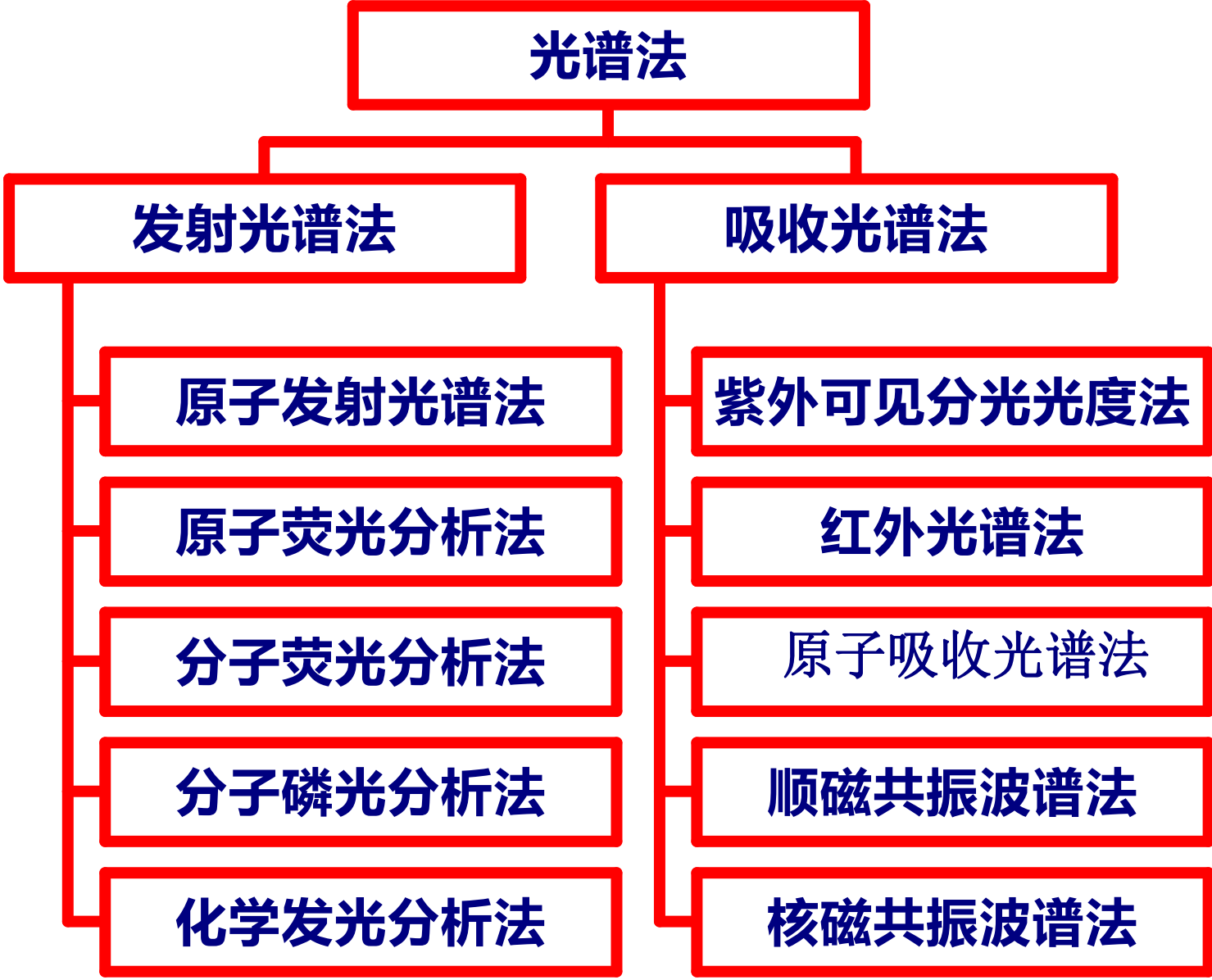


第13章 原子光谱法

光谱法分类

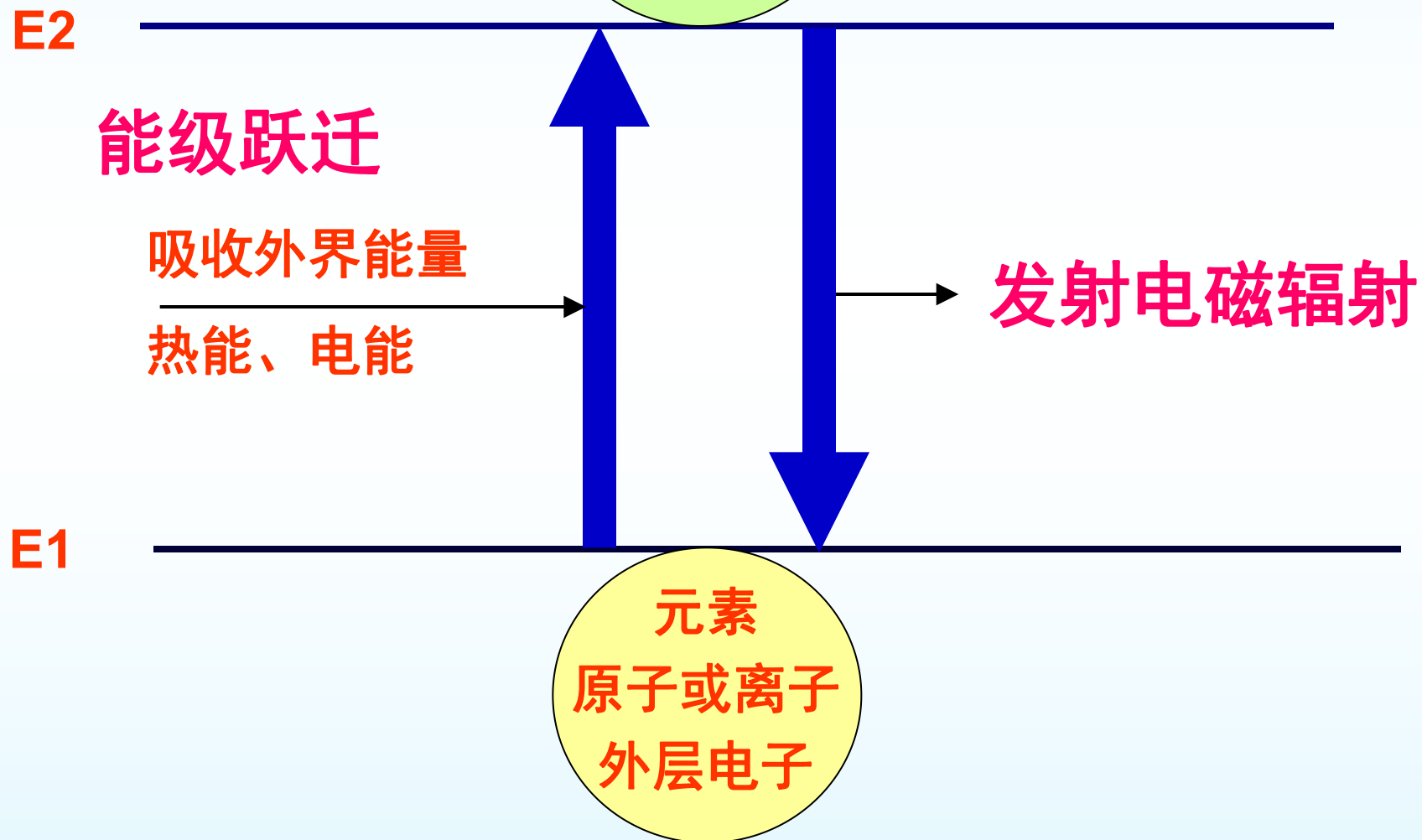


第一部分 原子发射光谱法

Atomic Emission Spectrometry, **AES**

第一节 概述

原子发射



二. 历史

——1859年德国学者Kirchhoff & Bensen——火焰光源，分光镜测定金属元素

——近百年来与火焰同时被研究和使用的发射光源还有直流电弧和火花。

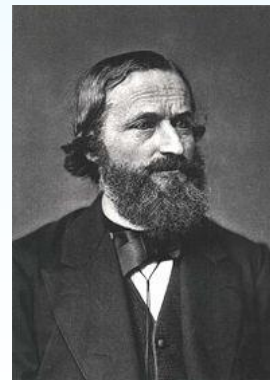
——20世纪60年代中期，Fassel 和Greenfield 创立了电感耦合等离子体原子发射光谱新技术。

- ❖ 20世纪40年代——电弧和火花AES占据统治地位
- ❖ 20世纪50年代——火焰AES取代了电弧和火花AES
- ❖ 20世纪60年代——火焰AAS盛行的年代
- ❖ 20世纪70年代——石墨炉AAS和ICP-AES主流
- ❖ 20世纪80年代——出现了ICP-MS

二. 历史

——1859年德国学者Kirchhoff & Bensen——火焰光源，分光镜测定金属元素

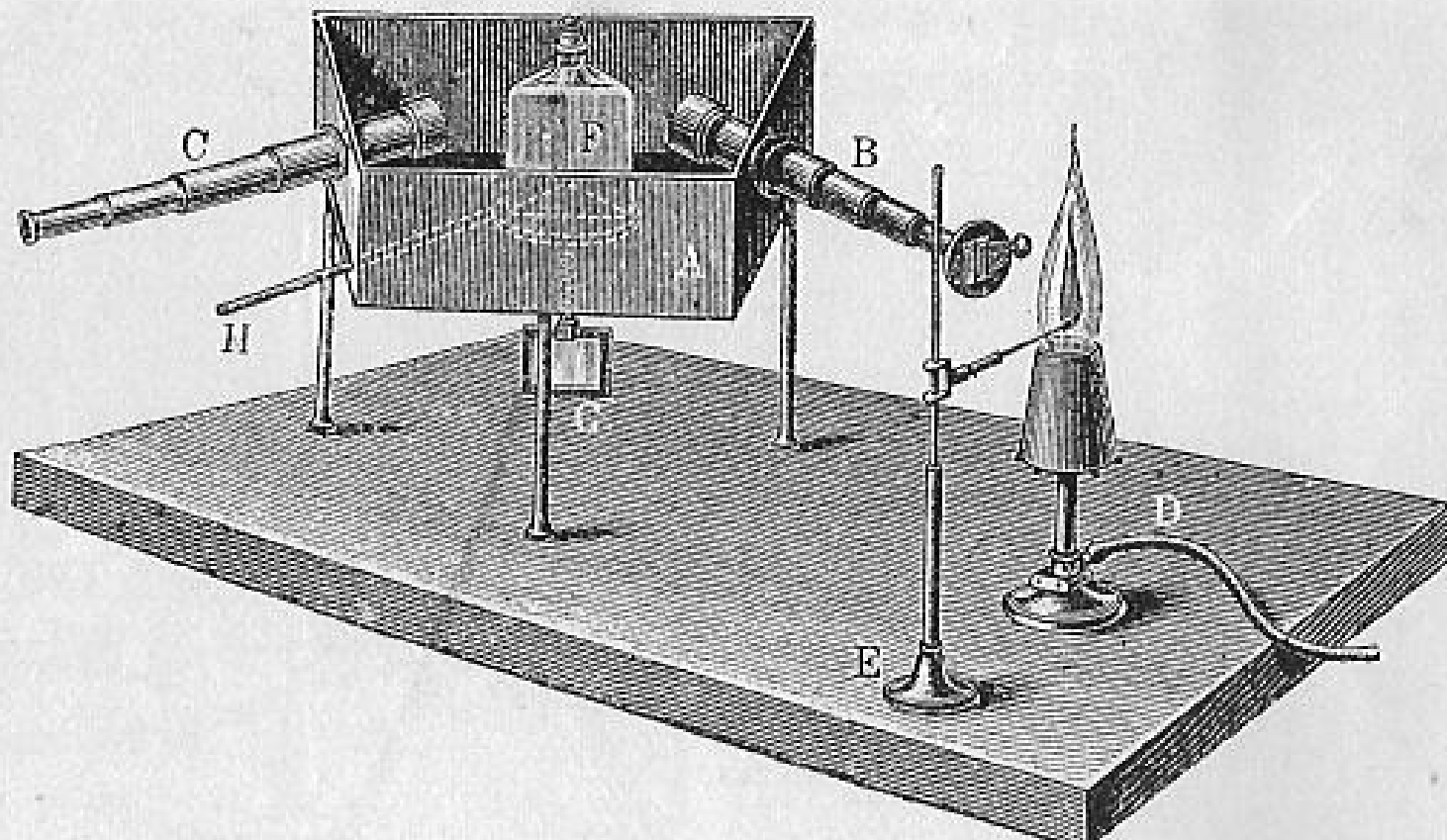
- 本生灯发明于1853年，温度可达 2300°C ，无色；
- 由此，发现了各种化学物质的焰色反应；
- 化学分析极为简单，只要辨别一下它们灼烧时的焰色，就可以定性地知道其化学成分？各种颜色干扰严重，特别是钠的黄色，几乎把所有物质的焰色都掩盖了；滤色片效果不佳；
- 1859年，本生和物理学家基尔霍夫开始共同探索通过辨别焰色进行化学分析的方法。
- 把一架直筒望远镜和三棱镜连在一起，设法让光线通过狭缝进入三棱镜分光。这就是第一台光谱分析仪。
- 1860年5月10日，本生和基尔霍夫用他们创立的光谱分析方法，在狄克海姆矿泉水中，发现了新元素铯；1861年2月23日，他们在分析云母矿时，又发现了新元素铷。



Gustav Kirchhoff (left) and Robert Bunsen (right)

二. 历史

——1859年德国学者Kirchhoff & Bensen——火焰光源，分光镜测定金属元素



为什么光谱分析没有产生于盛产烟花（始于唐宋）的中国？

三. 特点

- 无机元素分析法（定性和定量分析）
- 多元素同时测定
- 选择性好——特征发射
- 灵敏度高，检出限低：0.1-10 $\mu\text{g/g}$ ($\mu\text{g/mL}$);
ICP-AES可达 ng/mL 级
- 精密度：一般5-10%，ICP可达1%以下；
- 局限性：无法检测非金属元素：O、S、N、X
(处于远紫外)
P、Se、Te—难激发，灵敏度低
- 应用领域如地质、冶金、电子、商检、环境等

