

第四章 原子发射光谱法

Atomic Emission Spectroscopy

(AES)



Atomic Emission Spectroscopy

- ❖ Introduction
- ❖ Elementary Theory
- ❖ Instrumentation
- ❖ Experimental preliminaries
- ❖ Applications



Introduction

- ❖ What is AES ?
- ❖ Advantages and disadvantages



What is AES ?

二、什么是原子发射光谱法

气态原子或离子吸收能量，核外电子从基态跃迁到激发态，由于电子处于能量较高的激发态，原子不稳定，经过 10^{-8} s的时间，电子就会从高能状态返回低能量状态，下降的这部分能量以电磁辐射光的形式释放出来，产生一定波长的光谱。依据所发射的特征光谱的波长和强度可以进行元素的定性与定量分析。



Advantages and disadvantages

- 1、选择性好
- 2、检出限低
- 3、精密度高
- 4、分析速度快
- 5、应用广泛



优点





Advantages and disadvantages

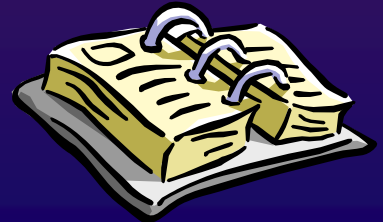
- 1、是相对分析法，需要标准样进行对照
- 2、只能测元素浓度，不能测元素存在形态
- 3、对一些非金属，因为DL很低无法分析

不足



Elementary Theory

- ❖ 原子结构及原子光谱的产生
- ❖ 原子的激发和电离
- ❖ 谱线强度





原子结构及原子光谱的产生

1. 原子结构

❖ 用量子理论描述每个电子的运动状态

1) 主量子数 n $n=1, 2, 3, 4\dots$

2) 角量子数 l $l=0, 1, \dots, n-1$

3) 磁量子数 m $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

有 $2l+1$ 个值

4) 自旋量子数 s $s=1/2$

5) 自旋磁量子数 $m_s = \pm 1/2$

原子结构及原子光谱的产生

2. 光谱项

光谱项的多重性



光谱
支项

n - 主量子数

L - 总角量子数

S - 总自旋量子数

J - 总角量子数

表示原子所处的能级



n - 主量子数 ($n = 1, 2, 3, \dots$)

L - 总角量子数 ($0, 1, 2, 3, \dots, S, P, D, F$)

S - 总自旋量子数

J - 总角量子数 ($J = L + S$)

($L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$)

$L \geq S, 2S + 1$ 个值, $L < S, 2L + 1$ 个值



原子结构及原子光谱的产生

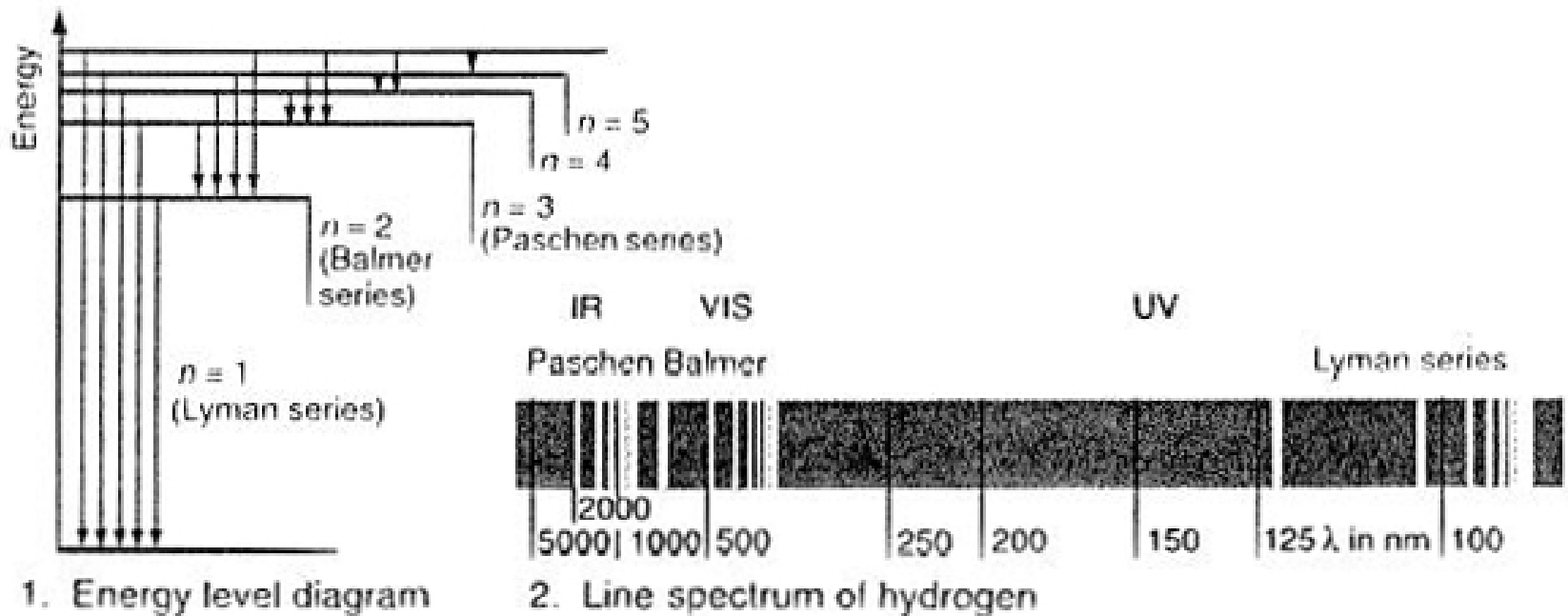
3. 能级跃迁

$$\Delta E = h \nu$$

4. 光谱选律

- 1) 主量子数变化为整数包括0
- 2) 总角量子数为 $\Delta L = \pm 1$
- 3) 内量子数变化 $\Delta J = 0, \pm 1$, 而 $J=0$ 时 $\Delta J=0$ 不成立
- 4) 总自旋量子数 $\Delta S = 0$

