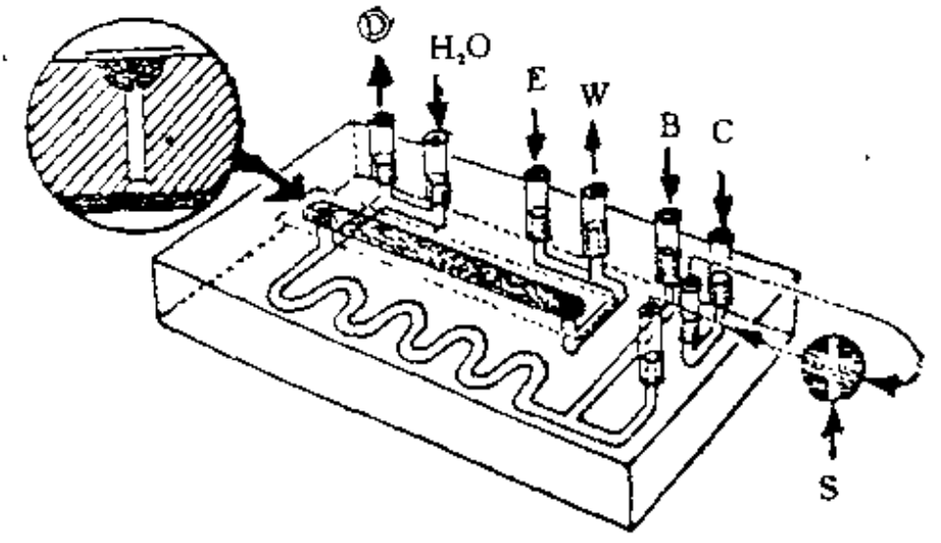


图 7.22　微管道集成块示意图

C—载流；B—缓冲液；S—试样；E—洗脱液；D—检测器；W—废液

管路的微型化使试剂和试样消耗量进一步减少，由于流路的固定又使重现性提高。此外，集成微管道化使仪器大规模生产成为现实。在泵和检测器电子系统小型化之后，一个分析工作者有可能方便地携带整个“实验室”，完成不同的测定任务。

7.4　流动注射分析实验

流动注射分析是一种较通用的溶液处理技术，利用该技术可以使大多数溶液化学处理操作实现自动化。但是，能否成功地进行流动注射分析实验需要一定的技巧。

7.4.1　实验注意事项

在进行流动注射分析实验之前，通常要考虑以下问题：

1)腐蚀　主要是考虑试样和化学试剂对流动注射分析仪器部件的腐蚀问题，如蠕动泵的泵管通常用聚氯乙烯材料，注入阀、反应管道和连接器等通常由聚氯乙烯或聚四氟乙烯制造。这些材料

对水溶液有较强的耐腐蚀性，但在使用有机溶剂的情况下，聚氯乙烯材料一般会受到腐蚀。这时应尽量避免有机溶剂与这些材料接触，如在蠕动泵中，采用其它材料的泵管，或采用置换瓶的方法（将水泵入密闭的有机溶剂瓶中使有机溶剂被挤出来），也可以考虑采用其它驱动溶液的方法。

2）气泡　试剂和试样中可能含有较多的空气或其它气体，这些气体在流动注射分析体系中可能逸出而产生噪声信号，这就需要考虑对试剂和试样进行脱气处理。此外，在一些反应中也有可能产生气泡，干扰测定，这时可以考虑在流通池后面接一段管道，以便增加体系的压力，避免气泡逸出。

3）试样预处理　考虑待测试样是否需要进行预处理，如过滤、稀释、中和等，使其适于注入到体系中。

4）堵塞　考虑试样与试剂反应后是否会产生沉淀而堵塞管道，并采取相应的措施。

7.4.2　流动注射分析系统的启动与关闭

在开始进行流动注射分析实验之前，需要仔细检查所有部件的连接是否正确。确认连接无误后，将蒸馏水泵入所有管道，并来回搬动注入阀，检查有无泄漏，并赶走管道中的气泡。

在关闭流动注射分析体系时，应首先用蒸馏水清洗全部管道，包括注入阀的连接管道和流通池，然后把泵管放松，以延长泵管的寿命并保证流速。

7.4.3　流动注射分析故障诊断

在流动注射分析实验过程中，可能会遇到下面的一些故障：

1）双峰　产生原因主要是试样与试剂混合不完全。在这种情况下，可以增加留存时间，增强混合（用汇合法），或减少注样体积等来消除双峰。

2）负峰　当载流溶液有色而被注入的试样无色且浓度低时，可造成载流的局部稀释而产生负峰。当试样与载流的粘度或化学组成差异较大时也会产生这种现象。采用基体和试样组成类似的溶液作载流可以消除这种效应。

3）气泡　产生原因主要有试剂和试样未经脱气处理，化学反应产生气泡，或采样环未充满而注入气泡。

4）基线漂移　在光学检测器中，可能某些物质在流通池窗口上淀积。采用定期清洗的方法可减低漂移。当然，也有可能是检测器本身不稳。

5）管道连接处崩开　管道体系因堵塞而使压力增大或连接不紧密。这时，可以逐段查找并清洗管道，或重新连接管道。

6）记录峰回基线迟钝　体系中死体积太大或存在吸附现象。

7）重复进样时重现性差　产生原因可能是携出、反应产率太低、阀有泄漏和采样环未充满等。在存在携出时，可以降低采样频率或增加载流流速；反应产率太低时，则必须设法增加反应时间或试剂浓度，以增大产率。

7.5　流动注射分析的应用与发展

自流动注射分析问世以来，流动注射分析得到了迅速的发展。目前流动注射分析已与吸光光度法、原子吸收（或发射）光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、荧光光度法、化学发光法、浊度法、安培法、伏安法、离子选择电极法、化学敏感场效应管电极法、电导法、极谱法等多种检测技术，以及溶剂萃取、离子交换、气体扩散、渗析、等温蒸馏等多种分离富集技术相结合，使流动注射分析已用于数百种有机和无机组分，以及一些基本化学常数，如扩散系数、反应速度常数、溶度积常数、络合物常数等的测定；并且在环境、临床、医药、农林、冶金地质、工业过程监测、生物化学、食品等多个领域得到了广泛应用。

在我国，流动注射分析的发展也十分迅速，在农林、环境、冶金地质、医药、临床等许多领域得到了应用。在冶金地质方面，流动注射分析已用于 Si、Al、Ca、Mg、Ti、Ag、Tb、U、Eu、Cu、As、I、F、Cl、全铁、Fe^{3+}、Fe^{2+}、CN^-、SCN^-、PO_4^{3-} 等的实验室分析，以及锌湿法冶炼过程中微量钴的现场分析、痕量锗的

连续在线分析等。

今后流动注射分析的应用和发展主要集中在以下几个方面：

（1）系列分析自动化

作为系列分析的工具是流动注射分析长期以来研究的重点之一，今后这方面将继续得到发展，尤其在高粘度、非水相或其他手工法难以处理的液体试样（如血液、染料和聚合物等）的测定方面将更引人注目。

（2）增强仪器的功能

增强仪器的功能体现在许多方面，如利用流动注射在线分离与富集技术提高仪器检测的灵敏度；提高选择性；使一些不易被检测的组分转化为易检测的组分；利用流动注射分析与各种仪器联合组成多种分析系统；仪器微型化以降低试剂消耗、提高仪器稳定性。

（3）工业过程在线监测

由于流动注射分析具有的速度快、易于自动化等特点，很适合于工业过程在线分析。它作为在线湿法化学分析的有力手段将越来越多地应用于在线监测。

（4）传感器及材料的研究与测试

近年来，化学传感器的研制进展很快，但许多化学传感器的稳定性差，且表示其性能（如响应速度、灵敏度和检测限等随时间变化）的数据十分缺乏。因此，有效的自动测试技术对研制传感器及活性材料十分重要。实验证明激励响应流动注射分析是一种适合用作传感器及材料的测试技术，这方面的应用有可能超过它作为系列分析工具的价值。

（5）流动注射分析与化学计量学紧密结合

随着研究的深入，流动注射分析有了更广泛的定义，即注入一个明确的试样带，在连续非间隔载流中分散而形成浓度梯度，从此浓度梯度获取信息的技术。这个定义表明，如何从流动注射响应曲线中获得所需的信息是流动注射分析中十分重要的问题。因此，流动注射分析与化学计量学的结合将越来越紧密。

习 题 7

1. 流动注射分析有哪些特点？

2. 分散系数、留存时间和分散因子各代表什么？它们分别受哪些实验条件的影响？

3. 流动注射分析仪器一般由哪些部分组成？各部分主要起什么作用？

4. 开展流动注射分析实验时需要考虑哪些因数？

5. 试举出几种能够显著节省试剂用量的流动注射分析技术？

6. 试样中组分 A 和组分 B 都能与试剂 R 发生化学反应，但反应速度不同，已知组分 A 与试剂 R 的反应速度快，而组分 B 与试剂 R 的反应速度慢，请设计一简便的流动注射分析流路实现这两种组分的同时测定？

7. 试举出一种梯度技术，说明其原理并设计一应用实例？

参 考 文 献

〔1〕 方肇伦，分析化学，9 (1981)，369。

〔2〕 方肇伦，徐淑坤，分析试验室，12 (1993)，97。

〔3〕 李永生，承懋才，流动注射分析，北京大学出版社，1986。

〔4〕 马惠昌，分析仪器，(1987)，No. 3，1。

〔5〕 Ruzicka，J.；Hansen，E. H.，流动注射分析，第一版，科学出版社，1986。

〔6〕 Ruzicka，J.；Hansen，E. H.，流动注射分析，第二版，北京大学出版社，1991 年。

（本章由谭爱民撰写）

8 其它仪器分析法

前面几章已对一些常用的仪器分析方法作了详细介绍。另外还有一些仪器分析方法，如质谱分析、活化分析、红外光谱、电子能谱、核磁共振波谱、扫描电镜显微及高频红外脉冲气体分析法等，在实际工作中也会用到。现将这些分析方法作简单介绍。

8.1 质谱分析

8.1.1 质谱分析法简介

质谱分析法是通过对样品的离子质量和强度的测定来进行成分和结构分析的一种分析方法。进行质谱分析所用的仪器叫质谱仪。

质谱仪的种类很多。从原理上可分为：单聚焦质谱仪、双聚焦质谱仪、四极质谱仪、飞行时间质谱仪、回旋共振质谱仪等；从用途上可分为：有机质谱仪、无机质谱仪、同位素质谱仪及气体分析质谱仪。近20年来质谱仪器发展很快，其特点是：①普遍使仪器和计算机连用，用计算机控制操作和处理数据，大大提高了分析速度；②出现了各种各样的联用仪器。如气相色谱-质谱（GC-MS）联用、液相色谱-质谱（LC-MS）联用、质谱-质谱（MS-MS）联用。从而使质谱分析法的用途越来越广。目前质谱分析已日益广泛地应用于冶金、石油、化工、电子、地质、医药、食品、原子能等工业生产部门，农业科学研究部门，以及核物理、电子与离子物理、同位素地质学、有机化学、无机化学、地球化学、考古、环境监测等科学技术领域。

8.1.2 质谱分析仪的简单结构

不同质谱仪的结构有所不同，但都具备下述几个部分。

(1) 进样系统

因质谱法只能用于分离气体离子，所以非气体样品在进入离子化室之前必须先气化。为此，进样系统常置于温度<200℃的烘箱中。目前所用的有机质谱仪一般都和气相色谱相连，气相色谱可看作是质谱仪的进样系统。

(2) 离子源

离子源的作用是将试样中的原子、分子电离成离子。使物质电离的方法常用电子轰击源、化学电离源、高频火花电离源、电感耦合等离子体电离源、辉光放电电离源。用高频火花作电离源的质谱又叫火花源质谱法。

(3) 质量分析器

其作用是将离子源产生的离子按照质荷比（m/e）的大小分开。常用的质量分析器有单聚焦质量分析器，双聚焦质量分析器，四极滤质器等。

(4) 离子检测系统

经过质量分析器分离后的离子到达接收器，常用的接收器是电子倍增器。一定能量的粒子打到倍增器的打拿极上产生二次电子，二次电子经过多极倍增后输出到放大器，进一步在读出装置上显示出来，火花源质谱仪使用的是离子感光板检测器。图 8.1 和图 8.2 分别为质谱仪示意图和一种样品的质谱图。

除此以外，仪器需要在高真空（$10^{-4}\sim10^{-6}$Pa）下进行工作，因此尚有真空系统。通常用机械泵预抽真空和扩散泵高效率并连续地抽气。

8.1.3 火花源质谱法

火花源质谱法因灵敏度很高，能同时检测周期表上 82 种元素及其同位素。因而广泛用于无机物的分析。图 8.3 是火花源质谱仪的结构原理图。

图中 S_1、S_2 和 S_3 分别为离子源出口缝，S_1 附近的隔离阀使得更换样品电极时不至于破坏分析器中的真空度。静电分析器两端和磁分析器入口端分别设置电、磁屏蔽。照相板箱内通常可存放

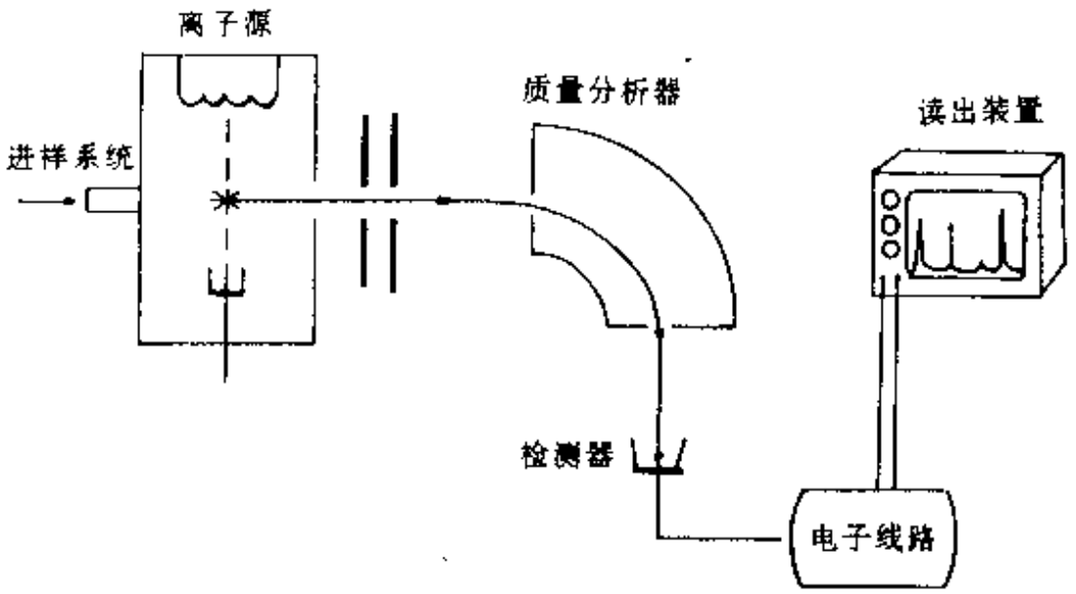


图 8.1　质谱仪框图
（箭头表示样品通过仪器的方向）

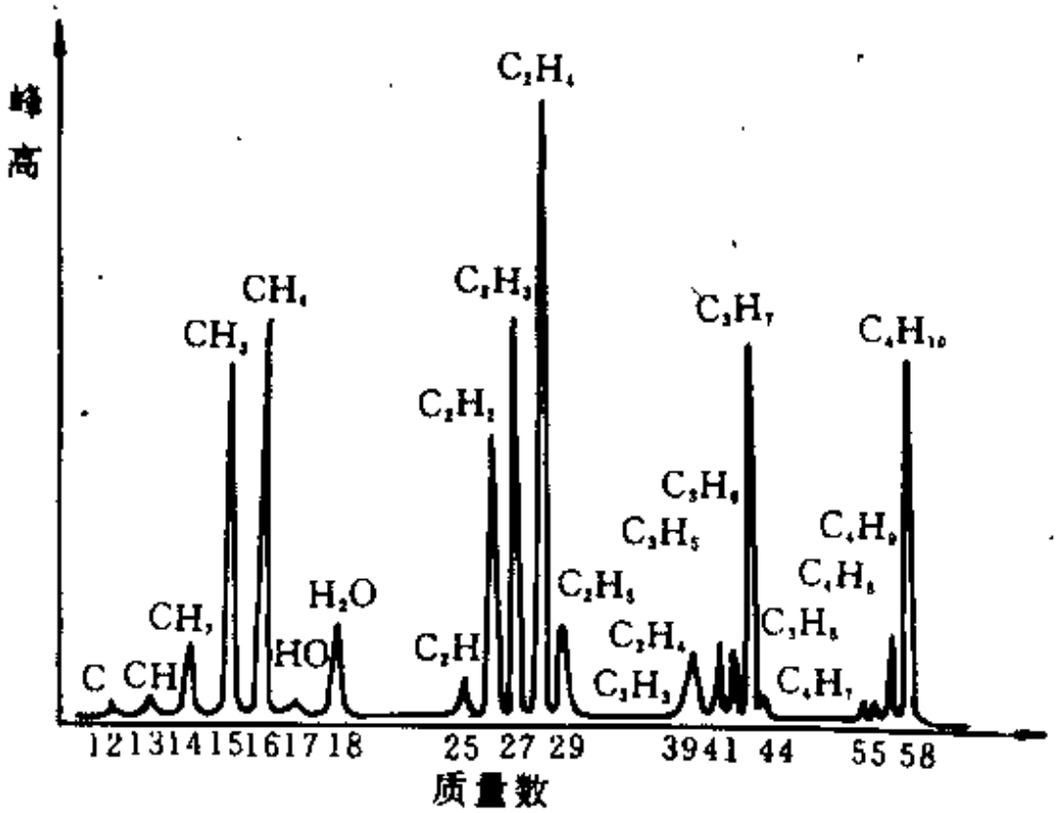


图 8.2　一种气体样品的质谱

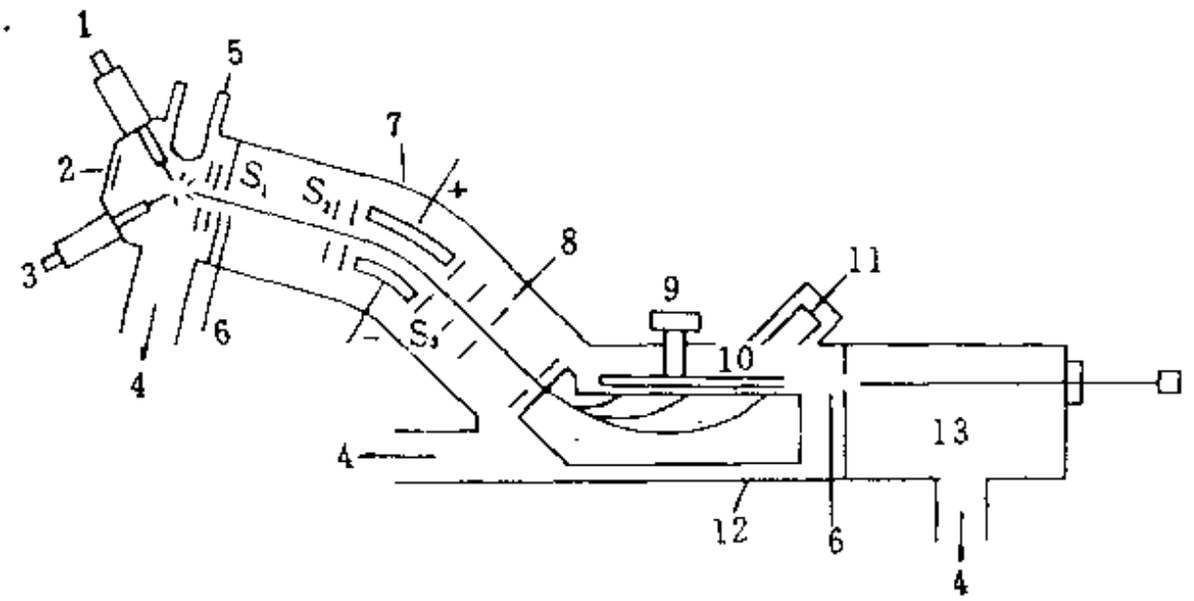


图 8.3　火花源质谱仪

1—电极 I，2—观察窗；3—电极 II；4—泵；5—冷阱；6—隔离阀；7—静电分析器；8　监测器；9—照相板位置调节器；10—照相板；11—离子检测器；12—磁分析器；13—照相板箱

4 快照相板，关闭隔离阀后，可进行预抽真空以排除照相板放出的气体。照相板与磁场出口边界之间可安放谱线高度限制器等。采用照相板进行检测时多采用内标法定量，其定量原理和操作方法与发射光谱分析中的摄谱法相当。若使用等离子体离子源质谱仪分析，则多采用标准曲线法。

8.1.4　质谱分析的特点及应用

质谱分析具有如下特点：①高灵敏度，其绝对灵敏度可达 $10^{-10}\sim10^{-13}$g；②高分辨率，能清楚地分辨同位素及性质极为相似的不同物质；③高效率，能测定化学反应中仅存在微秒数量级的中间产物。飞行时间质谱仪每秒可记录 10 万张质谱图，静态质谱仪每秒也可记录 200 张质谱图。

无机质谱主要用于半导体材料、金属、硅酸岩中微量组分的测定。其次是用于同位素分析，因同位素离子峰质量范围较窄，谱图简单易辨认，根据谱的位置和峰高进行定性定量分析，如测定

核燃料 UF_6 中所含的 ^{235}U 比其它方法都简单准确。

有机质谱是分析有机物的重要工具。在各类质谱仪中，进行有机物分析的质谱仪约占质谱仪总数的 80%。主要用于石油、医药、环境科学等领域有机物分子量的测定，分子式的确定，判断有机物的结构，并对有机物中的各组分进行定量测定。如利用这一技术已测出水质中包括多环芳烃在内的有机污染物有 1500 多种。

8.2 活化分析

活化分析是一种核分析技术。从本世纪 30 年代建立活化分析以来，至今已有 60 多年的历史了。初期活化分析只是作为原子能技术发展过程中的一种副产物，而今已成为痕量、微量乃至常量分析中的一种重要手段。活化分析灵敏度高，准确度好，适应性广，且具有特效性，可同时分析多元素，实现高度全自动分析，可用于矿石矿物、冶金、半导体、超纯、原子能材料分析和环境科学、地球化学、宇宙化学、生物学和医学等领域。

8.2.1 活化分析的基本原理

从本质上讲活化分析是建立在核反应基础上的分析方法。该法利用具有一定能量的粒子（中子、光子、带电粒子、质子、γ 射线）轰击（照射）试样，使其发生核反应，然后测定由核反应生成的放射性核素衰变时所放出的缓发辐射或瞬发辐射，实现元素的定性和定量分析。

物质经照射而产生放射性的过程叫活化。物质活化后所生成的核素绝大多数为放射性核素，它们能自发地改变核结构而转变成另一种核素，这种现象称为核衰变。其中原子核放出 α 粒子的衰变叫 α 衰变；而核中一个中子转变成一个质子并放出 β^- 粒子的过程称为 β^- 衰变；此外还有 β^+ 衰变，γ 衰变等。在核衰变过程中，还将从核内放出多余的能量，这种能量辐射称为放射性。正因为活化后的核素能放射出各种粒子，所以人们才有可能用各种射线测

量仪测定射线的能量大小和强度，完成定性和定量分析。活化分析的基础是核反应，其中用中子轰击试样引起核反应的方法叫中子活化分析（Neutron Activation Analysis，缩写为 NAA）。由光子引起核反应的方法叫光子活化分析，此外还有带电离子活化分析等。在各种活化分析中，中子活化分析占有主导地位。中子引起的核反应可表示如下：$n+A \rightarrow B+b$

其中 n 为中子，A 为靶核，B 为生成核，b 为放出粒子由于射线能量和半衰期是放射性核素的特征，因此通过测量放射性核素的半衰期或所发出的射线能量，便能作出定性鉴定；通过测量射线强度便可完成定量分析。例如用热中子活化分析测定砷，所用的核反应为：

$$^{0}_{1}n + ^{75}_{33}As \rightarrow ^{76}_{33}As^{*} + \gamma$$ 或记为：$^{75}As(n,\gamma)^{76}As$。

其中放射性核素 $^{76}_{33}As^{*}$ 的半衰期为 26. 32h。放射性核素的衰变情况可用衰变图示意。图 8.4 为 ^{76}As 的衰变图。图中横线表示原子核的能级，对应每种核素的最低一条横线表示基态，它上面的横线表示激发态，箭头线旁标明的是衰变类型、能量和分支比（以百分数表示）。由图 8.4 可知：$^{76}_{33}As^{*}$ 既放射 β 射线，又放射 γ 射线，因此可用 β 或 γ 计数器进行计数测量。用这种方法可以检查试样中是否含有砷并测定出砷的各种同位素的量。图 8.5 是用 Ge（Li）探测器测得的 ^{76}As 的 γ 能谱图。

8.2.2 活化分析的仪器装置

活化分析的仪器装置主要由照射源、射线计数管和信号输出等部分组成。其中信号的输出可以能量、峰面积、峰高、半衰期、放射性强度等多种形式表示。仪器的原理见方框图 8.6。

（1）辐射源（又称中子发生器）

中子活化分析中所用的中子由中子发射器提供。而中子可由反应堆通过铀裂变产生，也可通过加速器产生的高速带电离子与某些靶物质（如 Be、Li）相互作用来获得。

（2）射线计数管

射线计数管用于测定核辐射，是活化分析中的一个重要组成

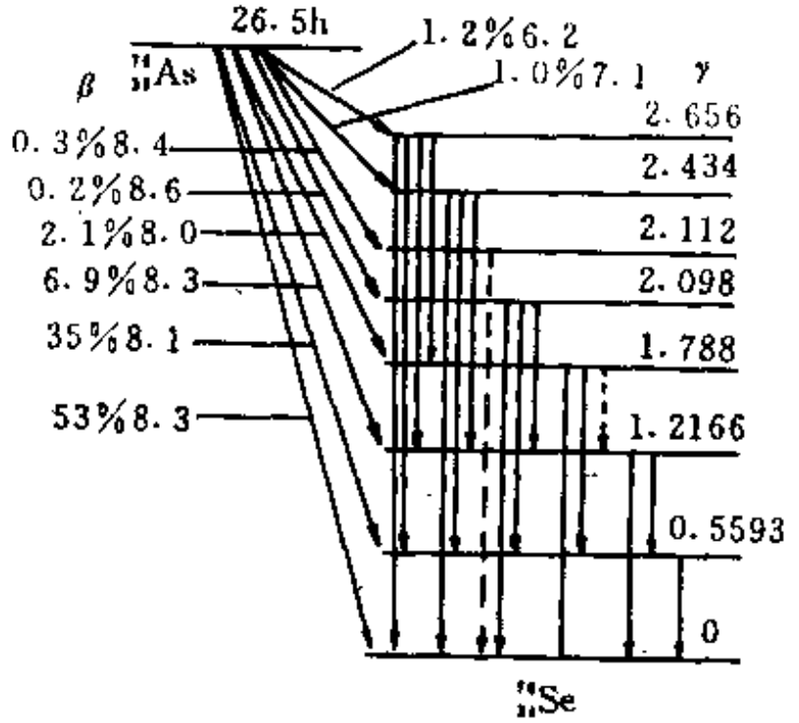


图.8.4 ^{76}As 衰变图

部分。无论是破坏性活化分析（照射后和对试样计数前需要化学分离）或是纯仪器活化分析都必须借助于射线测量技术。目前常用的辐射测量仪器有：基于气体电离的探测器盖-革计数管、正比计数管等；利用固体电离作用的探测器有 Ge（Li）、Si（Li）、高纯锗、HgI_2 半导体探测器，基于荧光作用的探测器 NaI（Tl）、液体闪烁计数器等。图 8.6 中的 NaI（Tl）光电倍增器即为此类计数器，它是利用固体或液体的受激发光作用、光电转换作用及次级电子的发射作用来探测核辐射的。