第二节 基本原理

一. 原子发射光谱产生

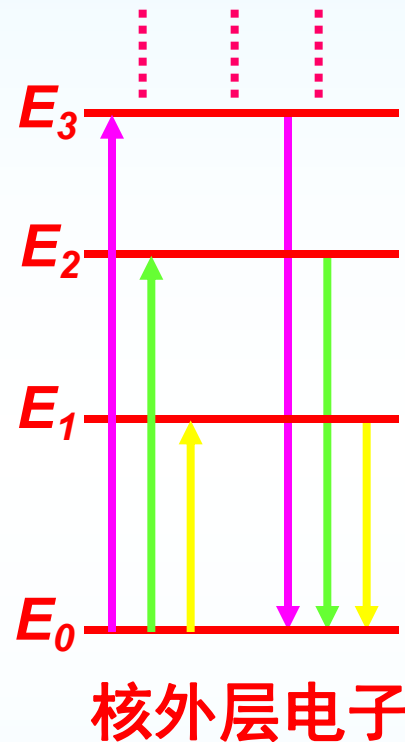
吸收外界能量
热能、电能

能级跃迁

元素气态

原子 (I)

离子, 一次电离 (II)
二次电离 (III)



发射电磁辐射



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

常用的术语

1. 激发电位——低能态电子被激发到高能态时所需要的能量。

2. 共振线、第一共振线

由激发态直接跃迁至基态时辐射的谱线称为共振线。

由第一激发态直接跃迁至基态的谱线称为第一共振线。

最灵敏线、最后线、分析线

3. 原子线——气态原子所产生的谱线。如, Mg I 285.21 nm

4. 离子线——气态离子所产生的谱线

如: Mg II 280.27 nm为一次离子线

二、原子发射光谱与原子结构关系

——原子核外电子的运动状态由四个量子数描述

主量子数(n), 角量子数(l), 磁量子数(m), 自旋量子数(m_s)

Na: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$

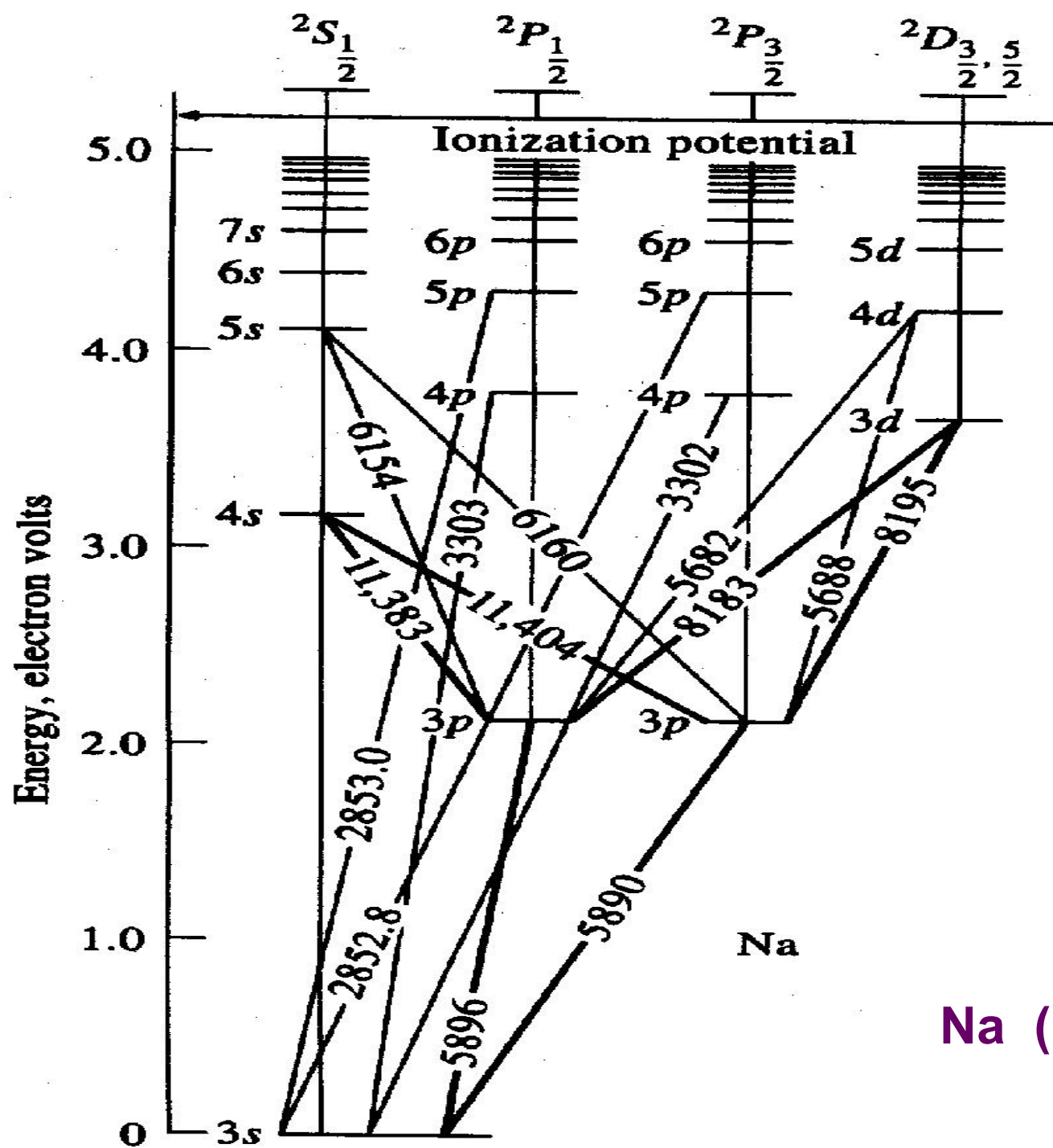
$(3s)^1$ $n = 3$ $l = 0$ $m_l = 0$ $m_s = +1/2$

——原子（离子）的核外价电子能级通常用光谱项符号来表示

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

n ——主量子数； L ——为总角量子数， l
 S ——总自旋量子数， m_s 矢量和， $2S+1$ 为谱线的多重性
 J ——内量子数；又称光谱支项， L 和 S 矢量和。

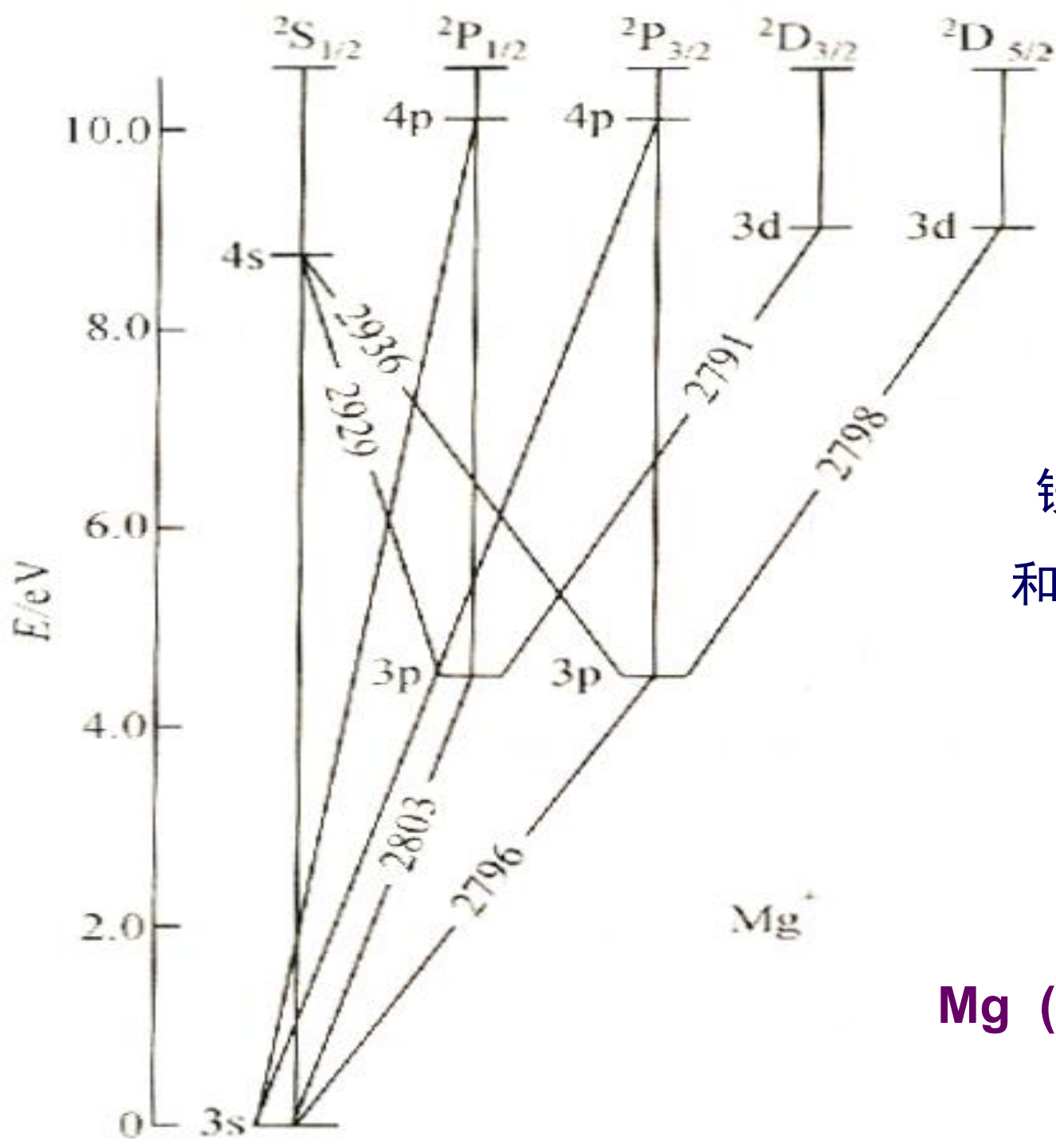
Na :	588.996 nm	$3^2S_{1/2} \text{----} 3^2P_{3/2}$
	589.593 nm	$3^2S_{1/2} \text{----} 3^2P_{1/2}$



钠原子的能级图

和对应的光谱线

Na $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$



镁原子的能级图
和对应的光谱线 (A)



原子发射光谱的特点

1. 线光谱 10^{-3} nm

——原子结构相对（分子）简单

——无振动转动能级干扰

2. 谱线多，十几—数千条，原子电子能级众多

3. 特征性强

不同元素—质子数不同—电子数不同—电子排布不同—电子能级不同

——发射谱线波长不同——每种元素都有其特征性的原子发射光谱

三、谱线强度

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：

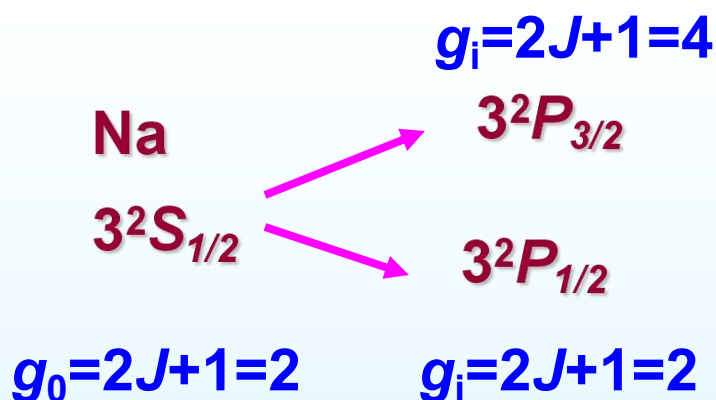
$$N_i = N_0 g_i / g_0 e^{-E_i / kT}$$

g_i 、 g_0 — 激发态和基态的统计权重
(光谱支项)

E_i — 激发电位

k — Boltzmann 常数

T — 温度 K



588.996 nm

589.593 nm

平均: 589.3 nm

$$E = 3.37 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$T = 2500 \text{ K}: N_i / N_0 = 5.72 \times 10^{-5}$$

$$T = 7000 \text{ K}: N_i / N_0 = 0.031$$

在 $0 \leftrightarrow i$ 两能级间跃迁，谱线强度可表示为：

$$I_i = N_i A_i h\nu_i$$

A_i 为跃迁几率

ν_i 为发射谱线的频率

$$I_i = g_i/g_0 e^{-E_i/kT} A_i h\nu_i N_0$$

谱线强度的基本公式

主要的影响因素

- (1) 元素本性—— $E_i, A_i, g_i, g_0, \nu_i$
- (2) 激发温度 图13.6
- (3) 基态原子数——试样中待测元素浓度

$$N_0 \propto C$$

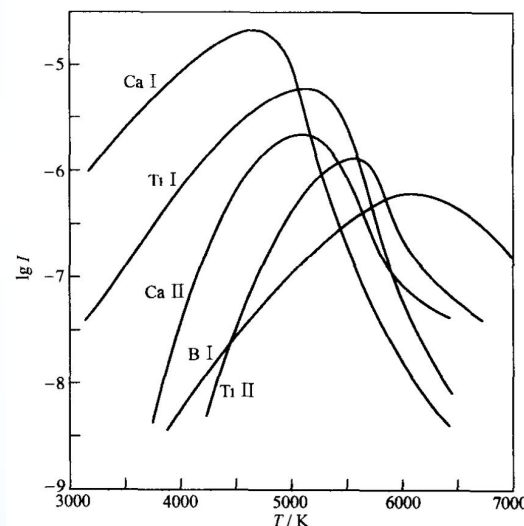


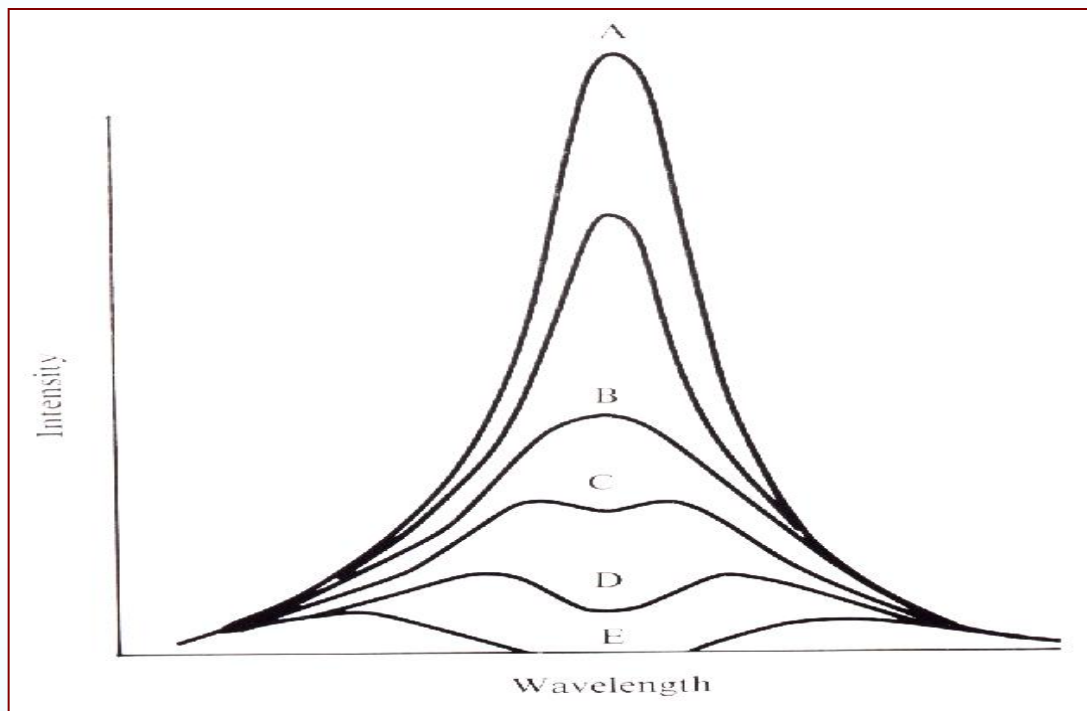
图 13.6 原子、离子谱线强度与激发温度的关系

一定条件下 $I = aC$ 定量分析的基本公式
(Schiebe-Lomarkin公式)

