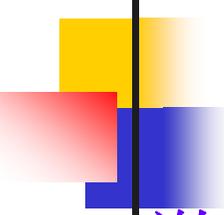


第二章 原子发射光谱法

2.1 基本原理

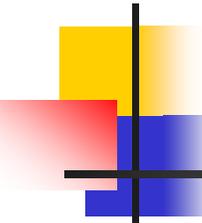
2.1.1 谱线的产生（与定性相关联）

在通常温度下，原子处于最低能量的基态，在激发能量作用下，原子获得足够能量，外层电子由基态跃迁到不同的激发态。原子（或离子）的外层电子处于激发态时是不稳定的，当它跃迁回到基态或较低的激发态时，就要释放出能量，若此能量以光的形式出现，即得到发射光谱，其为线光谱。



常用术语

- **激发电位：**原子的外层电子由低能级激发到高能级所需要的能量。
- **共振线：**由最低激发态跃迁回到基态发射的谱线称为共振线，共振线一般是最强的谱线。
- **电离电位：**使原子电离所需要的能量称为电离电位。原子的外层电子在获得能量后发生电离，原子失去一个电子，称为一次电离，一次电离的原子再失去一个电子，称为二次电离，依次类推。



2.1.2 谱线的强度 (与定量相关联)

1. 谱线强度 I_{ij} :

若激发处于热力学平衡状态, 分配在各激发态和基态原子数目应遵循麦克斯韦——玻兹曼分布定律, 即

$$N_i = N_0 \left(g_i / g_0 \right) e^{-E_i / kT}$$

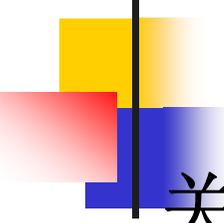
(1)

设电子在*i*、*j*两个能级间跃迁, 其发射线的强度以 I_{ij} 表示, 则

$$I_{ij} = N_i A_{ij} h \nu_{ij}$$

(2)

把式(1)代入式(2), 得谱线的强度为



由式 (3) 可看出谱线的强度与下列因素有关:

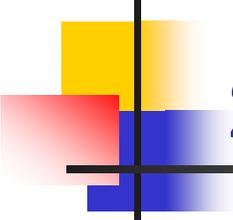
a. 跃迁几率: 谱线的强度与跃迁几率 A_{ij} 成正比。

b. 激发能: 激发能 E_i 越大, 谱线强度越小。实验证明, 绝大多数激发能较低的元素, 其谱线都比较强, 因此**激发能最低的共振线往往是最强的谱线。**

c. 统计权重: 谱线的强度与激发态和基态统计权重的比 (g_i / g_0) 成正比。 ($g = 2J+1$)

d. 激发温度：一般地，温度升高谱线强度增大。但当超过某一温度后，体系中电离的原子数目增加，使原子线的强度逐渐减弱而离子线的强度增大。若温度再升高，一级离子线的强度也随之减弱。因此，每条谱线均有其适合的激发温度，与采用的激发光源有关。

e. 基态原子数：谱线的强度与基态原子数目成正比。在特定的实验条件下，基态原子数与试样中被测元素的浓度成正比。所以谱线的强度与被测元素的浓度有一定关系，可进行定量分析。



2. 谱线强度与被测元素含量的关系

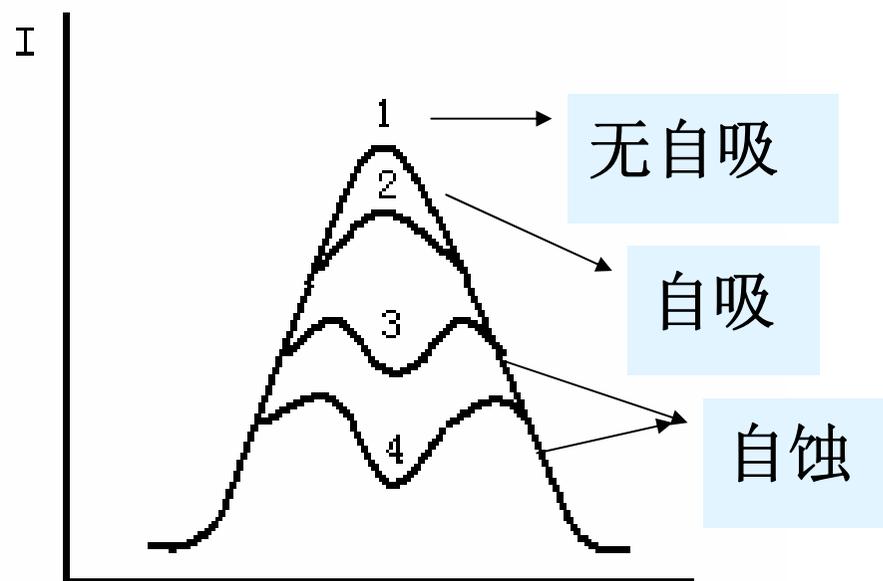
在实际工作中，准确测定谱线的绝对强度是很困难的，所以在光谱定量分析中，常采用谱线强度经验公式，即赛伯-罗马金公式：