（3）信号输出装置

由计数管出来的信号经过能量放大器、识别器、多通道分析器、数据处理装置等对信号加以处理，最后由读出装置给出有关入射离子的类型、能量和强度等数据，获得单一元素或多种元素的分析结果。

8.2.3 活化分析的工作步骤

活化分析技术大体可分为以下六个步骤：

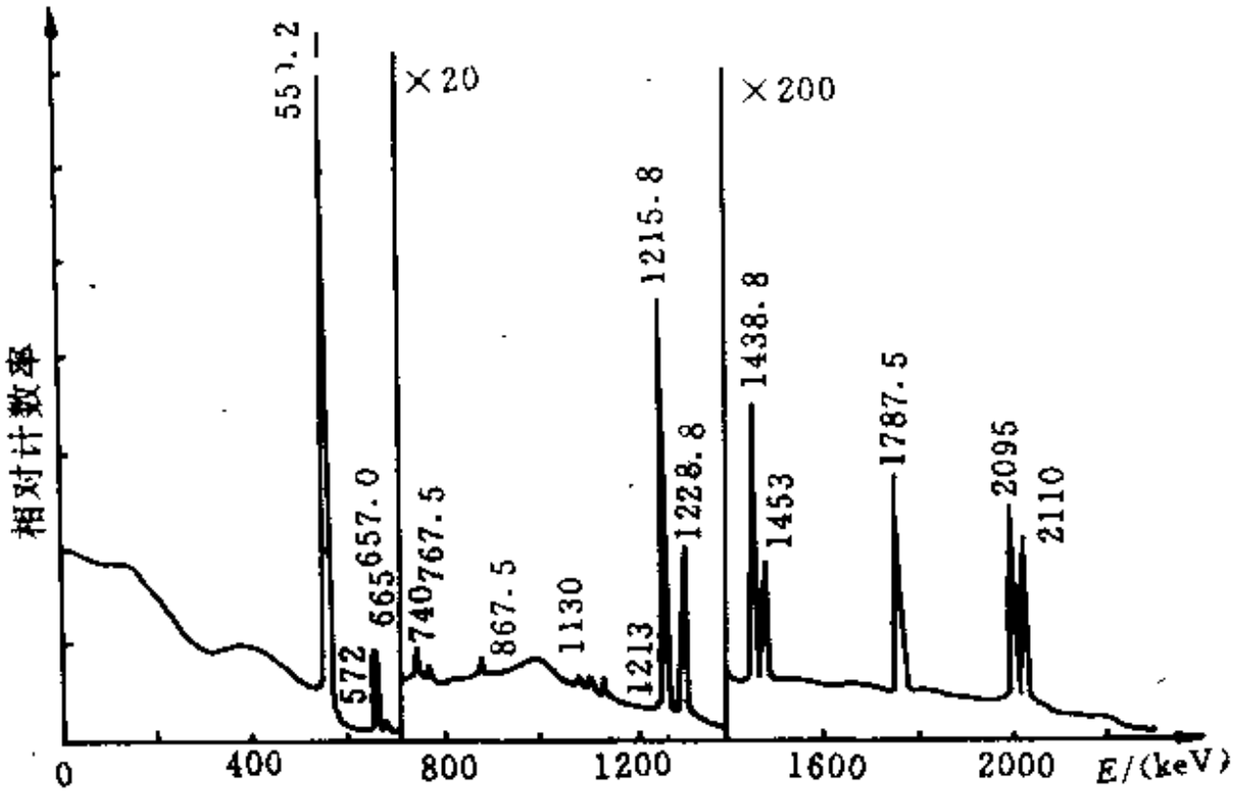


图 8.5　用 Ge（Li）探测器测得的^{76}As的 γ 能谱

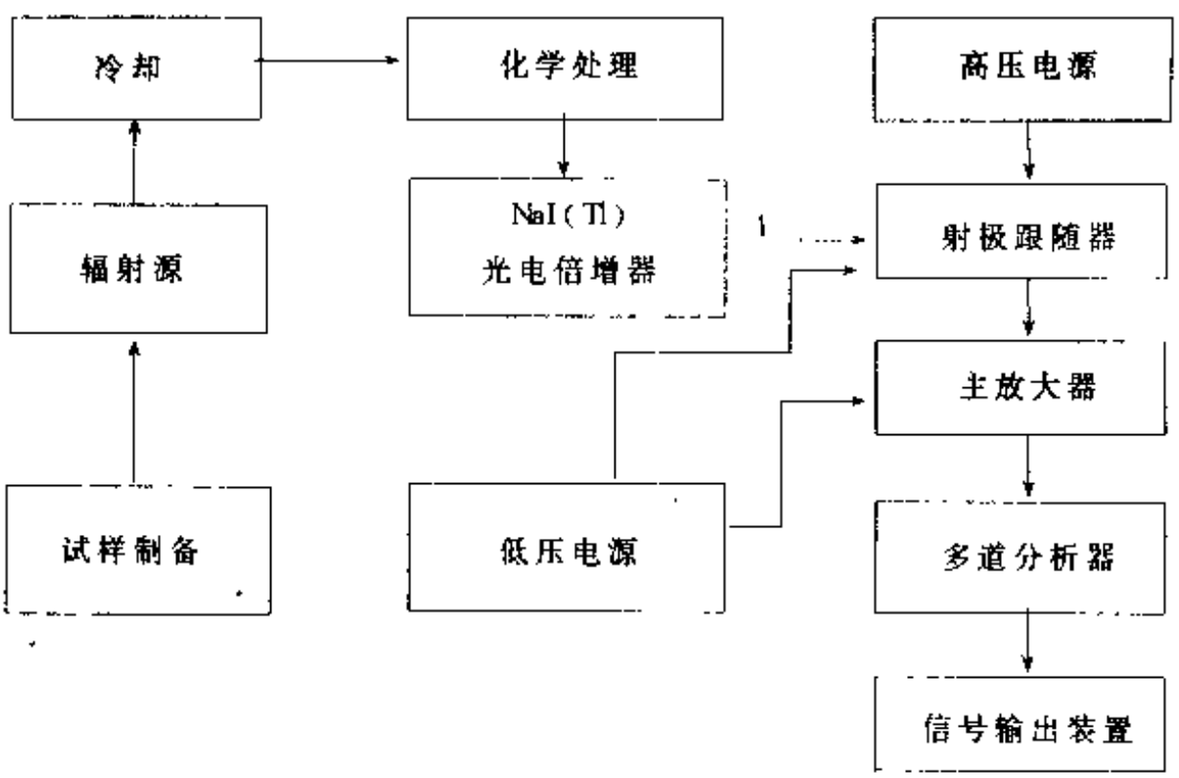


图8.6　典型的NaI(Tl)闪烁谱仪原理图

1）方法选择、灵敏度计算、干扰反应的考虑及最佳照射条件和冷却时间的计算。

2）样品和标准的制备　在样品保存和制备过程中注意防止样品沾污及待测元素损失，且标准中待测元素的含量和化学状态最好与样品保持一致。

3）活化　将样品和标准放在反应堆、加速器或同位素源等照射装置中，经受一定流量的中子轰击，使试样产生放射性。一般分析时，希望照射后的试样在计数前衰变一段时间（即冷却），以使短寿命的干扰放射性核素衰变掉。

4）放射化学分离　照射后的试样有时需要用沉淀、离子交换、萃取、蒸馏、电化学等各种分离方法除去干扰放射性核素。

5）核辐射测量　用盖-革计数管、正比计数器、NaI（Tl）闪烁探测器或某些特殊测量装置探测样品和标准中待测元素的放射性。

6）数据处理　根据探测仪器测得的数据，计算出各个峰的能量、面积、半衰期、放射性强度及误差。现代仪器都采用计算机进行数据处理。

8.3　红外吸收光谱法

红外吸收光谱又称为分子的振动转动光谱。红外光谱法具有灵敏度高、快速、样品用量少、适用于不同状态的试样等优点。因此，它已成为现代结构化学、分析化学常用的方法之一。

红外光谱包括波长从0.78～1000μm范围的电磁辐射。人们习惯上按红外线波长的不同将红外光谱分为三个光谱区：近红外区、中红外区、远红外区。各区域所包含的波长（波数）范围以及能级跃迁的类型如表8.1所示。

由于中红外区能深刻地反映分子内部所进行的各种物理过程以及分子结构方面的各种特性，对于解决分子结构和化学组成中的各种问题最为有效，因此本节主要讨论中红外区吸收光谱。

表 8.1　红外光谱区分类

名　称	波长(μm)	波数(cm^{-1})	能级跃迁类型
近红外 (泛频区)	0.78～2.5	12820～4000	O　H、N- H 及 C - H 键的倍频吸收
中红外 (基本振动区)	2.5～50	4000～200	分子中原子的振动及分子的转动
远红外 (转动区)	50～300	200～33	分子转动、晶格振动

描述电磁波的三个基本参数是波长（λ）、频率（ν）和速度（c），其中 $c=\lambda\nu$，红外区的波长单位常用微米（μm）。波长的倒数称为波数，表示每厘米长度内所包含的波长的数目，单位为 cm^{-1}。波数与波长的关系：

$$\tilde{\nu}\ (cm^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\mu m)} \qquad (8\text{-}1)$$

如 $\lambda=5\mu m$ 的红外线，其波数为

$$\tilde{\nu} = \frac{10^4}{5} = 2000 cm^{-1}$$

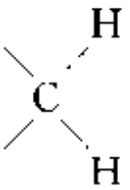
所有的标准红外光谱图中都标有波数和波长两种刻度。

8.3.1　基本原理

物质的分子由原子组成，原子由原子核和电子组成。在分子内部存在着三种运动形式：电子相对原子核的运动，分子中各原子核间的振动和分子绕着分子重心的转动。其中原子核间的振动能 E_v 在 0.05～1eV 范围，与中红外区波长 1.25～50μm 范围相对应。

（1）振动的基本类型

多原子分子的振动，不仅包括双原子分子沿其核—核的伸缩振动，还有键角参与的各种可能的变形振动。因此多原子分子有两类振动形式即伸缩振动和变形振动。伸缩振动是指原子沿着键价方向来回振动，即振动时键长发生变化而键角不发生变化。当

两个相同原子和一个中心原子相连时（如 ），其伸缩振动有两种方式，如果两个相同（H）原子同时沿键轴离开中心（C）原子，则称为对称伸缩振动，用符号 Vs 表示；如果其中一个（H）原子移向中心（C）原子，另一个（H）原子则离开中心（C）原子，则称为反对称伸缩振动，用符号 Vas 表示。对同一基团来说反对称伸缩振动的频率要略高于对称伸缩振动频率。

变形振动又称变角振动，是指基团键角发生周期变化而键长不变的振动。变形振动可分为面内变形和面外变形振动，面内变形又分为剪式振动和平面摇摆振动；面外变形振动又分为非平面摇摆振动和扭曲振动。亚甲基（$—CH_2$）和甲基的各种振动形式表示如图 8.7 所示。

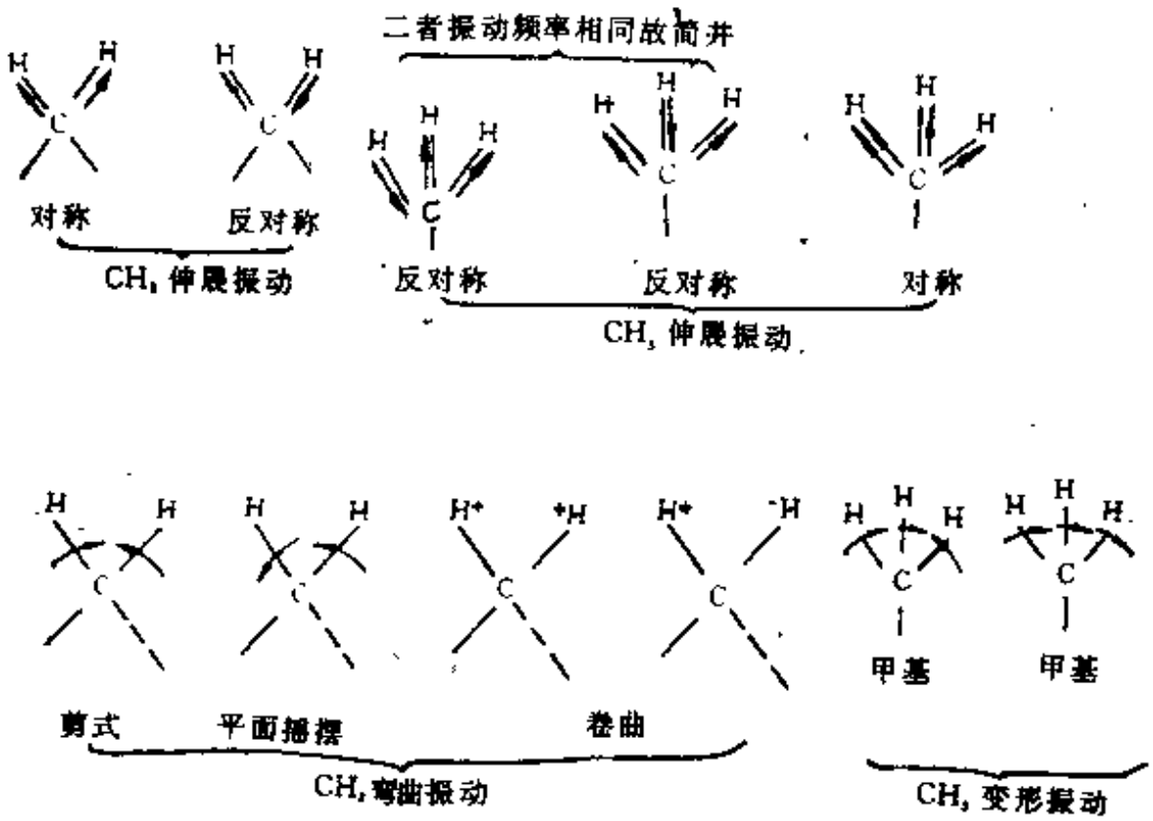


图 8.7　亚甲基和甲基的各种弯曲振动形式

由于变形振动的力常比伸缩振动小，因此同一基团的变形振动都在其伸缩振动的低频端出现。

(2) 基本振动的理论数

多原子分子在红外光谱图上，可以出现一个以上的基频吸收峰，其峰数目等于分子的振动自由度。而分子的总自由度又等于确定分子中各原子在空间的位置所需坐标的总数。在空间确定一个原子的位置需3个坐标，当分子由 N 个原子组成时，其分子总自由度应为 $3N$（包括平动自由度、转变自由度和振动自由度）即：

$3N$ = 平动自由度 + 转动自由度 + 振动自由度

故　振动自由度 = $3N$ −（平动自由度 + 转动自由度）

其中，线性分子的振动自由度为 $3N-5$；而非线性分子的振动自由度为 $3N-6$。

理论上计算的一个振动自由度在红外光谱图上相应有一个基频吸收峰，如 H_2O 为非线性分子，振动自由度 $=3N-6=3\times3-6=3$，实际图谱上也观察到三个吸收峰：$3650cm^{-1}$、$1595cm^{-1}$、$3750cm^{-1}$。同样，计算苯的振动自由度 $=3N-6=3\times12-6=30$，即应观察到30个吸收峰。

实际上绝大多数化合物在红外光谱图上出现的峰数远小于理论上计算的振动数。因为：

1) 没有偶极矩变化的振动不产生红外吸收；

2) 相同频率的振动吸收峰重迭，即发生简并，故只有一个吸收峰出现；

3) 有些吸收峰振动频率十分接近，或吸收带强度很弱，仪器无法检测；

4) 有些吸收峰落在仪器检测范围之外。

8.3.2 红外光谱仪简介

红外分光光度计和紫外、可见分光光度计相似，也是由光源、单色器、液槽、检测器和记录器等部分构成。

图8.8是红外分光光度计的结构示意图

(1) 光源

在中红外区最常用的光源是硅碳棒和能斯特灯。表8.2列出光源参数。

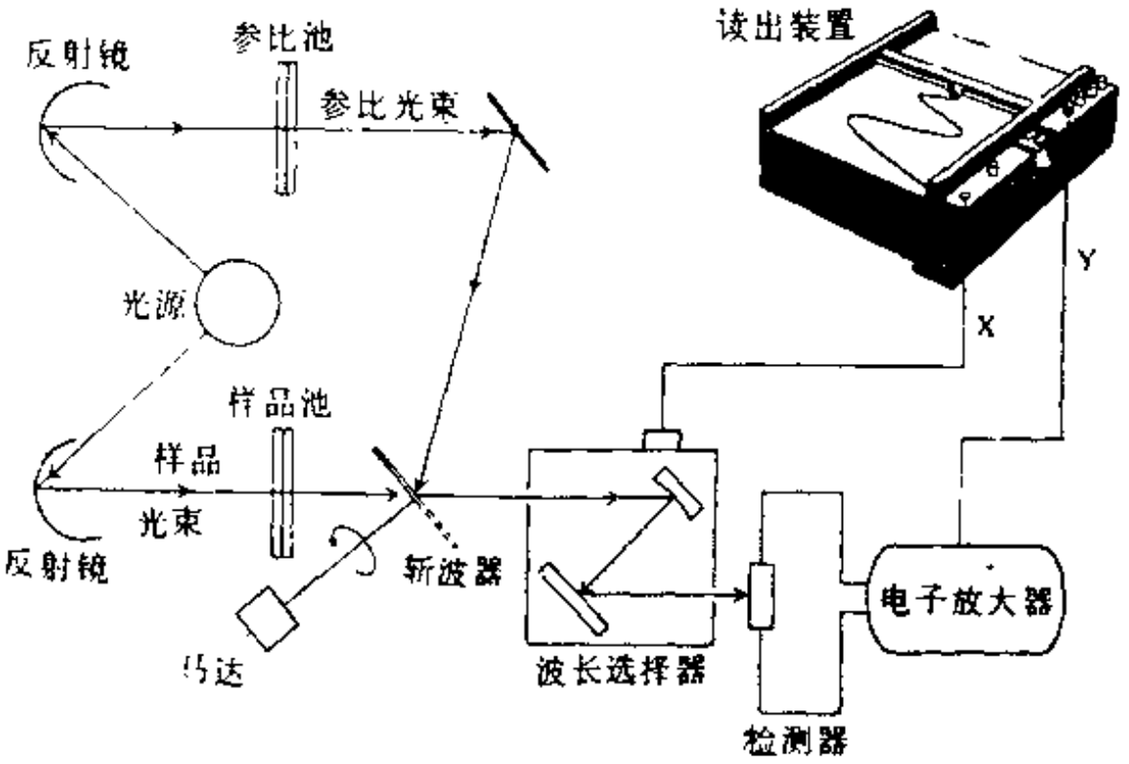


图 8.8　红外分光光度计的方框图

表 8.2　光源参数

种　类	制　作	工作温度（℃）	使用波长范围（cm^{-1}）	特　点
硅碳棒	SiC 烧结而成	1200～1400	400～5000	发光面积大，价格便宜，操作方便
能斯特灯	混合稀土（Zr、Th、Ce）的氧化物烧结而成	1750	400～5000	使用寿命长，光强度高

（2）单色器

红外单色器由一个可调的入射狭缝和出射狭缝系统、一个或多个色散元件及几个用来反射辐射光束并使其聚焦的反射镜与透镜组成。目前常用的色散元件是反射光栅。

（3）检测器

红外分光光度计的检测器主要有高真空热电偶、电阻测辐射热计和气体检测器，另配以适当的读出装置，如记录器。

8.3.3 红外光谱法的应用

红外光谱在化学领域中的应用是多方面的，主要用于化合物的定性、定量分析及化学反应的机理研究。还和拉曼光谱、质谱等分析手段并用，以解决无机及有机物分子结构的空间构型，求出化学键的力常数、键长和键角等。

在定性分析方面红外光谱主要用来鉴定已知物及其纯度；鉴定未知物的结构等。红外光谱法定量分析的依据与紫外-可见光谱法一样，其原理也是基于朗伯-比耳定律。红外光谱法能定量测定气体、液体和固体试样。红外光谱的谱峰较多，选择余地大，所以能较方便地对单组分或多组分进行定量分析。关于定性、定量分析的具体操作，可参阅有关的专门著作。

8.4 激光拉曼光谱法

用激光作光源的拉曼光谱称激光拉曼光谱，由于激光具有单色性好，方向性强，亮度高，能在样品上给出高辐射度，因此对于微弱的拉曼效应是最合适的光源。激光光源的特点使激光拉曼光谱可用来解决分析化学中存在的困难问题，如复杂化合物分子结构的几何构型，研究液晶的物相变化，各种络合物的结构状态及稳定性等。激光技术的兴起使拉曼光谱成为激光分析中最活跃的研究领域之一。

8.4.1 激光拉曼光谱法的原理

8.4.1.1 拉曼散射

当光子与物质的分子碰撞时，可产生弹性碰撞与非弹性碰撞，在弹性碰撞过程中，没有能量交换，光子仅改变运动方向。这种基于弹性碰撞作用所产生的散射现象称为瑞利散射。相反，在非弹性碰撞过程中，光子不仅改变运动方向，而且有能量交换。基于非弹性碰撞作用所产生的散射现象就是拉曼散射。

图 8.9 表示分子散射能级图。由图可知：处于基态 E_0 的分子受入射光子 $h\nu_0$ 的碰撞，激发跃迁到受激虚态，它很快地（约 10^{-12}

s）又跃回基态 E_0，把吸收的能量又以与原来能量相同的光子的形

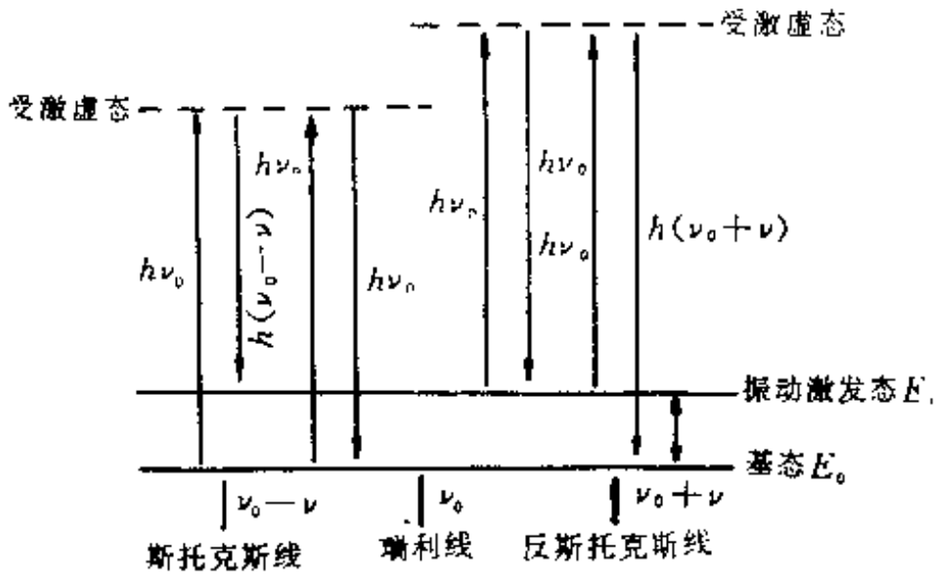


图 8.9　分子的散射能级图

式释放出来。就是说，瑞利散射线的频率与入射光的频率相同。拉曼散射可能有两种情况，一种是跃迁到受激虚态的分子并不跃回基态 E_0，而是跃至基态中的某一振动激发态 E_n 上，因此释放出的光子能量为 $h(\nu_0-\nu)$，产生的散射光波长大于入射光。这种散射光称为斯托克斯线。另一种情况是分子开始处于振动激发态 E_n 上，它受到能量为 $h\nu_0$ 的入射光子激发后，跃迁至受激虚态，如果它跃回原来的激发态 E_n，则同样产生瑞利散射，当自身具有较高能量时，若跃回基态 E_0，则发出能量为 $h(\nu_0+\nu)$ 的光子，这时产生的拉曼散射光波长小于入射光，称为反斯托克斯线，由于常温下处于基态的分子占绝大多数，所以斯托克斯线比反斯托克斯线强得多。

拉曼散射光与入射光的频率差值（$\Delta\nu$）称为拉曼频移，它与物质分子的振动和转动能级有关。不同物质有不同的振动转动能级，因而有不同的拉曼频移。对于同一物质若用不同频率的入射光照射时，所产生的拉曼散射光频率也不相同，但拉曼频移却是一个确定的值。因此拉曼频移是表征物质分子振动-转动能级特性的一个物理量。这就是利用拉曼光谱进行物质结构分析和定性鉴

定的依据。

从光的波动学说来看，散射现象的产生是与光波的电场与物质的分子发生作用后产生的感应偶极矩 P 有关。在场强 E 比较小的情况下，感应偶极矩 P 正比于电场强度 E：

$$P=\alpha E$$

式中 α 为比例常数，也就是分子的极化率。

设入射光的频率为 ν_0，若分子的极化率是不变化的，则发射出的散射光将与入射光的频率相同，即瑞利散射。反之，当极化率发生变化时，则可得到频率为 $\nu_0 \pm \nu_k$ 的散射光，即拉曼散射。例如在 CO_2 的对称伸缩振动中，由于分子周围的电子云交替地伸长和收缩，从而使极化率有相应的变化，产生了 1388cm $^{-1}$的拉曼频移。对于非极性，易于极化的键，如 C=C，—C≡C—，—N=N—，—S—S 等，在拉曼光谱中能得到明显的拉曼频移。

散射光的强度与极化率，入射光强度，物质浓度及其它许多因素呈复杂的关系，在一定条件下拉曼散射光的强度与物质的浓度成正比，因此可用于定量分析。但目前主要用于分子的结构分析和晶体物理研究工作。

8.4.1.2 拉曼光谱与红外光谱的关系

拉曼光谱与红外吸收光谱一样，也是反映分子振动-转动能级间的跃迁特征的，因此在许多情况下，红外光谱中的吸收峰和拉曼光谱中的散射光谱峰是相对应的，但这两种光谱的产生机理不同。在红外光谱中，某种振动是否具红外活性，取决于分子振动时偶极矩是否发生变化；而是否具有拉曼活性，则取决于分子振动时极化率是否发生变化。红外和拉曼活性与其分子的对称性情况有密切关系。一般遵循以下规律：

1）没有对称中心的分子，都具红外和拉曼活性。

2）具有对称中心的分子，若其红外是活性的，则其拉曼就是非活性的，反之亦然。如 O_2 是对称性的没有永久偶极矩，只有一个简正振动，即对称伸缩振动，没有偶极矩的变化，因此是红外非活性的，但在振动中极化率会发生变化，所以 O_2 是拉曼活性

的，这种情况具有普遍性。

3）少数分子的振动既无红外活性，也无拉曼活性。例如乙烯是平面对称分子，没有永久偶极矩。在扭曲振动时，没有偶极矩的变化，也没有极化率的变化，所以没有红外活性，也没有拉曼活性。

8.4.2 激光拉曼光谱仪基本构造

激光拉曼光谱仪由激光光源、样品池、单色器和检测记录系统四部分组成。现代新型仪器多与计算机联用。图 8.10 是激光拉曼光谱仪的示意图。

由激光光源发出的光经反射镜和透镜照射在样品上，产生的散射光再经反射镜后射至检测器上。激光光源多用连续式气体激光器，如 He-Ne 激光器、Ar 离子激光器等。采用的单线输出功率一般为 10～1000mW。样品池常用微量毛细管池和常规池。

