



第6章 原子发射光谱法

Atomic emission spectroscopy (AES)

Optical emission spectroscopy (OES)





内容提要

§ 6.1 概述

§ 6.2 原子发射光谱分析的基本原理

§ 6.3 元素的光谱性质

§ 6.4 原子发射光谱仪

§ 6.5 原子发射光谱的分析方法



§ 6.1 概述

一. 原子发射光谱分析法的发展

1. **定性分析阶段**: 17世纪中叶, 确认每种物质都有自己的特征光谱, 建立了光谱定性分析的基础, 该法在**发现新元素**以及**推进原子结构理论**方面做出巨大贡献;
2. **定量分析阶段**: 进入20世纪后, 提出定量的赛伯-罗马金公式, 确定了谱线发射强度与浓度之间的关系;
3. **激发光源技术的革新时代**: 激发光源的改进促进了**AES**的快速发展。



二. 原子发射光谱的分析过程

试样蒸发激发产生特征辐射

色散分光形成光谱

检测谱线的波长和强度

根据光谱进行定性和定量分析



三. 原子发射光谱的特点

优点:

1. **灵敏度高** AES的相对灵敏度可达 $0.1 \sim 10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 绝对灵敏度可达 10^{-9}g , 甚至 10^{-11}g ;
2. **选择性好** 每种元素都有自己的特征谱线, 可以**同时测定**十几种元素, 而不用预先分离;
3. 可以定性分析, 也可以定量分析
4. 分析速度快;
5. 用样量小; 甚至可不破坏样品直接分析;
6. 微量分析准确度高
7. 应用范围广, 目前可分析**70**多种金属和类金属元素



第六章 原子发射光谱法

仪器分析

Instrumental Analysis

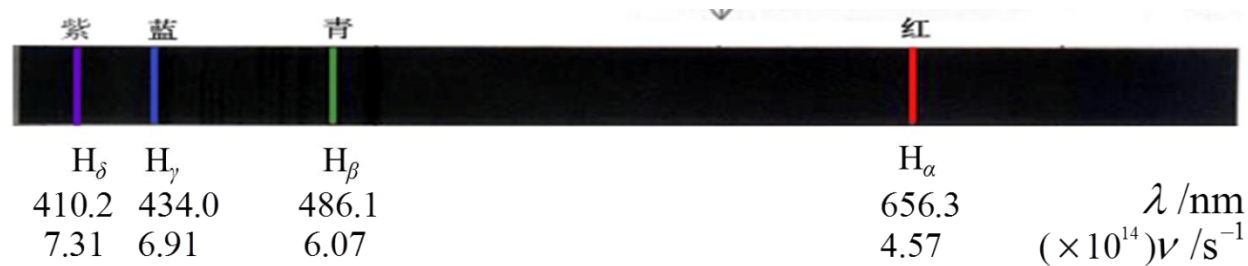
缺点:

1. 只能确定某种试样是由什么元素组成的，各元素的大致含量是多少，不能提供试样的分子结构和组合方式；
2. 不适宜定量分析；
3. 对非金属元素（如Se、S、Te、卤素等）测定灵敏度很低；
4. 定量分析微量成分含量时，因样品的组成和结构的变化对测定结果影响很大，很难配制标准系列，属于相对分析方法；
5. 仪器价格昂贵；
6. 理论研究进展缓慢。



§ 6.2 原子发射光谱分析的基本原理

回顾：原子结构从何谈起



任何元素的气态原子在高温火焰的激发下，能发光，经棱镜分光后，产生一条条不连续的谱线，称为**线状光谱**又叫**原子光谱**。**每种元素都有它自己的特征光谱**，原子光谱在一定程度上反映了原子内部的结构。

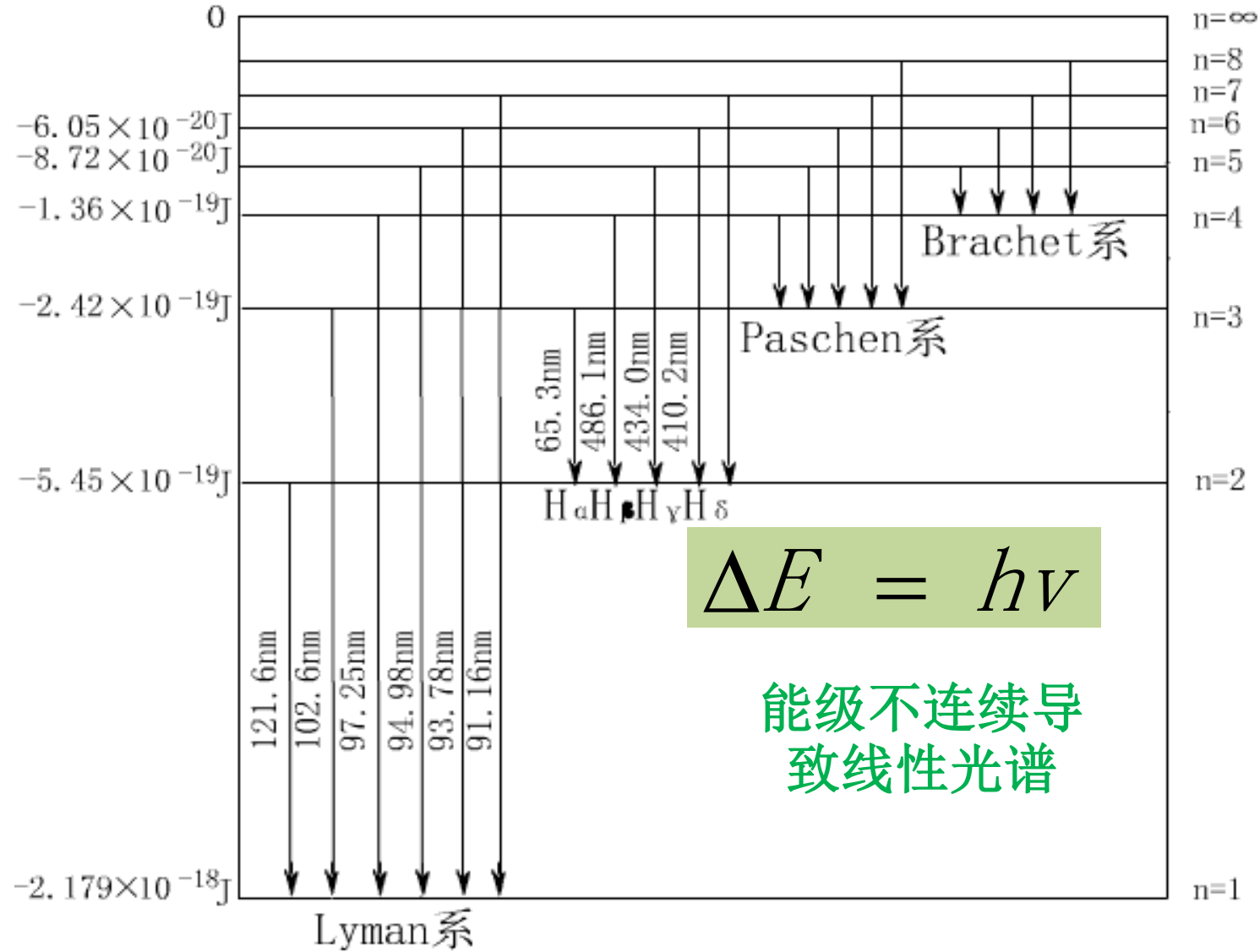


第六章 原子发射光谱法

仪器分析

Instrumental Analysis

氢原子轨道能级示意图





一. 原子发射光谱的产生

原子的外层电子由高能级向低能级跃迁，能量以电磁辐射的形式发射出去，这样就得到发射光谱。原子发射光谱是线状光谱

一般情况下，原子处于基态，在电致激发、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} s，外层电子就从高能级向较低能级或基态跃迁，多余的能量发射可得到一条光谱线

发光波段范围与原子能级有关，多数在紫外可见光区。



第六章 原子发射光谱法

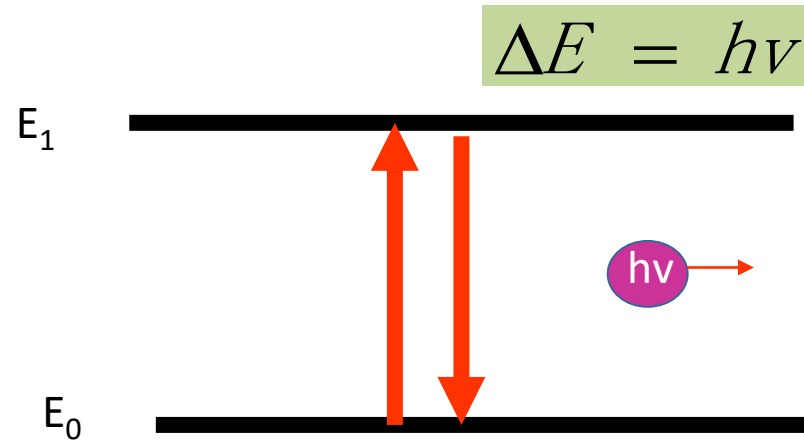
仪器分析

Instrumental Analysis

原子发射光谱分析经历的过程：

蒸发——原子化——激发——发射

要被激发，就要使组成物质的分子离解为原子，这就要求物质都要变成气态然后才有可能呈原子状态。因为只有气态时原子间的相互作用才可以忽略，这时原子能量变化的不连续性才得到充分的反映。



