

第3章 原子发射光谱法

教学要求：

1. 较好掌握原子光谱的产生原理；掌握原子发射光谱强度的影响因素。
2. 基本掌握仪器的各部分基本工作原理、工作流程；掌握 ICP 形成过程及其特性。
3. 较好掌握光谱定性、半定量、定量分析
4. 了解光谱法的干扰效应及消除方法

教学重点与难点

1. 原子发射光谱分析法的基本原理：原子发射光谱的产生。掌握原子发射光谱强度的影响因素；谱线强度与分析元素的关系(塞伯-罗马金公式)。
2. 原子发射光谱仪器：激发光源及其选择，光谱仪的结构及组成。棱镜光谱仪及光栅光谱仪的色散率和分辨率。感光板及乳剂特性曲线。
3. 光谱定性分析。灵敏线、最后线、分析线。半定量分析：谱线黑度比较法和谱线呈现法。
光谱定量分析：基本定量关系式，内标法原理，光谱定量分析方法和工作条件。

3-1 概述

一、定义

原子发射光谱法(atomic emission spectrometry, AES)是根据待测物质的气态原子被激发时所发射的特征线状光谱的波长及其强度来测定物质的元素组成和含量的一种分析技术，一般简称发射光谱分析或光谱(化学)分析。

二、原子发射光谱的分析过程

原子发射光谱是原子的特征，在进行发射光谱分析时，必须经过下列过程。

1、试样蒸发、激发产生辐射

首先将试样引入激发光源中，给以足够的能量，使试样中待测成分蒸发、离解成气态原子，再激发气态原子使之产生特征辐射。蒸发和激发过程是在激发光源中完成的，所需的能量由光源发生器供给。

2、色散分光形成光谱

从光源发出的光是包含有多种波长单色光的复合光，需要进行分光才能获得便于观察和测量的光谱。这个过程是通过分光系统完成的，分光系统的主要部件是光栅(或棱镜)，其作用就是分光。

3、检测记录光谱,根据光谱进行定性或定量分析

三、原子发射光谱法的特点

优点：

1. 应用范围广
2. 具有一定的精密度和准确度
3. 检出限低。
4. 样品消耗少
5. 多元素同时检出能力。
6. 分析速度快。
7. 选择性好。
8. 检出限低。

缺点：

1. 对标准参比的组分要求较高。
2. 含量（浓度）较大时，准确度较差。
3. 只能用于元素分析，不能进行结构、形态的测定。

4 大多数非金属元素难以得到灵敏的光谱线。

2-2 基本原理

所有物质都是由各种元素的原子进行相应的组合所组成的。各种元素的原子都包含着一个结构紧密的原子核与外层电子，由于核与核外电子作用力不同，而使其核外电子排布各具特征，形成能量各异的各种电子能级，每一电子处于一定的能级上，具有一定的能量，在正常状态下，原子内所有的电子都处于能量最低的轨道上。这时，原子处于基态，但是当原子受到外界能量(给出方式可以是热能、电能、光能等)的作用时，原子由于与高速运动的气态粒子或电子相互碰撞而获得了能量，那些受原子核束缚较小的价电子就会从基态跃迁到更高的能级上，这一过程称作激发过程。处于高能态的原子称作激发态原子。处于激发态的原子或离子是十分不稳定的，大约经过 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ s，便跃迁回到基态或其它较低的能级。在这个过程中将以辐射的形式释放出多余的能量而产生发射光谱。辐射的能量可用下式表示：

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

E_2 、 E_1 分别为高能级、低能级的能量， h 为普朗克(Planck)常数； ν 及 λ 分别为所发射电磁波的频率及波长， c 为光在真空中的速度。

明确如下问题：

- 1 原子光谱是线光谱
- 2 同一种元素有许多条发射谱线
- 3 根据谱线的波长或频率可以进行定性分析
- 4 根据谱线的强度可以进行定量分析
- 5 有关术语

激发电位：原子中某一外层电子由基态 激发到高能态所需要的能量，称为激发电位。

电离电位（电离能）：把原子中外层电子电离所需要的最低能量，称为电离电位。

共振线: 由各激发态跃迁回基态所发射出来的辐射线, 称为共振线。

由最低激发态 (第一激发态) 跃迁回基态所发射的辐射线, 称为第一共振线, 通常把第一共振线称为共振线。主共振线具有最小的激发电位, 因此最容易被激发, 一般是该元素最强的谱线。

原子线: 由原子外层电子被激发到高能态后, 跃迁回基态或较低能态, 所发射的谱线称为原子线。在谱线表图中用罗马字“ I ”表示。

离子线: 离子也可能被激发, 其外层电子跃迁也发射光谱, 这种谱线称为离子线。一次电离的离子发出的谱线, 称为一级离子线, 用罗马字“ II ”表示。二次电离的离子发出的谱线, 称为二级离子线, 用罗马字“ III ”表示。

二、谱线的强度

在常温下, 原子处于基态, 在激发光源高温作用下, 试样原子从电极蒸发进入弧焰, 受到电子、离子、其它原子和分子的碰撞而被激发。若把弧焰中的等离子区看成是一个处于局部热力学平衡的体系, 则根据统计热力学的观点, 分配在各激发态和基态的原子数由玻兹曼