氢的能级和谱线





谱线强度

$$I = A C^B$$

影响谱线强度的因素：

■ 激发电位

■ 跃迁几率

■ 统计权重

■ 光源温度

■ 原子密度

■ 其他因素



Instrumentation



熔融、蒸发、

分光

检测

离解、激发



激发光源

- 激发光源的作用及理想光源
- 光源
- 光源选择



激发光源的作用及理想光源

理想光源的条件：

高灵敏度和低检出限

光源在工作过程中比较稳定

无背景或背景较小

足够亮度，缩短测定时间

消耗试样少

结构简单，操作方便，使用安全

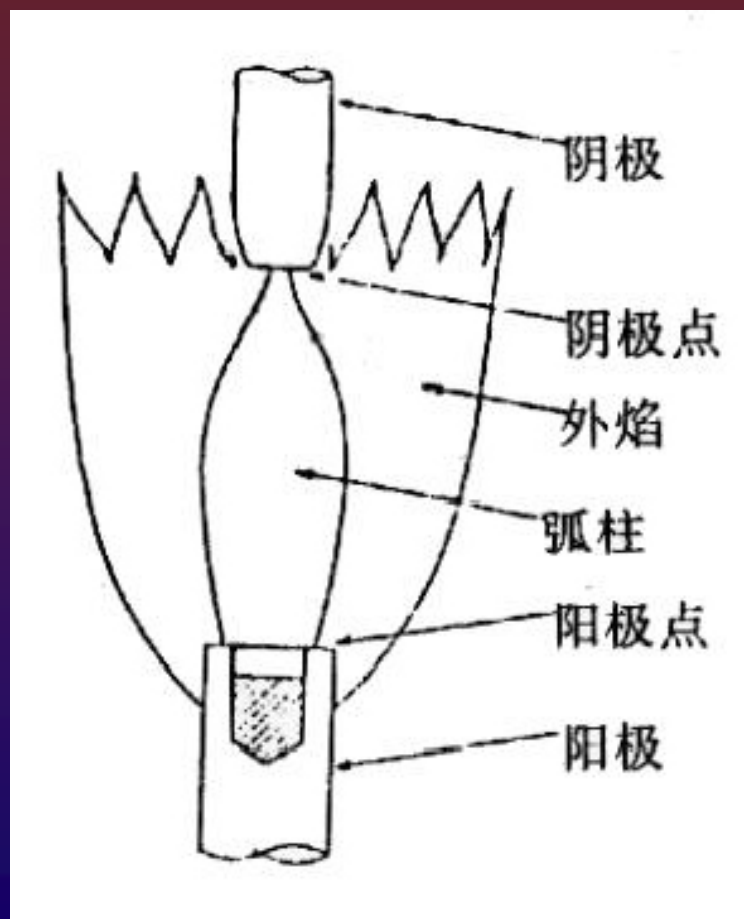


光源

- 电弧
- 火花
- 等离子体光源

直流电弧 (DC) - 结构

直流电弧结构



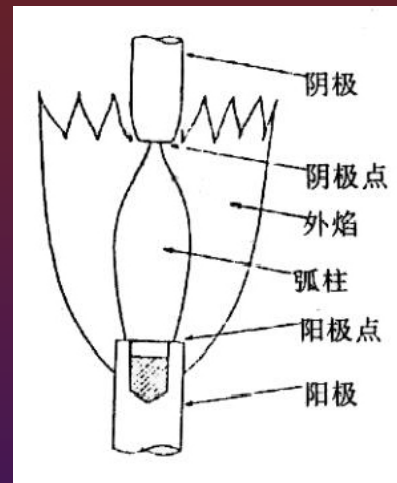
直流电弧 (DC) - 特性

电弧温度

阴极区	高
阳极区	次之
中间	低 (4000 – 7000 K)