定性分析——由于待测原子的结构不同，因此发射谱线特征不同



第六章 原子发射光谱法

★ 相关概念：

基态：通常情况下，物质中的原子或离子都以能量最低的稳定状态存在，称之为基态

激发态：如果原子或者离子受到外能的作用，核外电子吸收能量而跃迁至较高的能级，这时的原子或离子处于激发态

激发电位：把气态原子中的一个外层电子由基态激发至激发态所需要的能量

电离电位：原子在激发过程中获得足够大的能量而把外层电子激发至脱离核的束缚成为离子，这个过程即为电离，所需能量为电离电位（第一电离电位，第二电离电位…）



第六章 原子发射光谱法

仪器分析

Instrumental Analysis

- 发射光谱分析法是基于气态的原子或离子受热能、电能或化学能激发后而发射出紫外及可见光区域的特征辐射线，根据其存在与否来研究物质的无机元素组成，根据谱线强度研究成分含量。
- ★ 发射光谱只能确定某种试样是由什么元素组成的，各元素的大致含量是多少，不能提供试样的分子结构和组合方式。

例如：分析明矾样品，发射光谱只能给出K、Al、S是否存在，大致含量是多少，不能确定结构形式，即究竟是以 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 、还是以 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_2$ 的形式结合，发射光谱不能给出结论。



二. 谱线的强度

在*i*, *j* 两能级间跃迁, 谱线强度可表示为:

$$I_{ij} = N_i A_{ij} h\nu_{ij} \quad (1)$$

N_i 为单位体积内处于高能级*i*的原子数, A_{ij} 为*i*、*j* 两能级间的跃迁几率, h 为普朗克常数, ν_{ij} 为发射谱线的频率



第六章 原子发射光谱法

仪器分析

Instrumental Analysis

在高温下，处于热力学平衡状态时，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

$$N_i = N_0 \frac{g_i}{g_0} e^{-E_i/kT} \quad (2)$$

g_i , g_0 为激发态和基态的统计权重， E_i 为激发能（电位）， k 为Boltzmann常数($1.38 \times 10^{-23} \text{J K}^{-1}$)， T 为温度



(2) 代入 (1) 得谱线强度公式

$$I_{ij} = g_i/g_0 A_{ij} h\nu_{ij} N_0 e^{-E_i/kT}$$

I_{ij} 正比于基态原子 N_0 ，也就是说 $I_{ij} \propto C$ ，这是定量分析依据



第六章 原子发射光谱法

仪器分析

Instrumental Analysis

$$I_{ij} = g_{ij} \cdot A_{ij} \cdot N_i$$

影响谱线强度

1) 统计权重

统计热力学给出

2) 跃迁几率: 谱线强度与

3) 激发能: 谱线强度与激

4) 激发温度: 温度升高

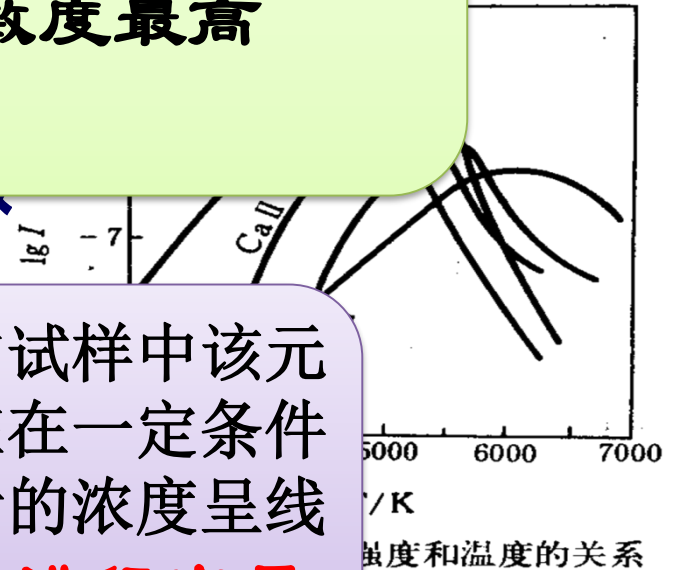
5) 基态/激发态原子数:

◆ 光谱线最强的是最低激发态和基态之间的跃迁，因为其激发电位最低，跃迁几率最大

第一激发态与基态之间的跃迁发射的谱线称**第一共振线或主共振线**，一般检测灵敏度最高

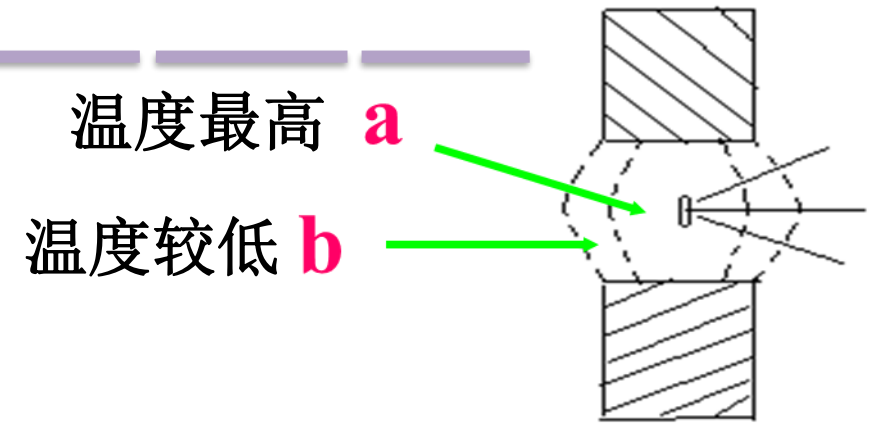
◆ 激发态之间的跃迁几率小，谱线很弱；

一定条件下，基态原子数与试样中该元素的浓度成正比，因此，在一定条件下，元素的谱线强度与元素的浓度呈线性关系。**这一点是AES法进行定量分析的基础。**





三. 谱线的自吸与自蚀



在实际工作中，发射光谱是通过物质的蒸发、激发、迁移和射出弧层而得到的

首先，物质在光源中蒸发形成气体，由于运动粒子发生相互碰撞和激发，使气体中产生大量的分子、原子、离子、电子等粒子，这种电离的气体在宏观上是中性的，称为**等离子体**

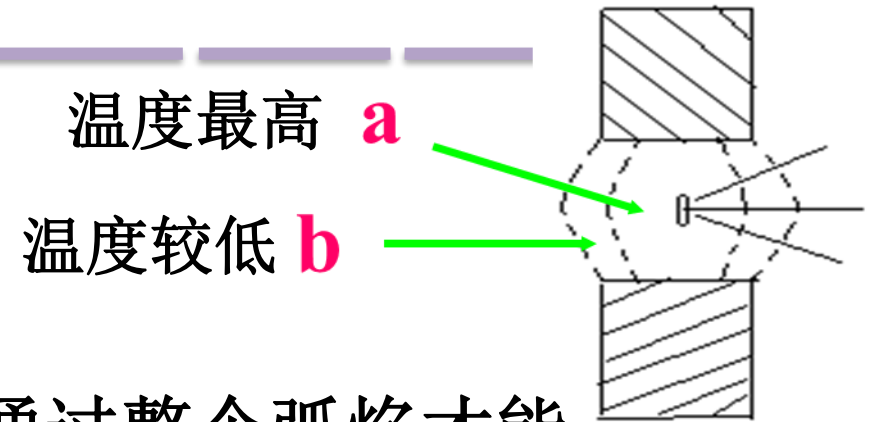
在一般光源中，是在弧焰中产生的，弧焰具有一定的厚度，



第六章 原子发射光谱法

仪器分析

Instrumental Analysis



- 由弧焰中心发射出来的辐射光，必须通过整个弧焰才能射出，由于弧层边缘的温度较低，因而这里处于基态的同类原子较多。这些低能态的同类原子能吸收高能态原子发射出来的光而产生吸收光谱
- 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，这种现象称为自吸现象



第六章 原子发射光谱法

仪器分析

Instrumental Analysis

- 弧层越厚，弧焰中被测元素的原子浓度越大，则自吸现象越严重；
- 一般跃迁几率越大，自吸的可能性就越大；
- 弧焰温度越高，温度分布就越不均匀，自吸就越严重。
- 当自吸现象非常严重时，谱线中心的辐射将完全被吸收，这种现象称为自蚀
- 谱线的自吸对元素的定量分析影响很大，只有在非常严重时才会影响到定性分析。
- 自吸可以利用不同的光源控制。

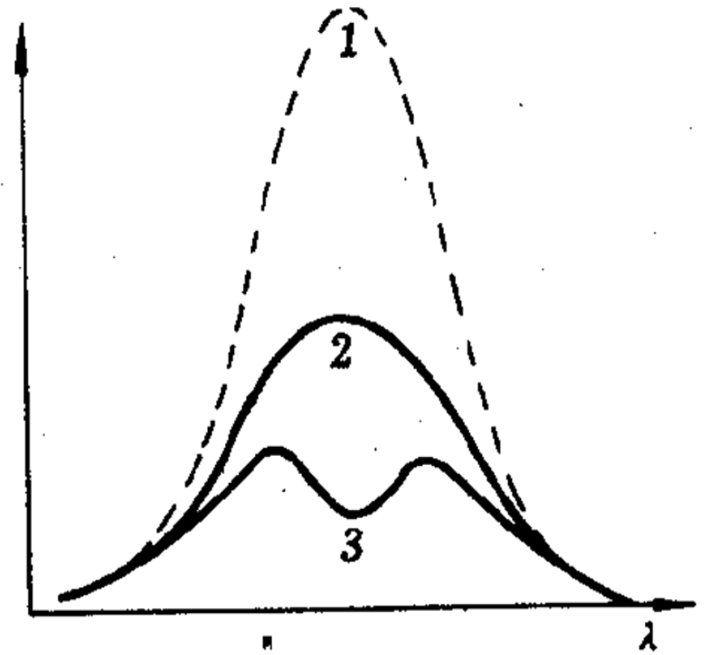


图2-3 谱线的自吸

1—无自吸；2—自吸；3—自蚀



第六章 原子发射光谱法

§ 6.3 元素的光谱性质

所谓元素的光谱性质是指元素的**电离电位、激发难易、谱线特征、谱线强度以及元素的挥发性**等。元素的这些性质与元素的原子结构有关，因而，它与周期表有一定关系，而且有一定规律性。

