



# 高纯材料制备技术(4)

Preparing Technologies of High-pure Materials

卢惠民 教授/博导  
北京航空航天大学材料学院  
13331151800, 13910518379  
luhuimin@buaa.edu.cn



October 24, 2013, Beijing, China

- 高纯材料分析方法 (2)
  - 高纯金属材料分析概述
    - 高纯金属材料的纯度分析原则
    - 高纯金属材料纯度的玷污控制
  - 高纯金属的分析方法
    - 高纯金属材料纯度的化学分析方法
      - 原子吸收光谱法
      - 原子发射光谱法
      - 电感耦合等离子体发射光谱法
      - 电感耦合高频等离子体质谱法
      - 原子荧光光谱法
      - X射线荧光光谱法
      - 激光质谱法
      - 辉光放电质谱法
      - 中子活化分析法
      - 负离子热表面电离质谱法
      - 其他分析技术
    - 超纯金属材料纯度的物理测定方法



## 高纯金属材料分析方法

### · 高纯金属材料分析概述

#### · 高纯金属材料的纯度分析原则

高纯金属材料的纯度一般用减量法衡量。减量计算的杂质元素主要是金属杂质，不包括C、O、N、H等间隙元素，但是间隙元素的含量也是重要的衡量指标，一般单独提出。依应用背景的不同，要求进行分析的杂质元素种类少则十几种，多则70多种。简单地讲高纯金属是几个N并不能真正的表达其纯度，只有提供杂质元素和间隙元素的种类及其含量才能明确表达高纯金属的纯度水平。在高纯金属中要控制的主要杂质包括：碱金属、碱土金属、过渡族金属、放射性金属(U、Th)等。例如对于高纯钴，一般要求碱金属、碱土金属、过渡族金属杂质的单元素含量小于 $1 \times 10^{-4}\%$ ，放射性杂质元素的单元素含量小于 $1 \times 10^{-7}\%$ ，间隙元素含量小于十万分之几。

高纯金属的纯度检测应以实际应用需要作为主要标准。例如目前工业电解钴的纯度一般接近99.99%，而且检测的杂质元素种类较少。我国电解钴的有色金属行业标准(YS/T255—2000)仅要求分析C、S、Mn、Fe、Ni、Cu、As、Pb、Zn、Si、Cd、Mg、P、Al、Sn、Sb、Bi等17个杂质元素，Co 99.98%电解钴的杂质总量不超过0.02%，但这仍然不能满足功能薄膜材料的要求。





高纯金属中痕量元素的检测方法应具有极高的灵敏度。痕量元素的化学分析是指1g样品中含有微克级【 $10^{-6}\text{g}(\mu\text{g})/\text{g}$ 】、纳克级【 $10^{-9}\text{g}(\text{ng})/\text{g}$ 】和皮克级【 $10^{-12}\text{g}(\text{pg})/\text{g}$ 】杂质的确定。随着各学科研究的深入,待测元素含量越来越低,普通的滴定分析等无法准确测定痕量元素,因此促进了仪器测试技术不断发展,痕量、超痕量多元素的同时或连续测定已成为可能。常用的手段有质谱分析(采用电感耦合高频等离子质谱ICP-MS分析仪,金属中痕量杂质可达 $0.1\times 10^{-7}\%$ 以下,分析灵敏度为 $0.01\times 10^{-7}\%$ )、中子和带电粒子活化分析(具有较高的灵敏度,如反应堆的中子通量为 $10^{13}\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,可分析到 $10^{-9}\sim 10^{-10}\text{g}$ 范围)、光谱分析(使用最多的是化学光谱法)、X射线荧光光谱分析等。此外,半导体材料中的电离杂质浓度通过霍尔系数测定,一些金属的纯度用剩余电阻率测定,微观结果可用扫描电镜、超微量元素微区分析和表面分析用电子探针分析。

#### • 高纯金属材料纯度的玷污控制

大多数高纯金属材料在制备过程中可能会遇到空气的玷污、试剂的污染、容器溶出的正误差、吸附或挥发引起的负误差以及采样或储存引起的假玷污。为使所制得的高纯金属材料纯度更高,必须研究玷污控制的问题。本节重点讨论高纯金属材料纯度的主要玷污源及玷污控制。





## ◆ 大气的污染

### A 空气微粒及其污染

空气污染是高纯金属材料制备过程中引起高空白或不规则高空白值的重要因素。空气飘尘中往往含有Na、K、Ca、Mg、Al、Fe、Zn、Mn、Pb等金属元素，有些组分，如Hg、I<sub>2</sub>和各种形式的C、N<sub>2</sub>、S和Pb的有机化合物，也可以部分地以气态形式存在。用滤膜取样器收集普通实验室的空气质量空气中尘埃达200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。尘埃中含有10%Ca、3%Fe、1.5%Al、0.5%Cu、5%Li、1.5%Ni、1%K、0.5%Mn等。此外，人员活动情况会明显地影响空气微粒含量，空调系统和机器运转也会制造出小微粒，化学反应、化学溅出物和被腐蚀的设备均可形成微粒。无可置疑，来自大气的污染是十分严重的。

— 美国国家标准局(NBS)分析化学中心曾系统地比较过100级超净室、净化柜与普通实验室、普通通风柜空气玷污情况，发现采取净化措施后，所制得的金属材料纯度明显提高很多，而且局部密闭也可避免玷污。

### B 制备实验室的净化

— 建立洁净的制备实验室的重要性已普遍为人们所认识。环境洁净等级的划分是根据大气中所含颗粒数目和大小来确定的。美国联邦标准209a和209b对各种洁净环境的空气质量做了明确的规定，见表10-1。(1ft=0.3048m)



表 10-1 美国联邦标准 209a 和 209b 的洁净标准

级 别	工作面最大玷污, 颗粒数 (0.028m <sup>3</sup> )	级 别	工作面最大玷污, 颗粒数 (0.028m <sup>3</sup> )
100	100 (≥0.5μm)	100000	100000 (≥0.5μm)
	0 (≥5.0μm)		
10000	10000 (≥0.5μm)		70 (≥5.0μm)
	65 (≥5.0μm)		

达到100级的标准主要靠空气过滤。干燥型高效微粒空气过滤器(HEPA)对0.3μm微粒的过滤效率为99.97%，经HEPA过滤后的空气流动模式有层气流和湍气流。湍气流设计通常只能达到美国联邦标准10000~100000级水平，且很难避免交叉污染，因此多数采用层气流设计方案。

为了控制环境化学空白，除空气质量外，必须精心选择建设实验室所用的材料(应当选用具有抗氧化、抗腐蚀、耐磨损、不剥落、不吸尘和容易清除污物的材料)；地板最好用均匀打孔的夹层地板；地板和墙壁的连接要圆滑；实验室墙壁应涂抗腐蚀的环氧树脂漆；室内要求无缝隙，所有窗口和墙壁的孔洞必须用硅酮堵塞；室内空气压力应高于室外气压；用轻质塑料做成天花板；实验室的管道、电线设施均安装在回风墙或夹层地板内；室内相对湿度应保持在50%左右。





## ◆ 器壁和容器的污染

高纯金属材料制备的全过程中的任一步骤都离不开容器和器具。所制备的材料和容器接触时,可能通过三种方式影响其纯度:

- (1) 容器壁吸附了所制备材料。
- (2) 容器材料组分被溶出。
- (3) 原已吸附的器壁上的组分可能再解吸进入溶液。

## A 材料的选择

高纯金属材料制备所需的容器和器具材料要求化学稳定性好、纯度高、热稳定性好。各种容器材料一般按聚四氟乙烯>聚乙烯>石英>铂>硬质玻璃的顺序进行适用性评价,这顺序反映了容器的玷污减少情况,这些材料的性质主要列于表10-2。其中透明石英具有热稳定性好、化学稳定性强、纯度高以及线膨胀系数小的特点,便于加工成各种器皿、亚沸蒸馏器、试剂瓶、储样瓶、烧杯、蒸发皿和石英舟等。聚四氟乙烯具有很强的抗化学腐蚀的能力,既不与任何酸或碱作用,也不与任何单一的有机溶剂起化学反应,并可以在低于250℃温度下使用;可以取代铂制作蒸馏器,用于HF提纯;其表面自由能极小,便于溶液定量转移;也是酸溶液试样极好的高压罐材料,已有聚四氟乙烯试剂瓶、烧杯、分液漏斗等商品。聚乙烯材料对酸、碱、盐的水溶液均很稳定,但氧化性介质对它有破坏作用,耐热性差,在高纯金属材料的制备过程中广泛用作材料的储存容器、洗瓶、工作台面、过滤器等。



表 10-2 容器材料的主要性质

材料名称	极限温度/°C	耐腐蚀性			
		10% (体积分数) HF	10% (体积分数) HCl 或 10% (体积分数) HNO <sub>3</sub>	100g/L NaOH	卤代烃
聚四氟乙烯	250	好	好	好	好
聚乙烯(直线型)	110	好	好	良好	差
聚乙烯(常规)	80	好	好	良好	差
透明石英	1100	差	好	差	好
铂	1500	好	好	好	好
硼硅玻璃	800	差	好	差	好

## B 容器的清洗方法

如果容器表面的吸附物或者加工制作过程的污染物不进行彻底清洗，将对高纯金属材料制备造成严重的污染。清洗容器的目的是为了完全清除吸附在容器表面的污染物，防止从外部引入新的污染物，有效地抑制容器表面化学组成的溶出。为此，其清洗方法不同于传统容器的洗涤方法。表10—3归纳了各种容器材料的清洗方法。





