

本科生课程

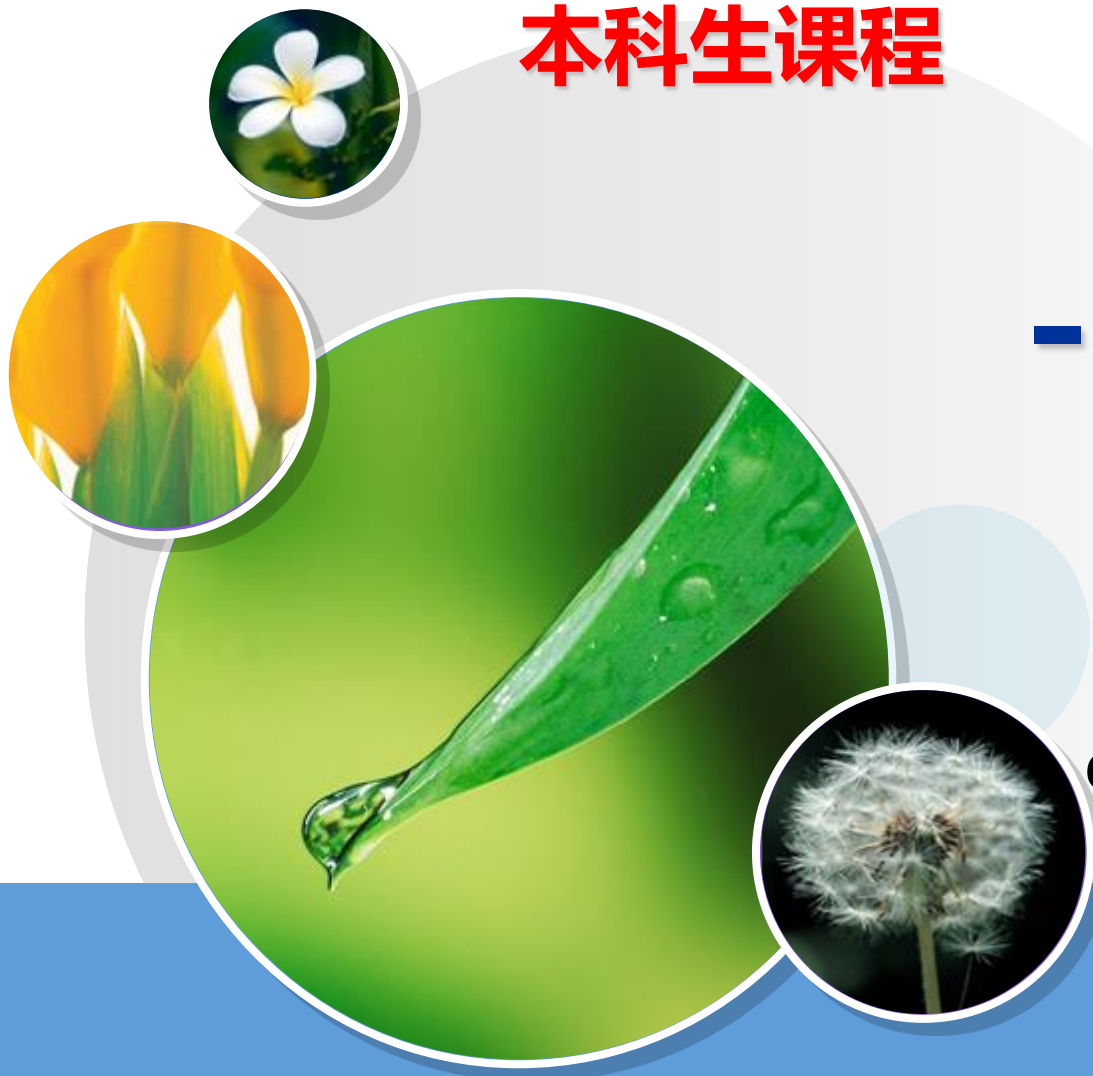
仪器分析

--原子光谱分析

主讲人:李大伟

13701632425

daweili@ecust.edu.cn





光学分析法

关注:

- 基本原理
- 分析仪器
- 分析方法
- 方法应用

直线传播、波粒二象性

**反射、折射、干涉、衍射、偏振、
发光、吸收**

1. 光学性质: 吸收、发射、荧光、散射
2. 光谱波长: 波数、频率、**eV**
3. 注意光谱的化学信息:



第一章 光学分析法概述

1. 光学分析法及其分类

(1) 定义

光学分析法根据物质与电磁辐射的相互作用而建立起来的一类分析方法。

利用电磁辐射
多种光学性质
电磁辐射与物质的相互作用



(2) 光学分析法的分类

- ❖ 可分为光谱法和非光谱法两大类
- ❖ 非光谱法：不涉及**能级跃迁**。利用辐射在方向上的改变或物理性质的变化（折射、反射、干涉、散射、衍射、偏振等）进行分析。
如比浊法、X射线衍射法等。

**反射、折射、干涉、衍射、偏振、
发光、吸收**

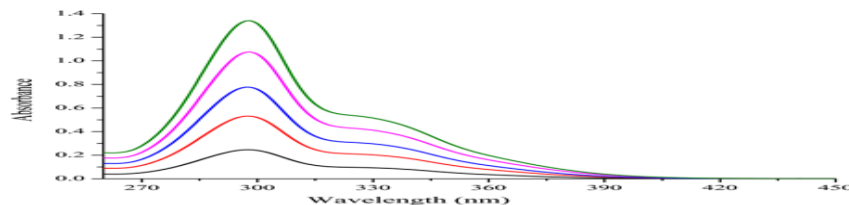


❖ **光谱法**：基于测量辐射的波长与强度的一类方法，涉及能级的跃迁。按照波长顺序排列的电磁辐射

原子光谱：原子中电子能级跃迁，**光谱，谱线**



分子光谱：分子中电子、振动和转动能级跃迁，**光谱，谱带**。



原理要点 (光谱分析法)



吸收光谱:

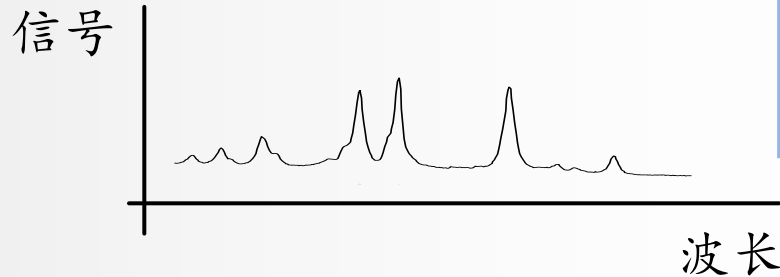
发射光谱:

散射光谱:

化学物质

能级跃迁

能级：外层电子、振动和转动能级，内层电子能级，原子核、电子自旋



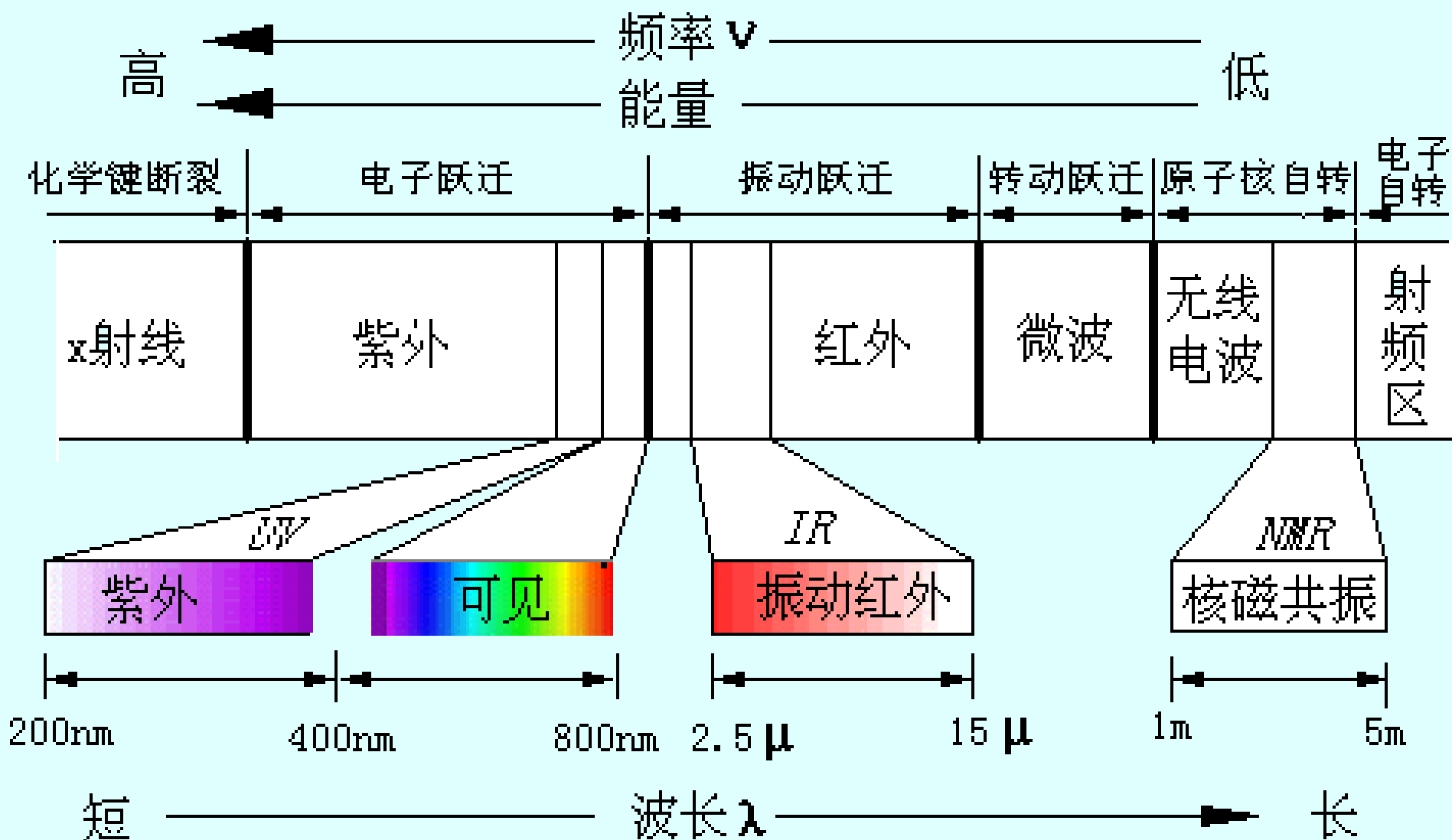
定量分析

信号与浓度的关系

定性分析:

原子结构-能级

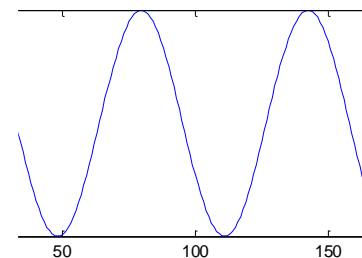
分子结构-能级



光波谱区及能量跃迁相关图

波长换算

- 波长 λ : mm、 μm 、nm、pm、fm
- 波数: $1/\text{cm}$
- 频率 ν : $1/\text{s}$, $\lambda = C/\nu$, $C=2.997\text{e}10 \text{ cm/s}$
- eV: $E = h\nu$, $h=6.6256\text{e}-34 \text{ Js}$
- 例: 两能级间能量差 $4.969 \times 10^{-19}\text{J}$, 波长? (纳米) 波长数?



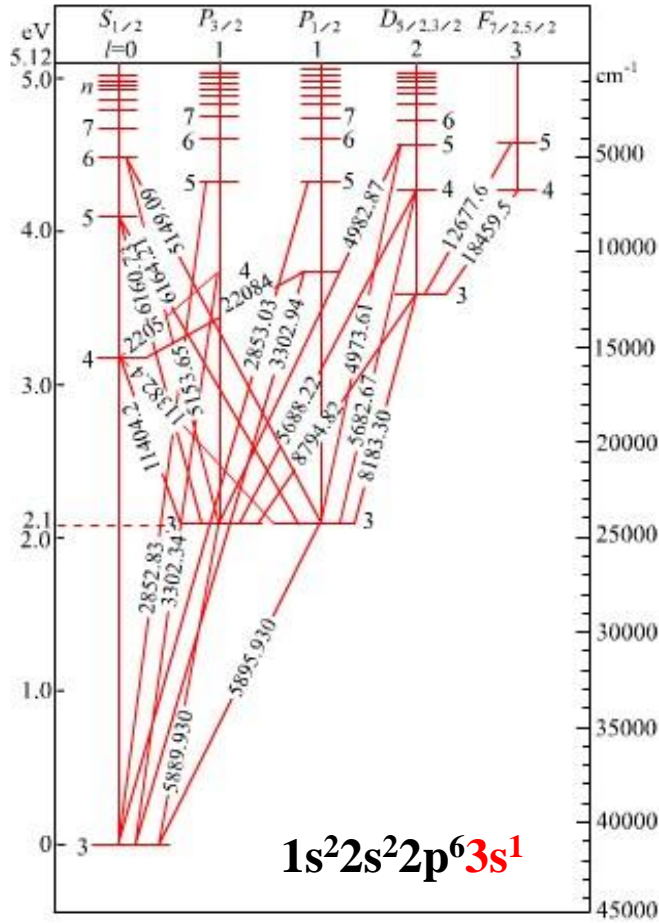
$$\lambda = h \frac{c}{\Delta E} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times \frac{3 \times 10^{10} \text{ cm/s}}{4.969 \times 10^{-19} \text{ J}}$$

$$\lambda = 4 \times 10^{-5} \text{ cm} = 400 \text{ nm}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{400 \times 10^{-7} \text{ cm}} = 25000 \text{ cm}^{-1}$$