四、谱线的自吸

——自吸，同种元素基态原子自吸收

——自蚀，严重自吸至谱线分裂



公式修正 $I = a C^b$ b 自吸系数

第三节 分析仪器

- 光源
- 光谱仪——单色器和检测器





电弧光源-摄谱仪



等离子体光源-光电直读光谱仪

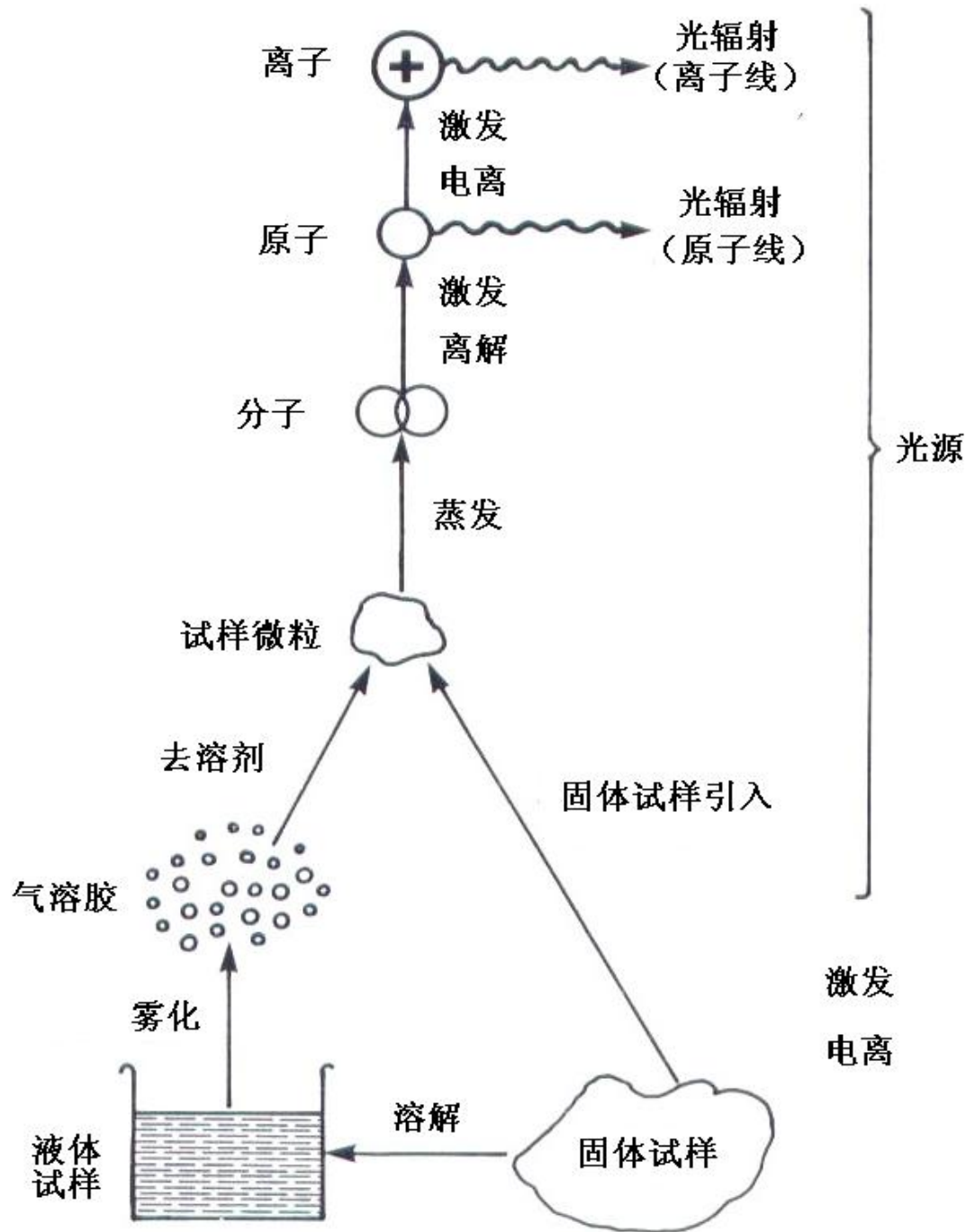
一. 光源

——光源的作用：

提供能量，使试样

蒸发、离解、激发，

产生光辐射



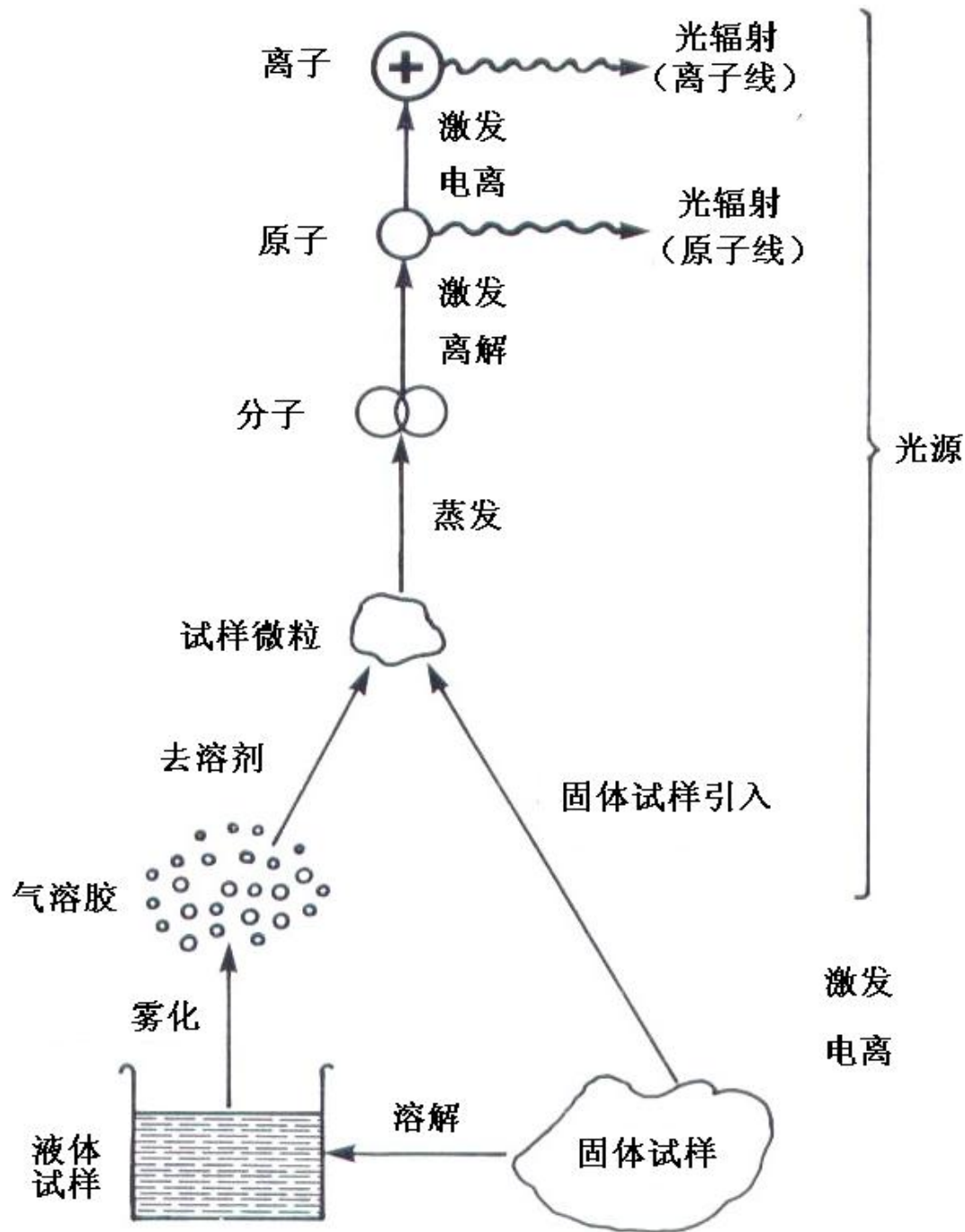
一. 光源

——光源的作用：

提供能量，使试样

蒸发、离解、激发，

产生光辐射



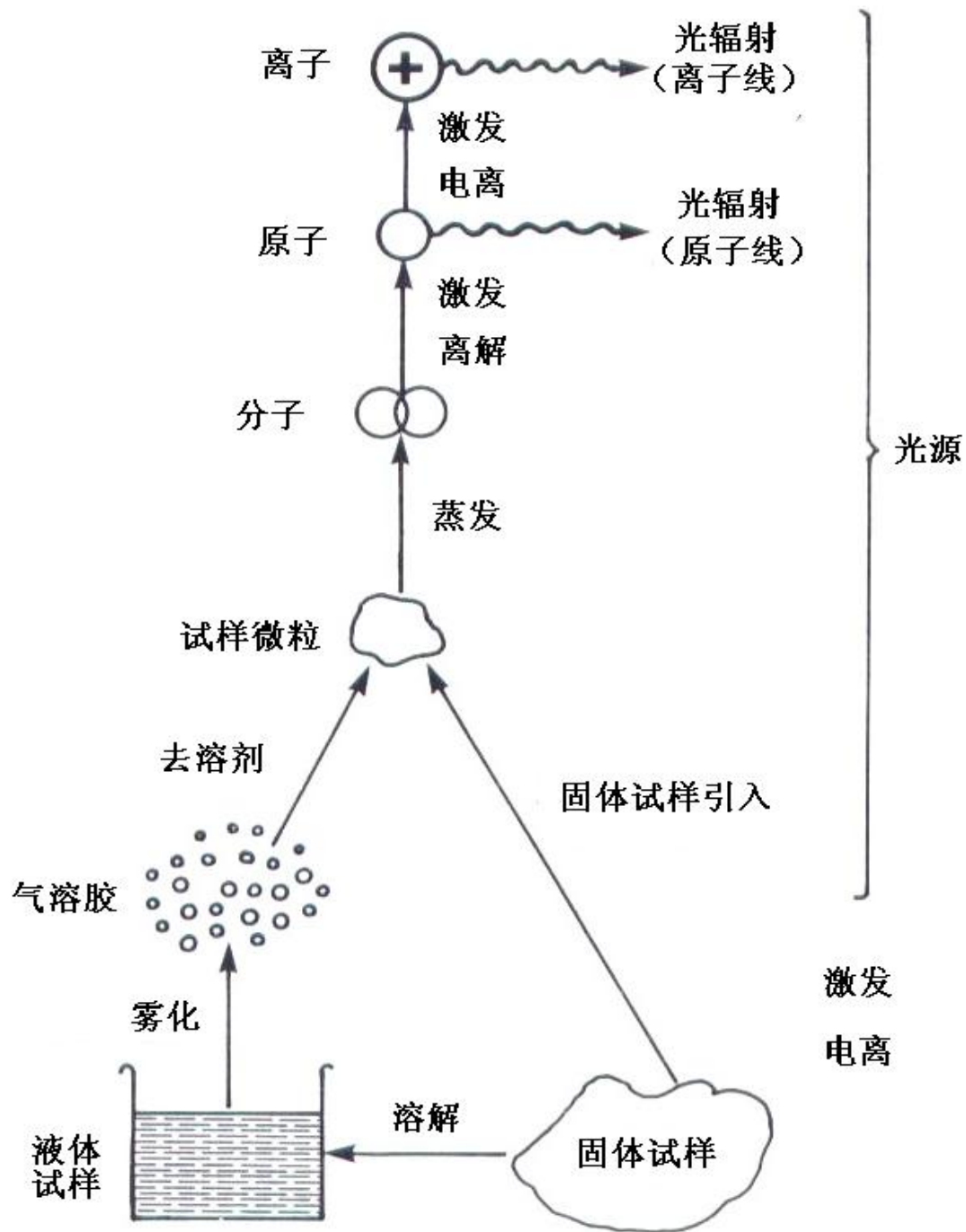
一. 光源

——光源的作用：

提供能量，使试样

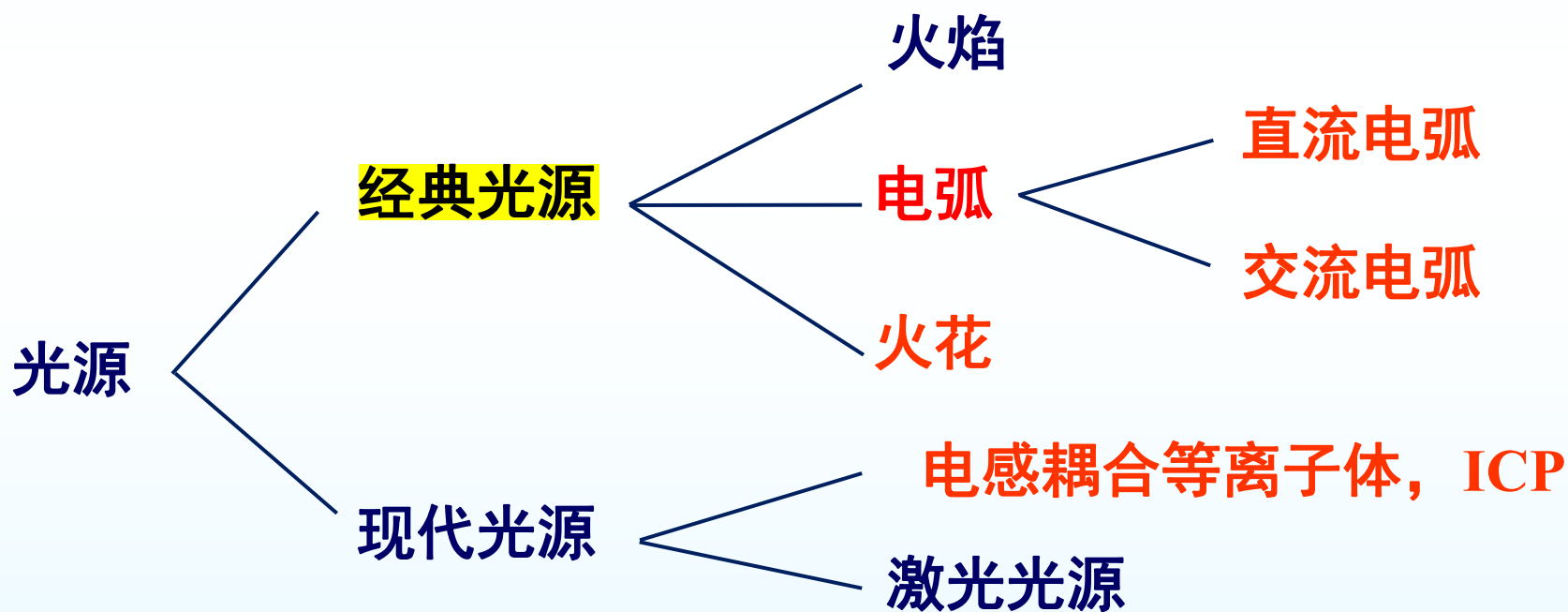
蒸发、离解、激发，

产生光辐射

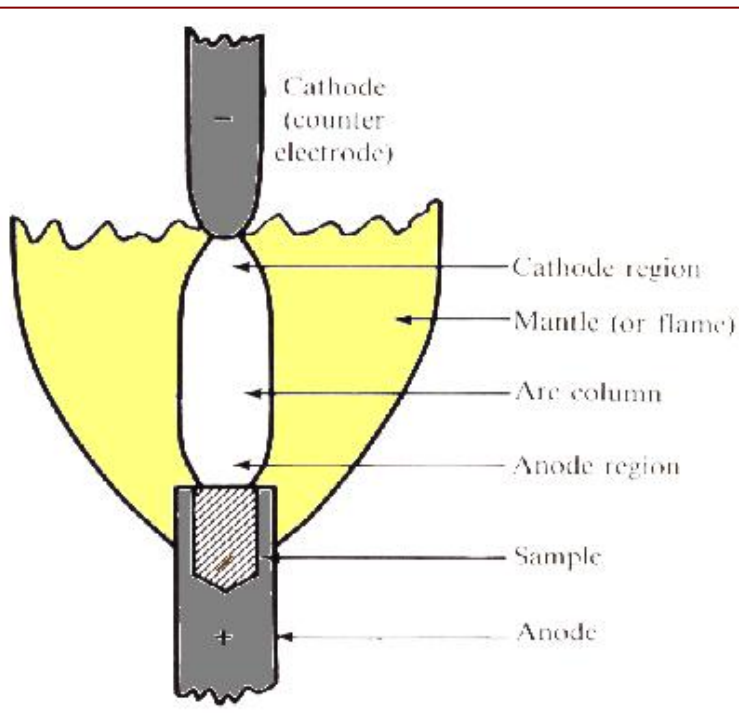
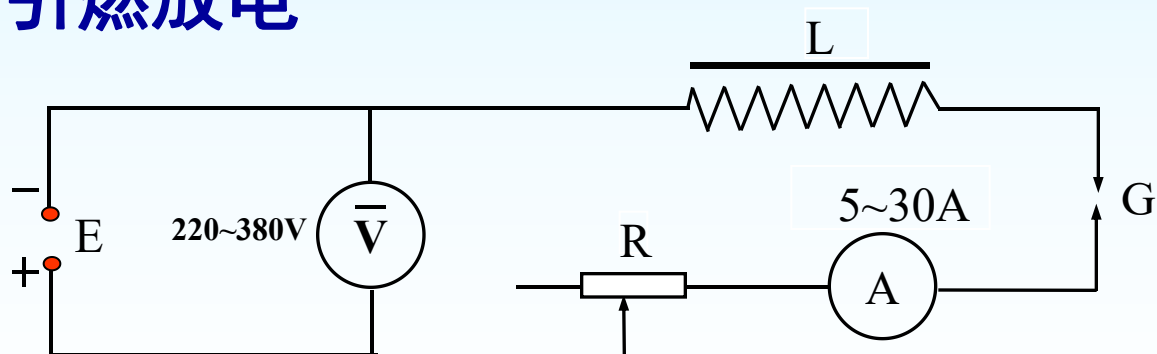


光源

——光源种类



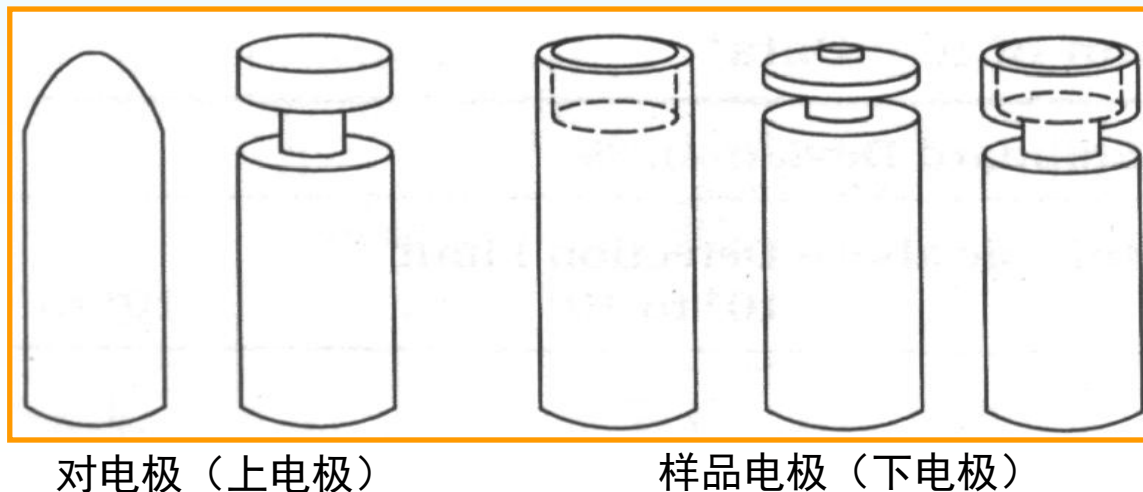
直流电弧：接触引燃放电



直流电弧特点：