$$I = a c^b$$

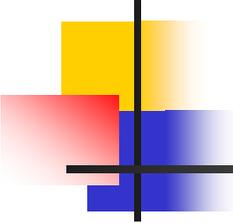
在一定的实验条件下， a 为常数； c 为被测元素的含量； b 为自吸系数。

$b=1$ ，无自吸； $b<1$ ，有自吸。 b 愈小，自吸愈大

- 自吸：原子在高温时被激发，发射某一波长的谱线，而处于低温状态的同类原子又能吸收这一波长的辐射的现象。
- 自蚀：在自吸严重时，谱线中心强度几乎完全被吸收，这种现象称为自蚀。



在激发光源中，试样经蒸发、原子化和激发，产生大量的气体分子、原子、离子和电子等粒子，这些气态粒子从宏观上看是呈电中性的，称为**等离子体**。在一般激发光源中，等离子体是在弧焰中产生的，弧焰中心温度高，激发态原子多，而弧焰边缘温度相对低，处于基态的原子较多。由弧焰中心发射的辐射穿过弧焰边缘时，被其同类基态气态原子吸收，使谱线的中心强度减弱，这种现象称为**自吸**。弧焰中被测元素原子浓度越大，弧层厚度也越大，则自吸越严重。在自吸严重时，谱线中心强度几乎完全被吸收，这种现象称为**自蚀**。



