

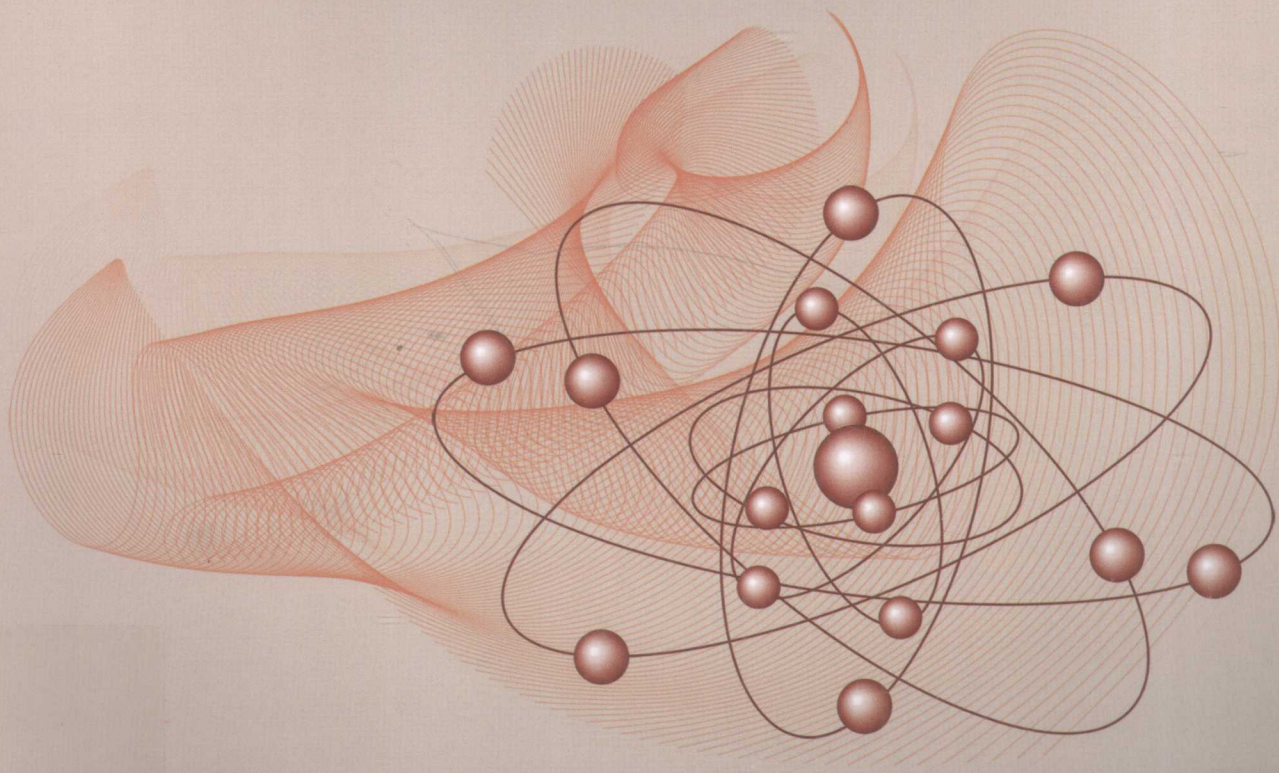
国家科技基础条件平台建设项目
“全国分析检测人员能力培训与考核体系”成果


全国分析检测人员能力培训委员会(NTC)系列培训教材

ATC 002

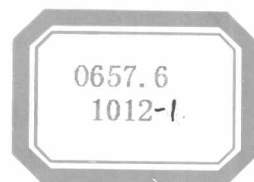
火花源原子发射光谱分析技术

高宏斌 主编



 中国质检出版社
中国标准出版社

0657.6
1012

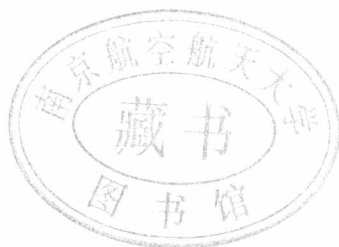


全国分析检测人员能力培训委员会(NTC)系列培训教材

ATC 002

火花源原子发射光谱分析技术

高宏斌 主编



中国质检出版社
中国标准出版社

北京

2014004283

图书在版编目(CIP)数据

ATC 002 火花源原子发射光谱分析技术/高宏斌主编. —北京:中国标准出版社,2012. 10
ISBN978-7-5066-6897-2

I. ①A… II. ①高… III. ①火花源质谱法 IV. ①0657.63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 237145 号

中国质检出版社
中国标准出版社 出版发行

北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100013)