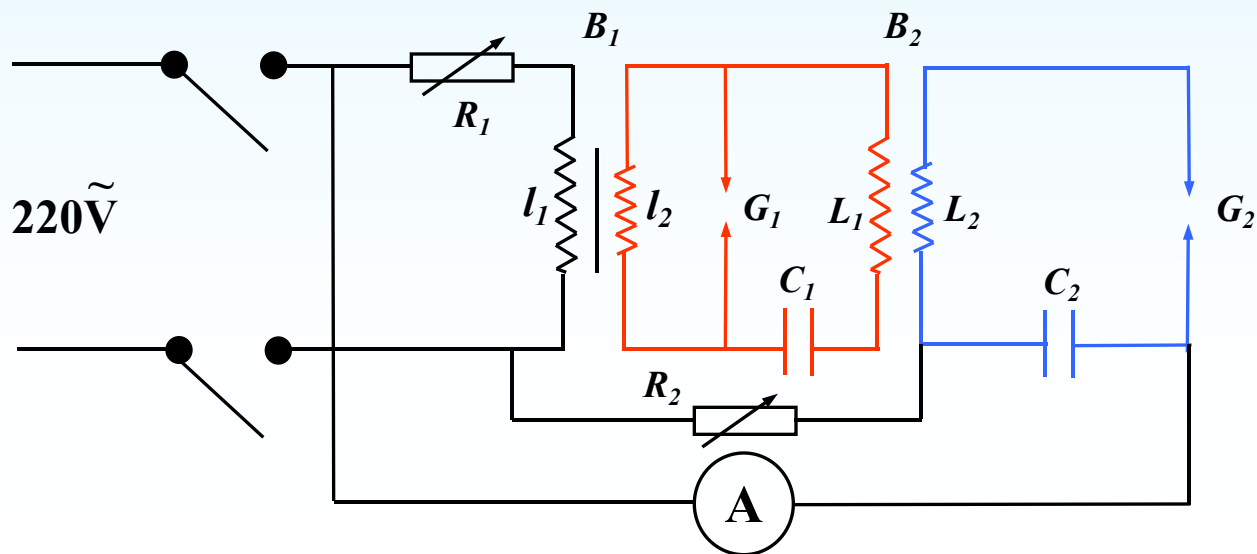
- 温度高（**4000-7000 K**），样品蒸发能力强，绝对灵敏度高，适于定性分析
- 电弧不稳——分析重现性差
- 弧层厚，自吸严重；

电极和试样的引入方式



- a) **固体试样**：金属或合金直接做成电极(固体自电极)；
- b) 粉末试样可与石墨粉混合装样；（电极多由石墨（*Graphite*）制成：高熔点、易提纯、易导电、光谱简单）
- c) 溶液试样：滴在电极上，低温烘干。

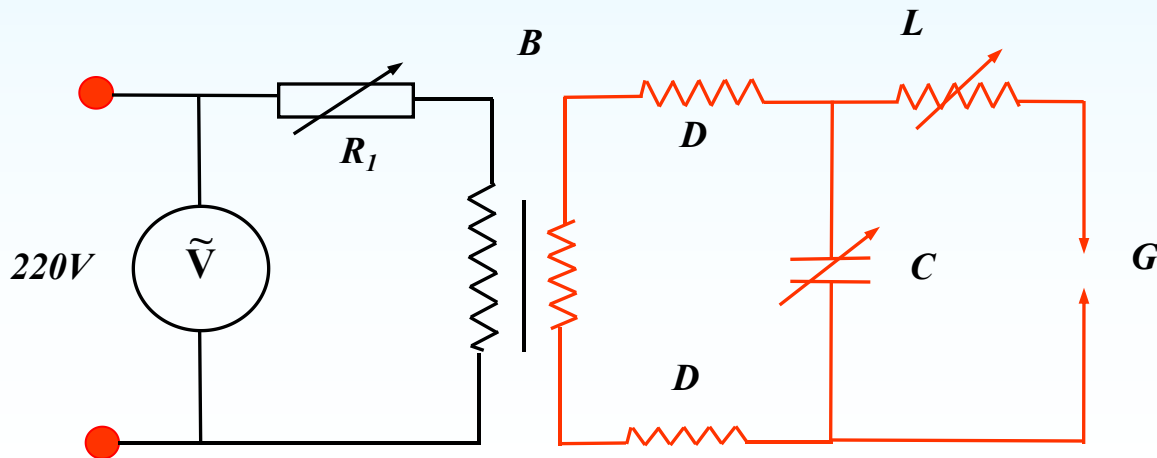
交流电弧：高频高压引燃、低压放电。



交流电弧特点：

- 蒸发温度比直流电弧略低；电弧温度比直流电弧略高；
- 电弧稳定，重现性好，适于大多数元素的定量分析；

高压火花：高频高压引燃并放电



火花特点：

- 放电稳定，分析重现性好；
- 激发温度高（瞬间可达10000 K）适于难激发元素分析
- 蒸发温度低，灵敏度低

电感耦合高频等离子体光源 (Inductively coupled plasma, ICP)

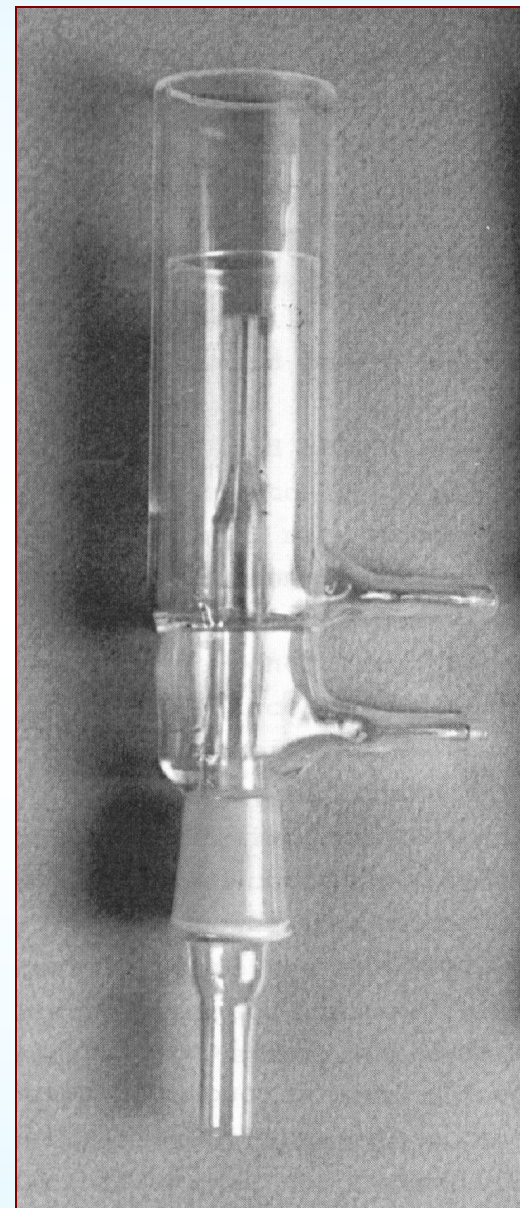
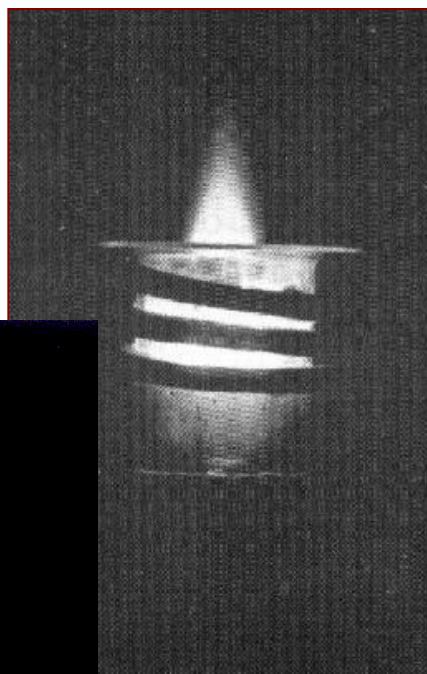
等离子炬管和等离子体炬焰