- 练习: 200nm: 波数、频率、eV;
4000 cm^{-1} : 波长nm, 频率, eV

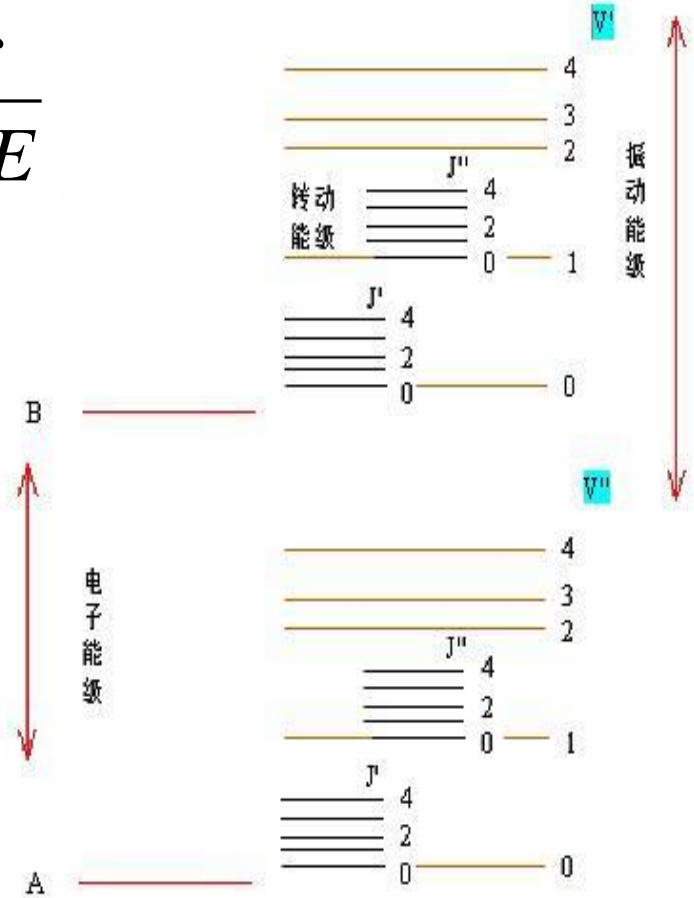
能级的含义



原子能级图 线状

电子能级

$$\lambda = h \frac{c}{\Delta E}$$



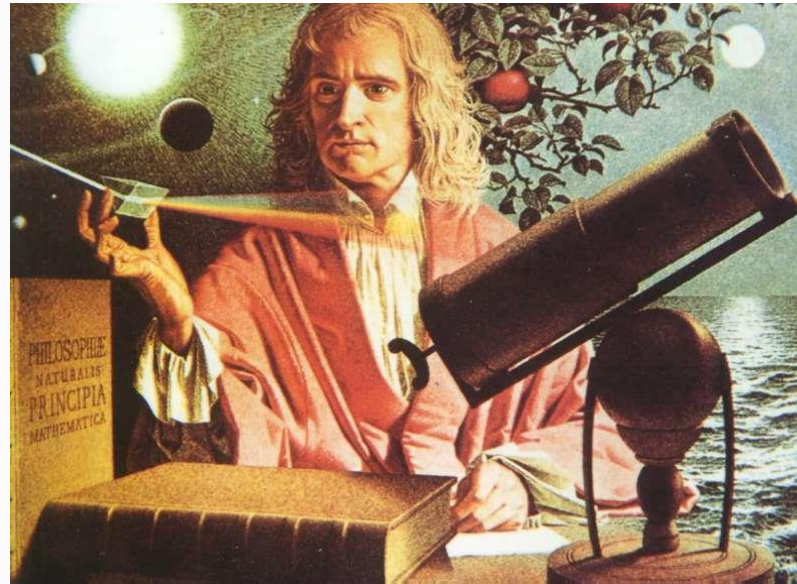
分子能级图 带状

振动-转动能级

光谱仪器

光谱仪基本组成

- 光源
- 分光系统
- 检测系统



相互作用

光源



样品测量

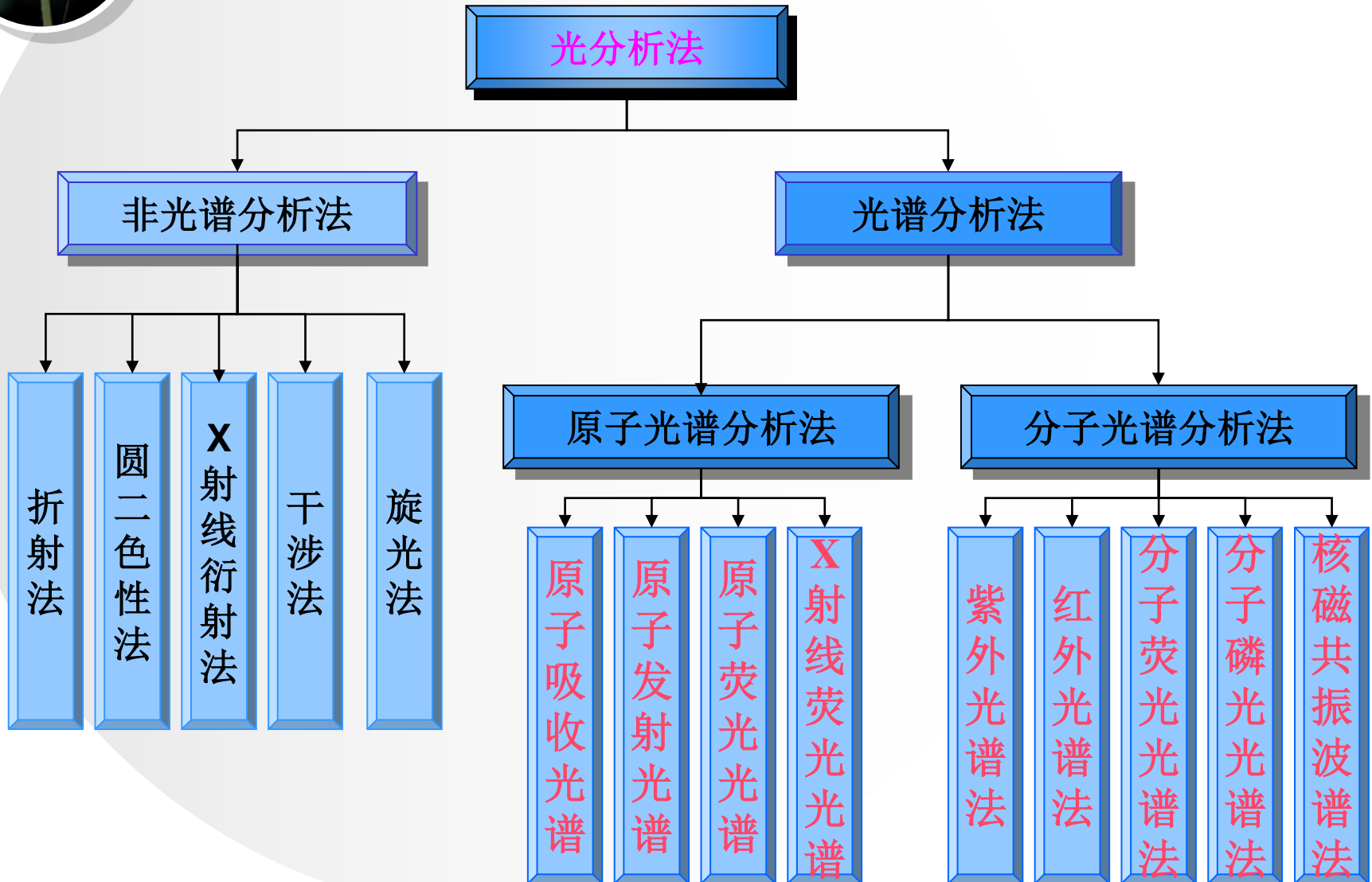


分光系统



检测器

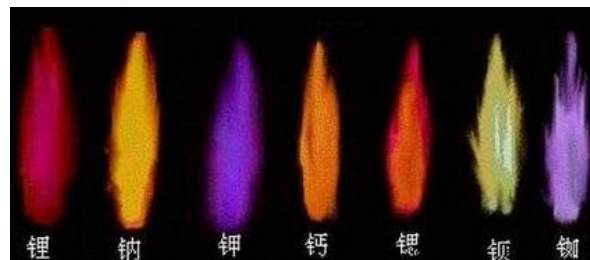
2. 各种光谱分析法分类



按相互作用的性质分类

■ 发射光谱法

- γ 射线光谱法
- X射线荧光分析法
- 原子发射光谱分析
- 原子荧光分析法
- 分子荧光分析法
- 分子磷光分析法
- 化学发光分析



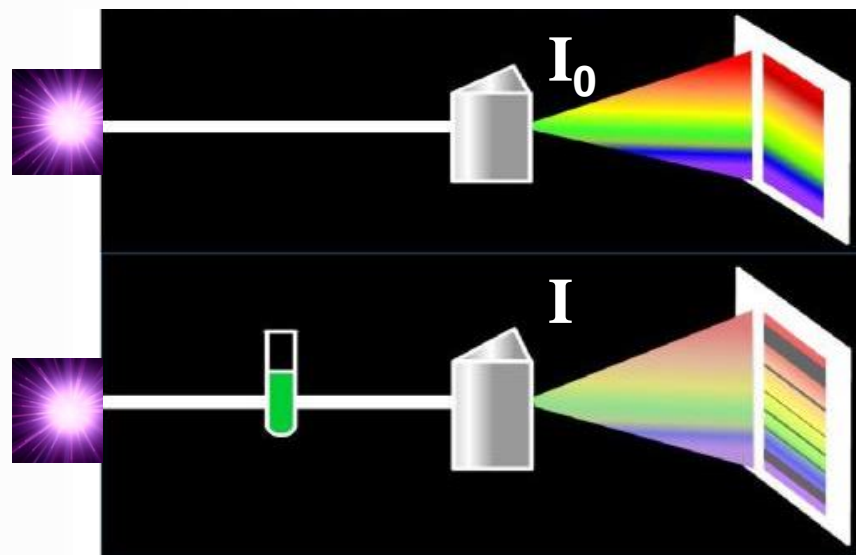
按相互作用的性质分类

❖ 吸收光谱法

- 紫外可见分光光度法
- 原子吸收光谱法
- 红外光谱法
- 近红外光谱法
- 顺磁共振波谱法
- 核磁共振波谱法

❖ 散射

- 拉曼散射光谱



特定应用的一类

波 谱 分 析 法

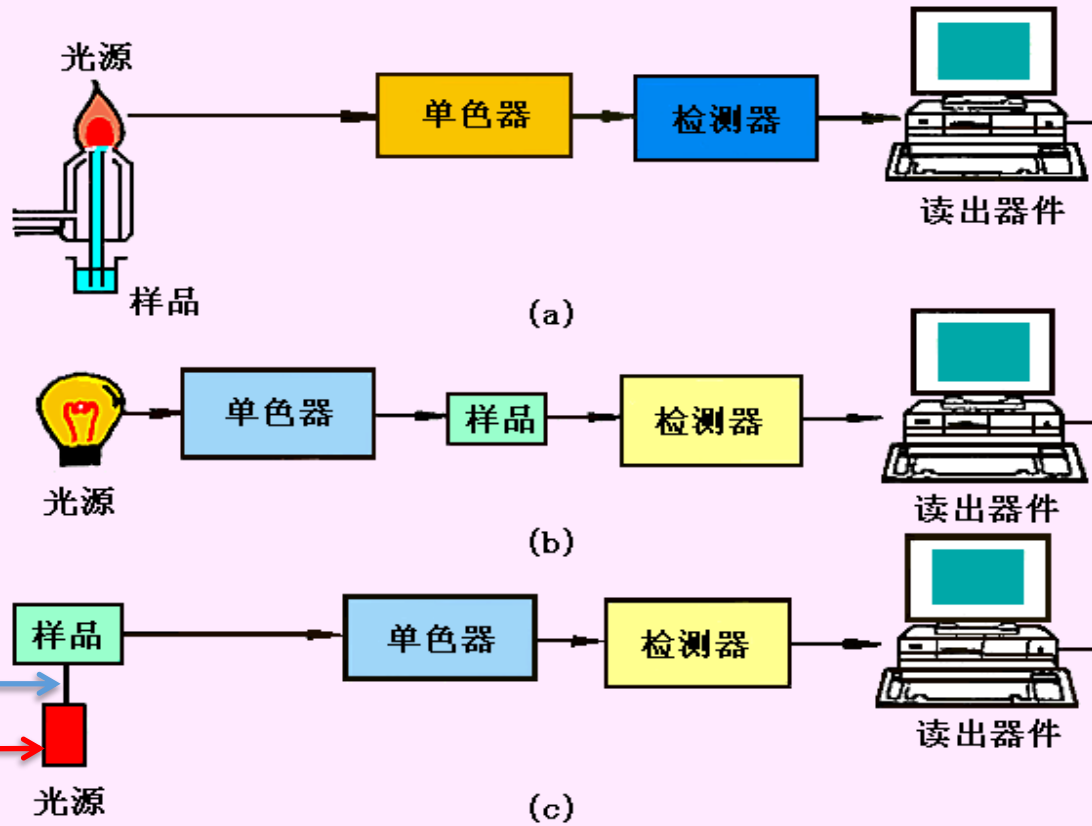
- 紫外可见光谱
- 红外光谱
- 核磁共振波谱
- 质谱

光谱方法小结



跃能级 模型	波长 λ	电磁波区域	涉及方法
核能级	$<0.005\text{nm}$	γ 射线区	γ 射线光谱法、Mossbauer谱法
KL层电 子跃迁	$0.005\sim 10\text{nm}$	X射线区	X射线荧光分析法
	$10\sim 200\text{nm}$	真空紫外区	
外层电 子跃迁	$200\sim 400\text{nm}$	近紫外光区	发射光谱法：原子发射光谱、原子 荧光分析、分子荧光分析、分 子磷光分析
	$400\sim 800\text{nm}$	可见光区	吸收光谱法：紫外-可见分光光 度法、原子吸收
分子振 动能级	$0.8\sim 2.5\mu\text{m}$	近红外光区	吸收光谱法：红外光谱（中/近） 散射光谱法：拉曼光谱
	$2.5\sim 25\mu\text{m}$	中红外光区	
分子转 动能级	$50\sim 1000\mu\text{m}$	远红外光区	吸收光谱法：顺磁共振波谱法、 核磁共振波谱法
	$1\sim 300\text{mm}$	微波区	
电子和 核自旋	$>300\text{mm}$	无线电波区	

3. 光谱仪组成



各类光谱仪部件

(a) 发射光谱仪

(b) 吸收光谱仪

(c) 荧光和散射光谱仪

单色器

激光/LED



第二章 原子发射光谱分析法

Atomic Emission Spectroscopy AES/OES



原子发射光谱分析基本理论

1. 概述

- ❖ 产生和发展最早的光学分析方法，主要用于**金属元素和部分非金属元素**的定性和定量。**为什么？**



2. 基本原理

(1) 原子光谱的产生（原子结构）

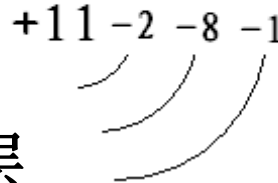
原子的核外电子一般处在**基态**运动，当获取足够的能量后，就会从基态跃迁到**激发态**，处于激发态**不稳定**（寿命小于 10^{-8} s），迅速**跃迁**回到基态时，就要**释放**出多余的**能量**，若此能量以**电磁辐射**（光）的形式出现，既得到**发射光谱**。



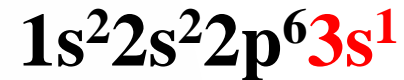
原子光谱的产生源于原子结构

原子的壳层结构

Na的电子结构:



主层



亚层

电子运动状态的描述

主量子数 n

角量子数 l

磁量子数 m_l

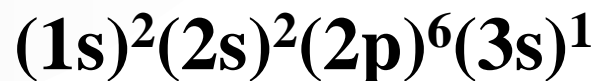
自旋量子数 s

自旋磁量子数 m_s

量子数

- ❖ 主量子数 n : 描述电子层, 主要能量, $n=1, 2, \dots$
- ❖ 角量子数 l : 电子云形状, 决定角动量 P_l , $l=0, 1, 2, \dots$
 - 对应 s, p, d, f, \dots
- ❖ 磁量子数 m_l : 电子云伸展方向, 决定角动量 P_l 沿 Z 轴分量, $m_l=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$
- ❖ 自旋量子数 s : 电子的自旋, 决定自旋角动量, $s=1/2$
- ❖ 自旋磁量子数 m_s : 自旋角动量沿 Z 轴分量, $m_s = \pm 1/2$
- ❖ 四个量子数可以描述原子运动状态: n, l, m_l, m_s .