电极温度

阳极	3800 K (阳极斑)
阴极	3000 K



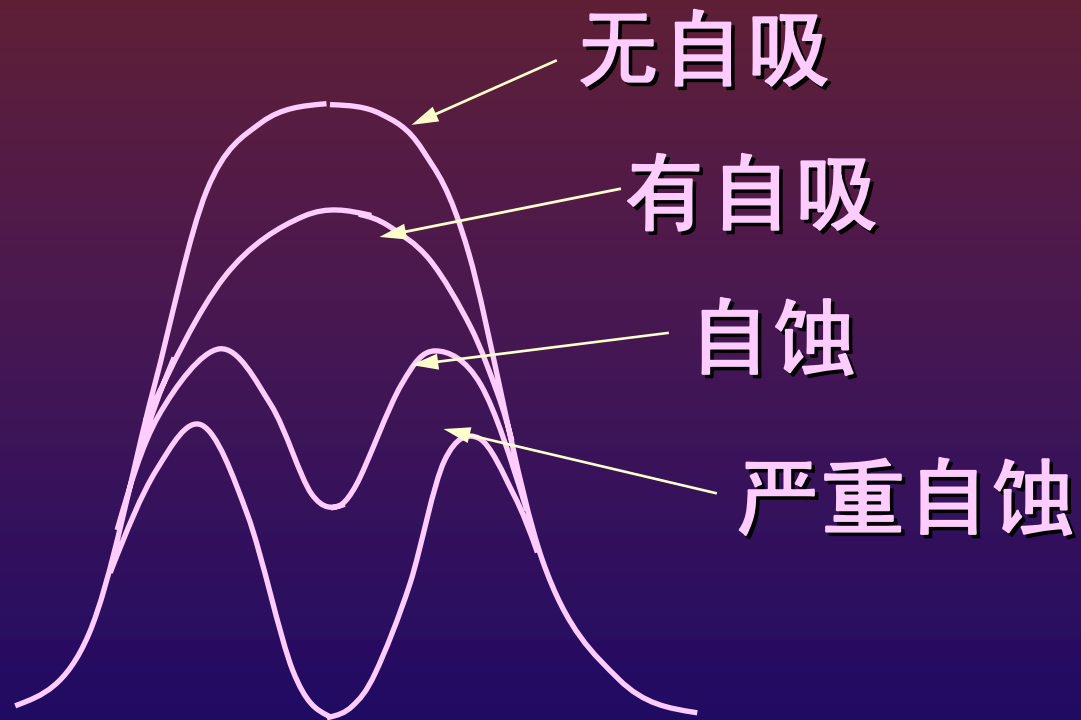


直流电弧 (DC) - 特点

- 阴极斑温度高，蒸发快，进入弧中物质多，有较好检出性能，有利于难熔物质分析。
- 弧焰温度低，激发能力一般，适于易激发的元素
- DC电弧设备简单，操作安全
- 光谱中除石墨电极的CN带外，背景较少
- 稳定性差，再现性及精密度较差
- 光谱线易自吸和自蚀，不适于高定量分析

