

第四章 原子发射光谱分 析法 (AES)

4.1 原子发射光谱分析基
本原理

4.2 光谱分析仪器

4.3 光谱定性分析

4.4 光谱定性分析

4.5 原子发射光谱的特点
与应用

下页



帮助

返回

• 4.1 原子发射光谱基本原理

原子发射光谱分析基本原理

1.

原子在正常情况下，处于稳定状态，其能量最低

- 原子的核外电子一般处在基态运动，当获取足够的能量后，就会从基态跃迁到激发态，处于激发态不稳定（寿命小于 10^{-8} s），迅速回到基态。原子受到外界能量（如热能、电能）作用时，若此能量以

电离：外加能量足够大时，可把电子从基态跃迁至无限远处，脱离原子核的束缚力，使原子成为离子。

原子（或离子）在受到热或电激发时，由基态跃迁到激发态，返回到基态时发射出特征光谱，依据特征光谱进行定性、定量的分析方法。

原子发射光谱的产生

谱线的频率 ν (或波长 λ)与两能级差的关系:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc/\lambda$$

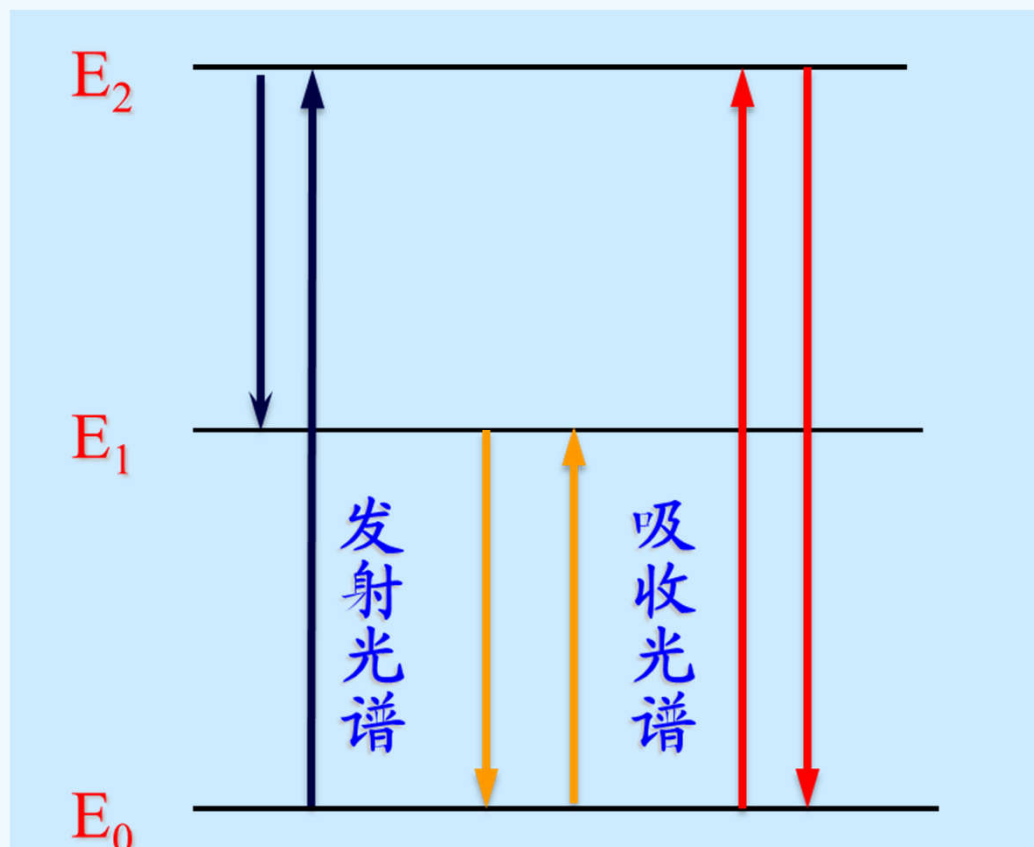
h 普朗克常数