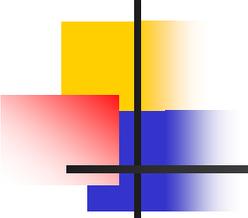
2.2

仪器装置

原子发射光谱仪主要由激发光源、分光系统和检测器三部分组成。

2.2.1 激发光源

激发光源的作用：使试样蒸发、解离、原子化、激发、跃迁产生光辐射



1. 直流电弧光源

特点：

电极头温度比其它激发光源高，试样易蒸发，适用于难挥发试样分析；

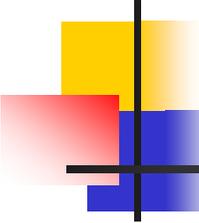
但电极温度高试样损耗多；

弧层较厚，容易产生自吸现象，不适于高含量分析；

弧焰温度较低，激发能力差，不利于激发电离电位高的元素；

放电稳定性差，重现性差。

适用于：矿物和纯物质中痕量杂质等试样的定性、定量分析。



2. 交流电弧光源

特点：

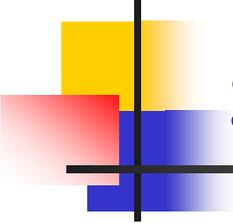
电极头温度比直流电弧低，不利于难挥发元素的挥发；

弧焰温度比直流电弧高，有利于元素的激发；

电弧放电温度稳定，分析结果再现性好；

弧层稍厚，也易产生自吸现象。

适用于：金属、合金低含量元素定性、定量分析。



3. 电火花光源

特点：

弧焰瞬间温度很高，可达10000K以上，故激发能量大，可激发电离电位高的元素；

电极头温度低，不利于元素的蒸发；

稳定性好，再现性好；

弧焰半径也较小，弧层较薄，自吸不严重，适用于高含量元素的分析。

适用于：低熔点金属合金的分析，高含量元素的分析，难激发元素的分析。

4. 电感耦合等离子体 (ICP) 光源

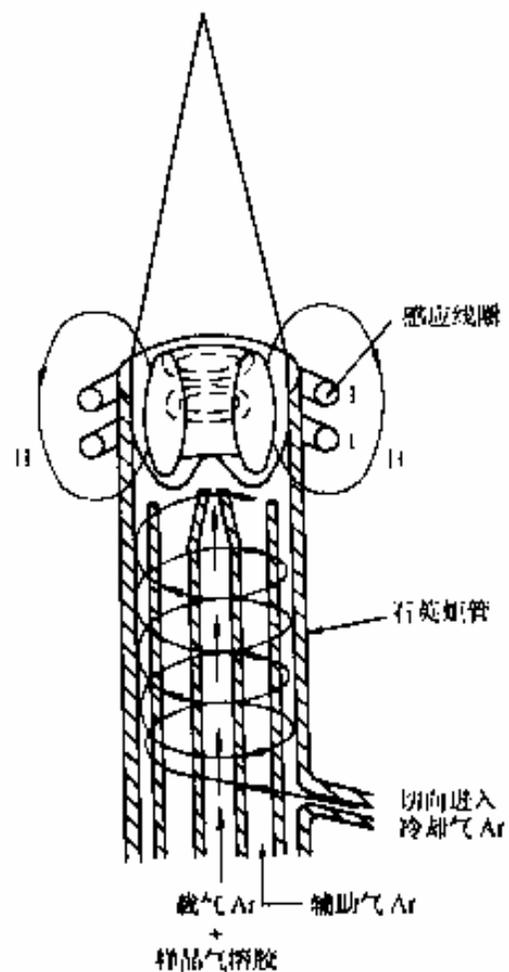


图2-1 电感耦合等离子体光源示意图的温度

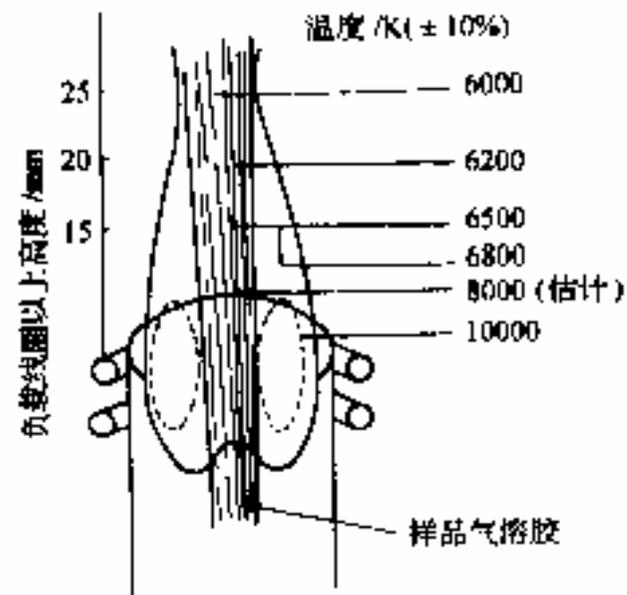
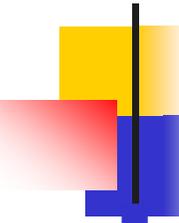
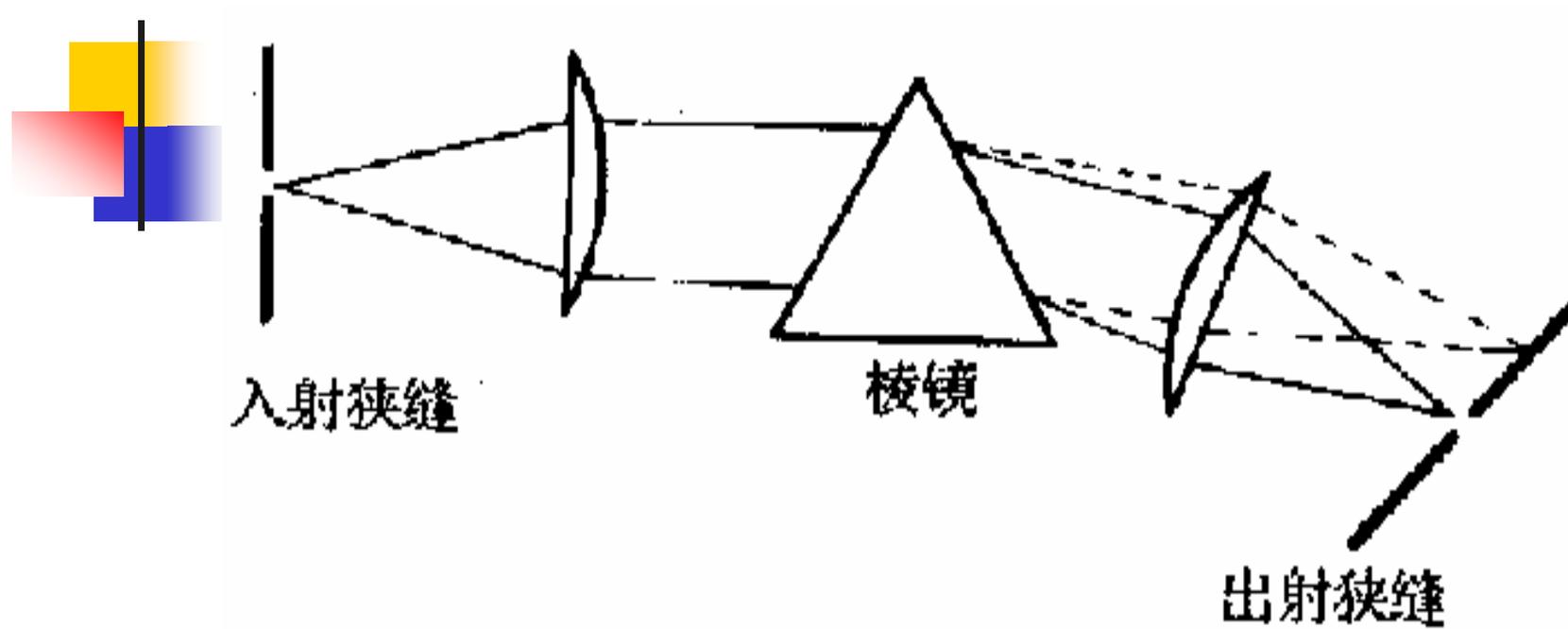