表 10-3 各种容器材料的清洗方法

容器材料	清洗的污染物	清洗试剂
玻璃, 石英, 塑料	吸附的金属杂质	稀 HCl(1+1)
玻璃, 石英, 塑料	有机物	HCl(1+1)-0.15% (体积分数) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
金属, 玻璃, 石英	油脂	10% (体积分数) NaOH-2% (体积分数) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
金属, 塑料	硅薄膜	5% ~ 10% (体积分数) HF
玻璃, 石英, 塑料	吸附的金属杂质	10% ~ 20% (体积分数) HNO <sub>3</sub> 浸泡
玻璃, 石英, 塑料	吸附的金属杂质	HCl(1+1)-6% (体积分数) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 混合液(1+1) 加热煮沸
聚四氟乙烯	吸附的金属杂质	HNO <sub>3</sub> -HCl 混合液(3+1) 煮沸
聚四氟乙烯	吸附的金属杂质和油脂	先用 100g/L NaOH-2% (体积分数) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 漂洗, 再用 HCl(1+1) 或 HNO <sub>3</sub> (1+1) 煮沸
聚乙烯, 有机玻璃, 聚四氟乙烯	污染物	非离子表面活性剂 OP-7 或 OP-10
聚乙烯, 有机玻璃, 聚四氟乙烯	污染物	5g (NH <sub>4</sub> )CO <sub>3</sub> -5g EDTA-1g OP-7 溶于 1L 水中, 在 170℃ 中浸泡



## ◆ 试剂的污染

### A 纯水

纯水是高纯金属材料制备过程中用量最大的试剂，水的纯度直接影响材料的纯度。美国材料试验协会(AS TM)对试剂级纯水的类型及规格做了明确规定。目前，高纯金属材料的制备过程大多使用经离子交换后的去离子水，但原来水中的电解质胶态物不能除去，同时其本身也会溶出少量有机物。国外某学者提出水经离子交换系统去离子后，通过 $0.2\mu\text{m}$ 聚四氟乙烯过滤膜除去微粒，再经过双蒸石英蒸馏器提纯，制得的高纯水，其中各种元素的最大质量浓度均小于 $0.1\text{ng/mL}$ 。采用离子交换结合石英蒸馏器进行亚沸蒸馏可制得仅含 $0.02\text{ng/mL Zn}$ ， $0.01\text{ng/mL Pb}$ ，小于 $0.01\text{ng/mL}$ 的Cd和Cu的高纯水。

采用亚沸蒸馏方法(蒸馏速度为 $2000\text{mL/h}$ )提纯水的效果见表10—4。制得的纯水如何传输、保存与使用也是非常重要的。例如用高压聚乙烯瓶储存电阻为 $13\text{M}\Omega$  ( $13 \times 10^6 \Omega$ )的纯水，两周后电阻便会下降至 $1.2\text{M}\Omega$ ，这是由于空气中的 $\text{CO}_2$ 渗入容器所致。储存在聚四氟乙烯或聚乙烯容器中的纯水，30天后水中的某些元素可能增加5~10倍。用硼硅玻璃瓶储存纯水时，水中杂质(Pb、Al、Fe、Zn、Cu)的浓度要比用聚乙烯瓶或聚丙烯瓶储存高得多。





表 10-4 亚沸蒸馏法提纯水和无机酸的效果 (%)

杂质元素	水	HCl	HNO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HF
Pb	$0.008 \times 10^{-7}$	$0.07 \times 10^{-7}$	$0.02 \times 10^{-7}$	$0.2 \times 10^{-7}$	$0.6 \times 10^{-7}$	$0.05 \times 10^{-7}$
Tl	$0.01 \times 10^{-7}$	$0.01 \times 10^{-7}$		$0.1 \times 10^{-7}$	$0.1 \times 10^{-7}$	$0.1 \times 10^{-7}$
Ba	$0.01 \times 10^{-7}$	$0.004 \times 10^{-7}$	$0.01 \times 10^{-7}$	$0.1 \times 10^{-7}$	$0.3 \times 10^{-7}$	$0.1 \times 10^{-7}$
Te	$0.004 \times 10^{-7}$	$0.01 \times 10^{-7}$	$0.01 \times 10^{-7}$	$0.05 \times 10^{-7}$	$0.1 \times 10^{-7}$	$0.05 \times 10^{-7}$
Sn	$0.02 \times 10^{-7}$	$0.05 \times 10^{-7}$	$0.01 \times 10^{-7}$	$0.3 \times 10^{-7}$	$0.2 \times 10^{-7}$	$0.05 \times 10^{-7}$
In		$0.01 \times 10^{-7}$	$0.01 \times 10^{-7}$			
Cd	$0.005 \times 10^{-7}$	$0.01 \times 10^{-7}$	$0.01 \times 10^{-7}$	$0.05 \times 10^{-7}$	$0.3 \times 10^{-7}$	$0.03 \times 10^{-7}$
Ag	$0.002 \times 10^{-7}$	$0.03 \times 10^{-7}$	$0.1 \times 10^{-7}$	$0.1 \times 10^{-7}$	$0.3 \times 10^{-7}$	$0.05 \times 10^{-7}$
Sr	$0.002 \times 10^{-7}$	$0.01 \times 10^{-7}$	$0.01 \times 10^{-7}$	$0.02 \times 10^{-7}$	$0.3 \times 10^{-7}$	$0.1 \times 10^{-7}$
Se			$0.09 \times 10^{-7}$			
Zn	$0.04 \times 10^{-7}$	$0.2 \times 10^{-7}$	$0.04 \times 10^{-7}$	$0.1 \times 10^{-7}$	$0.5 \times 10^{-7}$	$0.2 \times 10^{-7}$
Cu	$0.01 \times 10^{-7}$	$0.1 \times 10^{-7}$	$0.04 \times 10^{-7}$	$0.1 \times 10^{-7}$	$0.2 \times 10^{-7}$	$0.2 \times 10^{-7}$
Ni	$0.02 \times 10^{-7}$	$0.2 \times 10^{-7}$	$0.05 \times 10^{-7}$	$0.5 \times 10^{-7}$	$0.2 \times 10^{-7}$	$0.3 \times 10^{-7}$
Fe	$0.05 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-7}$	$0.3 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-7}$	$7 \times 10^{-7}$	$0.6 \times 10^{-7}$
Cr	$0.02 \times 10^{-7}$	$0.3 \times 10^{-7}$	$0.05 \times 10^{-7}$	$9 \times 10^{-7}$	$0.2 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-7}$
Ca	$0.08 \times 10^{-7}$	$0.06 \times 10^{-7}$	$0.2 \times 10^{-7}$	$0.2 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-7}$
K	$0.09 \times 10^{-7}$	$0.5 \times 10^{-7}$	$0.2 \times 10^{-7}$	$0.6 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-7}$
Mg	$0.09 \times 10^{-7}$	$0.6 \times 10^{-7}$	$0.1 \times 10^{-7}$	$0.2 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-7}$
Na	$0.06 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-7}$	$9 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-7}$
总和	$0.5 \times 10^{-7}$	$6.2 \times 10^{-7}$	$2.3 \times 10^{-7}$	$16 \times 10^{-7}$	$27 \times 10^{-7}$	$17 \times 10^{-7}$

## B 无机酸及其他

高纯金属材料制备所需的试剂纯度要求比较高。市售的所谓“超纯”试剂有时也不一定能满足要求。试剂纯度除取决于生产厂家对杂质的控制外，还因运输、储存容器和存放时间的不同有较大的差别。制备高纯度的金属材料需要有效控制试剂引起的玷污，必须经常将购买回来的试剂再进行提纯，像无机酸之类的试剂的特别纯化通常是必不可少的。

### ◆ 制备过程中的污染和损失

对高纯金属材料制备过程中的污染和损失进行全面阐述是困难的。以下仅着重讨论一些基本操作过程的污染和损失问题。

#### A 试样的采集和储存

采样和储存对金属材料纯度的影响已越来越为人们所认识。对所采得的样品首先要保证非污染性的制样环境和采用低污染的制样器具和容器，以消除最主要污染源。对于一些经切割等机械处理的固体试样都必须用适当溶剂清洗表面的玷污。

对于液态试样，如四氯化锆、三氯氢硅等不仅具有挥发性，而且有腐蚀性和易水解的特性，因此必须选用抗腐蚀的、干燥的储样器并在密封低温条件下储存。

选择适当材料的洁净容器、控制一定酸度、低温储存是应该遵守的基本原则。金属试样较少发生变质问题，但储存时间较长，可能发生氧化腐蚀等现象。例如镓存放一定时间后，可观察表面氧化膜的形成，而且发现杂质的偏析现象。





## B 试样粉碎时的污染

大块固体取样也是一个棘手的问题，因为碾碎或研磨都会玷污，而且难以用空白进行校正。研磨材料的选择必须非常硬，或者不含金属材料元素。固体试样的研磨方法很多，但实际上常用洁净的聚乙烯或聚四氟乙烯薄膜把试样包扎好，置于不锈钢钢墩上，用钢锤敲打，直至大部分试样成粉末为止，必要时再用适当磨具研细。

## C 试样分解过程的玷污控制

湿法分解试样时污染来自酸、大气飘尘和容器。损失的发生主要在热酸中的某些元素的挥发。

气相压力溶样是利用酸蒸气在特殊设计的密闭容器中分解试样，将试剂纯化和试样溶解紧密地结合起来。它已用于硅、锗、二氧化锗、石英等高纯物料的分解。在活性气流中分解无机物往往是非常有效的，有些元素与气体反应生成挥发性化合物，因此可以将分解与分离结合起来，成功地用于分离基本或富集元素。用气体分解试样的最大优点是避免试剂的玷污，适用于提高金属材料纯度。



# 高纯金属的分析方法

• 现代分析测试方法主要是检测物质化学成分、结构及某些物化特性，广泛应用于科研、过程控制、冶金等领域。工业生产科研都离不开对材料成分的检测，随着新材料的不断涌现，用于材料分析的各种方法应运而生。各类分析方法的工作原理涉及电子学、物理学、化学等诸多学科，利用的是物质的差异，通过不同的途径，将非电量转换成电量。各类分析方法的信号转换机理繁多，涉及电学、原子发射和吸收光谱、色谱等。现代分析仪器是探测物质相互作用产生的信息，确定物质在各个层次的组成、含量、结构、形貌和状态的仪器，其种类繁多、设备复杂，采用的工作原理各不相同，结构差异也很大。但它们的共同特征是把非电量的物理量转换成电信号进行测量，基本功能框架是一致的，主要包括：