c 为光在真空中的速度

ν 发射电磁波的频率

λ 原子发射谱线的波长

$$\lambda = hc/\Delta E$$



原子线和离子线

激发能：将原子中的外层电子从基态跃迁至激发态所需能量，以电子伏度量（eV）。

原子线：原子外层电子吸收激发能后产生的谱线。用罗马数字 I 表示，如 **Ca(I)422.67nm**

电离能：原子电离所需的最小能量（失去一个电子）

离子线：离子的外层电子从高能级跃迁到低能级的谱线。用 II 表示一级电离线，用 III 表示 二级电离线。如 **Ca(II)396.85nm**， **Ca(III)376.16nm**

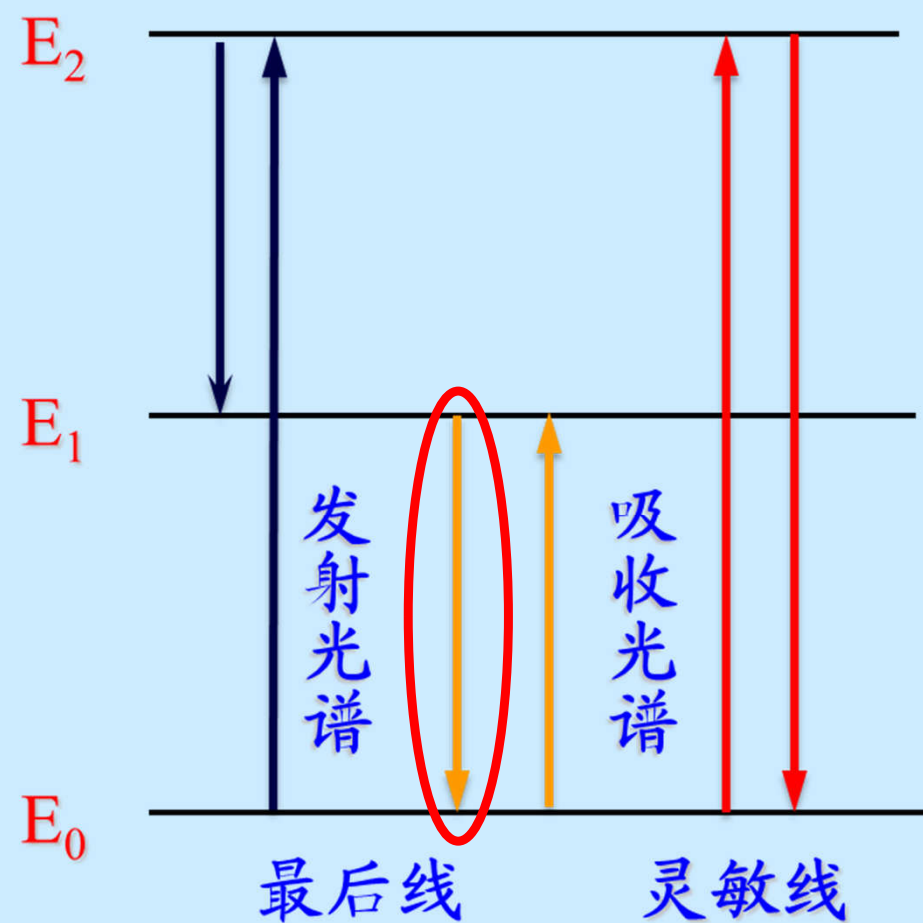
共振线、最后线及分析线

◆ 共振线：由激发态直接跃迁至基态所辐射的谱线。

第一共振线：由较低级的激发态（第一激发态）直接跃迁至基态的谱线称为第一共振线，一般也是元素的最灵敏线。

最后线：各元素谱线中最容易激发或激发电位较低的谱线。元素含量高时，同时出现多道谱线。元素含量降低时，谱线减少，当含量降低到一定值时，只剩下最后一条谱线，这是最后线，也是最灵敏线。通常是第一共振线。