图2-2 电感耦合等离子体光源

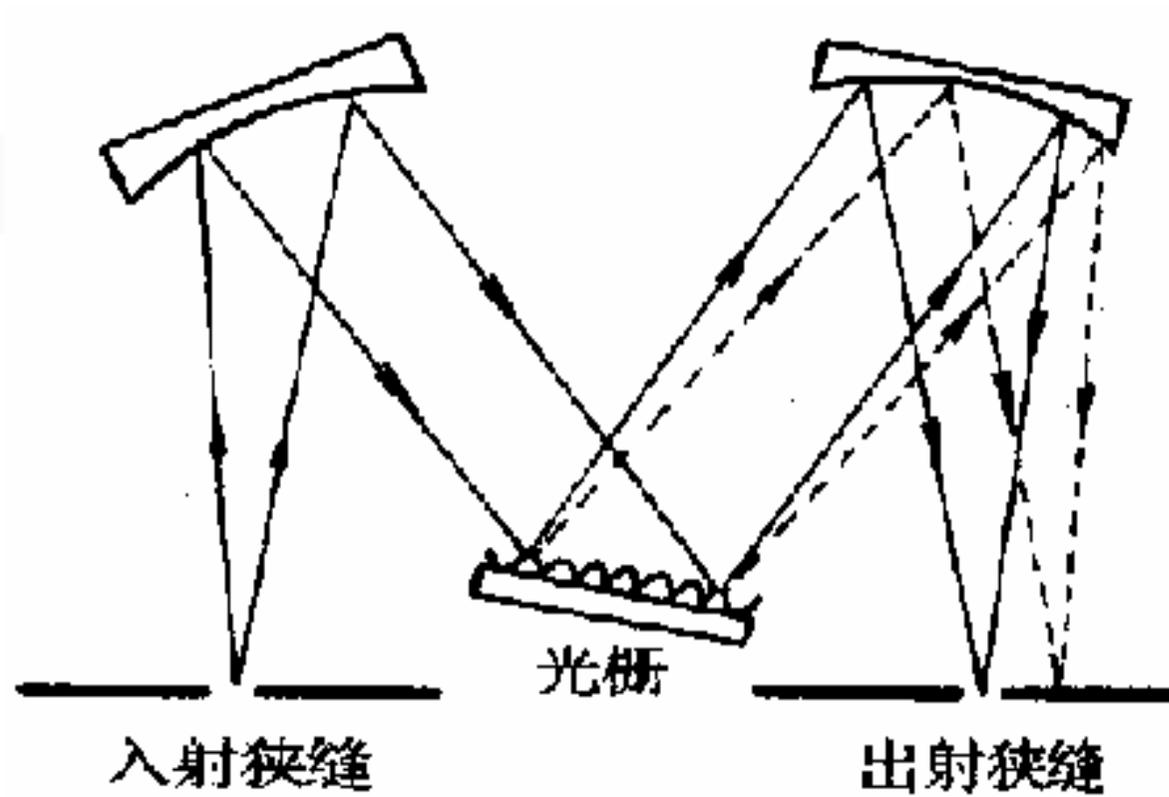
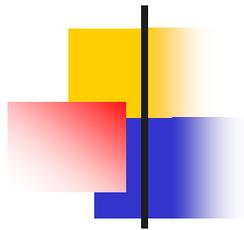


ICP光源的特点：激发能力强，灵敏度高，检出限低达 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ ，线性范围宽，可达4~6个数量级，基体效应和自吸现象小，不受电极材料污染，是较理想的激发光源。但它的雾化效率较低，设备贵。