- (1) 激发样品信息的激发源；
- (2) 样品与样品支承装置及其环境结构；
- (3) 分选各种特征量的分析系统；
- (4) 检测特征信号并转换成电信号的检测器与检测器接口电路；
- (5) 信号加工与处理部件；
- (6) 结果分析、记录与显示系统；
- (7) 电源系统与辅助设备，如真空系统、高低温装置等。



对于大型现代分析仪器，一般均利用计算机进行辅助测试分析，使得测试数据采集、处理和控制在控制融为一体，从而使高性能的自动测试系统具有通道多、精度高、功能强、操作简便等特点。

- 高纯金属材料纯度的化学分析方法

高纯金属材料纯度的主要分析方法是化学法。化学分析方法在环境质量监测、药品质量控制、卫生防疫检测等诸多领域具有不可替代的作用。

高纯金属材料纯度的化学分析方法主要有电感耦合高频等离子体发射光谱法(ICP-MS)、辉光放电质谱法(GD-MS)、负离子热表面电离质谱法(NTIMS)、中子活化分析法(NAA)、原子吸收光谱法(AAS)(包括火焰法(FLAAS)和石墨炉法(GFAAS)、原子发射光谱法(AES)、X射线光谱技术(XRF)等方法(见表10-5)。本节重点介绍几种实用分析技术的原理、仪器性能、应用及其发展概况。



表 10-5 半导体材料的痕量分析方法

分析方法	获得的信息	应用
吸光光度法	溶液中元素浓度的定量	原料中杂质分析, 工艺流程中间产物分析
原子吸收光谱法 (AAS)	溶液中元素浓度的定量	原料中杂质分析, 控制单晶玷污评价, 掺杂剂浓度分布
原子荧光光谱法 (AFS)	固体 (液体) 物料中元素的定性、定量	原料中杂质分析, 酸、试剂中杂质分析, 工艺流程中间产物分析
火花源质谱法 (SSMS)	固体中元素的定性、定量	原料中杂质分析, 钝化膜、掺杂剂浓度分析
质谱法 (MS)	气体成分的定性、定量	气体原料中杂质和电子零件容器内气体分析
中子活化法 (NAA)	元素的定量和定性	高纯材料杂质分析, 玷污分析, 掺杂剂浓度分布
俄歇电子能谱 (AES)	表面元素的鉴定和组成分析	表面玷污和表面分析
二次离子质谱法 (SIMS)	表面离子形态的定量、定性	掺杂剂浓度分布, 界面生成物组成的分析
电子能量损失光谱法 (EELS)	最表面电子结构	表面吸着物形态的鉴定, 表面生成物组成的分析
卢瑟福反散射光谱法 (RBS)	元素鉴定、定量, 结构分析	掺杂剂浓度分布, 界面生成物组成的分析
傅里叶变换红外光谱法 (FTIR)	原子团的鉴定、定量	半导体中碳、氧浓度的测定, 退火过程载流子浓度变化的评价
X 射线电子能谱法 (XPS)	元素定性结合状态, 化学转换	氧化物, 硅化物等界面生成物组成结论的评价
透射电子显微镜 (TEM)	薄膜形态	展示物件的内部或表面
扫描电子显微镜 (SEM)	表面形态	单晶缺陷, 金属镀膜的空隙观察



## ◆ 原子吸收光谱法

### A 概述

原子吸收光谱法(AAS)是基于被测元素基态原子在蒸气状态对其原子共振辐射的吸收进行元素定量分析的方法,具有灵敏度高、谱线简单、选择性好和不易受激发条件影响等特点,且适用范围广,可测定70多种元素,是痕量和超微量元素分析的重要手段之一,在地质、冶金、机械、化工、农业、食品、轻工、生物医药、环境保护、材料科学等各个领域有广泛的应用。原子吸收光谱仪又称原子吸收分光光度计,常见的生产厂家有:美国瓦里安、PE(Perkin Elmer)、日本岛津、日立、德国耶拿、中国普析、东西电子等。图10—1为日本岛津AA-6300型原子吸收光谱仪装置图。



图10-1 日本岛津AA-6300型  
原子吸收光谱仪



## B AAS的原理

原子吸收光谱法是利用处于基态的原子蒸气对光源辐射的共振线的吸收进行元素定量分析的方法。首先将试样变为原子蒸气，然后用一个与待测元素相同的金属元素做成的空心阴极灯作光源，由它发射出与待测元素吸收波长相同的特征谱线，该辐射通过原子蒸气时被吸收而减弱。再经过单色器和检测器测得特征谱线的吸光度或透射比，即可求得待测元素的含量。

原子吸收光谱仪由光源、原子化器、单色器和检测器等四部分组成。图10—2为原子吸收光谱仪结构图。

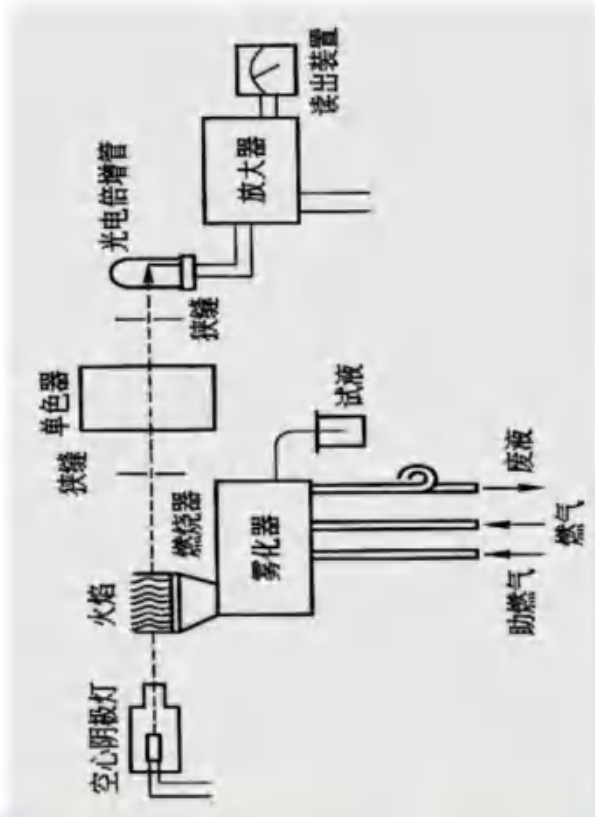


图10-2 原子吸收光谱仪结构图



## CAAS的应用特点

近年来，火焰原子吸收光谱法(FAAS)的应用研究取得了很大进展，诸如原子捕集、缝管技术以及增感效应等新技术的开发研究使FAAS的灵敏度有较大的提高，灵敏度达 $10\text{ng/mL}$ (1%吸收)。石墨炉原子吸收光谱法(FGAAS)也相继出现了一些行之有效的测定新技术，如石墨管改进技术、最大功率升温原子化和塞曼效应背景校正等，对改善待测元素的原子化条件、降低检出限、消除或降低基体效应的影响均起着重要作用。斯莱提出的稳定平台炉方法就是通过联合应用上述各种技术实现等温原子化的设想，其灵敏度高达 $1\text{ng/g}$ (1%吸收)，可与火花源质谱法(SSMS)和中子活化法(NAA)相媲美。

原子吸收在多元素分析方面有突破。国内有人用原子吸收法采用空气-乙炔焰，以一套混合标准溶液及一份试液直接测定了金属锌中铜、铅、铁、镉四个主要杂质元素，对于铜和镉的测量范围为 $0.1 \times 10^{-4}\% \sim 15 \times 10^{-4}\%$ ，对于铅和铁的测量范围是 $1 \times 10^{-4} \sim 20 \times 10^{-4}\%$ 。国外有人用日立Z-9000型仪器对Pt、Pd、Rh、Ir、Ru和Au进行了多元素同时测定，一次可以测定4个元素，大大提高了分析效率。





## ◆ 原子发射光谱法

### A 概述

原子发射光谱法(AES)是根据处于激发态的待测元素原子回到基态时发射的特征谱线对待测元素进行分析的方法,可对约70种元素(金属元素及磷、硅、砷、碳、硼等非金属元素)进行定性、半定量和定量分析。1859年,基尔霍夫(G. R. Kirchhoff)、本生(R. W. Bunsen)研制了第一台用于光谱分析的分光镜,实现了光谱检验。在原子吸收光谱分析法建立后,其在分析化学中的作用下降,但新光源(电感耦合等离子体)、新仪器的出现,又使原子发射光谱法再次得到重视。

### B AES的原理

一般情况下,原子处于基态,通过电致激发、热致激发或光致激发等激发光源作用下,原子获得能量,外层电子从基态跃迁到较高能态变为激发态,约经 $10^{-8}\text{s}$ ,外层电子就从高能级向较低能级或基态跃迁,多余的能量以发射可得到一条光谱线。原子发射光谱法分析过程包括了三个主要步骤:由光源提供能量使样品蒸发形成气态原子并进一步使气态原子激发而产生光辐射;将光源发出的复合光经单色器分解成按波长顺序排列的谱线,形成光谱;用检测器检测光谱中谱线的波长和强度。由于待测元素原子的能级结构不同,因此发射谱线的特征不同,据此可对样品进行定性分析;而根据待测元素原子的浓度不同,因此发射强度不同,可实现元素定量测定。图10—3为原子发射光谱仪原理图。





原子发射光谱分析仪器的类型有多种，如火焰发射光谱、微波等离子体光谱仪、电感耦合等离子体光谱仪、光电光谱仪、摄谱仪等；由三部分构成：光源、分光 and 检测系统。图10-4为原子发射光谱仪装置图。