适于难熔物质中痕量易激发元素的定性和半定量分析。

自吸和自蚀



交流电弧 - 特性

- 交流供电
- 间歇放电
- 高频引燃
- 脉冲电流





交流电弧 - 特点

- 电极上无高温斑点，温度分布较均匀，稳定性好，精密度、准确度高
- 弧温高，激发能力强
- 电极温度低，蒸发能力差，检出性能稍差



火花 - 特性

- 间歇放电
- 瞬间电流密度大



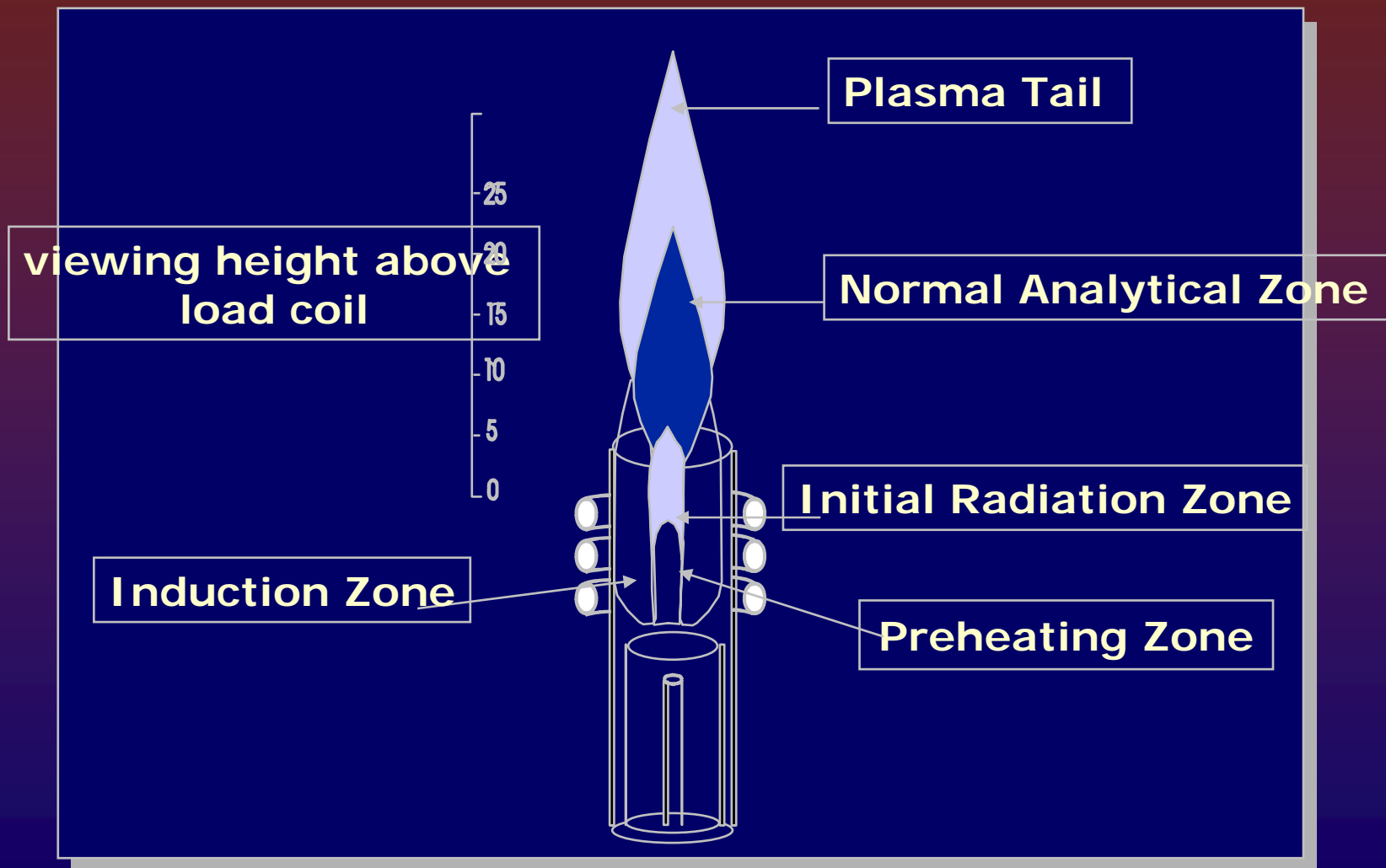


火花 - 特点

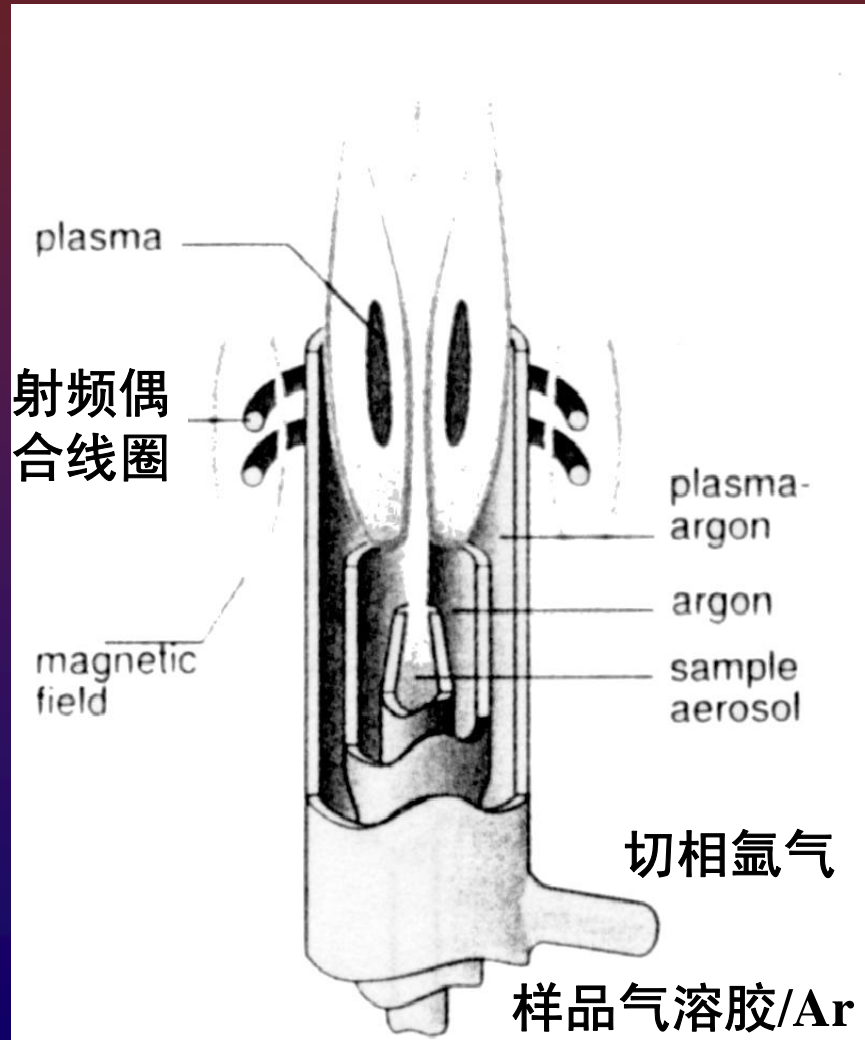
- 稳定性、再现性较好，准确度较高，可用于定量
- 温度高，激发、电离能力强，适于难激发元素
- 自吸效应小，定量范围大
- 电极温度低，蒸发能力差，不适于微量分析
适于低熔点易挥发物质