化学元素周期表

1 H 氢 1.0079	IIA																2 He 氦 4.0026
3 Li 锂 6.941	4 Be 铍 9.0122	<div style="display: flex; justify-content: space-around; font-size: small;"> 固态 液态 气态 人造元素 </div>										5 B 硼 10.811	6 C 碳 12.011	7 N 氮 14.007	8 O 氧 15.999	9 F 氟 18.998	10 Ne 氖 20.17
11 Na 钠 22.9898	12 Mg 镁 24.305	III B	IV B	V B	VIB	VII B	VIII B		IB	II B	13 Al 铝 26.982	14 Si 硅 28.085	15 P 磷 30.974	16 S 硫 32.06	17 Cl 氯 35.453	18 Ar 氩 39.94	
19 K 钾 39.098	20 Ca 钙 40.08	21 Sc 钪 44.956	22 Ti 钛 47.9	23 V 钒 50.9415	24 Cr 铬 51.996	25 Mn 锰 54.938	26 Fe 铁 55.84	27 Co 钴 58.9332	28 Ni 镍 58.69	29 Cu 铜 63.54	30 Zn 锌 65.38	31 Ga 镓 69.72	32 Ge 锗 72.5	33 As 砷 74.922	34 Se 硒 78.9	35 Br 溴 79.904	36 Kr 氪 83.8
37 Rb 铷 85.467	38 Sr 锶 87.62	39 Y 钇 88.906	40 Zr 锆 91.22	41 Nb 铌 92.9064	42 Mo 钼 95.94	43 Tc 锝 99	44 Ru 钌 101.07	45 Rh 铑 102.906	46 Pd 钯 106.42	47 Ag 银 107.868	48 Cd 镉 112.41	49 In 铟 114.82	50 Sn 锡 118.6	51 Sb 锑 121.7	52 Te 碲 127.6	53 I 碘 126.905	54 Xe 氙 131.3
55 Cs 铯 132.905	56 Ba 钡 137.33	57-71 La-Lu 镧系	72 Hf 铪 178.4	73 Ta 钽 180.947	74 W 钨 183.8	75 Re 铼 186.207	76 Os 锇 190.2	77 Ir 铱 192.2	78 Pt 铂 195.08	79 Au 金 196.967	80 Hg 汞 200.5	81 Tl 铊 204.3	82 Pb 铅 207.2	83 Bi 铋 208.98	84 Po 钋 (209)	85 At 砹 (201)	86 Rn 氡 (222)
87 Fr 钫 (223)	88 Ra 镭 226.03	89-103 Ac-Lr 锕系	104 Rf 钨 (261)	105 Db 𨭎 (262)	106 Sg 𨭐 (263)	107 Bh 𨭑 (262)	108 Hs 𨭒 (265)	109 Mt 𨭓 (266)	110 Uun 𨭔 (269)	111 Uuu 𨭕 (272)	112 Uub 𨭖 (277)	113 Uut 𨭗	114 Uuq 𨭘				

仪器分析

Instrumental Analysis



第六章 原子发射光谱法

仪器分析

Instrumental Analysis

1. 同一周期的元素，**从左向右**，光谱**越来越复杂**，而谱线**强度越来越弱**。

同一周期的元素，随着原子系数的增加，外层电子数逐渐增多，电子跃迁也越来越复杂，其光谱也越来越复杂，而谱线强度越来越弱。

因此，原子系数为1的氢，光谱最简单。

2. **主族元素**，谱线**数目少**，且**强度大**。**同族元素**，其谱线特征**相似**。

具有s、p电子结构的主族元素，由于核外价电子数较少，谱线数目少，且强度大。同族元素，由于电子排列相同，其谱线特征相似。

会不会相同？

不会，同族从上向下，波长变长。



第六章 原子发射光谱法

仪器分析

Instrumental Analysis

3. 第I、II副族元素，谱线简单，强度大，其他副族元素，谱线复杂，强度较弱。

第I、II副族元素，其外层价电子d电子数已饱和，外层价电子为s结构，谱线简单，强度大，其他副族元素，具有不饱和的d电子或f电子，轨道数目多，谱线复杂，强度较弱。如Fe、W都在5000条以上。

4. 外层电子结构相同的原子或离子其光谱特征相似。

(指原子的结构与离子的结构相同，如Na与Mg⁺离子)

(会不会光谱特征相同?) 不会

5. 稀土元素，谱线丰富，要用大型光谱仪才行。

稀土元素，因为4f、5d、6s的能差很近而复杂，电子竞相激发，光谱更复杂



6. 弧焰中原子、离子浓度的比例与元素的电离电位有关。电离电位越低，离子浓度越大，离子线越强，电离电位越高，离子浓度越小，原子线越强。

元素的电离电位，在周期表中，从左到右逐渐增加，从上到下逐渐减少，故周期表中左下角元素Cs、Fr最易发出离子线，右上角的元素B、C、Si、P很难发出离子线，即使原子线也很难激发，多发生在200 nm以下的远紫外区。

明确这一点有助于选择合适的分析线。



7. 元素的挥发性由元素的熔点和沸点来判断，一般低熔点、低沸点的元素易挥发（一般来说易挥发元素容易获得较高的灵敏度）

P97页对元素的挥发性进行了总结

根据沸点规律选择合适的光源、电极、燃弧时间等



剧情回顾

1. 原子发射光谱的分析过程
2. 原子发射光谱法的主要优缺点
3. 原子发射光谱法定性和定量分析的依据
4. 谱线的强度跟哪些因素有关
5. 谈谈原子发射光谱中谱线的自吸与自蚀，哪些因素会影响到自吸和自蚀。