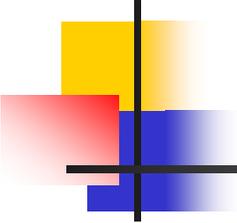
2.2.2 分光系统（略）



棱镜单色器光路图



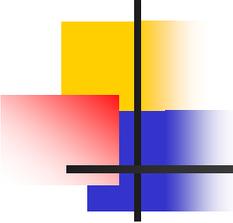
光栅单色器光路图



2.2.3 检测器

原子发射光谱法中常用的检测方法有：

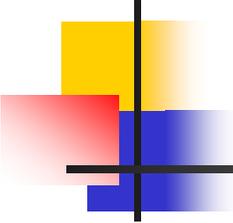
- 目视法
- 摄谱法
- 光电法



1. 目视法

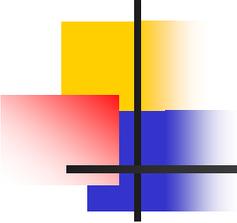
用眼睛来检测、观察谱线强度的方法称为看谱法（仅适用于可见光段）。

常用的仪器为看谱镜。



2. 摄谱法

摄谱法是用感光板来记录光谱。将光谱感光板置于摄谱仪焦面上，接受被分析试样的光谱的作用而感光，再经过显影、定影等过程后，制得光谱底片，其上有许许多多黑度不同的光谱线，然后用映谱仪观察谱线的位置及大致强度，进行光谱定性分析及半定量分析，采用测微光度计测量谱线的黑度，进行光谱定量分析。



谱线黑度

摄谱并显像后在感光板上呈现出黑的谱线，感光层变黑的程度称为谱线黑度，它等于影像透过率T倒数的对数值，即：

$$S = \lg (1/T) = \lg (I_0/I)$$

乳剂特性曲线

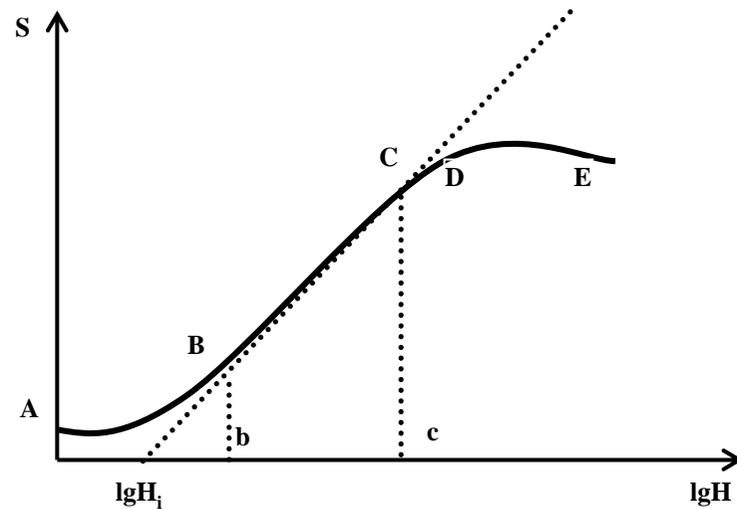
AB段曝光不足部分；

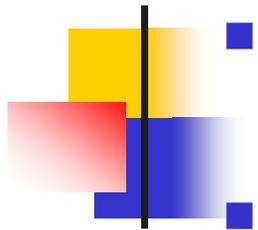
CD段曝光过度部分；

DE段负感光部分；

BC段呈直线，称为正常曝光部分，这部分S与lgH的关系可用直线方程表示为：

$$S = \gamma (\lg H - \lg H_i)$$





- $$S = \gamma (\lg H - \lg H_i) = \gamma \lg H - \gamma \lg H_i$$
$$= \gamma \lg H - i \quad (\text{令 } i = \gamma \lg H_i)$$

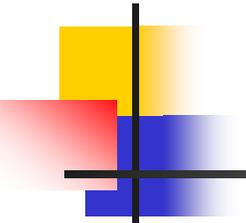
- γ 称为感光板的反衬度；

H_i 称为感光板的惰延量，它表示感光板的灵敏度大小， H_i 越小，感光板灵敏度越高；

S_0 是曲线与纵坐标的交点，它表示感光板乳剂未曝光部分受显影液作用的黑度，称为雾翳黑度；

bc 是称为乳剂的展度，它表示乳剂特性曲线直线部分曝光量的对数范围。

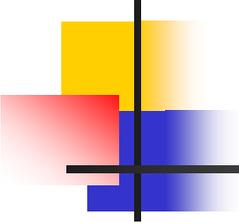
- 一般地，定量分析时常选用反衬度较高的感光板，定性分析时常选用灵敏度较高的感光板。



3. 光电法（光子检测器）

a. 单道光子检测器

- (1) **光电池**（硒光电池）：用半导体材料制成。可以不需外接电源就能产生较强的光电流，但不易放大，且易疲劳，常用于便携式仪器中。
- (2) **光电管**：光电管因敏感的光谱范围不同而分为蓝敏和红敏两种。
- (3) **光电倍增管**：不仅起到光电转换作用，同时还起到电流放大的作用。