适用于激发电位高，含量高，熔点低，易挥发样品的定量分析。

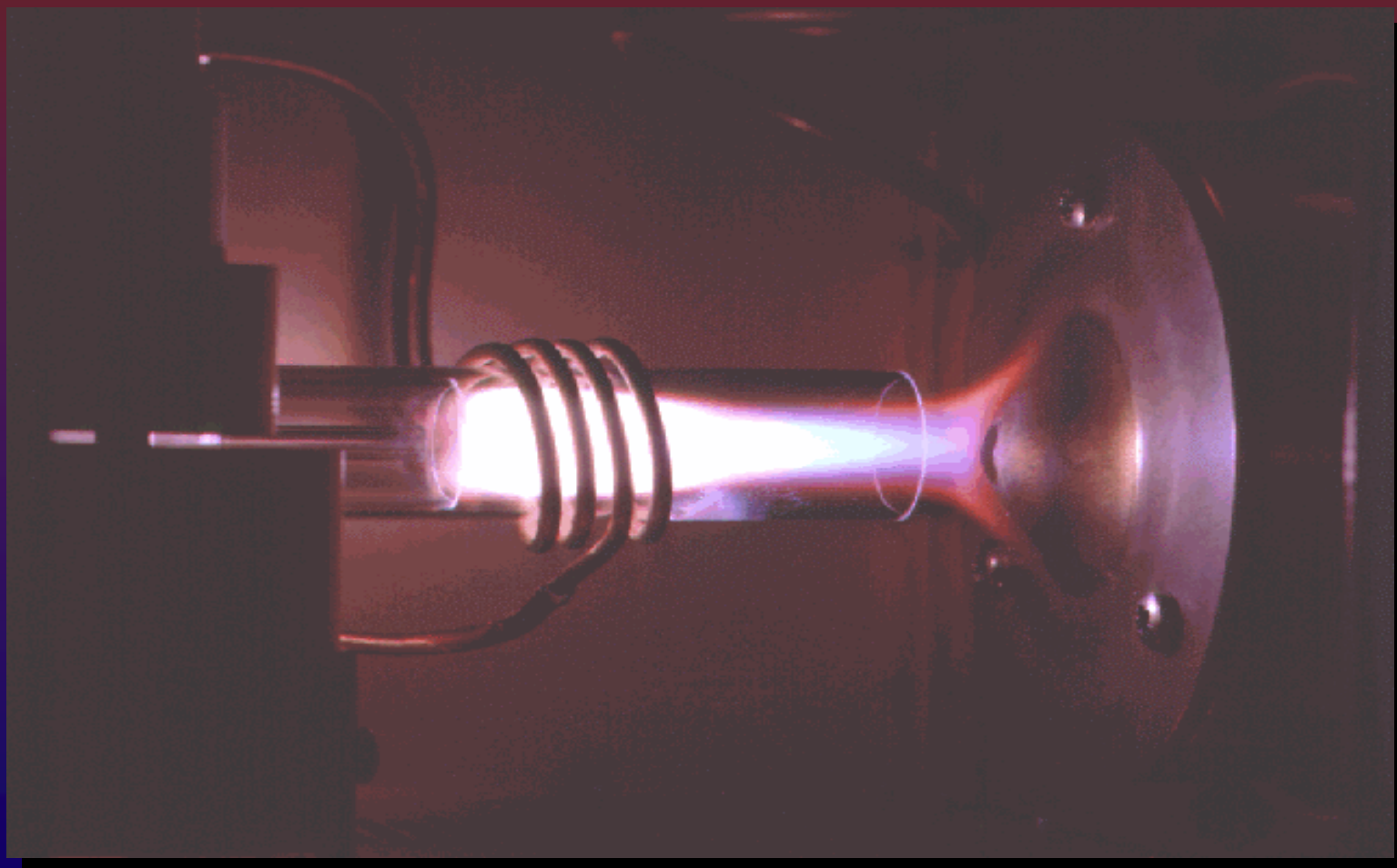
电感耦合等离子炬 (ICP) 结构示意图



Inductively coupled plasma (ICP)结构



等离子体光源



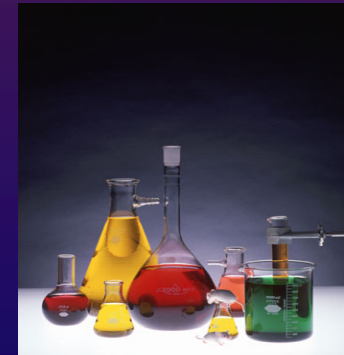


ICP的一般特点

- 温度高，感应区10000K，通道6000-8000K，有很强的激发和电离能力
- 灵敏度高，检出限低，相对检出限可达ppb级，微量及痕量分析应用范围宽，可达70多种
- 稳定性好，RSD在1-2%，线性范围4-6个数量级
- 不用电极，无电极污染
- 背景发射和自吸效应小，抗干扰能力强
- 需大量Ar，设备复杂

光源选择

- 待测元素性质
- 定性或定量
- 含量





分光元件

作用

将由激发光源发出的含有不同波长的复合光分解成按波长排列的单色光

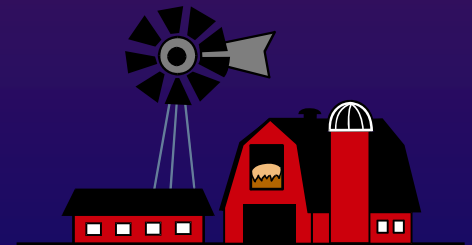
✍ 常用的有棱镜、光栅两类





检测系统

- ◆ 相板 + 映谱仪 + 黑度计 = 摄谱法
- ◆ 光电直读光谱仪





相板

将摄谱仪光学系统输出的不同波长的辐射能转换成黑的影象，以便分析信号的辨认和测量

特点

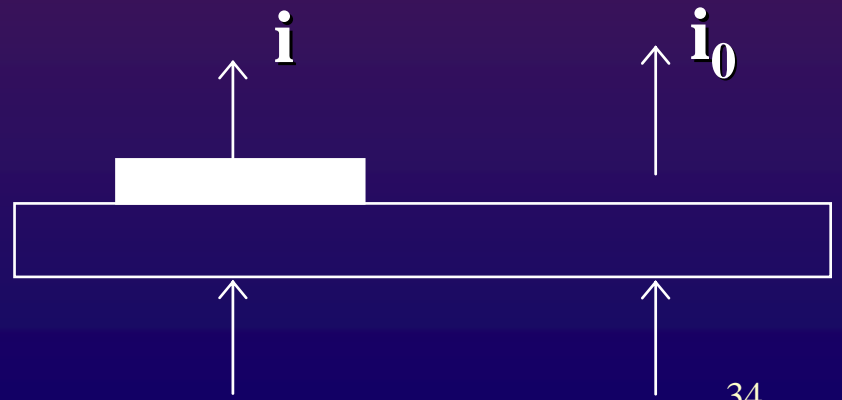
- ✍ 同时记录下整个波长范围的光谱
- ✍ 可长期保存
- ✍ 价格便宜
- ✍ 操作烦琐费时