◆ 分析线：用来定性或定量测量该元素的一条或几条谱线称分析线。



第一共振线：最后线 灵敏线

2. 发射光谱分析的基本依据

1. 特定元素的原子可以产生一系列不同波长的特征光谱线（或光谱线组）

2. 原子的发射光谱具有量子化的特征（是线性光谱）

3. 识别这些元素的特征光谱来鉴别元素的存在（定性分析）：待测元素原子的能级结构不同→发射谱线的波长不同；元素的分析线、最后线、灵敏线

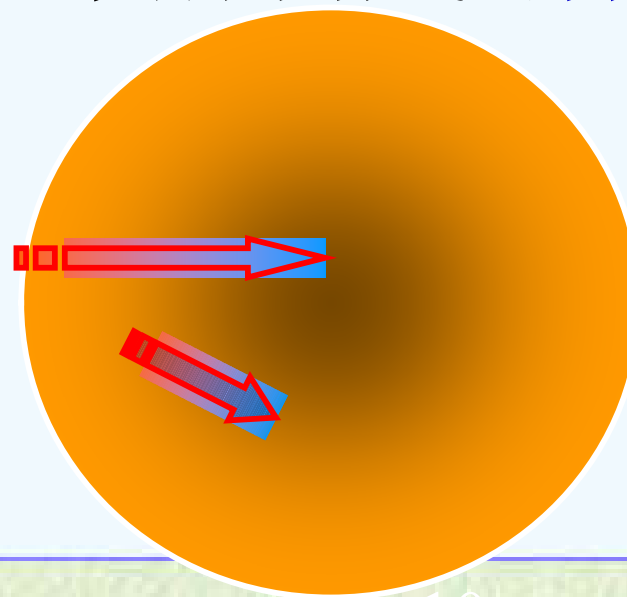
4. 光谱线强度与试样中该元素的含量有关，从而测定元素的含量（定量分析）：待测元素原子的浓度不同→发射谱线的强度不同。

3. 发射光谱分析的一般过程

- ① 试样蒸发、激发产生特征辐射：试样在激发光源作用下形成高能态气态原子，而产生光辐射；
- ② 色散分光形成光谱：将复合光经光栅或棱镜分光获得可观察和测量、按波长顺序排列的谱线（即光谱）；
- ③ 检测谱线的波长和强度：用检测器检测。

自吸现象

- 在原子蒸气云中，激发态原子跃迁发射的辐射光线，被外围基态原子所吸收，从而降低了谱线的强度，这一现象称为谱线的**自吸作用**。
- **浓度越大, 自吸现象越明显**。严重的自吸作用会使谱线从中央一分为二，这种现象称为谱线的**自蚀**。



