

第 2 章

原子发射光谱法

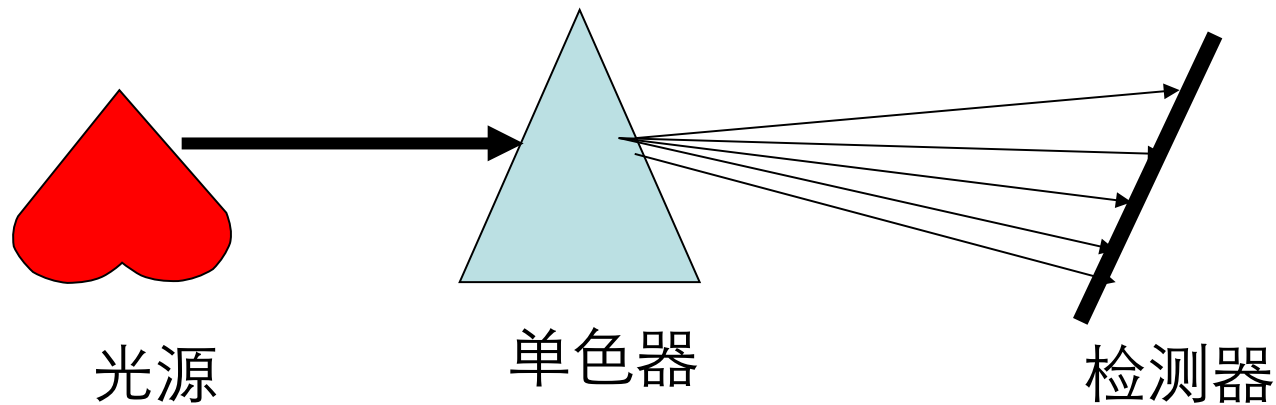
Atomic Emission Spectrometry (AES)
Optical Emission Spectrometry (OES)

第一节 概述

原子发射光谱法
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。

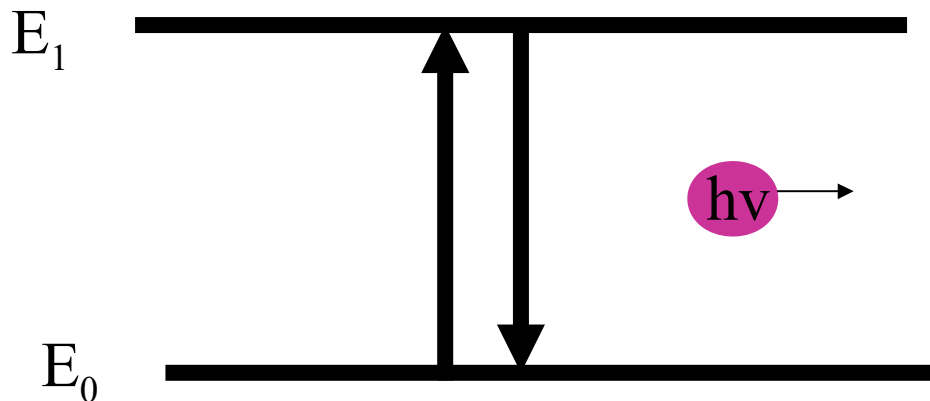


一、原子发射光谱分析过程



原子发射光谱分析经历的过程

蒸发——原子化——激发



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

定量分析——由于待测原子的浓度不同，因此发射强度不同

二、原子发射光谱仪器的发展历史

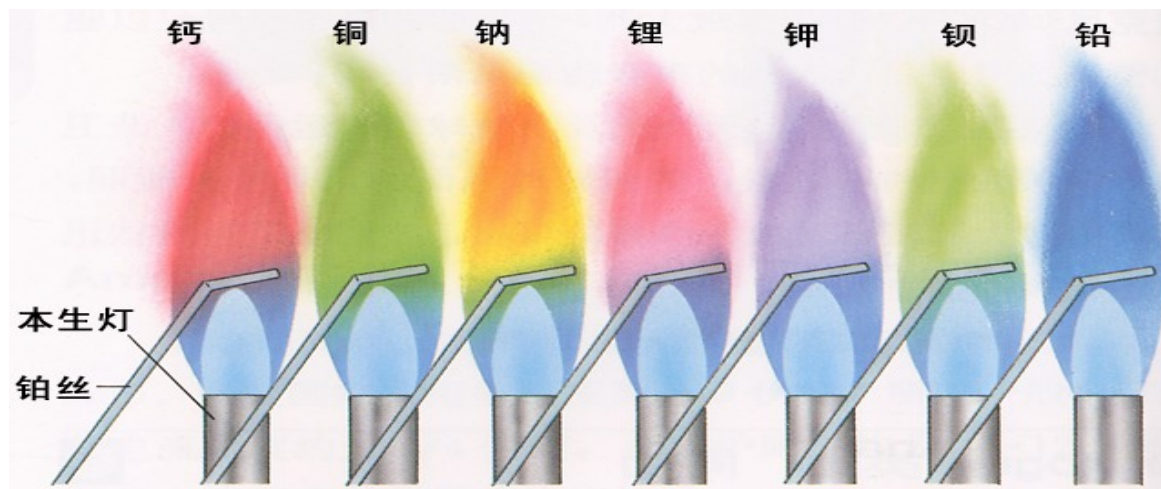
19 世纪 50 年代发现原子发射现象，20 世纪 30 年代得到迅速发展。

原子发射光谱法在新元素发现方面作出很大贡献：

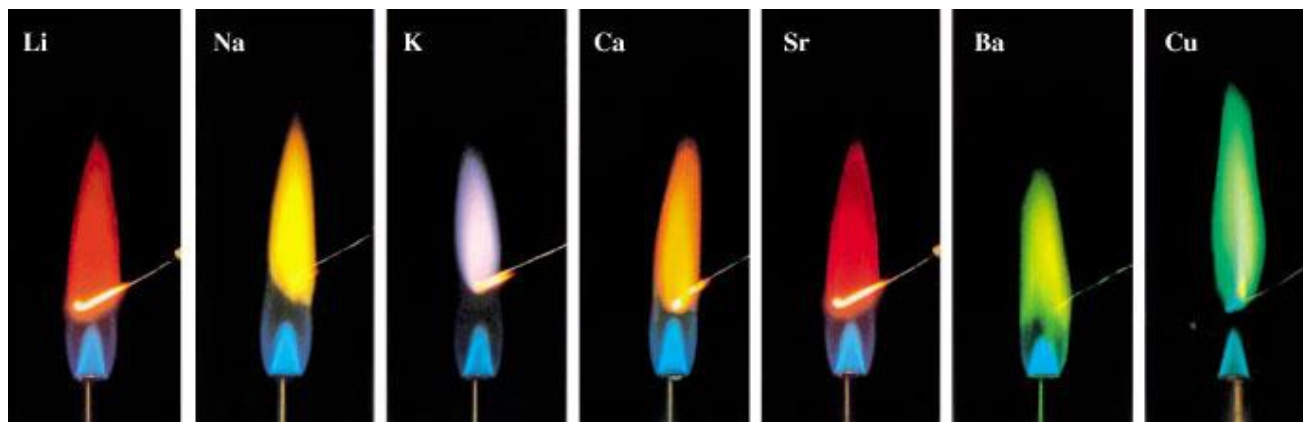
Rb Cs Ga In Tl Pr Nd Sm Ho

Tm Yb Lu He Ne Ar Kr Xe

焰色反应

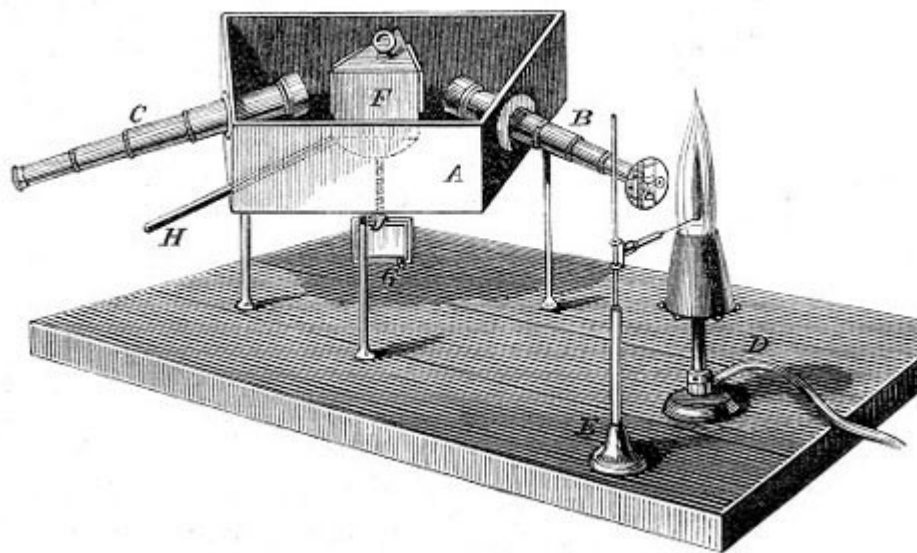


几种金属元素的焰色反应

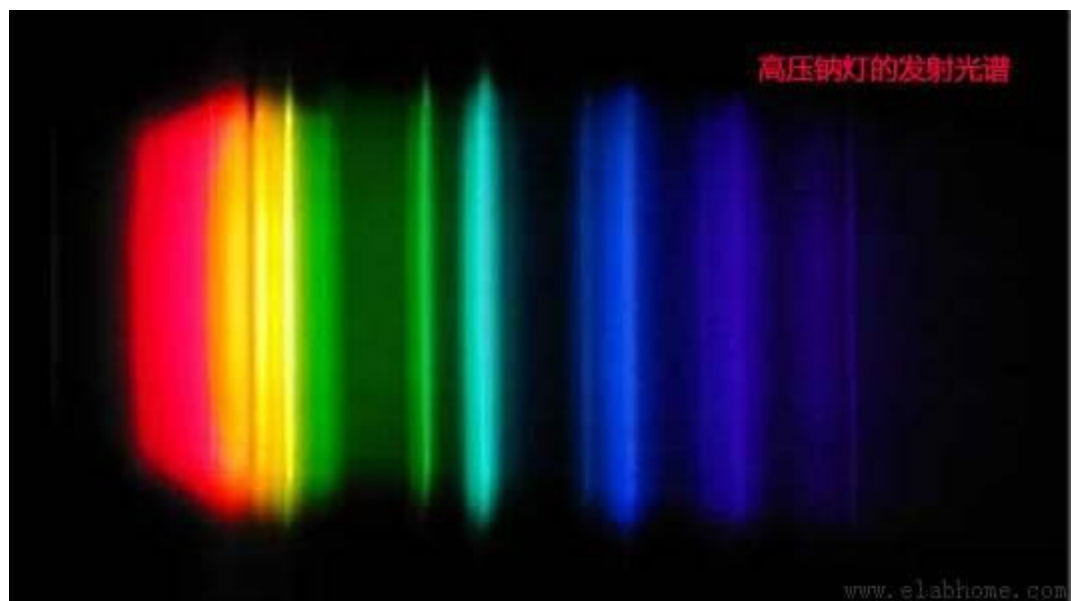


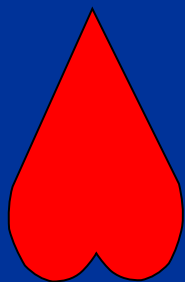
最早的发射光谱仪器

- 基尔霍夫在雪茄烟盒内糊上了一层黑纸，把三棱镜安装在烟盒中间。在对着三棱镜的两个面的位置上，把烟盒开了两个洞：一个洞装上望远镜的目镜的那半截，另一个洞装上望远镜的另外半截，物镜在盒内对着三棱镜，朝外的筒口上盖着那开有细缝的圆铁片，这叫做平行光管。各部分都固定了，烟盒盖上了，世界上第一台“分光镜”就装配好了。

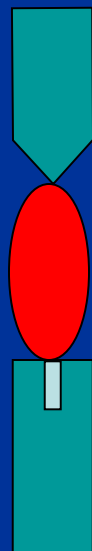


- 第一个实验就是食盐（氯化钠）。本生用白金丝蘸了一粒食盐在灯上烧，火焰立刻变成黄色。基尔霍夫把眼睛凑到窥管口上。“我看到两条黄线靠在一起。背景是黑的，只有两条黄线。”基尔霍夫说。本生重复了他的实验。苏打，芒硝，硝酸钠，各种钠盐都试过了，结果都一样，黑的背景上有两条靠在一起的黄线，而且位置也不改变。看来，这两条黄线就是钠的谱线。
- 本生用白金丝蘸了钾盐去烧，火焰变成了淡紫色。基尔霍夫看了几秒钟，说道：“在黑暗背景上有一条紫线和一条红线。当中的光谱连成一片，没有明亮的线条。”
- 总之，每种元素都产生几条特有的谱线，这些谱线都有固定的位置。他们创立了一种新的化学分析方法——光谱分析法。

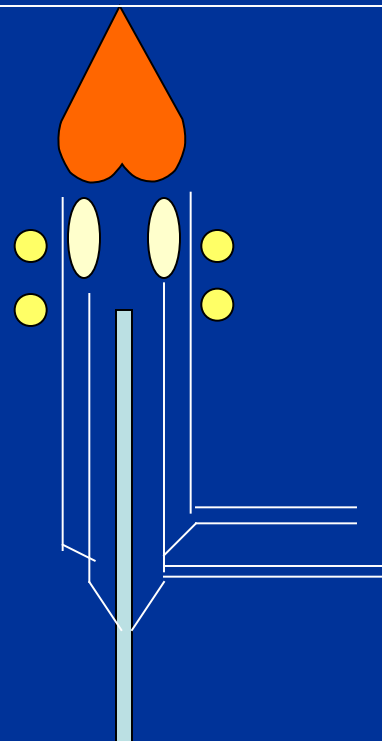




火焰



电弧



ICP

感光板

光电倍增管

CCD

三、原子发射光谱分析的特点

- 1、具有多元素同时分析能力
- 2、既可进行定性、也可进行定量分析
- 3、具有较高的灵敏度和选择性（ $\text{ng/ml} \sim \text{pg/ml}$ ）
- 4、仪器较简单（与 X 射线荧光、ICP 质谱法相比）

缺点：

不适于部分非金属元素如卤素、惰性气体元素等的分析

目前原子发射光谱法广泛应用于冶金、地质、环境、临床等样品中痕量元素的分析

第二节 基础

原子发射光谱分析的理论基

一、定性分析基础——原子光谱与原子结构

原子由原子核和绕核运动的电子组成。每一个电子的运动状态可以用 4 个量子数来描述：

- 1、主量子数 n ：决定电子的主要能量 E ；
取值为 K、L、M、N。。。。
- 2、角量子数 l ：决定电子绕核运动的角动量
取值为 s、p、d、f。。。。
- 3、磁量子数 m_l ：决定电子绕核运动的角动量沿磁场方向的分量：
- 4、自旋量子数 m_s ：决定自旋角动量沿磁场方向的分量

但是，由于核外电子之间的相互作用，原子的核外电子排布并不能准确表征原子的能量状态，而需用光谱项来表征：

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

式中 n 为主量子数

L 为总角量子数，外层价电子角量子数 l_i 的矢量和

$$L = \sum_i l_i$$

L 的取值：对两个价电子耦合所得的总角量子数 L ，取值为 (l_1+l_2) ， (l_1+l_2-1) ， (l_1+l_2-2) ， \dots ， $|l_1-l_2|$ ，取值为 $L=0, 1, 2, 3, \dots$ 相应的符号为 S, P, D, F, \dots 。

S 为总自旋量子数，多个价电子的总自旋量子数是单个价电子自旋量子数的矢量和，取值为：

$$0, \pm\frac{1}{2}, \pm 1, \pm\frac{3}{2}, \pm 2, \dots$$

J 为内量子数，是原子的各价电子总轨道角动量 L 与总自旋角动量 S 相耦合得出的，取值为：

$$J = (L + S), (L + S - 1), (L + S - 2), \dots, |L - S|$$

若 $L \geq S$ 有 $(2S + 1)$ 个值
 $L < S$ $(2L + 1)$

Na588.996nm
Na589.593nm

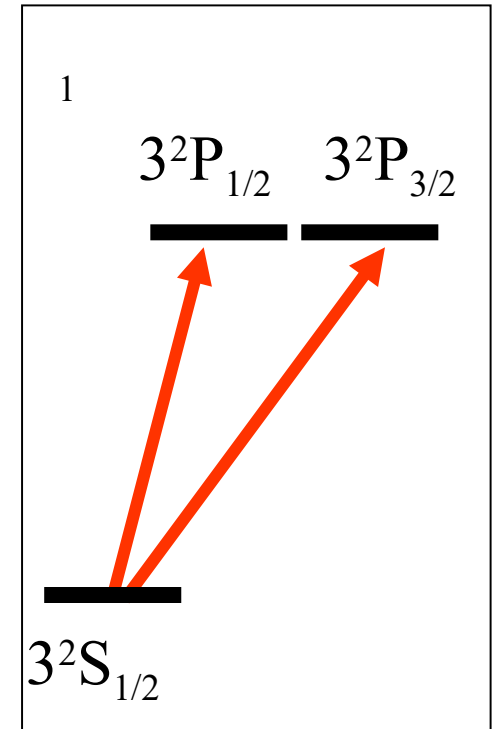
例如： Na 原子的基态电子结构是：



价电子为 $(3s)^1$

$$n = 3 ; \quad L = 0; \quad S = \frac{1}{2} \quad J = \frac{1}{2}$$

只有一个光谱支项为： $3^2S_{1/2}$



钠原子的第一激发态的光学电子是 $(3p)^1$

$$L=1, \quad S=1/2, \quad 2S+1=2, \quad J=1/2, 3/2,$$

故有两个光谱支项， $3^2P_{1/2}$ 与 $3^2P_{3/2}$

例 2 镁原子

基态的电子组态是 $3s^2$, $L=0$, $S=0$, $2S+1=1$, $J=0$

只有一个光谱支项 3^1S_0

镁原子第一激发态的电子组态是 $3s^13p^1$

由于 $L=1$, $S=0$ 、 1 , $2S+1=1$ 或 3 , 有两个光谱项:

3^1P_J 当 $S=0$, $J=1$, 只有光谱支项 3^1P_1

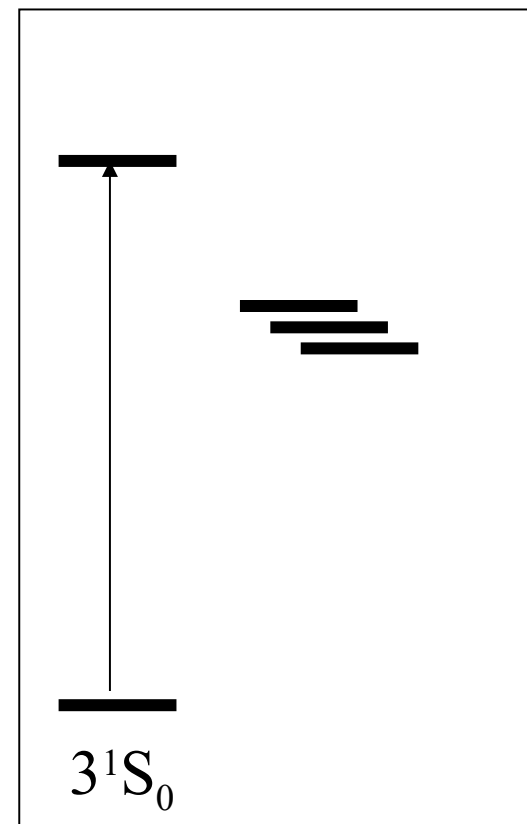
3^3P_J 当 $S=1$, $J=2, 1, 0$, 故有三个光谱支项

3^1P_1

3^3P_2 — 3^3P_1 — 3^3P_0

是三重态。这三个光谱支项的能量稍有不同。

由此可见，由于 L 与 S 相互作用，每一个光谱项有 $2S+1$ 个不同 J 值，即 $2S+1$ 个光谱支项。



($2S+1$) 是代表光谱项中光谱支项的数目，称为光谱项的多重性。

光谱选择定则

并不是原子内所有能级之间的跃迁都是可以发生的，实际发生的跃迁是有限制的，服从光谱选择定则。对于 L-S 耦合，这些选择定则是：

- (1) 在跃迁时主量子数 n 的改变不受限制。
- (2) $\Delta L = \pm 1$ ，即跃迁只允许在 S 与 P 之间、P 与 S 或 D 之间、D 与 P 或 F 之间产生，等等。
- (3) $\Delta S = 0$ ，即单重态只能跃迁到单重态，三重态只能跃迁到三重态等等。
- (4) $\Delta J = 0、\pm 1$ ，但当 $J=0$ 时， $\Delta J=0$ 的跃迁是禁戒的。

例如

钠原子基态的电子组态是 3s

相应的原子态是 $3^2S_{1/2}$

第一激发态电子组态是 3p

相应的原子态是 $3^2P_{1/2}$ 与 $3^2P_{3/2}$

电子在这两能级之间跃迁产生大家所熟知的钠双线：

Na588.996nm

Na589.593nm

钠原子第二激发态的电子组态是 3d

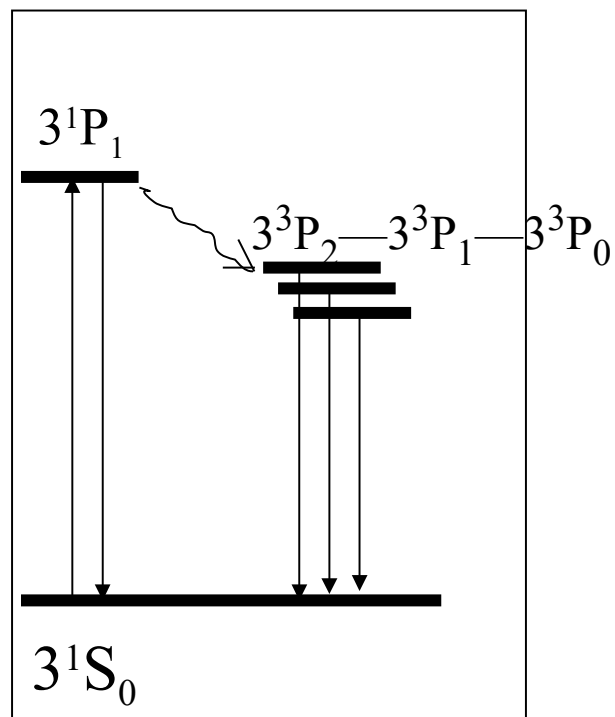
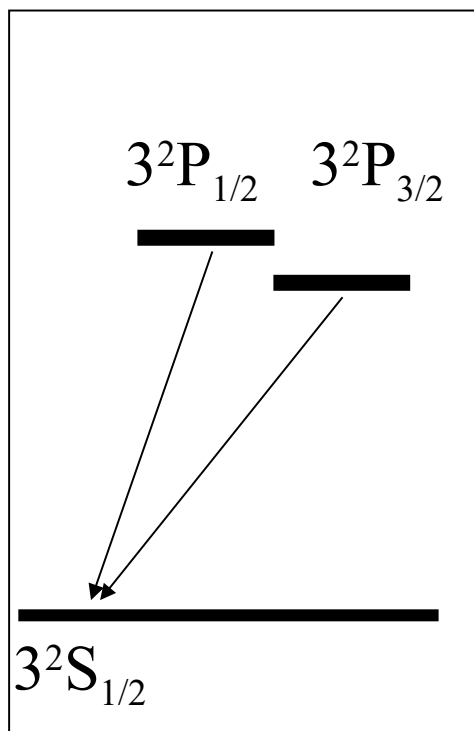
相应的原子态为 $3^2D_{3/2}$ 与 $3^2D_{5/2}$

当电子在 3p 与 3d 之间跃迁时，有四种可能的跃迁：

$3^2P_{1/2} - 3^2D_{5/2}$ 、 $3^2P_{1/2} - 3^2D_{3/2}$ 、 $3^2P_{3/2} -$

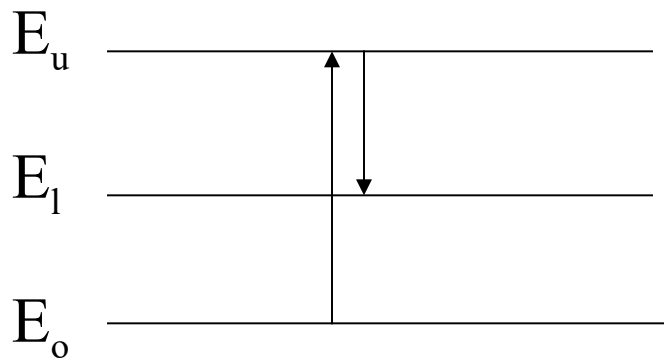
$3^2D_{5/2}$ 、 $3^2P_{3/2} - 3^2D_{3/2}$

实际上只观察到后三种跃迁，因这种跃迁 $\Delta I=2$ 是



不同元素的原子因能级结构不同，因此跃迁所产生的谱线具有不同的波长特征。根据谱线特征可以进行发射光谱定性分析。

二、定量分析基础——谱线强度及其影响因素



已经知道，在激发光源作用下，原子被激发，处于激发态的原子不稳定， 10^{-8} s 内又向低能级跃迁，并发射特征谱线

$$\Delta E = E_u - E_l = h\nu_{ul} = h \quad C/\lambda$$

频率反映了单个光子的能量，强度是群体谱线总能量

若激发态原子密度为 n_u ，每个原子单位时间内发生 A_{ul} 次跃迁（跃迁几率）

则
$$I_{ul} = A_{ul} h\nu_{ul} n_u$$

根据 Boltzmann 公式

$$\frac{n_u}{n_0} = \frac{g_u}{g_0} e^{-\frac{E_u}{KT}}$$

因为

$$n_M = n_0 + n_u$$

$$\frac{n_u}{n_M} = \frac{g_u}{Z} e^{-\frac{E_u}{KT}}$$

统计权重

$$I_{ul} = A_{ul} h \nu_{ul} \frac{g_u}{Z} e^{-\frac{E_u}{KT}} n_M$$

式中 $Z = \sum g_j e^{-\frac{E_j}{KT}}$ 称为原子的配合函数

n_M 是基态和激发态原子密度之和，但不是气相中分析物的总浓度。

在等离子体中还存在电离平衡和离解平衡：



$$\text{电离度 } \alpha = \frac{n_{\text{M}^+}}{n_{\text{M}} + n_{\text{M}^+}} \quad (1)$$

$$\text{离解度 } \beta = \frac{n_{\text{M}}}{n_{\text{M}} + n_{\text{MX}}} \quad (2)$$

如果等离子体中气态分析物总浓度为 n_t

$$\text{即 } n_t = n_{\text{M}} + n_{\text{M}^+} + n_{\text{MX}} \quad (3)$$

则由上式可得

$$n_M = \frac{(1-x)}{1-\beta(1-x)} n_t \quad n_{M^+} = \frac{x\beta}{1-(1-\beta)x} n_t$$

$$n_{MX} = \frac{(1-x)(1-\beta)}{1-(1-\beta)x} n_t$$

可见当电离度 x 和离解度 β 保持恒定, n_M, n_{M^+}, n_{MX} 均与 n_t 成正比, 代入

$$\begin{aligned} I_{ul} &= A_{ul} h \nu_{ul} \frac{g_u}{Z} e^{-\frac{E_u}{KT}} n_M \\ &= A_{ul} h \nu_{ul} \frac{g_u}{Z} \frac{(1-x)\beta}{1-(1-\beta)x} e^{-\frac{E_u}{KT}} n_t \end{aligned}$$

在多数场合，离解度 $\beta = 1$

$$I_{ul} = A_{ul} h\nu \frac{g}{Z} (1-x) e^{-\frac{E_u}{KT}} n_t$$

气相分析物与分析物浓度 C 之间存在的关系为

$$n_t = \alpha \tau C^B$$

τ — 等离子体中气态分析物粒子平均停留时间

α — 分析物蒸发速度常数

B — 自吸收系数

$$I_{ul} = A_{ul} h\nu_{ul} \frac{g_u}{Z} (1-x)^{-1} e^{-\frac{E_u}{kT}} \propto \tau C^B$$

$$\text{令 } A = A_{ul} h\nu_{ul} \frac{g_u}{Z} (1-x)^{-1} e^{-\frac{E_u}{kT}} \propto \tau$$

$$I_{ul} = A C^B$$

$$\text{或 } \log I = B \log C + \log A$$

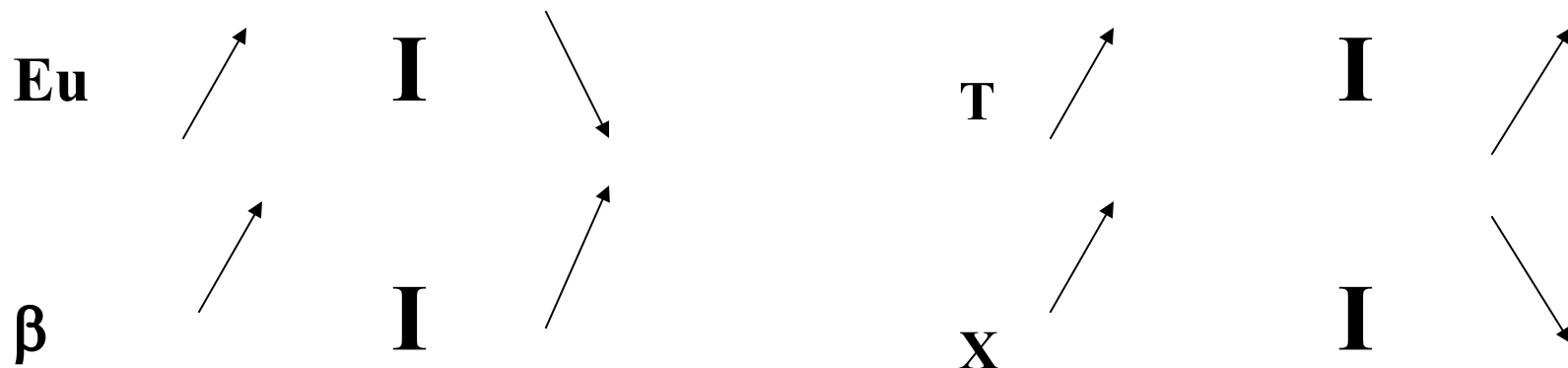
(罗马金 - 赛伯公式)

$$I = A C^B$$

$$A = A_{ul} h\nu_{ul} \frac{g_u}{Z} (1 - x)^{-\frac{E_u}{kT}} \propto \tau$$

上式表明：

- 1、 $\log I$ 与 $\log C$ 成正比，构成定量分析的基础；
- 2、影响发射强度的因素有



$$I \sim C$$

$$I \sim n_u \quad n_u / n_M \quad \text{Boltzman 分布}$$

$$I \sim n_M \quad \mathbf{n}_t = \mathbf{n}_M + \mathbf{n}_{M^+} + \mathbf{n}_{MX} \\ (\beta, \mathbf{x})$$

$$I \sim n_t \quad \mathbf{n}_t = \alpha \tau C^B$$

$$I \sim C$$

思考题：

离子线的强度与等离子体中的离子密度有关，试

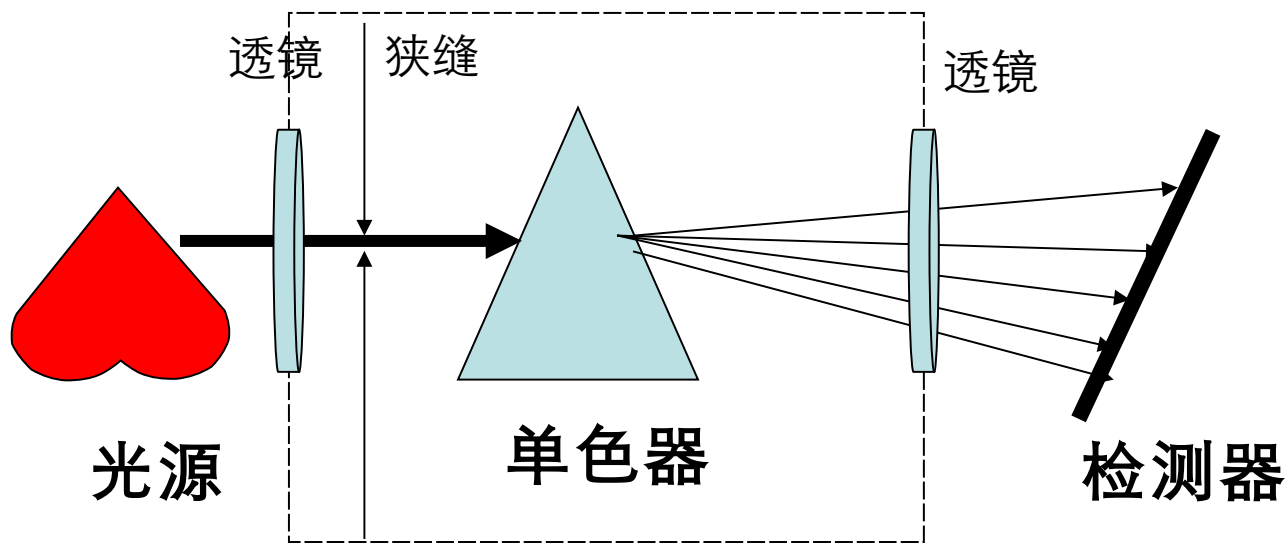
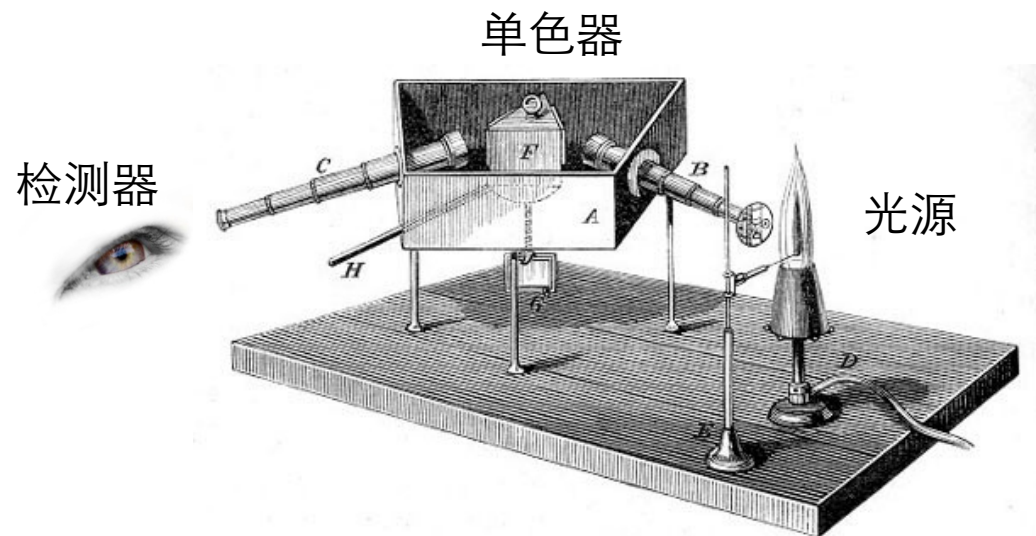
发射光谱的原理