基态Na原子的核外电子排布:





原子能级

✦ 原子能级用**光谱项**来表征

光谱项符号: $n^{2S+1}L_J$

n : 主量子数

L : 总角量子数

S : 总自旋量子数

J : 总内量子数

基态Na原子: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$



钠原子基态: $(3s)^1$

$$n = 3$$

$$L = l = 0$$

$$S = 1/2 \quad (2S+1) = 2$$

$$J = 1/2$$

$$n^{2S+1}L_J$$

光谱项符号: $3^2S_{1/2}$

钠原子由第一激发态向基态跃迁发射两条谱线



$$n = 3$$

$$L = l = 0$$

$$S = 1/2 \quad (2S+1) = 2$$

$$J = 1/2$$



$$n = 3$$

$$L = l = 1$$

$$S = 1/2 \quad (2S+1) = 2$$

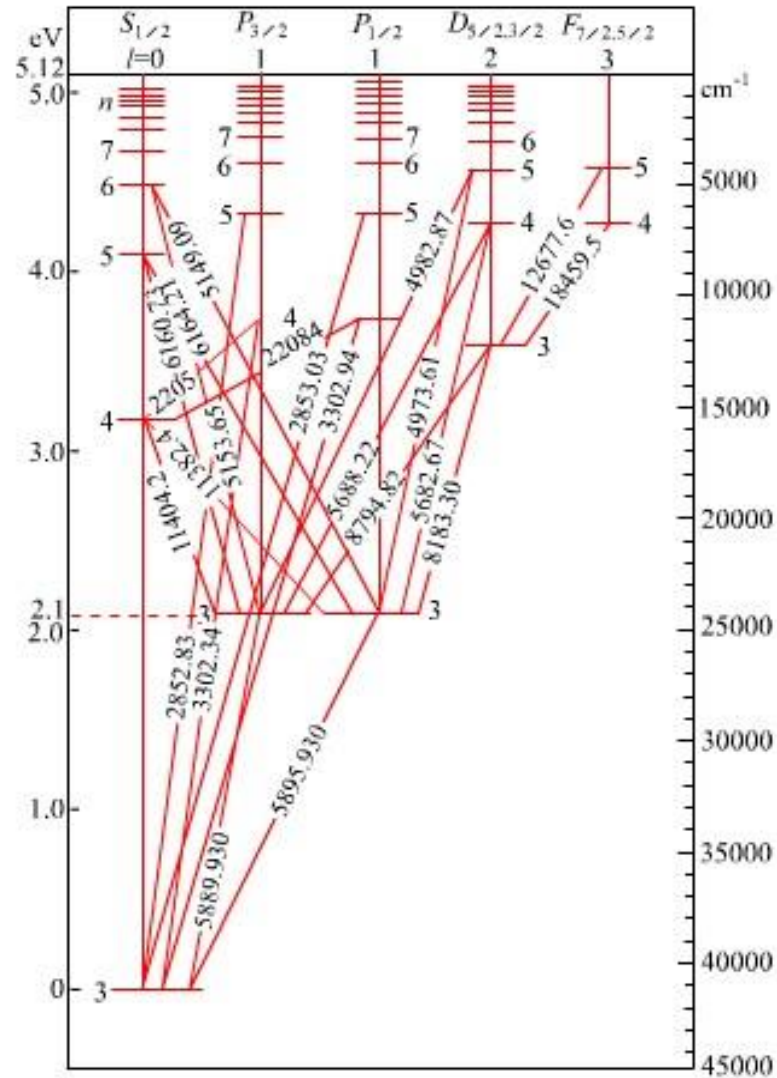
$$J = 3/2, 1/2$$

基态光谱项： $3^2S_{1/2}$

第一激发态光谱项：
 $3^2P_{1/2}$ 和 $3^2P_{3/2}$

589.593nm , 588.996 nm

钠原子能级图





(2) 特征谱线

$$\Delta E = h \nu = hc / \lambda$$

- ❖ 每一种原子的原子能级不同，多能级，量子态
- ❖ 外层电子在两个能级之间的跃迁必须遵从光谱选律
- ❖ 因此每种原子可产生一系列不同波长的特征谱线，定性依据
- ❖ 特征谱线的强度与含量成比例，定量依据



(2) 特征谱线

$$\Delta E = h \nu = hc / \lambda$$

自旋选律，规定多重性 $(2S+1)$ 相同的谱项间的跃迁是允许的，而多重性不同的谱项间的跃迁是禁止的。具体来说， $\Delta S=0$ 的跃迁是允许的，而 $\Delta S \neq 0$ 的跃迁是禁止的。

轨道选律，又称对称性选律，规定如果分子有对称中心，那么 $g \rightarrow u$ 或 $u \rightarrow g$ 的跃迁是允许的，而 $g \rightarrow g$ 或 $u \rightarrow u$ 的跃迁是禁止的。这是因为角量子数 l 为偶数的轨道具有 g 对称性，而角量子数为奇数的轨道具有 u 对称性。因此， $\Delta l=1, 3$ 的轨道之间的跃迁是允许的，而 $\Delta l=0, 2, 4$ 的跃迁是禁止的。



❖ **共振线：**原子由激发态向基态跃迁所发射的谱线

第一共振线：第一激发态到基态

❖ **原子线和离子线：**由原子和离子的外层电子跃迁所产生的发射谱线

Mg I 285.21nm, 原子线

Mg II 280.27nm, 第一离子线

Mg III 455.30nm, 第二离子线



(3) 谱线强度

- 在高温下，**热力学平衡状态**时，单位体积的基态原子数 N_0 与激发态原子数 N_i 之间遵守Boltzmann分布定律

$$N_i = N_0 \cdot \frac{g_i}{g_0} \cdot e^{-E_i/kT}$$

- g 统计权重（与 J 有关）， k 是Boltzmann常数
- 在 i, j 两能级间跃迁，谱线强度可表示为：

$$I_{ij} = N_i \cdot A_{ij} \cdot h \cdot \nu_{ij} \quad A_{ij} \text{ 为跃迁几率}$$

- 发射谱线强度 I 正比于激发态原子数 N_i ，即正比于基态原子 N_0



■ 表：在5000K时，大多数元素的激发态/基态 $< 10^{-3}$ ， N_0 代表原子总数。

■ 发射谱线强度I与原子总数成正比，可作为定量分析依据。

共振线波长 nm		N_j/N_0			
		2000K	2500K	3000K	4000K
Na 589.0	2	0.99×10^{-5}	1.14×10^{-4}	5.83×10^{-4}	4.44×10^{-3}
Ca 422.67	3	1.22×10^{-7}	3.67×10^{-6}	3.55×10^{-5}	6.03×10^{-4}
Fe 371.99	-	2.29×10^{-9}	1.04×10^{-7}	1.31×10^{-6}	
Cu 324.75	2	4.82×10^{-10}	4.04×10^{-8}	6.65×10^{-7}	
Mg 285.21	3	3.35×10^{-11}	5.20×10^{-9}	1.50×10^{-7}	
Zn 213.86	3	7.45×10^{-15}	6.22×10^{-12}	5.50×10^{-10}	1.48×10^{-7}



原子发射光谱分析的一般步骤

- 样品（固、液态）—化合物离解（气态、基态原子）—激发（激发态原子）—基态（发射光谱）
- 记录光谱
- 分析（波长和光强，定性和定量）



二、光谱分析仪器



光源与样品→单色器→检测器→读出器件



1. 光源

(1) 概述

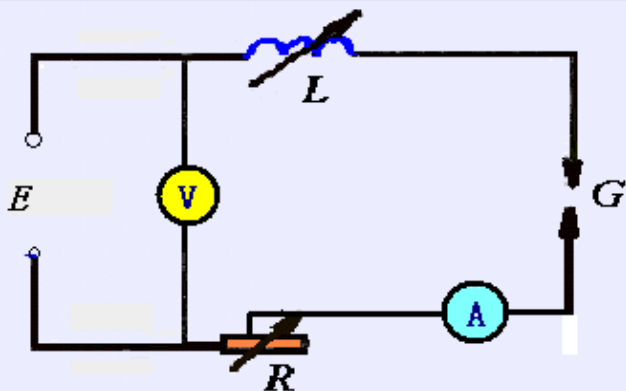
- ❖ **光源的作用：**蒸发、解离、原子化、激发、跃迁。**光源是决定分析的灵敏度和准确度的重要因素。**
- ❖ **光源的要求：**比较稳定， $>5000\text{K}$ ，重现性好，背景小，谱线简单，安全