(Boltzman)公式决定:

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

式中 N_i 为单位体积内处于激发态的原子数, N_0 为单位体积内处于基态的原子数, g_i 和 g_0 分别为激发态和基态的统计权重(它是和能级的简并度有关的常数)。 E_i 为激发电位, k 为玻兹曼常数, 其值为 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/k}$, T 为激发温度(K)。

据此可推出谱线强度公式为:

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

式中 I_{ij} 激发态原子在 i 、 j 两能级间跃迁时所产生的谱线的强度, A_{ij} 为 i 、 j 两能级间跃迁几率,

h 为普朗克常数， ν_{ij} 为发射谱线的频率。

影响谱线强度的因素；

1. 激发电位
2. 跃迁几率
3. 统计权重
4. 激发温度
5. 基态原子数

谱线强度与基态原子数 N_0 成正比，而 N_0 是由分析试样中元素的浓度 C 决定的。光谱定量分析就是根据这一关系而建立起来的。

在一定条件下， N_0 正比于 C 。但谱线强度与元素浓度 C 之间并不存在简单的正比例关系，这主要是因为光源中存在着自吸的缘故。

考虑谱线自吸的因素，前人总结出了一个半经验的光谱定量关系式—罗马金公式。即在实验条件如光源、光谱仪、试样引入光源的方法等都是固定的情况下，谱线强度与试样中元素浓度之间存在下列关系：

$$I = ac^b$$

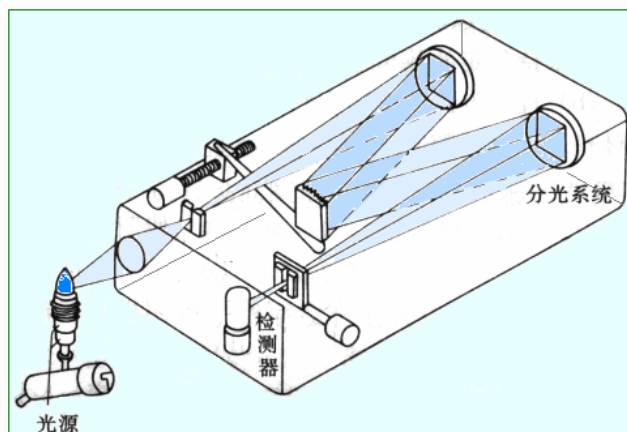
这两个关系式就是光谱分析的基本关系式罗马金公式，式中 I 为谱线强度； a 是与试样的蒸发、激发过程及试样组成有关的参数，条件固定时，是个常数； b 为谱线的自吸系数，当待测元素的含量在一定范围时，自吸对谱线强度的影响基本恒定， b 为常数。

三、谱线的自吸与自蚀

自吸：原子在高温发射某一波长的辐射，被处在边缘低温状态的同种原子所吸收的现象称为自吸。

自蚀：元素浓度低时，不出现自吸。当浓度达到一定值时，谱线中心完全吸收，如同出现两条谱线，这种现象称为自蚀。

2-3 光谱分析的仪器



发射光谱仪的原理图

光谱分析的仪器一般由激发光源，分光系统(光谱仪)和观测系统(检测器)三部分组成。

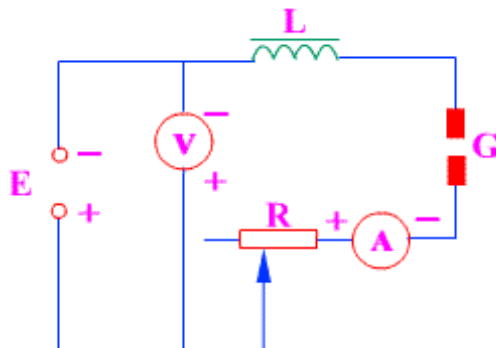
一、激发光源

激发光源的主要作用是提供试样中被测元素蒸发、解离、原子化和激发所需要的能量。

对激发光源的要求是：必须具有足够的蒸发、原子化和激发能力；灵敏度高，稳定性好，光谱背景小；结构简单，操作方便，使用安全。常用的激发光源有火焰光源、电弧光源、电火花光源和电感耦合高频等离子体光源(ICP)等。

1. 直流电弧光源

基本电路如图所示：



直流电源 E 可以由直流发电机、半导体整流路器、电子管整流器或可控硅整流器供给电压为 $220\sim 380\text{V}$ 、电流 $5\sim 30\text{A}$ 的直流电，镇流电阻 R 用来稳定和调节电流的大小，电感 L 用