等离子体：

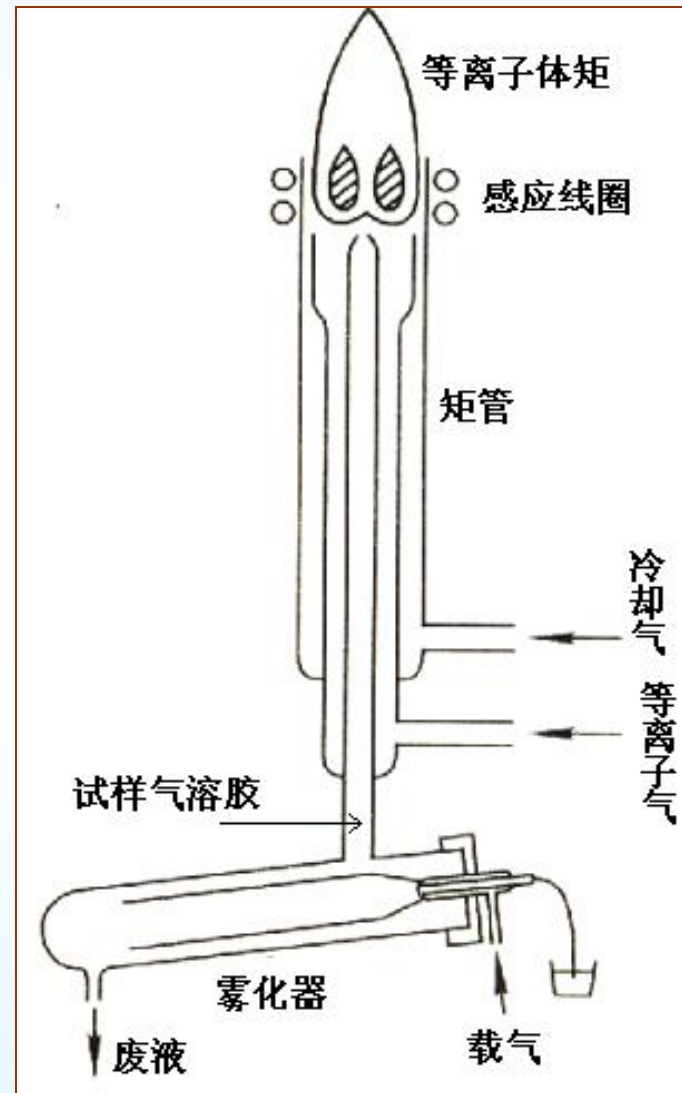
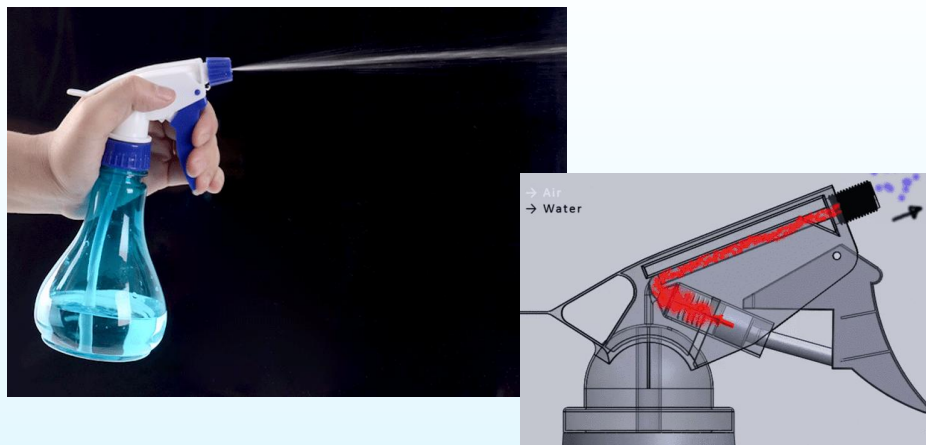
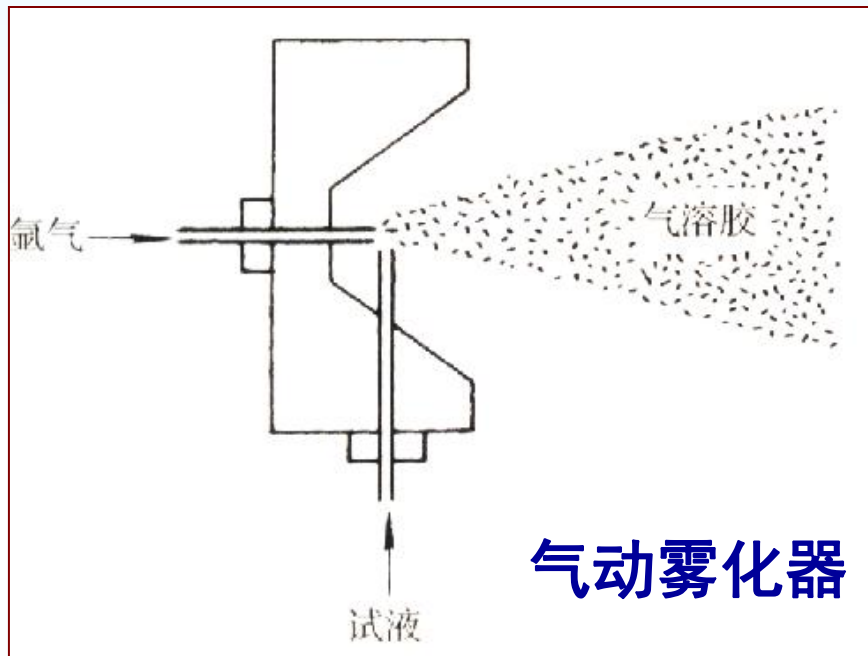
指有相当电离度的
气体

它由离子、电子及
未电离的中性粒子
所组成，

从整体看呈现电中
性。

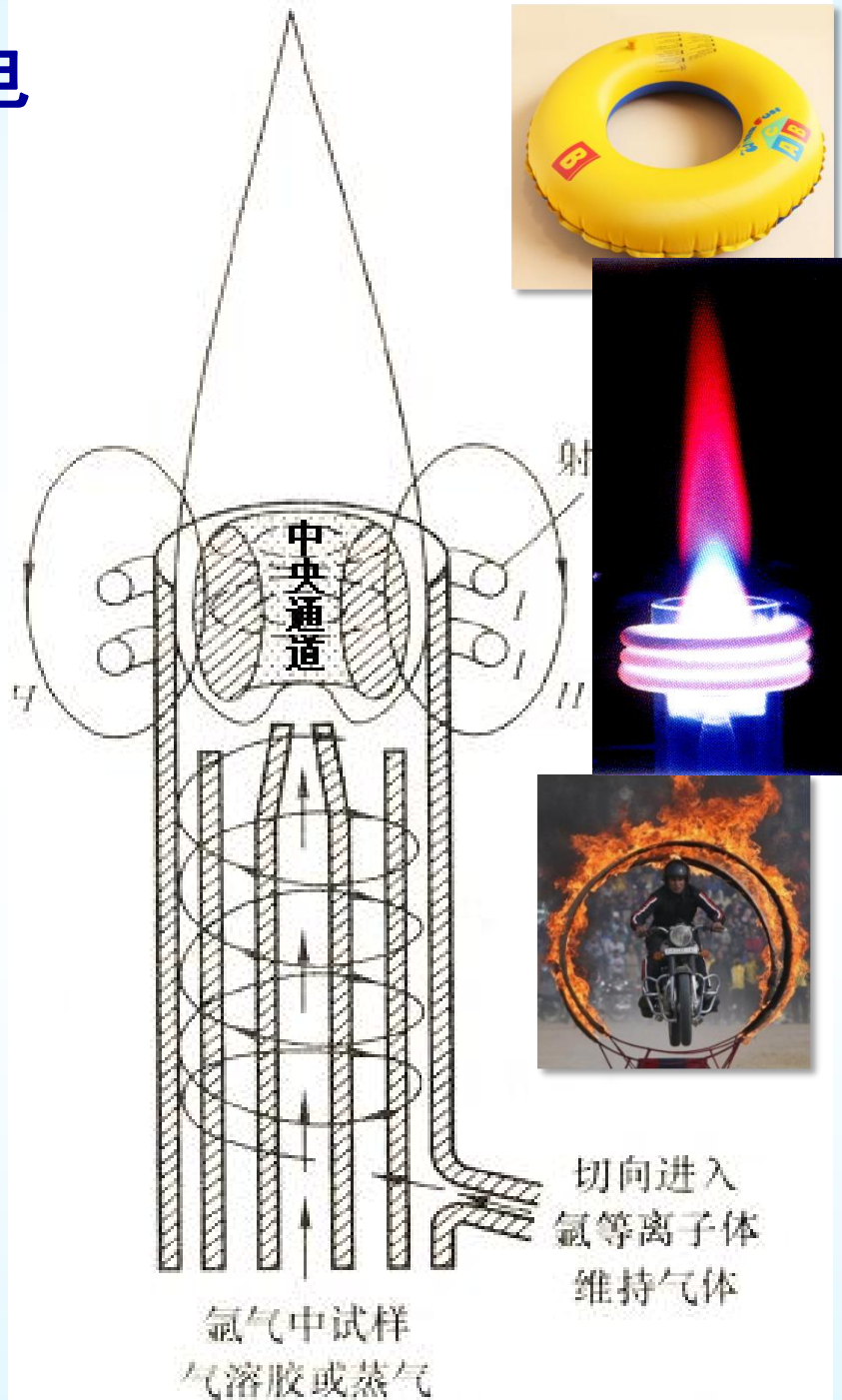


试样引入ICP的方法——气动雾化



等离子体炬的形成——气体放电

- 高频电流通过感应线圈产生交变磁场；
- 用高压电火花触发，使气体少量电离；
- 在高频交流电场的作用下，带电粒子高速运动，与Ar碰撞，雪崩式电离，产生等离子体，并在垂直于磁场方向感应为涡电流（数百A），产生高温（8000 K），形成等离子炬；
- 高频电流的“趋肤”效应，涡流中央形成不载电流的中央通道，试样气溶胶穿过中央通道时，在高温下蒸发、离解、激发。



ICP光源的分析特性：

- 灵敏度高、检测限低（ $10^{-1} \sim 10^{-5} \mu\text{g/mL}$ 水平）
 - 激发温度高（8000 K），加热时间长
- 稳定性好（RSD ~1%）
 - 放电稳定（中央通道是非主电流区）
- 准确度好
 - 干扰小（中央通道温度高）
- 线性范围宽（4-6数量级）
 - 自吸效应小（温度高）