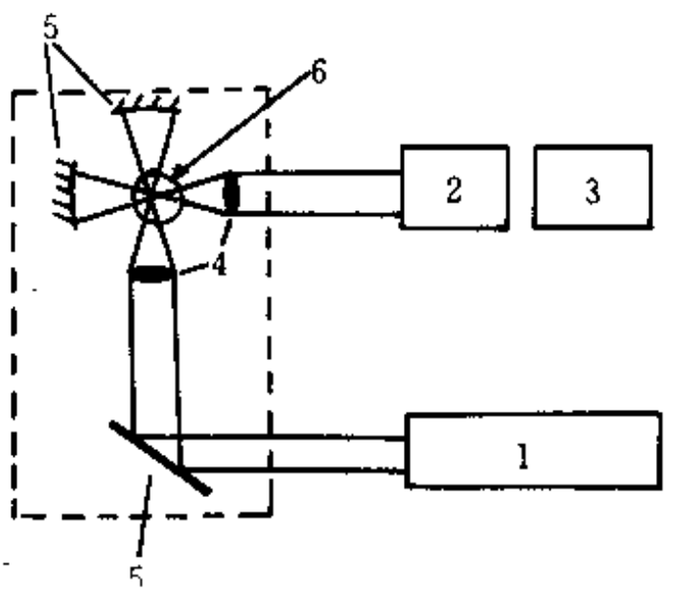


图 8.10 激光拉曼光谱仪示意图

1—激光光源；2—单色器；3—检测器；4—透镜；5—反射镜；6—样品池

常用的单色器为两个光栅构成的双单色器，它具有成象质量好，分辨率高，杂散光小等特点。在常用的可见光谱区内的拉曼散射光，可用光电倍增管作为检测器。

8.4.3 激光拉曼光谱的应用

拉曼频移表征了分子中不同基团振动的特性，因此可以通过拉曼位移的测定，对分子进行定性和结构分析。此外通过极化率的测定，可以获得有关对称性的信息。

(1) 定性分析

由基团的特征拉曼频移，可判断化合物中具有的功能团。由于功能团不是孤立的，它在分子中与周围的原子相互联系着，因此不同分子中的同一功能团的拉曼位移是有一定差异的，不是固定的频率，而是在某一范围内变动。如C=C功能团的拉曼位移在1600～1680cm^{-1}之间，在乙烯中，拉曼频移为1620cm^{-1}，而在氯乙烯中为1608cm^{-1}，在烯醛中为1618cm^{-1}，在丙烯中为1647cm^{-1}。

拉曼光谱一般适于测定有机分子骨架，而红外光谱则适于测定有机化合物分子的端基。对于有机化合物，如果分子中含有不饱和键以及S—S、C—S、C=S、S—H、C≡N、C=N、N=N、N—H、金属键和腈环，用拉曼光谱检测较好。因其拉曼散射强度高，特征性强。对于水溶液中有机化合物结构的研究，拉曼光谱更为有利。例如苯环中取代基的位置可根据拉曼频移值来确定，间位取代基苯环的拉曼频移值为1000cm^{-1}，对位取代基635cm^{-1}，邻位取代基使苯环的拉曼频移值分别为(1035±15)cm^{-1}和700cm^{-1}左右。

(2) 分子结构的几何构型

拉曼光谱与红外光谱配合，对于鉴定顺反异构体是非常有效的。例如$C_4H_4N_4$化合物，在1621cm^{-1}有一表征 $\diagdown C=C \diagup$ 的强拉曼谱带，与1623cm^{-1}的强红外谱带基本上是一致的，即该化合物同时具有拉曼活性和红外活性，对于具有这种性质的化合物，它一定是不具有对称中心的分子，由此可以推断该化合物是顺式结构。

$$\begin{array}{l} H_2N-C \quad CN \\ \qquad\quad \| \\ H_2N-C-CN \end{array}$$

(3) 研究高聚物

激光拉曼光谱已广泛应用于高分子聚合物的研究，如碳链的长短，主链和支链中的双键，碳链结构及顺反异构体等。

(4) 生物高分子方面的应用

拉曼光谱是研究生物高分子的有效手段之一，现已用拉曼光谱测定了蛋白质、叶绿素、各种生物酶、生物膜等物质的结构。这种方法还可用于研究在各种因素影响下生物高分子的结构变化，并提供了直接研究生物活性状态下物质结构的可能性。

拉曼光谱在其他方面的应用也很多。如研究液晶的物理变化，无机络合物的组成、结构和稳定性、表面现象和催化机理等。

8.5 电子能谱法

电子能谱分析法是近20年迅速发展起来的一门表面分析技术。它是以一定能量的单色光（X射线或紫外线）或电子束照射样品，使样品表面的原子或分子获得足够的能量释放出自由电子，测量这些电子的能量分布，从面获得所考查样品表面的元素组成、化学状态和表面结构等信息。根据不同的激发源命名各种不同类型的电子能谱法，如用X射线作激发源的光电子能谱叫X射线光电子能谱法（XPS）。用紫外光作激发源的光电子能谱叫紫外光电子能谱法（UPS）。近年来XPS和UPS在化学分析中得到了广泛的应用。因此它们又称为化学分析用光电子能谱法（ESCA）。如果用低能电子束作激发源，测量从样品发射的俄歇电子的能量分布，这就叫俄歇电子能谱法（AES）。本节简要叙述目前使用最普遍的两种电子能谱法（ESCA和AES）的基本知识，并对其应用略作介绍。

8.5.1 基本原理

8.5.1.1 X射线光电子能谱法

当X射线与物质相互作用时，物质吸收X射线的能量并使原子中内层电子脱离原子成为自由电子即X光电子。如图8.11所示。

这些光电子的动能分布曲线就是X光电子能谱。通常采用被激发电子所在能级来标志光电子。例如由K层激发出来的电子称为1s电子，由L层激发出来的电子分别记为2s，$2p_{3/2}$，$2p_{1/2}$，依

次类推。要使结合在物质表面的电子脱离核的束缚力，必须使入射的 X 射线能量足够大，其能量要能克服固体表面电子的结合能，同时还要使产生的 X 光电子有足够的动能以挣脱核的束缚力成为自由电子。即

$$h\nu = E_b + E_k$$

式中：E_b 为相对于真空能级的电子结合能，E_k 为测得的光电子的动能。利用 MgK_α 射线时，$h\nu = 1253.6eV$。原子内壳层电子的结合能受到核外电荷分布的影响，由于原子处于不同的化学环境和不同的化学价态而引起的内层电子结合能的变化称为化学位移。化学位移在化学分析中是一种很有用的信息。从化学位移可了解原子的结合状态，可能处于的化学环境以及分子结构等。如三氟醋酸乙酯的图谱（图 8.12）。4 个不同的碳原子其结合能是明显不同的。

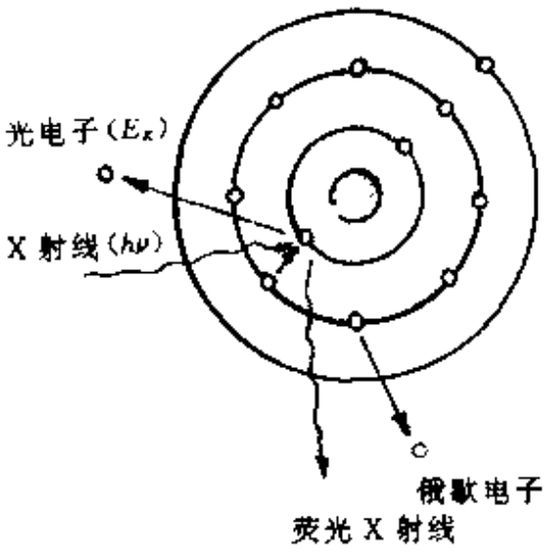


图 8.11 X 射线作用于原子的 K 层电子而产生 1s 光电子示意图

在 CF_4、CHF_3、CH_2F_2、CH_3F、CH_4 系列中，每取代掉一个氟原子，碳的 1s 电子的结合能约下降 2.5eV。ESCA 不仅能方便地进行结构状态分析，也很容易进行定量分析。

8.5.1.2 俄歇电子能谱

在 X 射线或电子束的作用下，原子被电离后，于内壳层留下一个空位，这时原子处于一个不稳定的状态（称为激发态）。它将通过下面两种途径回到基态。

由图 8.13 可知：①较高能级的电子跃入 K 层，填补空穴后同时把多余的能量释放出以发射荧光 X 射线。②K 层空穴由最近的外层电子（L_I）来占领，但 L_I 层上电子释放出的能量转移给另一壳层（L_{II}）上的电子使之脱离原子核，发射出自由电子，这种电

子称为俄歇电子。上述过程称为俄歇跃迁，俄歇跃迁发射出具有特征能量 KL_1L_{23} 的俄歇电子。对于一个激发态原子来说，是发射俄歇电子还是发射荧光 X 射线有一个几率问题。其中轻元素发射俄歇电子占优势，而重元素发射荧光 X 射线的几率较大，故前者是轻元素表面分析的灵敏工具，后者主要用来分析重元素。而俄歇电子能谱法也可从俄歇峰高经适当校正处理后得到元素的定量分析结果。

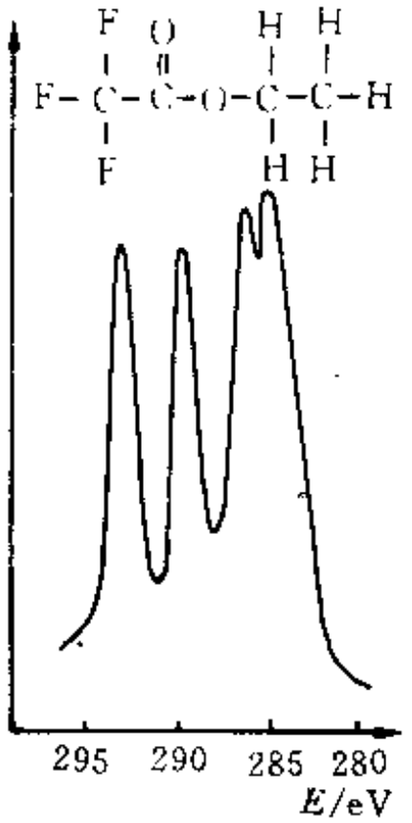


图 8.12 三氟醋酸乙酯中 4 个碳原子的光电子谱（横坐标为结合能）

8.5.2 电子能谱仪的结构

X 光电子能谱仪和俄歇电子能谱仪均由以下几部分组成：激发源、样品室、电子能量分析器、检测放大系统、真空系统和计算机处理系统等。这一类的电子能谱仪都是检测低能电子的，只是它们的激发源不同，故可以把它们组合为多功能电子能谱仪。这种多功能电子能谱仪的优点是可同时利用多种手段获得有关物质表面的多种可靠信息。图 8.14 是 PH1550 多功能电子能谱仪的原理图。

除激发源和电子能量分析器外，电子能谱仪的其它部分和质谱仪相似。X 光电子能谱仪的激发源是 X 射线枪，常用 $MgK\alpha$ 或 $AlK\alpha$X 射线枪；俄歇电子能谱仪的激发源是配有聚焦、偏转装置及电子能量连续可调的电子枪。电子能量分析器是电子能谱仪的核心部分。一般采用电子分析器或磁场分析器。

8.5.3 电子能谱法的应用

因为 ESCA 和 AES 都是检测样品发射的低能电子的能量分布，这些电子在固体中的平均自由程只有几个原子层，所以电子

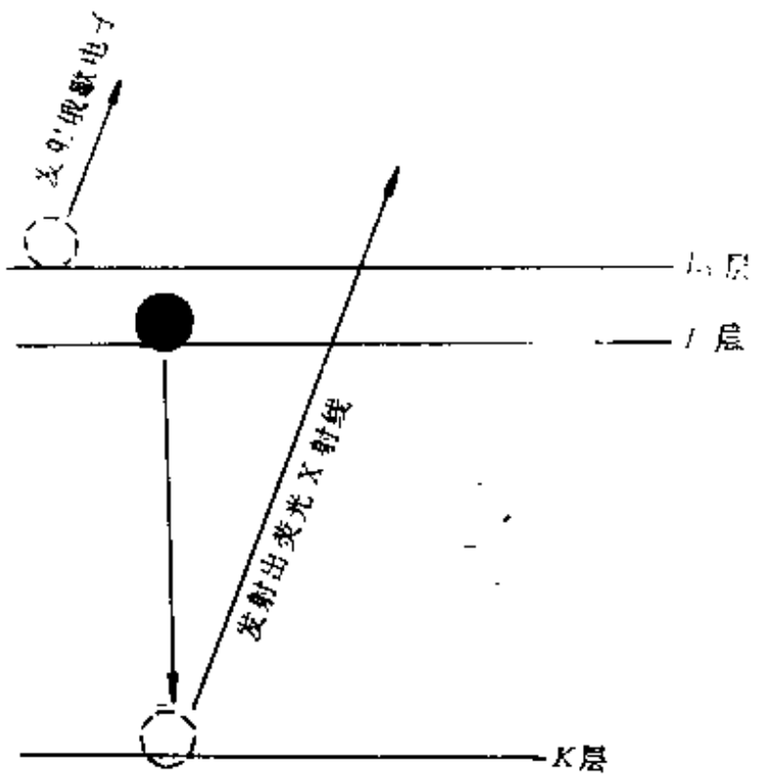


图 8.13　俄歇电子发射示意图

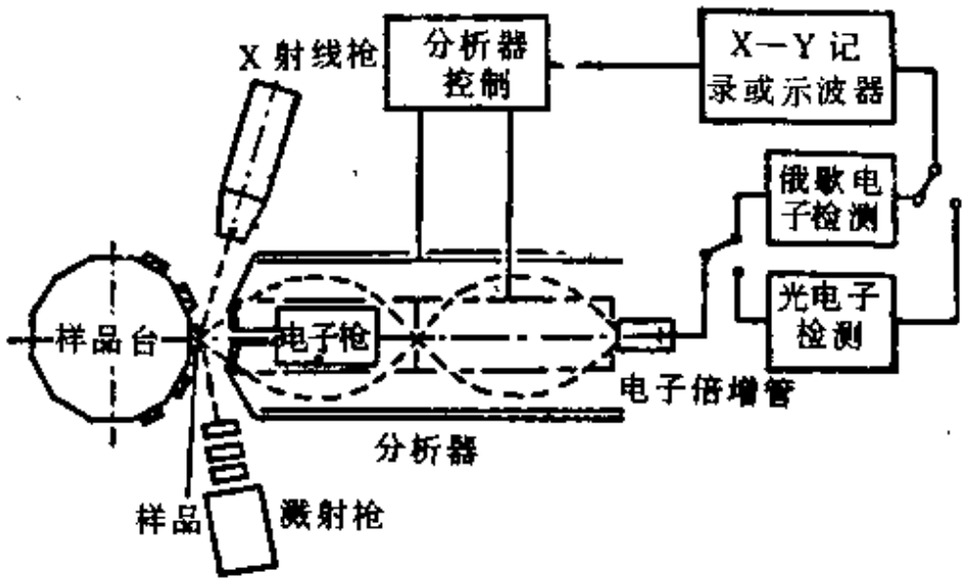


图 8.14　PH1550 电子能谱仪简图

能谱法为灵敏的表面分析技术，检测灵敏度可达 10^{-1}～10^{-3}原子单层。

每个元素的原子结构是一定的。测定样品中每个元素的一个或二个原子轨道的结合能就可定性地确定样品的组成。除 H_2 以

外，周期表中的所有元素都可用 ESCA 法测定。从光电子结合能的精确测定和 ESCA 峰形及多重线结构的仔细观察，常常可以得到每个元素的化学环境和氧化状态的信息，并能提供定量分析结果。正是由于 ESCA 的高表面灵敏性，使其在表面分析中占有特殊地位。而 AES 则分析速度快、电子束斑小，易实现微区元素分析，特别是扫描俄歇电子图像能提供元素的二维面分析信息。因此电子能谱在冶金、半导体材料、金属脆变、薄膜分析、催化剂分析、晶粒间界分析、聚合物组成分析及表面反应产物分析等许多方面都得到了应用。

8.6 核磁共振波谱法

核磁共振波谱实际上也是一种吸收光谱。它是来源于原子核能级间的跃迁。在强磁场内一些具有磁性的原子核的能量可以分裂为两个或两个以上量子化的能级。若此时再外加一个能量，使其恰等于分裂后的两个相邻能级之差，则该核就可能吸收其能量，发生能级跃迁，产生核磁共振信号，得到核磁共振谱。因此研究磁性原子核在磁场中对射频波的吸收称为核磁共振（吸收）波谱法。其吸收能量的数量级相当于频率范围在 0.1～100MHz 电磁波（射频）。

核磁共振波谱是测定有机化合物结构的有力工具。目前用此法研究的主要原子核有 $^{1}H_{1}$、$^{13}C_{6}$、$^{15}N_{7}$、$^{19}F_{9}$、$^{31}P_{15}$等，现在测定技术上发展得最成熟，应用最广泛的是氢核共振，它能提供分子中氢原子所处的位置，在各个功能团和骨架上氢原子的相对数目以及每一个氢原子相邻基团的结构信息等。本节只介绍氢核磁共振的原理、仪器和应用。

8.6.1 核磁共振谱的基本原理

（1）原子核的磁性

某些原子核和电子一样有自旋现象，称为核自旋。由于原子核是带电荷的离子，自旋的核具有循环的电荷而产生磁场，因此

具有磁矩（μ）。把具有磁矩的核置于均匀的磁场 H_0 中，磁场 H_0 使自旋核克服无规则的热运动倾向而以一定取向排列，每一个取向用一个磁量子数 m 表示。自旋核在磁场中的势能取决于核磁矩在磁场中的排列取向，因此是不连续的量子化能态，图 8.15 表示自旋氢核在外磁场中分裂为：$m=\pm\frac{1}{2}$ 的两个能级，其能量差为：

$$\Delta E=E_2-E_1=\mu H_0-(-\mu H_0)=2\mu H_0。$$

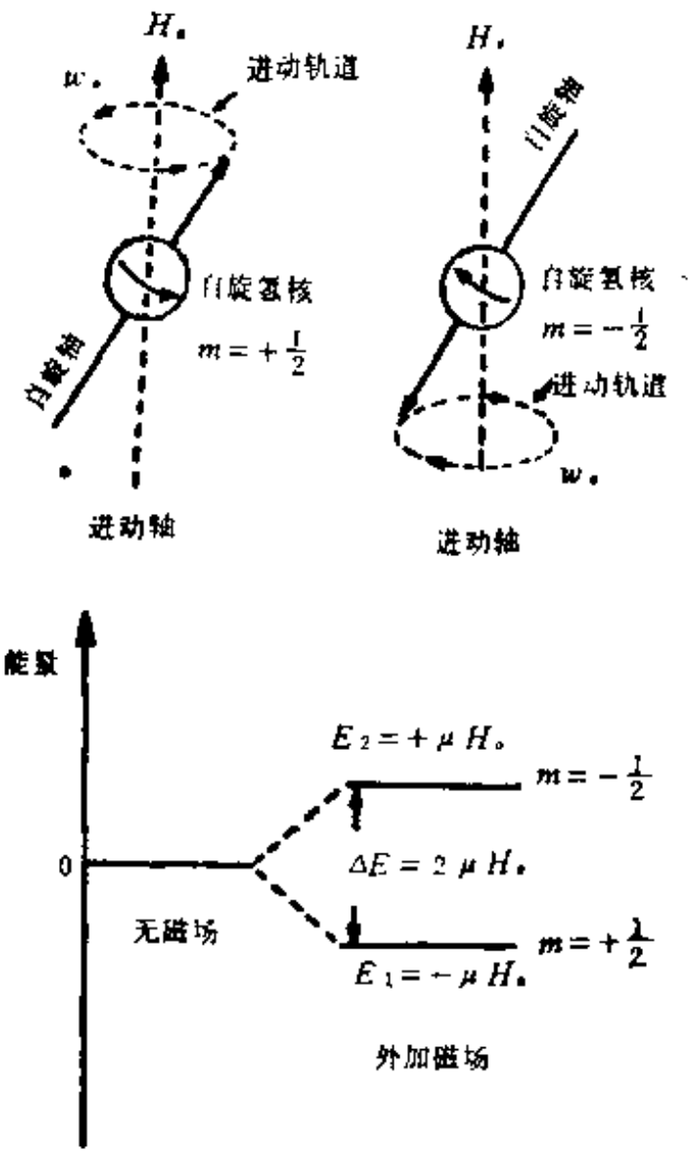


图 8.15　自旋氢核在外磁场中的两种取向和能级示意图

（2）核磁共振现象

由图 8.15 可知，在无外磁场时，核磁矩具有相同能级。在有外磁场时核磁矩发生能级分裂。当外来频率为 ν 的电磁波其能量符合下式

$$\Delta E = h\nu = 2\mu H_0$$

时，则低能级的核就会吸收电磁波而跃迁到高能级，产生核磁共振吸收波谱。这种现象叫核磁共振现象。

此时 $$\nu_0 = \frac{2\mu}{h} H_0$$

式中：ν_0 为自旋核的自旋进动频率。该式是核磁共振的基本方程式。说明某磁核的共振频率由核自旋频率 ν_0 决定，不同核有不同的 ν_0。

如 ^1H 在 1.4092T 外磁场中，发生共振吸收的频率 ν_0 为：

$$\nu_0 = \frac{2\mu H_0}{h} = \frac{2 \times 2.7927 \times 5.05 \times 10^{-34}}{6.63 \times 10^{-34}}$$

$$= 60 \times 10^6 s^{-1} = 60MHz$$

对于不同的核来说，在固定磁场强度时，其共振频率不同。如在 10^4 高斯的磁场中、^1H 和 ^{13}C 的共振频率分别为 42.6MHz 和 10.7MHz。

(3) 核磁共振参数

对某一选定的磁性核种，在不同的官能团中其共振频率稍有不同，则在谱图中的位置就不同，由此位置可以确定分子样品中存在着哪些官能团。不同官能团的原子核谱峰位置反映了它们所处的化学环境，称为化学位移。化学位移是核磁共振的一个重要参数，此外还有偶合常数及峰面积。其中峰面积反映了某种原子核的定量信息。

8.6.2 核磁共振波谱仪

核磁共振波谱仪主要由磁铁、射频振荡器、检测探头和信号放大、接收显示等部分组成，如图 8.16 所示。所获物质的核磁共振谱如图 8.17。

1) 磁铁　可在足够大范围内提供强度十分均匀的磁场。

2) 射频振荡器　由一个很稳定的晶体控制振荡器发生 60MHz 或 100MHz 的电磁波以进行氢核的核磁共振测定。

3) 检测探头和信号放大、接收显示装置　当振荡器发生的电

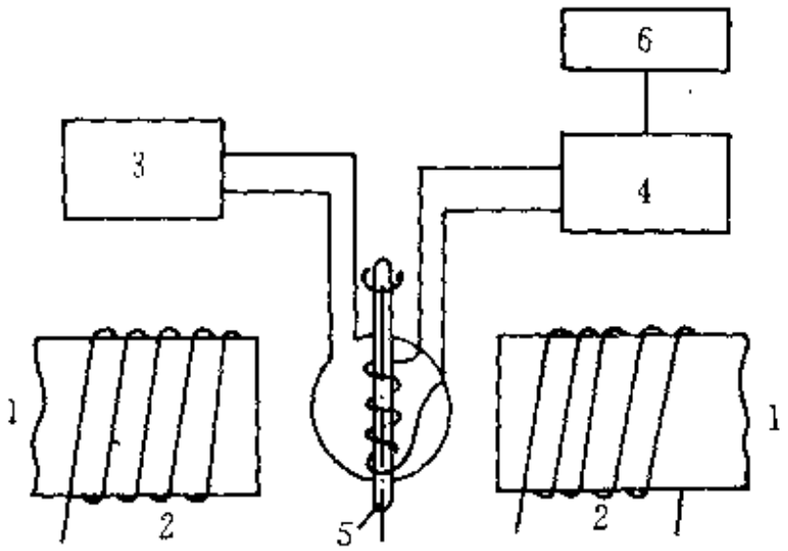


图 8.16　核磁共振仪示意图

1—磁铁；2--扫场线圈；3--射频振荡器；
4 -射频接收器；5—样品管；6--记录器

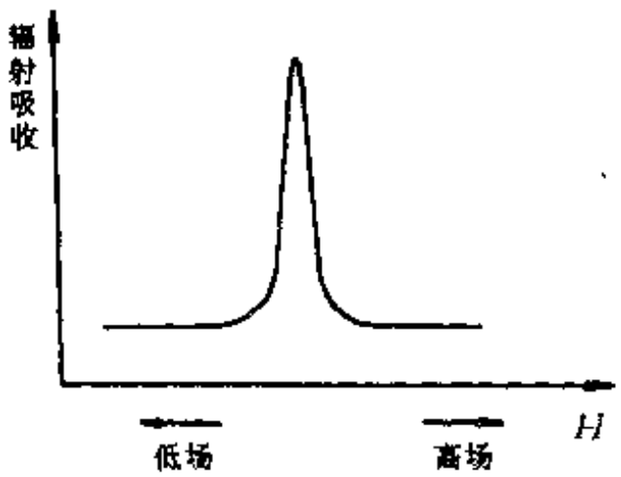


图 8.17　核磁共振谱

磁波频率 ν_0 和磁场强度 H_0 符合 $\nu_0=\frac{2\mu H_0}{h}$ 式时，放置在磁场和射频线圈中间试样中的氢核就会发生共振而吸收能量。此能量被检测探头感触而检出，通过放大后显示出来。

仪器中还备有积分仪，能自动画出积分线，以指出各种共振吸收峰的面积。

核磁共振波谱主要用于有机化合物的结构鉴定。此外还可应

用于有机物的定量分析及化学动力学的研究。

8.7 扫描电镜显微分析

扫描电镜显微分析就是利用扫描电子显微镜（英文缩写为SEM）对样品进行快速、直观、综合分析的一种大型分析仪器法。为适应不同分析任务的要求，目前在扫描电镜上组装了许多部件，实现了一机多用，从而使扫描电镜同时具有透射电子显微镜（TEM），电子探针X射线显微分析仪（EPMA）和电子衍射仪（EP）等功能。使扫描电镜具有更大的优越性及更广泛的用途。扫描电镜显微分析具有如下优点：①仪器分辨本领高，通过二次电子像能够观察试样表面几纳米左右的细节。②仪器放大倍数变化范围大（一般为10～150000倍）且能连续可调。因此可根据需要任意选择不同大小的视场，在高放大倍数、高图像清晰度下观察样品。观察试样的景深大，图像富有立体感。③样品制备简单，只要把块状或粉状样稍加处理便可直接在扫描电镜中观察起伏较大的表面，得到的图像更接近样品的真实状态。④可进行综合分析，扫描电镜上安装有波长色散X射线谱仪（WDX）或能量色散X射线谱仪（EDX），可在观察图像形貌的同时对样品的任意微区进行元素分析；装上半导体试样台，通过电动势像放大器可直接观察晶体管的外貌特性；另外改变试样台类型，可直接观察处于不同环境（加热、冷却、拉伸）中样品的结构形态的变化（称动态观察）。

扫描电镜显微分析的基本原理是基于电子与物质的相互作用。电子与物质的作用是一个很复杂的过程。如图8.18所示。当高能入射电子束轰击样品表面时，入射电子束与样品表面物质相互作用，会激发出各种粒子，从而获得多种有用的信息，主要有：