## C AES的应用特点

在一般情况下，用于1%以下含量的组分测定，检出限可达 $10^{-6}$ ，精密度为 $\pm 10\%$ 左右，线性范围约2个数量级。

原子发射光谱法是测定高纯金属或半导体材料中痕量杂质的主要分析方法之一，经常采用预富集与AES测定联用技术。这种联用技术既保持了AES同时检测多元素的特点，又克服了基体效应和复杂组分的干扰，便于引进利于痕量元素激发的缓冲剂，从而提高了检测灵敏度。

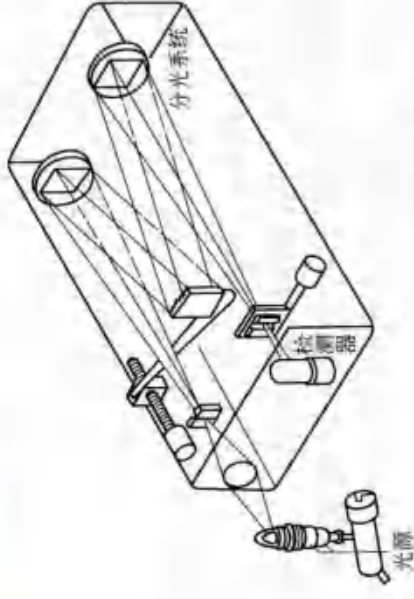


图 10-3 原子发射光谱仪原理图



图10-4 原子发射光谱仪装置图

痕量杂质富集物的光谱激发通常有溶液干渣法、粉末法和溶液法三种方法。溶液干渣法是将富集物溶液浓缩后转移到涂有封闭剂的石墨电极烘干后,用电弧、火花或空心阴极光源激发。粉末法是将痕量元素富集在几毫克或几十毫克石墨粉或外加基体中,并装入杯状石墨电极中,用电弧激发。溶液法是将富集物溶液直接送入电感耦合等离子体光源激发进行光谱测定。

原子发射光谱分析法的优点:

- (1)可多元素同时检测,各元素同时发射各自的特征光谱;
- (2)分析速度快,试样不需处理,同时对几十种元素进行定量分析(光电直读仪);
- (3)选择性高,各元素具有不同的特征光谱;
- (4)检出限较低,  $10 \sim 0.1 \text{g/g}$ (一般光源);
- (5)准确度较高,  $5\% \sim 10\%$ (一般光源)。

但是,原子发射光谱分析法还存在一些缺点:

- (1)在经典分析中,影响谱线强度的因素较多,尤其是试样组分的影响较为显著,所以对标准参比的组分要求较高;
- (2)含量(浓度)较大时,准确度较差;
- (3)只能用于元素分析,不能进行结构、形态的测定;
- (4)大多数非金属元素难以得到灵敏的光谱线。



## ◆ 电感耦合等离子体发射光谱法

### A 概述

原子发射光谱在20世纪50年代发展缓慢。工程热物理学家Reed于1960年设计了环形放电电感耦合等离子体炬,并指出其可用于原子发射光谱分析中的激发光源;光谱学家法塞尔和格伦菲尔德用于发射光谱分析,建立了电感耦合等离子体光谱仪(ICP—AES);70年代开始ICP-AES获广泛应用。ICP-AES分析仪常见的生产厂家有:美国瓦里安、珀金埃尔默、德国斯派克、法国HORIBA Jobin Yvon和日本岛津等。图10-5为电感耦合等离子体发射光谱仪装置图。

### B ICP-AES的结构

如前所述,ICP作为光源是ICP-AES与其他光谱仪的主要不同之处,其主要部件为高频发生器、等离子炬管和雾化器等三部分组成。

图10-6为ICP-AES工作原理图。



图10-5 电感耦合等离子体发射光谱仪

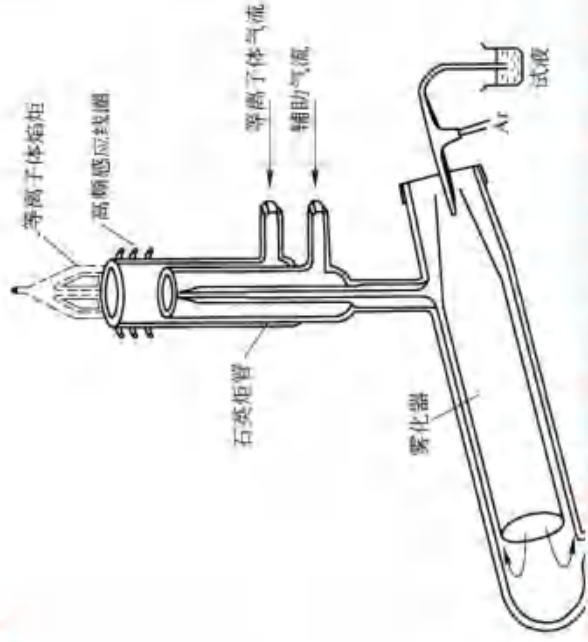


图10-6 ICP-AES工作原理图



## C ICP—AES的应用特点

ICP-AES技术的最大贡献是最早解决了单个痕量稀土元素的测定问题，成为当今各类分析方法中分析元素范围最广、含量跨度最大的多元素同时分析方法。

采用电感耦合等离子体(ICP)作为光源，则可使某些元素的检出限降低至 $10^{-7}\%$ ~ $10^{-8}\%$ ，精密度达到 $\pm 1\%$ 以下，线性范围可延长至7个数量级。这种方法可有效地用于测量高、中、低含量的元素。

ICP的工作温度比其他光源高，炬焰中心温度可达 $10000^{\circ}\text{C}$ ，又在惰性气氛条件下，有足够的蒸发、原子化和激发能力，利于难熔化合物的分解和激发，分析灵敏度高。

## ◆ 电感耦合高频等离子体质谱法

### A 概述

电感耦合高频等离子体质谱法(ICP—MS)技术是20世纪80年代发展成熟起来的一种痕量、超痕量多元素同时分析技术。被称为20世纪元素分析技术最重要的进展。由于它的高灵敏度和谱线相对简单，使它成为当今地质分析中痕量及超痕量元素分析最强有力的工具，并开辟了同位素分析的新领域。它在小量样品痕量元素的准确测定和铂族元素分析方面具有更诱人的前景，是高纯金属检测的必备手段。ICP-MS综合了等离子体极高的离子化能力和质谱的高分辨、高灵敏度及连续测定多元素的优点，检出限低至 $0.001\sim 0.1\text{ng/mL}$ ，测定的线性范围宽达5~6个数量级，还可测定同位素比值，可以说该技术





与不同的样品前处理及富集技术相结合成为现今痕量、超痕量金属元素分析领域最强有力的工具。用同位素稀释法测定回收率低的元素，已成为高纯金属多元素测定最有潜力的方法之一。

ICP-MS常见的生产厂家有美国珀金埃尔默、瓦里安、PE、Labconco、香港肯特等。图10-7为ICP-MS仪器装置图。

B ICP—MS的结构和工作原理

ICP—MS是以等离子体为离子源的一种质谱型元素分析方法，主要用于进行多种元素的同时测定，并可与其他谱分离技术联用，进行元素价态分析。由样品引入系统、电感耦合等离子体离子源、接口、离子透镜系统、四极杆质谱量分析器、检测器等构成，其他支持系统有真空系统、冷却系统、气体控制系统、计算机控制及数据处理系统等，仪器基本结构如图10-8所示。

C ICP-MS的应用特点

ICP—MS的分析特性包括：

(1)通过普性的核质比进行定性分析；



图10-7 ICP-MS仪器装置图

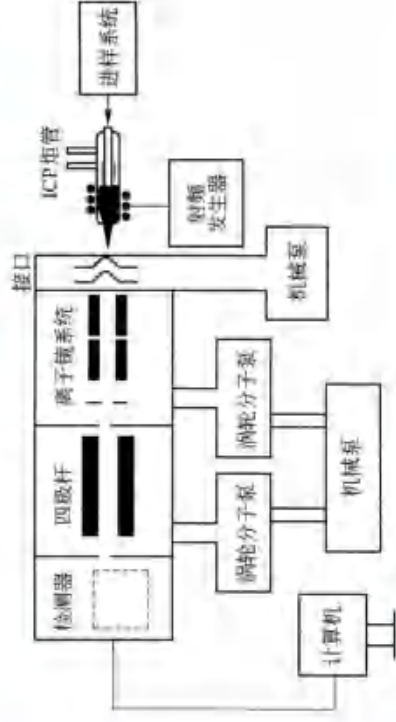


图10-8 ICP-MS基本结构示意图

Beijing, China

(2)通过谱线全扫描测定几乎所有元素的大致浓度范围,进行半定量分析,是元素分析研究工作的强有力工具;

(3)通过标准溶液的校正进行定量分析,也是日常分析工作中应用最广泛的性能;

(4)进行同位素比值测定,用于追踪来源实验及同位素示踪;

(5)与激光采样、流动注射、氢化物发生、低压色谱、高效液相色谱、气相色谱、毛细管电泳等进样或分离技术联用,应用于元素形态和元素蛋白质结合形态的分析。

## ◆原子荧光光谱法 A概述

原子荧光光谱法(AFS)是1964年以后发展起来的分析方法,是介于原子发射光谱(AES)和原子吸收光谱(AAS)之间的光谱分析技术。以原子在辐射能激发下发射的荧光强度进行定量分析,所用仪器与原子吸收光谱法相近。它的基本原理是基态原子(一般蒸气状态)吸收合适的特定频率的辐射而被激发至高能态,而后激发过程中以光辐射的形式发射出特征波长的荧光。主要用于金属元素的测定,在环境科学、高纯物质、矿物、水质监控、生物制品和医学分析等方面有广泛的应用。原子荧光光谱仪常见的生产厂家有法国HORIBA、北京普析、北京金索坤和南京达诺仪。图10-9为原子荧光光谱仪装置图。