二. 光谱仪

▶ 光源

▶ 单色器：分光

- 光栅

- 棱镜

▶ 检测系统：观察、记录光谱信号

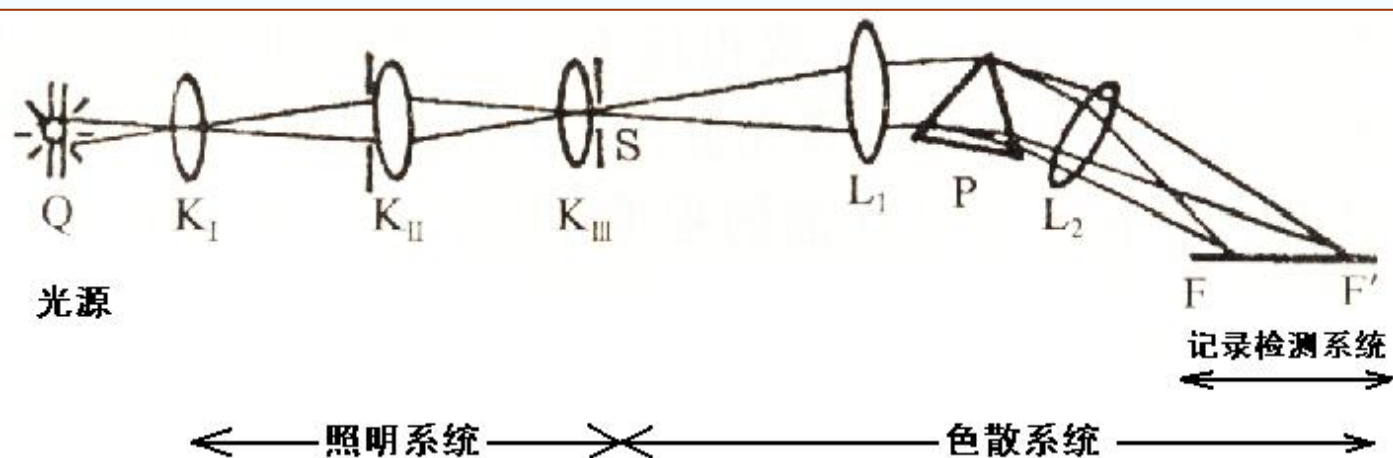
- 看谱仪——肉眼

- 摄谱仪——照相，干板

- 光电直读光谱仪——光电倍增管
CCD

1 摄谱仪

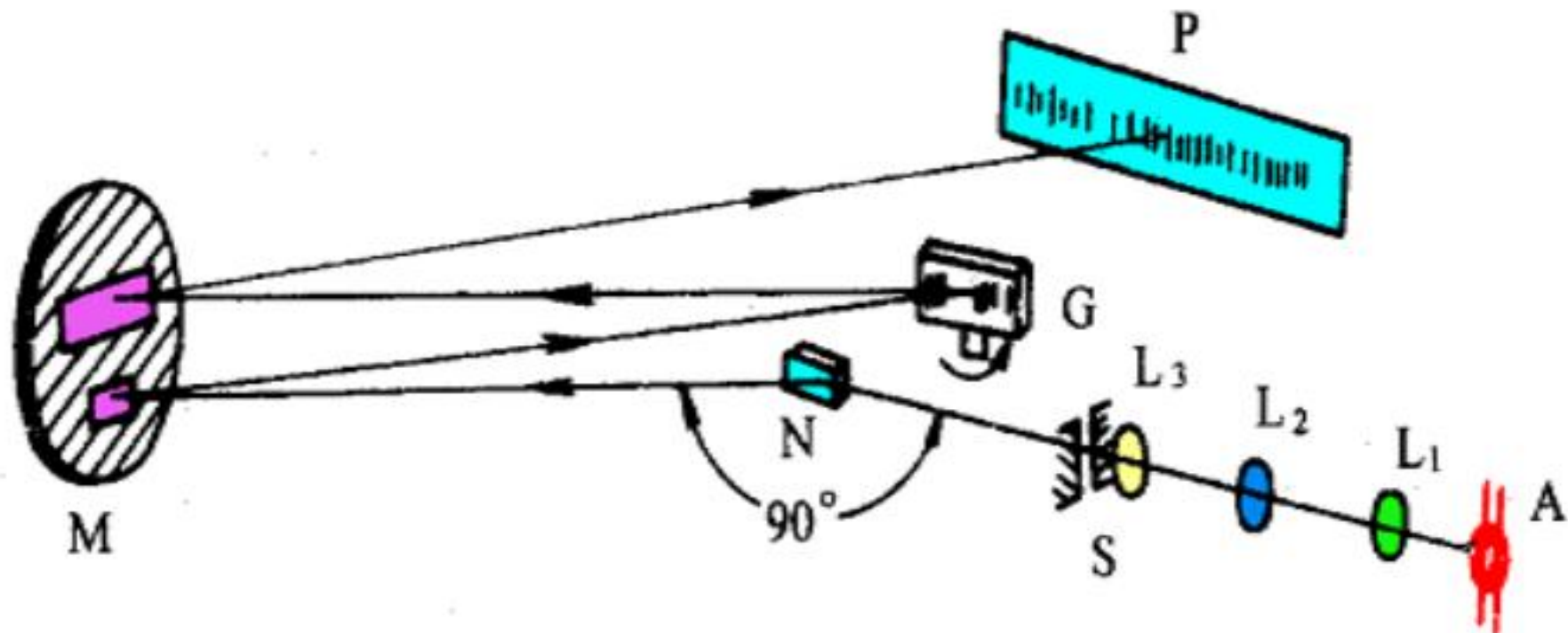
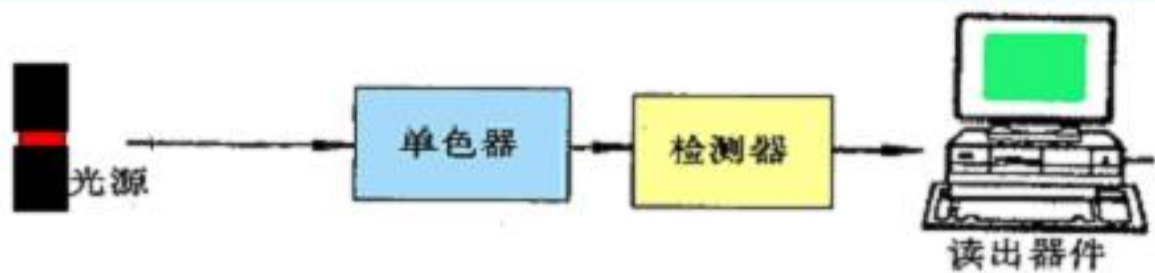
棱镜摄谱仪