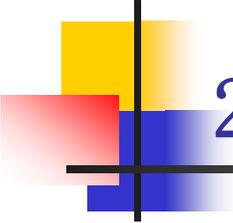
b. 多道光子检测器

(1) 光二极管阵列检测器：（PDA_s检测器）

(2) 电荷转移元件阵列检测器：

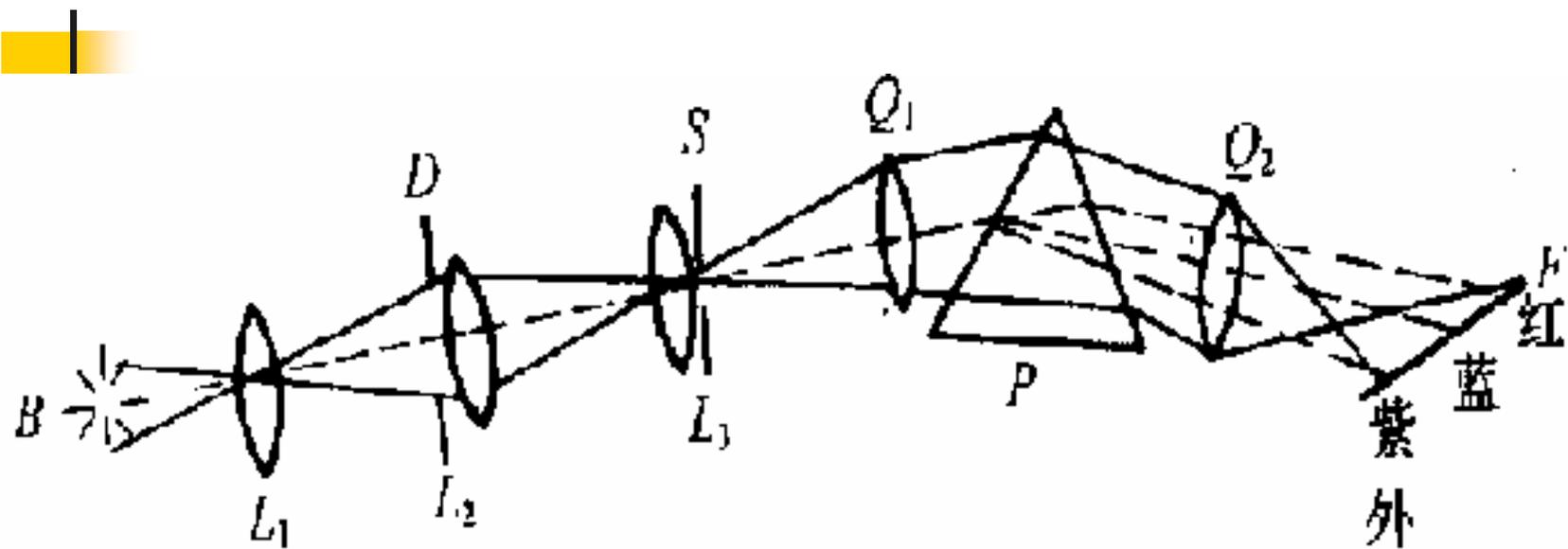
电荷注入元件（CID）检测器

电荷偶合元件（CCD）检测器。

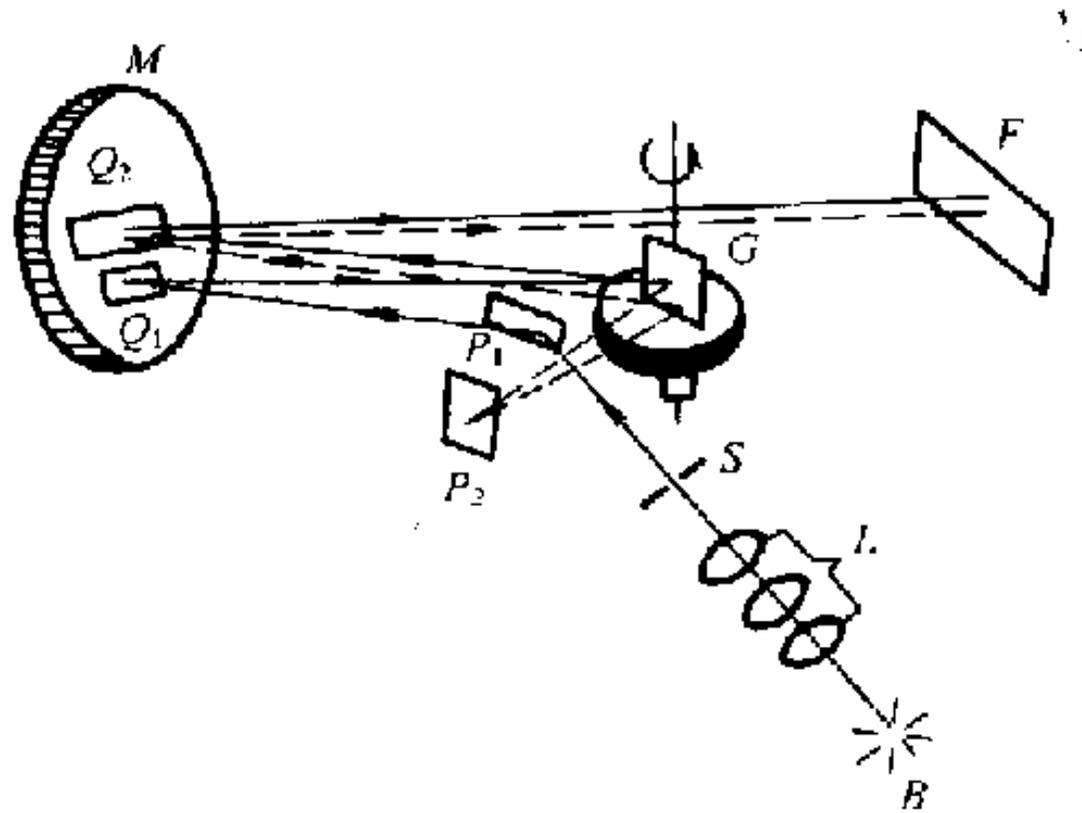