## B AFS的原理

### a 原子荧光光谱的产生

气态自由原子吸收光源的特征辐射后，原子的外层电子跃迁到较高能级，然后又跃迁返回基态或较低能级，同时发射出与原激发辐射波长相同或不同的辐射即为原子荧光。原子荧光属光致发光，也是二次发光。当激发光源停止照射后，再发射过程立即停止。

### b 原子荧光的类型

原子荧光可分为共振荧光、非共振荧光与敏化荧光等三种类型。

### c 结构

原子荧光光谱仪分为非色散型和色散型。这两类仪器的结构基本相似，只是单色器不同。原子荧光光谱仪与原子吸收光度计在很多组件上是相同的，如原子化器（火焰和石墨炉）。图10-10为原子荧光光谱仪原理图。

## C AFS的应用特点

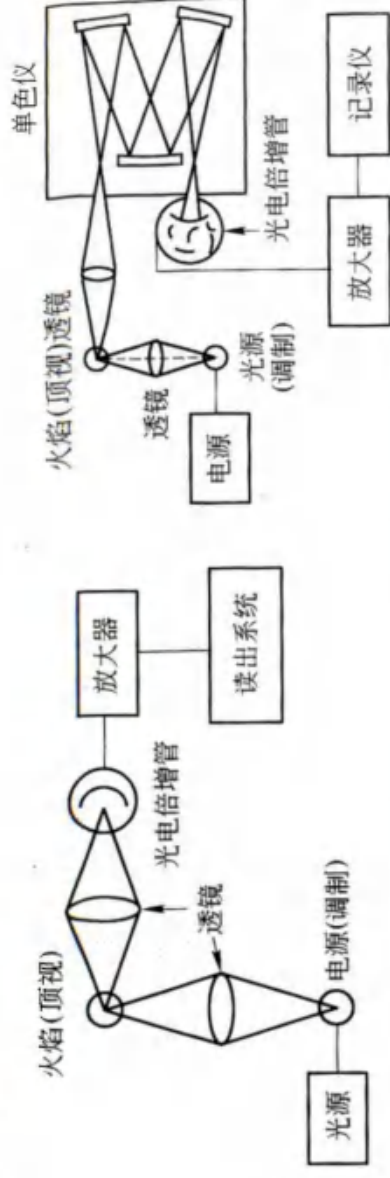
AFS的应用特点有：

- (1) 高灵敏度、低检出限，特别对Cd、Zn等元素有相当低的检出限，Cd可达 $0.001\text{ng}/\text{cm}^3$ 、Zn为 $0.04\text{ng}/\text{cm}^3$ 。由于原子荧光的辐射强度与激发光源成比例，采用新的高强度光源可进一步降低其检出限。
- (2) 谱线简单、干扰少。
- (3) 分析校准曲线线性范围宽，可达3~5个数量级。
- (4) 多元素同时测定。





图10-9 原子荧光光谱仪



(a)

(b)

图10-10 原子荧光光谱仪原理图

(a) 非色散型; (b) 色散型



October 24, 2013, Beijing, China



## ◆ X射线荧光光谱法

### A 概述

X射线荧光光谱法(XRF)是利用原级X射线光子或其他微观粒子激发待测物质中的原子,使之产生荧光(次级X射线)而进行物质成分分析和化学态研究的方法。在成分分析方面,X射线荧光光谱分析法是现代常规分析中的一种重要方法。

20世纪20年代瑞典的G. C. de赫维西和R.格洛克尔曾先后试图应用此法从事定量分析,但由于当时记录和探测仪器水平的限制,无法实现。40年代末,随着核物理探测器的改进,各种计数器相继应用在X射线的探测上,此法的实际应用才成为现实。1948年H.弗里德曼和L.S.伯克斯制成了一台波长色散的X射线荧光分析仪,此法由此开始发展起来。

随着X射线荧光分析理论和方法的逐渐开拓和完善,仪器的自动化和计算机水平的迅速提高,60年代本法在常规分析上的重要性已充分显示出来。70年代以后,又按激发、色散和探测方法的不同,发展成为X射线光谱法(波长色散)和X射线能谱法(能量色散)两大分支;两者的应用现已遍及炼钢、有色金属、水泥、陶瓷、石油、玻璃等行业。因其是一种环保型、非破坏性、分析精度高的分析技术,X射线荧光光谱技术在贵金属产品、饰品等无损检测方面有其独特的优势。X射线荧光光谱仪常见的生产厂家有美国珀金埃尔默、瓦里安、赛默飞世尔等。图10—11为X射线光谱仪装置图。

### B XRF的分类和结构

X射线荧光光谱仪分为波长色散、能量色散、非色散X荧光和全反射X荧光。

a 波长色散X射线荧光光谱





波长色散X射线荧光光谱采用晶体或人工拟晶体根据Bragg定律将不同能量的谱线分开, 然后进行测量。波长色散X射线荧光光谱一般采用X射线管作激发源, 可分为顺序式(或称单道式或扫描式)、同时式(或称多道式)和顺序式与同时式相结合的谱仪三种类型。顺序式通过扫描方法逐个测量元素, 因此测量速度通常比同时式慢, 适用于科研工作。同时式则适用于相对固定组成、对测量速度要求高和批量试样分析。顺序式与同时式相结合的谱仪结合了两者的优点。图10-12为波长色散X射线荧光光谱仪原理图。

## b 能量色散X射线荧光光谱

能量色散X射线荧光光谱采用脉冲高度分析器将不同能量的脉冲分开并测量。能量色散X射线荧光光谱仪可分为具有高分辨率的光谱仪、分辨率较低的便携式光谱仪和介于两者之间的台式光谱仪。高分辨率光谱仪通常采用液氮冷却的半导体探测器和探测器, 如Si(Li)和高纯锗探测器等。低分辨率光谱仪常常采用正比计数器或闪烁计数器为探测器, 它们不需要液氮冷却。近年来, 采用电致冷的半导体探测器, 高分辨率光谱仪已不用液氮冷却。同步辐射X射线荧光光谱、质子激发X射线荧光光谱、放射性同位素激发X射线荧光光谱、全反射X射线荧光光谱、微区X射线荧光光谱等较多采用的是能量色散方式。

## c 非色散X射线荧光光谱

非色散谱仪不是采用将不同能量的谱线分辨开来, 而是通过选择激发、选择滤波和选择探测等方法使测量分析线而排除其他能量谱线的干扰, 因此一般只适用于测量一些简单和组成基本固定的样品。





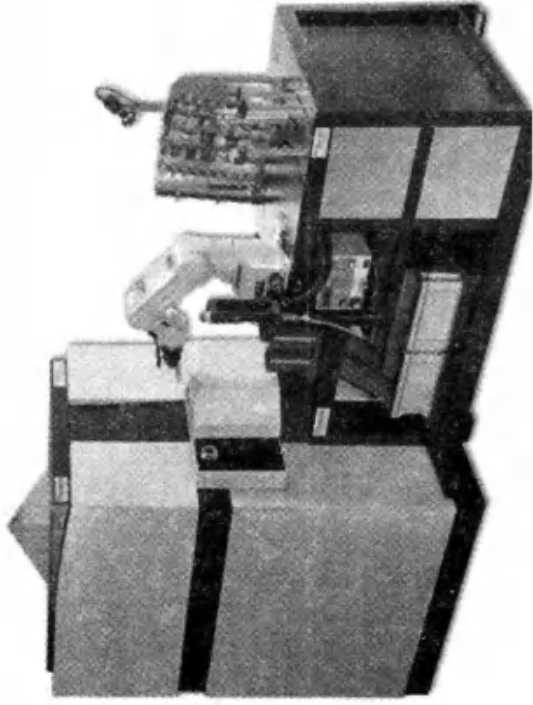


图10-11 X射线光谱仪

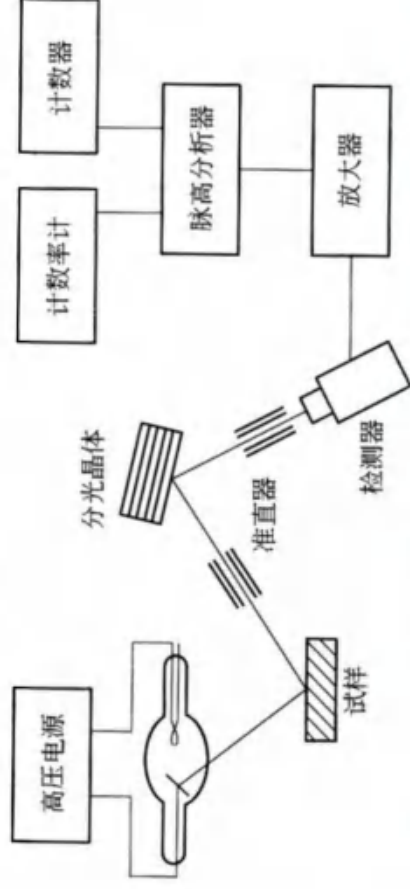


图10-12 波长色散X射线荧光光谱仪原理图

## d 全反射X射线荧光光谱

如果介质1相对于介质2为光密介质，介质2相对于介质1为光疏介质。对于X射线，一般固体与空气相比都是光疏介质。因此，如果介质1是空气，那么折射射线会偏向界面。如果介质1的掠射角足够小，并使介质2的掠射角为零，此时的掠射角称为临界角。当介质1的掠射角小于临界角时，界面就像镜子一样将入射线全部反射回介质1中，这就是全反射现象。

## C、XRF的分析特性

XRF的特点有：

- (1)分析的元素范围广，从4Be到92U均可测定；
- (2)荧光X射线谱线简单，相互干扰少，样品不必分离，分析方法比较简便；
- (3)分析浓度范围较宽，从常量到微量都可分析，重元素的检测限可达 $10^{-6}$ 量级，轻元素稍差；
- (4)分析样品不被破坏，分析快速、准确、便于自动化；
- (5)样品可以是固体、粉末、熔融片、液体等；
- (6)具有重现性好、测量速度快、灵敏度高的特点；
- (7)无标半定量方法可以对各种形状样品定性分析，并能给出半定量结果，结果准确对某些样品可以接近定量水平。