Q-24 中型石英棱镜摄谱仪光路示意图



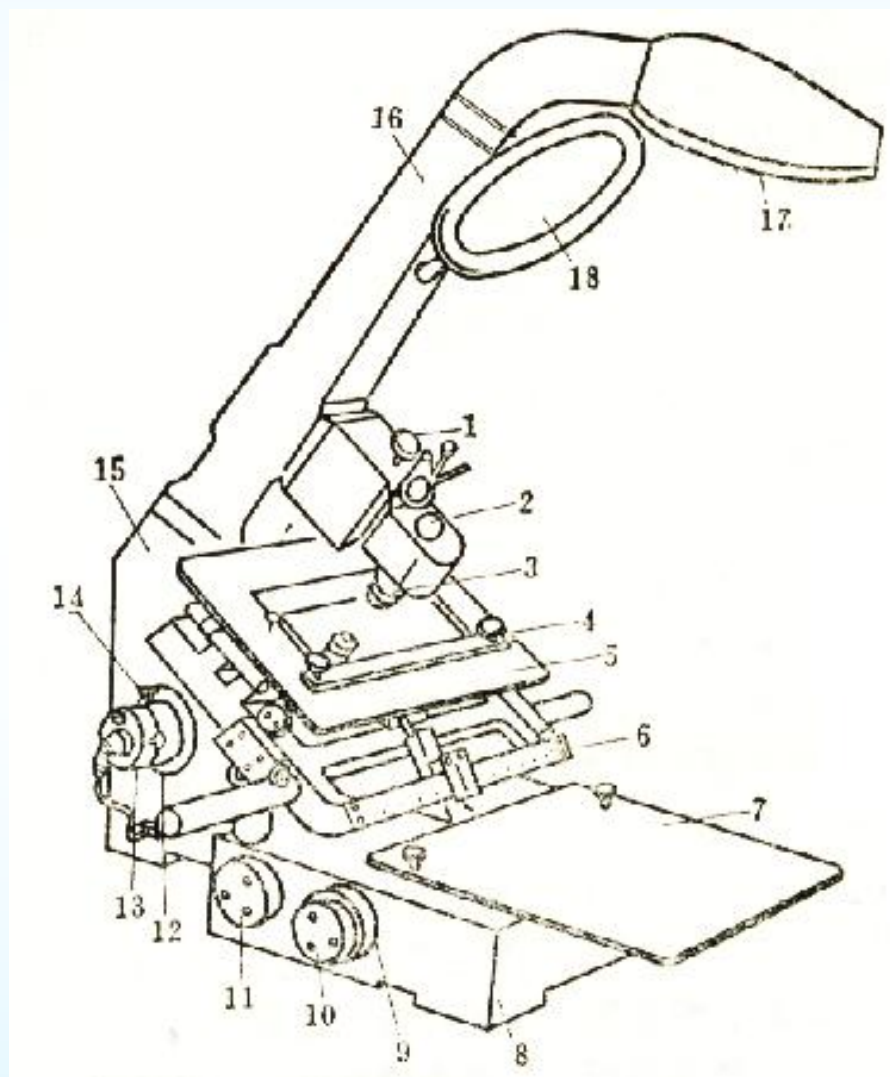
光栅摄谱仪



检测系统——照相板 + 观测装置

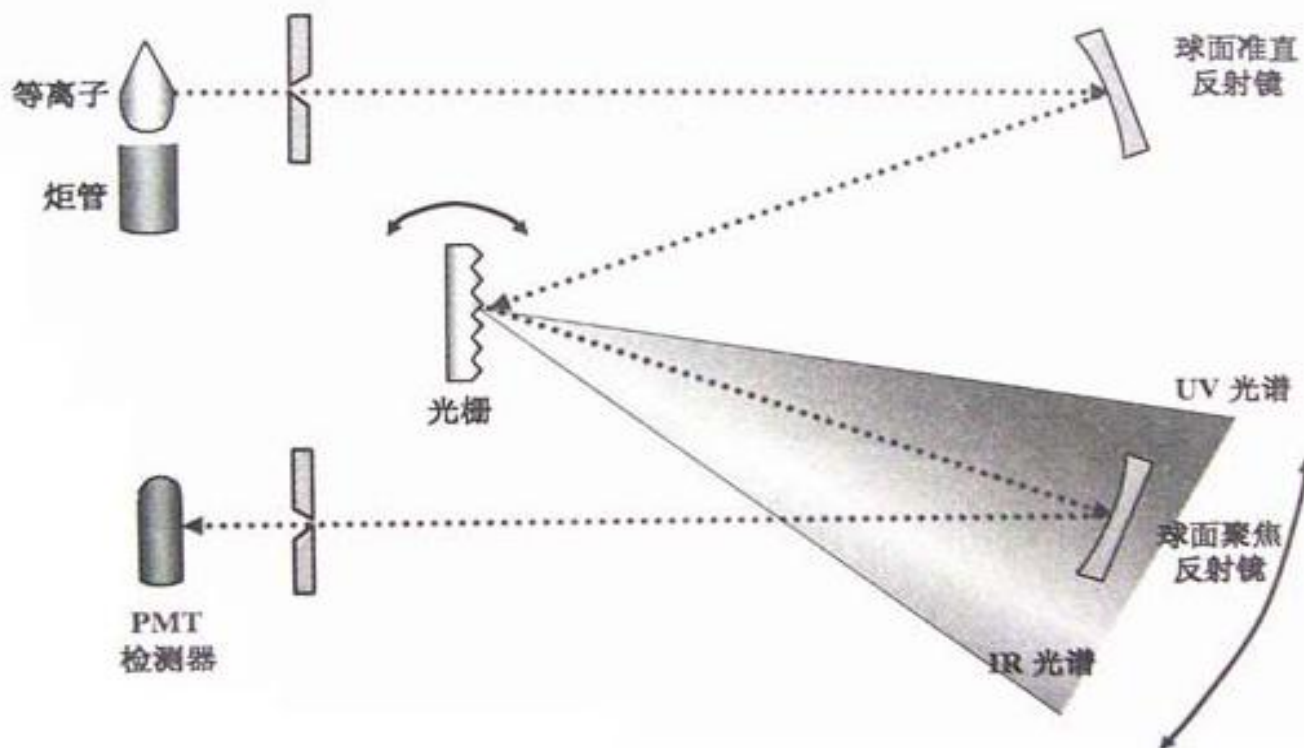
照相感光板
光谱投影仪
黑度计

8-W光谱投影仪



单道扫描式直读光谱仪

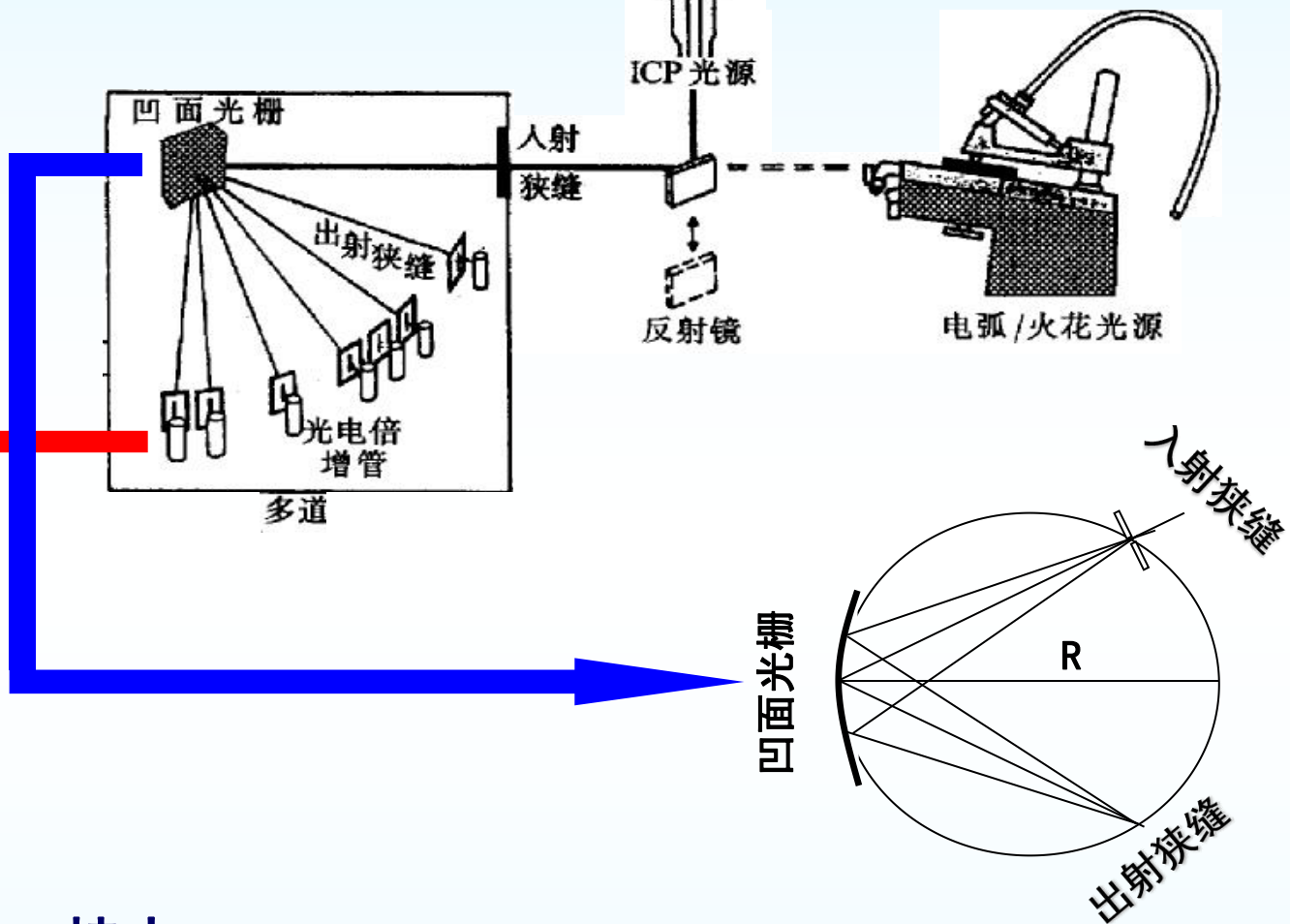
顺序（单道）型 ICP-AES



特点：多元素顺序测定，灵活、方便

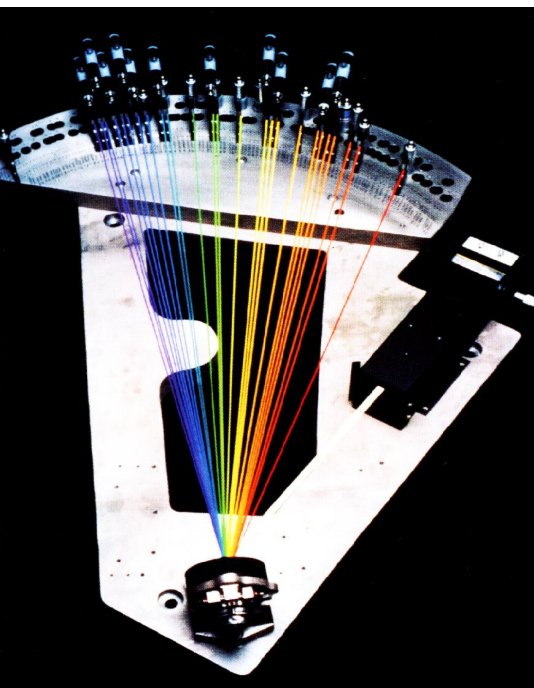
多通道直读式光谱仪

多元素同时检测

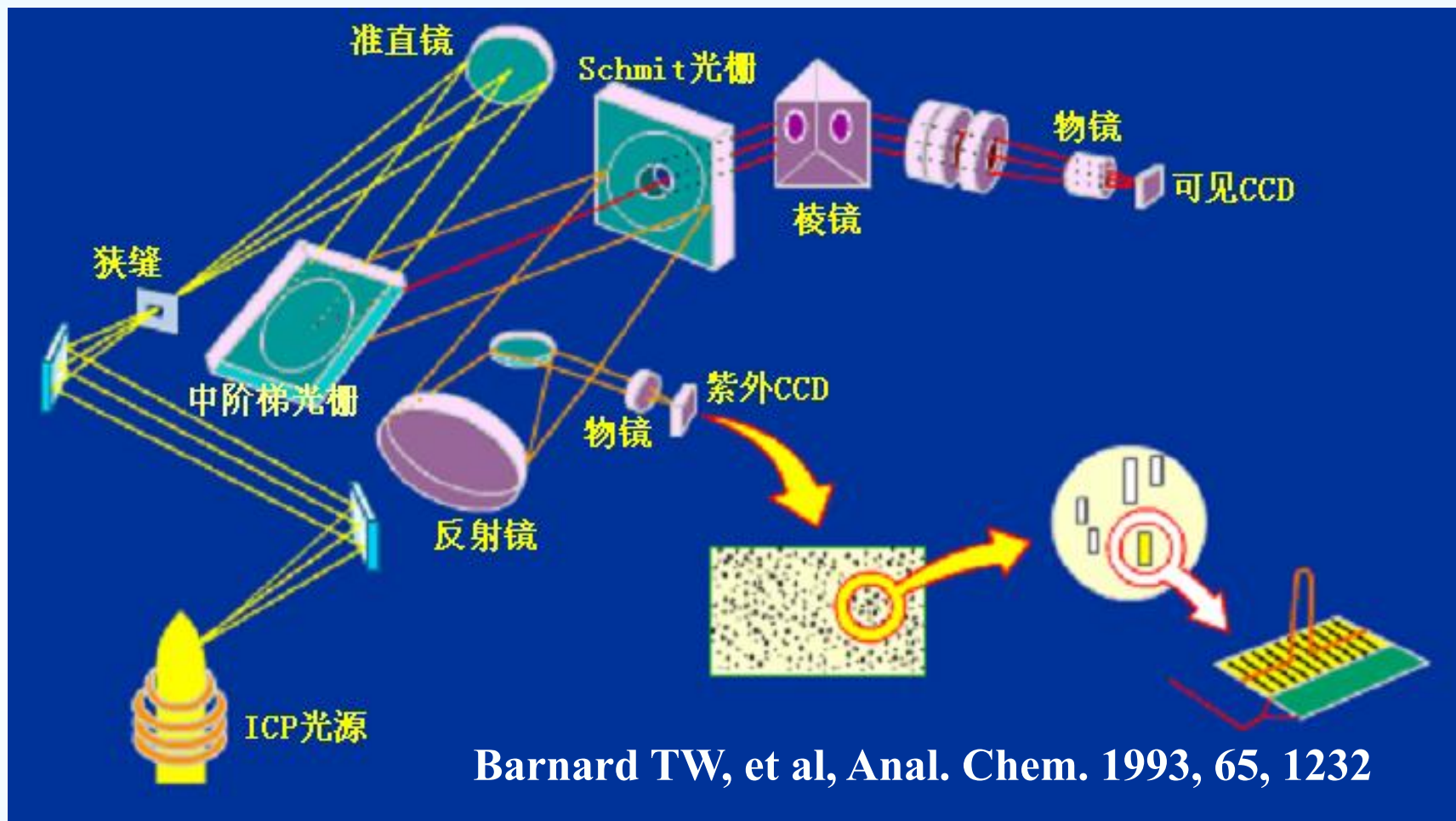


特点：

多元素同时测定，速度快，
波长固定，可选谱线余地少，灵活性差



全谱直读等离子体发射光谱仪



特点：全谱，无任何活动光学元件，光学稳定性好

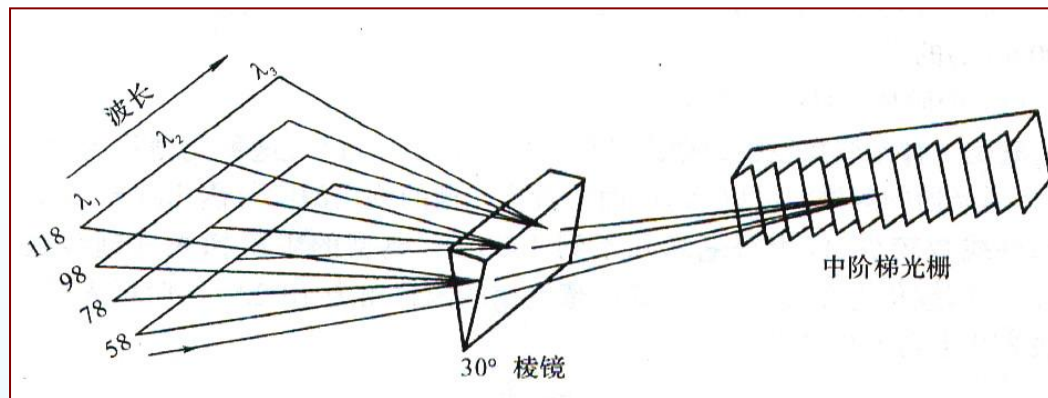
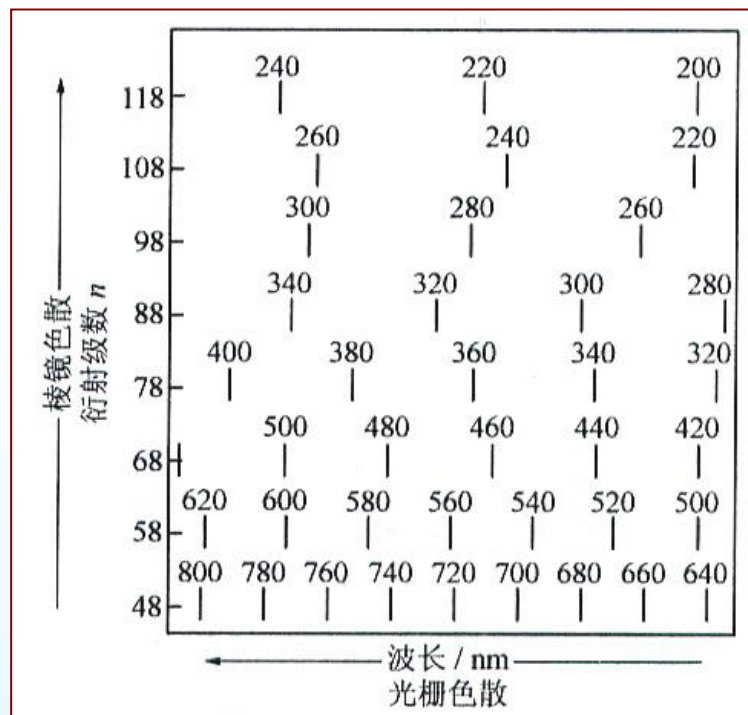
中阶梯光栅

特点：刻槽深而宽，刻槽数少

使用高级次光谱，

分辨率高，色散率高

谱级重叠——采用交叉色散（光栅-棱镜） 二维光谱解决

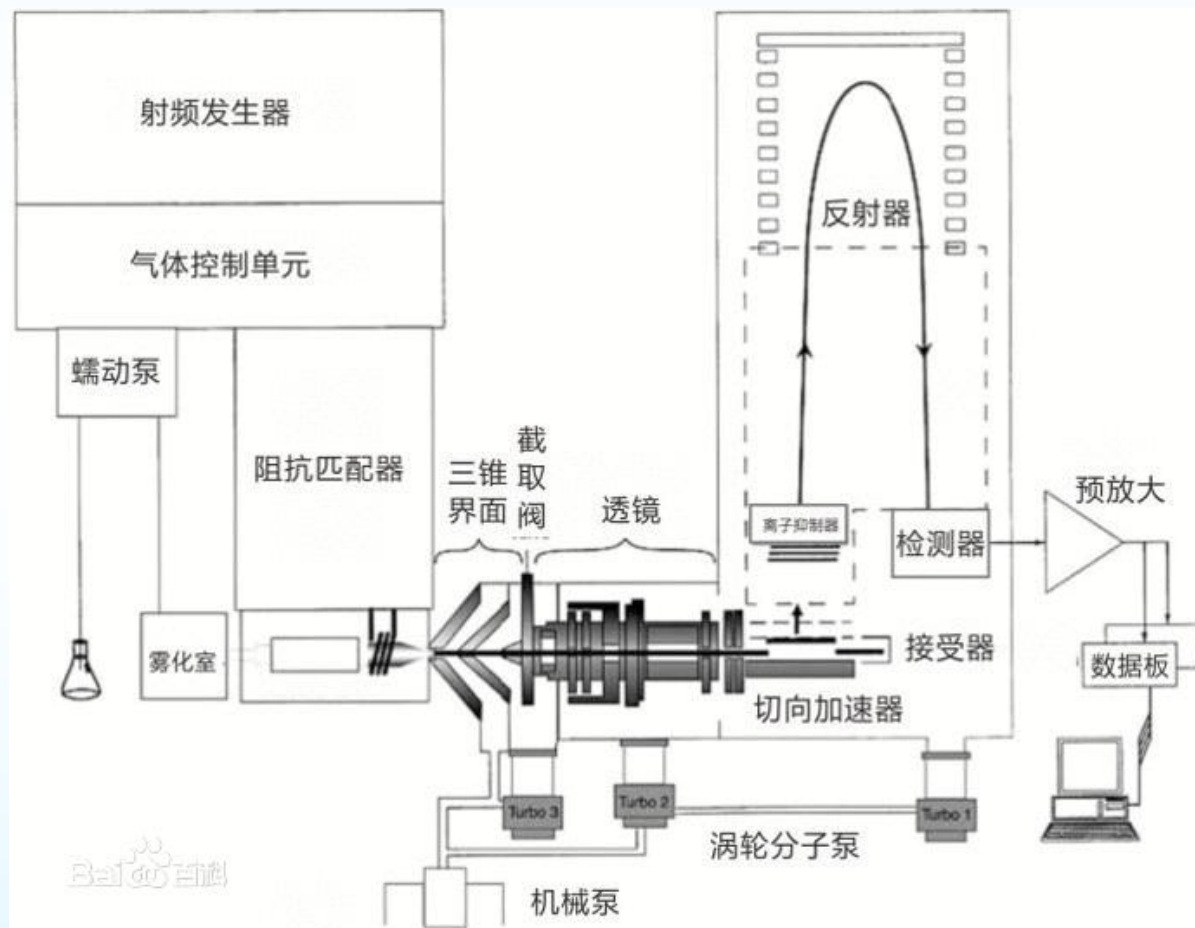


电感耦合等离子体质谱

ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometry)