北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址:www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 787×1092 1/16 印张 12 字数 282 千字

2012 年 10 月第一版 2012 年 10 月第一次印刷

*

定价 40.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68510107

100013

全国分析检测人员能力培训委员会(NTC)

主任 吴波尔

副主任 刘卓慧 吴学梯 张 泽

委员 (按姓氏笔画排序)

马晋并 方 向 王海舟 乔 东 庄乾坤
许增德 宋桂兰 张渝英 李文龙 葛红梅

全国分析检测人员能力培训委员会(NTC) 系列培训教材编写审定委员会

总 编 审 张渝英

副总编审 王海舟 乔 东

常务编审 符 斌

编 审 (按姓氏笔画排序)

马燕文	马振珠	于世林	邓 勃	邓星临	邓志威
王春华	王福生	王 滨	王 蓬	王光辉	尹 明
田 玲	白伟东	刘虎威	刘国詮	刘丽东	刘咸德
刘 正	刘 英	刘卫平	刘 挺	傅若农	江超华
再帕尔	吕 杨	吴牟天	吴惠勤	吴淑琪	吴国平
冯先进	孙素琴	孙泽明	齐美玲	朱衍勇	朱跃进
朱林茂	朱生慧	朱锦艳	朱 斌	汪正范	汪聪慧
李 冰	李小佳	李丛笑	李红梅	李华昌	李重九
李继康	李寅彦	李国会	李万春	李美玲	沈学静
沈建忠	佟艳春	牟世芬	杨啸涛	杨春晟	邹汉法
罗立强	罗倩华	张 中	张 庄	张之果	张学敏
张锦茂	张伟光	张克顺	张东生	张夕虎	张慧贤
林崇熙	谢孟峡	者冬梅	周志恒	周巍松	周艳明
郑国经	卓尚军	屈文俊	贾云海	柯以侃	柯瑞华
柯晓涛	陈江韩	陈吉文	胡国栋	胡净宇	胡洛翡
胡晓燕	赵 雷	徐经纬	徐友宣	徐本平	高怡斐
高宏斌	高介平	谭晓东	郭永权	侯红霞	崔秋红
蒋士强	蒋仁贵	蒋子江	梁新帮	陶 琨	黄业茹
詹秀春	蔡文河	臧慕文	魏若奇		

《全国分析检测人员能力培训委员会(NTC)系列培训教材》

序

分析测试技术作为科技创新的技术基础、国民经济发展和国际贸易的技术支撑,环境保护和人类健康的技术保障,正受到越来越多的关注,而分析测试体系的建设在科技进步和经济发展中正发挥着举足轻重的作用。国家科技部从1999年以来先后组织建设并形成了分析测试方法体系、全国检测资源共享平台,大型仪器共享平台,标准物质体系以及应急分析测试体系等分析测试相关的基础条件平台。2005年在科技基础条件平台建设中,又启动了《机制与人才队伍建设——全国分析测试人员分析测试技术能力考核确认与培训系统的建立与实施》的项目。从而形成了由“人员、方法、仪器、标准物质、资源”等组成的完整系统的分析测试平台体系。

为加强分析检测人员队伍的建设,确保分析检测人员技术能力的培训与考核工作的科学性、规范性、系统性和持续性,完成国家科技基础条件平台建设的相关任务,中华人民共和国科学技术部、国家认证认可监督管理委员会等部门共同推动成立了“全国分析检测人员能力培训委员会”(简称“NTC”),负责对分析检测人员技术能力的培训与考核工作。

NTC的宗旨是为提高我国分析检测人员整体的检测能力和水平,促进分析检测结果的准确性和可靠性,为国家科技进步、公共安全、经济社会又好又快发展服务。

NTC依据国家相关法律法规,按照分析检测的相关国际和国家标准、规范等开展培训工作,遵循客观公正、科学规范的工作原则开展考核工作。

NTC的分析检测技术的分类系以通用分析测试技术为基点,兼顾专用技术,根据相关学科分类标准及分析检测技术设备原理划分,

形成每项技术分别覆盖材料、环境资源、食品以及能源等领域化学成分和性能表征的分析测试技术能力分类系统,首批共纳入了 58 项技术。

每项分析检测技术由四个技术部分组成,即分析检测技术基础、仪器与操作技术、标准方法与应用以及数据处理。

通过相关技术四个部分考核的技术人员将由全国分析检测人员能力培训委员会颁发分析检测人员技术能力证书。证书是对分析检测人员具备相关分析检测技术(方法)或相关部分的技术能力的承认,可以胜任相关分析检测岗位的检测工作;该证书可作为计量认证、实验室认可、相关认证认可以及大型仪器共用共享的能力证明。