1）二次电子　从距样品表面约10nm的深度范围内激发出来的低能电子。

2）背散射电子　从距样品表面0.1～1μm深度范围内散射回

来的入射电子，其能量近似于入射电子。

3）透射电子　样品足够薄（1μm 以下）时，透过样品的入射电子。

4）吸收电子　残留在样品中的入射电子。

5）俄歇电子　从距样品表面 0.x nm 深度范围内发射的，具有特征能量的二次电子。

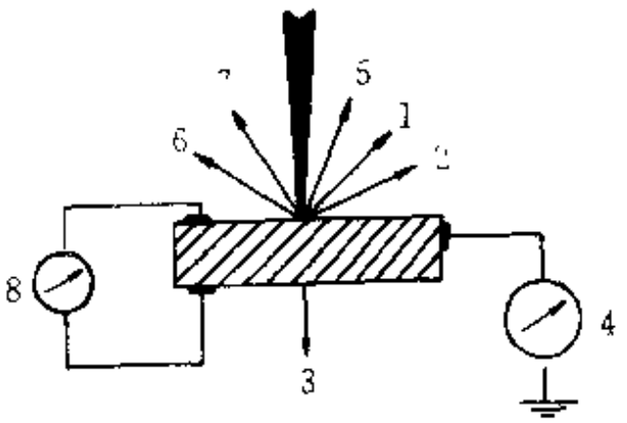


图 8.18　入射电子束轰击样品产生的信息

1- 二次电子；2- 背散射电子；3—透射电子；4—吸收电流；5--俄歇电子；6—X 射线；7—阴极荧光；8—电子电动势

6）X 射线　由于原子的激发和去激发过程，从样品的原子内部发射出来的具有一定能量的特征 X 射线。主要由深度为 0.5～5 μm 的样品表面发射。

7)阴极荧光　入射电子束轰击发射材料表面时从样品中激发出来的可见光和红外光。

8）感应电动势　入射电子束照射半导体器件的 PN 结时，产生的电动势。

以上列举的各种信息是在高能入射电子束轰击样品时，从样品中发射出来的不同信息，这些信息反映了样品本身不同的物理、化学性质。扫描电镜的功能就是根据不同信息产生的机理，采用不同的信息检出仪，以实现选择性检测。检测时其中的任意信息均转变成电信号，再经放大后于显像管荧光屏上以二维图象形式显示出来，或通过记录仪在记录纸上描绘出来。随着现代工业和高新技术的发展，扫描电镜显微分析在各种材料的断面和金相样品的直接形貌观察、微区元素分析，半导体器件及大规模集成电路中的微观缺陷等性能的观察方面都得到了日益增多的应用。

8.8 气体分析法

气体分析法是分析化学的一个重要内容。其中有气体容量法、电导法、库仑法、高频加热气相色谱法、高频红外脉冲气体分析法。这些方法都有一个共同点：即先把试样中的碳硫氢氧氮各元素转变成气体（CO_2、SO_2、H_2、O_2 和 N_2）后，再根据这些气体的物理、化学性质选择合适的测定方法测定其含量。如碳硫常用电阻炉燃烧法使试样中的碳和硫转化为 CO_2 和 SO_2，用非水滴定法或氢氧化钙电导法测碳，酸碱滴定法测硫，有专门的气体容量法定碳、硫仪。测定金属、氧化物、氮化物中所夹杂的气体采用石墨坩埚脉冲加热熔融，用载气 Ar（氩）载带放出的 H_2、O_2、N_2，再互相分离后测定。常用于测定气体的方法还有红外光谱、质谱等。

8.9 热分析法

热分析法的主题就是研究物质在加热或冷却时产生物理或化学变化的速率和温度以及所涉及的能量或重量的变化。所有运用量热方法探索样品的性质与温度的函数关系，或探索与化学反应相关的温度变化的一类分析方法统称为热分析法。其中若被检测的物理量是试样在加热或冷却过程中所发生的重量变化则称热重量分析。若被检测物理量是试样在加热或冷却过程中吸热或放热效应，则称热差分析。如果被检测的物理量是试样因加热或冷却发生形变（如膨胀、扭曲、拉伸、压缩），则称热机械分析。此外还有热电学分析、热磁学分析等。在热分析方法中，应用最多的是热重量分析和热差分析。主要用于矿样鉴别、相图研究及化学化工、石油等领域。

8.10 光谱电化学分析法

在某些情况下，把电解法或库仑分析法（一般在控制电位下）与一种光学分析法联合使用，称这种联合分析法为光谱电化学分析法。入射光束可以穿过光透电极（OTE）。这种电极是在基板上涂一层碳或金、铂、氧化锡（Ⅳ）等电极材料制成的。通过检测在电解过程中电板上或电极附近电化学反应的反应物与生成物的浓度来研究电极表面电化学反应的类型、性质、化学反应的速度常数等。在光谱电化学研究中所测参数是电解时间函数的吸光度。所用的光谱波段范围可以是紫外、可见或红外光。

8.11 光声光谱法

光声光谱法（PAS）的简单原理是：从光源发出的紫外、可见、红外或微波辐射照射在气体、液体或固体样品上，样品吸收一定的能量被激发，然后某些被激发的分子由非辐射过程回到基态，而放出的能量以热能形式引起样品池中固体和液体上面的填充气体的收缩与扩张。由于入射的辐射都以某一固定的频率（调制频率）照射样品，因此气体的收缩与扩张也以同样的频率进行，其收缩或扩张产生的压力波（声音信号）被检测器测定。在多数情况下，光声信号随吸收物浓度的增加面线性增强，且光谱峰值位置与已知化合物峰值位置相对应，因此可以确定物质的含量，也常用于有机物的定性分析。在光声分析光谱中，为使吸收信号达最大并增加信噪比，通常使用强光源。

在PAS的绝大部分光谱范围内都可使用激光光源，此时称激光光声光谱。已知光声信号与入射光强成正比，且样品对信号的吸收符合比耳定律，因此光声光谱与分子荧光光谱相似，光源强度越大，这种方法就越灵敏。样品吸收光能后若以发射荧光、磷光的形式释放能量，则PAS信号相当弱，而不产生荧光和磷光的

样品有较强的PAS信号，因此光声光谱法和荧光或磷光分析法是互为补充的。

习 题 8

1. 试述质谱法的原理和应用。
2. 举例说明什么叫核辐射和核反应？活化分析有何用途？
3. 为什么说红外光谱特别适宜于有机化合物的定性鉴定和结构分析？
4. 比较激光拉曼光谱和红外光谱的异同点。
5. 电子能谱法有哪几种？主要用途是什么？
6. 什么叫核磁共振波谱法？
7. 用扫描电镜微区分析可获得哪些信息？
8. 除第九章中叙述的仪器分析方法外，你还知道哪些新的仪器分析法？

参 考 文 献

〔1〕 柴之芳，活化分析基础，原子能出版社，1980。

〔2〕 陈体清，仪器分析，上海科学技术文献出版社，1988。

〔3〕 陈 文、李庆宏，有机仪器分析，湖南大学出版社，1987。

〔4〕 刘元芳、江林根，放射化学，科学出版社，1988。

〔5〕 赵藻藩等，仪器分析，高等教育出版社，1988。

〔6〕 瞿羽伸译，仪器分析导论（第一册），化学工业出版社，1988。

（本章由任凤莲撰写）

9 标准物质和标准分析方法

科学研究、资源开发、环境保护、产品质量控制和商业贸易等各方面都离不开分析与测试，且要求分析测试结果能经得起时间和空间的检验，即在不同时间和空间里对物质同一特性进行分析测试，所得结果应在规定范围内一致。如何实现测定结果在时间与空间上的准确一致呢？这就需要建立公认的计量单位和测试系统，以保证测试的一致性。

国际单位制（SI）是公认的国际一致的基本测量单位。原美国标准局（NBS）把基本测量单位与测试方法、标准物质相联系，提出了适用于分析测试的准确一致的测量系统，并得到有关国际组织的公认，图 9.1 描述了该系统。这是一个把国际单位制以一定方式传递到实际测试中去的传递系统，也是每个实际测试可追溯到国际单位制的溯源系统。系统中的每一部分把准确度传递到下一级并可追溯到上一级。显然处在系统中的标准物质和标准分析方法，作为传递准确度的媒介，在维系测量数据可比性，保证测量一致性方面起着极为重要的作用。

本章将介绍标准物质和标准分析方法的基本知识。

9.1 标准物质

9.1.1 标准物质的命名、定义和特征

9.1.1.1 命名和定义

原美国标准局（NBS，1989 年更名为美国国家标准技术研究院，NIST），在 1906 年首次研制和颁布了四个标准铁样和一个标

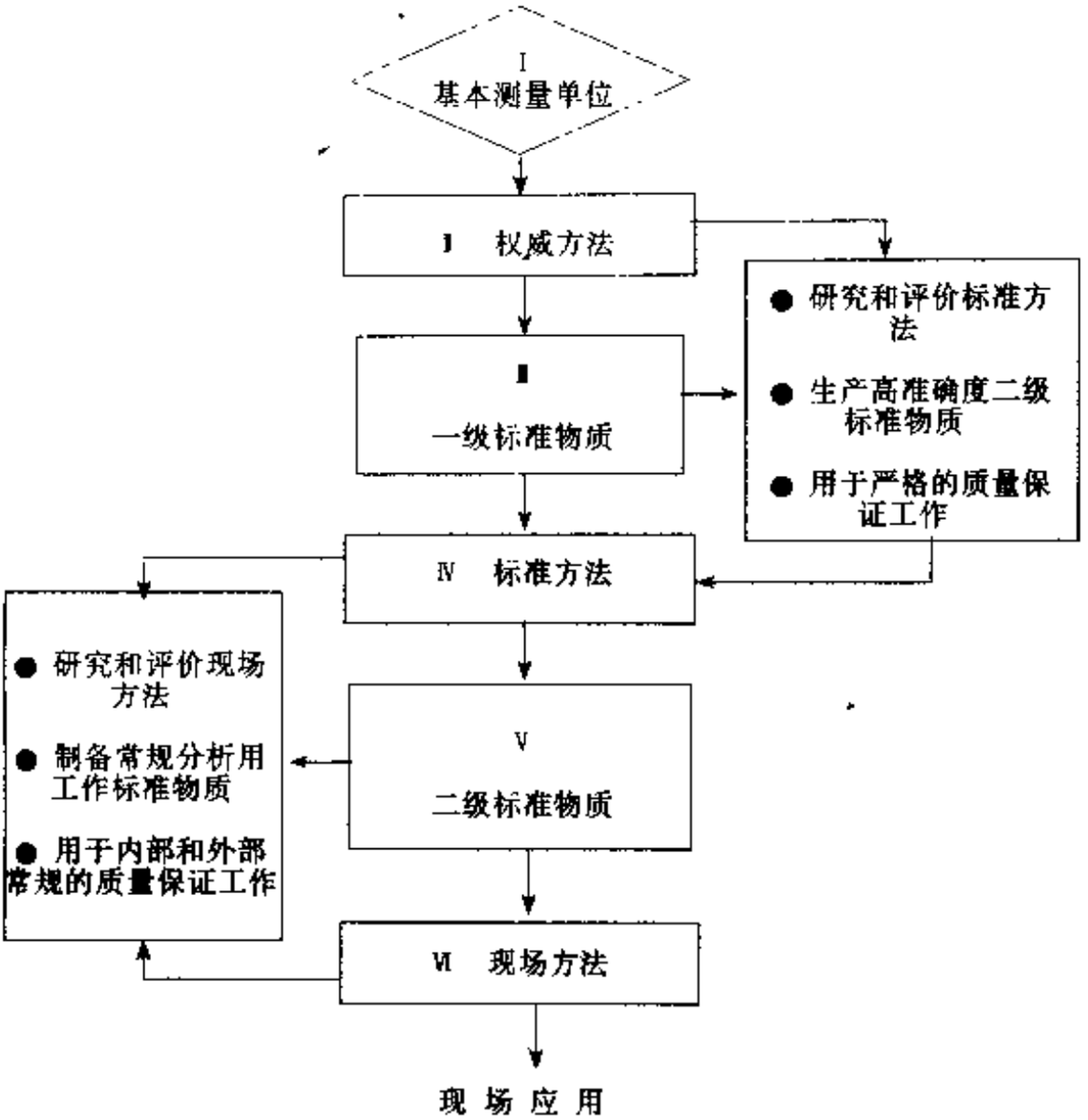


图 9.1 准确一致的测量系统

准钢样，通称这类试样为“Stantard Sample（标准样品）”。这个名称一直沿用了将近 60 年。1965 年，NBS 将其改称为“Standrd Reference Materials，SRM（标准参考物质）”。

1973 年，国际纯粹和应用化学联合会（IUPAC）和国际标准化组织（ISO）推荐并决定称为“Reference Material（RM，标准物质）”和 Certified Reference Meterial（CRM，认证标准物质）”。在我国，不同时期不同部门曾被称为“标准样品”、“标准参考物质”、“标准物质”、“实物标准”等。

关于标准物质的定义，1981 年由国际标准化组织标准物质委员会（ISO/REMCO）第 7 次会议正式通过，并在《国际标准化指

南　30》中颁布。1992年10月第16次会议上批准通过了《国际标准化指南　30》的第二版，又对标准物质的定义作了改动，强调了标准物质的“均匀性”、“溯源性”，使之更准确，更完善。改动后的定义是：

标准物质（RM）——具有一种或多种足够均匀并已准确确定了特性量值，用于校准仪器、评价测试方法或确定材料特性量值的物质；

认证标准物质（CRM）——具有证书的标准物质；其一种或多种特性量值是以建立了计量溯源性的程序确定的，且每个特性量值均附有一定置信水平的不确定度。

9.1.1.2　基本特征

从定义出发，标准物质应具有以下几个基本特征：

（1）材质均匀

标准物质证书上所标明的标准值，是对一批标准物质而言的定值数据，而使用标准物质时，常取其中的一部分量。这就要求所取的那一部分标准物质所具有的特性量值应与证书上所标明的标准值一致，所以标准物质必须是很均匀的。制备标准物质时应采取使之均匀的措施，且要经过均匀性检验。

（2）定值准确和具有溯源性

标准物质作为统一量值的一种计量标准，就是凭借量值及定值准确度校准仪器、评价测定方法及进行量值传递，所以，确定特性量值必须准确，并具有溯源性，即可通过连续的比较链与适当的测量标准（器）相联系。

（3）性能稳定

标准物质应有使用的有效期限，在此期限内，其特性量值保持不变。为此，制备标准物质时，应采取确保稳定性的措施并进行稳定性监测。

（4）附有证书

认证标准物质必须有证书。证书是介绍标准物质属性和特性的主要技术文件，证书上应标明标准值及定值准确度，介绍制备

程序；定值方法；均匀性及检验方法；有效期限；正确使用、运输和贮存的方法等。

9.1.2 标准物质的分类

标准物质种类多，应用广，通常有以下几种分类方法。

按学科专业分类　ISO/REMCO 将世界上数千种的 CRM 按学科专业分为 17 类，见表 9.1，我国国家技术监督局将标准物质也按学科专业分为 13 类，见表 9.2。

按被定值的特性分类　美国国家标准技术研究院（NIST）将其发售的标准参考物质（Standard Reference Malerials SRM）按被定值的特性分为 3 类：1. 化学成分类；2. 物理或物理化学性质类；3. 工程特性类。各类又包括若干种，见表 9.3。

按准确度分类　我国国家技术监督局、NIST 根据标准物质的定值准确度将其分为两类：①一级标准物质——采用绝对测量方法或其它准确可靠的方法确定物质的特性量值，准确度达到国内最高水平的标准物质。②二级标准物质——采用准确、可靠的测量方法或直接与一级标准物质比对而确定物质的特性量值，准确度满足现场测量需要的标准物质。

表 9.1　ISO/REMCO 标准物质分类

编号	类　　别	品　种　举　例
A	地质	岩石、土壤、矿石、矿物
B	物理化学性质	pH 值、密度、粘度
C	核材料与放射性	β能谱、同位素组成
D	环境	环境监测用的标准气体 (CO/N_2、SO_2/N_2、灰尘)
E	有色金属	铝、铜、青铜、有色合金
F	黑色金属	钢、铁、铁合金
G	塑料与橡胶	聚苯乙烯、聚乙烯
H	玻璃、陶瓷、耐火材料	水泥、硅石

续表

编号	类　　别	品　种　举　例
I	生物、植物、食品	抗生素、西红柿叶
J	生物医学、医药	麻醉剂、血浆抗原
K	临床化学	尿酸、尿素、胆甾醇
L	纸	
M	石油	残余燃油、辛烷值
N	无机化学	金属、无机物质
O	有机化学	致癌物、纯有机物质
P	工程与技术	水泥的检验、粒度、硬度
Q	物理与计量	磁化率、热导、电导

表 9.2　国家技术监督局颁布的标准物质分类方法

序号	分　类　号	类　　别	品　种　举　例
1	GBW01101～GBW01999	钢铁	生铁、碳素比色钢、低合金钢、合金工具钢、纯铁
2	GBW02101～GBW02999	有色金属	铁黄铜、铝青铜、变形铝合金、钛合金中氮氧
3	GBW03101～GBW03999	建筑材料	钠钙硅玻璃、钾长石、软质粘土
4	GBW04101～GBW04999	核材料与放射性	铀矿石、矿石中铀、钍
5	GBW05101～GBW05999	高分子材料	
6	GBW06101～GBW06999	化工产品	高纯一氧化碳气体、基准试剂碳酸钠
7	GBW07101～GBW07999	地质	超基性岩、水系沉积物、铬铁矿
8	GBW08101～GBW08999	环境	氮中甲烷、二氧化硫渗透管、茶叶

续表

序号	分类号	类别	品种举例
9	GBW09101～GBW09999	临床化学与医药	冻干人尿、牛血清、人发
10	GBW10101～GBW10999	食品	
11	GBW11101～GBW11999	能源	煤、冶金焦碳
12	GBW12101～GBW12999	工程技术	微粒标准物质
13	GBW13101～GBW13999	物理学与物理化学	pH 标准物质、燃烧热标准物质

表 9.3 NIST 标准物质分类

化学成分标准物质	物理性质标准物质	工程特性标准物质
钢铁	离子活度	标准橡胶和合成橡胶
炼钢用合金	机械和计量	标准磁带
铸铁	涂层厚度	光学特性识别 B 字符的中心线图样
生铁	玻璃的物理性质	
有色金属及其合金	弹性力学标准	尺寸标准
金属中气体	显微硬度标准	粒度
高纯金属	密度	水泥浊度测定和细度标准
微量分析标准	分子量标准	
基准试剂、工作标准试剂	量热学标准	颜色
微量化学标准	磁学	光敏低、光敏塑料片
临床实验室标准	光学	X 射线和光谱标准
生物学标准	放射性	表面可燃性标准
环境标准	润滑油氧化、催化单元	烟雾密度标准
工业卫生标准	冶金学	磁带附着检验标准
金属有机化合物	穆斯堡尔效应	特种标准物质
岩石、矿物、耐火材料	磨损	
核材料	点状或裂纹处理	

续表

化学成分标准物质	物理性质标准物质	工程特性标准物质
	X 射线发射靶	
	X 射线衍射	
	气体输送	
	标准燃料	
	电阻和电导	

9.1.3 标准物质的作用与使用

标准物质在量值传递和保证测量一致性方面起着重要的作用，它在下述几个方面的使用具体体现了这种重要作用。

9.1.3.1 标准物质用于评价分析测试方法的精密度和准确度

一个分析测试方法研究拟定后需要考察其精密度和准确度，可用的方法有平行测定；标准加料回收；人工合成试样分析等，而利用标准物质进行评定则是一种更为重要的方法。

评定程序

1）分析标准物质　选择合适的标准物质，用欲评定的分析方法进行重复测定，测定次数不少于 10 次。

2）处理离群值　应用离群值检验方法，例如狄克逊(Dixon）法确定可疑值是否属于离群值。其方法要点是将一组测定值由小到大依次排列成 x_1、x_2、x_3…x_{n-1}，x_n。检验可疑值 x_1 或者 x_n 时，可根据测定次数 n，按表 9.4Dixon 舍弃商 Q 值表中的计算式计算其统计量 r_{ij}。若检验 x_1 是否离群值，则当 $r_{ij}=\frac{x_{1+i}-x_1}{x_{n-j}-x_1}$ >临界值 Q，x_1 判定为离群值；若 r_{ij}≤临界值 Q，x_1 不判为离群值。若检验 x_n 是否离群值，则当统计量 $r_{ij}=\frac{x_n-x_{n-i}}{x_n-x_{1+j}}$>临界值 Q，x_n 判定为离群值；若 r_{ij}≤临界值 Q，x_n 不判为离群值。由表 9.4 可知，式中 $i=1$，2 两个数，而 $j=0$，1，2 三个数。r_{ij}计算式中 i 和 j 的取值，视 n 的值和离群值的数目而定。若发现有离群值，

表 9.4　Dixon 舍弃商 Q 值表

测定次数	显著性水平 α		统计量		
	0.05	0.01	r_{ij}	x_1 为可疑值	x_n 为可疑值
3	0.941	0.988			
4	0.765	0.889			
5	0.642	0.780	r_{10}	$\frac{x_2-x_1}{x_n-x_1}$	$\frac{x_n-x_{n-1}}{x_n-x_1}$
6	0.560	0.698			
7	0.507	0.637			
8	0.554	0.633			
9	0.512	0.635	r_{11}	$\frac{x_2-x_1}{x_{n-1}-x_1}$	$\frac{x_n-x_{n-1}}{x_n-x_2}$
10	0.477	0.597			
11	0.576	0.679			
12	0.546	0.642	r_{21}	$\frac{x_3-x_1}{x_{n-1}-x_1}$	$\frac{x_n-x_{n-2}}{x_n-x_2}$
13	0.521	0.615			
14	0.546	0.641			
15	0.525	0.616			
16	0.507	0.595			
17	0.490	0.577			
18	0.475	0.561			
19	0.462	0.547			
20	0.450	0.535	r_{22}	$\frac{x_3-x_1}{x_{n-2}-x_1}$	$\frac{x_n-x_{n-2}}{x_n-x_3}$
21	0.440	0.524			
22	0.430	0.514			
23	0.421	0.505			
24	0.413	0.497			
25	0.406	0.489			

注：① 本表与上册表 9.4 有差异，差别在于计算式和 α 值。

则确认原因后进行剔除。

3) 计算平均值和标准偏差　离群值剔除后，计算保留测定值的平均值和标准偏差：

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^{n} x_i/n(\text{平均值})$$

$$s_w = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \frac{(x_i - x)^2}{(n-1)}}$$ （实验室内标准偏差，即欲评定方法的精密度）

4）评定精密度　如果标准物质证书中给出了 s_{rc}（定值实验室内标准偏差），则可进行这种评定。计算方差比 F：

$$F = \frac{(s_w)^2}{(s_{rc})^2}$$

将 F 与 F_{α,f_1,f_2} 值作比较。F_{α,f_1,f_2} 为 F 检验的临界值（α 为显著性水平，取 0.05；f_1 和 f_2 分别为计算 s_w 和 s_{rc} 时的自由度），可从表 9.5（更详细的 F 表可查阅统计学书籍）查得。如果证书未给出

表 9.5　F 检验的临界值表（$\alpha=0.05$）

f_2 \ f_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20	∞
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	248	254
2	18.5	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.5
3	10.1	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.66	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.20	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.80	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.56	4.36
6	5.99	5.14	4.96	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	3.87	3.76
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.44	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.15	2.93
9	5.12	4.26	3.85	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.14	3.07	2.90	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.77	3.54
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.12	1.84
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	1.93	1.62
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	1.84	1.51
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.75	1.39
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.57	1.00

计算 s_{rc} 时的自由度，可设 $f_2=60$。若计算后 $F<F_{\alpha,f_1,f_2}$，则表明欲评定的方法足够精密；若 $F>F_{\alpha,f_1,f_2}$，则此方法的精密度不如标准

物质认证时所用的方法。

5）评定准确度　如果标准物质证书中给出了 s_{Lc}（定值实验室间标准偏差），则可进行此种评定。

将平均值 $\bar{x}$ 与标准物质的标准值 A_c 作比较。若 $|\bar{x}-A_c|\leqslant 2s_{Lc}$，则所评定的方法足够准确，否则可认为该方法的准确度不如标准物质认证时参与的实验室所用的方法。

对于标准物质的认证，如果以多个实验室合作定值，而实验室间标准偏差未作报告；或者多个实验室根据一个与欲评定的方法不同的普遍承认的方法进行定值；或者以一个“权威”实验室使用一个权威方法进行定值，则可进行如下评定：若 $|\bar{x}-A_c|\leqslant 4s_w$，则所评定的方法足够准确。

表 9.6 列出了使用标准物质评定分析测试方法的实例。

表 9.6　标准物质用于评定分析方法的实例

CRM	DL－1a①	SU－1a①
元　　素	Th	Co
定值方式	多个实验室多个方法	多个实验室多个方法
A_c（标准值）	0.0075%	0.0410%
s_{Lc}（定值实验室间标准偏差）	0.0008	0.0020
s_w（定值实验室内标准偏差）	0.0004	0.0013
欲评定的方法	光度法	原子吸收法
Dixon 法检验离群值	无离群值	无离群值
$\bar{x}$（平均值）	0.0080%	0.0474%
n（数据数）	10	10
s_w（实验室内标准偏差）	0.005	0.0005
精密度评定		
$F=\frac{(s_w)^2}{(s_{rc})^2}$	1.56	0.148
$F_{0.05,9,60}$	2.04	2.04
结　论	1.56<2.04 即 $F<F_{0.05,9,60}$，合格	0.148<2.04 即 $F<F_{0.05,9,60}$，合格
准确度评定		
$\|\bar{x}-A_c\|$	0.0004	0.0064
$2s_{Lc}$	0.0016	0.0040
结　论	0.0004<0.0016 即 $\|\bar{x}-A_c\|<2s_{Lc}$ 合格	0.0064>0.0040 即 $\|\bar{x}-A_c\|>2s_{Lc}$ 不合格

① 加拿大认证标准物质研究机构制备。

9.1.3.2 标准物质用于校准分析仪器

绝大部分分析测试仪器进行的是相对测量。因此，在仪器出厂检验及使用前或使用过程中都须用标准物质进行测试，即在仪器处于正常运转的条件下，用测定实际试样的操作方法测定标准物质，检查仪器是否存在系统误差并进行修正、校准。通常用如下三种方法来处理数据：

①以一个浓度的标准物质，用比较法；

②以两个浓度分别靠近仪器测量上限与下限的标准物质，用作图法；

③以三个以上且浓度水平在仪器线性范围内的标准物质，用线性回归法。

9.1.3.3 标准物质用作测定工作标准

在多种仪器分析中常常利用被测组分的标准含量对被测量的物理量的关系绘制成标准曲线，然后根据标准曲线来计算被测组分的含量。固然可以用纯试剂配制标准系列，但在许多场合不如用标准物质准确、方便。特别是用以固体试样直接测定的方法，如光电直读光谱法、X 荧光光谱法，可以消除基体效应，提高准确度。

9.1.3.4 标准物质用于控制分析质量

标准物质可用来考核、评价分析测试人员和实验室的工作质量。特别是在仲裁分析、商品检验、产品认证分析这些准确度要求很高的分析工作中，都应该选用标准物质与被测物质作平行测定。若标准物质的测定值与标准值一致，则表明测定过程处于质量控制中，从而保证了所出具数据的公证性和权威性。

9.1.4 选择标准物质的原则

使用标准物质时如何进行选择，一般应考虑以下几个因素：

1)标准物质基体组成　标准物质的基体组成与被测物质的组成一致，这样可以消除基体效应引入的系统误差。但是，由于被测物质是千变万化的，欲研制与各种被测物质基体一一对应的标准物质实际上是难以实现的。因此除了选择基体标准物质（基体与被测物质的基体相同）外，根据需要和可能，也可选择模拟标

准物质（基体与被测物质的基体相近）；合成标准物质（此类标准物质不能直接使用，用前需按一定方法将它合成所需要的标准）；代用标准物质（与被测成分含量相当的其它基体的标准物质）等。

2）标准物质准确度水平　标准物质的准确度应比被测物质预期达到的准确度高 3～10 倍。例如在痕量分析中期望分析结果的准确度在±50%之内，那么选用的标准物质的准确度应在±18～±5%。

3）标准物质浓度水平　分析方法的精密度是被测物质浓度的函数，所以要选择浓度水平合适的标准物质。若用标准物质评定分析方法，应选择浓度水平接近方法（定量）上限与下限的两个标准物质；当标准物质作控制标准时，应选择与被测物质浓度相近的标准物质。