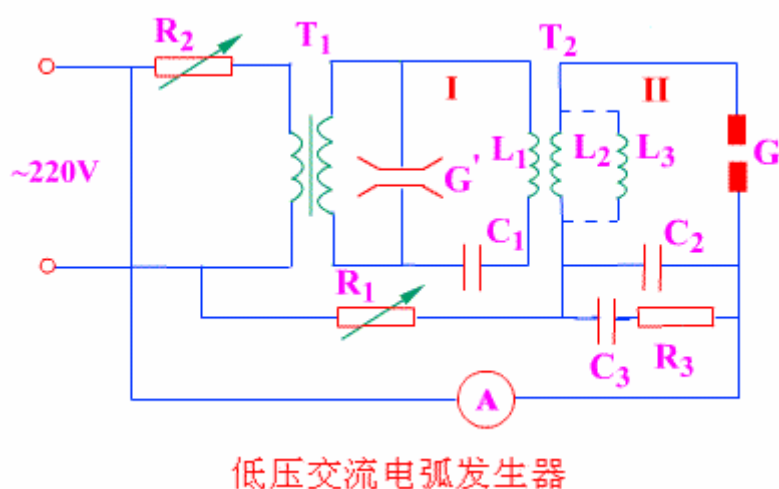
来减小电流的波动，电极间隙约为 3~6mm，当电弧点燃后(可采用两个电极直接接触后拉开点火或用高频引火装置点弧)，弧间隙的电压降为 40~80V，电流可根据需要在 5~30A 内加以调节。

直流电弧光源的特点是：电极温度较高，阳极亮斑温度可达 3800K，即电极的蒸发温度较高，适用于难挥发物质的定性分析，分析绝对灵敏度高，且电弧温度高达 4000~7000K，设备简单安全，其不足之处在于放电稳定性差，试样消耗大，电极易燃烧变形，重现性不好，且弧层较厚，自吸现象严重，故不宜用于高含量分析，但可很好地应用于矿石等的定性、半定量及痕量元素的定量分析。

2. 交流电弧光源

交流电弧光源有两类：高压交流电弧和低压交流电弧。高压交流电弧灵敏度高，再现性好，工作电压 2000~4000V，可以直接点弧，但装置复杂，操作危险，现已很少采用。现多用低压交流电弧，它使用 110~220V 的低压交流电作为电弧的主要电源，但在这低压电上又迭加了一个高频高压电来“引火”，低压交流电可利用这一“引火”所造成的通路来产生电弧，其基本电路如图。从图中可以看出，低压交流电弧由两部分组成。

- ① 高频高压引火线路 I ② 低频低压燃弧线路 II。



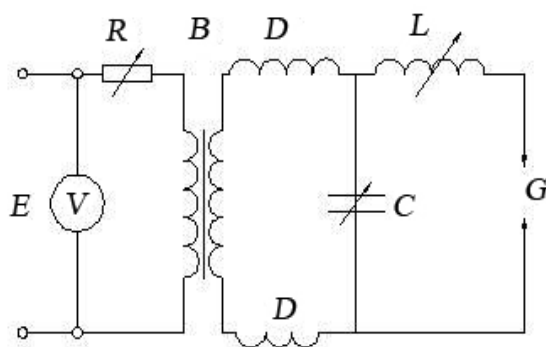
这两个电路借助于高频空心变压器 T2 的线圈 L1 和 L2 耦合。220V 交流电通过变压器

T1 将电压升高到 2500~3000V, 这一高电压向电容器 C1 充电(充电电路 L2-L1-C1, G1 断路), 当 C1 的充电电压达到放电盘 G1 的击穿电压时, 在 G1 中发生火花放电形成 C1-L1-G1 高频振荡回路, 并在 C1-L1-G1 回路中产生高频振荡电流。由于线圈 L1 与 L2 耦合, 在 L2 中感应产生 1 万伏的高频高压电流, 并通过电容器 C2 而在电弧间隙 G2 中放电, 在那里产生火花, 造成一条电离蒸气的通路。这时在低压电弧线路中, 220V 的低频交流电就可以通过电阻器 R 和交流电流表 A 在分析弧 G 中产生弧光。当低压线路中的电压降低至不能维持电弧时, 高频高压电的放电作用就起了引火作用, 使电弧不致熄灭。

交流电弧的特点是: 电极头温度低, 试样蒸发能力差, 分析的绝对灵敏度比直流电弧低, 但电弧温度高, 激发能力强, 适应于难激发的元素, 且试样蒸发均匀, 重现性好, 放电稳定, 再现性及精密度好, 适用于光谱定量分析。

3. 电火花光源

其基本电路如图。



电源电压 E 由调压电阻 R 适当降压以后, 经过变压器 B 的初级线圈使次级线圈上产生 1 万伏以上的高电压, 然后通过扼流圈 D 向电容器 C 充电, 当电容器 C 的充电电压达到分析间隙 G 的击穿电压时, 即通过电感 L 向分析间隙 G 放电, 产生火花放电, 放电结束以后, 又重新充电, 反复进行。

电火花光源的特点: 弧焰瞬间温度很高, 可达 10000K 以上, 故激发能量大, 可激发发电位高的元素, 而电极头温度低, 蒸发能力差, 绝对灵敏度低, 不宜分析微量元素, 当样



品不均匀时，分析结果的代表性不好。但光源稳定，激发条件的再现性、稳定性都好，有宜于低熔点金属合金的分析。

4. 电感耦合高频等离子体焰炬(简称 ICP)

ICP 光源一般由高频发生器和感应圈、等离子炬管和气路系统、试样引入系统三部分构成。如图.