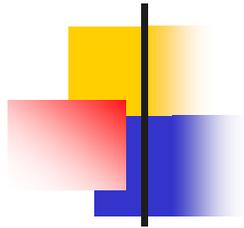


2.2.4 原子发射光谱仪的类型

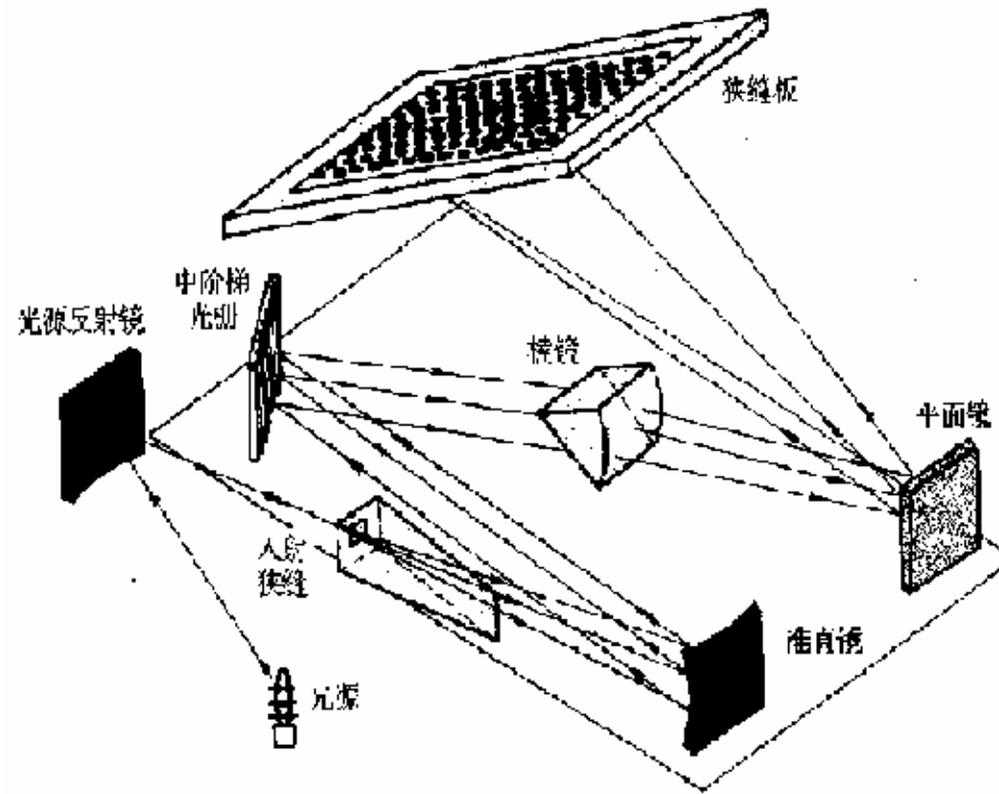
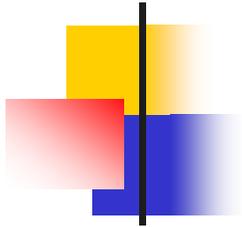
1. 棱镜摄谱仪
2. 光栅摄谱仪
3. 单通道扫描光电直读光谱仪
4. 多通道光电直读光谱仪