4）标准物质的物理形态与表面状态　用于化学分析、气体分析等，一般选用粒状、粉状、碎屑状标准物质；用于直接发射光谱分析、X 荧光光谱分析等，一般选用棒状、块状等，而其表面状态对于 X 荧光光谱分析也有较大影响，所以表面状态也要与被测物质相近。

根据需要选到合适的标准物质后，正确地使用和贮存也是应注意的问题。证书上往往规定最小取样量。因为标准物质的均匀性与使用量密切有关，取样量大于规定的最小取样量时，标准值才有效。也要严格按证书上规定方法贮存，否则可能由于物理、化学和生物等作用，使得标准物质发生变化而失效。

9.1.5　标准物质的研制

研制标准物质的过程通常包括四个重要步骤：制备；均匀性检验；定值；稳定性考察等。其一般程序见图 9.2。

9.1.5.1　制备

标准物质种类繁多，各类标准物质的制备方法各异。例如冶金标准物质通常经过配料、熔炼、铸造、加工、混匀等基本步骤；地质标准物质需经过采样、破碎、研磨、筛分、混匀等基本步骤；环境标准物质则经过采样、除去异物、干燥、粉碎、粒度分级、混

匀、灭菌等步骤。尽管方法各异，但还有对各类标准物质的制备均需考虑的问题。

1） 所制备的标准物质应保证具有良好的均匀性和稳定性。

2） 标准物质（化学成分类）是消耗性物质，为了保证在一定范围内使用，起到在不同空间统一量值的作用，必须有足够的数量。为起到在不同时间统一量值的作用，其量值要有时间上的延续性和制备上的再现性。

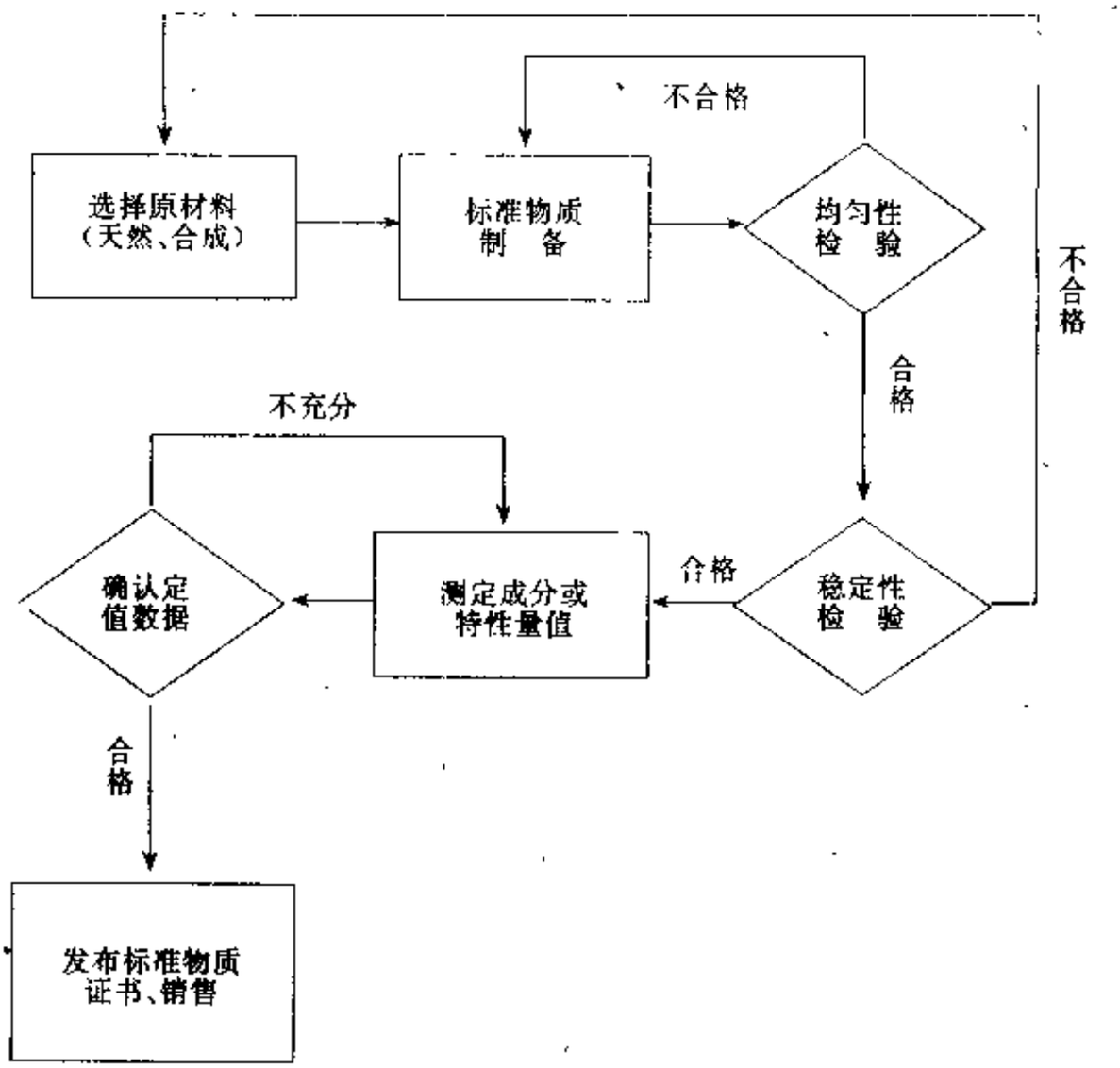


图 9.2 研制标准物质的一般程序

3）被测样品是千变万化的，欲制备基体组成、成分含量水平、物理形态和形状与被测样品一一对应的标准物质一般难以实现。因此需研制基体组成有代表性的、成分浓度水平系列化的基准系

列标准物质，以增加标准物质的适应性。制备时应合理安排特性量值变化梯度，以最少品种覆盖整个范围。

9.1.5.2 均匀性及其检验

均匀性是标准物质必须具备的基本特性之一。物质各部分之间，被测量的特性值均在规定的不确定度（对被测量值不能肯定的程度，用误差限描述）范围之内，可视为该标准物质就这一特性而言是均匀的。

对于固态非均相物质如矿物、合金、粉末混合物等，其本性是不均匀的，因此，均匀性是研制这些标准物质是否成功的关键因素，必须采取技术措施保证其均匀性。例如，制备金属和合金标准物质时，在熔炼过程中以不同的方法（如火花法、电弧法、喷雾法等）和以中间合金形式掺杂，并进行充分搅拌，以保证熔炼过程的均匀性。铸模后，弃去头尾不均匀部分，然后再经过锻造，进一步改善均匀性。用于化学分析的标准物质还要经过切削，过筛（使粒度均一化），混匀等。

制成的标准物质必须经过检验以评价其均匀性。分装前先进行初检，分成小包装后再进行正式检验。其程序如下：

1） 抽取一定数量的样品。当总体单元数 N 少于 500 时，其抽取样品数为 15～25 个；当总体单元数 N 大于 500 时，抽取样品数为 $3\sqrt[3]{N}$ 个。

2） 对抽取的各样品在控制同样的实验条件下进行测定。每个样品的重复测定次数一般不少于 2 次。测定数据实际上包括了两项误差，一项是样品的不均匀引起的误差，另一项是分析误差。因此，应该使用高精度的分析测试方法，方法的精密度越高，分析误差越小，越能准确反映出样品的均匀性。此外，均匀性检验样品数量较大，一般还希望所用的分析方法速度快，操作简便。

3） 应用数理统计检验方法，对测定数据进行处理，评价该物质的均匀性。统计检验方法多种多样，研制冶金标准物质时常采用方差法、极差法、区间法、三分之一法等。其中方差法和极差法经多年的实践，已较广泛地得到应用。现分别介绍如下。

方差法　该法是通过组间方差和组内方差的比较来判断各组测量值之间有无系统误差，即所谓方差分析的方法。如果二者的比值小于统计检验的临界值则认为样品是均匀的。

为检验样品的均匀性，随机抽取 m 个样品，由同一操作人员，用高精密度的分析测试方法，在相同条件下进行操作，得到 m 组数据，每组数据为 n 个：

x_{11}，x_{12}，……x_{1n}；

x_{21}，x_{22}，……x_{2n}；

……；

x_{m1}，x_{m2}，……x_{mn}。

计算组内平均值　$\bar{x}_i=\dfrac{\sum_{j=1}^{n}x_{ij}}{n}$；

计算总平均值　$\bar{\bar{x}}=\dfrac{\sum_{i=1}^{m}\bar{x}_i}{m}$；

计算组间平方和　$Q_1=\sum_{i=1}^{m}n\ (\bar{x}_i-\bar{\bar{x}})^2$；

计算组内平方和　$Q_2=\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n}\ (x_{ij}-\bar{x}_i)^2$；

计算自由度　$f_1=m-1$，$f_2=m\ (n-1)\ =N-m$；

计算统计量　$F=\dfrac{Q_1/f_1}{Q_2/f_2}$；

判断　根据所取显著性水平 α（一般取 0.05）和自由度 f_1、f_2，从表 9.5 F 检验的临界值表，查得 F_{α,f_1,f_2}。比较 F 和 F_{α,f_1,f_2}。若 $F<F_{\alpha,f_1,f_2}$，则认为组内与组间无明显差异，样品是均匀的。若 $F\geqslant F_{\alpha,f_1,f_2}$，则怀疑各组间有系统误差，即样品之间存在差异，均匀性不合格。

实例　表 9.7 列出某种生铁标准物质中 S/%均匀性检验的分析数据。按方差法检验。

组内平均值　见表 9.7；

总平均值　$\bar{x}=\dfrac{0.0072+0.0072+\cdots+0.0070}{20}=0.0068$；

组间平方和　$Q_1=3\left[(0.0072-0.0068)^2+(0.0072-0.0068)^2+\cdots\cdots+(0.0070-0.0068)^2\right]=222\times10^{-8}$；

组内平方和　$Q_2=(0.0075-0.0072)^2+(0.0067-0.0072)^2+\cdots\cdots+(0.0067-0.0070)^2=431\times10^{-8}$；

自由度　$f_1=20-1=19$，$f_2=60-20=40$；

统计量　$F=\dfrac{(222\times10^{-8})/19}{(431\times10^{-8})/40}=1.08$

判断　查表 9.5，得 $F_{0.05,19,40}=1.84$

因为 $1.08<1.84$　即 $F<F_{0.05,19,40}$

所以样品中 S/%是均匀的。

极差法　该法将各个样品测量的平均值之间的极差与各样品组内极差的平均值进行比较，若二者之比值小于或等于某一临界值，则认为样品是均匀的，否则认为样品总体成分不均匀。

表 9.7　生铁标准物质中 S/%均匀性检验分析数据

m \ n	1	2	3	$\bar{x}_i$
1	7.5×10^{-3}	6.7×10^{-3}	7.5×10^{-3}	7.2×10^{-3}
2	7.5×10^{-3}	7.5×10^{-3}	6.7×10^{-3}	7.2×10^{-3}
3	7.5×10^{-3}	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}	7.0×10^{-3}
4	7.5×10^{-3}	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}	7.0×10^{-3}
5	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}
6	6.7×10^{-3}	7.5×10^{-3}	6.7×10^{-3}	7.0×10^{-3}
7	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}	7.5×10^{-3}	7.0×10^{-3}
8	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}
9	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}
10	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}
11	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}	7.5×10^{-3}	7.0×10^{-3}

续表

m \ n	1	2	3	$\bar{r}_i$
12	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}
13	7.5×10^{-3}	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}	7.0×10^{-3}
14	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}
15	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}	6.8×10^{-3}	6.7×10^{-3}
16	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}
17	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}
18	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}
19	7.5×10^{-3}	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}	7.0×10^{-3}
20	6.7×10^{-3}	7.5×10^{-3}	6.7×10^{-3}	7.0×10^{-3}

随机抽样数（m），重复测定次数（n），对实验方法操作条件等要求均与方差法相同。其计算步骤如下：

计算组内极差　$r_i=x_{max}-x_{min}$；

计算组内平均极差　$\bar{r}=\frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m}r_i$；

根据所取显著性水平 α（取 0.05）以及 m，n，从与 α、m、n 有关的 A 值表（表 9.8）中查得 A 值。计算允许的均值极差 $R_0=A\cdot\bar{r}$；

计算样品的均值极差　$R=\bar{x}_{max}-x_{min}$；

判断　若 $R\leqslant R_0$，则认为该物质均匀性合格；若 $R>R_0$，则认为样品的均匀性不合格。

实例　表 9.9 列出某铝合金光谱标准物质中 Si/%均匀性检验的分析数据。按极差法检验。

组内极差 $r_i=x_{max}-x_{min}$，见表 9.9，其和为 62；

组内平均极差　$\bar{r}=\frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m}r_i=\frac{62}{21}=2.95$；

表 9.8　A 值表（$\alpha=0.05$）

m \ n	2	3	4	m \ n	2	3	4
15		1.777	1.221	26	3.633	1.877	1.315
16		1.790	1.243	27	3.640	1.883	1.320
17		1.802	1.252	28	3.647	1.888	1.326
18		1.811	1.260	29	3.652	1.894	1.331
19		1.820	1.266	30	3.657	1.898	1.335
20	3.582	1.827	1.273	31	3.666	1.905	
21	3.597	1.837	1.282	32	3.675	1.912	
22	3.602	1.846	1.289	33	3.683	1.921	
23	3.608	1.855	1.296	34	3.690	1.926	
24	3.613	1.863	1.302	35	3.696	1.928	
25	3.623	1.870	1.309				

表 9.9　铝合金光谱标准物质中 Si/%均匀性检验分析数据

试样号	数据 ΔS			r_i	$\bar{x}_i$
	1	2	3		
1	67	70	70	3	
2	69	71	69	2	
3	67	70	67	3	68.0
4	66	71	70	5	
5	69	72	70	3	70.3
6	68	70	71	3	
7	68	69	71	3	
8	67	69	69	2	
9	71	71	68	3	
10	67	70	69	3	
11	68	70	68	2	
12	69	70	69	1	

续表

试样号	数据 ΔS			r_i	$\bar{x}_i$
	1	2	3		
13	69	71	70	3	
11	69	68	68	1	
15	71	70	68	3	
16	70	70	68	2	
17	69	70	68	2	
18	69	68	71	3	
19	71	68	66	5	
20	70	71	66	5	
21	72	70	66	6	
和				62	

由 $\alpha=0.05$，$m=21$，$n=3$，查 A 值表得 $A=1.84$，允许的均值极差 $R_0=A\cdot r=1.84\times2.95=5.4$；

样品的均值极差　$R=x_5-x_3=70.3-68.0=2.3$；

判断　　因为　$2.3<5.4$ 即 $R<R_0$，

　　所以　样品中 Si/% 是均匀的。

经过均匀性检验，可能得出三种情况：①均匀性好，即与分析误差相比，物质不均匀所引起的误差可忽略不计，这是最好的情况；②不均匀性所带来的误差在总的不确定度中是主要因素，在这种情况下，该物质的定值必须逐个样品进行；③不均匀性误差与测定误差大小相当，这时应将不均匀性误差加入总不确定度中。

9.1.5.3　定值

所谓定值即以建立了计量溯源性的程序确定标准物质特性量的标准值。经均匀性检验合格的标准物质才能进行定值。定值是一项严肃认真、技术性很强的工作。定值时对工作人员、定值方式、数据处理等均有一定的要求。现分别叙述如下。

(1) 实验人员

承担定值工作的实验人员必须具有丰富的分析测试专业知、，熟练的操作技术和经验以及一定的化学统计学基础知识，这样就能保证不因个人操作误差和数据处理不当（任意挑选弃舍数据等）而影响标准值的准确度。

（2）定值方式

通常有三种定值方式可供选择：

1）在一个实验室内采用一个高准确度的绝对测量方法，如重量分析法、库仑法、同位素稀释质谱法等，由两个或三个以上分析者独立地进行操作，且最好用不同的实验装置。绝对测量法具有高精密度和高准确度，但因难于找到合适的方法，实际应用并不广泛。

2）多个实验室或一个实验室采用两种以上不同原理的准确可靠方法。所参加的实验室或按测量方法统计报出的独立测量结果的组数至少3个。采用此法时，定值负责单位必须对各个参加实验室（或各个方法）进行分析质量控制，并制订明确的指导原则：规定发送样品以及报出独立结果的时间表；规定每个实验室（方法）测量样品数目及在同一样品上重复测量的次数；规定测量方法细节及其准确度；规定报出结果的形式等。

3）多个实验室采用一种准确可靠的方法。采用此法时，参加的实验室不应少于6个，定值负责单位同样必须对各参加实验室进行分析质量控制，并制订明确的指导原则。

（3）数据处理

这里仅介绍多个实验室协作定值的数据处理方法。

1）每个实验室应按要求向负责单位报告本单位测定结果。报告前，在技术上说明可疑值的产生并预剔除后，再用狄克逊（Dixon）法或格拉布斯（Grubbs）法（参看数理统计书籍）剔除可疑值。对每组独立测量结果给出下列参数：平均值、标准偏差、测量次数。

2）绘制数据频数直方图，考察数据分布正态性。把各实验室报告的数据按大小顺序分成若干组，使组数约与总数据数的平方

根相等，但不得少于5组，然后统计各小组数据的个数。以横坐标为数据值，纵坐标为数据个数（频数），绘制直方图。考察数据分布是否呈正态性。

3）各实验室平均值间一致性的检验。在数据服从正态分布的情况下，将每个实验室的每种测量方法所测数据的平均值视为单次测量值，构成一组新的测量数据。从技术上说明可疑值的产生并预剔除后，再用狄克逊（Dixon）法或格拉布斯（Grubbs）法从统计上剔除可疑值。当数据比较发散或可疑值比较多时，应认真检查每个实验室所使用的测量方法、测量条件及操作过程。当数据比较集中，对个别偏离稍大的测量值可根据方法所允许的实验室间误差判断是否舍弃。

4）各实验室平均值间是否等精密度的检验。用科克伦（Cochran）法判断平均值间是否等精密度。首先计算各实验室（各方法）n个数据的方差，再计算其中的最大方差与m个（实验室或方法数目）方差和之比：$c=s_{\max}^2/\sum_{i=1}^{m}s_i^2$。根据所取显著性水平$\alpha$（取0.05），实验室（方法）数即组数$m$，重复测定次数$n$，查科克伦法的临界值表（见表9.10），得临界值$c_a$。若$c<c_a$，表明各实验室（方法）平均值间为等精密度；若$c>c_a$，则表明为不等精密度。

表9.10　科克伦（Cochran）法临界值表（$\alpha=0.05$）

m	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$	$n=8$
5	0.841	0.684	0.598	0.544	0.506	0.478	0.456
6	0.781	0.616	0.532	0.480	0.445	0.418	0.398
7	0.727	0.561	0.480	0.431	0.397	0.373	0.354
8	0.680	0.516	0.438	0.391	0.360	0.336	0.318
9	0.638	0.478	0.403	0.358	0.329	0.307	0.290
10	0.602	0.445	0.373	0.331	0.303	0.282	0.267
12	0.541	0.392	0.326	0.288	0.262	0.244	0.230
15	0.471	0.335	0.276	0.242	0.220	0.203	0.191
20	0.389	0.270	0.220	0.192	0.174	0.160	0.150

5）定值结果的计算。经一系列统计检验后，可计算定值结果。当数据是等精密度时，计算总平均值及标准偏差，必要时，计算出总平均值的不确定度；当数据不等精密度时，可考虑采用不等权法进行，计算加权平均值及相应的标准偏差，必要时计算出加权平均值的不确定度。

各实验室（方法）平均值间为等精密度时：总平均值 $\bar{x}=\sum_{i=1}^{m}x_i/m$；总平均值的标准偏差 $s_{\bar{x}}=\sqrt{\sum_{i=1}^{m}(x_i-\bar{x})^2/m(m-1)}$；不确定度 $\Delta(\bar{x})=\pm t_{\alpha,(m-1)}s_{\bar{x}}$。式中 $t_{\alpha,(m-1)}$ 为学生氏值。根据显著性水平 α（取 0.05）和自由度（$m-1$），从 t 分布表（表 9.11）中查得 $t_{\alpha,(m-1)}$ 值。

各实验室（方法）平均值间为不等精密度时：加权平均值 $x=\sum_{i=1}^{m}p_i\bar{x}_i/\sum_{i=1}^{m}p_i$；加权平均值的标准偏差 $s_{\bar{x}}=\sqrt{\sum_{i=1}^{m}p_i(x_i-\bar{x})^2/(m-1)\sum_{i=1}^{m}p_i}$；加权平均值的不确定度 $\Delta(\bar{x})=\pm t_{\alpha,(m-1)}s_{\bar{x}}$。式中 p_i 为概率（$p_i=\frac{n_i}{s_i^2}$）。

定值结果由标准值即总平均值、标准偏差和测定数目组成。也可用标准值及不确定度表示。当使用不确定度时，应明确给出不确定度的含义。对某些特性量由于定值未达到规定要求或不能给出不确定度的确切值时，则加括号作为参考值给出。

表 9.11　t 分布表

$m-1$ / α	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
0.05	2.78	2.57	2.45	2.36	2.31	2.26	2.23	2.20	2.18	2.16	2.14	2.13	2.12	2.11	2.10	2.09	2.09
0.01	4.60	4.03	3.71	3.50	3.36	3.25	3.17	3.11	3.05	3.01	2.98	2.95	2.92	2.90	2.88	2.86	2.85

6）数字修约。采用“四舍六入五成双”规则进行数学修约，见 9.4.2 节。标准偏差（或不确定度）修改时采用只进不舍的原

则，一般保留一位有效数字，最多保留两位，以标准值的最后一位与标准偏差位数对齐，决定标准值的有效数字位数。

例 9-1 以某金银地质标准物质中 Au 的定值数据处理为例说明其应用。表 9.12 列出各实验室报出的数据、平均值及标准偏差等。

a）用狄克逊法进行各组组内数据检验，例如第 5 组数据中，$x_1=4.7\times10^{-4}\%$；$x_8=6.1\times10^{-4}\%$，$n=8$，按统计量公式：

$$r_{11}=\frac{x_2-x_1}{x_7-x_1}=\frac{(4.8-4.7)\times10^{-4}\%}{(5.6-4.7)\times10^{-4}\%}=0.111\text{（检验最小值）；}$$

$$r_{11}=\frac{x_8-x_7}{x_8-x_2}=\frac{(6.1-5.6)\times10^{-4}\%}{(6.1-4.8)\times10^{-4}\%}=0.385\text{（检验最大值）。}$$

查表 9.4 Dixon 舍弃商 Q 值表，得 $r_{8,0.05}=0.554$。因为 $r_{11}<r_{8,0.05}$，所以 x_1 和 x_8 均不是离群值。同样其它各组数据经检验均无显著性差异。

表 9.12 某金银地质标准物质中 Au 的分析数据

实验室编号	组号	分析数据（$\times10^{-6}$）	n_i	$\bar{x}_i$（$\times10^{-6}$）	s_i（$\times10^{-7}$）
1	1	4.5，4.5，4.9，5.0，5.0，5.2，5.3，5.5	8	5.0	3.6
2	2	5.0，5.1，5.1，5.1，5.2，5.3，5.4，5.4	8	5.2	1.6
3	3	4.8，4.9，5.0，5.2，5.2，5.5，5.5，5.5	8	5.2	2.9
4	4	4.5，4.5，4.6，4.7，4.9，5.1，5.1，5.7	8	4.9	4.1
5	5	4.7，4.8，5.0，5.2，5.3，5.5，5.6，6.1	8	5.3	4.6
6	6	4.6，4.6，4.7，4.7，5.4，5.4，5.6，5.8	8	5.1	5.0
7	7	5.1，5.2，5.2，5.2，5.3，5.4，5.5，5.5	8	5.3	1.6
8	8	5.0，5.0，5.0，5.1，5.3，5.4，5.7，5.9	8	5.3	3.5
9	9	4.8，4.9，5.1，5.1，5.1，5.3，5.3，5.3	8	5.1	1.9
10	10	4.7，4.7，4.8，4.8，5.3，5.3，5.3，5.4	8	5.0	3.2
11	11	4.7，4.8，4.9，4.9，5.0，5.0，5.0，5.1	8	4.9	1.3
12	12	5.0，5.0，5.2，5.3，5.3，5.3，5.4，5.4	8	5.2	1.6
	13	4.8，4.8，5.0，5.0，5.1，5.2，5.2，5.3	8	5.0	1.9

b）计算各组平均值 $\bar{x}_i$ 和标准偏差 s_i，均列入表 9.12 中。

c）分析数据共 104 个，按大小顺序，以间距 4×10^{-4}，分成 5 组，并计算每组数据个数（频数），见表 9.13。以横坐标为数据值，纵坐标为频数，绘制直方图，见图 9.3。直方图表明，数据服从正态分布，且总平均值落在高峰区间内。

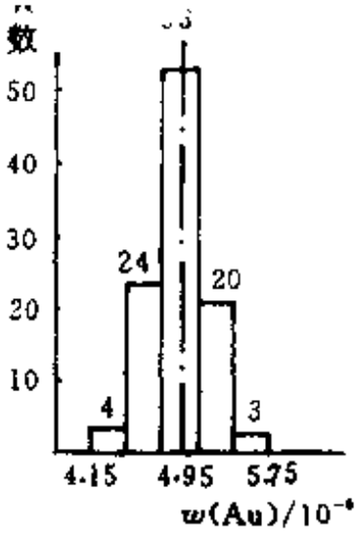


图 9.3　Au 数据频数分布直方图

$n=104$；$\bar{x}=5.1\times10^{-6}$；$s=3.2\times10^{-7}$

d) 用狄克逊法检验各组平均值间的一致性，检验过程如 a)。结果表明，平均值中无离群值。

e) 用科克伦法检验各组平均值间是否等精密度。计算各组方差及 13 组方差的和，见表 9.14。

表 9.13　频数分布表

数据起迄 ($\times10^{-6}$)	频数
4.15～4.55	4
4.55～4.95	24
4.95～5.35	53
5.35～5.75	20
5.75～6.15	3

表 9.14　各组方差及方差和

组号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
s_i ($\times10^{-7}$)	3.6	1.6	2.9	4.1	4.6	5.0	1.6	3.5	1.9	3.2	1.3	1.6	1.9
s_i^2 ($\times10^{-14}$)	13	2.6	8.4	17	21	25	2.6	12	3.6	10	1.7	2.6	3.6
$\sum_{i=1}^{13} s_i^2$ ($\times10^{-14}$)	123												

表 9.14 中最大方差为第 6 组的 $s_{max}^2=25\times10^{-14}$，方差和 $\sum_{i=1}^{13} s_i^2=123\times10^{-14}$，$c=s_{max}^2/\sum_{i=1}^{13} s_i^2=25\times10^{-14}/123\times10^{-14}=0.203$。从表 9.10 科克伦法临

界值表查得 $c_{0.05,13,8}=0.217$。$\because c<c_a$，$\therefore$ 平均值间是等精密度的。

f) 定值结果的计算。

总平均值 $\bar{x}=\sum_{i=1}^{m}\bar{x}_i/m=(5.0+5.2+\cdots\cdots+5.0)\times10^{-6}/13=5.1\times10^{-6}$

总平均值的标准偏差

$$s_{\bar{x}}=\sqrt{\sum_{i=1}^{m}(\bar{x}_i-\bar{\bar{x}})^2/m(m-1)}$$

$$=\sqrt{\frac{[(5.0-5.1)^2+(5.2-5.1)^2+\cdots\cdots+(5.0-5.1)^2]\times10^{-12}}{13(13-1)}}$$

$$=4\times10^{-8}=1\times10^{-7}$$

不确定度 $\Delta(\bar{x})=\pm t_{0.05,12}\cdot s_{\bar{x}}=\pm2.18\times1\times10^{-7}=\pm3\times10^{-7}$