(2) 常用光源

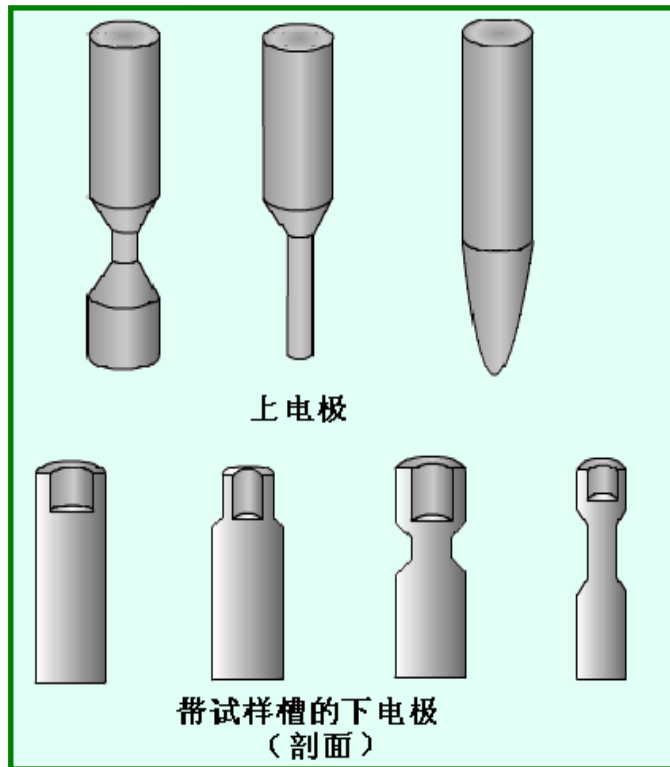
- 直流电弧
- 交流电弧
- 电火花
- 电感耦合等离子体

直流电弧



直流电弧发生器

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



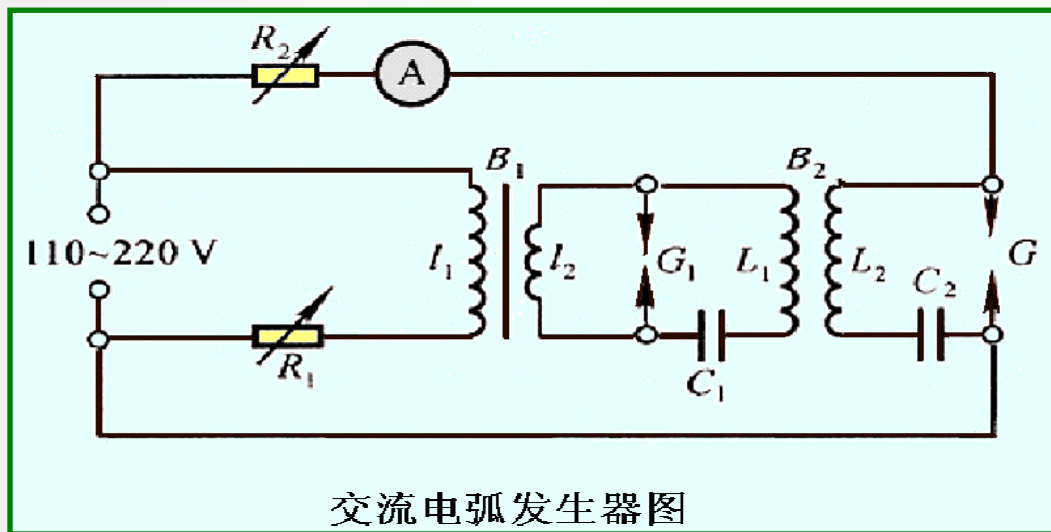
试样引入激发光源的方法：

- ☐ 固体试样
- ☐ 溶液试样
- ☐ 气体试样：放电管

- ❖ 优点：分析绝对灵敏度高
- ❖ 缺点：重现性差、不宜定量

交流电弧

- ❖ 电路结构及工作原理：
- ❖ 优点：稳定性较好，适合定量。操作安全简便，应用广泛
- ❖ 缺点：灵敏度较差，蒸发能力低



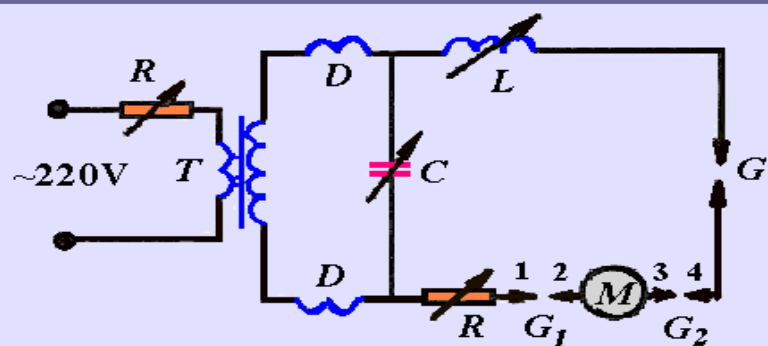
普通交流电流→高频电压→试样电离，引燃电弧

高压火花

❖ 电路结构及工作原理

❖ 优点：稳定性好，温度高，可做定量分析

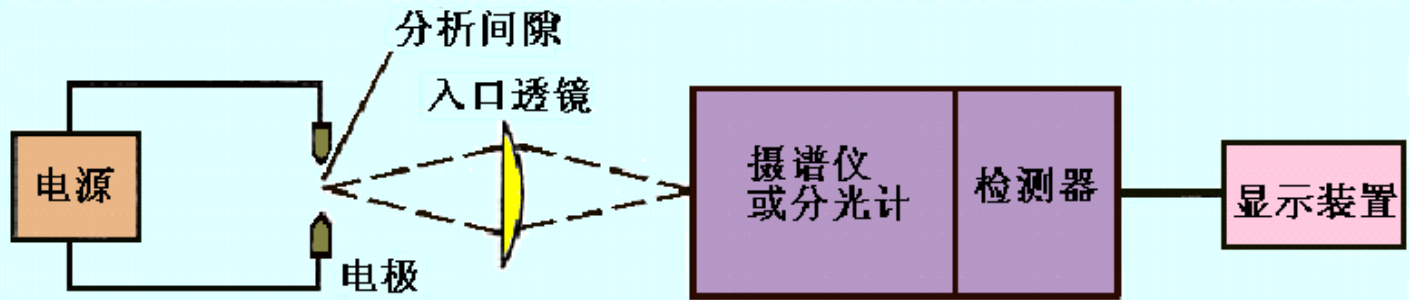
❖ 缺点：灵敏度差，背景大



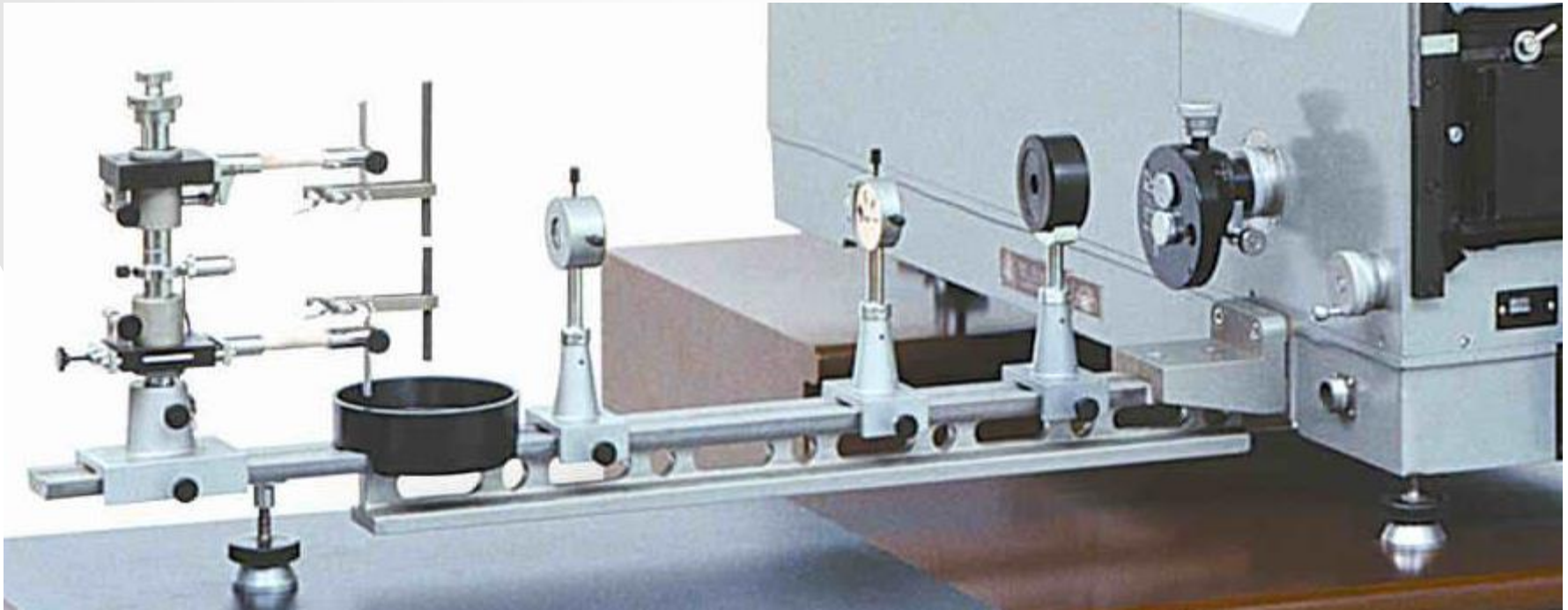
高压火花发生器

E- 电源 R- 可变电阻 T- 升压变压器
 D- 扼流圈 C- 可变电容 L- 可变电感
 G- 分析间隙 G_1, G_2 - 断续控制间隙
 M- 同步电机带动的断续器

经典光源工作示意图



电弧或火花发射测量的基本部件





电感耦合等离子体 (ICP) 焰炬

❖ 等离子体

- 高度电离状态下的气体，其空间电荷密度大体相等，使整个气体呈电中性

❖ 等离子体种类

- 电感耦合等离子体
- 直流等离子体
- 辉光放电等离子体

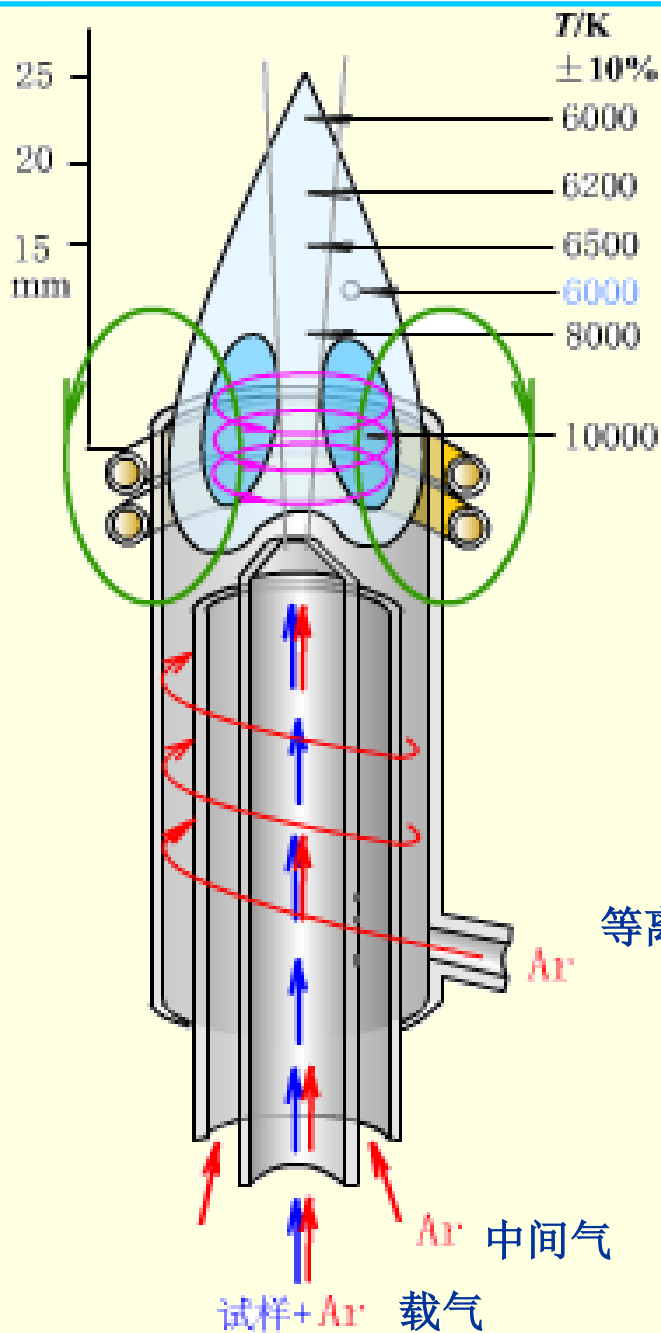
ICP 焰炬

结构

- 高频发生器和感应线圈
- 炬管和供气系统
- 试样引入系统

工作原理

- ❖ 高频电流呈现**趋肤效应**：涡流表面电流密度大，环状结构，样品导入通道不受样品引入影响，高稳定性



焰尾区

内焰区

焰心

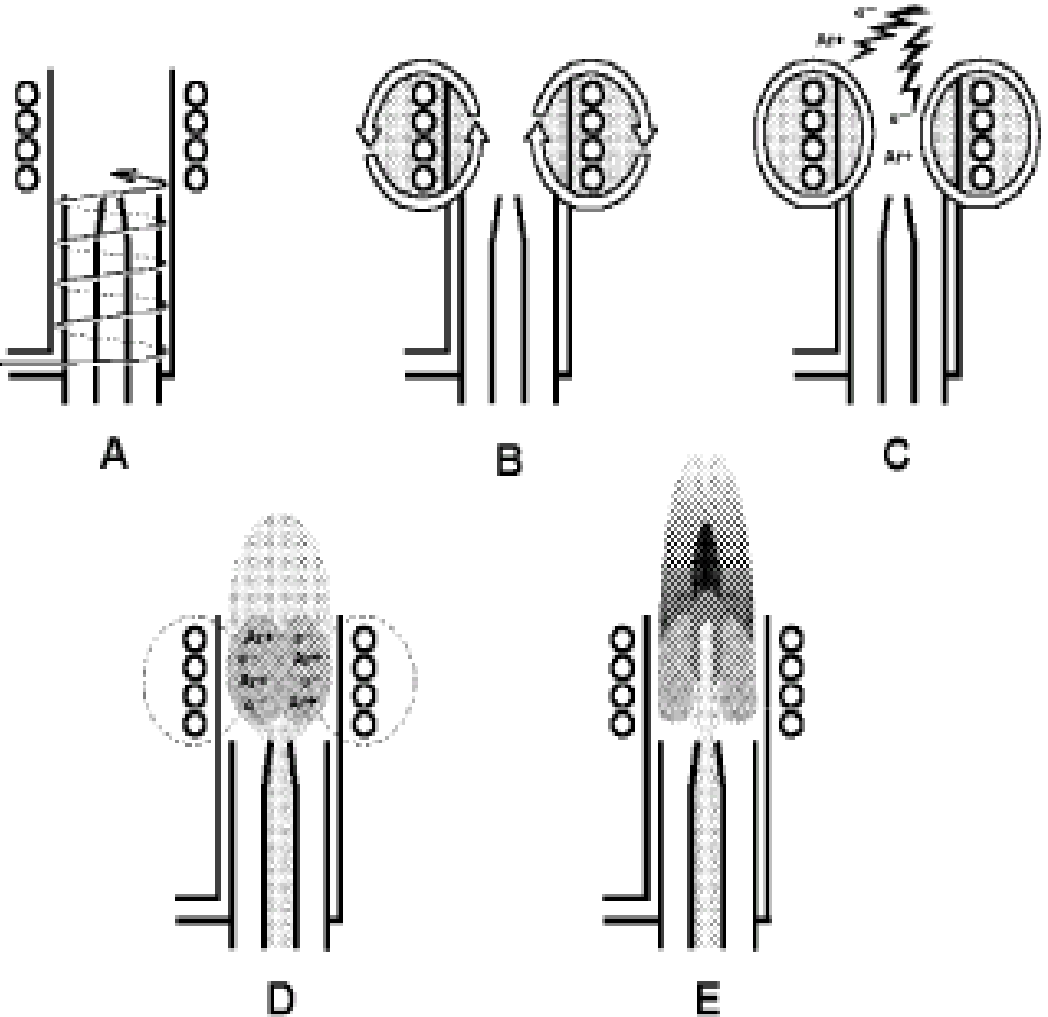
等离体气体，
冷却气

Ar 中间气

试样+Ar 载气

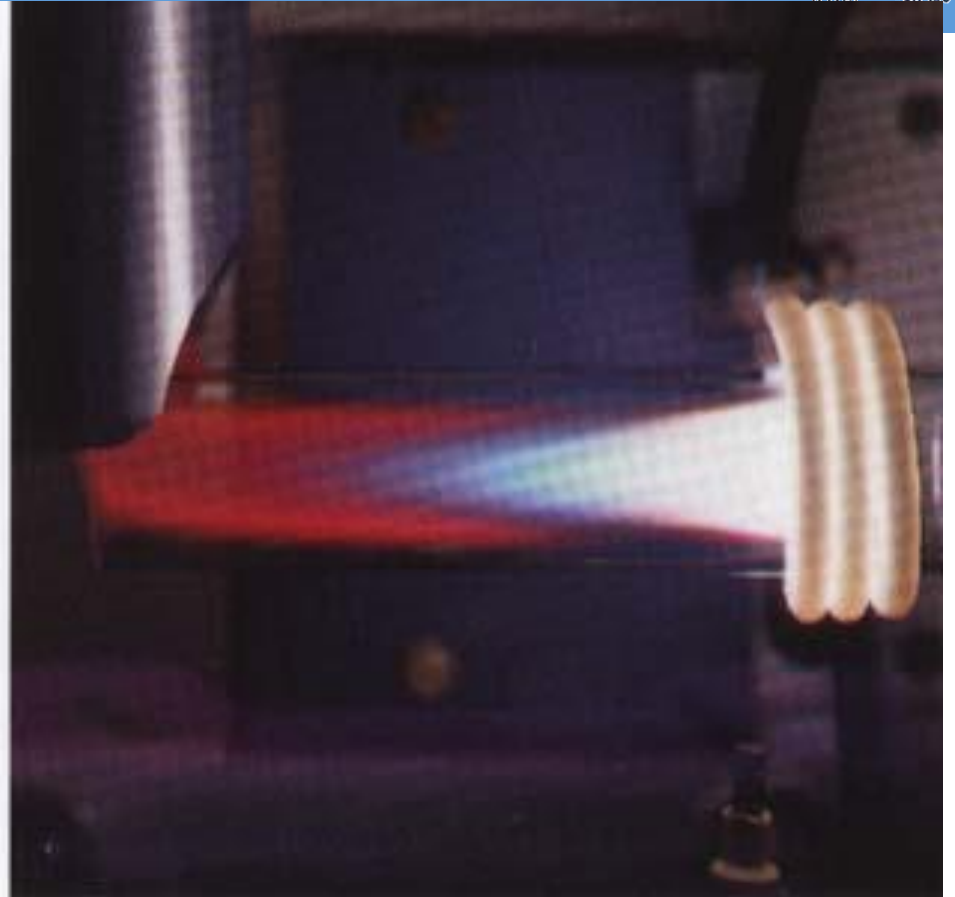
等离子体形成过程

- ❖ 线圈：高频交变电流产生交变感应磁场；
- ❖ 火花放电：氩气电离，少量电荷，互相碰撞，雪崩现象，大量载流子；
- ❖ 极高感应电流：涡电流，瞬间加热到10000K，形成等离子体
- ❖ 样品激发：内管通入氩气形成环状结构样品通道，使样品蒸发、原子化、激发。





垂直炬



水平炬

ICP光源



什么是自吸?