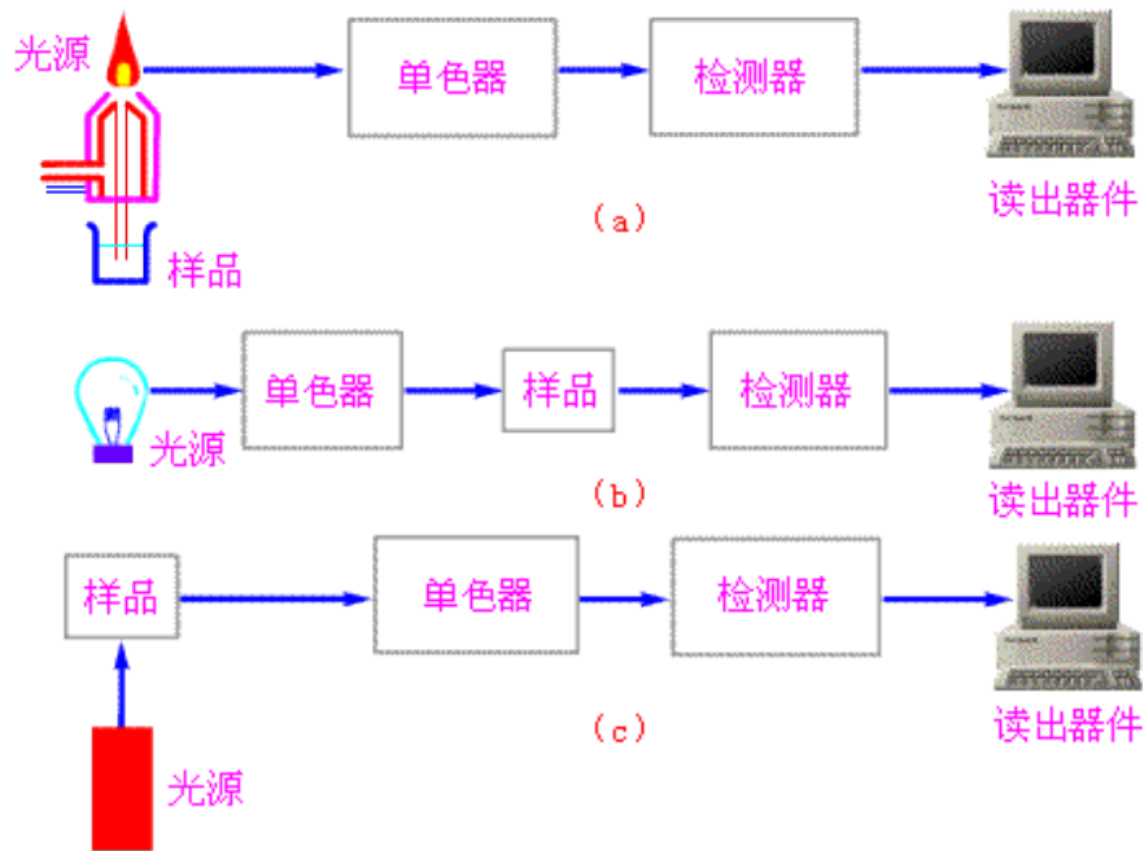




§ 6.4 原子发射光谱仪

仪器分析

Instrumental Analysis





一、光源

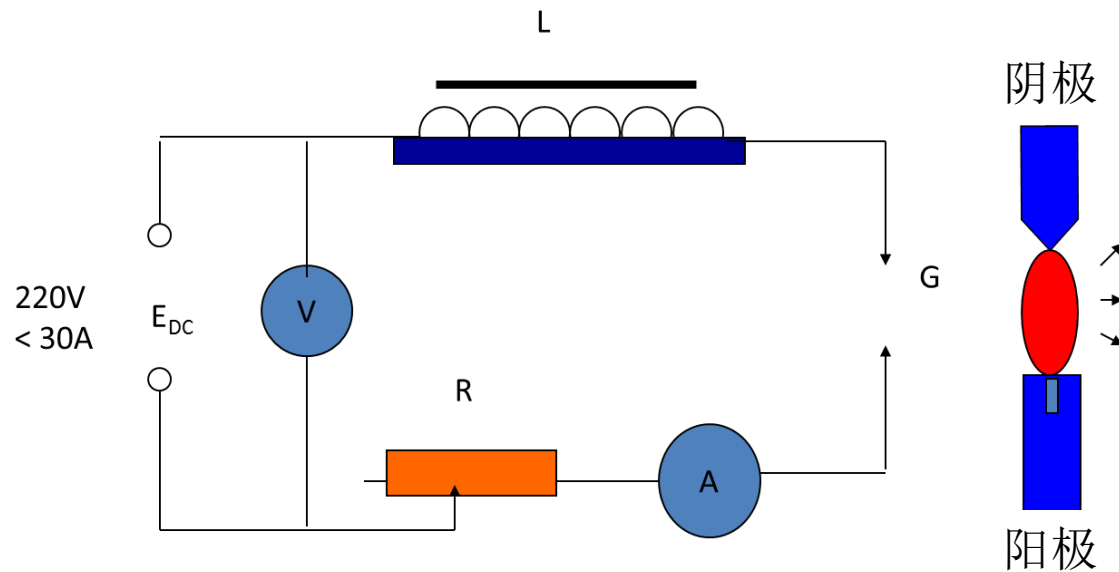
- 光源的作用：使试样蒸发、解离、原子化、激发、跃迁产生光辐射。
- 目前常用的光源有：直流电弧、交流电弧、电火花及电感耦合等离子体 (ICP)。
- 选择光源的要求：足够的能量；稳定性、再现性好；背景低（无/少带状谱），应用广泛，安全、可靠。



第六章 原子发射光谱法

1. 直流电弧

电源一般为可控硅整流器。常用高频电压引燃直流电弧，阴极释放出来的电子不断轰击阳极，使其表面上出现一个炽热的斑点。这个斑点称为阳极斑。阳极斑的温度较高，有利于试样的蒸发。因此，一般均将试样置于阳极碳棒孔穴中





第六章 原子发射光谱法

仪器分析

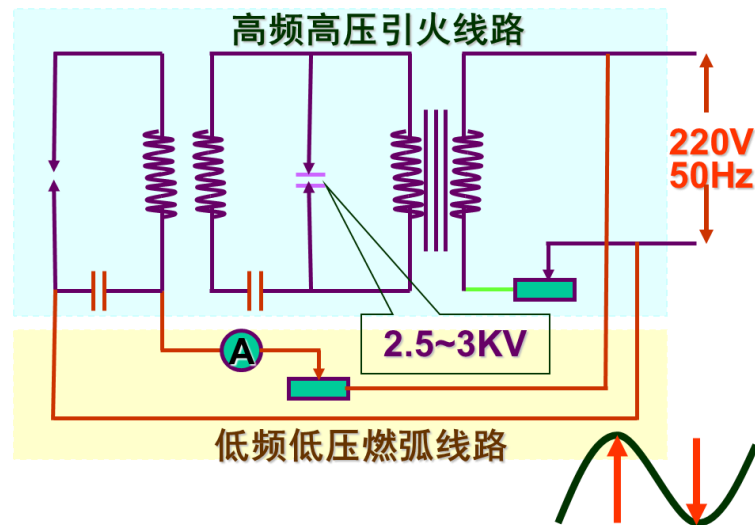
Instrumental Analysis

- ◆ **【优点】** 最大的优点蒸发温度高4000-7000K；蒸发温度和原子化效率高；绝对灵敏度高；辐射强度大，背景小；适用于难挥发试样分析，主要产生原子线。
- ◆ **【缺点】** 再现性差；准确度低；弧较厚，自吸现象严重，不宜定量分析；弧焰温度较低(激发温度低)，激发能力差，不利于激发电离电位高的元素。
- ◆ **【应用范围】** 适宜于矿物、纯物质难挥发元素的定性分析。



2. 交流电弧

- 将普通的220V交流电直接连接在两个电极间是不可能形成弧焰的，因为电极间没有导电的电子和离子
- 采用高频高压引火装置。借助高频高压电流，不断地“击穿”电极间的气体，造成电离，维持导电
- 低频低压交流电就能不断地流过，维持电弧的燃烧
- 这种高频高压引火、低频低压燃弧的装置就是普通的交流电弧





特点

- ✓ 高频高压引火、低频低压燃弧
- ✓ 与直流相比，交流电弧的电极头温度稍低一些，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；
- ✓ 由于有控制放电装置，故电弧较稳定；
- ✓ 弧层稍厚，也易产生自吸现象。

【应用范围】 适宜于矿物及低含量金属的定性和定量。



3. 电火花：通常使用10000V以上的高压交流电，通过间隙放电，产生电火花，从而蒸发激发样品

✓ 高压火花放电时间极短，瞬间内通过分析间隙的电流密度很大，因此弧焰瞬间温度很高（达10000K以上），故激发能量大，可激发电离电位高的元素。

✓ 以间隙方式进行工作，平均电流密度并不高，所以电极头温度较低，不利于元素的蒸发，灵敏度差，背景大；不适宜于痕量元素的分析；但弧焰半径较小，弧层较薄，自吸不严重，适用于高含量元素的分析。

✓ 主要用于易熔金属合金试样的分析、高含量元素及低熔点难激发元素的定量分析。



4. 等离子体光源

等离子体是一种电离度大于0.1%的电离气体，由电子、离子、原子和分子所组成，其中电子数目和离子数目基本相等，整体呈现中性。

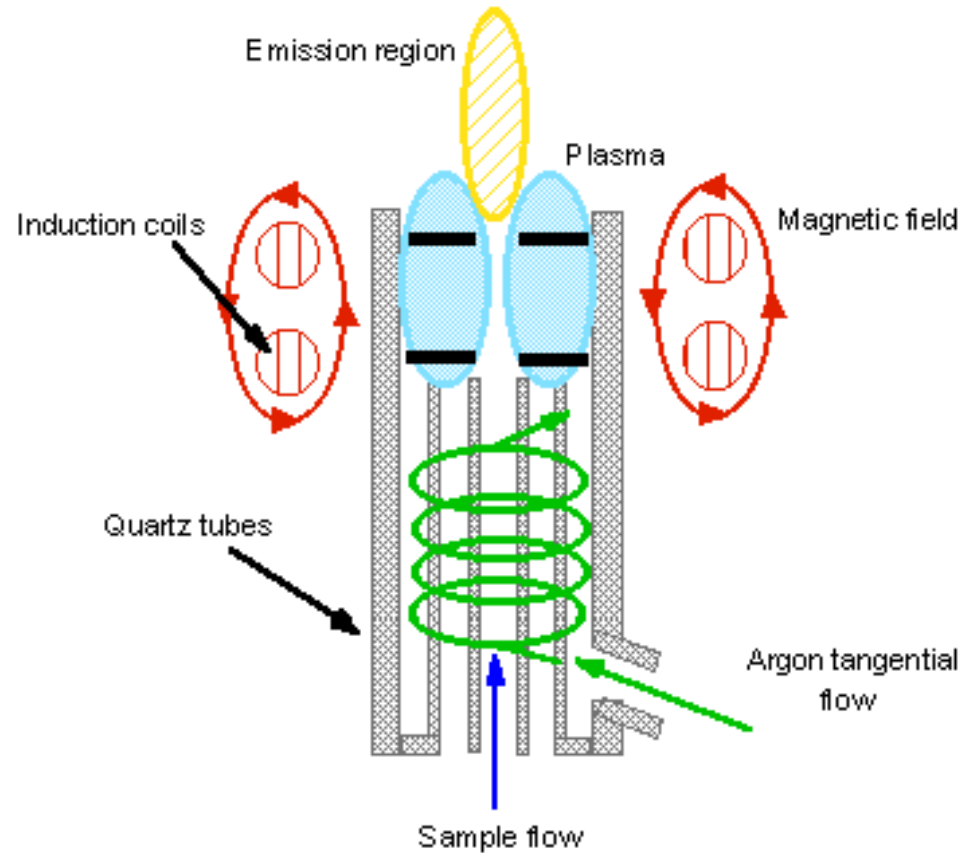
最常用的等离子体光源是直流等离子体（DCP）、**电感耦合高频等离子体（ICP）**、电容耦合微波等离子体（CMP）和微波诱导等离子体（MIP）等。



电感耦合等离子体 (ICP)