9.1.5.4 稳定性及其监测

标准物质的稳定性是用以描述标准物质特性量值随时间而变化的情况，即指标准物质贮存时，在外界环境条件的影响下，其物理化学性质和特性量值保持不变的能力。显而易见，保证标准物质具有良好的稳定性是极其重要的。

(1) 采取确保标准物质稳定性的措施

选择材质纯、器壁吸附性和渗透性小，密封性好的容器贮存；在干燥阴凉、清洁的环境中保存；对于环境标准物质，例如水中痕量元素标准物质，可加入各种化学稳定剂，重金属离子溶液标准物质中加入酸可增加稳定性；对于生物标准物质，为防止因微生物而引起其变质，必须尽可能地降低其水分含量，有些还要进行灭菌处理。

(2) 加强标准物质稳定性的监测

监测的目的是为了确定标准物质的有效期限。用精密度高的方法，测定标准物质的特性量值随时间的变化。测定的时间间隔先密后疏，在物质有效期内至少应有在不同时期内进行的 3 次以上的监测数据。用 $|\bar{x}_i-\bar{x}|/(s/\sqrt{n})$ 和 t 分布的临界值 $t_{a,(n-1)}$ 进行比较就可判别该标准物质是否发生显著性变化。($\bar{x}_i$ 为监测所获该标准物质的物性量值；$\bar{x}$ 为该标准物质的标准特性量值；s 为

测定方法的标准偏差，由多次测定统计而得；n 为测定次数）当 $|x_i-\bar{x}|/s/\sqrt{n}\leqslant t_{\alpha,(n-1)}$ 时，认为该标准物质未发生显著变化，否则认为发生了显著变化。

标准物质的研制大致都要经过上述制备、均匀性检验、定值、稳定性考察等步骤。每一步都要严格认真地对待，否则整个研制工作就会以失败而告终。

9.1.6 标准物质的现状

标准物质的研制始于 20 世纪初，经过八十多年的发展，研究与应用标准物质的国家与国际组织越来越多。1990 年由七个国家（中国、法国、美国、英国、德国、日本、原苏联）的标准物质国家研究机构组成了国际标准物质信息理事会并建立了国际标准物质信息库（COMAR）。

目前 COMAR 已储存标准物质 6000 多种，按八个应用领域，分成 70 多类，各领域所占比例如下：

① 钢铁成分分析标准物质，21.1%；

② 有色金属成分分析标准物质，24.1%；

③ 无机成分分析标准物质，5.2%；

④ 有机成分分析标准物质，6.7%；

⑤ 物理和工程性质测量用标准物质，20.7%；

⑥ 生物与临床分析用标准物质，1.1%；

⑦ 生活质量分析检测用标准物质，9.0%；

⑧ 工业检测用标准物质，12.1%。

我国国家技术监督局批准发布的标准物质已有上千种。其中近 500 种一级标准物质信息已存入 COMAR，包括黑色金属 120 种，有色金属 78 种，物理和工程类 74 种。

美国 NIST 每两年编制一本用于发售的标准物质目录。

9.2 标准分析方法

9.2.1 标准分析方法的作用和分级

技术标准是对产品和建设工程的质量、规格及其检验方法等作出的技术规定，是从事生产建设工作的一种共同的技术依据。国际标准化组织（ISO）关于标准的定义是：经公认的权威机构批准的一项特定标准化工作的成果。

标准分析方法是技术标准中的一种，又称分析方法标准。它是经过科学实验证明为准确的分析方法；它是权威机构对某项分析所作的统一规定、技术准则和各个方面共同遵守的技术规范。它作为传递准确度的媒介，在保证测量一致性方面同样起着重要作用。标准分析方法与一级标准物质结合起来就可以用于二级标准物质的定值、评价常规分析方法和控制质量保证系统的准确度。标准分析方法广泛应用于仲裁分析、外贸商品检验、产品认证分析。

标准分析方法大致可分为以下五级：

1）国际级　例如国际标准化组织（ISO）颁发的国际标准。

2）国家级　例如中国标准（GB）、美国标准（ANSI）、英国标准（BS）、原联邦德国标准（DIN）、日本标准（JIS）。

3）专业（行业）或协会级　例如我国的部颁标准、美国材料与试验协会标准（ASTM）。

4）公司（企业）或地方级。

5）个别或特殊级。

9.2.2　各国分析方法标准概况

9.2.2.1　国际标准分析方法及其检索

国际标准化组织(International Standards Organization，简称ISO)，是世界上最大的国际性标准化专门机构。其主要活动是制订国际标准，协调世界范围内标准化工作。标准起草由ISO的各技术组织包括技术委员会（CTC），分委员会（SC）和工作组（WG）等负责。ISO的所有标准每隔五年要重新审定一次，个别标准还可以提前审定。因此使用时应注意获得最新版本。

ISO标准分析方法的检索工具是《ISO Catalogue》，其目录为英、法文版本。我国国家技术监督局每年不定期出版中译本。

至80年代末，ISO颁布的有关冶金分析方法的国际标准近

240 个，其中铝及铝合金和镁及镁合金标准分析方法（TC79）34 个；锌及锌合金标准分析方法（TC18）18 个；钼及钼合金标准分析方法（TC26）22 个；镍及镍合金标准分析方法（TC155）9 个。

9.2.2.2 我国标准分析方法及其检索

我国标准分析方法分国家和行业（部）两级。国家标准的代号为GB（汉语拼音字头），行业（部）标准绝大部分采用颁布标准有关部门的简称（汉语拼音字头），如：冶金 YB，化工 HGB，有色 YSB 等。至 90 年代初，冶金分析方法标准 1260 个，包括国家标准 1164 个，行业（部）标准 96 个，其中钢铁与铁合金分析方法国标（分类号 H11）250 个；轻金属及其合金分析方法国际（H12）109 个；重金属及其合金分析方法国标（H13）224 个；稀有金属及其合金分析方法国标（H14）149 个；贵金属及其合金分析方法国标（H15）18 个；金属与合金粉末分析方法国标（H16）31 个；有色金属矿及精矿分析方法国标（D401）150 个。

从下述标准目录或汇编可进行检索。

（1）中华人民共和国工农业产品、工程建设国家标准和部颁标准目录（1983 年），由技术标准出版社出版。它编辑了 1981 年底前公开出版的全部工农业产品，工程建设的国家标准和部颁标准目录。冶金部分中 7 类为冶金分析方法标准。

（2）中华人民共和国国家标准目录（1983 年），由中国标准出版社出版，内容为 1982 年批准发布的国家标准，共分 21 类，冶金、化工、机械等类中均有标准分析方法。

上述两个目录以后颁布的标准分析方法可从《标准化通讯》中查找。

（3）《有色金属工业产品的化学分析方法标准汇编》（1992 年），由中国有色金属工业总公司标准计量研究所编，中国标准出版社出版，分为上、中、下三册。汇集了 1990 年 12 月 31 日以前批准的国家标准和行业（部）标准共计 878 个。

9.2.2.3 美国标准分析方法及其检索

美国标准的核心机构是美国国家标准协会（American Na-

tional Standards Institute "ANSI"），除制订标准外，还协同其它协会研究标准的制修订。ANSI 代表美国国家参加 ISO。

美国标准一半以上由美国材料试验学会（American Society for Testing and Materials "ASTM"）制订。ASTM 标准分析方法在国际上有较高的声誉，广泛地为世界各国标准化机构所采用。ASTM 标准共分九类。它的编号为"ASTM＋字母类号＋序号＋制定年份"，年份后面括号内的数字表示该标准的最新确认年份；年份后面的小字母'a、b、c 等，表示该标准在年内的修改次数。

ASTM 标准每年出一次合订本 Annual Book of ASTM Standards，现共分 48 卷。第 48 卷是主题索引和序号索引，其它 47 卷按专业划分，第 12 分册是《金属及其矿石化学分析》，第 42 分册是发射光谱、分子光谱、质谱、色谱等标准方法。以上两册均有中译本，由冶金部情报标准研究所组织翻译，1982 年冶金工业出版社出版。

ASTM 标准的检索工具是《Index to Standard》和《List of ASTM Publication》。

9.2.2.4　前苏联标准分析方法及其检索

前苏联国家标准的代号是 ГОСТ（Государстве-Нные Стандарты）。ГОСТ 标准分为 19 大类，例如，А—矿业、矿物；В—金属及金属制品；И—硅酸盐、陶瓷制品；Л—化学产品及橡胶石棉制品等。每大类下又分若干分类，分类下又分若干小类，可在其中许多小类中找到有关的标准分析方法。

查找前苏联国家标准时，可查阅《苏联国家标准目录》（中国科学技术情报研究所翻译）。

9.2.2.5　日本标准分析方法及其检索

日本国家标准即日本工业标准（或称工业规格），其代号为 JIS（Japanese Industril Standard）。

日本工业标准分类采用字母和数字混合标记法。全部工业标准共分 17 类，分别以拉丁字母 A、B、C……代表字头。每个大类下又分十个小类，以数字表示。

查找日本标准时，可查阅《JIS规格总目录》和《日本工业标准目录》（中国科学技术情报研究所翻译）。

其他重要的国外标准还有英国标准（BS）、原联邦德国标准（DIN）、法国标准（NF）等。

9.2.3 标准分析方法制订程序

各个国家研究制订标准分析方法的程序不尽相同，我国冶金产品国家或行业（部）标准分析方法制订的一般程序如下：

1）由冶金部或有色金属工业总公司标准化研究所提出标准分析方法的制订修订计划，报国家技术监督局批准立项。然后以部或总公司文件向冶金、有色系统或其他系统承担起草任务的科研单位或企业的分析检验部门下达计划。

2）负责起草单位接到任务后即进行文献调研工作，写出调研报告。

3）召开由标准主管部门、起草单位、协作单位参加的任务落实会，起草单位报告调研情况，讨论论证，确定是否等同或等效采用国际标准、国外先进标准；或协作试验研究制订新方法并进行分工，安排日程。

4）起草单位进行试验，包括分析方法的条件试验、准确度（回收率、标准物质或对照样分析）和精密度（误差统计）试验等；写出试验报告并交各协作单位进行验证。协作单位写出验证报告。

5）通过协作试验确定该标准分析方法的重复性值和再现性值。具体方法可参阅国家标准GB6379—86《测试方法的精密度 通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性》

6）召开初审会，审查试验报告和验证报告，讨论标准草案。

7）召开审定会，最后确定标准报批稿，上报国家技术监督局。

8）由国家技术监督局批准、发布实施。

9.2.3.1 协作进行精密度试验的基本原则及方法

为确定标准分析方法的重复性和再现性而进行的试验称为精密度试验，国家标准GB6379—86《测试方法的精密度 通过实验室间试验确定标准测试方法重复性和再现性》规定了组织精密度

试验的基本原则及方法。其要求如下：

(1) 试验机构和人员的任务及分工

1) 领导小组，由分析方法标准技术归口单位或起草单位负责组织领导小组，其成员须熟悉该方法，其中至少有一名成员具有数理统计知识。领导小组负责讨论和确定：测试基准、水平范围和水平个数、试样的制备与分发、参与试验的实验室、试验工作的实施、重复性和再现性的数值。

2) 执行负责人，由负责试验具体组织工作的实验室指定一名成员担任。其任务是征集必须数量的实验室参加试验、组织和监督试样的制备并迅速分发、拟定工作指令并通知各测试负责人、设计适用的测试记录及表格、收集测试结果并制成便于统计分析的表格。

3) 测试负责人，由各参与试验的实验室指定一名成员担任。其任务是监督本单位测试工作的进行(但本人不应参与测试)、收集测试结果并向执行负责人报告。

4) 操作员，由各参与试验的实验室指定一名能按正规操作进行测试的成员担任。其任务是严格按标准分析方法完成测试，并报告异常情况和出现的问题。

(2) 试验水平个数、实验室个数和重复次数

1) 试验水平个数，应考虑适用的水平范围，若水平范围很宽，至少选用 6 个水平；若水平范围较窄，至少选用 4 个水平。

2) 实验室个数和水平个数有关。对于单水平试验，实验室个数应不少于 15；对于多水平试验，实验室个数应不少于 8。

3) 重复次数一般为 2。

(3) 对参与试验的实验室的选择及要求

1) 应尽可能从应用该方法的实验室中随机选取并兼顾不同气候区域的分布。

2) 具备测试所需的仪器、试剂等。

3) 由合格的操作员严格按要求操作，保证分析测试质量。

4) 按计划规定的时间和步骤完成测试。

(4) 对试样的要求

在试样的制备、分发、运输、储存和测试等方面必须确保试样的均匀性。

(5) 试验工作的具体组织

1)每个实验室对 q 个水平各作 n 次重复测定，全部 qn 次测定应由同一操作员使用同一设备进行。

2) 对同一水平的一组 n 次测试，必须在短时间内完成。

3) 在重复性定义中规定的条件下进行测试，应当看成是对同一水平的不同试样作几次独立测试。

4)如果要避免操作员的第二次测试会受第一次测试结果的影响，在 $n=2$ 时，可采用分割水平试验。

5) 各实验室报出测试结果时应对数字取相同的小数位。

6) 试验结果的报告中应包含：最终试验结果；原始观测值；操作员对该方法的意见；测试中的异常；收到试样和测试的日期；所用设备的资料及其它资料。

9.2.3.2 精密度试验的统计分布

精密度试验所得测试结果的统计分析一般包括以下几项工作：

(1) 整理和核实原始测试结果。按一定的表格形式整理原始数据、单元平均值、单元方差。

(2) 检验和处理异常值。用格拉布斯 (Grubbs) 法检验每一单元内测试结果中的异常值，用科克伦 (Cochran) 法检验各实验室（单元）方差中的异常值，用格拉布斯法和狄克逊 (Dixon) 法检验各实验室（单元）平均值中的异常值。若检验统计量小于其5%的临界值，则判断被检验值为正常值；统计量介于5%和1%临界值之间，则判断被检验值为异常值；统计量大于1%临界值，则判断被检验值为高度异常值。对于经检验后确定的异常值或高度异常值，应首先从技术性误差方面检查原因，例如算错或笔误等，属此原因，则应予以更正。经过检查和校正后，应再次进行异常值检验。如果不能改变被怀疑的测试结果，则应剔除高度异

常值，保留异常值。若某个实验室在几个不同的水平上都有异常值和（或）高度异常值，应将实验室作为离群实验室，剔除其全部数据。

（3）总平均值 m、重复性 r 和再现性 R 的计算。在对原始测试结果进行了异常值的检验和处理后，应对每个水平分别计算总平均值 m、重复性 r 和再现性 R 的数值。当有 q 个水平时，计算结果以 m_j、r_j 和 R_j 表示（$j=1, 2, \cdots\cdots, q$）。

（4）建立 r（或 R）与 m 之间的回归方程及确定重复性 r 和再现性 R 的最终值。对单水平或少于四个水平的多水平试验，则各水平的重复性 r 和再现性 R 的值即为相应水平的最终值，如果不存在明显的函数关系式，则所得各水平的重复性 r 和再现性 R 的值即为最终值。

习 题 9

1. 什么是准确一致的测量系统？
2. 标准物质的定义和特征是什么？
3. 标准物质有何重要作用和如何使用？
4. 选择标准物质的原则是什么？
5. 制备标准物质时需考虑哪些因素？
6. 什么是标准物质的均匀性？如何进行检验？
7. 标准物质定值方式有哪几种？多个实验室协作定值时，如何进行数据处理？
8. 标准分析方法的作用是什么？标准分析方法大致可分为哪几级？
9. 如何检索国际标准分析方法和我国国家标准分析方法？
10. 标准分析方法制订的一般程序是什么？

参 考 文 献

〔1〕 机械电子工业部理化人员培训资格鉴定委员会编，化学分析，1989。

〔2〕 潘秀荣，分析化学准确度的保证和评价，计量出版社，1985。

〔3〕 全浩主编，标准物质及其应用技术，中国标准出版社，1990。

〔4〕 臧慕文，分析试验室，1987，6（1）：46，6（2）：52，6（3）：44。

〔5〕 GB6379 -86，国家标准《测试方法的精密度通过实验室间试验确定标准测

试方法的重复性和再现性》。

[6] JJG1006--86，国家一级标准物质技术规程。

[7] ISO Guide 30，Second Edition，1992。

（本章由臧慕文撰写）

10 分析化学文献及其检索

10.1 概述

10.1.1 文献检索的意义和作用

当今世界高新技术飞速发展，信息革命更使科学技术日新月异。许多国家相继制订科学技术发展规划以争取世界经济强国的地位。伴随着科学技术的迅猛发展，科技文献数量急剧增长，据某些材料估计其增长速度约每十年翻一番。同时，随着科技发展速度加快，文献的代谢速度亦相应加快，人类社会进入了一个“信息爆炸”的时代。与整个科技事业发展一样，随着分析化学学科的不断发展，它的文献量一直保持着不断增长的趋势，据估计，至1988年底，世界范围内分析化学文献总量已达 7.65×10^5 项。文献资料浩如烟海，因此，如何利用最短的时间，最佳的途径，准确、全面地检索到所需要的文献，这是每个分析化学工作者在从事科研和实际工作时应该掌握的基本技能。

文献（Document），我国国家标准对其定义为：“记录有知识的一切载体”。我们把用文字、图表、可视图像、符号、声频、视频等手段记录情报内容的物质形态，或者说以一定方式将人类知识记录于一定载体之上所形成的东西称为文献。

科技文献是人们从事生产斗争和科学实验的记录，它累积着无数有用的事实、数据、理论、定义、定律、定理、技术、方法、构思和设想，记载着许许多多成功或失败的经验和教训，反映着一定时代、一定社会条件下科学技术的进展和水平，也预示着未来发展的趋势和方向。科技文献构成了人类最重要的知识宝库。

文献检索是根据既定的目的和需要，利用检索工具，遵循合理的检索方法，查找所需文献的过程。

文献检索在科研和生产活动中的作用可概括为以下几个方面：

1）在科学研究课题立项或解决生产技术问题之前，进行文献检索可以及时了解前人的劳动成果，充分发挥人类知识宝库的作用。节省人力、物力、时间，避免重复工作和浪费。

2）能及时了解国内外的新技术、新方法，以加速科学研究进程，提高科研成果水平。在生产中推广应用以促进生产的发展，提高经济效益。

3）在申报发明或专利前进行文献检索，可避免不必要的产权纠纷和法律诉讼。

可以看出，文献检索是决策和计划的依据，而正确的决策和计划，必须基于准确的情报信息。

10.1.2 文献的类型

根据文献的构成要素，可以将其分成许多类型：

（1）按载体形式分

1）印刷型：以纸张为载体，以印刷为记录手段的传统文献，目前仍为主要形式。其优点是便于传播和阅读，缺点是收藏时占用空间大；文献的识别和提取难于实现机械化和自动化。

2）缩微型：这是以感光材料为载体，以缩微照像为记录手段的文献形式，是较印刷型文献缩小了若干倍的文献。有缩微胶卷、缩微胶片（平片）和缩微卡片之分。其优点是体积小，便于收藏，保存期长，价格便宜。缺点是阅读时须借助专用阅读设备。

3）机读型：是以磁性材料为载体，以打字、穿孔机或光学字符识别装置为记录手段，并通过计算机处理而产生的一种文献形式。其物质形式是磁带、磁盘、光盘等。其优点是信息存贮量大，检索快捷，但使用时必须借助计算机，目前正在逐步普及。

4）声像型：声像型称视听资料，它是以磁性材料和感光材料为存贮载体，借助专用设备直接记录声音或图像信息而产生的一种文献形式，如录音带、录像带、幻灯片、电影片等。其优点是直观、存贮密度较高。但须借助特定设备才能利用。

(2) 按加工深度分

1) 一次文献：它是以作者本人的研究成果而创作的原始文献，如期刊论文、研究报告、专利说明书、学位论文、会议文献等。这类文献内容新颖、富有创见性，具有较高的情报价值。

2) 二次文献：它是对一次文献进行加工提炼、压缩之后而产生的一类文献。是人们为了便于利用一次文献而编制和累积起来的工具性文献，如各种文摘、索引、目录、题录等，常称检索工具。

3) 三次文献：它是对有关领域的一次文献和二次文献进行广泛深入的分析综合后而产生的一类文献。如各种综述、述评、学科总结、百科全书、年鉴、手册、文献指南等。三次文献综合性强、系统性好、知识面广，并有一定的检索功能，参考价值较大。

(3) 按出版形式分

1) 图书：这是人们为系统地传播知识或经验而写成的一种文献。科技图书是对科学技术成果、生产技术知识和经验的概括论述。图书按性质可分为阅读性图书和参考工具书。

2) 期刊：期刊是快速传播各类信息，进行学术交流的最重要的工具。科技期刊根据报导内容的性质可分为：学术性期刊；情报性期刊；资料性期刊；科普性期刊。

3) 特种文献：它通常指那些在出版发行方式或获取途径方面比较特殊的非书非刊的文献，如研究报告、会议文献、专利说明书、技术标准等。

10.1.3 现代科技文献的特点

随着现代科学技术的发展，科技文献在数量、内容、分布和使用期等方面也出现了一些新的特点，主要表现在以下几个方面：

(1) 数量多、增长快

目前，世界每年出版图书 60 万种、期刊 10 万种、专利说明书 100 万件、技术标准 20 万件、国际会议资料 1 万多种。文献总量估计每 10 年翻一番，而且今后的倍增周期还会缩短。

(2) 形式多、语种扩大

现代科技文献，除了传统的印刷型文献外，缩微型、机读型、声像型文献也发展迅速。另外，出版物以英、德、法少数几种文字垄断的状况已被打破，目前，出版物所使用的文种已有 60 多种。

(3) 分布分散

随着科学技术不断发展，学科之间相互渗透和交叉以及边缘学科不断产生，致使同一学科或专业的文献分散程度日益增大。对美国《化学文摘》进行的分析表明，化学化工论文分散在 1.3 万种期刊和连续出版物中。要取得全部论文的 62%，须采用 500 种杂志；要取得全部论文的 90%，须采用 3000 种杂志；最后 10% 的论文，竟分散在另外的 9000 种杂志之中。又例如我国已有分析化学专业期刊 20 余种，但是，刊载分析化学论文的非分析化学期刊却多达 200 余种。

(4) 代谢周期缩短

现代科学技术新发现、新发明和新成果不断出现，文献老化速度加快，高效利用期缩短。据报道，从整体上看，科技文献的有效性已从 19 世纪的 50 年缩短到如今的 5～10 年。

10.2 分析化学文献

10.2.1 图书

我国国家标准对图书的定义是："以印刷方式单本刊行的出版物。"其范围较广，主要包括：论述某个专题的专著；对某一学科广泛的系统论述的丛书；字典、辞典、百科全书、手册、年鉴、指南、索引等工具书；教科书及其他大型参考书等。

由于图书内容较系统、全面，取材经过选择、核对和鉴别，比较成熟。欲对某些问题获得全面的知识，或对某些问题获得初步的了解，则应参考有关方面的图书。但图书出版周期长，报道的知识比期刊论文或科技报告文献较晚，所以传递信息速度较慢。

图书主要内容，一般是总结性的、经过重新组织的二次或三次文献。但是，有的图书往往包含著者本人的新材料、新论点和

新方法，因而具有一次文献的意义。据统计，目前全世界每年出版图书 60 万种，其中我国出版的有 4.5 万种。这是一种巨大的信息资源，应充分加以利用。

(1) 专著

专著是指围绕某一学科或某一专题进行系统而较深入论述的著作，其学术价值较高。专著中所引用的参考文献，往往可以为某些课题的研究工作提供重要的文献线索。在分析化学领域有影响的大型专著有：

1) Treatise on Analytical Chemistry (分析化学全书) (英文)：这是一套关于分析化学各领域的全面、系统、且较为深入的全书。该书由各方面有关专家分头执笔撰写，陆续出版。内容包括经典分析化学和近代分析化学的各个方面。I. M. Kolthoff 和 P. J. Elving 主编，Wiley 公司出版。第 1 版 1959～1977，第 2 版 1978～。

2) Wilson & Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry (综合分析化学) (英文)：该书由 G. Svehla 主编，Elsevier 公司出版。自 1959 年开始出版，至 1985 年已出至 20 卷。

(2) 丛书

一些学术团体和图书出版社，有计划地对某一学科领域所涉及的论题出版一系列的专题著作，通称为丛书。这些丛书多由各专题的专家撰写，能及时反映各专题的最新进展，是从事科研工作的重要参考读物。主要的分析化学丛书有：

1)Chemical Analysis：A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Application (化学分析：分析化学及其应用丛书)：由 P. J. Elving 主编，Wiley 公司出版。至 1985 年已出至 78 卷，其论题范围相当广泛，涉及分析化学各个领域。

2) Pergamon Series in Analytical Chemistry (培格曼分析化学丛书)：这套丛书是英国 Pergamon 出版公司出版的专业丛书，R. Belcher 主编，至 1982 年已出版 5 卷。

3)《分析化学丛书》：这套丛书是我国科学出版社组织编辑和

出版的专业丛书，由我国分析化学家撰写。该书在总结建国以来分析化学成就的基础上，充分反映80年代以来分析化学的发展水平。丛书着重阐述各种分析方法的基本原理，评述各种分析方法的应用情况，介绍国内外的最新研究成果和发展趋势。1986年开始出版，共6卷29册。

(4)《有色金属工业分析丛书》：这套丛书由《有色金属工业分析丛书》编辑委员会编辑，冶金工业出版社出版，1992年开始出版，1995年出齐。该丛书系统反映我国有色金属工业分析的特色和技术水平，内容既有简明的理论阐述，又有实用方法介绍。该丛书共分九册：

第1册　现代分析化学基础；第2册　地质和地球化学物料分析；第3册　重金属冶金分析；第4册　轻金属冶金分析；第5册　贵金属分析；第6册　难熔金属和稀有稀散金属冶金分析；第7册　稀土分析；第8册　高纯金属和半导体材料分析；第9册　矿石和工业产品化学物相分析。

(3) 工具书

工具书通常包括字典、辞典、手册、数据表、百科全书和图谱资料等，这些文献属于三次文献范围。工具书是学习和工作中经常使用和备查的图书，应熟悉本专业常用的工具书并正确掌握其使用方法。

10.2.2　期刊

科技期刊是有固定名称、统一开本、标有刊序号（卷、期号）的定期或不定期的连续出版物。期刊出版周期短、刊载论文速度快、数量大、内容新颖深入、能及时反映科技发展的水平，因而它的发行与流通面广。期刊论文多是原始的一次文献。许多新的成果，包括研究方法、仪器装置以及结果讨论等，都首先在期刊上发表。所以科技工作者应经常阅读和浏览本专业的期刊，借以了解动态、掌握新的进展、开阔思路、吸取已有成果。据估计，从期刊中获取的科技情报，约占整个情报来源的70%。文摘、索引等检索工具，大多以期刊论文作为摘录报道的对象，因此期刊

论文是科技文献的一个主要类型。

目前全世界正在出版的各类期刊约10万种，其中科技期刊占半数。据A.A的统计，1977年发表有分析化学论文的刊物已达741种。我国出版的期刊约5000种，分析化学专业刊物有20余种。

(1) 国内主要分析化学期刊

1)《理化检验》化学分册，1963～，双月刊，中国机械工程学会理化检验学会、机械工业部上海材料研究所联合主办。编辑部地址：上海市邯郸路99号，上海材料研究所，邮政编码：200437。

2)《分析化学》，1973～，创刊时为双月刊，1982年（第10卷）改成月刊。中国化学会主办。编辑部地址：长春市斯大林大街109号，邮政编码：130022。

3)《中华医学检验杂志》，1978～，季刊，中华医学会主办。编辑部地址：北京市东四大街42号，邮政编码：100710。

4)《分析仪器》，1970～，季刊，北京分析仪器研究所、中国仪器仪表学会分析仪器分会主办。编辑部地址：北京市海淀区温泉，北京分析仪器研究所，邮政编码：100095。