摄谱法

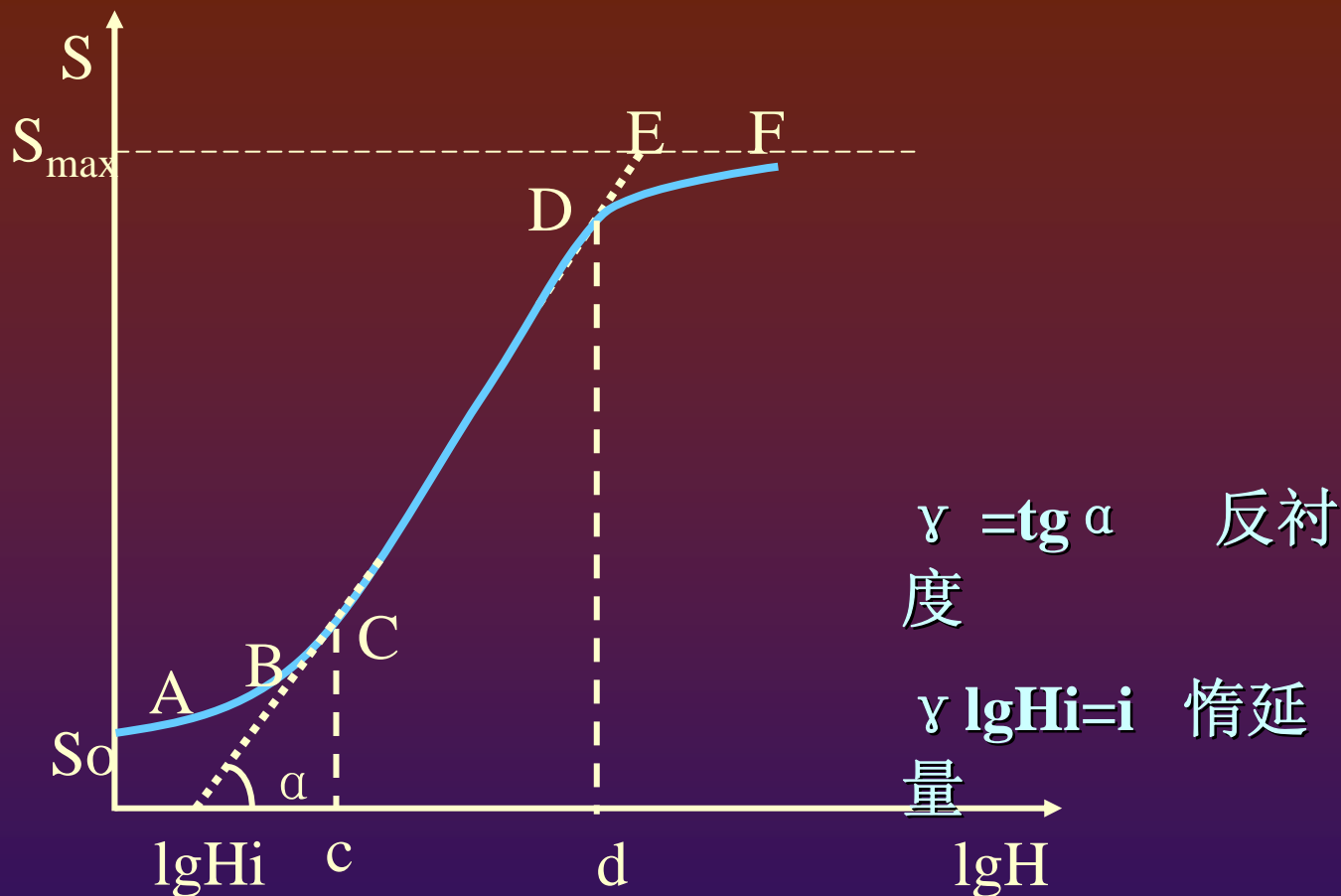
感光板上谱线的黑度与曝光量密切相关，其曝光量：
$$H = \int_0^t E dt = E \cdot t$$