ICP是指高频电能通过感应线圈耦合到等离子体所得到的外观上类似火焰的高频放单光源。

ICP光源由高频发生器、进样系统和等离子炬管三部分组成。





第六章 原子发射光谱法

仪器分析

Instrumental Analysis

◆ **高频发生器**的作用是产生高频磁场以供给等离子体能量

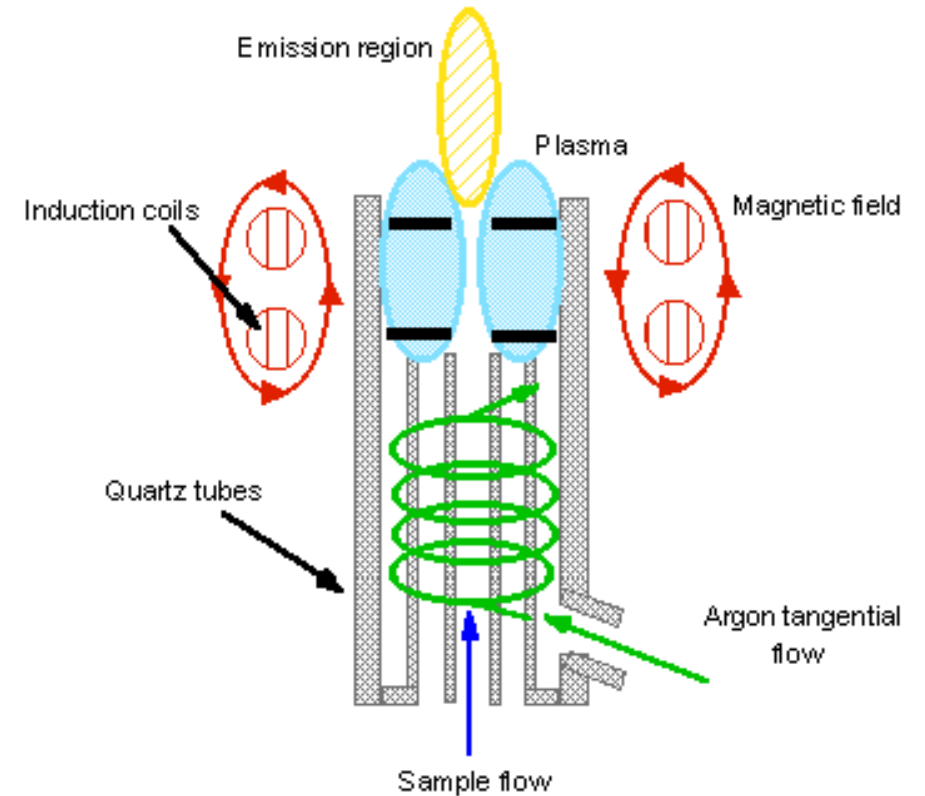
◆ **等离子体炬管**由三层同心石英管组成:

最外层通Ar气作为冷却气,沿切线方向引入,并螺旋上升,其作用:

将等离子体吹离外层石英管的内壁,可保护石英管不被烧毁

是利用离心作用,在炬管中心产生低气压通道,以利于进样

参与放电过程





第六章 原子发射光谱法

仪器分析

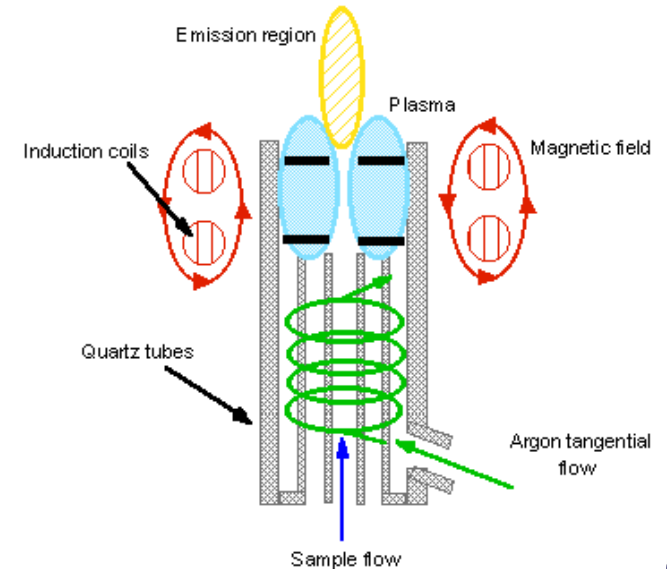
Instrumental Analysis

中层管通入辅助气体Ar气，用于点燃等离子体

内层石英管内径为1 ~2 mm左右，以Ar为载气，把经过雾化器的试样溶液以气溶胶形式引入等离子体中

用Ar做工作气体的优点：

- Ar为单原子惰性气体，不与试样组份形成难离解的稳定化合物
- 不像分子那样因离解而消耗能量
- 有良好的激发性能
- 本身光谱简单





第六章 原子发射光谱法

ICP虽然在外观上与火焰类似，但它并非燃烧过程，而是利用高频电磁耦合获得气体放电的一种新型激发光源，ICP焰具有环状结构，从里往外分为三个区域：

- (1) **焰心区** 10000K，电子密度高；它发射很强的连续光谱，光谱分析应**避开**这个区域。试样气溶胶在此区域被预热、蒸发，又叫**预热区**。
- (2) **内焰区** 6000 ~8000K；试样在此原子化、激发，然后发射很强的原子线和离子线。这是光谱分析所利用的区域，称为**测光区**。
- (3) **尾焰区** 温度低于6000K，只能发射激发电位较低的谱线。



ICP的分析性能

- (1) 蒸发温度高，适宜于难挥发元素的定性和定量；
- (2) 稳定性好，精密度、准确度高；
- (3) 检出限低；
- (4) 自吸效应、基体效应小。

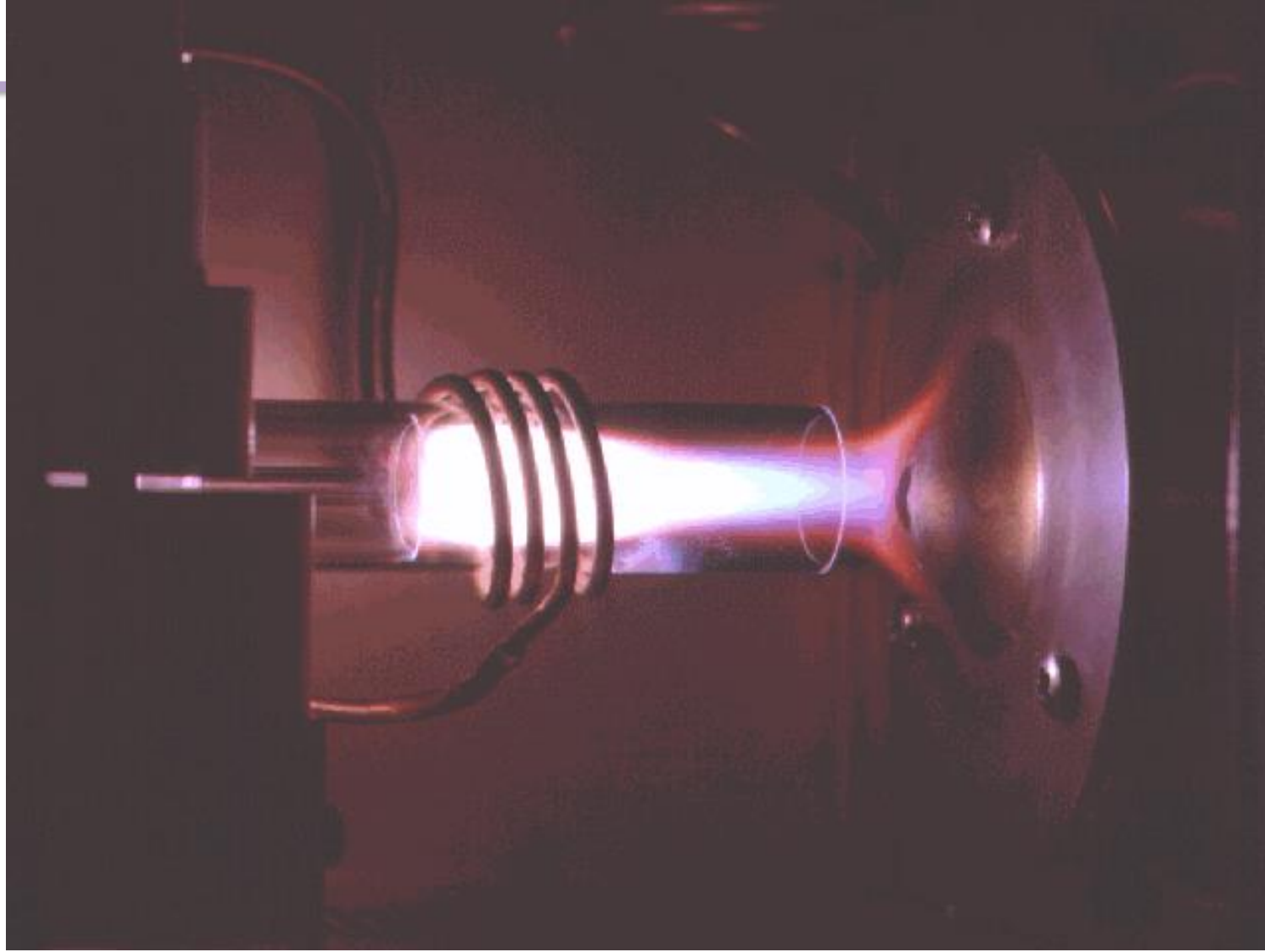
ICP局限性：

对非金属测定灵敏度低，仪器价格昂贵，维持费用较高。



仪器分析

Instrumental Analysis



ICP 光源实物图



几种光源的比较

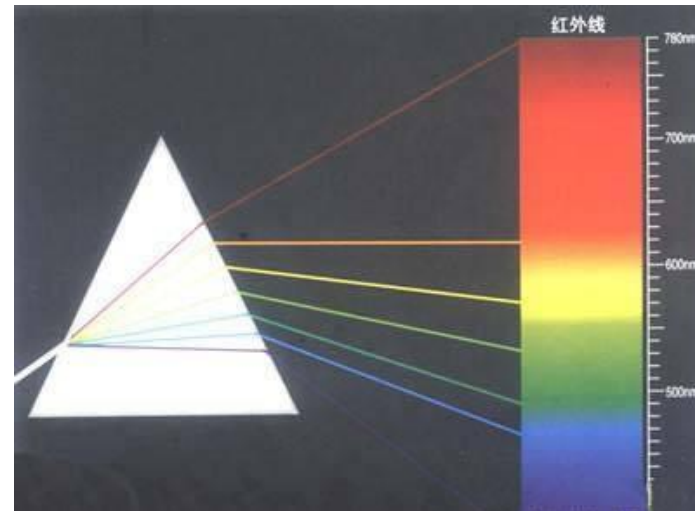
光源	蒸发温度	激发温度/K	放电稳定性	应用范围
直流电弧	高	4000 ~ 7000	稍差	定性分析, 矿物、纯物质、难挥发元素的分析
交流电弧	中	6000 ~ 8000	较好	试样中低含量组分的定量分析
电火花	低	瞬间10000	好	金属与合金、难激发元素的定量分析
ICP	很高	6000 ~ 8000	最好	溶液的定量分析