5)《化学试剂》，1979～，双月刊，化工部化学试剂科技情报中心站主办。编辑部地址：北京市2359信箱，邮政编码：100022。

6)《质谱学报》，1980～，季刊，中国质谱学会主办。编辑部地址：北京市2724信箱，邮政编码：100080。

7)《药物分析杂志》，1981～，双月刊，中国药学会、中国药品生物制品检定所主办。编辑部地址：北京市天坛西门，中国药物检定所，邮政编码：100050。

8)《化学传感器》，1981～，季刊，中国仪器仪表学会分析仪器学会主办。编辑部地址：江苏省泰县822信箱，江苏电分析仪器厂，邮政编码：225500。

9)《光谱学与光谱分析》，1981～，双月刊，中国光学学会主办。编辑部地址：北京市海淀区学院南路，北京钢铁研究总院，邮政编码：100081。

10）《冶金分析》，1981～，双月刊，冶金部钢铁研究总院主办，编辑部地址：北京市海淀区学院南路，北京钢铁研究总院，邮政编码：100081。

11）《分析试验室》，1982～，双月刊，中国有色金属工业总公司、中国有色金属学会主办。编辑部地址：北京市新街口外大街2号，北京有色金属研究总院，邮政编码：100088。

12）《分析测试学报》，1982～，双月刊，原名《分析测试通报》，1993年改为现名，中国分析测试协会主办。编辑部地址：广州市先烈中路100号，邮政编码：510070。

13）《岩矿测试》，1982～，季刊，中国地质学会岩矿测试专业委员会、中国地质科学院岩矿测试研究所主办。编辑部地址：北京市阜城门外百万庄26号，地质科学院，邮政编码：100037。

14）《临床检验杂志》，1983～，季刊，江苏省卫生厅、中华医学会江苏分会编辑出版。编辑部地址：南京市中央路42号，邮政编码：210008。

15）《分析科学学报》，1985～，季刊，原名《痕量分析》，1993年改现名，武汉大学、北京大学和南京大学共同主办。编辑部地址：武汉市武汉大学化学系，邮政编码：430027。

16）《地质实验室》，1985～，季刊，地质部科技司主办。编辑部地址：西安市雁塔路78号，邮政编码：710054。

17）《色谱》，1984～，双月刊，中国化学会色谱专业委员会主办。编辑部地址：辽宁省大连市中山路161号，邮政编码：116012。

18）《中国环境监测》，1985～，双月刊，中国环境监测总站《中国环境监测》编辑部编辑。编辑部地址：北京市安定门外立水桥，邮政编码：100012。

19）《光谱实验室》，1984～，季刊，《光谱实验室》编辑部编辑。编辑部地址：北京市中关村，中科院化工冶金研究所，邮政编码：100080。

20）《现代商检科技》，1991～，双月刊，国家进出口商品检

验局科学技术委员会主办。编辑部地址：北京市建国门外大街12号楼，邮政编码：100022。

21）《分析测试仪器通讯》，1991～，季刊，中国分析测试协会主办。编辑部地址：北京市阜城门外百万庄路26号院，邮政编码：100037。

22）《有色金属分析通讯》，1978～，双月刊，编辑部地址：北京新街口外大街2号，中国有色金属分析情报网，邮政编码：100088。

（2）国外主要分析化学期刊

1）Anales de Química Series B——Quimica Inorganic and Quimica Analytica（化学纪事，B辑——无机化学与分析化学），西班牙出版。

2）Analusis（分析），1896～，每年10期，原由法国 Societe de Productions Documentaires 出版，现由 Masson et Cie Paris，France 出版公司接办。主要用法文，偶尔用英文发表文章，均附英文摘要。

3）Analyst，with Analytical Abstracts and Proceedings（化验师，附分析文摘及会议录），1869～，月刊，英国 The Chemical Society 出版。用英文发表文章。

4）Analytica Chimica Acta，With Cumulative Indexes（分析化学学报，附累计索引），1947～，月刊，荷兰 Elsevier Science Publishers 出版。是国际性分析化学杂志。多用英文，间用德、法文发表文章，均附英文摘要。缩写为 Anal. Chim. Acta。

5）Analytica Chimica Acta，incorporating Computer Techniques and Optimization（分析化学学报，包括计算机技术与最佳化），1977～，季刊，系 Elsevier 出版的 Anal. Chim. Acta 的分辑。

6）Analytical Chemistry（分析化学），1929～，月刊，美国化学会出版。原名 Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition，1947年改为现名。每年4月和8月分别增出《综述》和

《实验室指南》各一册。每期的A页中也刊有评论性文章。缩写为Anal. Chem.。

7) Analytical Letters——Part A: Chemical Analysis; Part B: Clinical and Biochemical Analysis (分析通讯——A辑:化学分析; B辑; 临床与生化分析), 1967～, 月刊, A辑和B辑交替出版。Marcel Dekker, Inc., New York 出版。缩写为 Anal. Lett.。

8) American Laboratory (美国实验室), 1969～, 月刊, 美国 International Scientific Communications 公司主办。

9) Chemia Analityczna (分析化学), 1956～, 双月刊, 波兰科学院分析化学委员会编辑。用波兰文出版, 少数文章用英、法、德或俄文发表, 一般附英文摘要。

10)Chromatographia (色谱法),1968～,月刊,德国 Friedr. Vieweg Sohn Verlagsgesellschaft mbH 出版。色层法及有关技术的国际性杂志, 多用英文发表。

11)CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry (化学橡胶公司分析化学评论), 1970～, 季刊, 美国 CRC Chemical Rubber Co. 出版。刊载分析化学领域新成就和新进展的综述。每期有1或2个专题。缩写为 CRC Crit. Rev.。

12)Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie (弗雷泽纽斯分析化学杂志),1862～,半月刊,Springer-Verlag, WG. 出版。德化学家协会分析化学专业组协助编辑。原名"Zeitschrift für Analytische Chemie", 从1947年(第127卷)起改为现名。原系不定期出版, 1971年(第253卷)起改年出25期。用英、德文出版, 目录为德、英文对照, 附英文摘要。该刊为德国分析化学界权威性杂志。缩写为 Z. Anal. Chem.。

13) Ion-Selective Electrode Review (离子选择性电极评述), 1979～, 2期/年, 英国 Pergamon Press 出版。缩写为 Ion Sel. Electrode Rev.。

14) Journal of Chromatographic Science (色谱科学杂志), 1963～, 月刊, 美国 Preston Publications 出版。缩写为 J.

Chromatogr. Sci.。

15) Journal of Chromatography (色谱学杂志), 1958～, 周刊, 荷兰 Elsevier Scientific Publishing Co. 出版。侧重色谱理论、仪器设备研制与应用的研究论文, 用英、法、德文发表。缩写为 J. Chromatogr.。

16) Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry (电分析化学与界面电化学杂志), 1959～, 半月刊, 瑞士 Elsevier Sequoia 出版。国际性科学杂志, 专门刊载电极过程动力学、介面结构、电解质性质、胶体与生物电化学等方面原始论文。用英、法、德文发表。缩写为 J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.。

17) Journal of Liquid Chromatography (液相色谱法杂志), 1978～, 月刊, 美国 Marcel Dekker 出版。刊载液相色谱法在物理、环境科学以及生命科学上应用的研究论文。缩写为 J. Liq. Chromatogr.。

18) Journal of the Association of Official Analytical Chemists (官方分析化学家协会杂志), 1918～, 双月刊, 官方分析家协会主办。内容主要涉及农业与公共卫生方面的分析基础与应用研究成果。简写为 J. Ass. Off. Anal. Chem.。

19) International Journal of Environmental Analytical Chemistry (国际环境分析化学杂志), 1972～, 每卷 4 期, 每年出版卷数不等。英国 Gordon and Breach Science 出版社主办。用英、法、德文发表。缩写为 Int. J. Environ. Anal. Chem.。

20) Microchemical Journal (微量化学杂志), 1957～, 季刊, 美国 Academic Press Inc. 出版。用德、英、法文发表。缩写为 Microchem. J.。

21) Mikrochimica Acta (微量化学学报), 1923～, 双月刊, 奥地利 Springer-Verlag 出版社出版。是奥地利微量化学与分析化学学会机关刊物。用德、英、法文发表。缩写为 Mikrochim. Acta。

22) TrAc: Trends in Analytical Chemistry (分析化学趋势),

1981～，月刊，荷兰 Elsevier Science Publishers 出版。主要刊载有关分析化学包括化学分析方法的应用和技术等方面的评论，年底增出一期内容提要补充本。缩写为 Trends Anal. Chem. 或 TrAC。

23) Talanta（塔兰塔），1958～，月刊，英国 Pergamon Press Ltd. 出版。小刊名为"国际分析化学杂志"。刊载研究论文和简报，多用英文发表。

24) Spectrochimica Acta（光谱化学学报），1939～，月刊，Pergamon 出版。从 1967 年（第 23 卷）起分为 A、B 两辑，A 辑为分子光谱，B 辑为原子光谱。用英、法、德文发表，均附英文摘要。缩写为 Spectrochim. Acta。

25) Journal of Analytical Atom Spectrometry（分析原子光谱学杂志），1986～，双月刊，英国伦敦皇家化学会出版。是一种新的国际性杂志。缩写为 J. Anal. At. Spectrom.。

26) Applied Spectroscopy（应用光谱学），1946～，双月刊，美国应用光谱学学会的正式出版物。主要刊载光谱分析理论与实践方面的原始研究论文。缩写为 Appl. Spectrosc.。

27) Atomic Spectroscopy（原子光谱学），1962～，双月刊，美 Perkin—Elmer 公司出版。原名"Atomic Absorption Newsletter"，1980 年起改为现名。缩写为 At. Spectrosc.。

28) Журнал Аналитической Химии（分析化学杂志），1946～，月刊，由原苏联科学院编辑。用俄文发表，附英文摘要。简写为 Ж. А. Х.，CA 缩写为 Zh. Anal. Khim.。

29) Заводская Лаьоратория（工厂实验室），1932～，月刊，用俄文出版，原苏联冶金工业部机关刊物。1941～1944 年停刊，1945（第 11 卷）复刊。简写为 Зав. Лаь.，CA 缩写为 Zavod. Lab.。

30) 分析化学（英文名 Japan Analyst，CA 译为 Bunseki Kagaku），1952～，月刊，日本分析化学会出版。用日文发表，附英文摘要。

31) Analytical Chemistry Journal（分析化学杂志），1985～，

双月刊，日本分析化学会出版的国际性专业刊物，用英文发表，由 Bunseki Kagaku 的 Section E 发展而成。

32) ぶんせき（分析），1975～，月刊，日本分析化学会主办。为评论性分析化学专业杂志。

33) X-Ray Spectrometry（X 射线光谱法），1972～，季刊，国际性杂志，用英、法、德文出版。简写为 X-Ray Spectrom.。

10.2.3 特种文献

（1）研究报告

研究报告是报道研究成果或研究过程中阶段进展情况的实际记录。它与一般的图书和期刊不同，其特点是一个报告自成一册。科技报告出现于 20 世纪初，二战以来国外许多军事、科研和工业机构利用政府研究报告对内、对外传递科技情报，因而目前已发展成科技文献的一大门类。全世界每年产生研究报告数十万件，其中著名的有 AD，PB，AEC-ERDA-DOE，NASA 等报告。《科学技术研究成果公报》是我国较正规的科研报告，反映了我国科研工作的先进水平。

研究报告以一次文献为主体，内容比较专深具体，代表了一个国家和某一专业的科技水平，因而对科研工作可以起到直接的借鉴作用。所以，研究报告是一种非常重要的情报源。

就分析化学一次文献来源而言，研究报告虽居于次要地位，但对于分析化学的某一分支学科，例如，放射分析化学以及与宇航有关的材料分析等，研究报告仍是较重要的一次文献。

（2）专利文献

专利文献是实行专利制度的国家及国际性专利组织在审批专利过程中产生的官方文件及其出版物的总称。专利文献主要指的是专利说明书，它是专利申请人向政府递送的说明新发明创造的书面文件。它叙述发明的目的、用途、技术特征、效果、采用的原理方法及权利要求等。据统计，当今专利文献占科技文献总量的 15%～20%，因此，它是一种重要的科技情报来源。

专利文献区别于其他文献而具有如下的特点：

①数量庞大，技术范围广泛；

②内容具体，实用性强；

③时间性强。据报道，世界上最新技术成果约90%～95%先发表于专利文献中；

④专利文献常常是若干信息的唯一来源；

⑤寓技术、法律、经济性于一体。

分析化学研究成果大量属于方法机理的探讨或研究新的分析方法。与其它化学的基础研究一样，其研究成果很少变成专利进行独占。但新的分析方法离不开创造新的仪器和实验材料，例如高效液相色谱及其新型键合相填料及新型电分析仪、光学分析仪和色谱、质谱、核磁共振仪及其部件等，这些新仪器和新材料的文献大部分是专利说明书。

各国专利文献都编有各自的检索工具，如《美国专利公报》(Offical Gazette)；《英国专利说明书摘要》(Abridgements of Specification)；《日本特许公报》；英国德温特出版公司的《世界专利索引周报》(World Patents Index Gazette)等。中国专利局的《专利公报》按专利类型分为三种：《发明专利公报》、《实用新型专利》和《外观设计专利公报》。

(3) 会议文献

学术会议历来是科技工作者交流研究成果的重要场所。目前全世界每年召开数千个学术会议，由此产生了大量的会议文献。会议文献有“会前出版物”和“会后出版物”两种形式，前者有“会议论文摘要”和“预印本”；而以图书形式出版的“专题性论文集”则属后者。会议文献的特点为：传递信息及时，针对性强；内容新，学术水平较高；出版形式多样，与期刊、研究报告、图书等有一定的交叉重复。许多新的发现或发明往往最先披露于会议文献中，且某些会议文献不再在公开出版物上发表。所以，会议文献是传播科技信息的重要途径。

(4) 学位论文

由硕士研究生或博士研究生提交的研究生学位论文是一次文

献的另一重要来源。学位论文通常保存在大学的图书馆中，许多国家都要求学位论文应具有原始性与可发表性，它们探讨的问题比较专深，并有一定的独创性，其参考价值不亚于研究报告。我国出版的学位论文检索工具有《中国学位论文通报》。

(5) 技术标准

技术标准是按照一定程序编制，并经过国际或国家的主管机构批准后，以特定方式颁布，供一定范围内实施的技术文件。制订和实施技术标准，常称为“标准化”工作。一个国家的标准化工作，以及与此相关的技术标准资料，反映了该国的经济和技术政策，以及生产和科技水平。各国的技术标准中都有许多关于分析检测方法的标准文件。查找技术标准主要靠专门的工具——标准目录。《中国无机分析化学文摘》每期都有新颁布有关分析检测的国家标准简介。本书下册第9章对技术标准已作详细介绍，可供参考。

10.3 分析化学文献检索工具

以专题论文、研究报告、会议论文、专利说明书和学位论文等形式发表的化学文献，种类繁多、数量巨大、分布极为分散的一次化学文献，只有借助检索工具才有可能检索和利用。

10.3.1 检索工具的种类

检索工具就是为查找一次文献服务的二次文献。它是报道、积累和查找文献线索的工具。按其对收录文献的揭示方式和使用功能，检索工具分为以下几种：

1) 文摘：文摘是对原始文献的主要内容所做的简略而准确的摘录，是一次文献的压缩品。文摘期刊是一种定期连续出版的工具性期刊，是主要检索工具。文摘期刊均附有各种索引，如按时序分的期索引、卷索引、年度索引、多年累计索引等。

2) 目录和书目：目录和书目是人们对各种出版物进行登记和报道的产物，也是鉴别图书、指导阅读和科学管理图书资料的工

具。

3）题录：题录是描述某一特定文献的外部特征的一条记录，通常由文献题名、著者名、原文出处等项目组成。它为人们了解有关文献的存在情况和鉴别出版物提供简略的数据或信息。

4）索引：索引一般属于文摘类检索工具的组成部分。它将所收录的文摘，按文献的外部特征（如作者、报告号、专利号等）和内部特征（如主题、类别、分子式等）加以标引和整理而形成的。借助索引提供的文摘号，可以查得相应文摘的内容和出处。

10.3.2 分析化学文献主要检索工具

对于分析化学工作者来说，应用最广泛、最经常的是综合性化学文献检索工具。这种检索工具的检索对象除期刊论文外，还包括技术报告、学位论文、会议文献和专利说明书等。

下面介绍检索分析化学文献时常用的综合性检索工具和专业性检索工具。

（1）美国《化学文摘》

美国《化学文摘》(Chemical Abstracts，简称CA)，创刊于1907年，由美国化学会化学文摘社 (Chemical Abstracts Service of the American Society)编辑出版，每年出两卷，每周出一期。CA的特点是历史悠久，收录内容广泛，索引齐备，是举世公认的最完整的化学文献检索工具之一。CA收录150个国家的78种文字出版物14000余种，年报道量已超过50万篇。据称它已摘录了世界上有关化学化工文献的98%。

CA以化学主题为依据进行分类，创刊以来类目有过几次变动。起初分为29个类目，几经变化，从1971年第74卷起，将五大部分80个类目分为两组按单双期交替出版。即：

单号期
- 第一部分：生物化学类目（1～20类）
- 第二部分：有机化学类目（21～34类）

双号期
- 第三部分：高分子化学类目（35～46类）
- 第四部分：应用化学与化学工程类目（47～64类）
- 第五部分：物理化学与分析化学类目（65～80类）

CA 每一类目中的文摘分成四部分编排，每一部分间用虚线隔开。即先排期刊文章和各种论文的文摘，其次排图书和专题文集的题录，再排专利说明书文摘，最后排与本类目有关的参见目录。CA 每条文摘都编有一个文摘号，以卷为单位，全卷按顺序通排。每个文摘号后有一个英文字母，它是电子计算机编号时核对用的符号。

为便于检索，CA 出版社逐步增出了各种性质的索引，读者可以根据不同情况，通过各种索引，从不同途径查找各自所需要的文摘。CA 现存的索引按编排方式可分下列 6 种：

①期索引；②卷文摘索引；③累计索引；④卷辅助索引；⑤指导性索引；⑥资料来源索引。

（2）原苏联《化学文摘》

原苏联《化学文摘》（Реферативный Журнал，Химия，简称 РЖХ）由原苏联科学院科学技术情报研究所编辑出版。1953 年创刊，半月刊，用俄文出版。РЖХ 也是综合性的化学化工文摘，收录内容和范围与 CA 大体相同。与 CA 相比，它的优点是每条文摘摘录内容比 CA 的详细，有的文摘读者阅后可以不必再查原文。

РЖХ 由 14 个分册（16 大类）组成，其中 Г 类（分析化学）和 Д 类（实验室设备、仪器、实验理论、结构、应用）两个类目合编成一个分册。

文摘按类目编排。从 1971 年开始，每期都有主题索引。年终出版年度主题索引、著者索引、专利号索引、分子式索引。

（3）日本《科学技术文献速报》

J 分册：《化学与化学工业编（国内编）》，1964 年创刊，其前身为 1927 年创刊的《日本化学总览》。1964 年改称《科学技术文献速报，国内化学编，日本化学总览》。1975 年改为现名，与《化学与化学工业编（外国编）》成为一对姐妹篇。《国内编》每期后附有关键词索引，每年有年度索引，其中包括主题索引、著者索引、收录资料名称表。

《化学与化学工业编（外国编）》，1958 年创刊，开始时为半月

刊，1966 年第 8 卷起改为旬刊。该刊专门收录世界各国重要期刊中最新发表的文献，但不包括专利文献。该刊附有每期索引和年度索引。每期索引为关键词索引，年度索引有主题索引、著者索引和报告号索引。

《日本科学技术文献速报》与 CA 和 PAX 相比，在数量和质量上均有差距。表现在文献收录不全，每条文摘摘录内容极其简单，基本上是一种简介，读者一般都需查原文，且速报题录使用代号、代码太多，使用不便。

(4)《中国化工文摘》

1984 年创刊，双月刊，由化工部科学技术情报研究所编辑出版。该刊是化学化工综合性文摘刊物。选刊 190 余种，共有 20 个类目，收录分析化学文献。附有主题索引和著者索引，已建立数据库。

(5) 英国《分析文摘》

英国《分析文摘》(Analytical Abstracts，简称 AA)，1954 年创刊，月刊，由英国化学会分析文摘委员会出版。它收录世界各国 360 多种分析化学专业出版物，1987 年报道量为 13000 条。内容包括所有与分析化学有关领域的文献，分以下 9 大类：A. 普通分析化学；B. 无机化学；C. 有机化学；D. 生物化学；E. 药物化学；F. 食品；G. 农业；H. 空气；I. 技术。

AA 的文摘按类名编排，每期不附索引，每年出有著者、主题和专利的年度索引。AA 是分析化学学科最重要的文摘，但文摘覆盖面不如 CA 宽。若需更全面的检索，仅查阅 AA 是不够的。

(6)《分析化学文摘》

1960 年创刊，中国科技信息研究所重庆分所编辑出版，月刊。内容包括一般问题、无机化学、有机化学、生物化学、药物化学、食品、农业、环境化学、仪器和技术等 9 个栏目。该刊文摘国内部分为自编，国外部分大部为翻译，时差较大。每年第 12 期为全年主题索引。

(7)《中国无机分析化学文摘》

1984 年创刊，季刊。《中国无机分析化学文摘》编辑部编辑出版。该刊以文摘、简介和题录形式报道国内无机分析化学方面的科技文献。包括期刊论文、图书、会议文献、标准等。栏目有：一般问题、重量法与滴定法、光度法、电化学分析、光谱分析、色谱分析、物相分析、气体分析、活化分析、质谱分析、分离方法、贵金属分析专栏等。每期附有按被测元素及阴离子编排的索引，每年出版主题与著者索引一册。该刊 1994 年选刊共 350 种。

(8)《分析仪器文摘》

1963 年创刊，季刊。北京分析仪器研究所编辑出版。主要报道国内外分析仪器的发展趋势和动态，分析仪器的原理、制造与调校技术，分析仪器在工农业生产、科学研究、医疗卫生、环境保护等方面的应用，以及新产品、新工艺、新材料、新技术的应用等。

(9) 分析化学各专业文摘

1) Electroanalytical Abstracts (电分析文摘)，1963～，双月刊，意大利 Birklauser Verlag，Basel 出版。时差 7～8 个月，出版年度主题和著者索引。

2) Gas Chromatography Literature Abstracts and Index (气相色谱文献文摘及索引)，1968～，月刊。美国 Preston Technical Abstracts Company 编辑出版。每期文摘前有主题索引。

3) Liquid Chromatography Literature Abstracts (液相色谱文摘)，1971～，双月刊，美国 Preston Technical Abstracts Company 编辑出版。

4) Thin-Layer Chromatography Abstracts (薄层色谱文摘)，1973～，双月刊，英国 (英文)。

5) X-Ray Fluorescence Spectrometry Abstracts (X 射线荧光光谱文摘)，1970～，季刊。

6)Liquid Chromatography Abstracts (液相色谱文摘)，1974，季刊。

7) Polarography Abstracts (极谱学文摘)，1976～，季刊。

8) Neutron Activation Analysis Abstracts (中子活化分析文摘)，1972～，季刊。

9)Gas Chromatography-Mass Spectrometry Abstracts (气相色谱-质谱文摘)，1970～73，季刊。

10) Atomic Absorption and Flame Emission Spectroscopy Abstracts (原子吸收与火焰发射光谱文摘)，1967～1973，月刊，1974 年改名为 Atomic Absorption and Emission Spectrometry Abstracts (原子吸收与发射光谱文摘)。

有关分析化学各专业的文摘杂志，一般历史都比较短，还处在发展的阶段。

10.4 文献的检索方法与步骤

10.4.1 文献的检索方法

文献的检索方法甚多，但常用的方法有以下几种：

(1) 追溯法

追溯法亦称引文法，它是利用近期刊物上发表的与自己研究课题有关文章后面的引文（即参考文献）为线索，由近及远，进行逐一追踪的查找方法。这是一种经验性的手工检索方法。此法优点在于无需用检索工具，查找方法简单，很适于查找专题性资料，尤其是了解某一课题的发展历史现状。缺点是检索效率不高，漏检率大。

(2) 工具法

工具法亦称常用法，它是利用前述的各类检索工具进行文献检索，视检索者所具备的条件和要求不同，可采用手工检索或计算机检索。工具法是目前手工检索中较科学的检索方法，它又可细分为顺查法、倒查法和抽查法：

1) 顺查法：是由远而近的查找方法。如已知某一研究课题最初产生的年代，现在需要了解其全面发展情况，可采用此法。适用于较大课题的文献检索。漏检率低，但工作量大。

2）倒查法：是由近而远的查找方法。用该法只需查到基本上掌握所需的资料为止。适用于了解当前或近期新的文献资料，查找省时省力，但所查资料不够完整。

3）抽查法：是针对课题的研究处于发展兴旺时期的某段时间内进行查找文献的方法。该法省时，适用于有起伏的学科或小课题。

（3）交替法

亦称循环法或分段法。是工具法和追溯法两者的结合，即分段分期地交替使用工具法和追溯法，直至满足要求为止。此法查全率较高，但费时间。

上述三种检索方法的选用，应视课题的具体要求而定。通常多使用工具法中的倒查法。

10.4.2 文献的检索步骤

（1）课题分析

在着手进行文献检索之前，首先应对课题进行仔细分析，以便明确课题的主题内容、学科及专业范围、查找的时间跨度和应达到的检索要求等。根据课题分析来确定所采取的检索方法和应采用的检索工具。

（2）选择检索工具

检索工具有综合性的和专业性的，要根据课题的学科范围、文献类型以及自己对检索工具的熟悉程度来选取。一般先选综合性的检索工具进行查找，然后再查专业性的检索工具，以求补充。就分析化学课题的检索而言，首先应考虑使用英文的检索工具，如CA和AA以及其他专业性文摘。具有俄文或日文阅读能力的检索者，使用РЖХ或日本《科学技术文献速报·化学与化学工业编》亦可满足一般要求。要想对课题有关文献进行全面检索，特别是对于边缘学科的课题，仅用一种检索工具是不够的，最好是用一种检索工具为主，再用其他的检索工具进行补检。

（3）确定检索途径和检索标识

不同的检索工具提供不同的检索途径，不同的检索途径又使

用不同的标识和索引体系。这些途径的选择一方面要视检索工具可提供的索引种类而定，另一方面也要根据课题已有的情报线索来考虑。常用的检索途径和检索标识如下表所示：

检索途径	检索标识	索引体系
主题	主题词或关键词	主题索引、关键词索引
作者	作者姓名	作者索引
分类	类别或分类号	分类目录或分类索引
号码	报告号、专利号、馆藏号、合同号、标准号	对应的号码索引
分子式	化合物分子式	分子式索引

当需要查找的资料尚无任何可作依据的线索时，则主要应从课题的内容来考虑，采用分类途径或主题途径。如果只通过一种途径查找文献尚不能满足要求时，可通过多种途径进行查找。

(4) 索取原始文献

通过一定的检索途径，由索引查到有关文献的文摘号（或篇名）后，则可由所指示的文摘号查到文献的篇名、作者、出处和摘要内容。阅读文摘后一般可判断该文献是否对自己的课题有参考价值。如需进一步阅读该原始文献，则可通过图书情报机构借阅或复制等办法取得原始文献资料。

10.5 计算机情报检索

10.5.1 计算机情报检索概述

随着科学技术的飞速发展，科技文献数量激增，加之学科的相互渗透和边缘学科的不断出现，又使科技文献分散于不同专业的刊物中。人们如果只靠手工检索的方式，在浩如烟海的文献中，要想很快查全、查准所需要的文献，一般来说是愈来愈困难了。

计算机、卫星通讯等先进科学技术进入情报领域，计算机检

索方法的产生及其实用化，已使文献检索发生了深刻的变革。特别是国际联机检索系统的出现和发展，使得情报检索可以超越地区、国界的限制，迅速而高效率地达到检索要求，从而摆脱了繁琐的手工劳动。