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

$$I_{ul} = A_{ul} h\nu_{ul} \frac{g_u}{Z} (1 - x)^{-\frac{E_u}{kT}} \propto \tau C^B$$

$$I = A C^B$$

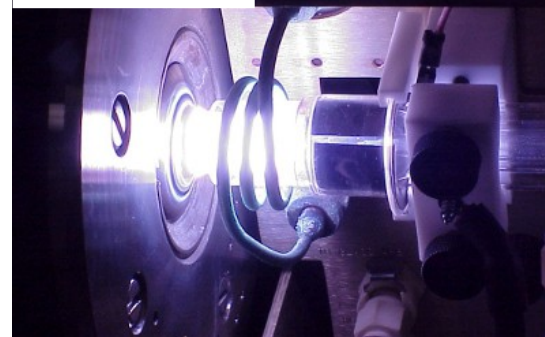
第三节 发射光谱分析的仪器



原子发射光谱发展的历程：ICP-OES 的出现

原子化温度
> 6000 度

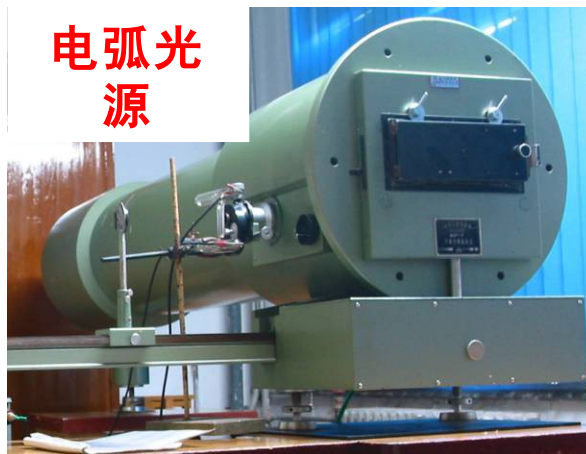
ICP 光源



样品组成的影响大大降低
基体成分干扰有效减少
样品种类大大扩展

原子化温度
> 4000 度

电弧光源



原子化温度
> 2000 度

火焰光源



一、激发光源

激发光源的作用是提供试样蒸发、原子化、激发所需的能量。

对激发光源的要求是：

1. 温度高
2. 稳定，重现
3. 背景小（无或少带光谱）
4. 简便、安全

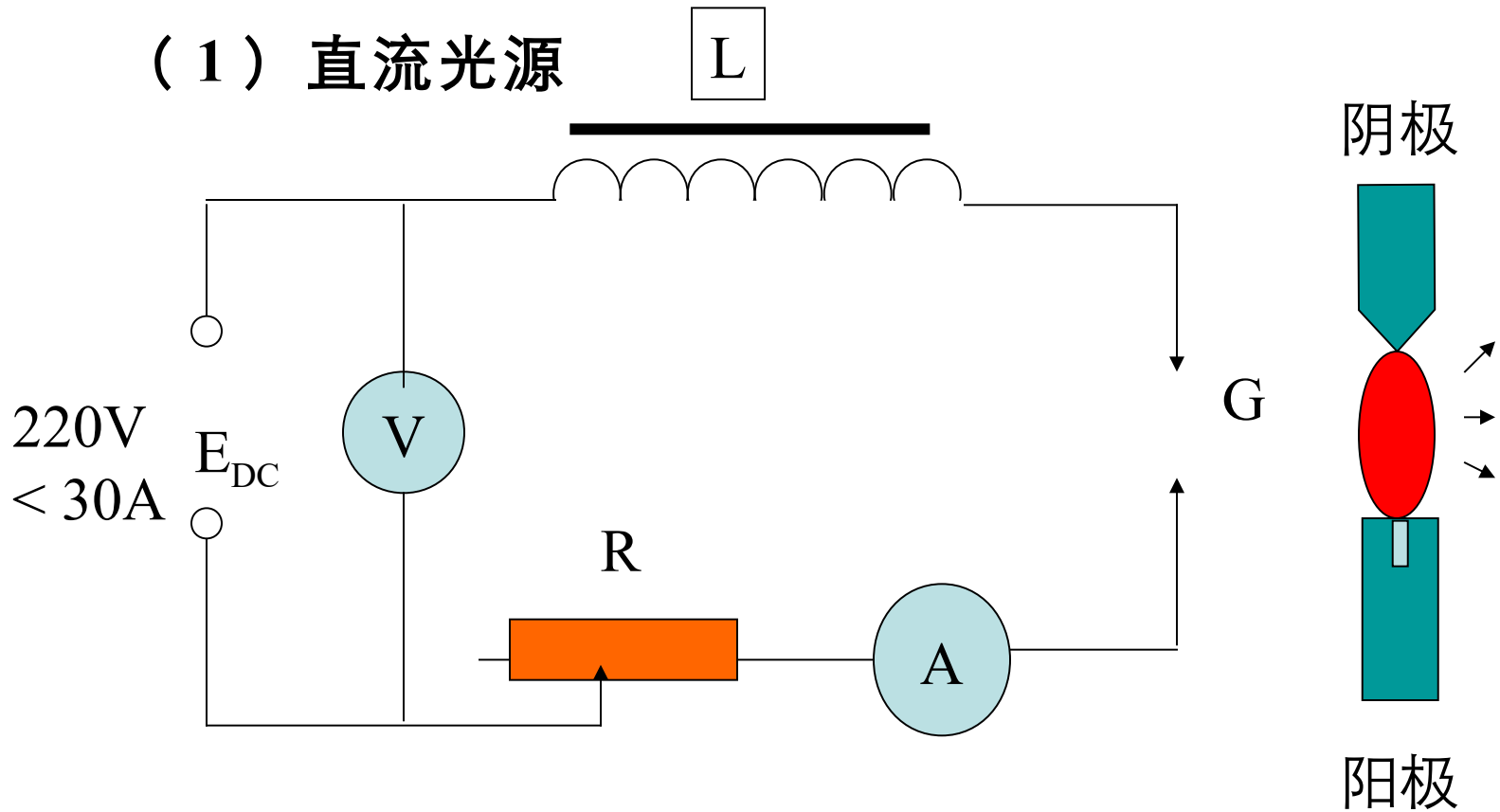
1、火焰光源

(略)

2、电弧光源

分为直流光源和交流光源两种

(1) 直流光源

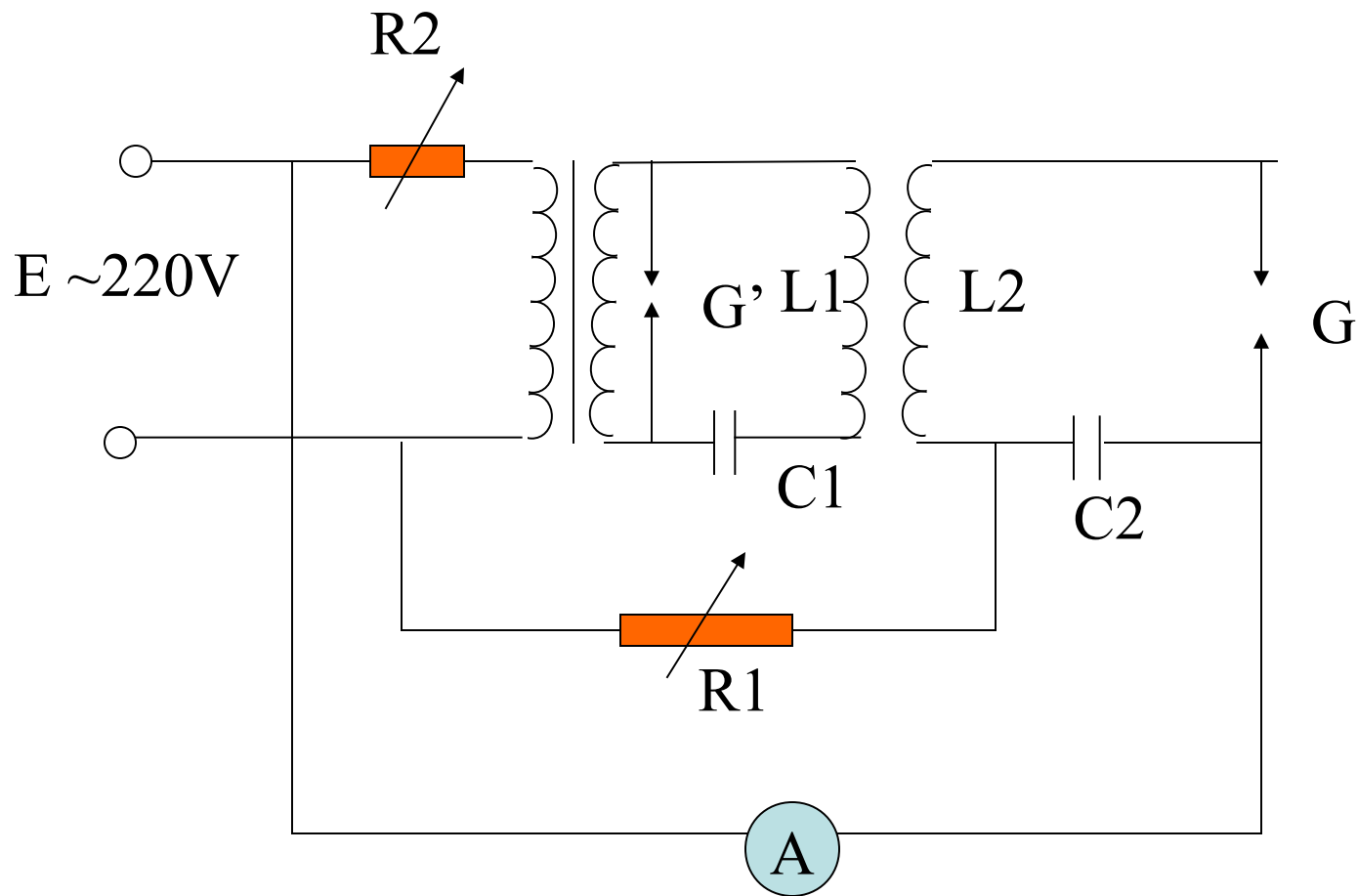


分析特性

- 电极温度高，弧焰中心温度为 5000-7000，有利于试样的蒸发
- 除石墨电极产生的氲带光谱外，背景比较浅
- 电弧在电极表面无常游动，且有分馏效应，重现性比较差
- 谱线容易发生自吸收现象

分馏效应——不同物质因沸点不同而导致蒸发速度不同的效应

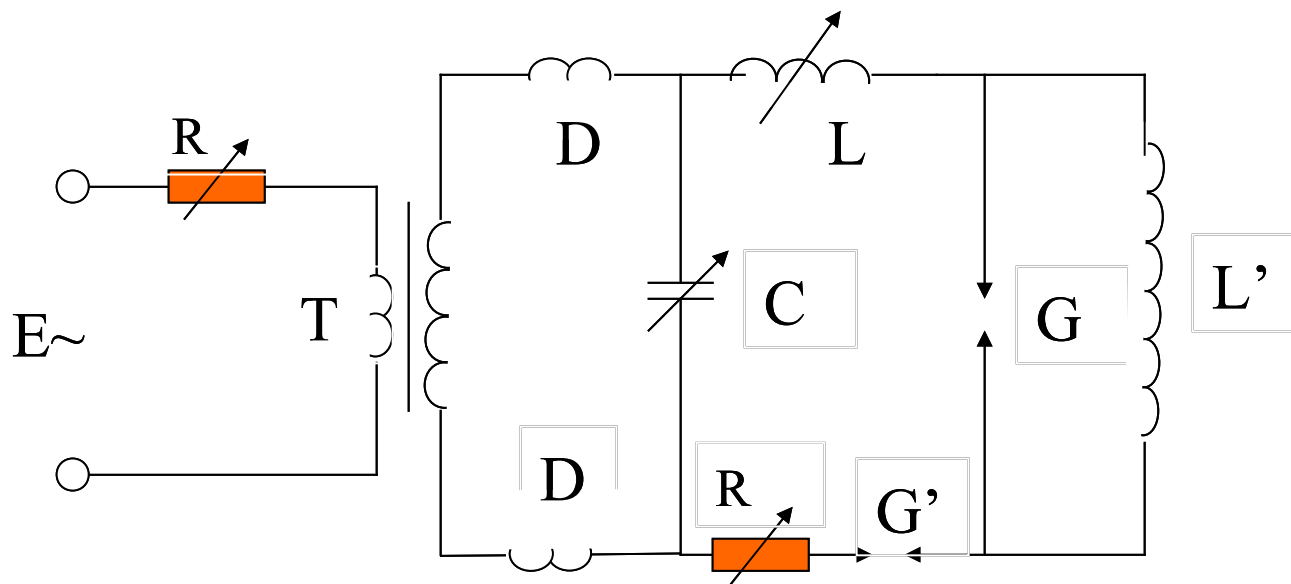
(2) 低压交流电弧



分析特性

- 电极温度较直流电弧略低
- 弧焰稳定，适于定量分析
- 灵敏度与直流电弧相似

(3) 高压电容火花光源



分析特性

- 火花作用于电极的面积小，时间短，电极温度低，不适于难蒸发的物质
- 火花放电的能量高，能激发激发电位很高的原子线或离子线
- 稳定性好，适于定量分析
- 电极面积小，适于微区分析

电弧和火花光源适于固体样品分析，但温度低，基体影响严重，需要寻找更高蒸发、原子化和激发的光源

基体效应

基体效应指试样组成对谱线强度的影响。这种影响主要发生在试样的蒸发和激发过程中。

(1) 光源蒸发温度与试样成分有关

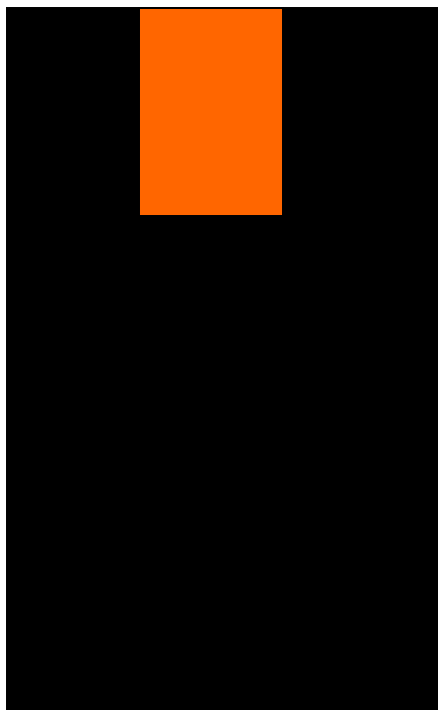
基体含大量低沸点物质——电极由低沸点物质控制，蒸发温度低

基体含大量高沸点物质——电极由高沸点物质控制，蒸发温度高

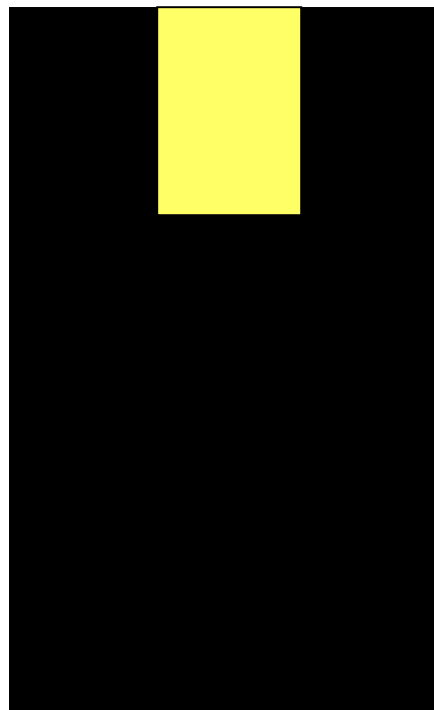
基体含不同沸点物质——出现不同的蒸发顺序，影响谱线强度

(2) 光源激发温度与试样主体成分的电离电位有关

电离电位越高，光源激发温度越高，影响谱线强度。



样品



标准

$$I_{ul} = A_{ul} h\nu_{ul} \frac{g_u}{Z} (1-x)^{-e^{-\frac{E_u}{KT}} \alpha \tau C^B}$$