光谱图



通常将铁谱作为标准光谱图，判断其他元素的谱线，作定性分析

• 4.2 原子发射光谱分析仪

仪器基本结构（自学）

通常的光学分析仪器**主要包括五个单元。**

光源

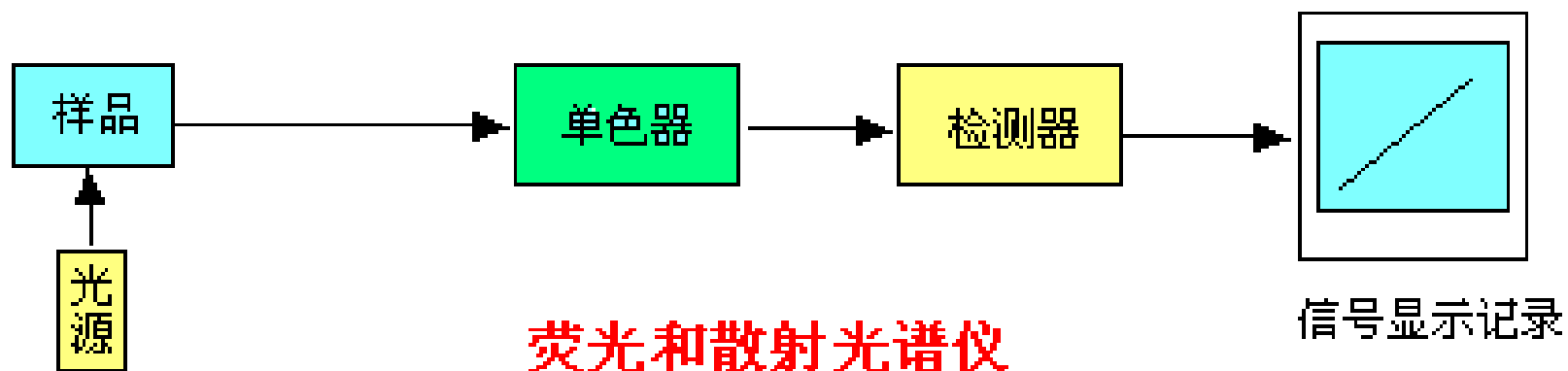
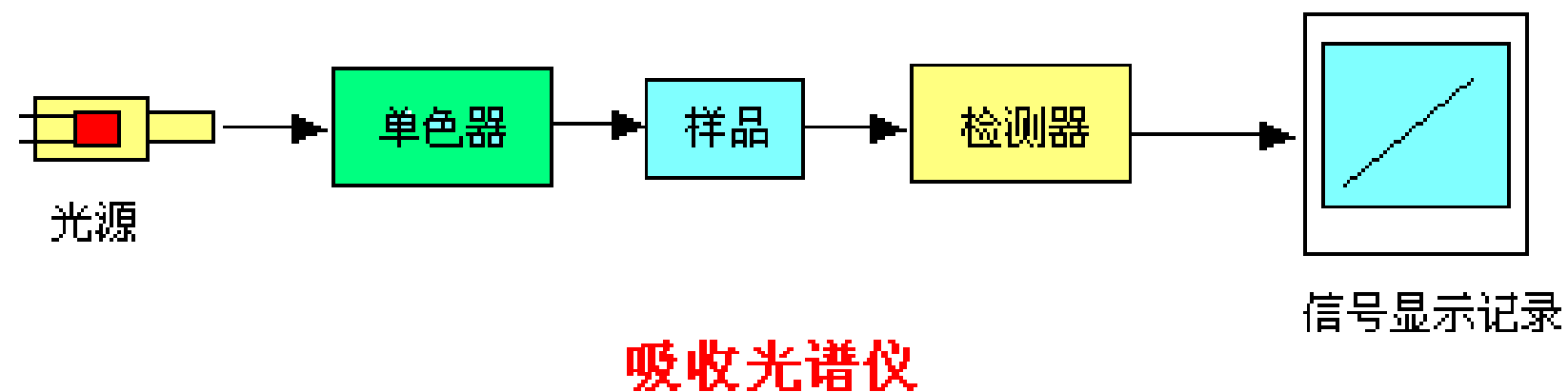
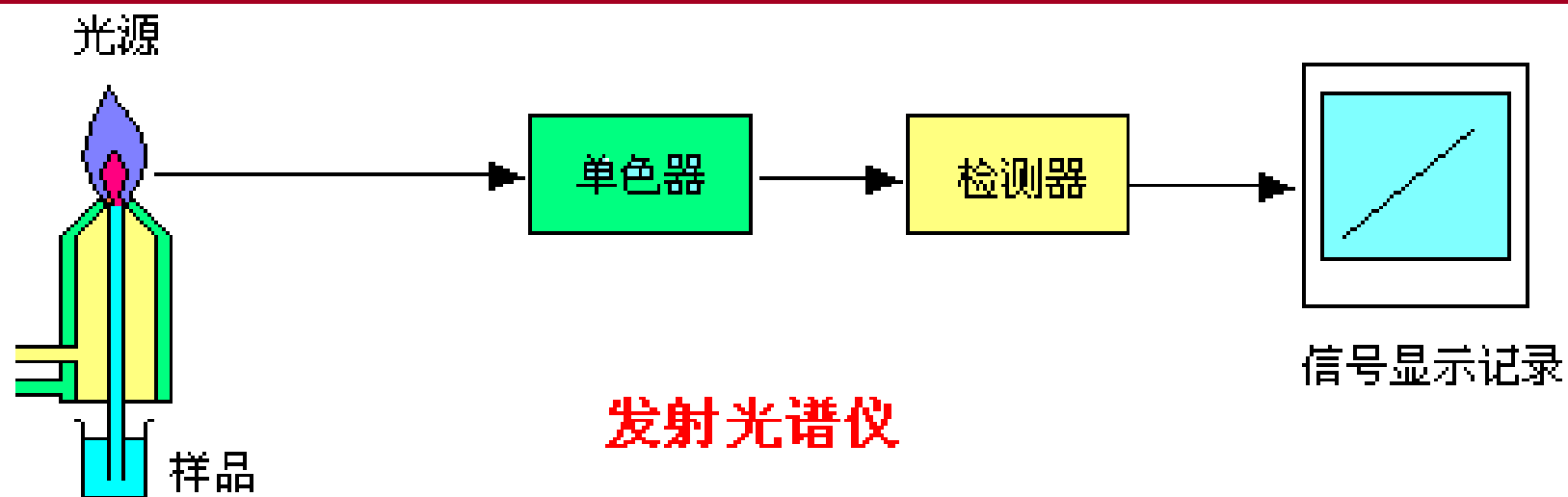
单色器