二、分光系统

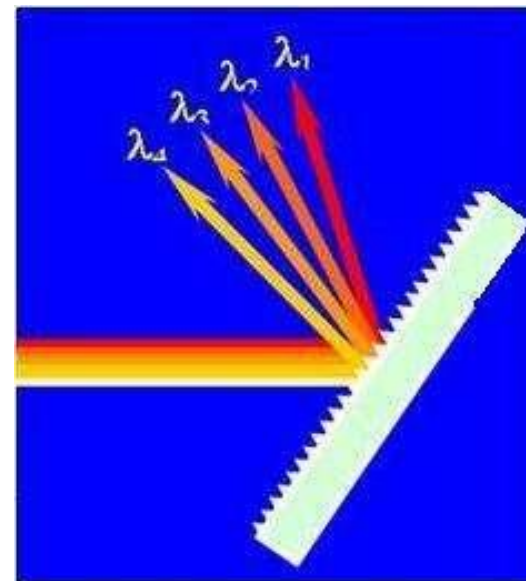
1. 棱镜

根据棱镜对不同波长的光的折射率不同进行分光



2. 光栅

根据单缝衍射和双缝干涉原理进行分光



现代分析仪器几乎都采用光栅作为分光元件。原因为**光栅的色散能力和分辨本领均大大优于棱镜，**

光栅分光特性示意图



三、检测器

原子发射光谱法用的检测方法有：**目视法、摄谱法和光电法。**

1. 目视法

仅适用于可见光波段。常用仪器为看谱镜。看谱镜是一种小型的光谱仪，专门用于钢铁及有色金属的半定量分析。



2. 摄谱法

用**感光板**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，其上有许多黑度不同的光谱线。然后用影谱仪观察谱线位置及大致强度，进行光谱定性及半定量分析。用测微光度计测量谱线的黑度，进行光谱定量分析。

3. 光电法

光电法用**光电倍增管**检测谱线强度。灵敏度高、分析时间快，但与感光板相比无空间分辨能力。



四、光谱仪的分类

光谱仪的作用是将样品发射的电磁辐射经色散后，得到按波长顺序排列的光谱，并对不同波长的辐射进行检测与记录。光谱仪按照使用色散元件的不同，分为棱镜光谱仪和光栅光谱仪；按照光谱记录与测量方法的不同，又分为照相式摄谱仪和光电直读光谱仪。



§ 6.5 原子发射光谱的分析方法

一、光谱定性分析

由于各种元素的原子结构不同,

在光源的激发作用下, 试样中每种元素都发射自己的特征光谱。



第六章 原子发射光谱法

仪器分析

Instrumental Analysis

(一) 原子发射中的相关谱线:

【原子线(I)】：原子核外激发态电子跃迁回基态所发射出的谱线。



【离子线(II, III)】：离子核外激发态电子跃迁回基态所发射出的谱线。



【共振线】 各不同激发态直接向基态跃迁所发射或吸收的谱线

【主共振线】 第一激发态直接向基态跃迁所发射或吸收的谱线 (第一共振线)



第六章 原子发射光谱法

灵敏线：

- ❖ 指元素谱线中易激发或激发电位较低的谱线。
- ❖ 灵敏线一般是各不同激发态直接向基态的跃迁，也就是共振线。

最灵敏线：

如果谱线最强，且最易检出，则称其为最灵敏线。最灵敏线是在光谱分析中，元素最特征、且最易检出的谱线。一般是主共振线。但主共振线自吸严重时，它就不是最灵敏线了。

$$I_{ij} = g_i/g_0 A_{ij} h\nu_{ij} N_0 e^{-E_i/kT}$$

最后线：

由于元素的谱线强度随试样中该元素的含量减少而降低，这样一来，元素含量降低时，其中一部分灵敏度较低，强度较弱的谱线将逐渐消失，我们把：

随着元素含量的降低，而最后消失的灵敏线叫最后线。



第六章 原子发射光谱法

仪器分析

Instrumental Analysis

如: Cd元素	含量 (%)	光谱线条数
	10	14
	0.1	10
	0.01	7
	0.001	1 ($\lambda=2265\text{\AA}$)

$\lambda=2265\text{\AA}$ 是Cd元素的最后线。

最后线一般是元素的最灵敏线，但如果谱线中有自吸现象，则这些谱线在元素浓度高时，由于自吸而很弱或消失，而当浓度逐渐降低时，它反而加强或重新出现，这条线不是最灵敏线，但有可能是最后线。



第六章 原子发射光谱法

仪器分析

Instrumental Analysis

鬼线：光谱图上不明原因的谱线称为“鬼线”。

尽管只有符合光谱选律的跃迁才产生光谱，但由于原子结构有的简单，有的复杂，简单的只有几条谱线，复杂的多至数千条。在光谱分析中，虽然没有必要把所有的谱线都找出来，但也不能只凭一条谱线的出现来确定元素的存在与否，这是因为在光谱图上不明原因的谱线很多，**光谱学上称这些不明原因的谱线为“鬼线”**。

光谱仪的分辨率越高，鬼线越多。为防止这类谱线的重叠干扰，**一般需要用**一个元素的2~3条灵敏线的出现与否来判断元素是否存在。

【分析线】 确定元素是否存在的一组**谱线**



第六章 原子发射光谱法

(二) 分析线的选择

前已述及，要判断一个元素的存在与否，至少要有2~3条灵敏线作分析线。这些光谱线有光谱数据表供查阅。如1971年中国工业出版社《光谱线波长表》

《仪器分析实验》P176~P179页列出了部分元素的分析线表，这个表有以下几项：

元素	波长 nm	碳电弧中的灵敏度	重叠线	控制线 nm
Cd	228.8019I	0.001%	As (>0.01%)	326.1057I 340.3653I
Be	234.8610I	0.0003%		313.0416II 313.1372II
As	234.984I			280.0452I
B	249.7733I	0.001~0.003%	Fe	249.6788I



第六章 原子发射光谱法

仪器分析

Instrumental Analysis

尽管有表可查，但在实际工作中，灵敏线并非固定不变，它与所用的光源（电弧、火花、等离子体）、光板（紫外型还是蓝敏型）、摄谱仪型号（小型、中型还是大型）等都有关，因此，分析线的选择还应考虑到下面几个条件：

分析线选择的条件：

(1) 分析线应具有足够的强度，时隐时现不行。

一般选最后线，但不选自吸严重的谱线，(在波长表上标有r或R的为有自吸的谱线)

如：镓 $417.206\text{nm}(9R)$ $294.364(9)$ $287.424(8)$ ，由于镓的 $417.206\text{nm}(9R)$ 具有自吸现象，一般不选它作分析线，起码镓浓度大时不选它作分析线。



第六章 原子发射光谱法

(2) 分析线不应与其它干扰谱线重叠。

如：Cd元素，所用分析线一般为：

228.8019 I 326.1057 I 340.3653 I

但当样品中含As，其含量 $>0.01\%$ 时，就不能用228.8019 I作分析线。因为As的浓度大于 0.01% ，在此波长处发射共振线。

(3) 一般不选宽线作分析线，宽线在光谱表或图上注有“P”。

如Sn 380.10nm (6P) 为宽线。



第六章 原子发射光谱法

仪器分析

Instrumental Analysis

(4) 如果元素的最灵敏线不在工作波段内，就应选用波段内的灵敏度稍低的谱线作为分析线。

如：**Na的最灵敏线是589.00(I)和589.59(I).如果用中型石英摄谱仪，使用蓝敏板，则只能拍摄200~500nm范围的光谱，此时若检出Na，就不得不选用灵敏度稍低的330.23I和330.30I两条谱线作分析线**



第六章 原子发射光谱法

(5) 分析线的选择应根据光源和具体元素来确定。

如：欲测定样品中锰元素是否存在时，使用直流电弧作光源，因弧温低，原子线强，一般选用Mn的403.0(I)、403.1(I)和403.3(I)这三条中性原子线作为分析线；若使用电火花光源，因其弧温度高，其离子线强，一般选Mn的257.6(II)、259.5(II)和260.5(II)这三条离子线作为分析线。



(三) 分析方法

1. 标准试样光谱比较法

将要检出元素的纯物质和纯化合物与试样并列摄谱于同一感光板上，在映谱仪上检查试样光谱与纯物质光谱。若两者谱线出现在同一波长位置上，即可说明某一元素的某条谱线存在。



2. 铁光谱比较法

目前最通用的方法，它采用铁的光谱作为波长的标尺，来判断其他元素的谱线。

铁光谱作标尺有如下特点：

- ① **谱线多**。在210 ~ 660nm范围内有几千条谱线。
- ② **谱线间距离都很近**。在上述波长范围内谱线均匀分布，且对每一条谱线波长已精确测量。