❖ 优点:

- **低检测限**: 蒸发和激发温度高
- **稳定, 精度高**: 趋肤效应
- **基体效应小**: 高温、化学干扰小, 样品处于中心、物理影响小
- **背景小**: 通过选择分析高度, 避开涡流区
- **自吸效应小**: 样品不扩散到ICP周围的冷气层
- **分析线性范围宽**: 温度均匀, 自吸小

❖ **缺点**: 仪器价格贵、维护费用高, 不能直接测固体, 对气体和非金属灵敏度不高

❖ **应用范围**: 70多种元素



ICP发射光谱仪





几种光源性能比较

光源	蒸发温度	激发温度/K	放电稳定性	应用范围
直流电弧	高	4000~7000	稍差	定性分析，矿物、纯物质、难挥发元素的定量分析
交流电弧	中	4000~7000	较好	试样中低含量组分的定量分析
火花	低	瞬间10000	好	金属与合金、难激发元素的定量分析
ICP	很高	6000~8000	很好	溶液定量分析



(3) 光源的选择

❖ 选择原则

- 从分析元素的性质考虑
- 从分析元素的含量考虑
- 从试样的性质和状态考虑
- 从分析要求考虑



光源的选择

1. 铁矿品位的快速判别（定性、灵敏：直流电弧）
2. 粉末样品中铈元素的半定量分析（无需准确、难挥发：直流/交流电弧）
3. 铝合金中铝含量的测定（高含量、定量：火花）
4. 血液中铁含量的快速测定（溶液、低含量：ICP）
5. 中成药中重金属Pb的残留（低含量：消解-ICP）
6. 高纯硅中痕量铜的定量分析（低含量、定量：ICP，交流电弧）

2. 光谱仪

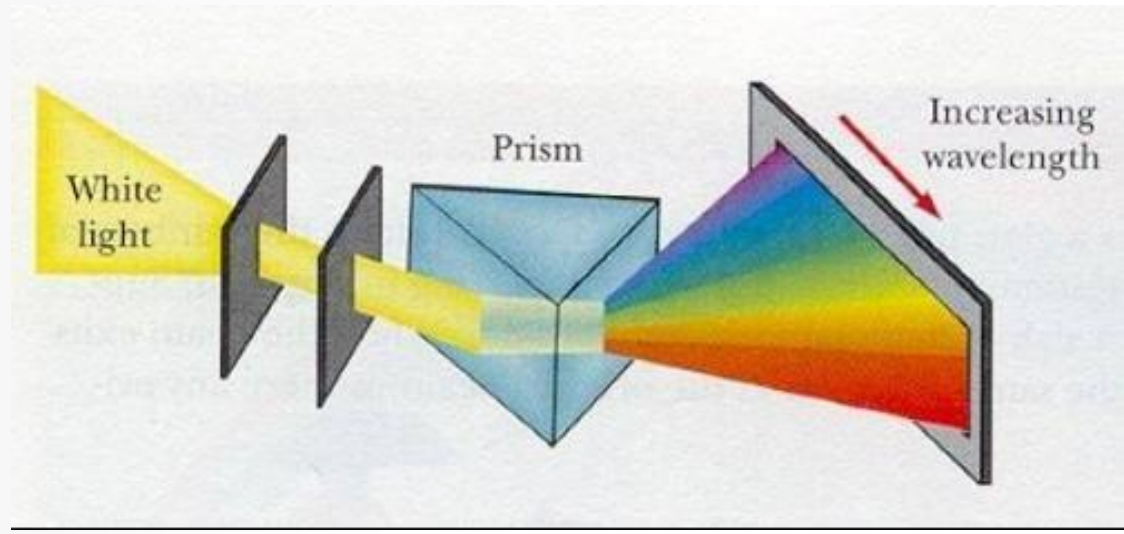
- (1) 分光元件
- (2) 检测元件
- (3) 光谱仪类型





(1) 分光元件 (色散元件) 棱镜

- 色散率: $d\theta / d\lambda$
- 分辨率: 两个峰刚好分开时的 $\lambda / d\lambda$
- 狭缝宽度 (mm) 和光谱通带 (nm)



原理：同一种介质对不同单色光的折射率不同

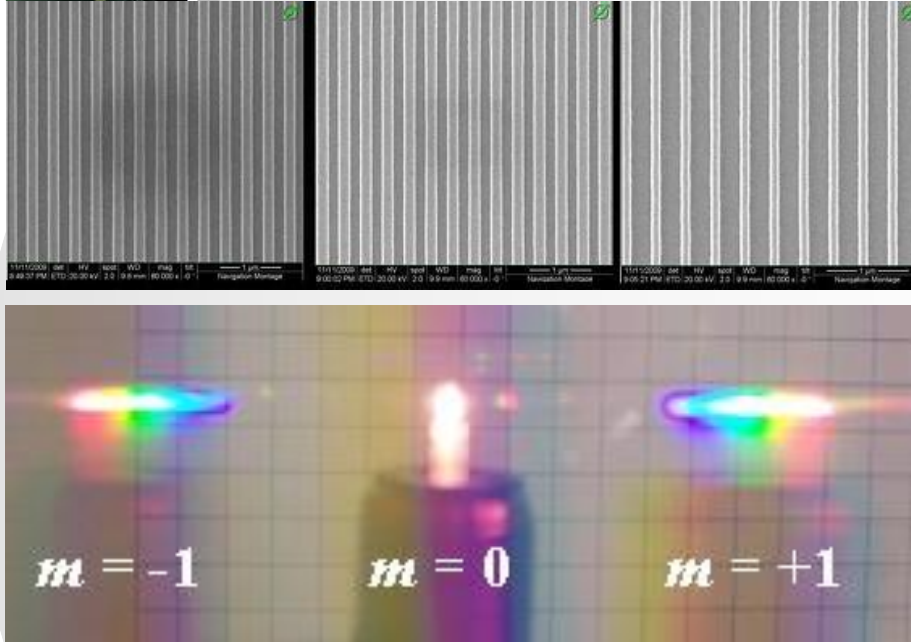
分光范围：紫外区-中红外区

材质：玻璃、石英、人造宝石等

特点：色散率与波长有关，分辨率低



分光元件——光栅



光栅方程: $d(\sin\alpha \pm \sin\beta) = m\lambda$

- d 光栅常数, 刻痕间距
- m 光谱级次
- α 、 β 入射角、衍射角

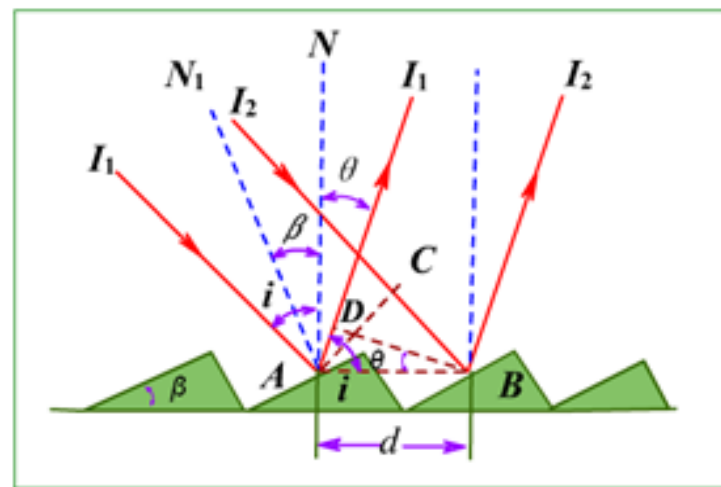
原理: 单缝衍射和多缝干涉的共同结果

分光范围: 紫外区-近红外区

特点: 色散率与波长无关, 分辨率高

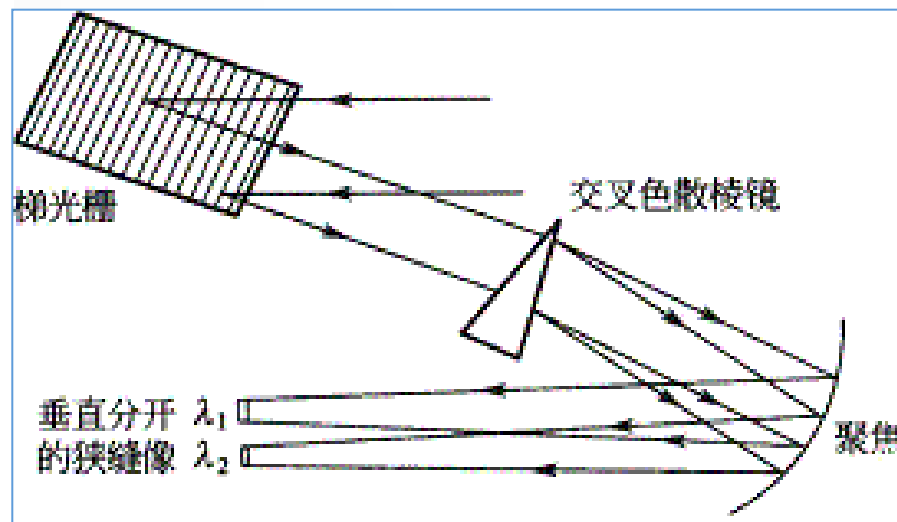
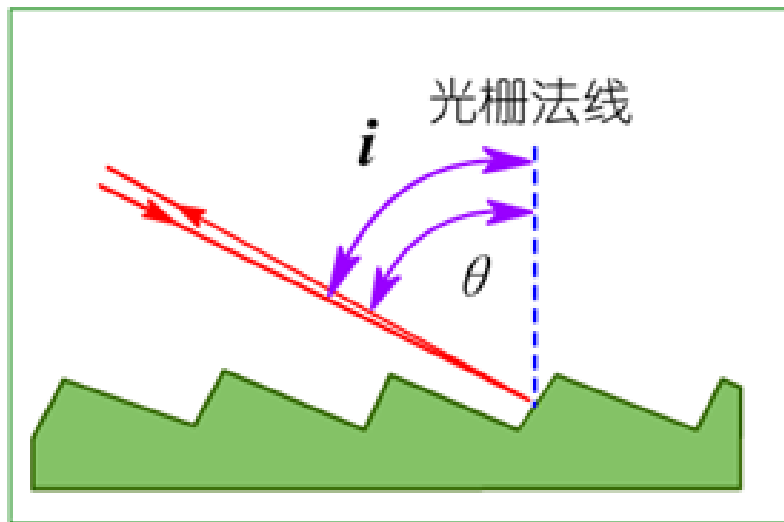
常用光栅

- 平面光栅：600-2400条/mm
- 凹面光栅：光能损失小
- 平面闪耀光栅：特别设计光栅，限制0级衍射光强，特定波长段（闪耀波长）衍射光强高，更明亮
- 中阶梯光栅



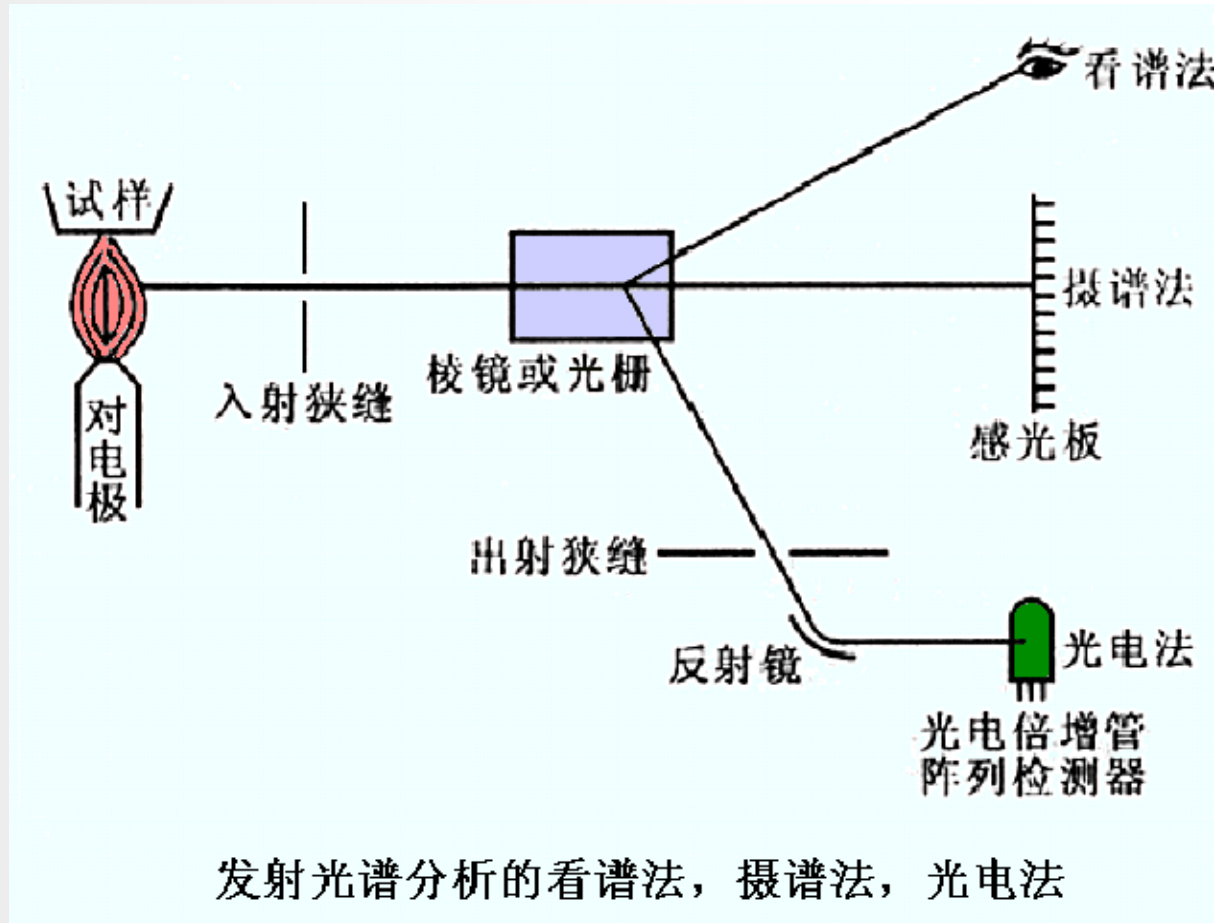
闪耀光栅

中阶梯光栅



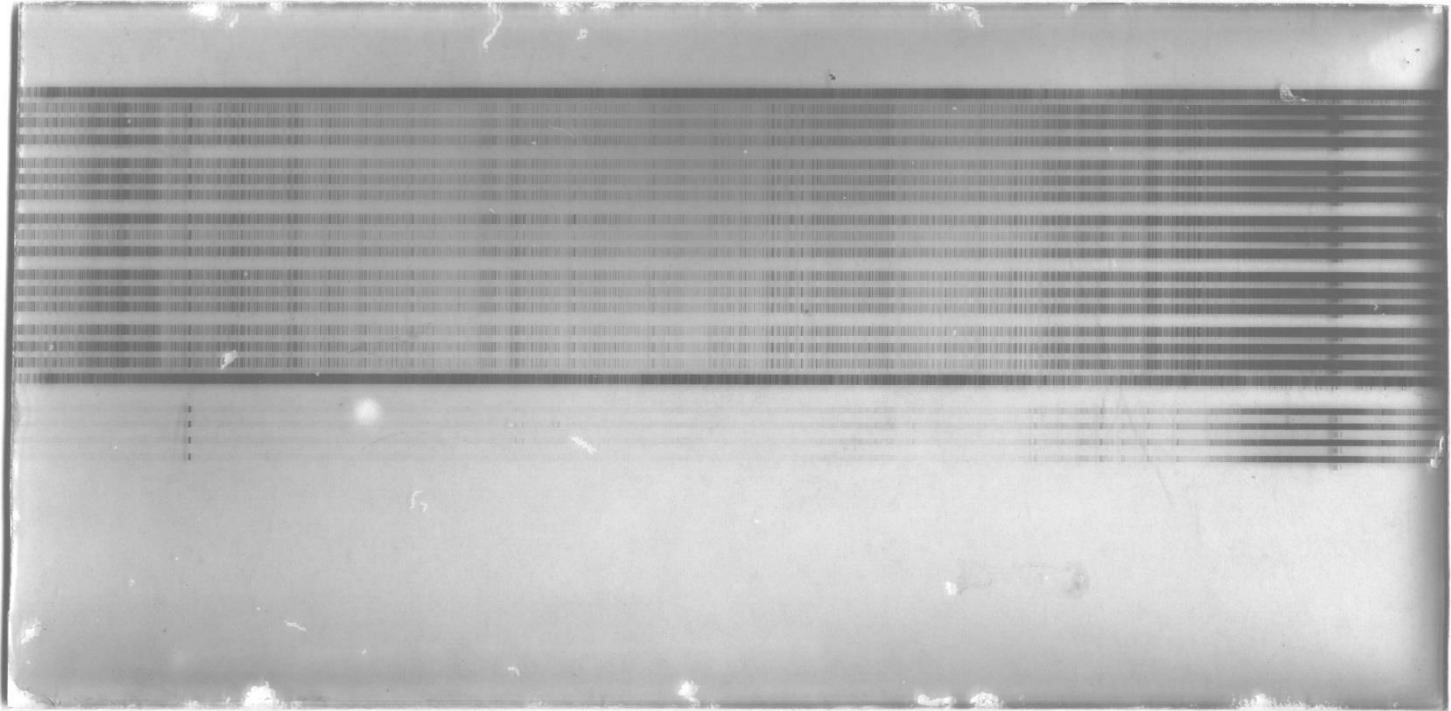
- 每毫米的刻线数目较少，都在100线以内
- 以较大的衍射角和较高级数的谱线工作
- 体积小、高色散、高分辨率。多与棱镜或低色散的光栅构成高色散中阶梯光栅单色器