样品池

检测器

显示与数据处理





• 4.3 定性分析

定性分析

- **定性原理：**各种元素的原子结构的不同，在光源激发作用下，可以产生许多按一定波长次序排列的谱线组——**特征谱线**，其波长是由每种元素的原子性质所决定的。通过检查**有无某元素的特征谱线**的出现来**确定该元素是否存在**，称为光谱定性分析。

特别注意！！

- 在实际工作中灵敏线（分析线）并非固定不变的，它与所采用的光源、仪器型号、测定条件等有关。

例如：Mn

电弧光源 原子线 403.0、403.1、403.3 nm

高压火花 离子线 257.6、259.5、260.5 nm

- 在某种试样光谱中没有某种元素的谱线，并不表示在此试样中该元素绝对不存在，也许其含量低于检测的灵敏度。

定性方法

- 在实际定性分析中，只要检测出某种元素2条以上的分析线，就可以判断该元素存在与否。

分析线：灵敏线或最后线

- 当元素含量高，自吸效应会影响其灵敏度。

1. 标准试样光谱比较法

用标准样品谱图与样品谱图比较，如果元素谱线出现，该元素就存在。如检测 TiO_2 是否含有Pb，方法简便，但只适合于试样中指定组分的定性分析。

2. 铁谱比较法（元素标准光谱图）

试样与纯铁同时摄谱分析，将标准铁谱与样品谱图逐一对照，哪种元素谱线位置出现可见到的谱线，该元素就存在。

常用铁谱210.0 ~ 660.0 nm波长范围，大约有4600条谱线，谱线间距离分配均匀，每条谱线的波长已测。

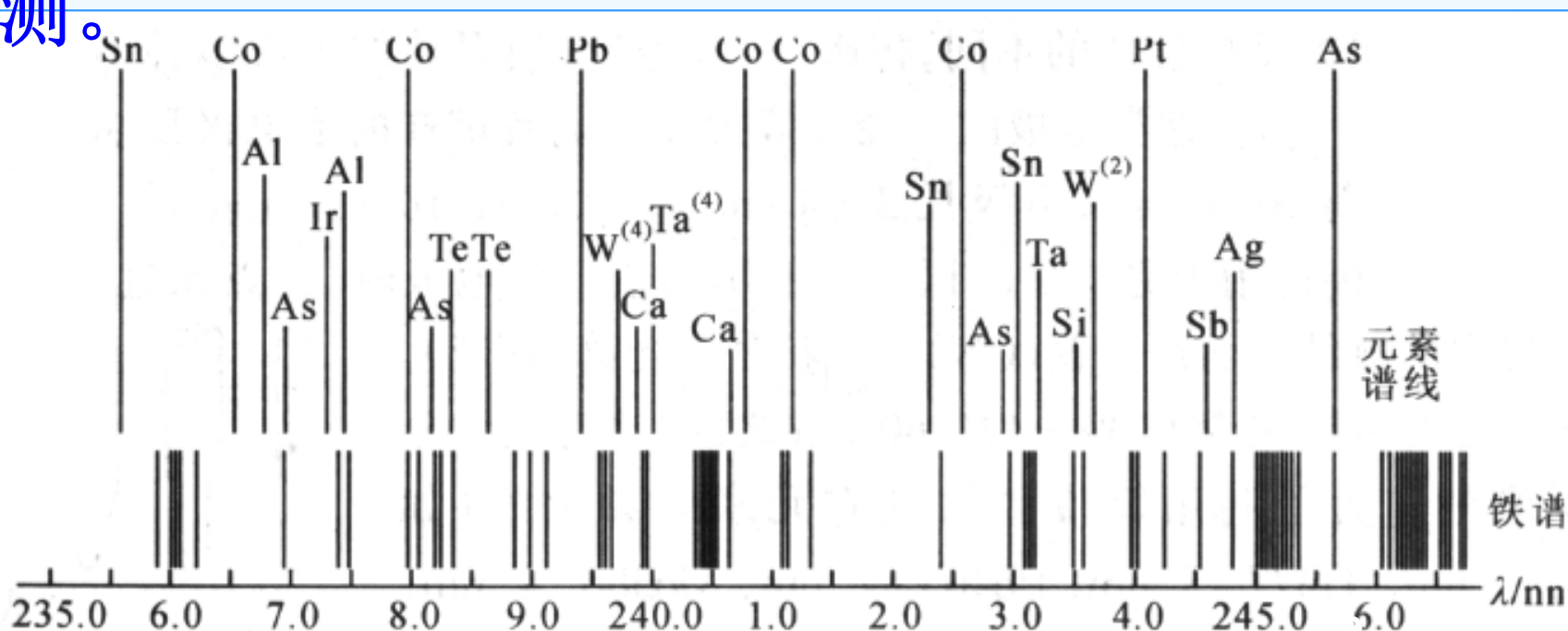


图 元素标准光谱图

• 4.4 定量分析

定量分析

原子发射光谱定量分析依据的基本关系式：

$$I = aC^b \quad \text{赛伯-罗马金公式}$$

式中：I为元素谱线强度

常数a称为比例系数，与试样的蒸发、激发过程和试样组成等有关；常数b称为自吸系数，其数值与谱线的自吸收有关（当谱线强度不大时，没有自吸， $b=1$ ；有自吸时， $b<1$ ，且自吸越大，b值越小）；C为该元素在试样中浓度