感应圈通常是以圆形或方形紫铜管（内通水）绕成 1.5-5 匝水冷圈，由高频发生器(27-50MHz, 1-2.5KW)提供高频振荡。等离子炬管是一个三层同心管，外面两层为石英管，其中外层石英是用来通入冷却气体 Ar 的，它沿切线方向进入，使等离子体离开外管的内壁，以免将其烧毁，这部分气流将参与放电，中层管内的气流是起维持等离子体的作用，最里面的一层是硼硅玻璃管，内径为 1-2 mm，用以输送试样气溶胶，试样引入可采用气动式雾化器，也可用超声波雾化器。

三层同心炬管外套感应圈，当高频电流通过线圈时，炬管内产生轴向高频磁场。此时，若向炬管内通入气体，并有一感应圈产生电火花引燃，则气体电离产生带电粒子，当这些带电粒子达到足够的导电率时，就会在垂直于磁场方向的截面上感应产生一个流经闭合路径的涡流来，这个涡流瞬间使气体(Ar)形成一个最高温度可达 10000K 的稳定等离子体，试样气溶胶由内管喷射到等离子体中，被等离子体间接加热至 6000-7000K，并被原子化和激发，产生发射光谱。

ICP 光源是目前原子发射光谱最理想的一种激发光源，具有良好的光谱特性。对各类元素均有很高的灵敏度，适用范围宽，而且自吸现象和光谱背景小，线性范围宽，可达 5-6 个数量级。

二、分光系统

1 色散系统的分光作用

光谱的色散系统所采用的分光元件有棱镜和光栅两类。

棱镜分光所依靠的是光的折射。

在紫外及可见光谱区域，某一棱镜材料对光的折射率与光的波长之间满足经验公式—科希公式。

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \approx A + \frac{B}{\lambda^2}$$

式中 λ 为光的波长，A、B、C 为常数，n 为折射率。

由上式可见，波长愈长，折射率愈小，根据光的折射定律：

$$n = \frac{\sin i}{\sin r}$$

式中 i 为入射角， r 为折射角。当包含有不同波长的复合光以相同入射角 i 通过棱镜时，不同波长的光就会因折射率不同而以不同的折射角 r 射出棱镜而分开。这种作用称为棱镜的色散作用。

光谱仪的光学特性：

光谱仪性能的好坏直接影响到分析结果，光谱仪的好坏主要从其光学特性即色散率、分辨率和集光本领三方面来进行评价。

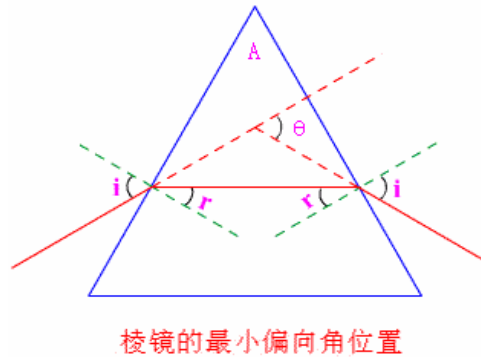
1. 色散率

光谱仪能把两束波长很相近的光线分开得多少，它通常有两种表示方式即角色散率和线色散率。

A. 角色散率

常用 $d\theta/d\lambda$ 表示，它表示两条波长相差 $d\lambda$ 的谱线被分开的角度的大小。

在光谱仪中，棱镜一般安置在最小偏向角的位置（即入射线进入棱镜内的折射线与棱镜底边平行），如图所示：



对棱镜光谱仪，当棱镜处于最小偏向角时，如果光谱仪用了多个相同的棱镜，且其位置均处在最小偏向角位置，则总的角色散率：

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{dn}{d\lambda} \cdot \frac{2m \sin \frac{A}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{A}{2}}}$$

式中 m 为棱镜数目； A 为棱镜顶角； θ 为偏向角； n 为 λ_1 和 λ_2 波长的光线折射率的平均值； $\frac{dn}{d\lambda}$ 则为棱镜材料的色散率。

B. 线色散率 $\frac{dl}{d\lambda}$ 的物理意义是指波长相差 $d\lambda$ 的两条谱线在角面上的距离 dl 。

$$D_1 = \frac{dl}{d\lambda} = \frac{f}{\sin \varepsilon} \cdot \frac{d\theta}{d\lambda}$$

在实际工作中，还常常用线色散率的倒数（俗称倒色散率） $\frac{d\lambda}{dl}$ 表示。 $\frac{d\lambda}{dl}$ 越小，色散率越大。

C. 分辨率 棱镜的分辨率 R 是指将两条靠得很近的谱线分开的能力。 R 可表示为

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

$\bar{\lambda}$ 为两条谱线的平均波长， $\Delta\lambda$ 为刚好能分开的两条谱线的波长差。

光栅分光系统

光栅由大量平行、等宽又等间隔的狭缝所组成。

光栅的分光作用可归纳为光栅方程。

$$d(\sin\alpha \pm \sin\beta) = k\lambda$$

式中： α 为 λ 射光束与光栅法线所成的角度即入射角， β 为衍射光束与光栅法线所成的角度即衍射角， d 为光栅常数即相邻两刻线间的距离， λ 为光的波长， k 为光谱级次，可取 $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ，相应得到零级光谱，一级光谱，二级光谱……，+、-号分别表示入射角和衍射角在光栅法线的同侧或异侧。