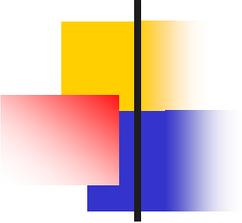
棱镜摄谱仪



光栅摄谱仪



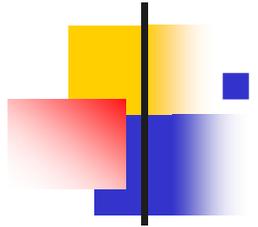
多通道光电直读光谱仪



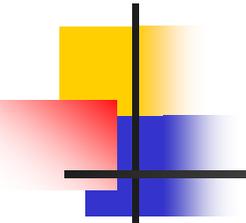
2.3 分析方法

2.3.1 光谱定性分析

- **灵敏线**：一般是指谱线强度较大的一些谱线，它们都是一些激发能较低跃迁几率较大的原子线或离子线。共振线一般是最灵敏的谱线。
- **最后线**：随着被测元素浓度的逐渐减少，最后消失的谱线称为最后线。
- **分析线**：在光谱分析中，被选作为分析用的谱线称为分析线。



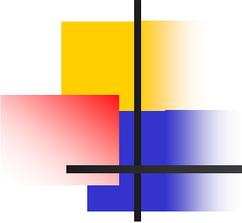
- 选用的分析线应满足：（1）具有足够的强度，一般选用最后线作为分析线，不选自吸严重的谱线。（2）不应与其它干扰的谱线重叠。在定性分析时通常选3—5条谱线作为分析线即可。（3）具有足够的灵敏度，因为定性分析检出限的高低与所选用的分析线的灵敏度有直接关系。
- 标准试样光谱比较法
标准图谱比较法



2.3.2 光谱半定量分析

当只要求得出试样中各种元素的大致含量时，可采用发射光谱半定量分析法。

半定量分析一般采用谱线强度比较法，把被测元素的标准试样配成标准系列（一般浓度相差2—3个数量级），将试样与标准系列在相同条件下并列摄于同一感光板上，然后在映谱仪上比较被测元素灵敏线和标准系列中该元素灵敏线的黑度，即可得出被测元素的大致含量。



2.3.3 光谱定量分析

光谱定量分析依据试样中被测元素分析线的强度确定其含量。元素谱线的强度与被测元素在试样中的浓度有关：

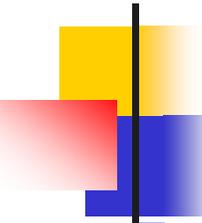
$$I = a c^b \qquad \lg I = b \lg c + \lg a$$

摄谱法中

$$S = \gamma \lg H - i \quad (H = I t)$$

$$S = \gamma \lg I + \gamma \lg t - i$$

$$\begin{aligned} S &= \gamma b \lg c + (\gamma \lg a + \gamma \lg t - i) \\ &= \gamma b \lg c + i' \end{aligned}$$



- 在摄谱定量分析中常采用内标法。

- 首先在被测元素的谱线中选一条分析线，另外向试样中准确加入已知浓度的某种元素称为内标元素（又称参比元素），内标元素可以是试样中某种浓度固定的元素或是试样中的主体元素（如钢样中的铁），选内标元素谱线中的一条谱线称为内标线。把分析线和内标线合称为分析线对。

设被测元素的含量为 C_1 ，其谱线强度为 I_1 ；内标元素含量为 C_2 ，其谱线强度为 I_2 可得分析线与内标线的强度比 R 为

$$R = I_1/I_2 = a_1 c_1^{b_1} / a_2 c_2^{b_2}$$

当内标元素的含量一定 (c_2 为常数) 又无自吸 ($b=1$) 时

$$R = a c^b$$

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

谱线的黑度为:

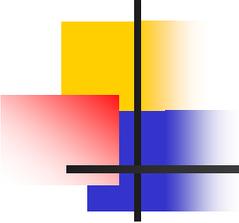
$$S_1 = \gamma_1 \lg H_1 - i_1$$

$$S_2 = \gamma_2 \lg H_2 - i_2$$

因为分析线和内标线在相同实验条件下，摄谱于同一感光板上，所以

$$\gamma_1 = \gamma_2 \quad i_1 = i_2 \quad t_1 = t_2$$

则有: $\Delta S = S_1 - S_2 = \gamma \lg I_1/I_2 = \gamma \lg R = \gamma b \lg c + \gamma \lg a$



定量分析方法(略)

- 校正曲线法（工作曲线法）
- 标准加入法