商品描述：

AES-7100/7200

交 / 直流电弧专用发射光谱仪

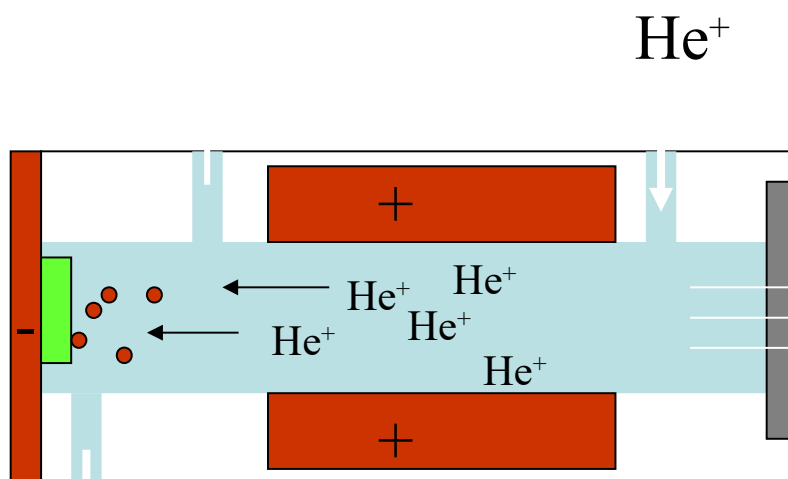
北京北分瑞利分析仪器（集团）有限责任公司是我国最大的光谱仪器专业制造厂商。最新推出的“AES-7100/7200 交 / 直流电弧专用发射光谱仪”首次将交、直流电弧激发光源与凹面光栅分光系统及光电倍增管接收系统相结合，构成全新的组合模式，分别为有色、冶金和地质系统研制成功了专用的直读光谱仪，在国内尚属首创。

它继承了本公司在发射光谱领域四十多年的经验积累和技术沉淀，使电弧激发这项“古老”而又“经典”的分析技术进入了全新的应用领域。



(4) 辉光放电光源

Grimm 辉光放电管

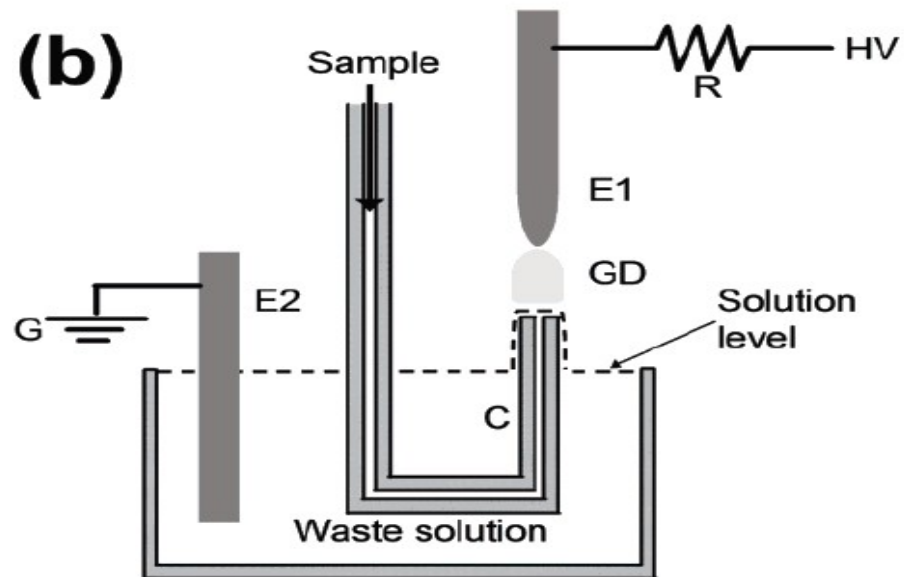
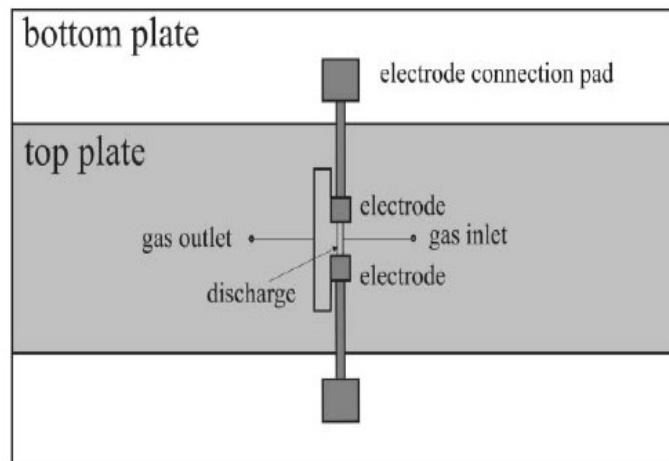


固体样品

表面分析

B、C、Si、P、S 分
析

dc-GD

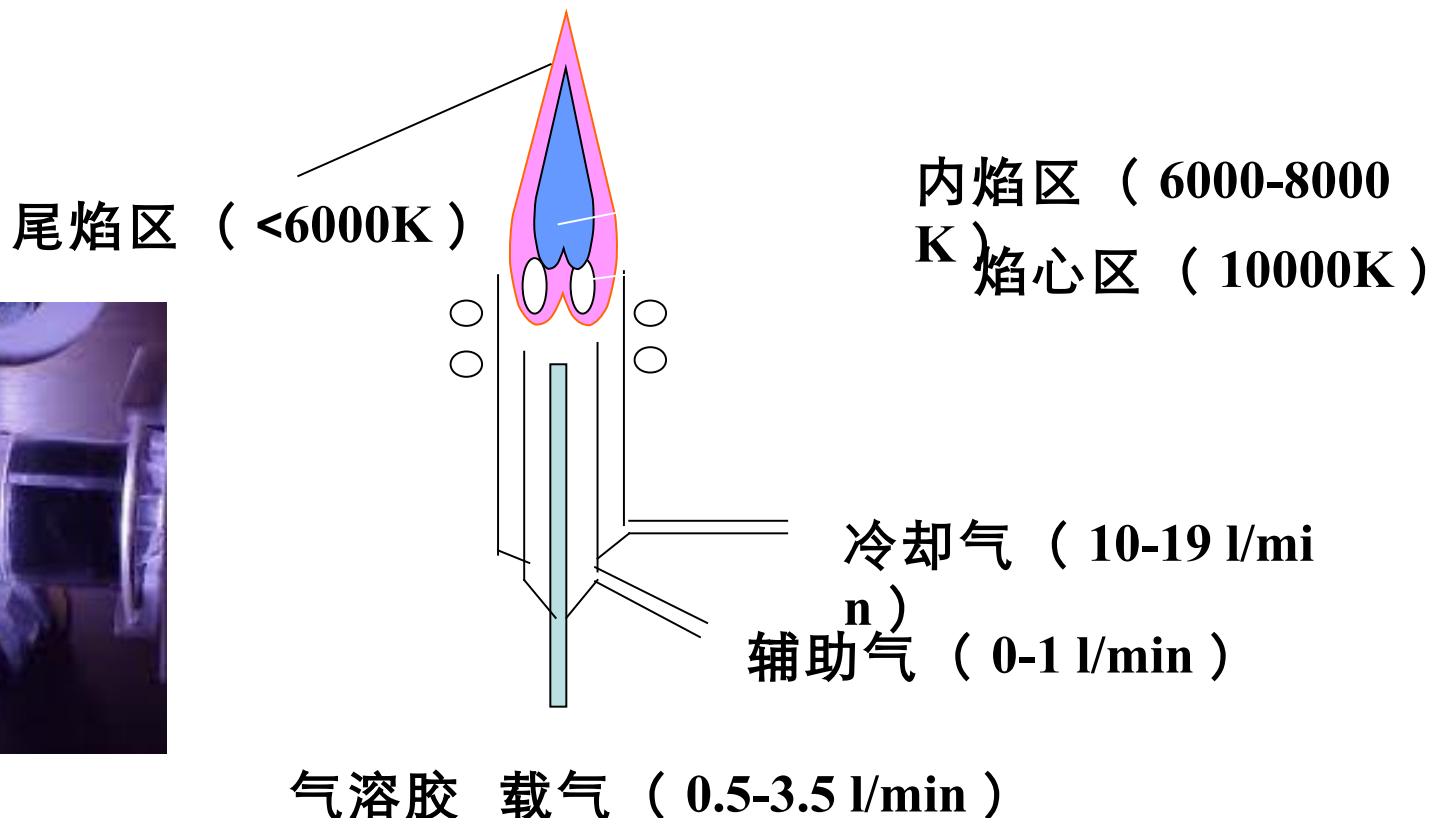


Anal. Chem. **1999**, 71, 2600-2606

J. Anal. At. Spectrom., 2000, 15, 297-300

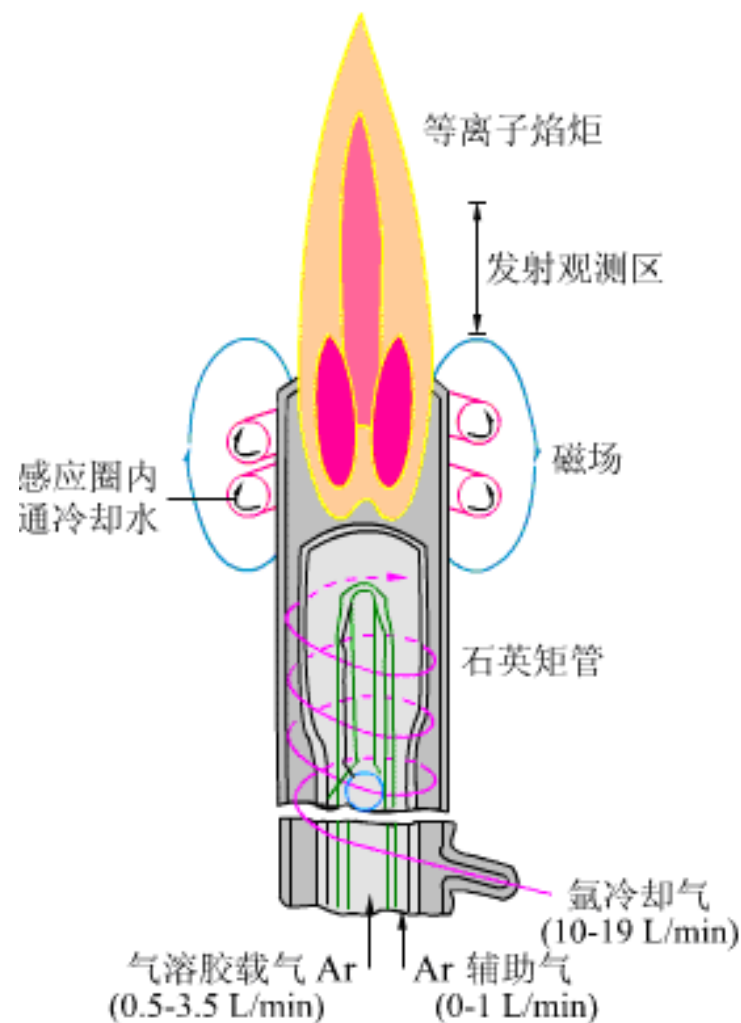
2、 ICP 光源 (Inductively Coupled Plasma Source)

ICP—— 是指由电子、离子、原子、分子所组成的在总体上显中性的物质状态



ICP 的工作原理：

- 当有高频电流通过线圈时，产生轴向磁场，这时若用高频点火装置产生火花，形成的载流子（离子与电子）；
- 在电磁场作用下，载流子与原子碰撞并使之电离，形成更多的载流子，当载流子多到足以使气体有足够的导电率时，在垂直于磁场方向的截面上就会感生出流经闭合圆形路径的涡流；
- 强大的电流产生高热又将气体加热，瞬间使气体形成最高温度可达 10000K 的稳定的等离子炬。
- 感应线圈将能量耦合给等离子体，并维持等离子炬。当载气载带试样气溶胶通过等离子体时，被后者加热至 6000-7000K，并被原子化和激发产生发射光谱。

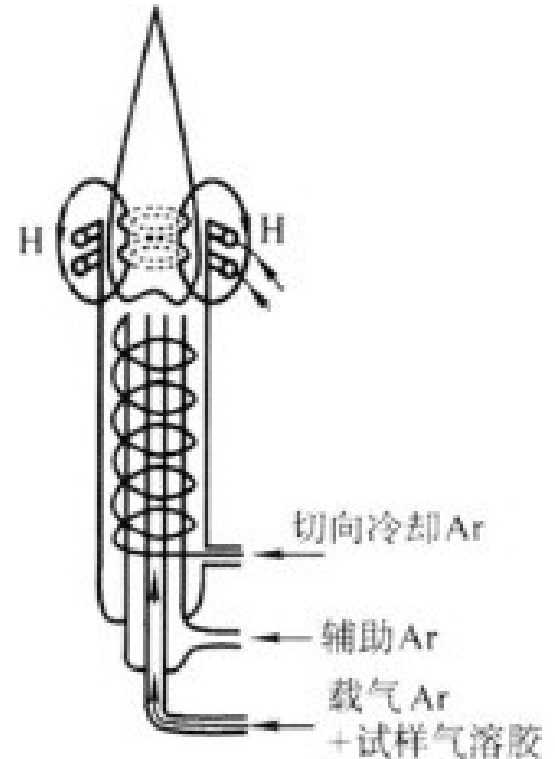


ICP 的组成：

(1) 高频发生器和感应圈

高频发生器的作用是产生高频磁场以供给等离子体能量。应用最广泛的是利用石英晶体压电效应产生高频振荡的他激式高频发生器，其频率和功率输出稳定性高。频率多为 27-50 MHz，最大输出功率通常是 2-4kW。

感应线圈一般以圆铜管或方铜管绕成的 2-5 匝水冷线圈。



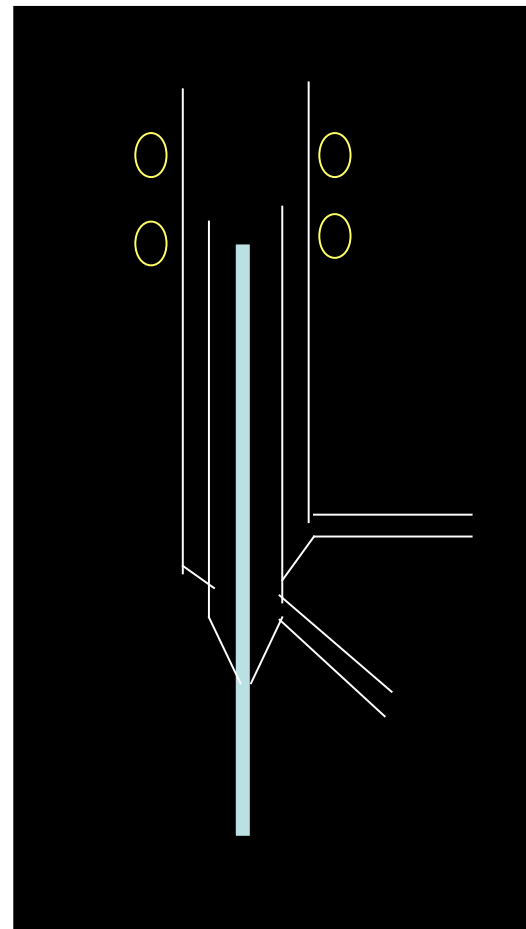
(2) 炬管和供气系统

等离子炬管由三层同心石英管组成。

外管通冷却气 Ar 的目的是使等离子体离开外层石英管内壁，以避免它烧毁石英管。采用切向进气，其目的是利用离心作用在炬管中心产生低气压通道，以利于进样。

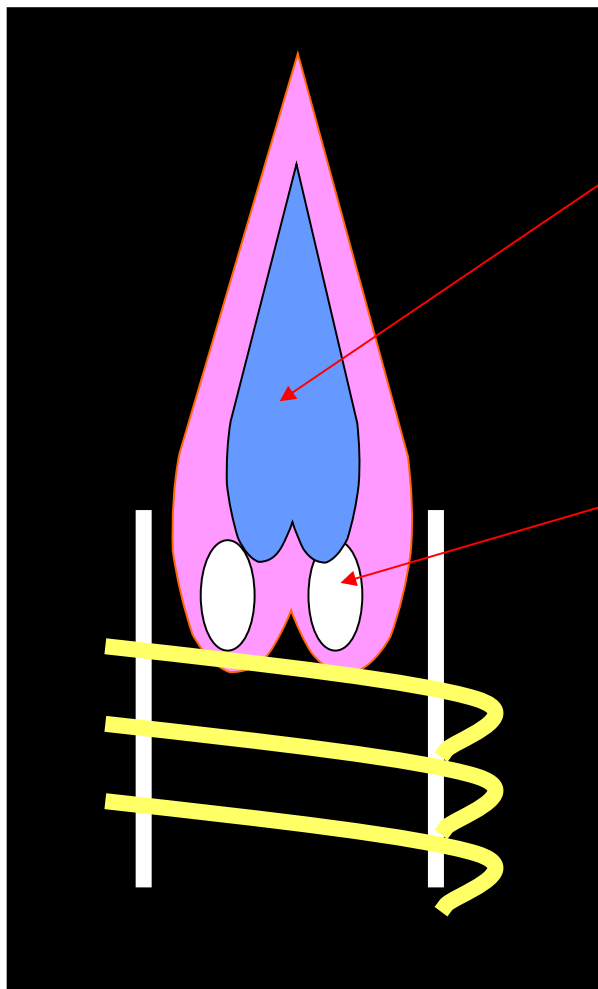
中层石英管出口做成喇叭形，通入 Ar 气维持等离子体的作用，有时也可以不通 Ar 气。