(2) 检测元件



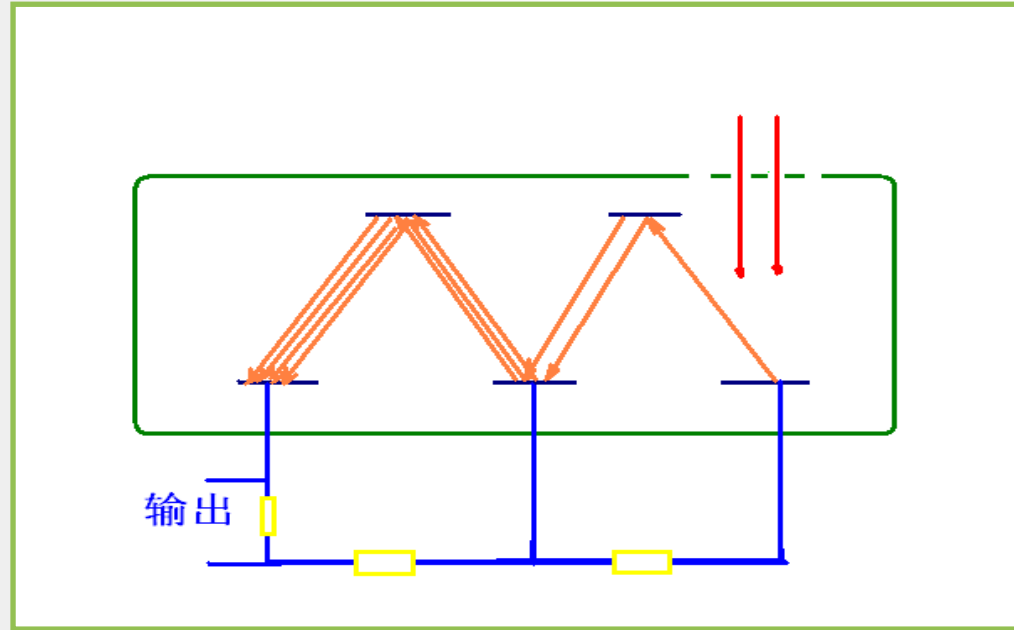


摄谱法之感光板





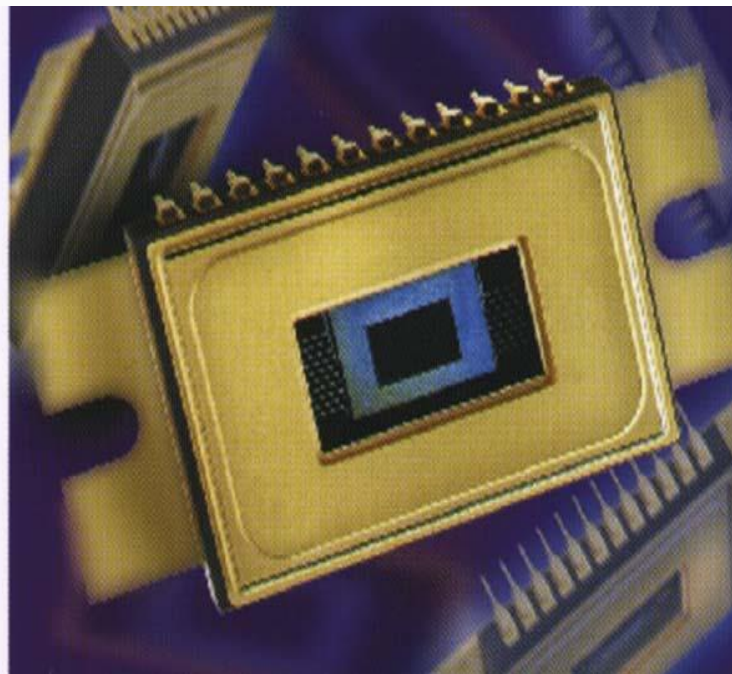
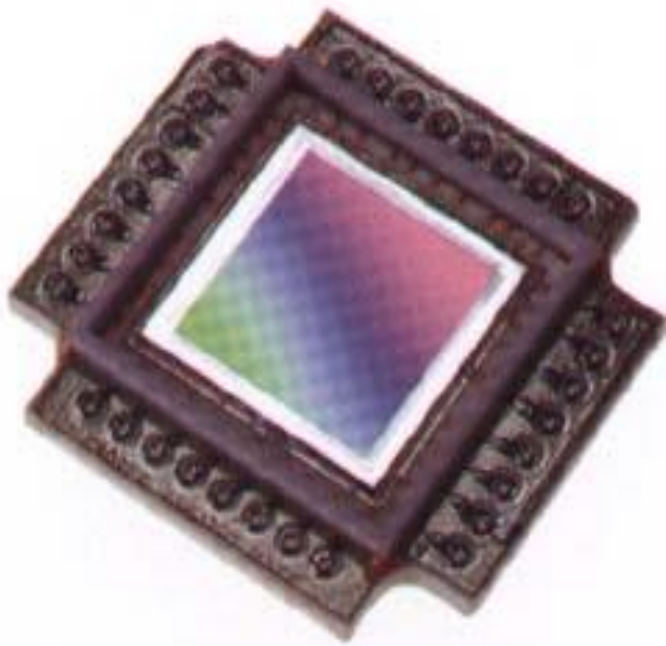
光电法之光电管，光电倍增管



■ 固体成像器件

电荷注入检测器 (CID) 电荷耦合检测器 (CCD)

262000个点阵



当辐射能作用于器件中光敏材料时，所产生的电子通常不脱离光敏材料，而是依靠吸收光子后所产生的电子-空穴对在半导体材料中自由运动的光电导（即吸收光子后半导体的电阻减小，而电导增加）产生电流的，这种效应称内光电效应。

原理要点 (光谱分析法)



吸收光谱:

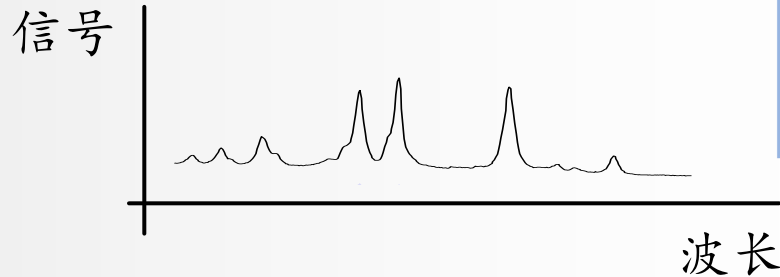
发射光谱:

散射光谱:

化学物质

能级跃迁

能级: 外层电子、振动和转动能级, 内层电子能级, 原子核、电子自旋



定量分析

信号与浓度的关系

定性分析:

原子结构-能级

分子结构-能级

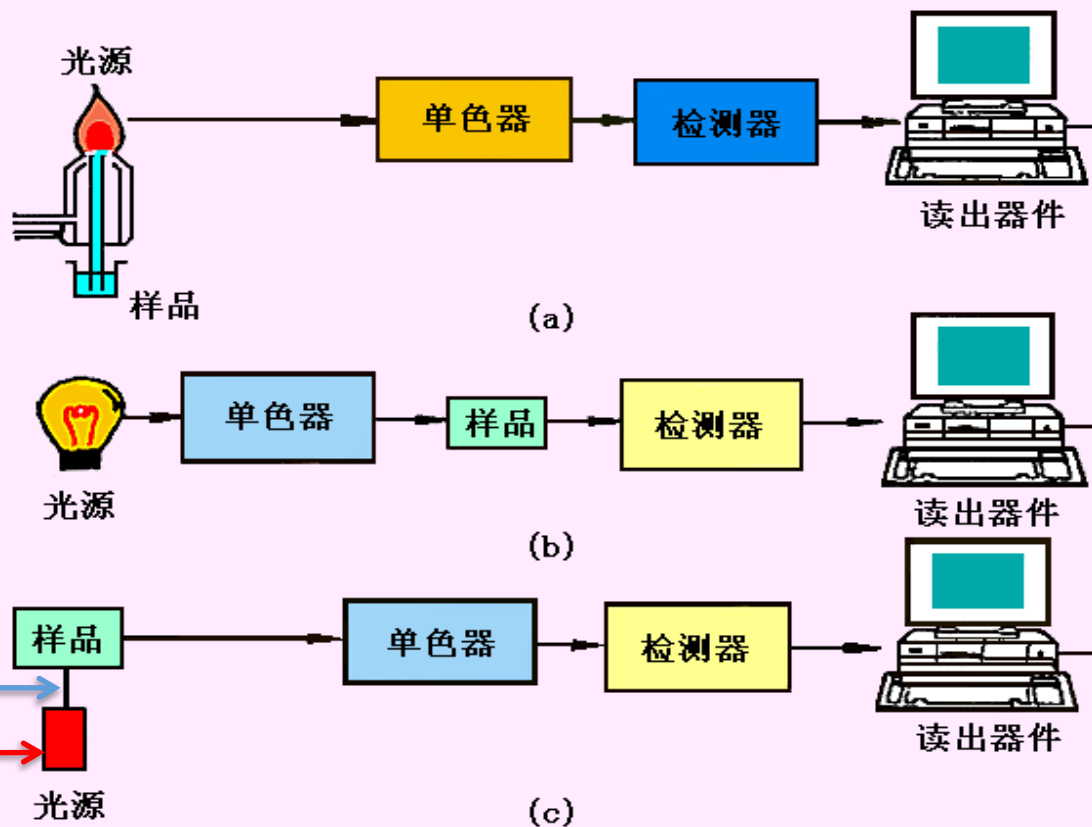


2. 原子发射基本原理

(1) 原子光谱的产生 (原子结构)

原子的核外电子一般处在**基态**运动，当获取足够的能量后，就会从基态跃迁到**激发态**，处于激发态**不稳定**（寿命小于 10^{-8} s），迅速**跃迁**回到基态时，就要**释放**出多余的**能量**，若此能量以**电磁辐射**（光）的形式出现，既得到**发射光谱**。