所谓计算机情报检索，就是利用电子计算机存贮和检索情报。计算机检索系统结构包括大型电子计算机、检索软件和数据库；在联机检索系统中还要具备通讯网络和检索终端。所谓数据库，就是可以利用计算机进行存贮和检索的数据集合体。通俗地讲，数据库就是计算机可读性检索工具。数据库包括文献数据库和非文献数据库两类：前者有存贮一次文献的全文数据库和存贮二次文献的书目数据库；后者有事实数据库、概念数据库、数值数据库和图像数据库等。联机检索系统中的检索终端，又称数据终端，是一种与中心计算机联接的面向用户的输入输出装置。它用于输入提问信息、完成检索操作和输出检索结果。目前较通用的有电传打印终端和显示终端两种，近年来还出现了智能终端。

计算机情报检索从 1954 年诞生以来的 40 多年历史中，经历了脱机、联机和联机普及三个发展阶段而进入了崭新时代。目前，全世界已有许多国家和地区利用计算机进行文献的存贮、检索与编辑排版。各种数据库纷纷涌现，联机检索系统已有 100 多个，可供使用的数据库有 4000 多个，数据库中的记录累计近两亿条，每年联机检索课题达 800 多万个。

我国的计算机情报检索事业起步较晚，但发展速度很快。1975 年开始引进国外数据库，开展计算机定题检索试验和服务。1980 年开始利用国外的联机检索服务，先后在香港、北京、上海、广州、西安、武汉、沈阳等 30 个城市建立了近 80 个远程检索终端，通过国际通讯网与欧美 11 个大型联机检索系统联机。此外，还引进数据库 65 种，引进光盘数据库 40 余种，自建数据库 260 余个，累计可检记录近 3000 万条。我国还自行开发了一批计算机检索系统，其中已有几个投入运营（如北京文献服务处、中国科技信息研究所、化工部情报研究所等），除可检索国外某些重要数据库外，

还可检索一批中文数据库。

10.5.2 计算机情报检索的特点

计算机情报检索系统与手工检索相比，有以下几个特点：

1）检索速度快：由于电子计算机具有高速处理信息的特点，在情报检索系统中能以惊人的速度查找所需的文献资料。使用联机检索系统查课题，从输入提问、与系统对话、直至最后输出检索结果，平均一个课题只需几分钟。其速度之快，手工检索是无法相比的。

2）检索途径多：书本式检索工具通常只能提供很少几种检索途径，而且主题索引的引得深度有限，容易漏检。联机检索系统提供的检索途径较多，主题标引深度大得多。另外，在检索过程中还可以充分利用“人机对话”的特点，根据需要扩大或缩小检索范围，不断修改检索策略，直至取得满意的检索结果。

3）检索范围广：联机检索系统数据库很多，每个数据库的存储量也很大，有的存贮量多达数百万篇。计算机检索可按照确定的检索策略到需要的多个数据库中去查找，因而可将交叉文档中的有关资料检索出来。

4）不受地理位置限制：目前许多联机检索系统利用全球性或洲际通讯网，已将服务范围扩展到世界上许多国家或地区。因此，利用终端设备，可从万里之外的数据库中检索到所需要的文献，达到资源共享的目的。

5）使用方便：联机检索系统输出方法有显示阅读、联机打印或脱机打印；输出格式有系统存取号、题录、文摘或篇名、全记录等，使用甚为方便。并且可以通过联机订购方式迅速获得国外的资料。

总之，利用联机检索系统可节省人力、提高工作效率。这种检索方式特别适用于大量文献的专题批量检索或追溯检索。但是，这种系统与其他检索方式相比，需要配备专职人员和复杂技术设备，建立文献数据库付出代价较大，目前使用计算机检索系统所花费用还较高。

10.5.3 计算机情报检索系统类型

按照系统的工作方式，可以分为：

1）脱机检索系统（Off-Line Retrieval System）：此种系统勿需用户上机操作，亦不提供与计算机联系的通讯线路。而是由专职的操作员将用户的提问（检索课题）输入计算机，经过处理和检索后输出检索结果，以某种方式提交用户。为了节省机时，通常是将提问积累到一定批量后，集中上机检索，即成批地处理和输出，故又称批处理式检索系统。

2）联机检索系统（On-Line Retrieval System）：在这种系统中，用户通过与系统的中心计算机连接的检索终端，当场输入提问，采用对话方式查询该系统的数据库，系统对提问立即进行处理并输出结果，简称联机系统。

按照系统的检索服务方式，可以分为：

1）定题检索系统（Selective Dissemination of Information System，简称SDI系统），是一种专门提供近期情报检索服务的系统，它是根据用户命题的检索要求，编制好检索提问式存于计算机检索系统。每隔一定时间，机检系统按提问要求从新到的文献中检索出该命题的情报，并按用户所指定的格式打印，送交用户。它具有定期性、新颖性和批处理式的特点。利用这种系统检索文献，费用较低。我国目前自建的计算机检索系统大多数属于这一类型。例如，化工部情报研究所为用户提供美国CA的SDI服务，用户可比同期CA印刷本早3～4个月收到检索结果。

另外，还有标准定题检索服务方式，称为标准SDI服务。是将选题较为普遍，用户数量多的情报提问，由机检系统事先有计划地选定，并定期进行检索，将检索结果印刷发行，用户按自己需要订阅。美国化学文摘社已能提供180多个专题的SDI服务，其出版物称为CA Select（CA文摘选报）。我国化工部情报研究所也开展了130多个典型专题的这类服务，称为“SDI标准提供”，这种服务收费最低。

2）追溯检索系统（Retrospective Searching System，简称RS

系统），它根据用户的要求，对数据库中存贮的所有文献进行全面检索。它具有一次性、广泛性的特点，在处理方式上可为脱机批处理式或联机对话式。这种系统存贮文献量较多，数据库规模较大，主要适用于科研课题的文献调研，申请专利前的查重等。

10.5.4 国际联机检索系统

所谓国际联机检索，是检索者（用户）利用检索终端，通过卫星通讯网络与地球上任何地方与其相联系的计算机情报检索系统，以“人机对话”方式进行检索。

目前世界上有联机检索系统100多个，下面介绍其中比较著名的几个检索系统。

（1）DIALOG系统

美国DIALOG系统创建于1963年，是目前世界上规模最大的国际联机情报检索系统，设于美国加利福尼亚州的帕洛·阿尔托（Palo Alto）市。该系统拥有两台先进的大型电子计算机，分别与TELENET及TYMNET国际公共数据通信网联接，每秒钟可以处理1400万条指令，它在世界70多个国家和地区的200多个城市拥有2万余个终端，可为全世界提供检索服务。

DIALOG系统目前拥有300多个数据库，存贮文献总量达1.2亿篇，占世界计算机检索系统数据库文献总量的50%以上。文档的专业范围涉及基础科学、工程应用技术、人文社会科学、时事报导和商业经济等。收录文献的类型有书报、刊物、学位论文、会议记录、科研报告、政府报告、市场行情、经济预测、专利文献、标准、公司厂商名录、统计数据等。DIALOG系统是检索化学化工文献最重要的联机系统。

（2）ORBIT系统

它属于美国系统发展公司经营的机检系统，该系统拥有数据库近百个，存贮文献记录在5千万篇以上。约占世界机读文献总量的1/4。专业范围包括自然科学、社会科学、商业经济等。它在化工、石油、生物化学、环境科学、安全科学等方面的文献比较齐全，世界专利索引文档是该系统的独有文档。OBRIT系统的联

机检索功能强、对话简单、检索方便、脱机打印收费较便宜。

(3) ESA IRS 系统

ESA IRS 是欧洲航天局情报检索服务中心 (European Space Agency-Information Retrieval Service) 的缩写。该系统创建于 1966 年，中心设于意大利罗马附近的弗拉斯卡蒂 (Frascati)，是欧洲最大的联机情报检索系统。拥有 65 个数据库，存贮文献总量达 3000 万篇，现有 3000 余个终端。我国北京、上海、南京、沈阳、重庆、长沙、厦门等地设有终端。该系统收费一般比 DIALOG 系统便宜。

10.5.5 国内计算机检索系统

70 年代我国开始研究和试验计算机情报检索工作。一方面引进国外文献机读版建立机检系统，另一方面研制建立了一些中文数据库并逐步投入使用。目前，我国的计算机情报检索事业已从实验阶段转向应用。

(1) 国内计算机检索的类型

1) 利用检索终端开展国际联机检索　1980 年我国租用检索终端与 DIALOG 系统及 ORBIT 系统联机。1981 年正式为我国用户进行情报检索服务。1983 年，在中国科技信息研究所建成我国第一个国际公用数据终端，与 ESA-IRS 系统联机。目前 DIALOG 系统联机用户已遍布我国多数省市自治区(终端一般设在情报所、高等院校图书馆内)。

2) 引进国外磁带、光盘数据库开展检索服务　我国已引进了多种磁带、光盘数据库，利用这些磁带开展定题检索服务及追溯检索服务。

3) 自建数据库　中国科技信息研究所、国家各部委情报所、各省市情报所基本上都配备有计算机，建立了有关的文献数据库。

(2) 国内主要的计算机情报检索系统

1) 中国科学技术信息研究所　至 1990 年底，该所自建中西文数据库 15 个，引进光盘数据库 5 种，联通的国际联机检索系统 9 个。1983 年以来，相继与欧洲 ESA-IRS、ECHO，美国 DIALOG、

ORBIT、BRS，德、日、美的STN，瑞士的DATASTAR，英国的PFDS，德国FIZ TECHNIK等9个国际联机检索系统联通，并提供检索服务，平均每年接待用户约2000个。开通了56个分终端、遍布于27个省市、自治区。

2)北京文献服务处计算机情报检索系统　该系统情报检索软件DBSIRS，是一个中西文兼容的联机情报检索系统。联机终端已普及到全国19个省市的45个单位。具有IBM及兼容机的单位，安装有与系统匹配的调制调节器、仿真终端接口板，通过市内或长途直拨电话，即可作为其联机检索终端，实现资源共享。该系统已建成9个文献数据库，文献量达760万篇。

3)上海地区科技情报计算机检索网络　该网络由上海情报研究所和一些大学及科研单位共同承担完成。现可通过电话拨号方式连通系统中的任一数据库。上海市公共数据库交换网建成后可实现分布式数据库异种联机检索，提供全网数据资源共享。已建成的数据库有：世界专利索引(1963～1987)、美国政府报告(1964～1987)、国际工业标准（1990)、化学文摘（1984)、生物技术文摘（1982～1987)、美国工程索引（1986～1989)、英国科学文摘(A、B、C，1988～1989）等。

4)化工部情报研究所计算机检索系统　该所的化工联机情报中心是全国科技情报计算机服务系统中的一个专业数据库资源中心和服务中心，面向全国提供定题、追溯等多种检索服务。该系统有从美国引进的化学文摘磁带自建数据库；还有中国化工文摘、全国化工产品、化工产品价格、化工要闻、高分子材料性能等自建数据库。累计信息量达600万条记录。具有中、西文兼容，国内、国外并重，科技、经济并蓄等特点。

10.5.6　国际联机情报检索的基本步骤

各种联机检索系统及其所属数据库和文档内容、结构和特征虽不相同，但基本检索方法大致相同，可归纳为以下几个步骤：

(1）确定检索课题

即明确提出问题：需要检索有关哪一方面的文献？对文献的

类型、出版年限、文种、输出格式、检索费用等方面有何要求或限制。对提问的实质进行认真分析研究后，决定检索方式方法（即检索策略）。机检工作的检索策略，是指选择数据库、检索系统，确定检索词，编写提问式，决定检索步骤和输出格式要求等环节的安排。这些安排是否合理，直接影响到检索效果的好坏，也关系到检索的费用。

（2）选择数据库

目前，国际联机检索系统一般都拥有数十个乃至数百个数据库，检索前要借助各联机系统提供的数据库目录或索引，了解各数据库的收录范围、存贮文献年代、记录内容、标引方法、检索途径、价格等因素，选出其中最合用的一个或几个。为了能以最小的花费检索出尽可能多的相关文献，事先一定要选准数据库。与手工检索相似，对于某些专业性强的课题检索，应尽量使用相应的文档检索；而对于那些边缘性学科，如要求较高的查全率，则应使用其他相关专业的数据库。

（3）选用合适的联机检索系统

目前可供我国用户使用的国际联机检索系统有许多家，如DIALOG、ORBIT、ESA-IRS、STN、MEDLINE等。各个检索系统拥有的数据库数量不同，内容有相同的，也有不同的，系统的功能、检索方法及收费标准也有差异，应适当选择。

（4）深入分析检索课题，确定检索词

把课题所包含的学科、专业、概念、事物及其相互关系逐一分析出来，以便把它们转换为检索词。检索词是表达用户检索要求的重要因素，选用是否得当直接影响到检索效果。利用计算机检索文献最常用的途径是主题途径，从主题途径检索文献首先要选择检索词。为此可参阅国际通用的主题词表及各系统专用的主题词表。选词要全面，要考虑到与检索课题相关的各种主题词、狭义词、相关词、同义词，但不使用已具有隐含概念的词。

（5）编写检索提问式

编写检索提问式，就是编写逻辑检索式，亦称“制定检索策

略”。检索提问综合地表达了用户的情报需求，是决定检索效果的重要因素。编写提问式主要用布尔逻辑算符和位置逻辑符以及限制符号等把检索词或检索项组配起来，准确表达检索词之间的关系。检索项可以是主题词、作者、分类号、期刊代号、文种等。

(6) 填写检索提问单

计算机检索一般由机检部门的专职人员上机操作，用户事先要填写提问单。各机检服务单位对提问单的格式规定略有不同，但都包括以下一些主要项目：课题名称（中、英文）、课题说明（叙述查找目的和要求）、检索词、检索提问式、选用的机检系统和文档、查找时间范围及输出格式要求等。

如果自己对计算机检索方法不熟悉；对编写检索提问式没有把握时，则应尽可能在“课题说明”项目中较详细具体地表述自己的检索目的和要求，最好能提供已掌握的某些情况，如有可能，应对可能检出的文献量作出估计。这样，有助于上机操作者了解你的检索意图，帮你编制或修改提问式，并在上机过程中对机检系统的响应情况作出合理的判断。

(7) 上机检索

上机检索一般由机检部门的专职人员操作，但用户最好一起参加。因为上机制定的检索策略和检索不一定完全合适。因此，在检索过程中用户应针对出现的情况随时调整和完善原定的检索策略和检索方案，使检索达到较好的效果。

(8) 确定输出格式

计算机检索结果，可在终端屏幕上显示，也可联机打印或脱机打印。联机打印占用机时长，收费较高。脱机打印，是机检系统安排在用机低峰时打印，然后将结果寄交用户，这种方式收费较低。各机检系统的打印输出格式有多种，不同的输出格式收费标准亦不相同，为了较经济地获得打印结果，用户应对所用机检系统的输出格式有所了解，以便做出合理的选择。

习 题 10

1. 什么是文献？它有哪些种类？
2. 文献检索工具种类。
3. CA 索引种类。
4. 文献检索方法和检索步骤。
5. 计算机检索系统类型。
6. 联机检索，联机检索步骤。

参 考 文 献

〔1〕 《科技情报工作概论》编写组，科技情报工作概论，科学技术文献出版社，1993。

〔2〕 赖茂生编著，科技文献检索指导，北京大学出版社，1992。

〔3〕 苏凡、廖海丽主编，自然科学文献检索与利用，广西师范大学出版社，1992。

〔4〕 孙亦樑、官宜文编著，分析化学文献简介，北京大学出版社，1991。

〔5〕 吴永生编，分析化学文献及其检索，高等教育出版社，1992。

〔6〕 余向春编著，化学文献及查阅方法，科学出版社，1983。

（本章由薛潮明 袁经伟撰写）

习 题 答 案

习题 2

14. 0.30，0，0.15

15. 0.23，0.15

16. 0.0025%

17. (1) 10，10，10，10，960；

(2) 14.3，12.7，10.8，12.5，949.7；

(3) 700，300

习题 3

3. 8. 339nm，Al

4. 33.74cm^2/g

7. 0.014%

习题 4

5. −0.24V，0.616V

6. 0.48V，0.45V

16. 2.25，4.34，7.69

17. 2.7×10^{-3}mol/L

18. 0.51V

19. >6.0

20. 4.6×10^{-5}mol/L

23. 2.45V

24. 0.036V，−0.611V，−0.205V，−0.438V

26. 1.61×10^{-4}mol/L

27. 0.041%

36. 0.16%

37. 5.5×10^{-4}mol/L

38. 0.366%

习题 5

3. (1) 1.77；

(2) 13.0min

(3) 2.0min

4. 1.50

5. 32%

7. 10min

编 后 语

在本书的编写过程中，得到中国有色金属工业总公司科技部、教育部、人事部领导的关心和支持。金川有色金属公司培训中心、第一、二冶炼厂化验室，贵州铝厂轻金属研究所、氧化铝厂、一电解厂、二电解厂，白银有色金属公司培训中心，柳州冶炼厂，洛阳铜加工厂中试室，贵溪冶炼厂，葫芦岛锌厂中试室，韶关冶炼厂教培中心，株州冶炼厂，沈阳冶炼厂理化检测中心，水口山矿务局教培中心，九江有色金属冶炼厂，民和镁厂，北京有色金属研究总院，北京矿冶研究总院，北京有色金属与稀土应用研究所，桂林矿产地质研究院，西北有色地质研究所，新疆有色金属研究所，昆明贵金属研究所，广州有色金属研究院，北京矿产地质研究所，宁夏有色金属研究所等单位和部门，以及中国有色金属分析情报网郝贡章、王少林，太原铜业公司常士沾，北京有色金属与稀土应用研究所鞠中兴，桂林矿产地质研究院舒柏崇，机械工业部无锡叶片厂陶长嘉，水口山矿务局科研所李晃等对编写工作和发行工作给予了大力的支持。在此一并表示衷心的感谢！

编 者

1995 年 5 月

[Ｇｅｎｅｒａｌ　Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ]
书名＝分析化学　　下册
作者＝
页数＝４６６
ＳＳ号＝０
出版日期＝
Ｖｓｓ号＝７７８９２６２０

封面页
书名页
版权页
前言页
目录页
1　原子吸收光谱分析
1．1　概述
1．1．1　光的波粒二象性
1．1．2　原子光谱与分子光谱
1．1．3　发射光谱、吸收光谱和荧光光谱
1．2　原子吸收光谱分析的基本原理
1．2．1　基态原子和激发态原子
1．2．2　吸收线
1．2．3　谱线变宽
1．2．4　积分吸收
1．2．5　锐线光源、峰值吸收与朗伯－比耳定律
1．3　原子吸收分光光度计
1．3．1　光源
1．3．2　原子化系统
1．3．3　光学系统
1．3．4　电学系统
1．3．5　原子吸收分光光度计的类型
1．3．6　原子吸收分光光度计的使用与维护
1．4　火焰原子吸收光谱
1．4．1　火焰原子化过程
1．4．2　火焰的性质和种类
1．4．3　最佳测定条件的选择
1．4．4　火焰光度分析
1．5　石墨炉原子吸收光谱
1．5．1　石墨炉原子化
1．5．2　石墨炉
1．5．3　石墨炉最佳测定条件的选择
1．6　发生氢化物原广吸收光谱
1．6．1　氢化物的发生
1．6．2　氢化物的原子化
1．6．3　发生氢化物原子吸收分析的干扰
1．6．4　汞的冷蒸气原子吸收法
1．7　干扰及其消除
1．7．1　物理干扰
1．7．2　化学干扰
1．7．3　消除化学干扰的方法
1．7．4　电离干扰
1．7．5　光谱干扰
1．7．6　背景吸收
1．7．7　背景校正方法

1．7．8　基体干扰
1．7．9　基体改进技术
1．8　定量方法
1．8．1　标准曲线法
1．8．2　标准加入法
1．8．3　灵敏度、检出限和分析误差
1．9　原子吸收光谱分析的最新进展
习题1
参考文献
2．原子发射光谱分析
2．1　原子光谱的产生及发射光谱分析的特点
2．2　光谱仪
2．2．1　棱镜摄谱仪
2．2．2　平面光栅摄谱仪
2．2．3　照明系统
2．2．4　摄谱仪的安装、调试和维护
2．2．5　测微光度计
2．2．6　光谱投影仪
2．3　光源
2．3．1　直流电弧
2．3．2　交流电弧
2．3．3　高压火花
2．3．4　辉光放电光源
2．3．5　等离子体光源
2．3．6　光源的选择和维护
2．4　感光板
2．4．1　感光板的构造和感光原理
2．4．2　乳剂特性曲线和感光板的性能、种类及选用
2．4．3　乳剂特性曲线的制作
2．4．4　暗室处理
2．5　光电直读光谱仪
2．5．1　光电光谱分析的特点
2．5．2　光源
2．5．3　分光仪系统
2．5．4　计算机控制系统
2．6　光谱定性分析
2．6．1　基本原理
2．6．2　目的和要求
2．6．3　光谱表与光谱图
2．6．4　光谱定性分析条件
2．6．5　干扰的排除方法
2．6．6　定性分析中量的估计
2．7　发射光谱定量分析
2．7．1　基本原理
2．7．2　目的和要求

2．7．3　三标准试样法
2．7．4　内标法和分析线对
2．7．5　谱线强度黑度转换
2．7．6　标尺换算
2．7．7　背景扣除
2．7．8　增量方法
2．8　光谱分析中的干扰及消除
2．8．1　光谱分析全过程
2．8．2　元素的光谱特性
2．8．3　主体的影响
2．8．4　第三元素影响
2．8．5　电极中的化学反应
2．8．6　化学反应速率的影响
2．9　发射光谱分析应用
2．9．1　发射光谱分析的历史贡献
2．9．2　发射光谱分析技术应用分类
2．9．3　粉末电弧摄谱法
2．9．4　光电直读光谱法
2．9．5　ＩＣＰ溶液光谱分析
习题2
参考文献
3　x射线荧光光谱、原子荧光光谱及分子荧光光谱分析
3．1　X射线荧光光谱分析
3．1．1　X射线荧光分析法基础
3．1．2　X射线荧光分析仪
3．1．3　定性分析
3．1．4　定量分析
3．1．5　其它X射线荧光光谱分析方法和技术简介
3．2　原子荧光光谱分析
3．2．1　基本原理
3．2．2　仪器装置
3．2．3　氢化物发生－原子荧光光谱分析技术
3．3　分子荧光光谱与磷光
3．3．1　光致发光
3．3．2　分子的激发、去激发、荧光和磷光
3．3．3　分子荧光（分光）光度分析
3．3．4　荧光光度计
3．3．5　荧光（分光）光度分析的应用和优缺点
3．3．6　磷光和磷光分析
习题
参考文献
4　电化学分析
4．1　电化学分析基础
4．1．1　化学电池
4．1．2　电极电位

4．1．3　电极类型
4．1．4　电化学分析法的分类、特点
4．2　电导分析法
4．2．1　电导和电导率
4．2．2　摩尔电导率
4．2．3　溶液电导的测定
4．2．4　电导仪
4．2．5　电导分析法的应用
4．3　电位分析法
4．3．1　电极电位的测量条件
4．3．2　离子选择电极（ＩＳＥ）
4．3．3　直接电位法
4．3．4　电位滴定法
4．3．5　电位分析法的测量仪器
4．4　电解分析法和库仑分析法
4．4．1　电解分析法基本原理
4．4．2　常用的电解分析法
4．4．3　汞阴极电解分离法
4．4．4　库仑分析法
4．5　极谱分析法
4．5．1　概述
4．5．2　极谱定量分析的基本理论
4．5．3　仪器的维护及安全注意事项
4．5．4　单扫描示波极谱法
4．5．5　极谱分析新技术
习题4
参考文献
5　色谱分析
5．1　概述
5．1．1　色谱法的分类
5．1．2　色谱图及有关名词术语
5．2　气相色谱分析
5．2．1　气相色谱法基本原理
5．2．2　气相色谱仪
5．2．3　气相色谱柱和固定相
5．2．4　气相色谱定性和定量分析方法
5．2．5　气相色谱法的应用
5．3　高效液相色谱分析
5．3．1　高效液相色谱法的分类及其分离原理
5．3．2　高效液相色谱仪
5．3．3　液相色谱固定相
5．3．4　液相色谱流动相
5．3．5　分离方式的选择
5．3．6　高效液相色谱法的应用
习题5

参考文献
6 过程分析化学与化学计量学
6．1 过程分析化学
6．1．1 过程分析化学概述
6．1．2 过程分析仪器
6．1．3 化学传感器
6．2 化学计量学
6．2．1 一元和多元回归
6．2．2 因子分析
6．2．3 模式识别
6．2．4 数据库与专家系统
习题6
参考文献
7 流动注射分析
7．1 流动注射分析的基本原理
7．1．1 最简单的流动注射分析系统
7．1．2 试样带的分散和流动注射分析体系的设计
7．1．3 试样带在试剂中的分散
7．1．4 化学反应动力学过程
7．2 流动注射分析仪的组成
7．2．1 流体驱动单元
7．2．2 进样阀
7．2．3 反应器和连接器
7．2．4 检测器
7．2．5 记录仪和微处理机
7．3 流动注射分析技术简介
7．3．1 采样注入技术
7．3．2 分离富集技术
7．3．3 填充反应器
7．3．4 流动注射梯度技术
7．3．5 集成微管道化
7．4 流动注射分析实验
7．4．1 实验注意事项
7．4．2 流动注射分析系统的启动与关闭
7．4．3 流动注射分析故障诊断
7．5 流动注射分析的应用与发展
习题7
参考文献
8 其它仪器分析法
8．1 质谱分析
8．1．1 质谱分析法简介
8．1．2 质谱分析仪的简单结构
8．1．3 火花源质谱法
8．1．4 质谱分析的特点及应用
8．2 活化分析

8.2.1 活化分析的基本原理
8.2.2 活化分析的仪器装置
8.2.3 活化分析的工作步骤
8.3 红外吸收光谱法
8.3.1 基本原理
8.3.2 红外光谱仪简介
8.3.3 红外光谱法的应用
8.4 激光拉曼光谱法
8.4.1 激光拉曼光谱法的原理
8.4.2 激光拉曼光谱仪基本构造
8.4.3 激光拉曼光谱的应用
8.5 电子能谱法
8.5.1 基本原理
8.5.2 电子能谱仪的结构
8.5.3 电子能谱法的应用
8.6 核磁共振波谱法
8.6.1 核磁共振谱的基本原理
8.6.2 核磁共振波谱仪
8.7 扫描电镜显微分析
8.8 气体分析法
8.9 热分析法
8.10 光谱电化学分析法
8.11 光声光谱法
习题8
参考文献
9 标准物质和标准分析方法
9.1 标准物质
9.1.1 标准物质的命名、定义和特征
9.1.2 标准物质的分类
9.1.3 标准物质的作用与使用
9.1.4 选择标准物质的原则
9.1.5 标准物质的研制
9.1.6 标准物质的现状
9.2 标准分析方法
9.2.1 标准分析方法的作用和分级
9.2.2 各国分析方法标准概况
9.2.3 标准分析方法制订程序
习题9
参考文献
10 分析化学文献及其检索
10.1 概述
10.1.1 文献检索的意义和作用
10.1.2 文献的类型
10.1.3 现代科技文献的特点
10.2 分析化学文献

10.2.1 图书
10.2.2 期刊
10.2.3 特种文献
10.3 分析化学文献检索工具
10.3.1 检索工具的种类
10.3.2 分析化学文献主要检索工具
10.4 文献的检索方法与步骤
10.4.1 文献的检索方法
10.4.2 文献的检索步骤
10.5 计算机情报检索
10.5.1 计算机情报检索概述
10.5.2 计算机情报检索的特点
10.5.3 计算机情报检索系统类型
10.5.4 国际联机检索系统
10.5.5 国内计算机检索系统
10.5.6 国际联机情报检索的基本步骤
习题10
参考文献
习题答案
编后语
附录页