根据光栅方程可以明显地看出：

当 d 和 α 固定时，对某一级光谱不同波长的光线会衍射到不同的 β 角方向上，这就是光栅的分光作用，且波长短，衍射角小，波长长，衍射角大，即：

$$\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_n, \quad \text{对应 } \beta_1 > \beta_2 > \dots > \beta_n$$

但光栅光谱也有两个显著的不足。

一是谱级重叠现象。根据光栅方程 $d(\sin\alpha \pm \sin\beta) = k\lambda$

对于一级光谱： $m = \pm 1$ 则 $\pm 1 \times \lambda = d(\sin\alpha \pm \sin\beta)$

对于二级光谱： $m = \pm 2$ 则 $\pm 2 \times (\lambda/2) = d(\sin\alpha \pm \sin\beta)$

余此类推。

这就是说：高级次光谱的短波谱线可能与低级次的长波谱线的衍射角相等即产生了谱线重叠。必须加以消除，通常采用分级措施加以消除，主要有以下三种手段：利用滤光片吸收干扰波长；利用感光板的灵敏区不同消除干扰波段；利用谱级分离器消除干扰。

另一是：无用的零级光谱，即当 $m=0$ 时 $\beta = -\alpha$ 任何波长的光可满足光栅方程。

光栅的分光特性

1 角色散率: $\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{K}{d \cos\beta}$

式中 k 为光谱级次, d 为光栅常数, β 为衍射角, 在低级次光谱中一般 β 不大于 8° , $\cos 0^\circ = 1$, $\cos 8^\circ = 0.9958 \approx 1$, 故 $\cos\beta$ 可看作是常数 1。

2 线色散率:

常用 $dl/d\lambda$ 表示, 它表示波长相差 $d\lambda$ 的两条谱线, 在物镜焦面上被分开的距离的大小, 即暗箱物镜焦面上每单位长度(mm)所对应的波长差。

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{d\beta}{d\lambda} f = \frac{Kf}{d \cos\beta}$$

f 为会聚透镜的焦距。

3. 分辨率

理论分辨率 $R = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda} = KN$

式中, N 为光栅的总刻线数。

4 集光本领

它是指光谱仪的光学系统传递辐射能的能力, 常用入射于狭缝的光源亮度 B 是一个单位时, 在焦面的照度 E 来表示。

为了克服无用的零级光谱里集中了过强的光源强度, 制出了闪耀光栅或叫强度定向光栅。其特点是在闪耀波长处将集中 75%-80% 的入射光的辐射能, 而在此波长的 $2/3$ 及 $3/2$ 处, 光强下降至 40%, 闪耀光栅的闪耀波长可通过光栅刻划角闪耀角来加以控制。

三、检测系统

感光板是摄谱法光谱记录装置中的接受器, 它主要由感光层和片基两部分组成, 片基一

一般是平板玻璃，感光层通常也称作乳剂，一般由感光物质配以其他成分组成，感光物质常用卤化银晶粒。

光谱底片上谱线的黑度与作用其上的总曝光量有关，曝光量 H 等于感光层上所接受的照度 E 和曝光时间 t 的乘积。 $H=Et$, $E=KI$, $H=Kit$

为了能定量表示曝光量与所产生摄影效果之间的关系，就必须能定量表示曝光和显影过程中所还原的银影的变黑密度，简称黑度 S 的关系。

将一束光强为 a 的光束投射到谱片上未受光处（没有谱线处）的透过光强度为 i_0 ，而投射到谱片变黑部分（谱线位置）透过光强度为 i ，则透过率 T 为：

$$T = \frac{i}{i_0}$$

黑度 S 就被定义为 T 的倒数的对数，故： $s = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{i_0}{i}$

感光板上黑度 S 和曝光量 H 之间的关系极复杂，不能用一个简单的数学公式表达出来。因此实际工作中，常用黑度 S 为纵坐标，曝光量 H 的对数为横坐标，绘制感光板的乳剂特性曲线来表示二者之间的关系。

乳剂特性曲线可分为四个部分： AB 段是曝光不足部分，其斜率 r 逐渐增大。 BC 段正常曝光部分，其斜率是固定的。 CD 段是曝光过度部分，其斜率逐渐减少。 DE 段是负感部分，这时曝光量增大，黑度值反而降低。

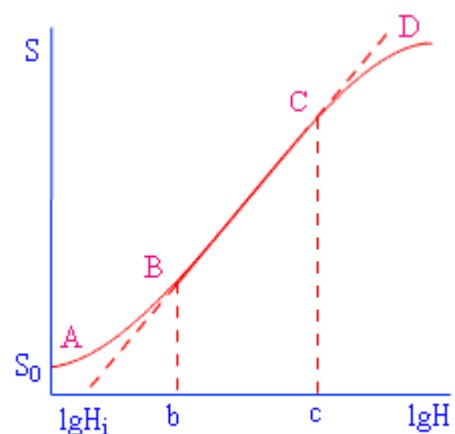


图10.21 乳剂特性曲线

在光谱定量分析工作中，常用乳剂特性曲线的正常曝光部分的直线段。这一部分斜率不变， S 和 H 的对数之间可以用简单的数学公式来表示。设这一部分的斜率为 r ，它称为感光板