感光板上谱线的深浅程度用黑度S表示：
$$S = \lg \frac{I_0}{T} = \lg \frac{I_0}{i}$$



乳剂特性曲线

乳剂特性曲线



曲线分为五段： AB 雾翳， BC 曝光不足，
 CD 正常曝光， DE 曝光过度， EF 负感部分
 常使用的是正常曝光部分：

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



光电直读光谱仪

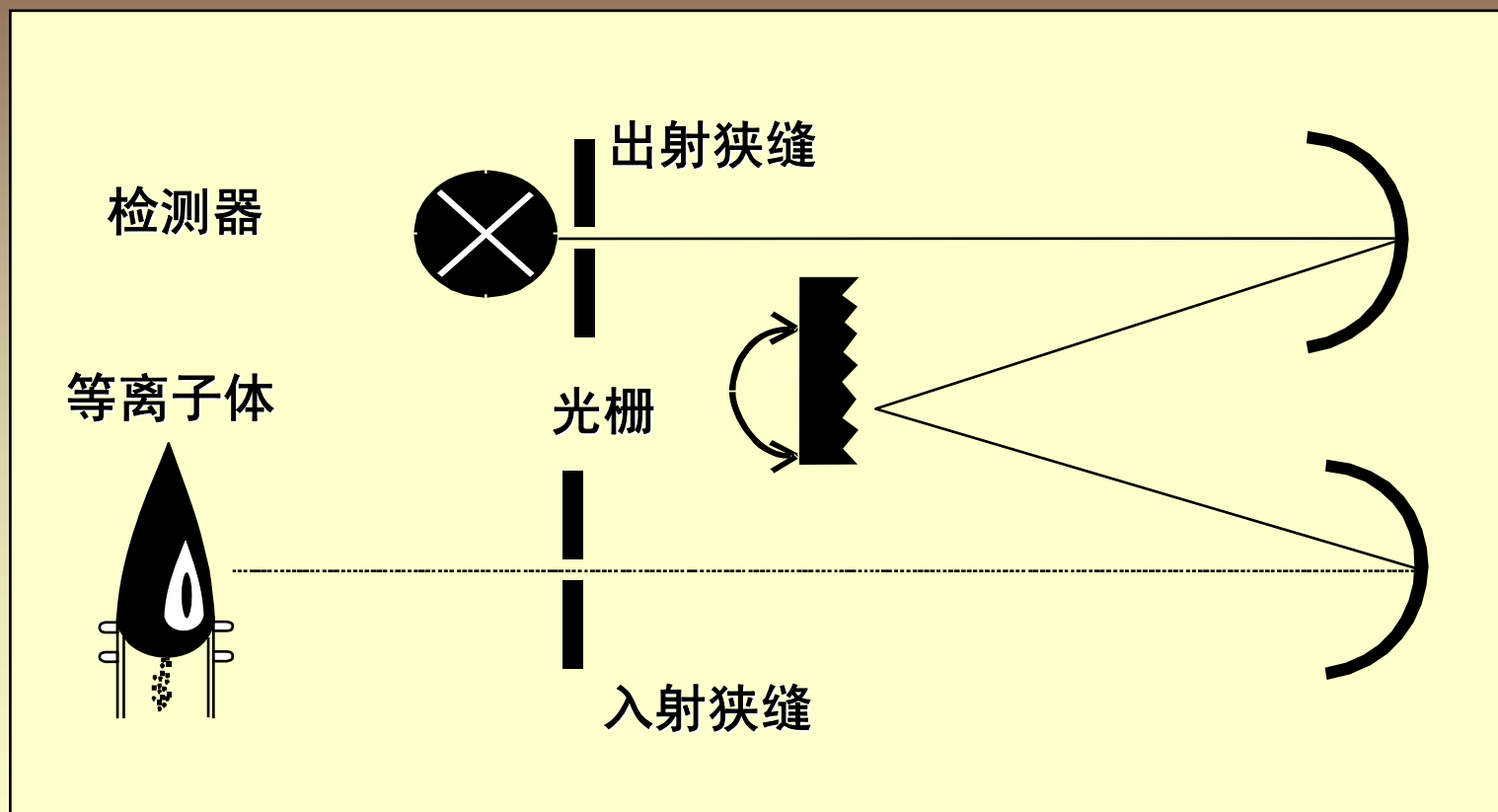
单道扫描式

通过用单出射狭缝在光谱仪焦面上扫描移动，在不同的时间分别接受不同波长的光谱线

多道固定狭缝式

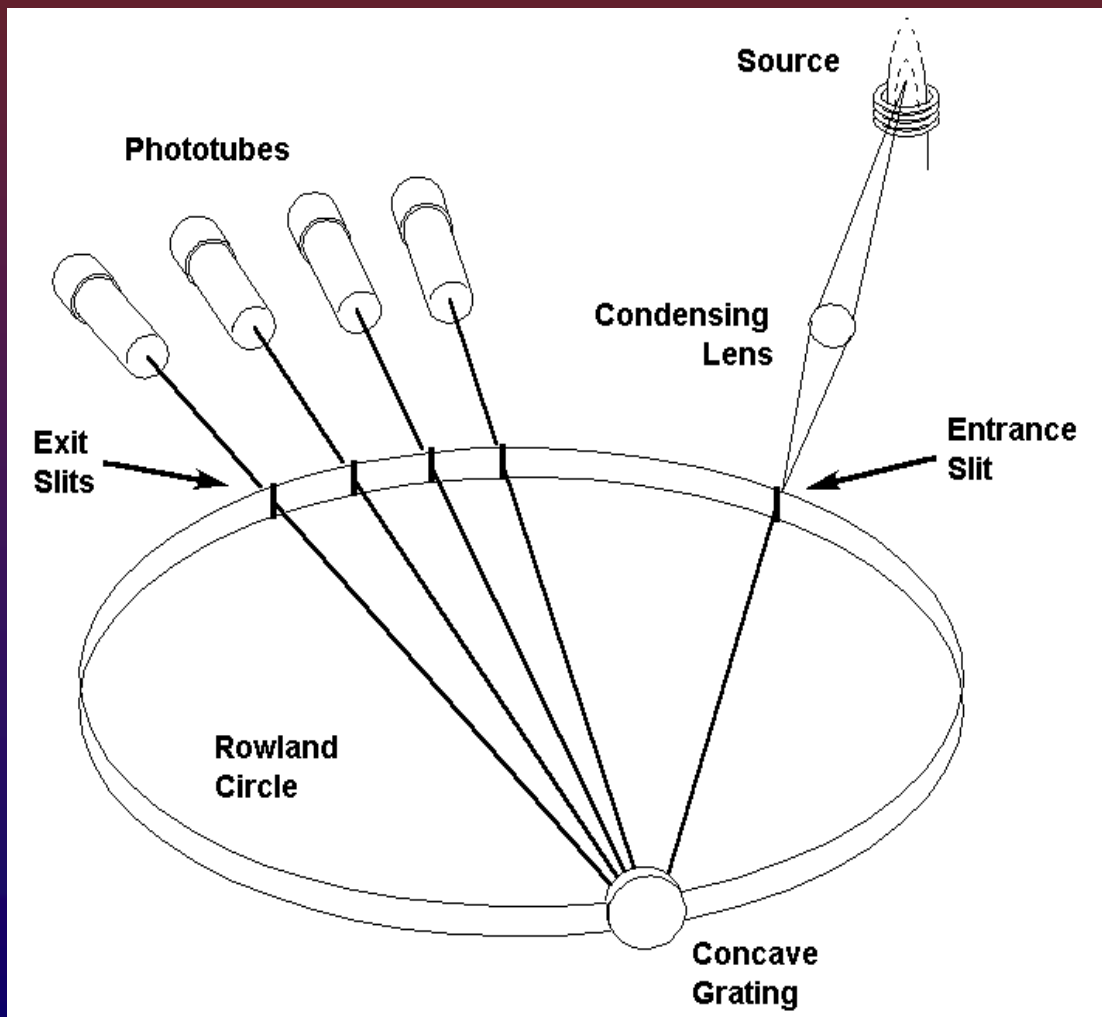
在光谱仪的焦面上按分析线波长位置安装许多固定出射狭缝和相应的检测系统，在不同的空间位置同时接收许多分析信号