内层石英管内径约为 1-2mm，载气载带试样气溶胶由内管注入等离子体内。用 Ar 做工作气的优点是，Ar 为单原子惰性气体，不与试样组分形成难解离的稳定化合物，也不会象分子那样因解离而消耗能量，有良好的激发性能，本身的光谱简单。



ICP 焰分为三个区域：

焰心区、内焰区和尾焰区。



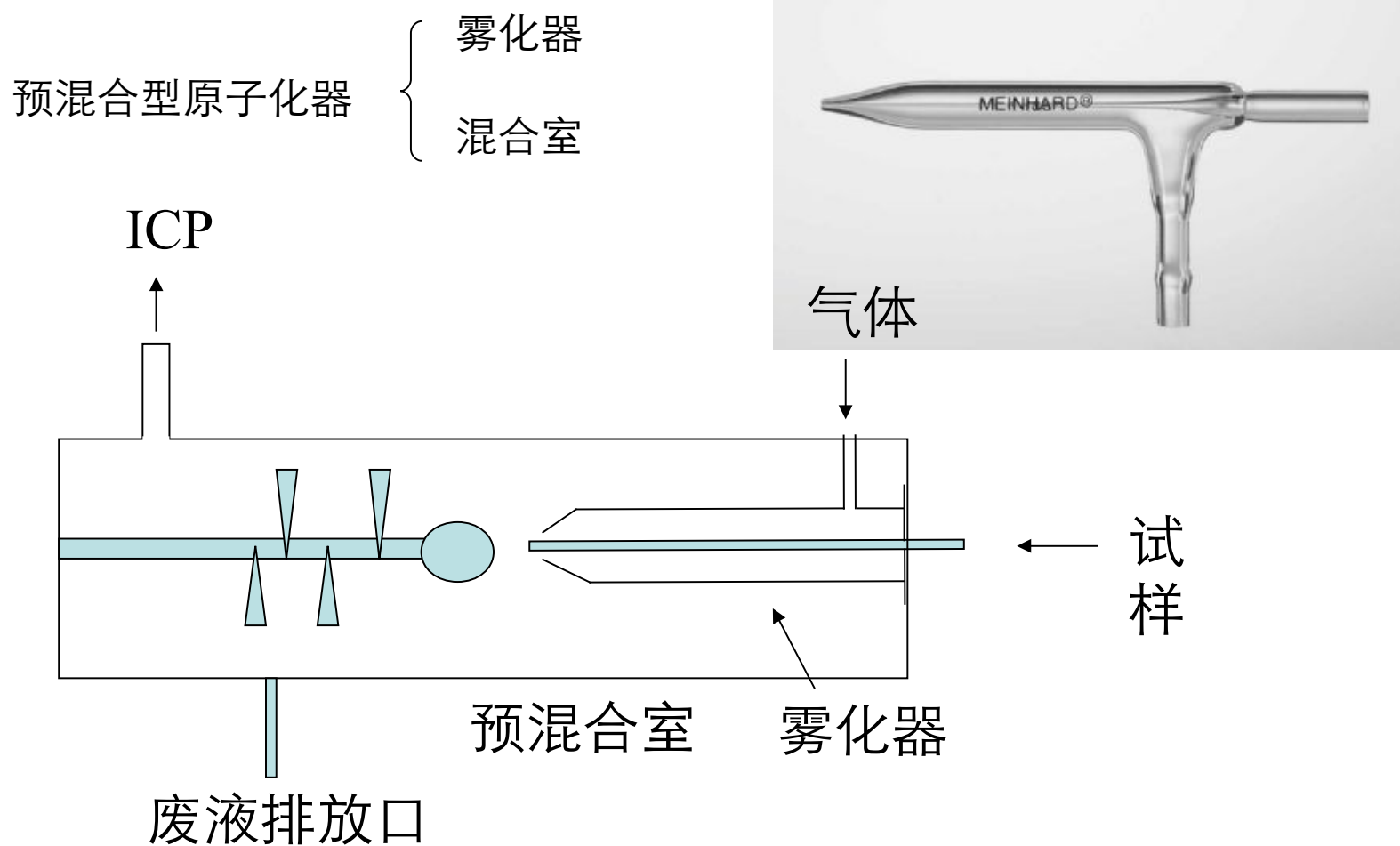
内焰区位于焰心区上方，一般在感应圈以上10-20mm左右，略带淡蓝色，呈半透明状态。温度约为6000-8000K，是分析物原子化、激发、电离与辐射的主要区域。光谱分析就在该区域内进行，因此，该区域又称为测光区。

焰心区呈白色，不透明，是高频电流形成的涡流区，等离子体主要通过这一区域与高频感应线圈耦合而获得能量。该区温度高达10000K，电子密度很高，由于黑体辐射、离子复合等产生很强的连续背景辐射。试样气溶胶通过这一区域时被预热、挥发溶剂和蒸发溶质，因此，这一区域又称为预热区。

尾焰区在内焰区上方，无色透明，温度较低，在6000K以下，只能激发低能级的谱线。

(3) 试样引入系统

试样气溶胶由气动雾化器或超声雾化器产生。



ICP 的分析特性

- **趋肤效应：**在 ICP 中，因高频电流的趋肤效应，电流形成环状结构，涡流主要集中在等离子体的表面层内，造成一个环形加热区，其中心是温度较低的中心通道，气溶胶顺利进入等离子体内；自吸收效应小
- **温度高，**基体成分多被分解，因此试样成分的变化对 ICP 影响很小。

- 不需电极，无电极污染，无氰带影响，加热方式有良好稳定性；

- 电子密度很高，电离干扰可不与考虑

- 缺点

- 固体进样较困难，对气体和非金属灵敏度低

- 雾化效率低

- 设备和维持费高

MIP 原子发射光谱



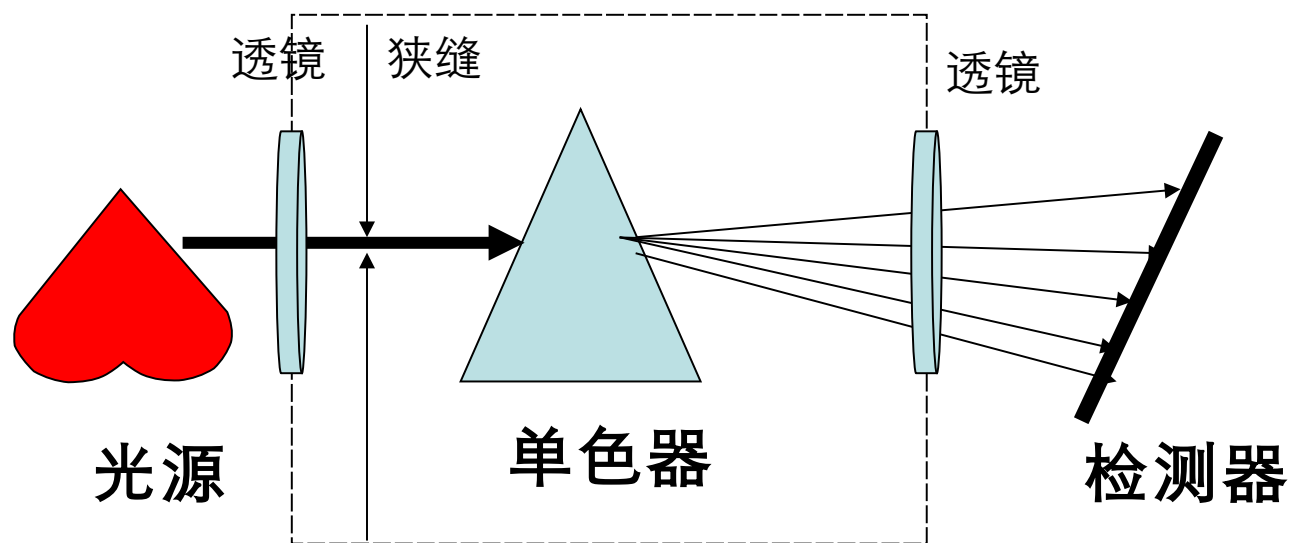
安捷伦 4100 MP-AES——
全球首款微波等离子体原子
发射光谱

2011 年 09 月 15 日

来源：科学时报

2011 年 9 月 9 日，安捷伦科技在其北京望京总部举行了“MP-AES(微波等离子体原子发射光谱仪)新产品技术研讨暨发布会”。大约有 20 多位来自科研院所的光谱专家、用户以及仪器信息网等多家媒体参加了此次新品发布会。

原子发射光谱仪基本结构



二、单色器

作用：将复合光按照不同波长分开

光学性能：单色器分为光栅和棱镜两类，其光学性能能用三个指标衡量

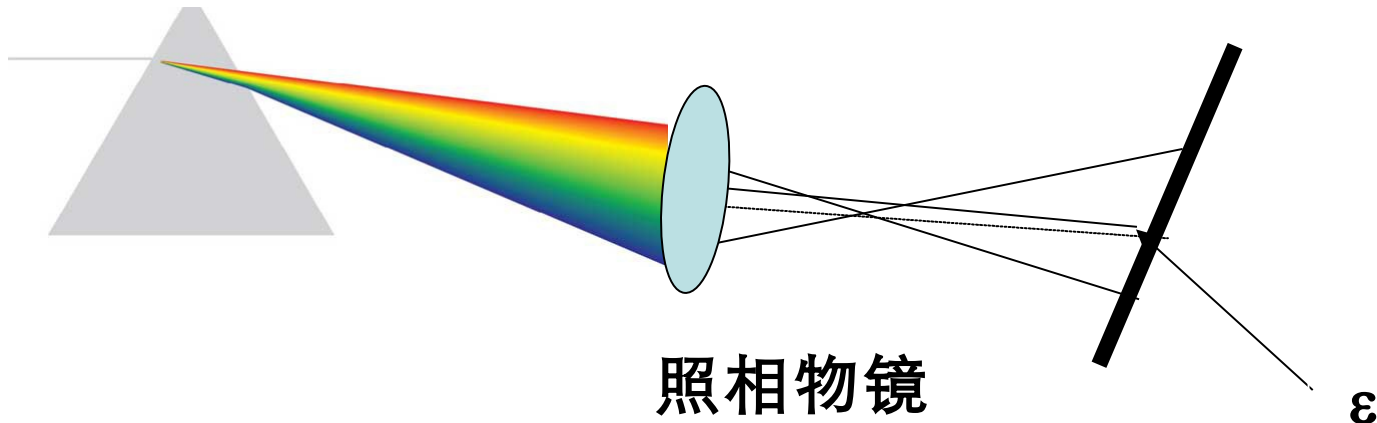
1、色散率：

棱镜：角色散率 $D = d\theta/d\lambda$

线色散率 $D_l = dl/d\lambda = \frac{f}{\sin \epsilon}$

f 照相物镜焦距

D ϵ 焦面与主光线夹角



因为

$$D = d\theta/d\lambda \propto \frac{dn}{d\lambda}$$

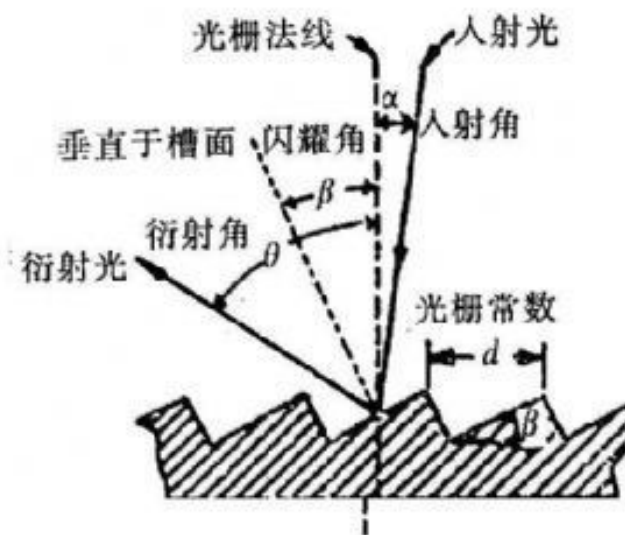
$$\frac{dn}{d\lambda} = \frac{2B}{\lambda}$$