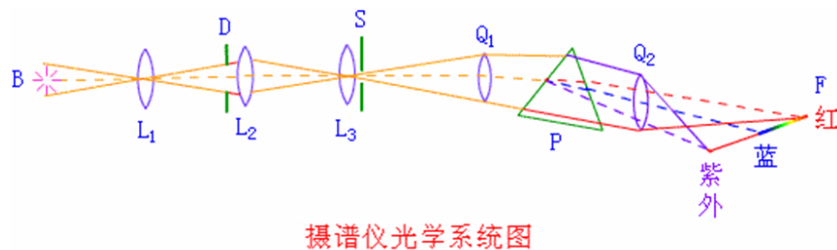
的反衬度。则：

$$S = \gamma(\lg H - \lg H_i) = \gamma \lg H - i$$

式中 γ 称为感光板的反衬度，表示当曝光量改变时，黑度变化的快慢。截距为 $\lg H_i$ ， H_i 称为乳剂的惰延量，可以从直线段延长至横轴的截距求得； $i = r \lg H_i$ 。感光板的灵敏度取决于 H_i 的大小， H_i 愈大，愈不灵敏。横轴上的投影（bc线段）称为乳剂的展度，表示特性曲线直线部分的曝光量对数的范围。

摄谱仪的光学系统

基本上都由四个部分组成即照明系统、准光系统、色散系统和投影系统。如图所示。



照明系统：指光源到摄谱仪狭缝之间的这一部分。由透镜L组成。可分为单透镜和三透镜照明系统两类。其作用是：把光源的光聚焦于狭缝上，使尽可能多的光进入狭缝；让光源不同部位发出的光均匀地照射到狭缝的各个部位；并使光源电极头所发射出来的红热白炽光连续光谱不进入狭缝。

准光系统：由狭缝S和准直镜 Q_1 构成，又称为准光管或平行光管。准光系统中从狭缝S入射的光线经过准直镜后即成为一束平行光，这种作用称为准光。因此，准光系统的作用是：将光源发出的光线转变为平行光束，使其到达分光元件的第一入射面的各点时，入射角都相同。

色散系统：它是指光谱仪的分光元件或色散元件，可以是光栅、单个棱镜或多个棱镜。其作用是：通过分光元件所产生的色散，将复合光分成单色光。

投影系统：从物镜到其焦面这一部分称为光谱仪的投影系统或“暗箱”。其作用是将色散

后的单色光束，经物镜 Q_2 聚焦在其焦面上，形成按波长顺序排列的狭缝的像—光谱

2-4 发射光谱分析方法

一、光谱定性分析

1 原理

由于各种元素的原子结构不同，在光源激发作用下，试样中每种元素都能产生自己的特征光谱，光谱中各谱线的波长是由其所属元素的原子性质所决定的，如果某分析试样经过激发、摄谱，在所得谱片上出现有元素的一些谱线，就证明该元素存在。这种利用发射光谱鉴别元素存在与否的分析方法，称为光谱定性分析。而要确定谱片上出现的谱线属于哪种元素，首先必须确定谱线的波长，但即使原子结构最简单的碱金属元素，其原子谱线也绝不是只有三、五条，原子结构复杂的元素，如 Fe、Co、Ni 等，原子谱线更是可以达到数以千计，而只要在试样光谱中检出某元素的 2-3 条特征谱线，就可以确认试样中存在该元素，反之，若在试样中未检出某元素的特征谱线，就说明试样中不存在被检元素或该元素的含量在检测灵敏度以下。

各元素的特征谱线从不同角度出发，又称作灵敏线,共振线,最后线,分析线等。

所谓灵敏线，是指一些激发电位低，跃迁几率大的谱线。各元素的灵敏线的波长，可由光谱波长表中查到。

最后线则是从实验观察的角度给元素谱线的定义。某元素含量降低时，各谱线强度均要降低，其中部分谱线的强度将降至很低(接近于零)，这时实际工作中就观察不到这些谱线了，因此，随着元素含量的降低，各元素谱线的数目将越来越少，对某一元素，我们将元素含量减至接近于零时，还能最后保留下来的那几条谱线就称为最后线或持久线，它们往往就是灵敏线。

分析线则是指在实际工作中那些被选出来进行观察的谱线，往往也是选择元素的灵敏线

作为分析线。

(1) 定性分析方法。

A 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。例如要检查某样品中是否含有铅，可在感光板上并列拍摄试样和纯化合物的光谱，然后将这一光谱片在映谱仪上放大，进行观察、检查样品中是否有铅的最后线出现。这种方法非常简单，但只适用于简项分析，如果要在一个试样中分析较多的元素或者要进行全分析，这种方法就不方便了。

B 元素标准光谱图比较法

元素标准光谱图是在一张张放大 20 倍以后的不同波段的铁光谱图上准确标出 68 种元素的主要谱线位置的图片。铁光谱的谱线非常丰富，常用的谱线在 210-660nm 波长范围内大约有 4700 条，其中许多谱线落在大多数元素分析线所出现的光谱范围内。铁谱中每一条谱线的波长前人均已精确测量过，故它可作为波长的标尺与实际谱片进行比较，从而在谱片上作为测量元素谱线波长(或位置)的标记之用。