3. 光谱分析仪器组成



单色器

激光/LED

各类光谱仪部件

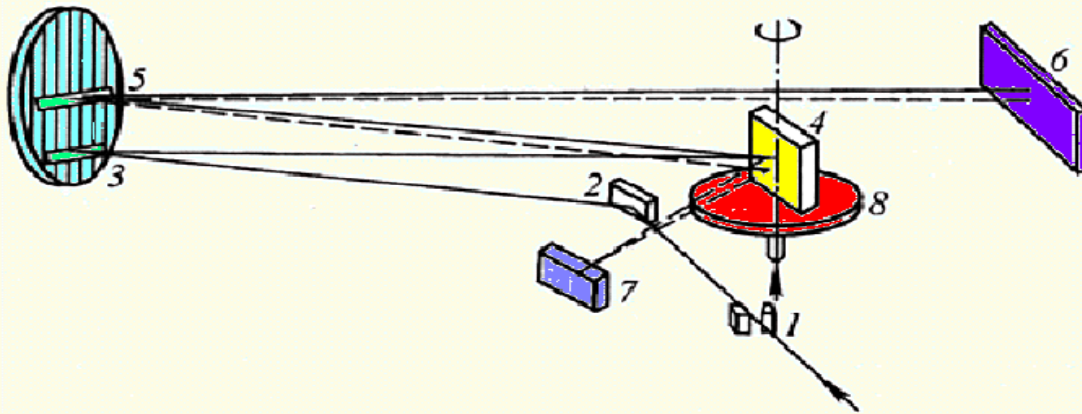
(a) 发射光谱仪

(b) 吸收光谱仪

(c) 荧光和散射光谱仪

(3) 光谱仪

■ 平面光栅（棱镜）+摄谱



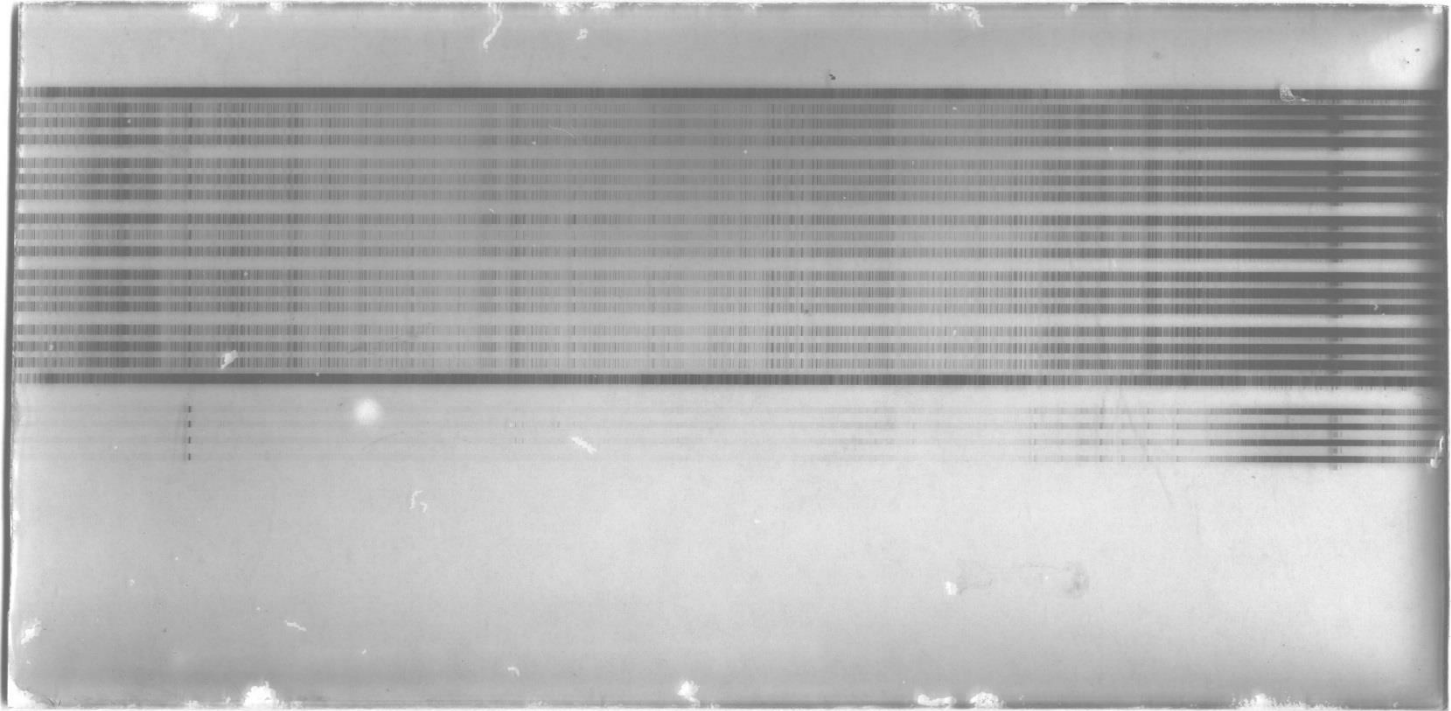
WSP-1 型平面光栅摄谱仪光路示意图

1. 狭缝 2. 平面反射镜 3. 准直镜 4. 光栅 5. 成像物镜
6. 感光板 7. 二次衍射反射镜 8. 光栅转台

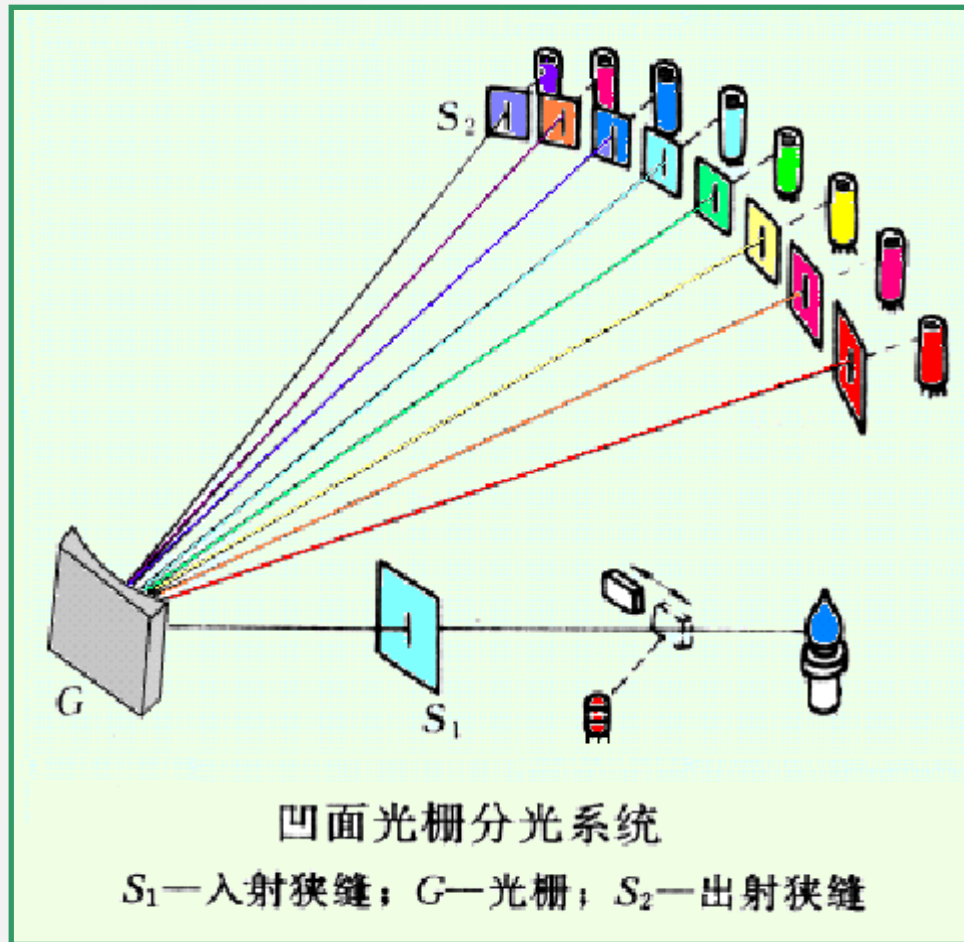
单道扫描光谱仪/顺序扫描光谱仪



摄谱法之感光板



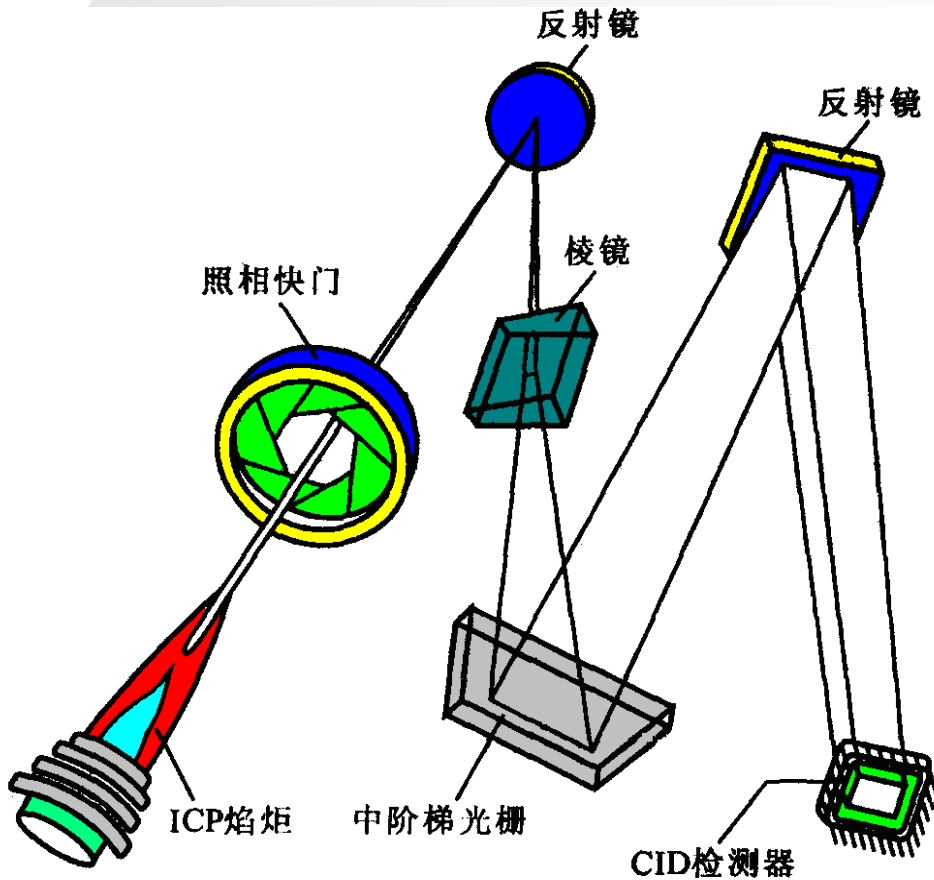
■ 凹面光柵+光电倍增管



多道直读光谱仪

全谱直读光谱仪—

中阶梯光栅+CID/CCD



光电直读光谱：快速检测

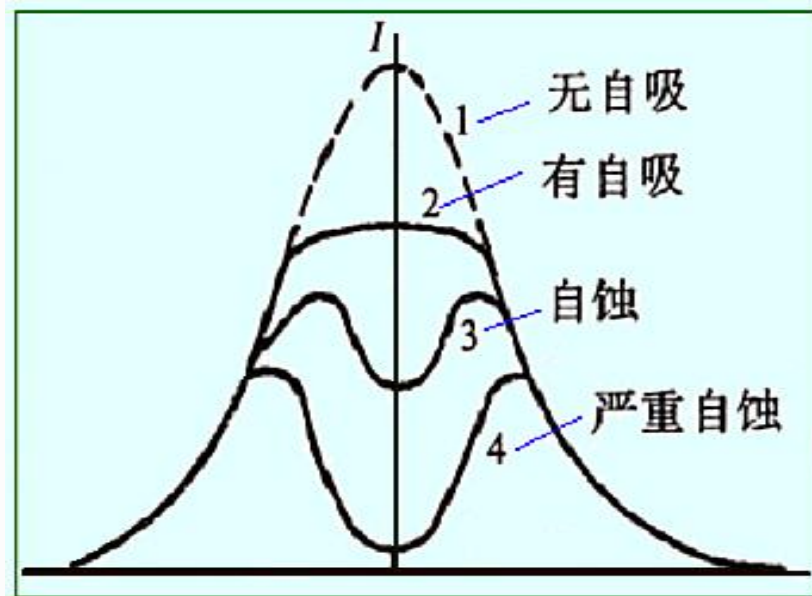
全谱直读光谱仪

三、光谱定性分析与定量分析

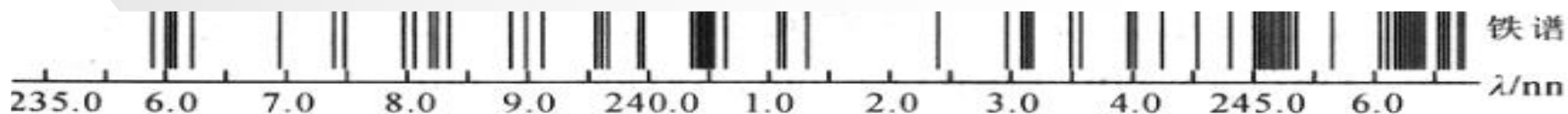
1. 光谱定性分析

(1) 光谱定性分析原理

- 元素的特征谱线是光谱定性依据
- 元素的灵敏线、最后线与分析线
- 自吸与自蚀线



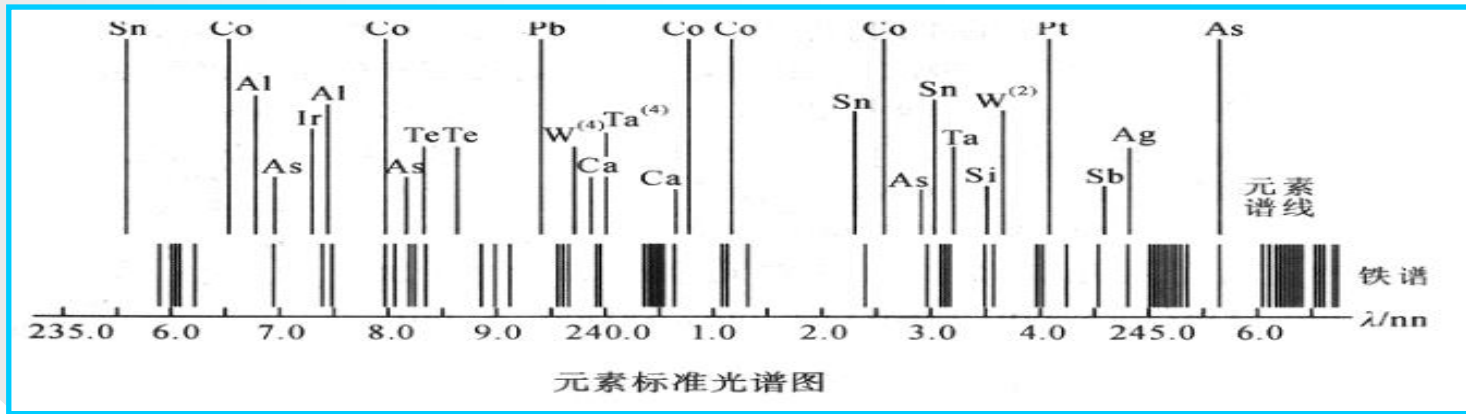
自吸与自蚀谱线轮廓图



元素标准光谱图

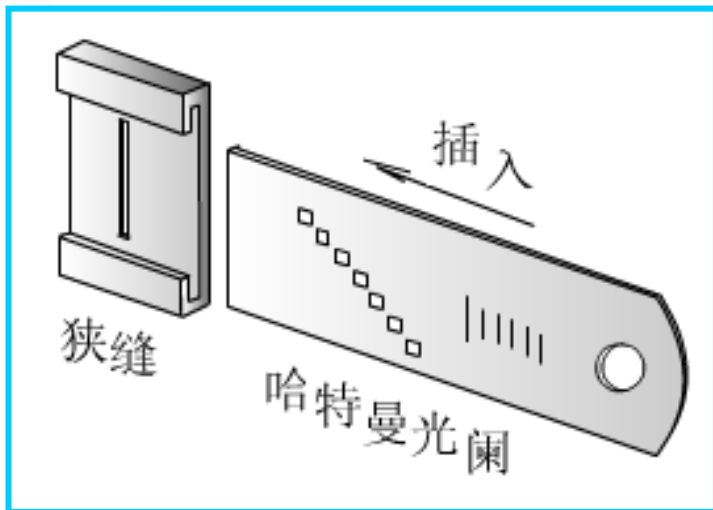
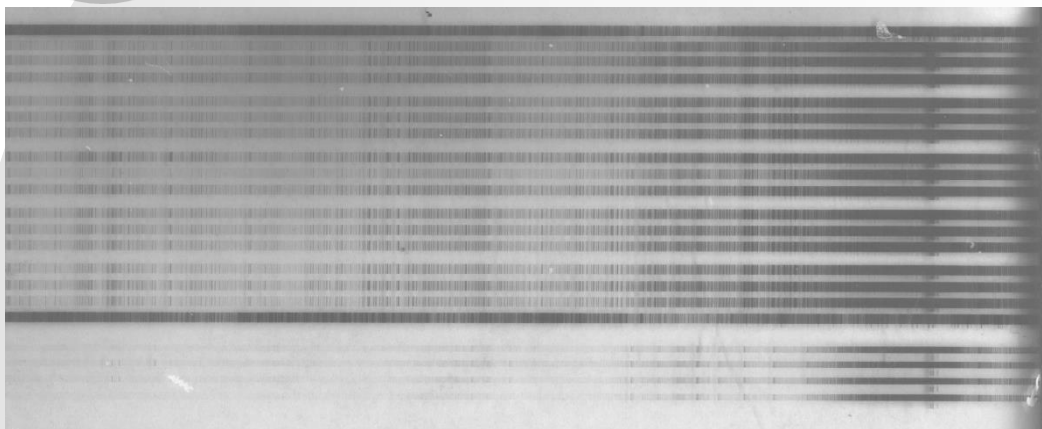
(2) 光谱定性分析方法 (摄谱法)

- ❖ 标准试样光谱比较法：被测样品与标准样品在**相同条件下并列**摄谱，以确定元素的存在。
- ❖ 铁光谱比较法：**最常用的方法**。用试样与纯铁并列摄谱，**以铁光谱作波长标尺**，判断其他元素的存在。**确认：两条以上灵敏线出现**



标准光谱图：铁光谱（标尺）+元素特征谱

(3) 光谱定性分析步骤



❖ 试样预处理

❖ 摄谱

- 哈特曼光阑的结构与作用
- 应选择合适的光源、摄谱仪、感光板、狭缝宽度
- 进行全分析时应选择分段曝光法，合适的摄谱顺序等。



2. 光谱定量分析

(1) 光谱定量分析原理

■ Boltzmann分布: $I_i = k_1 N_i = k_2 N_0 = kc$

考虑蒸发、解离、电离、激发后的定量关系

■ 光谱定量分析依据: 罗马金公式

被测元素的谱线强度与基态原子数成正比, 即试样中该元素浓度成正比, 是光谱定量分析的依据, 其表达式为:

罗马金公式: a 与试样蒸发激发光过程有关, b 为自吸常数

$$I = ac^b, \quad \lg I = b \lg c + \lg a$$



如何消除实验条件波动对a, b的影响?