## ◆ 激光质谱法

### A 概述

人们对物质做质谱研究始于19世纪末。1898年，实现了在电场和磁场中偏转正离子束；1912年，使用磁偏转仪器证明氦有相对原子质量为20和22的两种同位素存在；1919年，制造出了最精密的测量质量的仪器——质谱仪，分为单聚焦和双聚焦，其分辨率相当于一光学系统，后有四极质谱，分辨率为1000s，检测范围为一至几百个相对原子质量。图10-13为激光质谱仪装置图。激光质谱法(REMPI+TOF-MS)的基本原理是REMPI+TOF质谱的方法，确切地说它主要是(1+1)REMPI+TOF质谱方法。该方法在化学物理领域是一种比较常用的技术，它在研究分子与原子的能级结构等方面已获得了丰富的成果，现已发展成为一种比较成熟通用的研究方法。

### B 激光质谱法工作原理

激光质谱法是20世纪60年代随激光器的发展而发展起来的，是由德国人于1993年提出的一种全新的测污方法，是一种理想的用于对尾气进行多组分实时在线检测的分析工具。在对物质电离的过程中，只有与分子的吸收带共振的光才能实现对分子的有效电离，这个过程中分子与光相互作用实现了REMPI光谱选择。电离以后在经过飞行区时遵循动能定理：

$$E = mv^2 / 2 = qU \quad (10-1)$$





离子在被电离后获得的能量 $qU$ 相同，但是对于不同的分子因为质量不同，所以在飞行区飞行时速度是不同的。则离子到达离子收集器(微通道板)的时间不同，这样就得到质量随飞行时间的变化关系图，即分子的多光子电离飞行时间质谱(MPI-TOFMS)，在得到分子质谱的过程中实现了REMPI的质谱选择。

### C REMPI+TOF—MS的特点

与其他研究方法相比，激光质谱法有以下几个优点：

- (1)高选择性。TOF可以精确给出被探测物的质量数，因此，排除了产物种类的不确定性，REMPI可以获得不同分子的光谱，因而激光质谱法可以对光谱和质谱双重选择。
- (2)具有极高的灵敏度。利用激光质谱法对光离子的收集效率可达100%，成为高灵敏探测的有力手段，可作单原子和极低分子密度下的灵敏探测。
- (3)快的响应速度。激光质谱法的时间响应小于100ms，即瞬间、在线检测，有利于真实反映离子的真实面目。
- (4)可同时多组分测量。只要被所选激光激发电离的分子离子，碎片离子都能同时测量，这是通常探测方法所不能比拟的。
- (5)对环境气体不敏感。挑选对环境气体不敏感的激光波长进行实验，则可以很大程度上增强检测的准确性，可以提高信噪比，常用的激光波长是由Nd/YAG基频经二倍频产生的532nm、三倍频产生的355nm、四倍频产生的266nm及准分子激光器等。

基于以上优点，最近十几年来，这种方法在国内外物质研究领域得到了广泛应用。





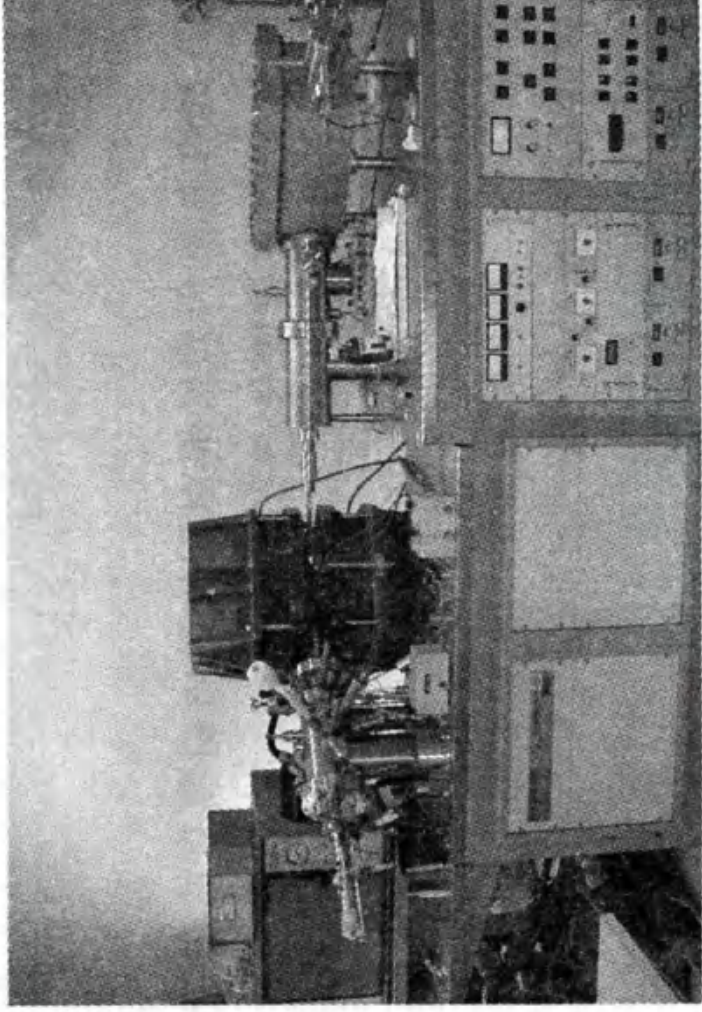


图10-13 激光光谱仪装置图





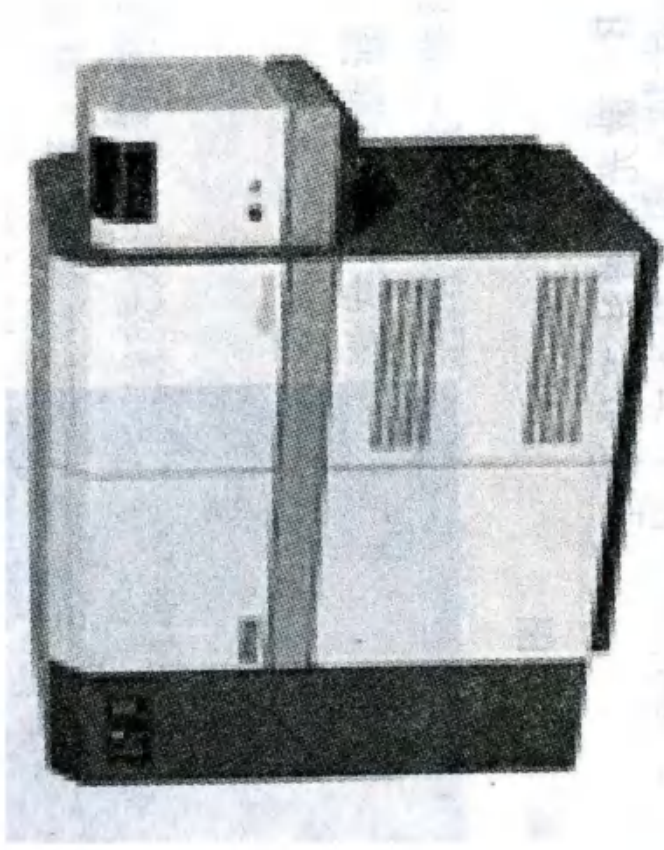


图10-14 美国热电公司生产的辉光放电质谱仪



October 24, 2013, Beijing, China

## B GD—MS的工作原理

辉光放电(GD)是在充有几十帕到几百帕惰性气体的双电极体系中,两电极之间施加几百伏的电压,使得体系里的惰性气体被击穿,从而生成稳定的等离子体。在GD中,样品的原子化是通过阴极溅射来实现的。受到电场加速的高能离子(主要是放电气体离子)在与样品阴极表面作用时通过一系列的三维弹珠式的晶格碰撞而失去动能。处在表面的样品原子就有可能获得足以克服晶格束缚的能量,在正常的情况下以平均能量为5~15eV的中性原子形式逸出样品表面。正离子由于受到阴极暗区电场的作用而返回到样品的表面,而中性原子将进一步扩散进入负辉区。由于GD的工作气压较高,粒子的碰撞频繁,除了实现对样品的原子化,GD也可使溅射出来的中性原子进一步产生电离。溅射物粒子扩散进入反应活跃的负辉区时,与其中的高能电子、亚稳态原子等发生频繁碰撞。一般认为,样品原子电离的两种主要方式是电子碰撞以及Penning离子化 $[M+S^+ \rightarrow M^++S+e (S^+ \text{为亚稳态惰性气体原子})]$ 。已经证实某些GD源中Penning离子化是居于主导地位的电离过程。

GD—MS在靠近阴极附近有一个非常活跃的阴极压降区,但是对于检测的信号,负辉区更为重要。后者包含着很多复杂的过程和机理,像电子碰撞、Penning离子化、辐射复合以及电荷转移等。为了使GD—MS获得良好的分析和技术应用,了解发生在GD—MS中的所有过程是十分必要的。尽管GD—MS偏离局部热力学平衡的特性使得有关工作的开展相当困难,但仍可以通过对等离子体中各种离子的行为进行数学模拟,以及通过等离子体诊断等途径对等离子体特性进行研究而获取有关信息。





电感耦合等离子体质谱(ICP—MS)、石墨炉原子吸收光谱法(GF—AAS)均可分析试样中痕量及超痕量组分,但试样一般均需先转换成溶液。大多数无机非金属材料本身难以溶解,试样的这种转换因稀释倍数较大而使方法的检出限上升,也易引入玷污而影响分析结果。采用溶液进样和常压分析的特点也使ICP-MS等分析技术无法测定C、N、O等非金属元素。相比之下,GD—MS可对固体样品直接进行分析的优点就突显出来了。GD-MS通常采用很方便的对样品杆推进式进样方式,更换样品时不必破坏离子源的真空,可以满足多种尺寸的棒状或块状固体样品分析的需要,样品的表面污染则可通过一定时间的预溅射过程得以清除。