棱镜的线色散率与波长有关，波长越长，线色散率越小

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

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{m}{d \cos \beta}$$

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{mf}{d \cos \beta}$$

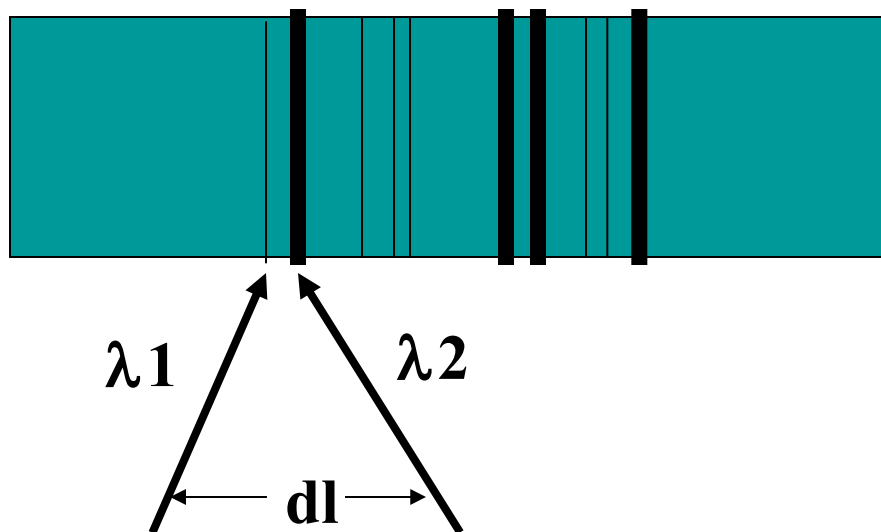


d - 光栅常数； m - 光栅级次； f - 物镜焦距； β - 衍射角

在光栅法线附近， $\cos \beta \sim 1$ ，即在同一级光谱中，色散率基本不随波长而改变。

这是光栅优于棱镜的一个优点。

实际中常用倒线色散率 $d\lambda/dl$ 表示色散程度



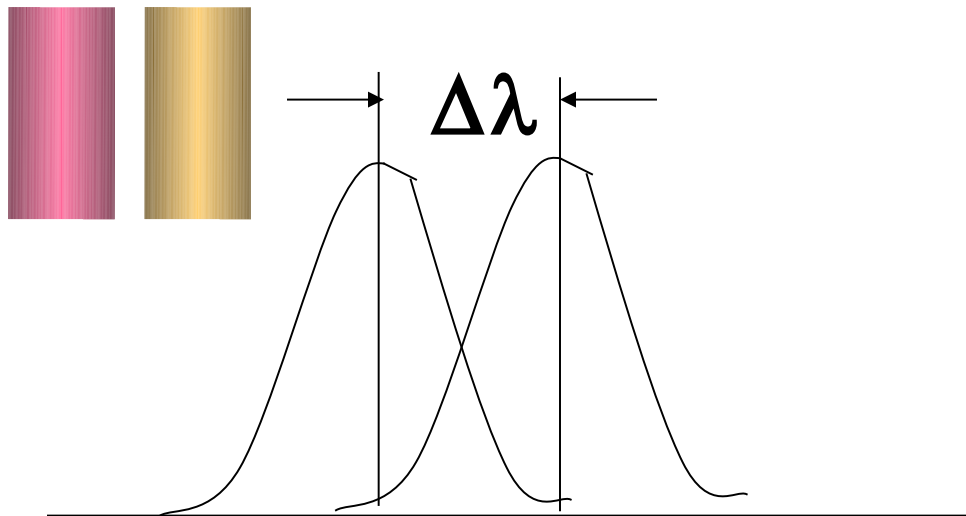
倒线色散率指单位距离上两根谱线的波长差。

2、分辨率

$$R = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda} = m N$$

M — 光栅级次

N — 刻痕总数



$$\frac{310}{0.0302} > 10000$$

Fe 三线

310.0671 nm

310.0369 nm

309.9971 nm

3、集光本领

表示光谱仪光学系统传递辐射的能力

$$L = \frac{E}{B}$$

E：感光板焦面所得辐射通量

B：入射于狭缝的光源亮度

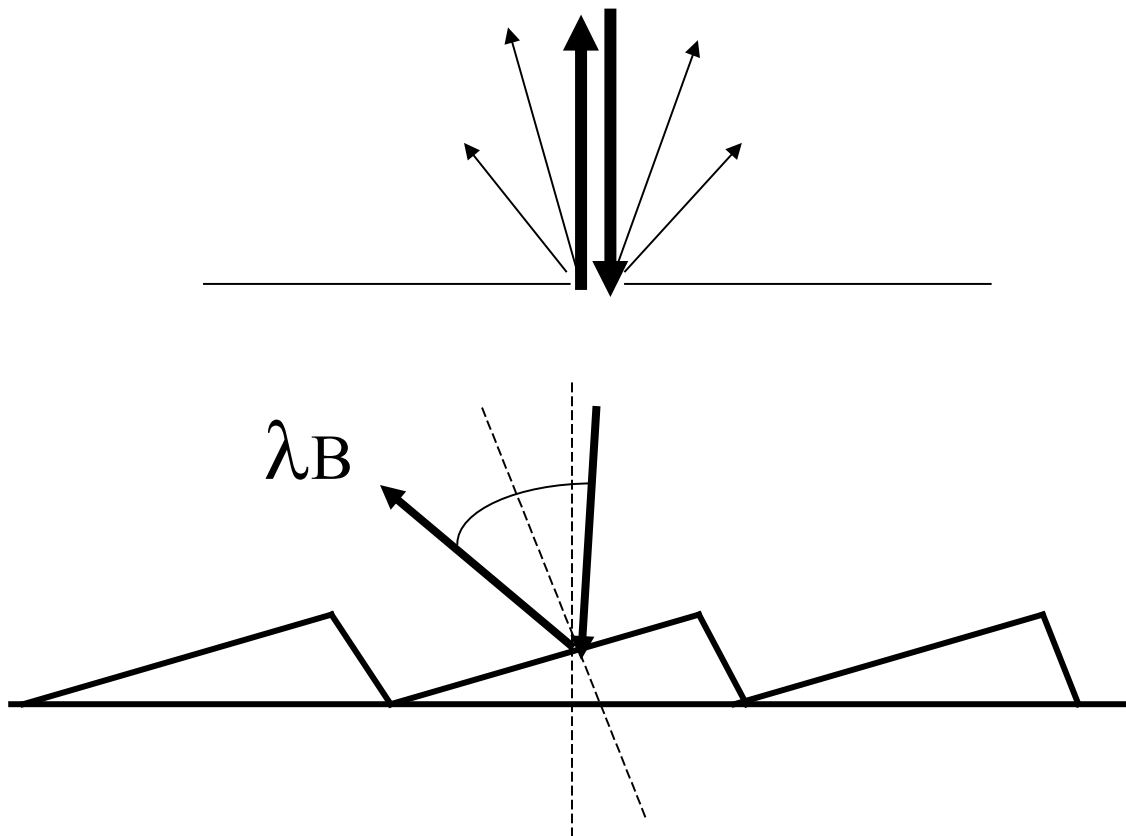
光栅的闪耀特性：

光栅衍射的能量中，不同波长的分配是不均匀的。辐射能量最大的波长称为闪耀波长。从光栅的闪耀特性出发，使分析所需的波长的能量达到最大，是原子发射光谱闪耀光栅的特点。

中阶梯光栅闪耀角大，因此可通过增大闪耀角，利用高光谱级次 m 来提高线色散率。

中阶梯光栅

中阶梯光栅（Echelle 光栅）是精密刻制的具有宽平刻痕的特殊衍射光栅。它看上去类似于普通的闪耀平面光栅，区别在于光栅每一阶梯的宽度是其高度的几倍，阶梯之间的距离是欲色散波长的 10-200 倍，闪耀角大。



光栅适用的波长范围

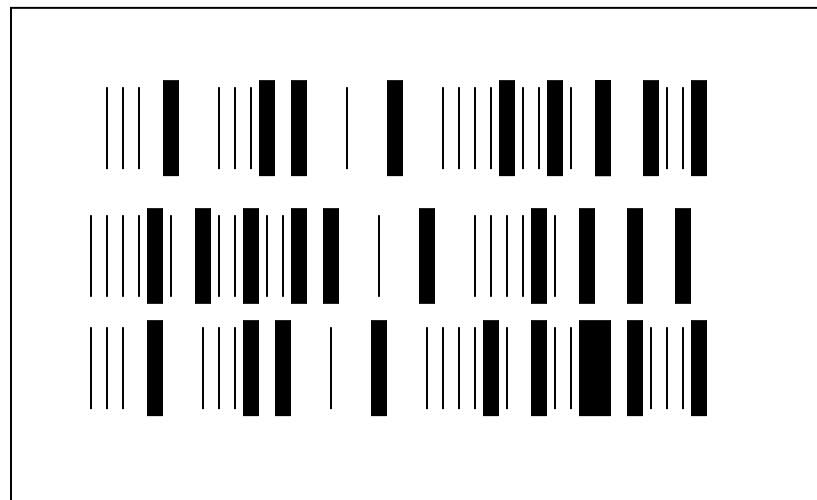
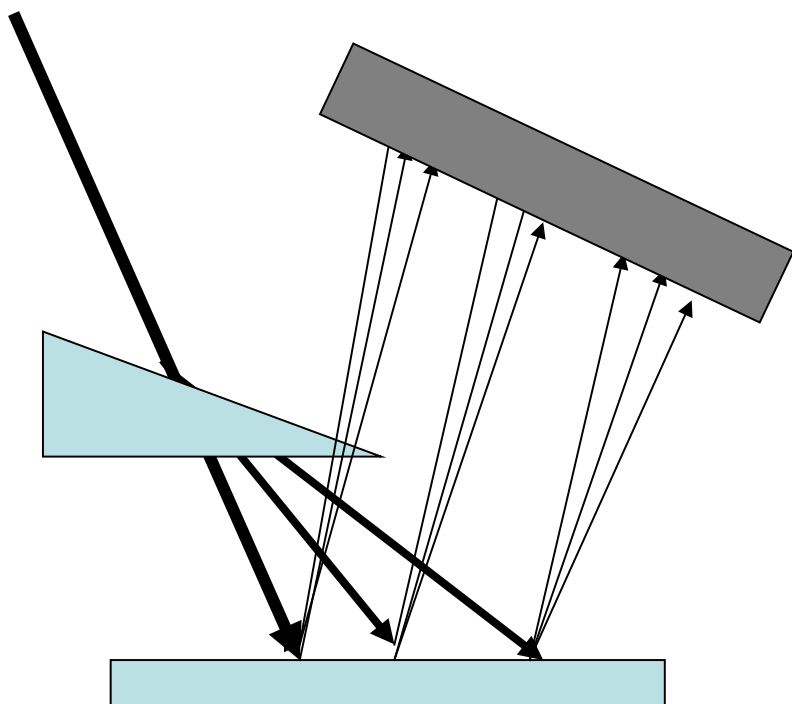
$$\lambda = \frac{\lambda_B}{m \pm 0.5} \longrightarrow \text{一级闪耀波长}$$

例如：

某一光栅的闪耀波长为 500nm，
其适用的波长范围为

m=1 333 - 1000 nm

m=2 200 - 333 nm



因为利用高级次光谱，光谱级的重叠现象十分严重。为了解决这一问题，采用了二维色散技术。用一个低色散光栅或棱镜在垂直于中阶梯方向先将各级次光谱色散开，用一个中阶梯光栅在水平方向再将同一级光谱内的各波长辐射色散。因此，中阶梯光栅光谱仪得到的是二维色散的光谱图。水平方向谱带代表光谱级次，自下而上光谱级次增加；同一水平谱带是色散的各波长谱线。

原子发射光谱分析对单色器的要求是：

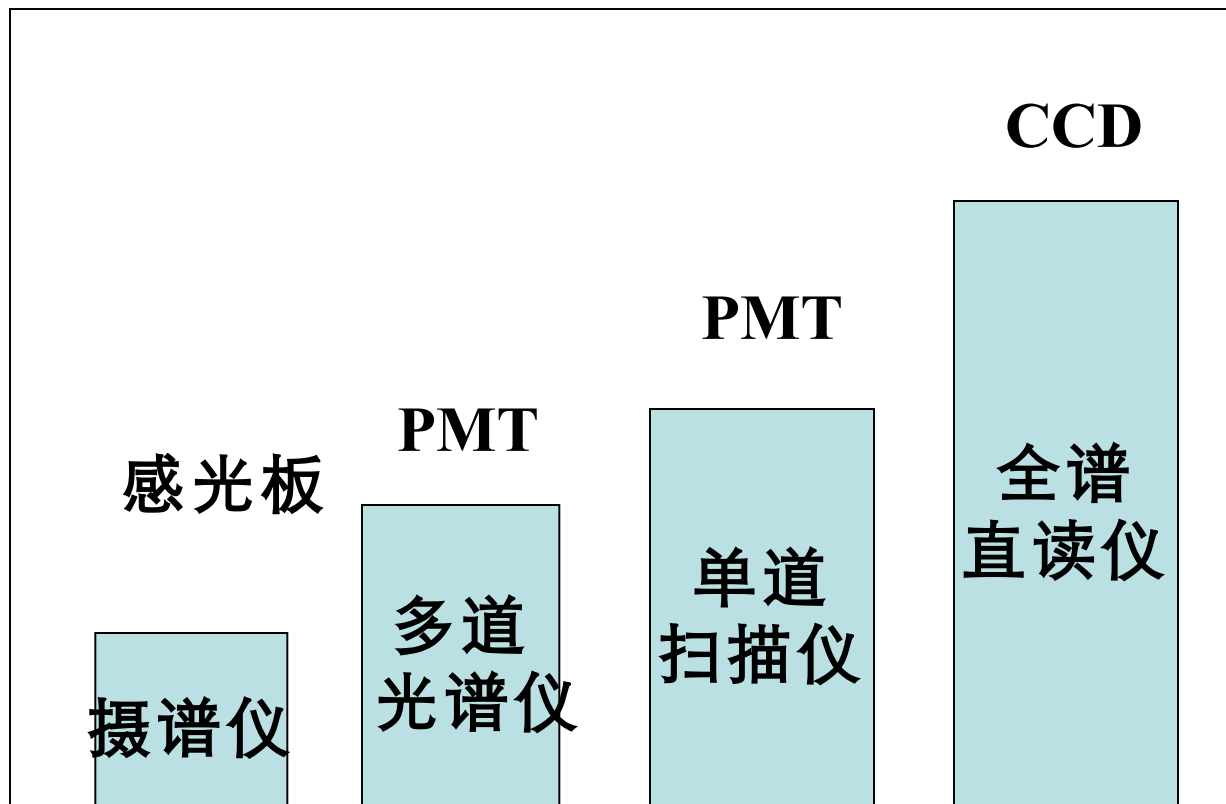
1、色散率大且与波长无关；

2、分辨率大（能分开 Fe 三线 0.03nm ）；

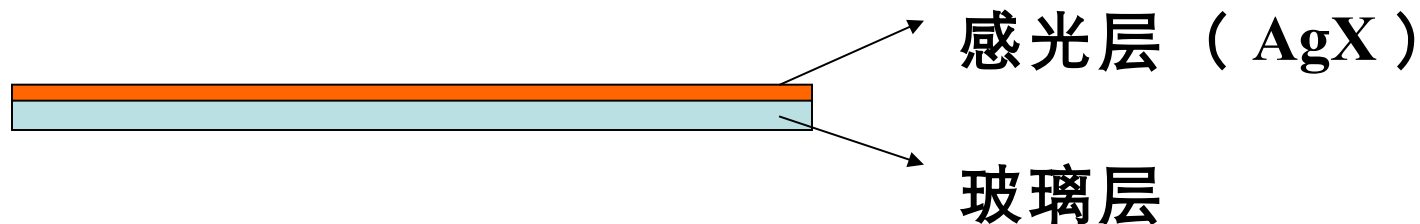
3、集光本领强（使分析所需的波长的能量达到最大）

目前常用的是阶梯光栅光谱仪

三、检测器



1、感光板



感光板用于作为检测器的原理：

感光板将谱线的强度变为黑度 S

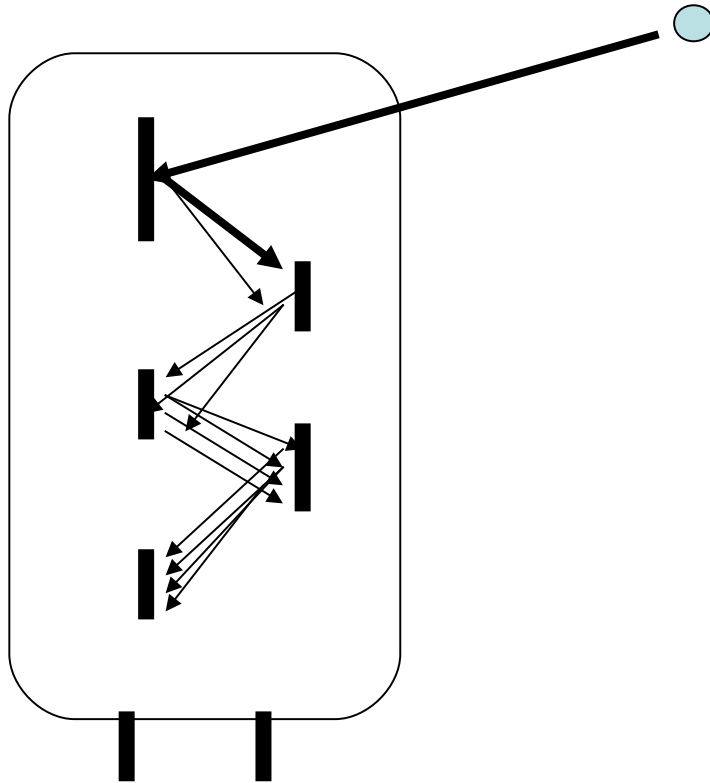
$$S = \lg \frac{i_0}{i}$$

i_0 感光乳剂未暴光部分的透射光强度

i 暴光变黑部分的透射光强度

2. 光电倍增管

光谱范围
打拿极数
工作电压



光电倍增管的外壳由玻璃或石英制成，内部抽真空，阴极涂有能发射电子的光敏物质，如 Sb-Cs 或 Ag-O-Cs 等，在阴极 C 和阳极 A 间装有一系列次级电子发射极，即电子倍增极 D1、D2 ... 等。阴极 C 和阳极 A 之间加有约 1000V 的直流电压，当辐射光子撞击光阴极 C 时发射光电子，该光电子被电场加速落在第一被增极 D1 上，撞击出更多的二次电子，依次类推，阳极最后收集到的电子数将是阴极发出的电子数的 10^5 - 10^8 倍。

光电倍增管的特性用以下参数表征：

1) 暗电流和线性响应范围

在入射光的光谱成分不变时，光电倍增管的光电流强度 i 与入射光强度 I_i 成正比：即

$$i = kI_i + i_0$$

式中， I_i 为对应于该电流的入射光强度， k 为比例系数， i_0 为暗电流。暗电流指入射光强度为零时的输出电流，它由热电子发射及漏电流引起。因此，降低温度及降低电压都能降低暗电流。光电元件的暗电流愈小，质量就愈好。

2) 噪声和信噪比

在入射光强度不变的情况下，光电流也会引起波动。这种波动会给光谱测量带来噪声。光电倍增管输出信号与噪声的比值，称为信噪比。信噪比决定入射光强度测量的最低极限，即决定待测元素的检出限。只有将噪声减小，才能有效地提高信噪比，降低元素的检出限。