—— 内标法

- 什么是**内标法**?
- 内标法的定量关系式

$$R = \frac{I}{I_0} = \frac{ac^b}{a_0c_0^{b_0}} \rightarrow \lg R = b \lg c + \lg A$$

R与c之间呈对数线性关系, 可用于定量



■ 内标元素和分析线对的选择原则

- **分析线对**应该具有相同或相近的激发电位和电离电位。
- **内标元素与分析元素**应具有相近的沸点、化学活性及相近的原子量。
- 内标元素的含量，**必须适量且含量固定**。
- **内标线及分析线**自吸要小。
- 分析线和内标线附近的背景应尽量小。
- **分析线对的波长，强度及宽度也尽量接近**。



(2) 定量分析方法

■ 标准曲线法

$\lg R - \lg c$ 作图

■ 标准加入法

标样：

标准溶液（二次标准）；

标准钢样品、标准土壤样品等



(3) 光谱半定量分析

❖ 谱线黑度比较法

- 将试样与标样在同条件下摄谱于同一感光极上
- 目视法直接比较试样与标样分析线黑度
- 黑度相近，含量相近



❖ 谱线呈现法

含量低时，少数灵敏线，含量增加谱线显现，制表：谱线出现与含量关系表（见下页），估计大致含量。

❖ 均称线对法

测定大量基体中的少量杂质

经验法：被测杂质谱线与基体（Fe）某谱线强度相当，含量为某值



例如, 铅的谱线呈现法

Pb %

谱线特征

0.001

2833.069 清晰可见

2614.178和2802.00弱

0.003

2833.069 清晰可见

2614.178增强2802.00变清晰

0.01

上述谱线增强, 2663.17和2873.32出现

0.03

上述谱线都增强

0.10

上述谱线更增强, 没有出现新谱线

0.30

2393.8, 2577.26 出现



四、原子发射光谱法的特点

- 多元素同时检测能力
- 分析速度快
- 选择性好
- 检出限低：一般光源10~0.1ppm，ICP达ppb级
- 准确度较高，ICP高
- 试样消耗少

缺点：对非金属测定的灵敏度低，仪器贵，维护费用高



原子发射光谱法的应用

- 原子发射光谱法突出特点
 - 元素分析的特征性
 - 多元素同时分析
 - 光源、检测方式不同，特点有所区别
- 应用领域：钢铁、冶金、地质、环境、能源、化工、食品、轻工、...
- 应用实例：
 - 火花光电直读光谱仪的应用
 - 电感耦合等离子体光谱仪的应用



- 钢铁炉前分析：**火花光电直读光谱仪**的应用
 - 光源：火花
 - 检测：多通道光电倍增管
 - 二十多种元素同时分析
 - 样品冷却、表面加工、光谱测定、报结果，4 min
 - 特点：快速、准确、方便
- 上世纪七、八十年代开始迅速应用于国内钢铁冶金行业

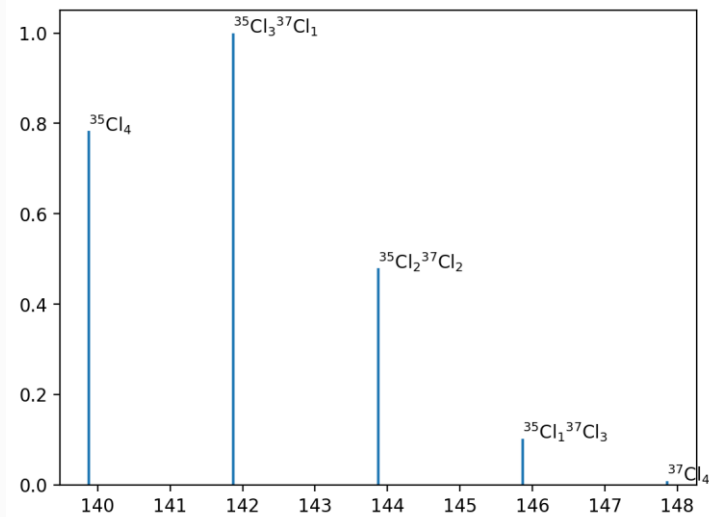


- 水环境样品：**电感耦合等离子体光谱仪**的应用
 - 光源：ICP
 - 检测：多通道或顺序扫描，多金属元素含量
 - 样品前处理：过滤，稀释
 - 特点：简单快速、灵敏、准确
 - 应用领域：环境监测、其他应用



补充：质谱法 (Mass Spectrometry)

- ❖ 重要的仪器分析方法，在科学研究中是目前最活跃的仪器分析方法
- ❖ 基本原理：电离源将样品（分子/原子）解离，产生**带电粒子**，在电磁场作用下按**质荷比 m/e 比**分离，得到质谱图
- ❖ 分类：
 - 原子质谱，无机元素
 - 分子质谱，小分子
 - 生物质谱，大分子





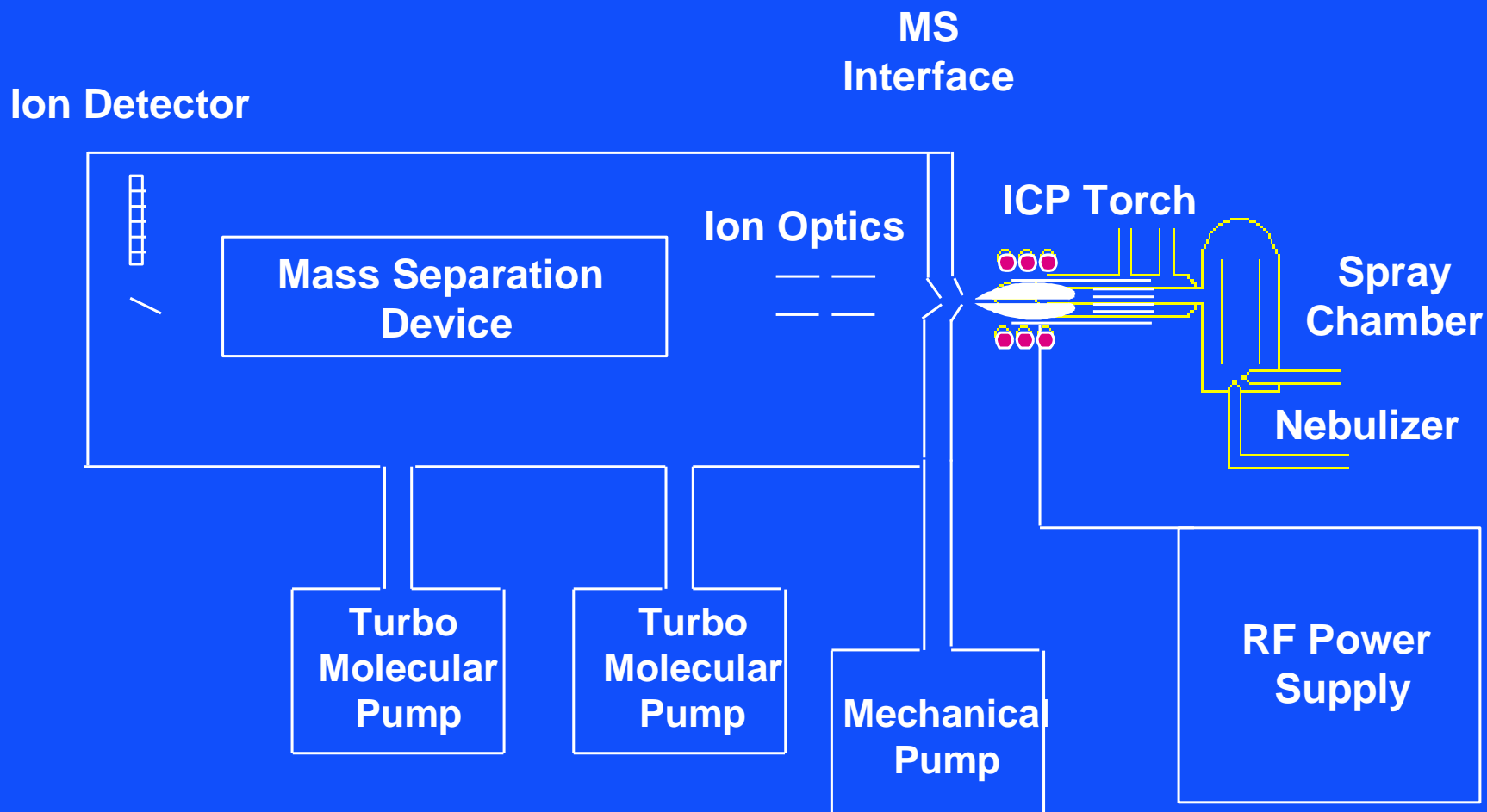
电感耦合等离子体-质谱法 (ICP-MS)

无机质谱： $M - ICP - M^{n+}$ ， m/e 质谱分离
同时测定痕量多元素

- ❖ **测定对象**：绝大多数金属元素和部分非金属元素，100多
- ❖ **检测限**： $1 \times 10^{-5}(\text{Pt}) \sim 159(\text{Cl}) \text{ ng/mL}$
- ❖ **精密度**：相对标准偏差 $\text{RSD} < 5\%$
- ❖ **应用范围**：地质、环境、冶金、生物、医药、核工业
- ❖ **可测定同位素的比率**

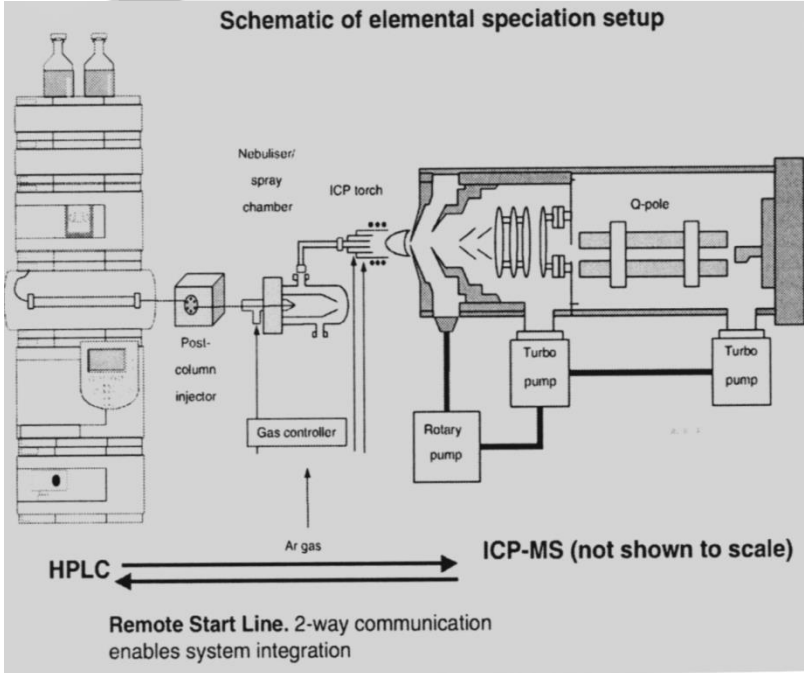


ICP-MS仪器结构



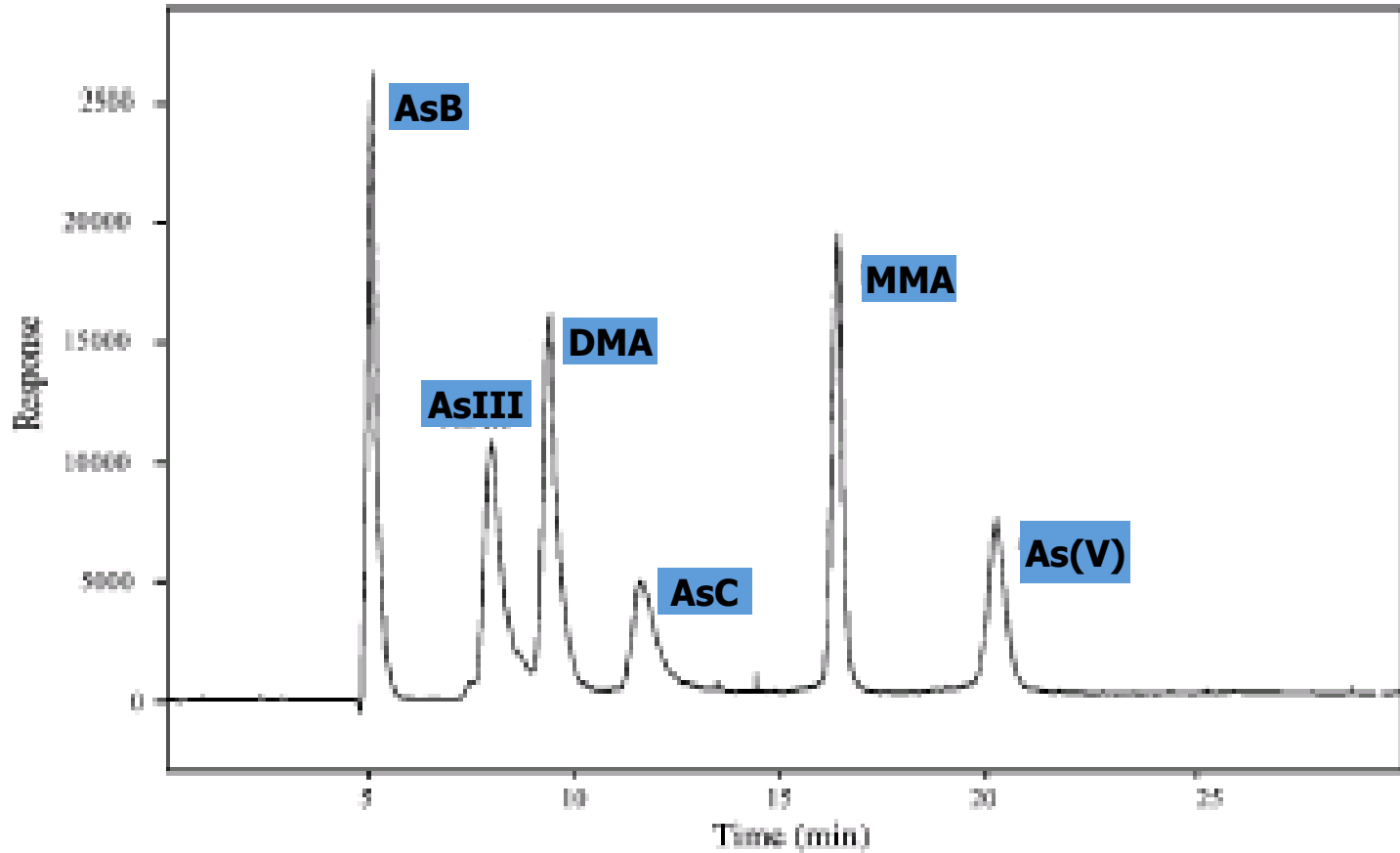
HPLC-ICP-MS法

Schematic of elemental speciation setup



仪器结构原理

六种As化合物在HPLC-ICP-MS分析方法中的出峰情况



Milstein L.S. et. al., *J. Agric. Food Chem.* **2003**, 51, 4180-4184



作业 6

P213

2、3、10、11