## C GD—MS的分析特性

同ICP-MS法相比,辉光放电质谱法具有样品制备简单、可分析元素多的优点。C、O、N等气体元素分析由于受多种因素影响,分析准确度有待进一步评估,但仍可保证“数量级”上的准确性。同时还可避免ICP-MS法溶解过程中难溶元素的损失和污染的引入。因此更有利于工业分析中对样品纯度的全面分析检测。一般地,辉光放电质谱法具有检出限低、重复性好、分辨率高、固体进样且不需进行复杂的化学与处理等特点,可进行多元素同时、快速分析,具有非标定量能力,可为高纯乃至超纯金属或半导体材料提供痕量杂质元素的定量分析,在冶金和半导体领域有着广泛的应用前景。



与其他常用的固体进样分析技术包括X射线荧光光谱法(XRF)、火花源质谱法(SSMS)以及二次离子质谱(SIMS)等相比, GD-MS也表现出显著的优点。XRF法具有较好的准确度和精密度,但由于其检出限仅为微克级且存在严重的基体效应,难以满足高纯样品的分析要求。SSMS法精密度较差,应用已逐渐被GD-MS所取代。SIMS检出限同样很低,但主要用于微区分析, GD-MS更适合做样品平均含量分析,具有分析速度快、灵敏度高、分辨率高、离子源电离能力强、几乎可对周期表中所有元素做定性或定量分析的突出优点。具体特点如下:

(1)直接以固体形式分析试样,避免了繁琐的试样溶解过程中存在的耗时、高倍稀释以及产生的污染和浪费。

(2)基体效应小,辉光放电的直接固体形式制样,减小了化学基体的影响。样品表面原子是先被溅射出来而被激发的。对于不同的组织和结构的样品,虽然溅射率不同但对元素的激发过程不产生明显的效应。因此,也可通过计算各标准样品或纯物质的溅射率对测得的强度进行校正,就可以将不同组织和结构的样品中的同一元素制作在同一条校准线上。这也是定量深度剖面分析的理论依据。

(3)低能级激发,样品表面的原子被高能氦离子轰击,溅射出来进入等离子体后,主要受到碰撞而被激发。由于电子所带的能量较小,使原子处于低能级的激发,所产生的谱线往往是简单的原子谱线,因而谱线间的干扰较小。





(4) 放电稳定，可对分析试样进行逐层剥离，做表面、深度分析。对于镀层进行元素深度分布分析是GD-MS最重要的应用，它可以提供镀层涂镀量、镀层厚度、镀层成分，镀层元素成分纵向分布状况及镀层与基体交界处镀层成分与基本成分相扩散情况等信息。特别是近年来GD-MS技术的发展，使GD-MS可以分析几乎所有导体及非导体的材料，并具有良好的定量性。

(5) 自吸收效应小，在辉光放电光谱中，Grimm光源的设计试样激发时的等离子体厚度薄，所产生的自吸收效应小，因而能获得线性范围较宽的校准曲线。

(6) 分析速度快，可多元素同时测定。

(7) 试样的适应性，虽然辉光主要用来分析固体样品，但溶液试样通过适当的处理可溅射释放进入等离子体。同样，气体样品也可通过释放进入辉光放电进行分析。

(8) 可根据不同的需要选择采用不同的辉光放电。



## ◆ 中子活化分析法

### A 概述

中子活化分析(NAA)为一灵敏度很高而变化多端的分析方法,它的应用可说包罗万象,遍及各科的研究范围。中子活化分析的基本原理颇为简单,但它的方法却变化多端,可随问题的性质而做适当的变化。它的应用主要在微量元素的分析。当可供分析的样品数量很少,分析后该样品另有他用不能破坏时,中子活化分析几乎是唯一可行的方法。

中子活化分析的技术早在1936年由匈牙利放射化学家海凡塞(George Hevesy)与李维(Hilde Levi)两人用于分析不纯钋中的镭。到六七十年代才广泛使用并日趋成熟。目前使用中子活化分析技术可分析元素周期表中的大部分元素,并且随着实验技术和数据处理方法的不断完善,已建立在线分析系统,从而使中子活化分析的应用范围迅速扩大,现已在材料科学、环境科学、地质科学、生物医学、考古学和法学等领域得到广泛应用。图10—15为中子活化分析示意图。NAA分析大致可分为仪器中子活化分析法及分离中子活化分析法两大类。前者于活化后不需任何化学处理而直接分析,其优点为简单省时且可配合计算机的使用使分析自动化,其缺点为灵敏度较差及各元素间的干扰性较大。后者则于活化后经化学分离,然后再进行分析,其优点则正和前者相反。至于实际应用时则须视问题的性质而采用适当的方法。





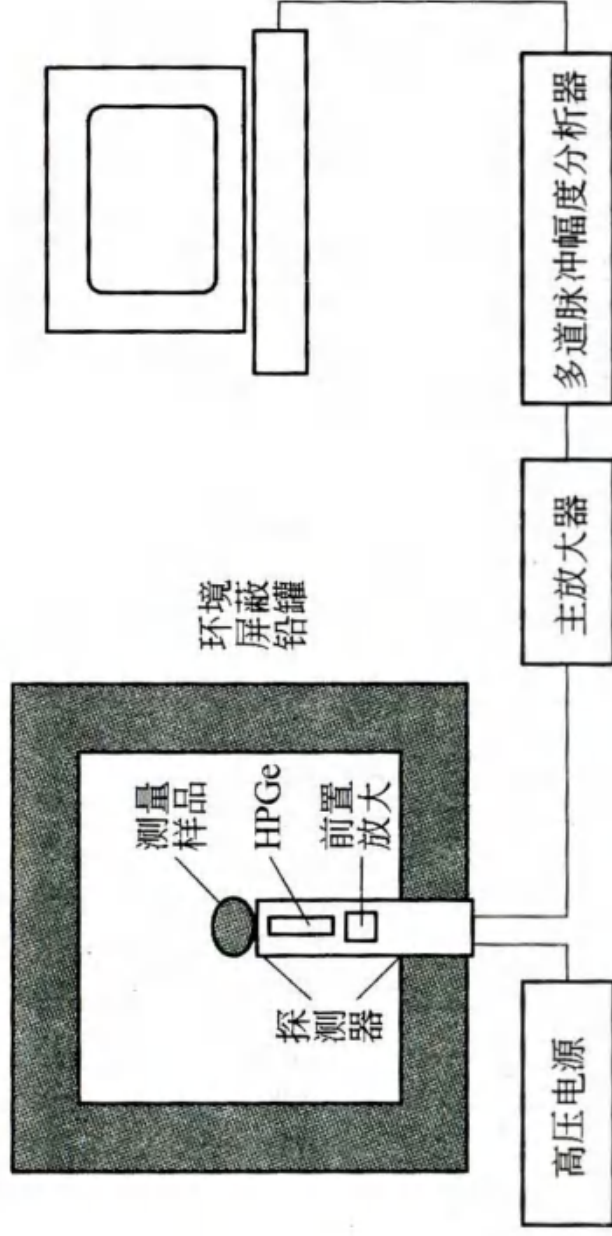


图10-15 中子活化分析示意图

## B NAA的基本原理

NAA的主要步骤可分为活化与分析两大部分。活化步骤是将样品用中子照射，使欲测元素的原子经核反应后变成具有放射活性的“活”原子。而分析步骤即在分析这些经活化后的“活”原子放射活性，从而鉴定并测量该元素的含量。活化所需的中子主要来自核反应堆。由于核反应堆中的热中子不但量多，而且由它所生的 $(n, \gamma)$ 核反应截面一般都很大，故为最理想的中子源。由 $(n, \gamma)$ 核反应所活化的“活”原子与“活化”前的原子仍属同一元素，所以它的化学性质并没有改变，即两者为同位素。

一般核反应堆中热中子的通量约在 $10^{12} \sim 10^{14}(\text{cm}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ 之间。用它作活化分析时可定量至 $10^{-11}\text{g}$ 。除核反应堆的中子外，由加速器产生的中子也可作“活化”之用，例如用加速的重氢子(氘)与三氢子(氚)所生的 $14\text{MeV}$ 的中子也常用以分析氧及氮等轻元素的含量，由于这种中子的通量不高(最大约为 $10^9(\text{cm}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ )，而且由这些快中子所产生的 $(n, 2n)$ 或 $(n, p)$ 等核反应的截面也不大，故其灵敏度也差很多，但仍可定量至约 $100\mu\text{g}$ 的氧。前述的 $(n, 2n)$ 及 $(n, p)$ 的意义分别表示吸收一个中子再放出两个中子及一个质子的核反应。另外一种较不常用的中子源是利用放射性同位素与轻金属混合经 $(\alpha, n)$ 反应所产生的。例如 $3.7 \times 10^{10}\text{Bq}$  (放射性元素活度，表示1升样品中每秒发生衰变的原子数)的镅-241( $^{241}\text{Am}$ )与铍混合约可产生 $10^6(\text{cm}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ 的中子。由于它的中子通量太低，除特殊情况外很少应用。





经活化后的“活”原子，有些活得很长，但是有些活得很短。不过同一核种的“活”原子都有一定的平均寿命，这一特性通常以半衰期表示。半衰期的定义是某一放射性核种的“活”原子“死”掉一半时所经过的时间。这类“活”原子的另一特性为其特有的伽马射线能谱，正与人类的指纹一样，没有两种不同的放射性核种(“活”原子)具有相同的半衰期与伽马射线能谱。因此这两者即为该“活”原子的核指纹。如果仅做定性分析时，只要将标本的试样用中子活化，然后再用锪(锂)伽马射线能谱仪测得该样的伽马射线能谱，再与标准能谱(核指纹)比对就可以知道该试样中含有哪些元素，如有疑问时再辅以半衰期即可得到无疑的鉴定。各种常见“活”原子的“核指纹”都经实验准确地测定，而且按照伽马线能量的大小或半衰期的长短顺序排列成对照表，故应用时很方便。