目前无机分析的
顶级仪器

ppb级检测限



第四节 光谱分析方法

一、定性分析

光谱定性分析的依据：每种元素都有其**特征**的原子发射光谱

1. 分析线的选择——特征谱线组

灵敏线——激发电位低、辐射强度大谱线，多共振线

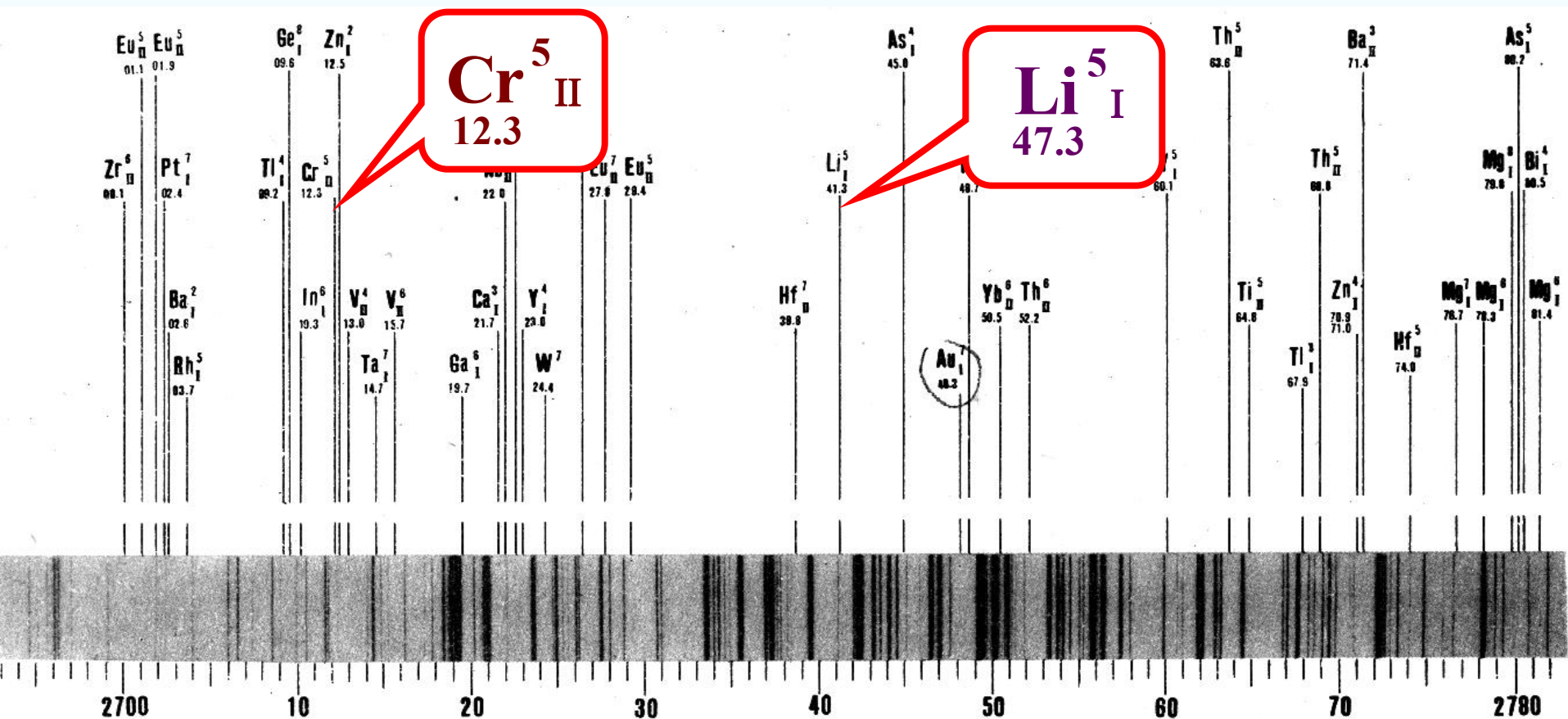
最后线——随着元素含量的降低，最后消失的谱线

2. 标准试样光谱比较法

3. 铁光谱比较法（又称为标准光谱图比较法）

标准铁光谱图

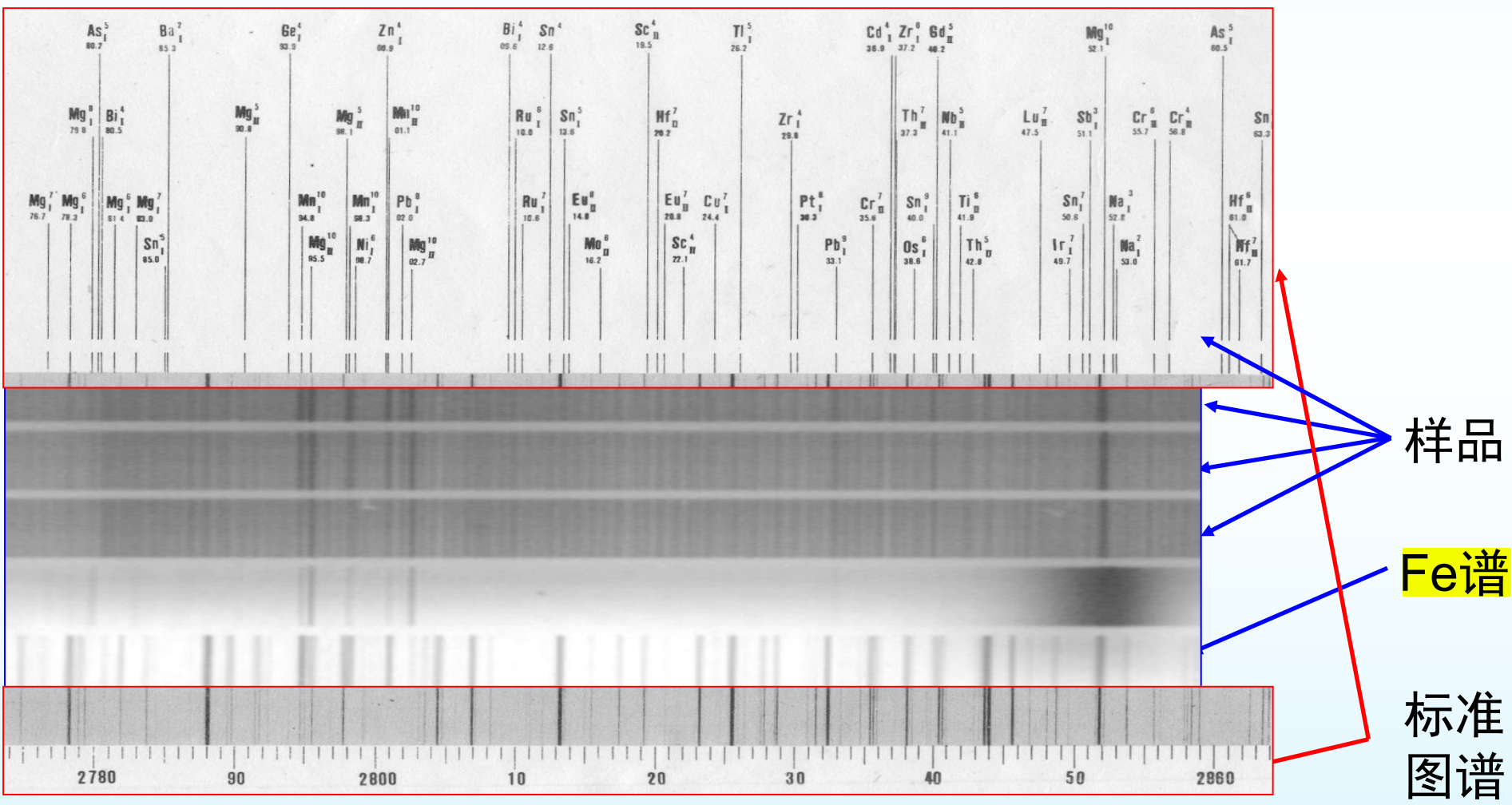
- ❖ 以铁光谱作为波长标尺
- ❖ 标有65种元素的480条特征谱线



- ❖ 上标：谱线的强度级（1~10级）
- ❖ 中标：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

铁光谱比较法（又称为标准光谱图比较法）

将样品和Fe（直接以铁棒作电极）摄于同一谱板上。在映谱仪下放大20倍，并与标准Fe谱对照，查找待测元素的特征谱线，若试样中有2条以上谱线与标准图谱标明的某元素谱线出现的波长位置相同，则试样中含有该元素。



二、定量分析

1.定量分析的依据： $I = a c^b$

I 为谱线强度， a , b 为特定条件下常数

2.定量方法：

(1) 校正曲线法（外标法）

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

如果无自吸，浓度线性范围4-6数量级

(2) 内标法

直流电弧光源是否就无法进行准确的定量分析？

内标法原理

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

式中： $b=1$ 没有自吸, $b<1$, 有自吸

$$a: g_i/g_0 e^{-E_i/kT} (1-\alpha) k / \delta A_i h \nu_i$$

试样组成和实验条件（激发电位、激发温度、蒸发条件）变化影响 A

- 选择一种元素的一条特征谱线——称为：内标线
- 可以是人为加入特定含量的元素，也可以是试样中的基体成份——称为：内标元素
- 以分析线与内标线强度比进行定量分析——称为：内标法
- 所选用的分析线与内标线的组合称为分析线对。

分析线: $I = ac^b$

内标线: $I_s = a_s c_s^{b_s}$

相对强度:

$$R = \frac{I}{I_s} = \frac{ac^b}{a_s c_s^{b_s}}$$

加入内标元素的浓度保持一致
 c_s = 常数, 且 $b_s = 1$ 或 b_s 保持不变

$$I_i = g_i/g_0 e^{-E_i/kT} A_i h\nu_i N_0$$

$$R = \frac{I}{I_s} = A c^b \quad A = \frac{a}{a_s c_s^{b_s}}$$

$$\lg R = \lg \frac{I}{I_s} = b \lg c + \lg A$$

以 $\lg R$ 对 $\lg c$ 作校正曲线, 可抵消实验条件波动的影响

内标元素及内标线的选择原则：

内标元素

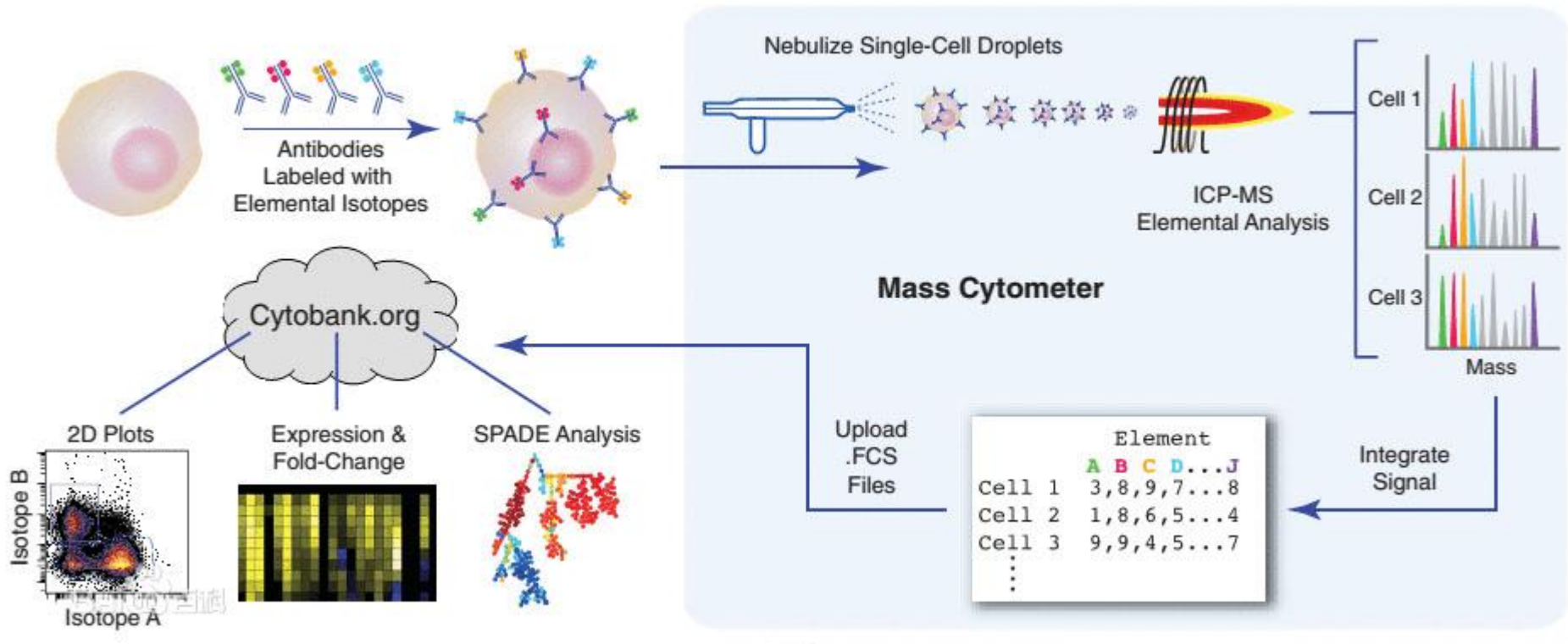
- 1) 外加内标元素在分析试样中应不存在或含量极微；如样品基体元素的含量较稳时，亦可用该基体元素作内标。
- 2) 内标元素与待测元素应有相近的特性（激发能、电离能、蒸发特性）

内标线：

- 1) 激发能应尽量相近——匀称线对，不可选一离子线和一原子线作为分析线对（温度 T 对两种线的强度影响相反）；
- 2) 分析线的波长及强度接近；
- 3) 无自吸现象且不受其它元素干扰；
- 4) 背景应尽量小。

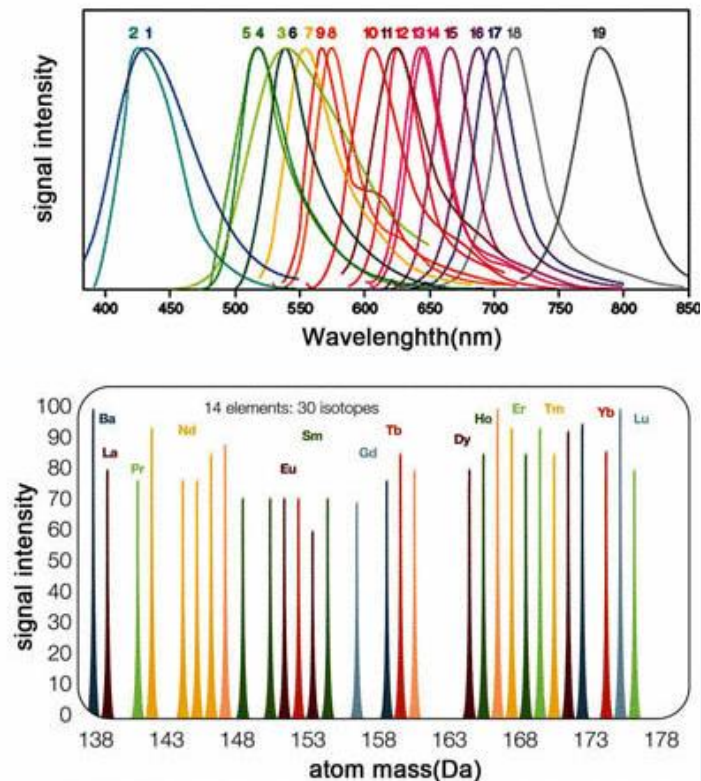
质谱流式细胞技术（Mass Cytometry）

——是利用ICP-MS技术对单细胞进行多参数检测的流式技术。使用各种金属元素标记抗体，再与细胞中抗原结合，使得单个细胞顺序逐个进入ICP-MS检测，进而得知每个细胞中各种目标蛋白的含量。

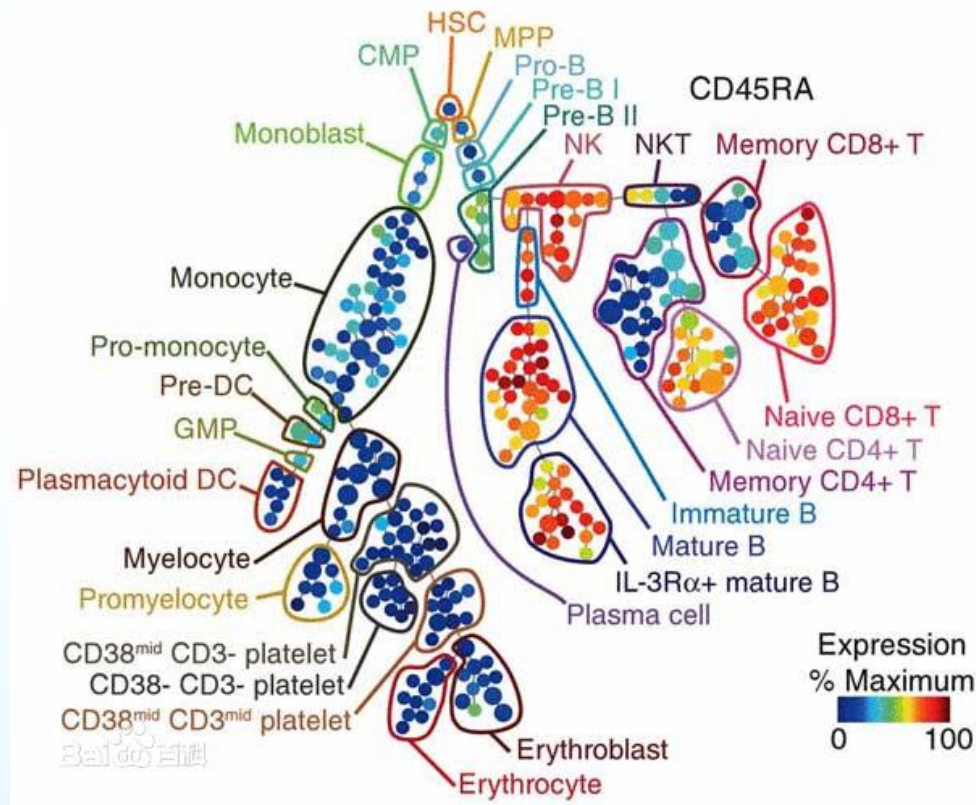


质谱流式细胞技术（Mass Cytometry）

——是利用ICP-MS技术对单细胞进行多参数检测的流式技术。使用各种金属元素标记抗体，再与细胞中抗原结合，使得单个细胞顺序逐个进入ICP-MS检测，进而得知每个细胞中各种目标蛋白的含量。



荧光基团发射光谱（上）与原子质量谱（下）的比较



人骨髓细胞的精细免疫分型

作业：

P457, 第 5, 8, 10题