每一张“元素标准光谱图”上，最下边为波长标度，其上为铁光谱，再上面是各种元素的重要谱线出现的位置，并标出了相应谱线所对应的元素的名称。进行光谱定性分析时，是在同一块感光板上并列地拍摄下样品光谱和铁光谱(用纯铁作为电极进行摄谱)，经过暗室处理得到谱片，然后在映谱仪上将谱片上的光谱放大(一般是 20 倍)，用“元素标准光谱图”在映谱仪的投影屏上与放大后的光谱对照，使二者的铁光谱恰好重合，则样品光谱中出现的谱线就会与“元素标准光谱图”上的某些元素谱线相重合，这样就可以直接找出各谱线的波长及其所代表的元素，这个过程在光谱定性分析中称为译谱或识谱。

二、光谱半定量分析

这是一种准确度较差的定量分析方法。这类方法简单快速，但准确度不高，只能得出元素含量的大致范围，可用于矿石品位的初步估计、钢材及合金的分类等工作，也可以为下步的化学分析提供试样的概况，以便选择适当的测定方法和考虑干扰的掩蔽方法。

光谱半定量分析方法有：谱线黑度比较法和谱线呈现法。

1. 谱线呈现法

谱线强度与元素的含量有关。当元素含量的降低时，其谱线强度逐渐减弱，强度较弱的谱线渐次消失，即光谱线的数目逐渐减少。因此，可以根据谱线出现的条数及其明亮的程度判断该元素的大致含量。

例如：

| Pb 含量 (%) | 谱线 $\lambda(\text{nm})$ |
|-----------|--|
| 0.001 | 283.3069 清晰可见，261.4178 和 280.200 很弱 |
| 0.003 | 283.306、261.4178 增强，280.200 清晰 |
| 0.01 | 上述谱线增强，另增 266.317 和 278.332，但不太明显。 |
| 0.1 | 上述谱线增强，无新谱线出现 |
| 1.0 | 上述谱线增强，214.095、244.383、244.62 出现，241.77 模糊 |
| 3 | 上述谱线增强，出现 322.05、233.242 模糊可见 |
| 10 | 上述谱线增强，242.664 和 239.960 模糊可见 |
| 30 | 上述谱线增强，311.890 和 269.750c 出现 |

2. 谱线强度比较法

光谱半定量分析常采用摄谱法中比较黑度法，这个方法须配制一个基体与试样组成近似的被测元素的标准系列（如，1%，0.1%，0.01%，0.001%）。在相同条件下，在同一

块感光板上标准系列与试样并列摄谱，然后在映谱仪上用目视法直接比较试样与标准系列中被测元素分析线的黑度。黑度若相同，则可做出试样中被测元素的含量与标准样品中某一个被测元素含量近似相等的判断。

例如，分析矿石中的铅，即找出试样中灵敏线 283.3 nm，再以标准系列中的铅 283.3nm 线相比较，如果试样中的铅线的黑度介于 0.01% ~ 0.001% 之间，并接近于 0.01%，则可表示为 0.01% ~ 0.001%。

三、光谱定量分析

1 光谱定量分析的基本关系式

光谱定量分析的基本关系式就是罗马金公式：

$$I = a \cdot c^b$$

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

式中常数 a 与试样的蒸发、激发过程和试样组成等因素有关， b 为谱线的自吸系数，只有严格控制实验条件，一定的条件下，在一定的待测元素含量的范围内， a 和 b 才是常数， $\lg I$ 与 $\lg c$ 之间才具有线性关系。

由于试样的蒸发、激发条件以及试样组成、形态等的任何变化均会使参数 a 发生变化而直接影响谱线强度。这种变化，特别是激发温度的变化是很难控制的。因此，通常不采用测量谱线绝对强度的方法来进行光谱定量分析，而是采用测量谱线相对强度的方法，这就是“内标法”。

2 内标法光谱定量分析的原理

内标法是通过测量谱线的相对强度来进行定量分析的方法。其具体做法是：在被测元素的谱线中选一根谱线作为分析线，再在试样中选出另一种含量固定的基本元素或者加入一定量的样品中不含的另一种其它元素，这种元素称为内标元素。选出内标元素的一条谱线，称为内标线。用分析线和内标线组成分析线对，然后根据分析线对的相对强度来进行定量分析。

由于分析线对具有相同的光源过程，所以其相对强度受光源影响不大。

设待测元素的含量为 C ，它的分析线强度为 I ，内标元素的含量为 C_0 ，它的内标线强度为 I_0 ，则有：

$$I_0 = a_0 \cdot c_0^{b_0}$$

$$I = a_1 \cdot c^b$$

分析线与内标线强度之比 R 称为相对强度。分析线对的强度比为： $R = \frac{I}{I_0} = \frac{a_1 \cdot c^b}{a_0 \cdot c_0^{b_0}} = a \cdot c^b$ 。

取对数： $\lg R = \lg \frac{I}{I_0} = b \lg c + \lg a$

这就是用内标法进行光谱定量分析的基本关系式。以 $\lg R$ 对 $\lg c$ 所作的曲线即为相应的工作曲线。只要测出谱线的相对强度 R ，便可从相应的工作曲线上求得试样中欲测元素的含量。