3) 灵敏度和工作光谱区

在入射光通量为 1 个单位（流明）时，输出光电流强度的数值，称为光电倍增管的灵敏度。若用公式表示，灵敏度为

$$S = \frac{i}{F}$$

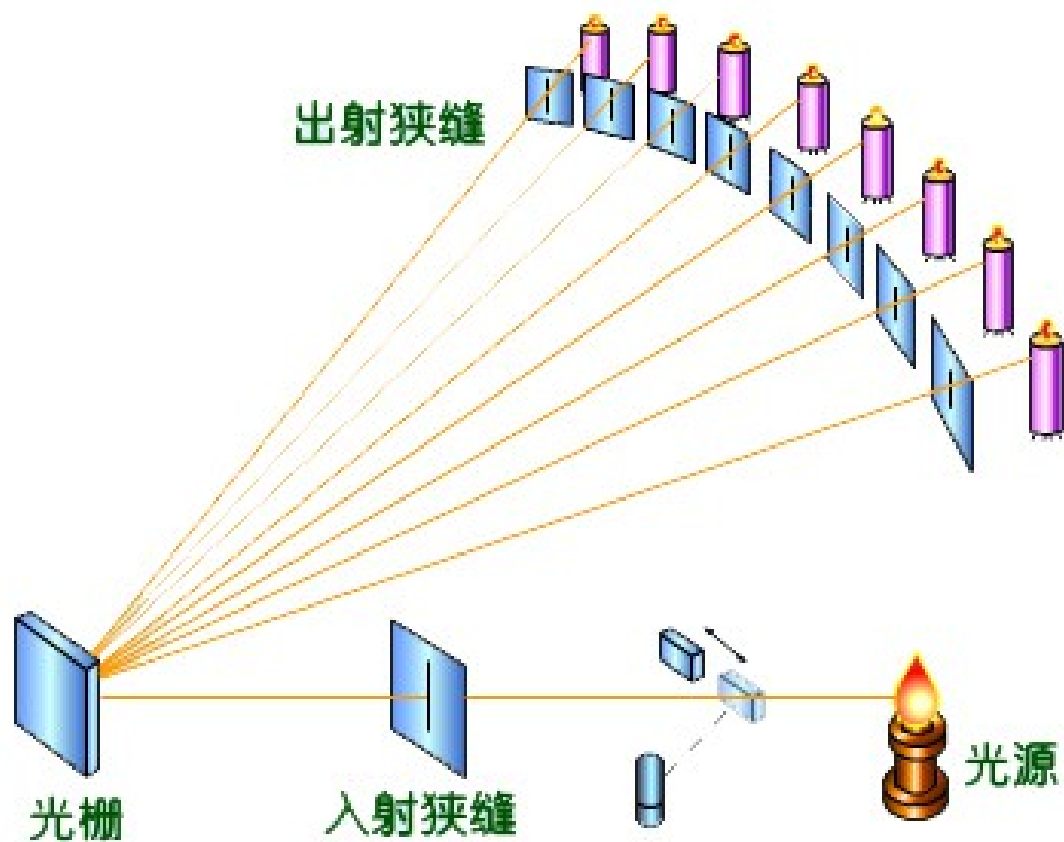
式中， i 为输出光电流强度， F 为入射光通量。光电倍增管的灵敏度随入射光的波长而变化。这种灵敏度，称为光谱灵敏度。

4) 工作电压和工作温度

在入射光强度不变的情况下，光电倍增管供电电压的变化会影响光电流的强度。因此，必须采用稳压电源供电，工作电压的波动不许超过 0.05%。当电压升高到一定值后，光电倍增管即产生自发放电。这种自发放电会使光电元件受到损坏。因此，工作时不许超过光电倍增管允许的最高电压。此外，工作环境的温度变化也会影响光电流的强度。因此，光电倍增管必须在温度波动不大的环境中工作，特别不能在高温的环境中工作。

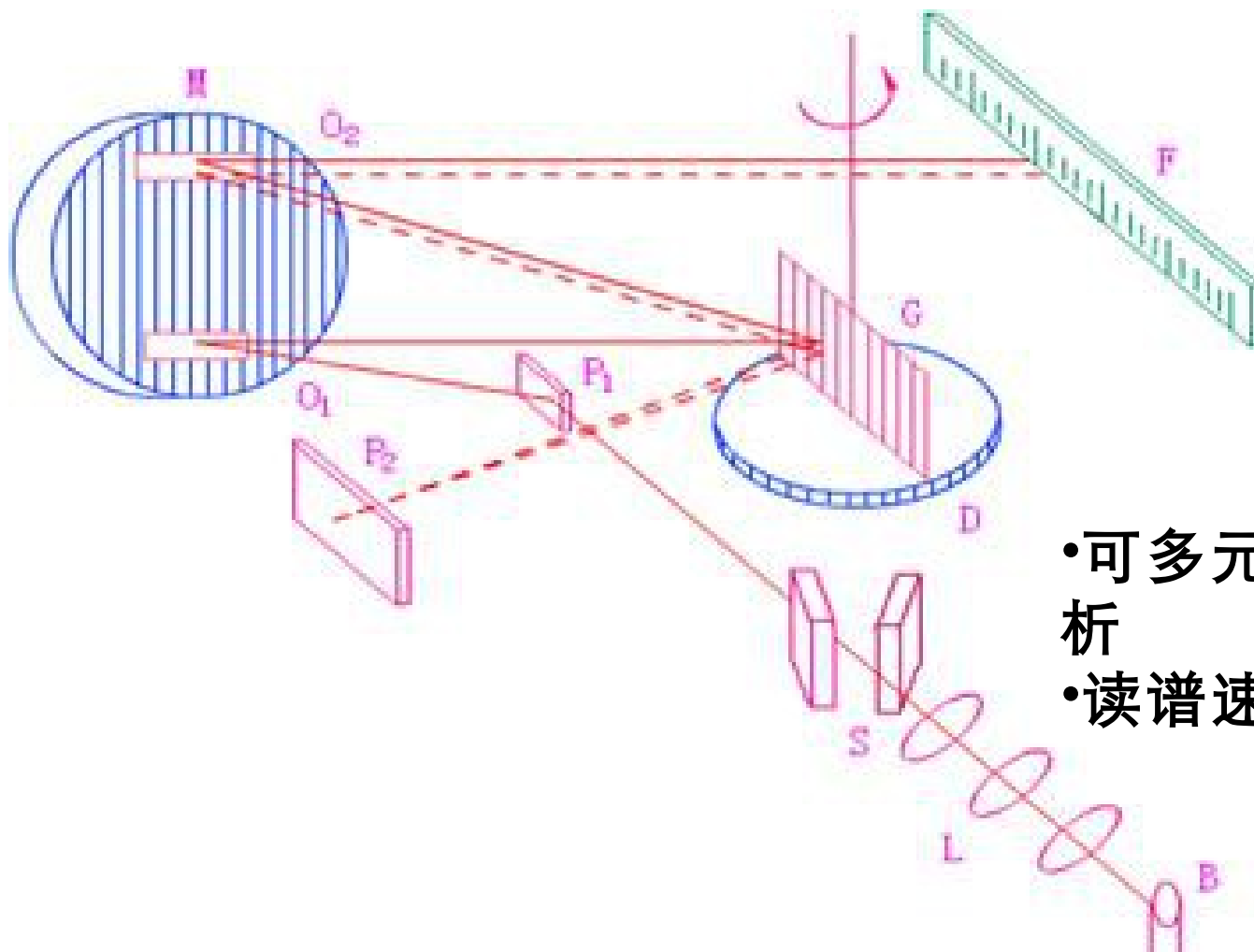
入射光强度较大或照射时间较长，会引起光电流的衰减。这种现象称为疲劳现象。疲劳后在黑暗中经过一些时间可以恢复灵敏度的，称为可逆疲劳。疲劳后无法恢复灵敏度的，称为不可逆疲劳或老化。在正常情况下，老化过程是进行得很慢的。如果入射光较强，产生超过 1mA 的光电流，光电倍增管就可能因老化而损坏。

2.1 多道光谱仪检测系统



- 读谱速度快
- 只可同时分析十余种元素

2.2 单道扫描光谱仪检测系统



- 可多元素同时分析
- 读谱速度慢

3 、 CCD 检测器

(Charge-Coupled Devices, 中文译名是电荷耦合器件)

CCD 是一种新型固体成像器件，它是在大规模硅集成电路工艺基础上研制而成的模拟集成电路芯片，借助必要的光学和电路系统，它可以将景物图象通过输入面空域上逐点的光电信号转换、储存和传输，在其输出端产生一视频信号，并经末端显示器同步显示出人眼可见的图象。

在原子发射光谱中采用 CCD 的主要优点是：

速度快， 35S 检测 70 种元素；

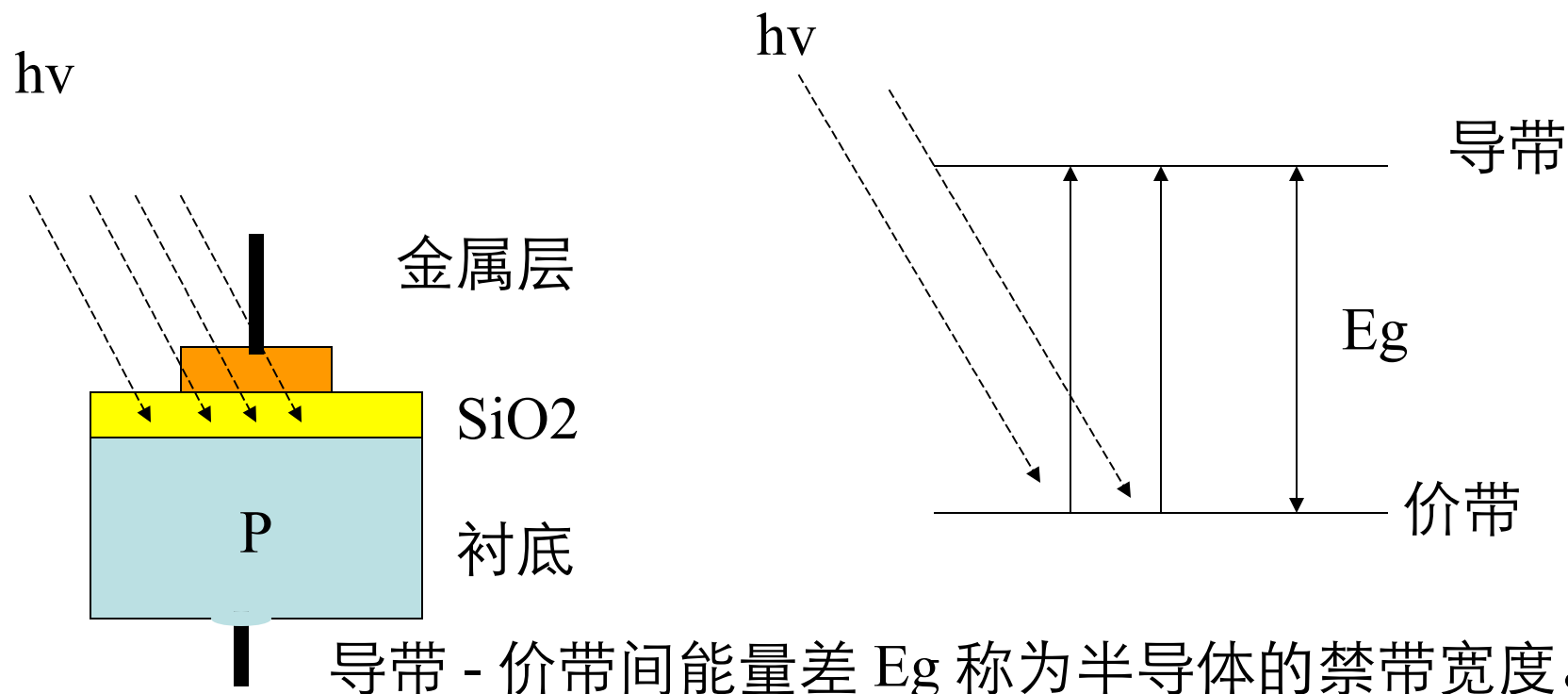
动态响应范围和灵敏度达到甚至超过 PMT

性能稳定，耐过度**曝光**，比 PMT 结实耐用

(1) CCD 工作原理:

CCD 由许多光敏像元组成，每一个像元就是一个 MOS 电容器或光敏二极管。

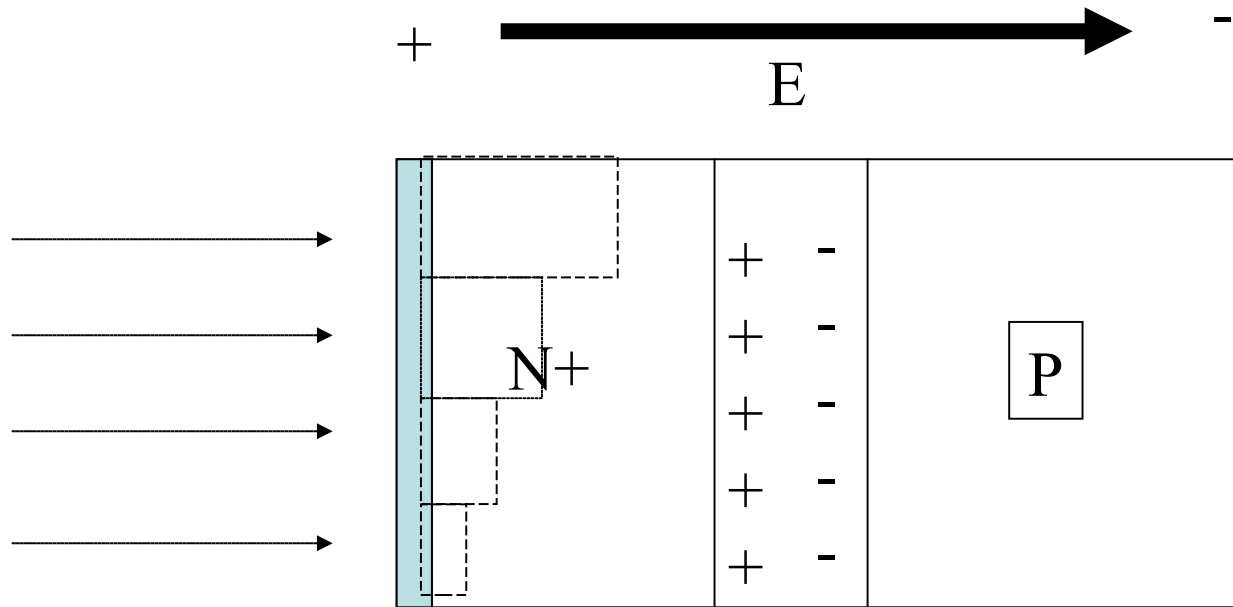
当一束光子照射于 MOS 电容器 (或光敏二极管) 上时，衬底中处于价带的电子将吸收光子的能量而跃迁进入导带，产生电子 - 空穴对。



在一定外加电压 E_G 下，Si-SiO₂ 界面上多数载流子 - 空穴被排斥到底层，在界面处感生负电荷，中间则形成耗尽层，而在半导体表面形成电子势阱。

势阱形成后，随后到来的信号电子就被存贮在势阱中。由于势阱的深浅可由电压大小控制，因此，如果按一定规则将电压加到 CCD 各电极上，使存贮在任一势阱中的电荷运动的前方总是有一个较深的势阱处于等待状态，存贮的电荷就沿势阱从浅到深做定向运动，最后经输出二极管将信号输出。

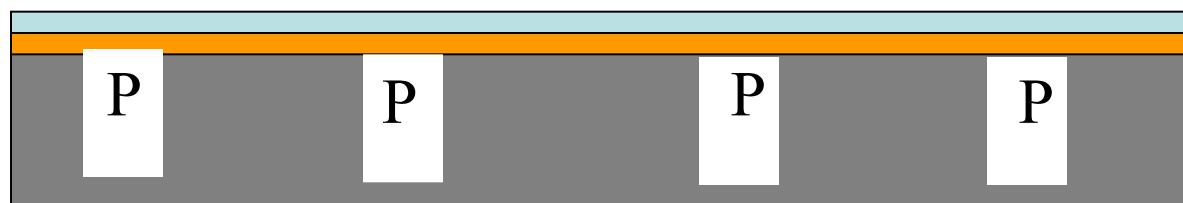
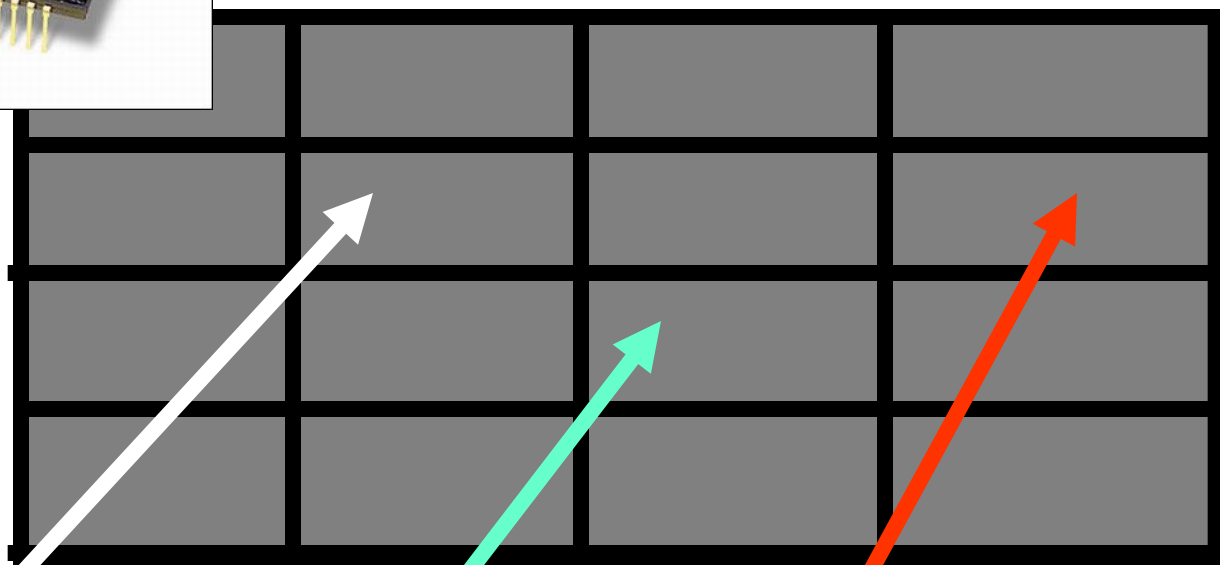
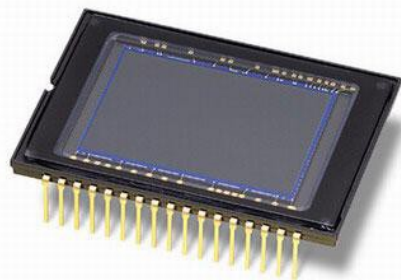
由于各势阱中存贮的电荷依次流出，因此根据输出的先后顺序就可以判别出电荷是从哪个势阱来的，并根据输出电荷量可知该像元的受光强弱。