✿ 只有控制在一定的条件下，在一定的待测元素含量的范围内a，b才是常数。

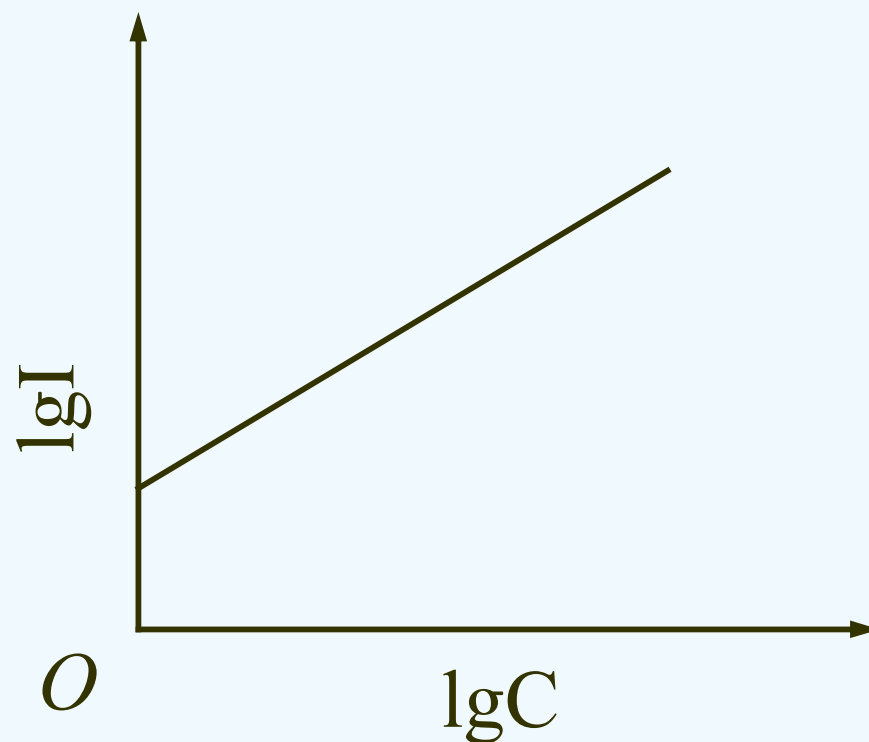
定量分析

对上式取对数，得：

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

该公式表明，以 $\lg I$ 对 $\lg C$ 作图，所得曲线在**一定浓度范围**内为一直线。

浓度较低时， $b=1$ 时，没有自吸；浓度较高时， $b < 1$ ，则有自吸，工作曲线会向浓度轴发生弯曲。



定量分析

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

- 实际测量时， b 和 a 随被测元素含量和实验条件（蒸发、激发条件，取样量，感光板特性，显影条件）的**改变而变化**。因此要根据谱线强度的绝对值来进行定量分析是不能得到准确的结果的。
- **常采用内标法来消除工作条件变化对测定结果的影响。**

内标法基本原理

在光谱定量分析中，内标元素的含量必须固定，它可以是试样中的基体成份，也可以是以一定的含量加入试样中的外加元素。这种按分析线与内标线强度比进行光谱定量分析的方法称**内标法**；这样可以使谱线强度由于光源波动而引起的变化得到补偿。