第六章 原子发射光谱法

仪器分析

Instrumental Analysis

标准光谱图是在相同条件下，在铁光谱上方准确地绘出68种元素的逐条谱线并放大20倍的图片。

铁光谱比较法实际上是与标准光谱图进行比较，因此又称为**标准光谱图比较法**。

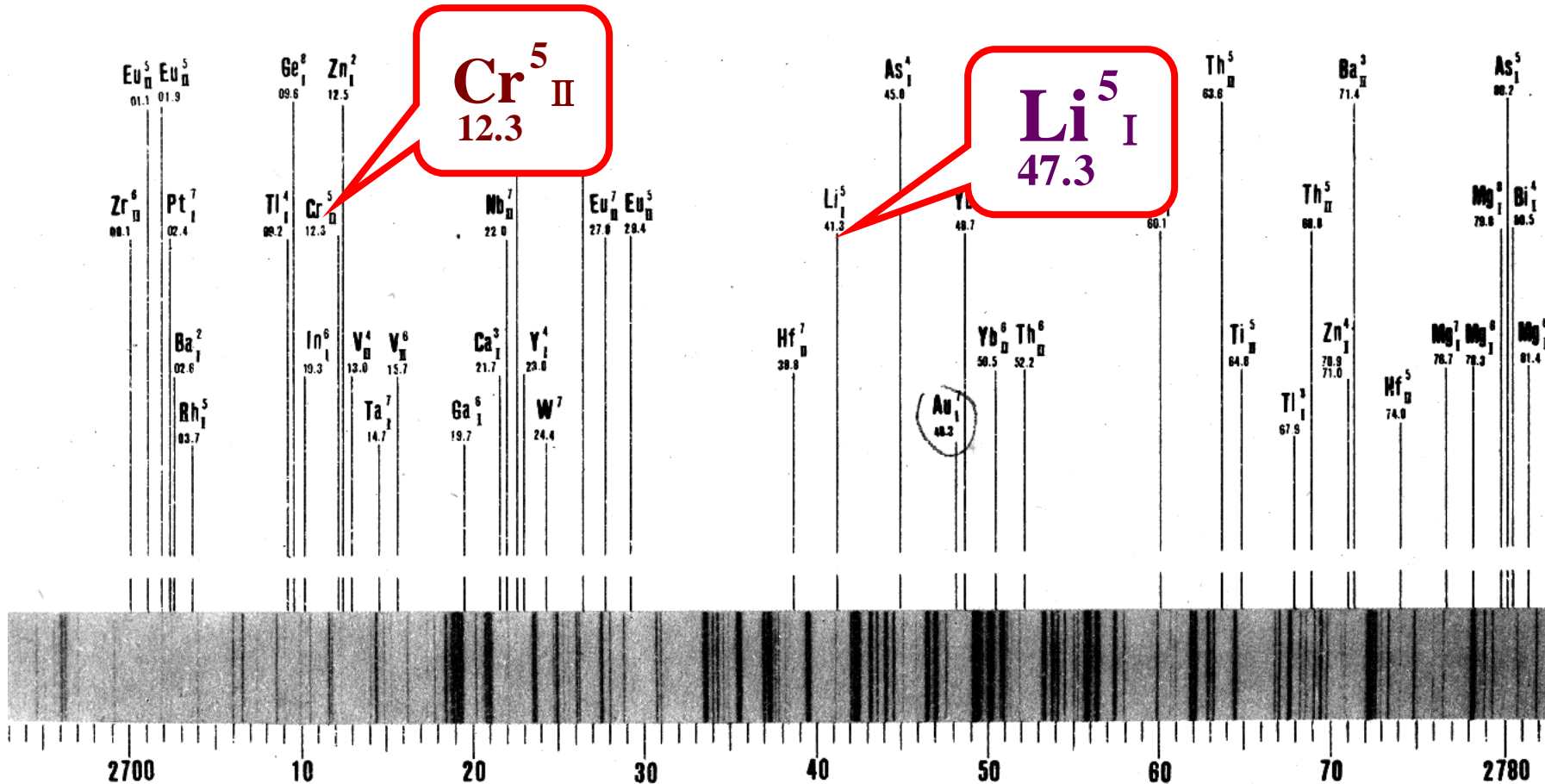


标准铁光谱图比较法

❖ 以铁光谱作为波长标尺

标准铁光谱图（一级）

❖ 标有68种元素的特征谱线



❖ 上标：谱线的强度级（1~10级）

❖ 下标：原子线（I）与离子线（II→+、III→2+、IV→3+）

❖ 底标：波长十位后尾数，12.3→2712.3埃、47.3→2747.3埃

仪器分析

Instrumental Analysis



谱线的强度级（1~10级）

灵敏度标记	对光谱而言，谱线出现时，元素在碳电弧中的浓度（%）	含量等级
1	100~10	主
2~3	10~1	大
4~5	1~0.1	中
6~7	0.1~0.01	小
8~9	0.01~0.001	微
10	<0.001	痕

数字越大，说明谱线出现时的灵敏度越高，如10，只要有0.001%的该元素存在，就会有这条线。



谱线强度级的作用：

(1) 识别鬼线。

如果在分析时，同一元素的9，10标记的线没出现，标记为5的线出现了，可以肯定标记为5的这条线不是该元素的谱线，而有可能是鬼线。

灵敏度标记	对光谱而言，谱线出现时，元素在碳电弧中的浓度 (%)	含量等级
1	100~10	主
2~3	10~1	大
4~5	1~0.1	中
6~7	0.1~0.01	小
8~9	0.01~0.001	微
10	<0.001	痕



第六章 原子发射光谱法

(2) 进行半定量分析。

如果某样品中镁元素灵敏度标记为6、7、8、9、10的谱线出现了，灵敏度标记低于6的谱线均没有出现，则说明：样品中镁元素的含量在0.1%

灵敏度标记	对光谱而言，谱线出现时，元素在碳电弧中的浓度 (%)	含量等级
1	100~10	主
2~3	10~1	大
4~5	1~0.1	中
6~7	0.1~0.01	小
8~9	0.01~0.001	微
10	<0.001	痕



标准铁光谱比较法操作：

- ❖ 在摄制试样光谱的同时，在感光板上摄制1~2条铁光谱
- ❖ 在光谱投影仪上将感光板上光谱放大20倍
- ❖ 以铁光谱作为波长标尺，使感光板上的铁光谱与标准铁光谱上的铁光谱对齐且平行
- ❖ 找出标准铁光谱上所标有各元素的特征谱线在试样光谱中是否出现
- ❖ 若某元素的2~3条特征谱线出现，该元素就存在
- ❖ 再根据所出现的谱线相对强度级，估计相对含量



二、光谱定量分析

1. 光谱定量分析的关系式

光谱定量分析主要是根据谱线强度与被测元素浓度的关系来进行的。当**温度一定**时谱线强度 I 与被测元素浓度 c 成正比，即：

$$I = ac$$

当考虑到谱线自吸时，有如下关系式：

$$I = a c^b$$

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

b 为自吸系数，自吸收越大， b 越小



第六章 原子发射光谱法

仪器分析

Instrumental Analysis

2. 内标法

由于 a 、 b 随被测元素的含量及实验条件（尤其是温度的波动）的变化而变化，而且这种变化难以避免，采用谱线强度的绝对值进行定量不准确

通过测量谱线相对强度来进行定量分析的方法。

具体做法：

- ❖ 在分析元素的谱线中选一根谱线，称为分析线；
- ❖ 再在**基体元素**（或加入定量的其它元素）的谱线中选一根谱线，作为内标线。
- ❖ 这两条线组成分析线对。



第六章 原子发射光谱法

仪器分析

Instrumental Analysis

$$I = a c^b \quad (\text{分析线的强度} \sim \text{待测物质的浓度})$$

$$I_0 = a_0 c_0^{b_0} \quad (\text{内标线的强度} \sim \text{内标物质的浓度})$$

分析线与内标线强度之比R称为相对强度

$$R = I / I_0 = a c^b / a_0 c_0^{b_0}$$

式中内标元素 c_0 为常数，实验条件一定时， $A = a/a_0 c_0^{b_0}$ 为常数，则

$$R = I / I_0 = A c^b$$

取对数，得

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

此式为内标法光谱定量分析的基本关系式。



加入内标元素符合下列几个条件：

- 内标元素的含量必须是**适量且固定** (C_0 为定值, **基体元素或加入定量的其它元素**)
- 内标元素与被测元素在光源作用下应有**相近的蒸发性质**;
- 分析线对选择需**匹配**。两条原子线或两条离子线。
- 分析线对两条谱线的**激发电位相近**。
- 分析线对**波长应尽可能接近**。分析线对两条谱线应没有自吸或自吸很小, 并不受其它谱线的干扰 (摄谱法) 。



离峰校正法

离峰校正法，是在被测谱线附近两侧测量背景强度、取其平均值作为被测谱线的背景强度 I_b 。

当用背景强度为内标时，背景校正更为简便。此时，谱线强度与背景强度比R的对数为：

$$\lg R = \lg \frac{I_l}{I_b} = \lg \frac{I_{l+b} - I_b}{I_b} = \lg \left(\frac{I_{l+b}}{I_b} - 1 \right)$$

谱线的表观强度 I_{l+b} ，与背景强度 I_b ，可直接测得， $\left(\frac{I_{l+b}}{I_b} - 1 \right)$ 取对数，就可以得到校正了背景之后的 $\lg R$ 值。