对于摄谱法来说，是应用谱线黑度代替谱线强度来进行定量分析的。如果所选取的分析线对的谱线黑度均落在感光板乳剂特性曲线的直线部分时，对于分析线和内标线则分别有：

分析线 $S_1 = \gamma_1 \lg k_1 I_1 t_1 - i_1$

内标线 $S_2 = \gamma_2 \lg k_2 I_2 t_2 - i_2$

由于分析线对的光源过程和暗室处理条件完全相同，而且波长一般接近，且均落在乳剂特性曲线的直线部分，故：

$$t_1 = t_2 = t \quad i_1 = i_2 \quad r_1 = r_2 = r$$

有： $\Delta S = S_1 - S_2 = \gamma \lg I_1 / I_2$

则有： $\Delta S = \gamma \lg I_1 / I_2 = \gamma b \lg c + \gamma \lg a$

这就是基于内标法原理，以摄谱法进行光谱定量分析的基本关系式。在一定条件下，分析线对的黑度差 ΔS 与试样中该组分的含量 c 的对数成线性关系。

在相对强度法中，正确选用分析线对有助于提高准确度。选用内标元素，及分析线对一

般应注意以下几点：

- (1) 内标元素含量为定值；
- (2) 内标元素与分析元素的蒸发行为应相同；
- (3) 内标线与分析线的激发电位应尽量相近(或相等)；
- (4) 内标元素若是另外加入则其中应不含被分析的元素；
- (5) 分析线对的黑度值必须落在乳剂特性曲线的直线部分；
- (6) 分析线对最好无自吸现象或自吸较小且稳定。

本章小结

1. 原子发射光谱法是根据待测物质的气态原子被激发时所发射的特征线状光谱的波长及其强度来测定物质的元素组成和含量的一种分析技术。原子发射光谱是原子的特征。在进行原子发射光谱分析时，必须经过一系列过程。
2. 原子发射光谱的产生是由于当原子受到外界能量(给出方式可以是热能、电能、光能等)的作用时，原子可获得能量，成为激发态原子。处于激发态的原子或离子是十分不稳定的，大约经过 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ s，便跃迁回到基态或其它较低的能级。在这个过程中将以辐射的形式释放出多余的能量而产生发射光谱。
3. 明确如下问题：1 原子光谱是线光谱；2 同一种元素有许多条发射谱线；3 根据谱线的波长或频率可以进行定性分析；4 根据谱线的强度可以进行定量分析。
4. 理解激发电位、电离电位（电离能）、共振线、原子线、离子线等概念。
5. 影响谱线强度的因素有激发电位、跃迁几率、统计权重、激发温度、基态原子数。
6. 谱线的自吸是原子在高温发射某一波长的辐射，被处在边缘低温状态的同种原子所吸收的现象。当元素浓度达到一定值时，谱线中心完全吸收，如同出现两条谱线，这种现象称为自蚀。

7. 光谱分析的仪器一般由激发光源，分光系统(光谱仪)和观测系统(检测器)三部分组成。掌握各部分的作用。
8. 电感耦合高频等离子体焰炬(简称 ICP)光源是目前原子发射光谱最理想的一种激发光源，具有良好的光谱特性。对各类元素均有很高的灵敏度，适用范围宽，而且自吸现象和光谱背景小，线性范围宽，可达 5-6 个数量级。
9. 光谱的色散系统所采用的分光元件有棱镜和光栅两类。光谱仪的光学特性主要从其光学特性即色散率、分辨率和集光本领三方面来进行评价。
10. 光栅的分光作用可归纳为光栅方程。 $d(\sin\alpha \pm \sin\beta) = k\lambda$ 。高级次光谱的短波谱线可能与低级次的长波谱线的衍射角相等即产生了谱线重迭。必须加以消除，通常采用分级措施加以消除，主要有以下三种手段：利用滤光片吸收干扰波长；利用感光板的灵敏区不同消除干扰波段；利用谱级分离器消除干扰。
11. 光栅的角色散率： $\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{K}{d \cos\beta}$ ；光栅的线色散率： $\frac{dl}{d\lambda} = \frac{d\beta}{d\lambda} f = \frac{Kf}{d \cos\beta}$ ；光栅的理论分辨率： $R = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda} = KN$
12. 采用感光板作为记录装置的仪器为摄谱仪。摄谱仪的光学系统基本上都由四个部分组成即照明系统、准光系统、色散系统和投影系统。熟悉各部分的作用。
13. 各种原子可以发出其特征谱线，根据谱线的波长可以进行光谱定性分析。定性分析的方法有：标准试样光谱比较法和元素标准光谱图比较法。其中元素标准光谱图比较法中用铁光谱作为波长的标尺。光谱半定量分析方法有：谱线黑度比较法和谱线呈现法。光谱定量分析的基本关系式就是罗马金公式： $I = ac^b$ 。采用内标法以摄谱法进行光谱定量分析的基本关系式： $\Delta S = \gamma \lg I_1/I_2 = \gamma b \lg c + \gamma \lg a$ 。选用内标元素，及分析线对应满足一定的条件。