## CNAAs的分析特点

中子活化分析法与其他元素分析法相比较有许多优点：灵敏度高、准确度和精确度高、污染少，适用于高纯金属、地质样品、宇宙物质液体、固体等各类样品中超微量金属的测定。本法对周期表中80%以上的元素的灵敏度都很高，其精度一般在 $\pm 5\%$ 。





另外，中子活化分析法还是目前唯一能够同时测定Cl、Br和I的最有效方法。为克服基体效应，进行预富集与放射分离常常是需要的。海洋沉积物和结核经钍试金分解后，试金扣中的贵金属元素用NAA测定，结果令人满意。对贵金属而言，用中子活化分析灵敏度最高的是Ir、Au和Rh。该法的检出限很低，可以和等离子体质谱媲美。NAA在对多元素进行分析时，它可对一个样品同时给出几十种元素的含量，尤其是微量元素和痕量元素，能同时提供样品内部和表层的信息，突破了許多技术限于表面分析的缺点。同时取样量少，属于非破坏性分析，不易玷污和不受试剂空白的影晌。仪器结构简单、操作方便、分析速度快。它适合同类文物标本的快速批量自动分析，其缺点是检测不到不能被中子活化的元素及含量，半衰期短的元素也无法测量。此外，探测仪器也相对较昂贵。

## ◆ 负离子热表面电离质谱法

负离子热表面电离质谱法(NTIMS)是近年发展的质谱技术，可以用于金属同位素年龄的研究，为年代学的研究提供了有力保障。与ICP—MS不同，该法是通过质谱对待测元素的负离子进行测试的。由于元素形成负离子所需的能量较形成正离子的能量低很多，所以离子化率高，检出限比ICP-MS低。据报道，用NTIMS分析 $\text{Re}_2\text{Os}$ 体系，它们的离子产率分别为： $\text{Os } 2\% \sim 6\%$ ， $\text{Re} > 20\%$ ，检出限达 $10^{-12} \text{g/mL}$ 。由于该法分析 $\text{Re}_2\text{Os}$ 没有同量异位干扰，不需要分离Os和Re，简化了整个分析流程。尽管高纯金属多元素的分析越来越多地用等离子体质谱法测定，但是等离子体质谱法存在Os和Re同位素的同量异位干扰问题，所以能精确测试Os和Re的NTIMS方法有不可取代的作用。图10—16为负离子热表面电离质谱分析仪器装置图。







图10-16 负离子热表面电离质谱分析仪

## ◆其他分析技术

化学发光分析因有极高的灵敏度而在金属元素分析领域得到一定的研究。SK-800型原子荧光测定仪也有报道。其中，近年来固相化学发光分析及化学发光与流动注射联用技术在贵金属测定中得到一定应用。另外电化学分析法、流动注射分析及激光热透镜光谱法等分析技术也用于不同物料中痕量金属元素的测定。



## ● 超纯金属材料纯度的物理测定方法

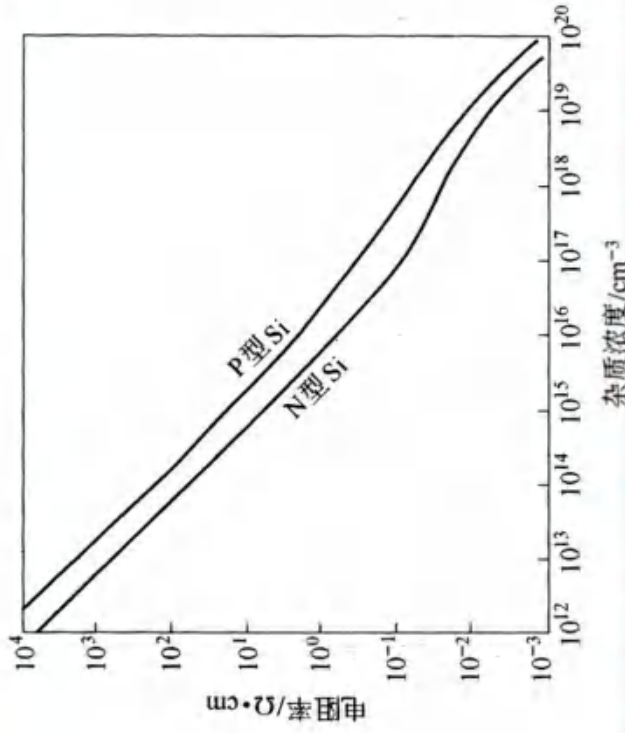
半导体材料的纯度也可用电阻率来表征。区域提纯后的金属锗，其锭底表面上的电阻率为 $30 \sim 50 \Omega \cdot \text{cm}$ 时，纯度相当于 $8\text{N} \sim 9\text{N}$ ，可以满足电子器件的要求。但对于杂质浓度小于 $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 的探测器级超纯锗，则还须经过特殊处理。由于锗中有少数杂质如磷、砷、铝、镓、硅、硼的分配系数接近于1或大于1，要加强化学提纯方法除去这些杂质，然后再进行区域提纯。电子级纯的区域锗锭用霍尔效应测量杂质(载流子)浓度，一般可达 $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 。经切头去尾，再利用多次拉晶和切割头尾，一直达到所要求的纯度( $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ )，这样纯度的锗(相当于13N)所做的探测器，其分辨率已接近于理论数值。

半导体中的电离杂质浓度可以通过霍尔系数测定。对于非本征半导体材料，在补偿度不大的情况下，只要知道迁移率的数据，就可通过电阻率的测量决定杂质的浓度。硅和锗的电阻率与杂质浓度的关系分别如图10-17和图10-18所示。

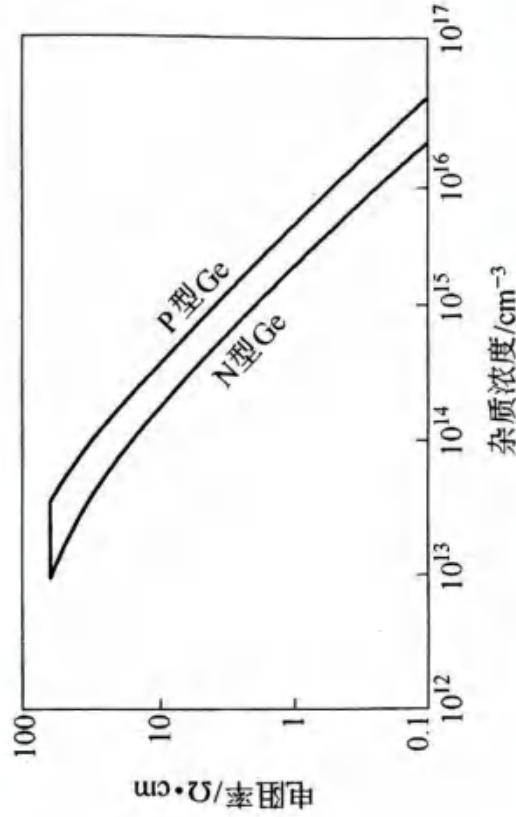
超纯金属铝中的杂质已低于化学分析和仪器分析灵敏度的限量，须用物理方法测定。可用剩余电阻率( $\rho_{298\text{K}} / \rho_{4.2\text{K}}$ )来测定铝的纯度，因为在4.2K下，点阵中原子振动所引起的电阻率可以忽略，这样测出的电阻率就是杂质引起的电阻率，各种纯度铝中的杂质含量及剩余电阻率见表10-6。超纯镓的纯度也可以用剩余电阻率来测定，其值约为 $5 \times 10^4$ 。







**图10-17 硅电阻率与杂质浓度关系图**



**图10-18 锗电阻率与杂质浓度关系图**

**表 10-6 铝中杂质含量及剩余电阻率值**

种类	杂质/%	剩余电阻率
工业用铝	$1000 \times 10^{-4} \sim 5000 \times 10^{-4}$	100
纯铝	$> 10 \times 10^{-4}$	625 ~ 2000
有机溶剂电解铝	$< 5 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$
有机溶剂电解铝 (加区域熔炼提纯)	$< 0.5 \times 10^{-4}$	$4.5 \times 10^4$



现代科学技术的发展趋势是对金属纯度要求越来越高。因为在金属未能达到一定纯度的情况下，金属特性往往为杂质所掩盖。不仅是半导体材料，其他金属也有同样的情况，由于杂质存在影响金属的性能。钨过去用作灯泡的灯丝，由于脆性而使处理上有困难，在适当提纯之后，这种缺点即可以克服(钨丝也有掺杂及加工问题)。当金属纯度提高以后，就能进一步明确杂质对金属性能的影响，因此制备超纯金属既为金属性能的科学研究创造了有利的条件，又在工业上有很大的意义。

从近年来国内外金属纯度分析的发展与应用可以看出，在痕量与超痕量金属元素测定中，一个基本的模式可以归结为：有效的样品分解方法、高效的分离富集方法与简便、快速、准确的多组仪器分析的结合。其中萃取、共沉淀以及离子交换为重要的分离富集法，而等离子体质谱法因众多优点而将越来越为人们重视。用负离子热表面质谱测定杂质元素，能取得很精确的结果，将成为未来的一个较好的研究方向。

随着科学技术的进步，未来金属纯度分析将朝以下几方面发展：

- (1)在测定的元素个数上，将从单元素向多元素同时或连续测定的方向发展。
- (2)在分析方法上，将从离线/手动操作向在线/自动方式发展。
- (3)在数据采集与处理上，化学计量法、模式识别、专家系统、人工智能、神经网络等数学方法的应用，将有助于提高试验数据的系统性、完整性与准确性。
- (4)随着现代材料科学与分析科学的发展，人们对高纯金属材料中杂质的存在形态日益关注。由此可见，除含量分析外，形态分析将成为金属元素测定的新兴领域。





**THANK YOU!**



October 24, 2013, Beijing, China