3.定量分析方法

(1) 校准曲线法

在确定的分析条件下，用三个或三个以上含有不同浓度被测元素的标准样品与试样在相同的条件下激发光谱，以分析线强度 I 或内标分析线对强度比 R 或 $\lg R$ 对浓度 c 或 $\lg c$ 做校准曲线。再由校准曲线求得试样被测元素含量

$$\lg I = b \lg c + \lg a; \quad \lg R = b \lg c + \lg A$$



第六章 原子发射光谱法

- ◆ 摄谱法中，可以用分析线对的黑度差 ΔS 与 $\lg c$ 建立标准曲线：

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

$$S_0 = \gamma_0 \lg I_0 - i_0$$

分析线和内标线波长位置靠近，所在感光板部位的乳剂性基本相同，则 $\gamma = \gamma_0$, $i = i_0$ ，所以

$$\Delta S = \gamma \lg I / I_0 = \gamma \lg R = \gamma b \lg c + \gamma \lg A$$

$$\Delta S \propto \lg c$$



第六章 原子发射光谱法

仪器分析

Instrumental Analysis

在**光电测光法**中，只要求得记录仪的读数与已知含量的标准系列的元素浓度之间的关系，即标准曲线，用它即可进行定量分析。



(2) 标准加入法

当测定低含量元素时，找不到合适的基体来配制标准试样时，一般采用标准加入法。

- 设试样中被测元素含量为 C_x
- 在几份试样中分别加入不同浓度 C_1 、 C_2 、 C_3 ...的被测元素
- 在同一实验条件下，激发、测量试样与不同加入量样品分析线对的强度比 R
- 在被测元素浓度低时，自吸系数 $b=1$ ，分析线对强度比 $R \propto c$ ， R - c 图为一一直线，将直线外推，与横坐标相交截距的绝对值即为试样中待测元素含量 C_x

加入的已知标准溶液的浓度 $c_s \geq 10c_x$ ；体积 $V_s \leq (1/10)V_x$

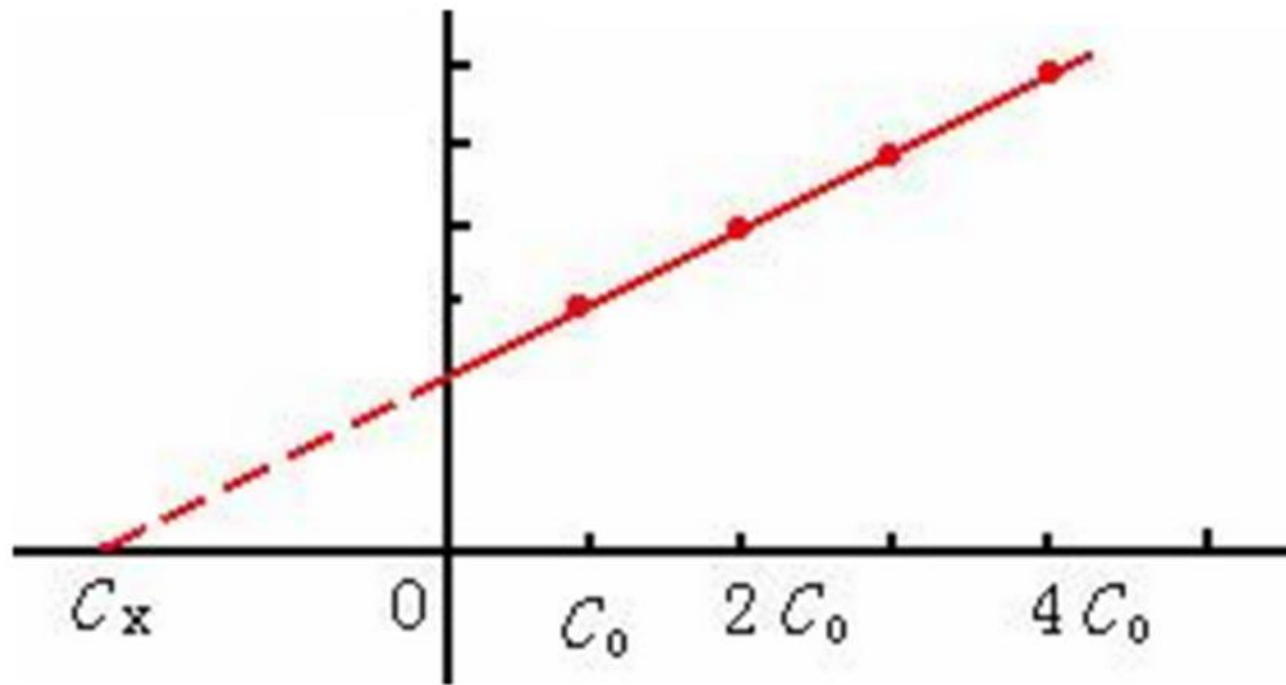


第六章 原子发射光谱法

仪器分析

Instrumental Analysis

$$R = A(C_s + C_x)$$





4.背景的扣除

光谱背景是指在线状光谱上，叠加着由于连续光谱和分子带状光谱等所造成的谱线强度（摄谱法为黑度）。

(1) 光谱背景来源

分子辐射

在光源作用下，试样与空气作用生成的分子氧化物、氮化物等分子发射的带状光谱。如CN，SiO、AlO等分子化合物解离能很高，在电弧高温中发射分子光谱。



连续辐射

在经典光源中炽热的电极头，或蒸发过程中被带到弧焰中去的固体质点等炽热的固体发射的连续光谱。

谱线的扩散

分析线附近有其它元素的强扩散性谱线（即谱线宽度较大），如Zn、Sb、Pb、Bi、Mg等元素含量较高时，会有很强的扩散线。



(2) 背景的扣除

摄谱法

测出背景的黑度 S_B ，然后测出被测元素谱线黑度为分析线与背景相加的黑度 $S_{(L+B)}$ 。由乳剂特征曲线查出 $\lg I_{(L+B)}$ 与 $\lg I_B$ ，再计算出 $I_{(L+B)}$ 与 I_B ，两者相减，即可得出 I_L ，同样方法可得出内标线谱线强度 $I_{(IS)}$ 。

注意：背景的扣除不能用黑度直接相减，必须用谱线强度相减。



光电直读光谱仪

由于光电直读光谱仪检测器将谱线强度积分的同时也将背景积分，因此需要扣除背景。ICP光电直读光谱仪中都带有自动校正背景的装置



5. 光谱定量分析工作条件的选择

(1) 光谱仪

一般多采用中型光谱仪，但对谱线复杂的元素（如稀土元素等）则需选用色散率大的大型光谱仪。

(2) 光源

可根据被测元素的含量、元素的特征及分析要求等选择合适的光源。



几种光源的比较

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、难挥发元素的分析
交流电弧	中	6000 ~ 8000	较好	试样中低含量组分的定量分析
电火花	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	最好	溶液的定量分析



(3) 狭缝

在定量分析中，为了减少由乳剂不均匀所引入的误差，宜使用较宽的狭缝，一般可达 $20\mu\text{m}$ 。

(4) 内标元素和内标线（要求同前）

(5) 光谱缓冲剂

试样组份影响弧焰温度，弧焰温度又直接影响待测元素的谱线强度。这种由于其它元素存在而影响待测元素谱线强度的作用称为第三元素的影响。



第六章 原子发射光谱法

仪器分析

Instrumental Analysis

为了减少试样成分对弧焰温度的影响，使弧焰温度稳定，试样中加入一种或几种辅助物质，用来抵偿试样组成变化的影响，这种物质称为光谱缓冲剂。常用的缓冲剂有：碱金属盐类用作挥发元素的缓冲剂；碱土金属盐类用作中等挥发元素的缓冲剂，碳粉也是缓冲剂常见的组份。

此外，缓冲剂还可以稀释试样，这样可减少试样与标样在组成及性质上的差别。在矿石光谱分析中，缓冲剂的作用是不可忽视的。



(6) 光谱载体

进行光谱定量分析时，在样品中加入一些有利于分析的高纯度物质称为**光谱载体**。它们多为一些化合物、盐类、碳粉等。

载体的作用主要是增加谱线强度，提高分析的灵敏度，并且提高准确度和消除干扰等。



①控制试样中的蒸发行为

通过化学反应，使试样中被分析元素从难挥发性化合物（主要是氧化物）转化为低沸点，易挥发的化合物，使其提前蒸发，提高分析的灵敏度。

载体量大可控制电极温度，从而控制试样中元素的蒸发行为并可改变基体效应。**基体效应**是指试样组成和结构对谱线强度的影响，或称元素间的影响。



② 稳定与控制电弧温度

电弧温度由电弧中电离电位低的元素控制，可选择适当的**载体**，以稳定与控制电弧温度，从而得到对被测元素有利的激发条件。

电弧等离子区中大量载体原子蒸气的存在，阻碍了被测元素在等离子区中自由运动范围，增加它们在电弧中的停留时间，提高谱线强度。

稳定电弧，减少直流电弧的漂移，提高分析的准确度。



剧情回顾



生得再平凡
也是限量版

1. 原子发射光谱仪的主要部件
2. 原子发射光谱仪中几种常见光源的特性
3. 原子发射光谱法定性分析方法
4. 原子发射光谱中相关谱线：原子线、离子线、分析线、共振线、主共振线、灵敏线、最灵敏线、最后线、分析线
5. 铁光谱，及标尺上元素上下标的含义
6. 为什么要采用内标法，选择内标元素的依据
7. 校准曲线法和标准加入法



作业

P118: 思考题

5、6、7、10、11 (不交)

习题: 3、4 (需要上交)



谢谢观赏