不同衬底材料 E_g 不同，器件具有不同的光谱特性，

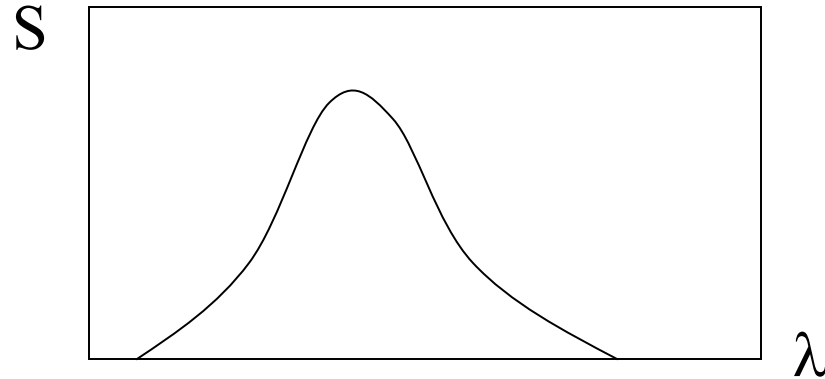
$$E_g = 1.24 / \lambda_c$$

Si	$E_g = 1.12 \text{ eV}$	$\lambda_c = 1.1 \text{ um}$
Ge	1.8	1.8
InAs	0.39	3.2



(2) CCD 的性能参数

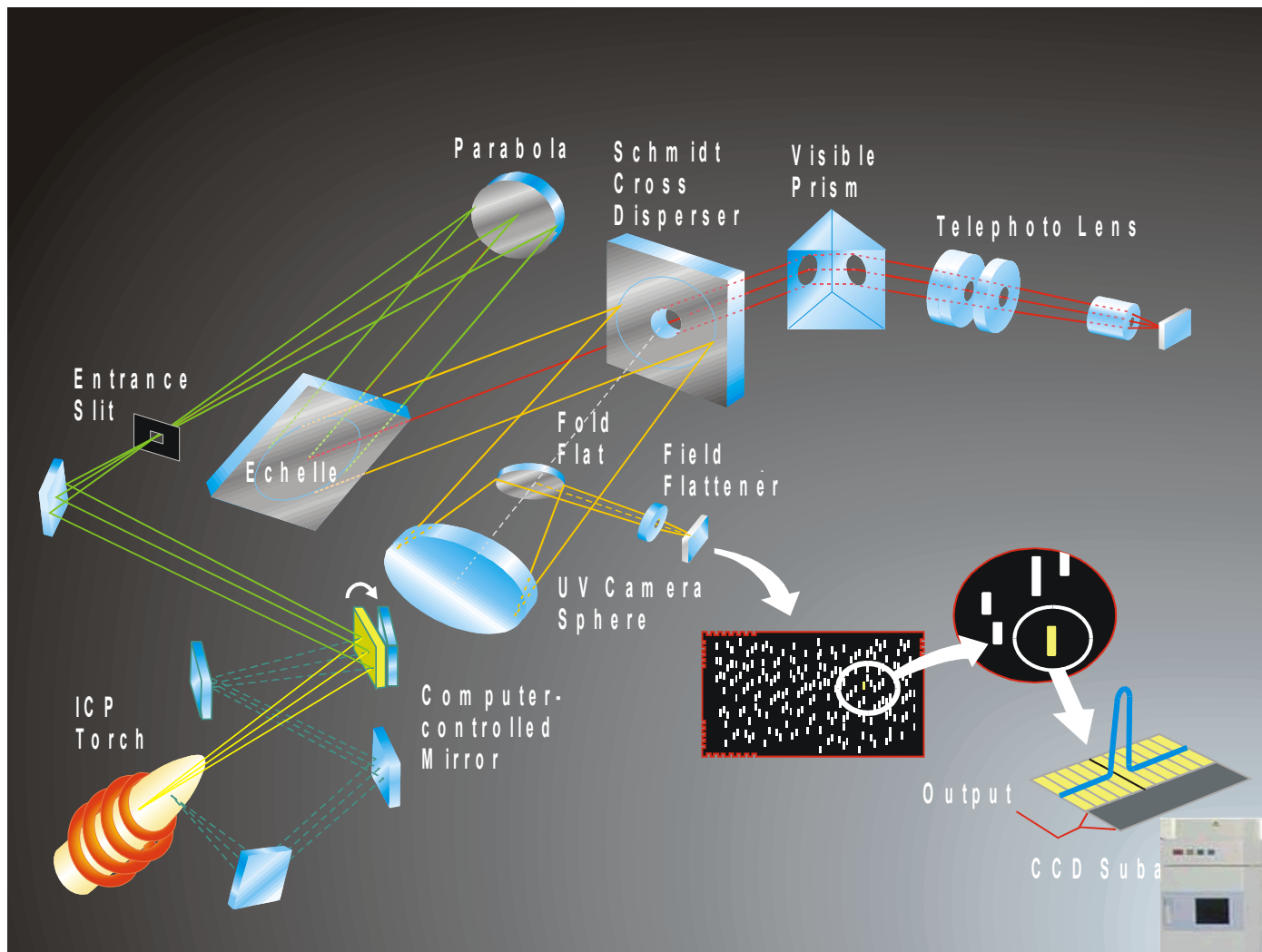
- 像元灵敏度或量子效率：收集到的电荷数和照射的光子数的比值；



- 光谱响应范围

- 分辨率： 线阵 CCD： 256x1； 1024x1； 2048x1
面阵 CCD： 100x108； 320x320；
512x320； 604x588； 1024x1024

- 噪音

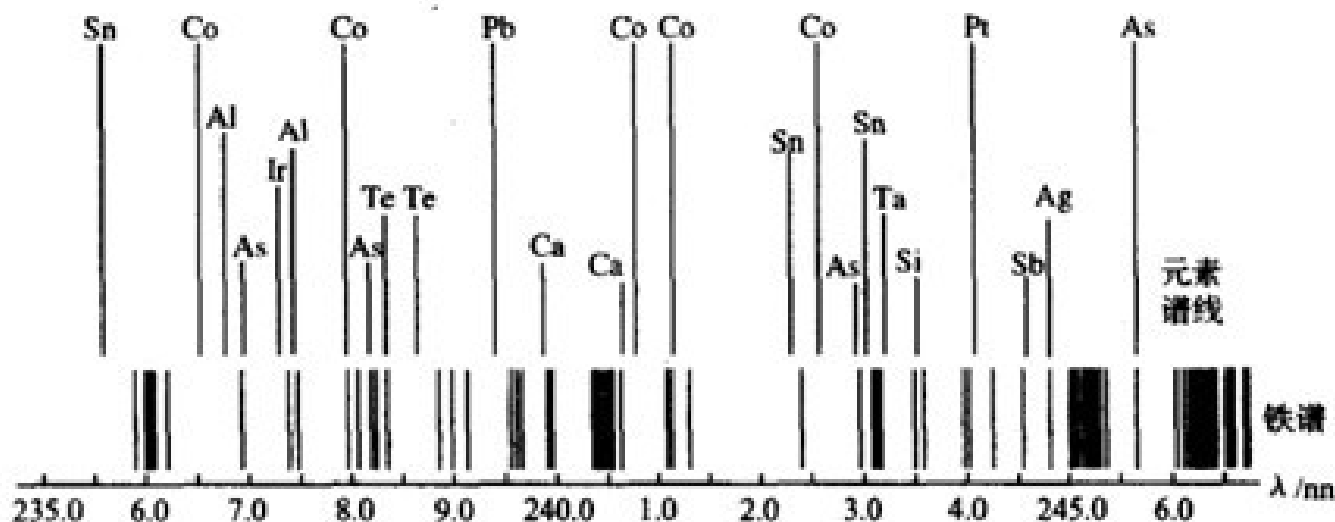


第四节 原子光谱分析方法

一、定性分析

对于用感光板摄得的谱线，常用铁谱比较法

将试样与铁并列摄谱于同一光谱感光板上，然后将试样光谱与铁光谱标准谱图对照，以铁谱线为波长标尺，逐一检查欲检查元素的灵敏线，若试样光谱中的元素谱线与标准谱图中标明的某一元素谱线出现的波长位置相同，表明试样中存在该元素。铁谱比较法对同时进行多元素定性鉴定十分方便。



标准光谱图与试样光谱图的比较

元素	灵敏线	次灵敏线	元素	灵敏线	次灵敏线
Ag	328.068	338.289	Er	400.797	415.110 381.033 393.702 397.360
Al	309.271	308.216 309.284 394.403 396153	Eu	459.403	311.143 321.057 462.722 466.188
As	188.990	193.696 197.197	Fe	248.327	208.412 248.637 252.285 302.064
Au	242.795	267.595 274.826 312.278	Ga	287.424	294.418 403.298 417.206
B	249.678	249.773	Gd	368.413	371.357 371.748 378.305 407.870
Ba	553.548	270.263 307.158 350.111 388.933	Ge	265.158	259.254 270.963 275.459
Be	234.861	313.042 313.107	Hf	307.288	286.637 290.441 302.053

					377.764
Bi	223.061	206.170 222.825 227.658 306.772	Hg	184.957*	253.652
Ca	422.673	239.356 272.164 393.367 396.847	Ho	410.384	405.393 410.109 412.716 415.323
Co	240.7.25	242.4.93 304.4.00 352.6.85 252.1.36	In	303.936	256.015 325.609 410.476 451.132
Cr	357.869	359.349 360.533 425.437 427.480	Ir	263.971	263.942 266.479 284.972 237.277
Cs	852.110	894.350 455.536 459.316	K	766.491	404.414 404.720 769.898
Cu	324.754	216.509 217.894 218.172 327.396	La	550.134	357.443 392.756 407.918 494.977
Dy	421.172	419.485 404.599 394.541 394.470	Li	670.784	274.120 323.261
Mg	385.213	279.553 202.580	Lu	335.956	308.147 328.174

		230.270			331.211 356.784
Mn	279.482	222.183 280.106 403.307 403.449	Se	196.090	203.985 206.219 207.479
Mo	313.259	317.035 319.400 386.411 390.296	Si	251.612	250.690 251.433 252.412 252.852
Na	588.995	330.232 330.299 589.592	Sn	429.674	476.027 520.059 528.291
Nb	334.371	334.906 358.027 407.973 412.381	Sn	224.605	235.443 286.333
Nd	463.424	468.35 489.693 492.453 562.054	Sr	460.733	242.810 256.947 293.183 407.771
Ni	232.003	231.096 231.10 233.749 323.226	Ta	271.467	255.943 264.747 277.588
Os	290.906	305.866 790.10	Tb	432.647	390.135 431.885 433.845
Pb	216.999	202.202 205.327	Te	214.275	225.904 238.576

		283.306			
Pd	247.642	244.791 276.309 340.458	Ti	364.268	319.990 363.546 365.350 399.864
Pr	495.136	491.403 504.553 513.342	Tl	276.787	231.598 237.969 258.014 377.572
Pt	265.945	214.423 248.717 283.030 306.471	U	351.463	355.082 358.488 394.382 415.400
Rb	789.023	420.185 421.556 794.760	V	318.398	382.856 318.540 437.924
Re	346.046	345.188 242.836 346.473	W	255.135	265.654 268.141 294.740
Rh	343.489	339.685 350.252 369.236 370.091	Y	407.738	410.238 412.831 414.285
Ru	349.894	372.803 379.940	Yb	398.799	266.449 267.198 346.437
Sb	217.581	206.833 212.739 231.147	Zn	213.856	202.551 206.191 307.590

二、半定量分析

可采用谱线黑度比较法和光谱呈现法

谱线黑度比较法： 比较某元素一系列标准的黑度，并与样品对照

光谱呈现法： 同一元素的不同谱线黑度不同，浓度越低，留下的谱线越少

分析线——用于确定某一元素的特征谱线

灵敏线——元素特征谱线中强度较大的谱线

最后线——随浓度降低，谱线数目减小，直到最后消失的谱线

三、定量分析

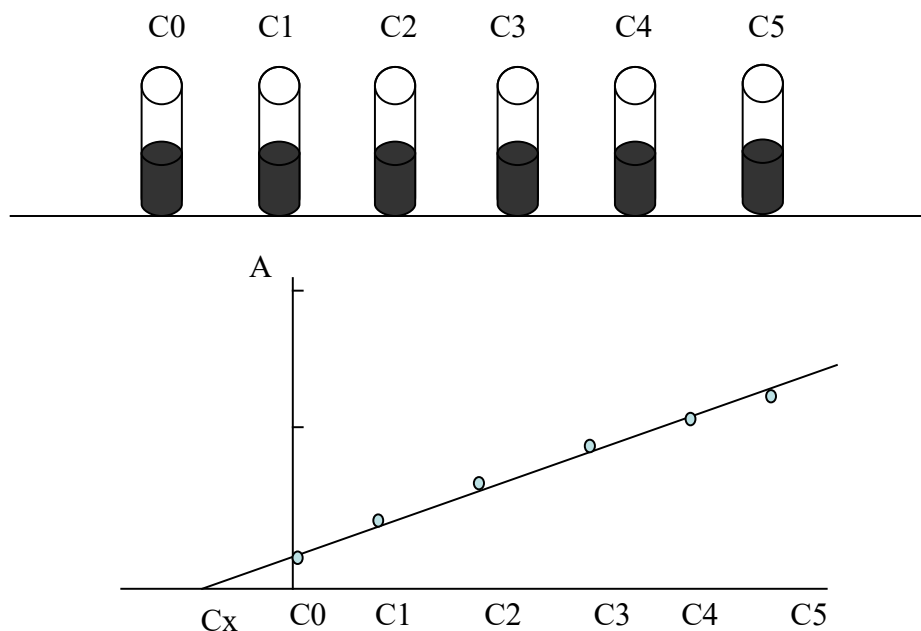
1、校正曲线法

A、配置相似组成的标准样品；
B、采用标准加入法：

2、标准加入法

在标准样品与未知样品基体匹配有困难时，采用标准加入法进行定量分析，可以得到比校正曲线法更好的分析结果。

标准加入法可用来检查基体纯度、估计系统误差、提高测定灵敏度等。



3. 抵消光源不稳定性影响

(1) 内标法：

即选一内标元素，其含量已知

设被测元素和内标元素含量分别为 C 和 C_0 ，分析线和内标线强度分别为 I 和 I_0 ， b 和 b_0 分别为分析线和内标线的自吸收系数，根据罗马金 - 塞伯公式，对分析线和内标线分别有

$$I = A_1 C^b$$

$$R = \frac{I}{I_0} = AC^b$$

式中

$$I_0 = A_0 C_0^{b_0}$$

则 $\lg R = b \lg C + \lg A$ 用 $R \sim C$ 绘制工作曲线进行定量

内标法光谱定量分析的基本关系式

内标法主要作用是抵消光源不稳定性的影响

内标元素与内标线的选择原则是：

- （1）内标元素含量必须适量和固定；
- （2）内标元素与被测元素化合物在光源作用下应具有相似的蒸发性质；
- （3）分析线与内标线没有自吸或自吸很小，且不受其它谱线的干扰；
- （4）用原子线组成分析线对时，要求两线的激发电位相近；若选用离子线组成分析线对，则不仅要求两线的激发电位相近，还要求内标元素与分析元素的电离电位也相近。用一条原子线与一条离子线组成分析线对是不合适的；
- （5）若用照相机测量谱线强度，要求组成分析线对的两条谱线的波长尽量靠近。

2. 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 。

$I_{l+b} - I_b$ 即为扣除背景后的强度。

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。

作业题

- 作业题：第 2、5、6、7、8、9 题。

- 思考题：

原子发射光谱的背景扣除可以用黑度相减的方法吗？