- 所选用的分析线与内标线的组合叫作**分析线对**。
- 分析线与内标线绝对强度的比值称为**相对强度**。

内标法基本原理

设：待测元素含量为 C_1 ，对应的分析线强度为 I_1

$$I_1 = a_1 C_1^{b_1}$$

同样，对内标线而言： $I_2 = a_2 C_2^{b_2}$

当以基体元素作为内标元素时，无论标准试样或分析试样中的内标元素含量均较高而接近于常数。

在定量加入其它元素作为内标元素的情况下，因在标准试样及分析试样中都加入同样的一定量，故其量仍可视作常数。

内标法基本原理

当内标元素的含量一定时，即 C_2 为常数；

又当内标线无自吸时， $b_2=1$ 。此时， $I_2 = a_3 = \text{常数}$ 。

分析线对的相对强度 R 可表示为：

$$R = I_1/I_2 = a_1/a_3 C_1^{b_1}$$

令 $a_1/a_3=A$ ，并改写 C_1 为 C ，取对数后，得到：

$$\lg R = \lg (I_1/I_2) = b_1 \lg C + \lg A$$

此为内标法的基本公式。

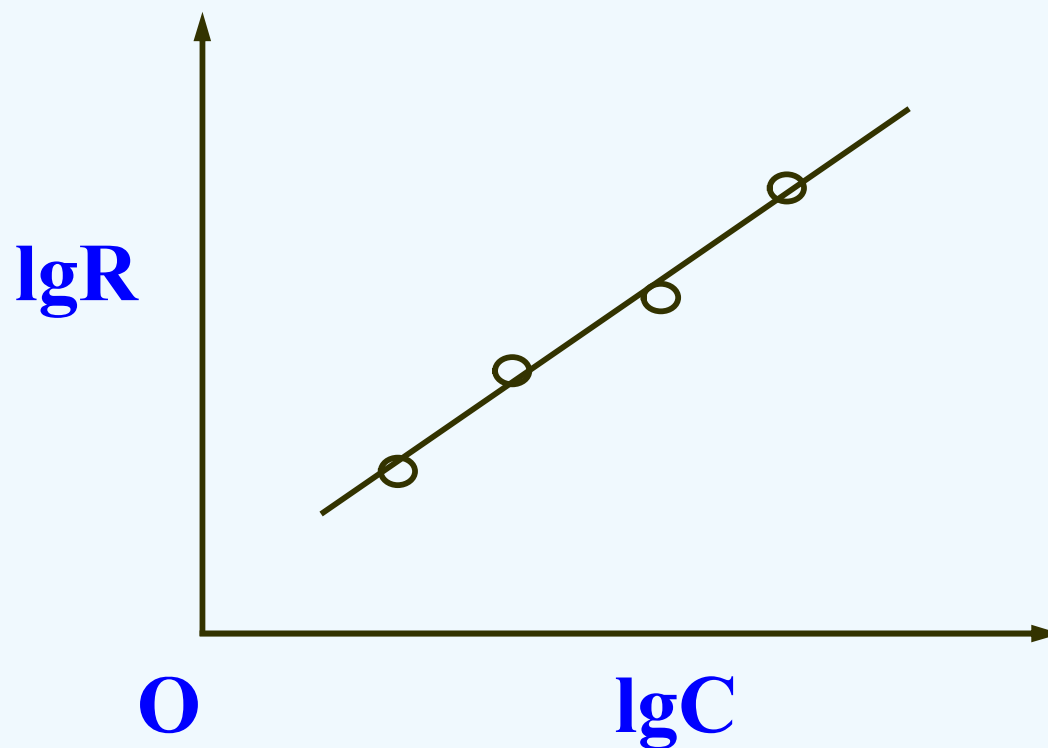
使用内标法必须具备下列条件：

1. 分析线对应具有相同或相近的激发或电离电位。
2. 内标元素与分析元素应具有相近的沸点、化学活性及原子量。
3. 内标元素的含量，应不变化或原来试样中不含或仅含极少量内标元素。
4. 内标线及分析线自吸要小。
5. 分析线和内标线附近的背景应尽量小。
6. 分析线对的波长，强度及宽度也尽量接近。

定量分析方法

1. 内标法

内标法工作曲线



2. 标准曲线法：强度-浓度工作曲线

3. 标准加入法：同紫外

• 4.5 原子发射光谱的特点 与应用

原子发射光谱分析的优点

- ①**具有多元素同时检测能力**。可同时测定一个样品中的多种元素。
- ②**分析速度快**。若利用光电直读光谱仪，可在几分钟内同时对几十种元素进行定量分析。分析试样不经化学处理，固体、液体样品都可直接测定（电弧火花法）。
- ③**检出限低**。一般光源可达 $10 \sim 0.1 \text{ mg/mL}$ ，绝对值可达 $1 \sim 0.01 \text{ mg}$ 。ICP检出限可达 ng/mL 级。
- ④**准确度较高**。一般光源相对误差约为 $5\% \sim 10\%$ ，ICP-AES相对误差可达 1% 以下。
- ⑤**试样消耗少**。
- ⑥**ICP光源校准曲线线性范围宽**可达 $4 \sim 6$ 个数量级。

原子发射光谱分析的缺点

- 高含量分析的准确度较差。
- 常见的非金属元素如氧、硫、氮、卤素等谱线在远紫外区。一般的光谱仪尚无法检测及大部分非金属元素不能测。
- 还有一些**非金属元素**，如P、Se、Te等，由于其激发电位高，灵敏度较低。
- 不能直接分析有机物。
- 不宜分析个别试样，适用于经常的大量的试样分析。

本章重点

原子发射光谱基本原理

AES定性定量原理和方法