单道扫描式ICP



ICP-OES Basic Concepts

多道光谱仪



Varian 的 ICP “家族”

Liberty 和 Vista



Liberty Series II -
世界上最好的单道扫描
式 ICP-AES

Vista - 世界上
速度最快的全谱直
读式 ICP-AES



定性与半定量分析

样品处理与电极选择

1. 固体导电样品：直接作为电极
钢铁，铜样品
2. 溶液样品： ICP中直接引入
在一般电极（如石墨电极）
上先滴上再烘干
3. 非金属样品、粉末试剂：
将样品及合适的缓冲剂加入到电极上的孔中，电极孔形状有多种，以满足不同需要。

定性与半定量分析

光谱添加剂

缓冲剂---使样品成分趋于一致

助熔剂---降低试样熔点

稀释剂---稀释试样



定性与半定量分析

激发、摄谱

识谱

铁谱比较法

标样光谱比较法

波长测定法





几种光谱线

共振线

电子由激发态直接返回到基态时所辐射的谱线

第一共振线

由第一激发态回到基态时所辐射的谱线

(主共振线、最灵敏线)

最后线(持久线)

原子浓度降低时最后消失的谱线

分析线

用来判断某种元素是否存在及其含量的线



内标元素的选择

- 1) 内标元素与待测元素蒸发性性质相近，以保证蒸发速度比不变；
- 2) 两元素的电离能相近，是不因温度变化而影响原子/离子浓度比；
- 3) 最好同族，而使 Z_1/Z_2 不受影响；
- 4) 内标元素在样品中不存在或极少存在
- 5) 加入的内标元素的试剂或化合物有高纯度，无待测元素。

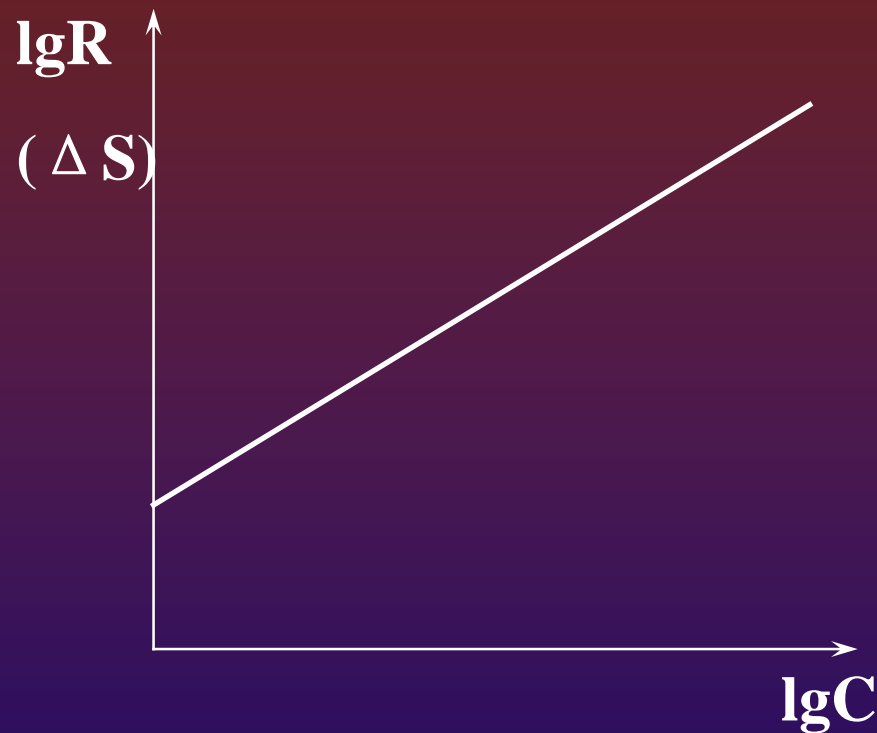
分析线的选择

- 1) 内标线与分析线应是匀称线对，激发能相近：

$$R = \frac{I_1}{I_2} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{N_1}{N_2} \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{KT}\right)$$

$E_2 \approx E_1$ 时， T 无影响；

- 2) 两线均无光谱干扰，一般不选自吸严重的共振线；
- 3) 线对波长相近，即 $E_2 \approx E_1$ ，且感光板响应差别较小，反衬度 γ 一致。



$$\Delta S = S_1 - S_2 = \gamma_1 \lg I_1 - \gamma_2 \lg I_2$$

$$\Delta S = \gamma \lg I_1 / I_2 = \gamma \lg R$$

$$\Delta S \propto \lg C$$



本章要点

- ❖ 原子外层电子能级
- ❖ BOLTZMAN分布
- ❖ 原子发射光谱仪器 激发源，检测方法
- ❖ AES定量原理和方法
- ❖ AES的基本应用