为规范各项技术考核基本要求,委员会正式发布了各项技术的考核培训大纲。为便于培训教师、分析检测人员进一步理解大纲的要求,在 NTC 的统一领导下,由 NTC 秘书处负责组织成立了 NTC 培训教材编写审定委员会,系统规划教材的系统设置方案、设计了教材的总体架构、与考核相结合规定了每项技术各部分内容的设置,并分别组织了各项技术分编委会,具体负责各项技术的培训教材的编写。NTC 拥有《NTC 系列培训教材》的著作权,并指定该套教材为由 NTC 组织的分析检测人员技术能力培训的唯一指定教材,并将其专有出版权授予中国质检出版社(中国标准出版社),由其出版发行,以服务于全国分析检测人员的技术培训与考核工作。

全国分析检测人员能力培训委员会

NTC 通用理化性能分析检测能力技术分类

1 ATC——化学分析测试技术

- ATC 001 电感耦合等离子体原子发射光谱分析技术
- ATC 002 火花源原子发射光谱分析技术
- ATC 003 X 射线荧光光谱分析技术
- ATC 004 辉光放电发射光谱分析技术
- ATC 005 原子荧光光谱分析技术
- ATC 006 原子吸收光谱分析技术
- ATC 007 紫外-可见吸收光谱分析技术
- ATC 008 分子荧光光谱分析技术
- ATC 009 红外光谱分析技术
- ATC 010 气相色谱分析技术
- ATC 011 液相色谱分析技术
- ATC 012 毛细管电泳分析技术
- ATC 013 固体无机材料中碳硫分析技术
- ATC 014 固体无机材料中气体成分(O、N、H)分析技术
- ATC 015 核磁共振分析技术
- ATC 016 质谱分析技术
- ATC 017 电感耦合等离子体质谱分析技术
- ATC 018 电化学分析技术
- ATC 019 物相分离分析技术
- ATC 020 重量分析法
- ATC 021 滴定分析法
- ATC 022 有机物中元素(C、S、O、N、H)分析技术
- ATC 023 酶标分析技术

2 ATP——物理检测技术

- ATP 001 金相低倍检验技术
- ATP 002 金相高倍检验技术
- ATP 003 扫描电镜和电子探针分析技术
- ATP 004 透射电镜分析技术
- ATP 005 多晶 X 射线衍射技术
- ATP 006 俄歇电子能谱分析技术
- ATP 007 X 射线光电子能谱分析技术



- ATP 008 扫描探针显微分析技术
- ATP 009 密度测量技术
- ATP 010 热分析技术
- ATP 011 导热系数测量技术
- ATP 012 热辐射特性参数测量技术
- ATP 013 热膨胀系数测量技术
- ATP 014 热电效应特征参数测量技术
- ATP 015 电阻性能参数测量技术
- ATP 016 磁性参数测量技术
- ATP 017 弹性系数测量技术
- ATP 018 声学性能特征参数测量技术
- ATP 019 内耗阻尼性能参数测量技术
- ATP 020 粒度分析技术
- ATP 021 比表面分析技术
- ATP 022 热模拟试验技术

3 ATM——力学性能测试技术

- ATM 001 拉伸试验技术
- ATM 002 弯曲试验技术
- ATM 003 扭转试验技术
- ATM 004 延性试验技术
- ATM 005 硬度试验技术
- ATM 006 断裂韧度试验技术
- ATM 007 冲击试验技术
- ATM 008 疲劳试验技术
- ATM 009 磨损试验技术
- ATM 010 剪切试验技术
- ATM 011 压缩试验技术
- ATM 012 撕裂试验技术
- ATM 013 高温持久、蠕变、松弛试验技术

《ATC 002 火花源原子发射光谱分析技术》

编 委 会

主 编 高宏斌

副主编 赵 雷

编 委 侯红霞 赵 涛 徐本平
康宝军 杨敬巍 罗倩华

前 言

火花源原子发射光谱(SPARK-AES)在直接分析固体金属样品方面有着独特的优势,它可以测定元素周期表中大多数的金属与非金属元素,特别适于配合炉前分析,发展至今已成为金属冶炼和铸造行业必不可少的分析手段。

为便于广大分析工作者扎实地掌握火花源原子发射光谱分析技术,我们从培训教材的角度编写了本书。本书依据全国分析检测人员能力培训委员会《ATC 002 火花源原子发射光谱分析技术考核与培训大纲》编写,内容包括火花源原子发射光谱分析技术的基础理论知识、仪器设备与操作、标准与应用技术以及数据处理四个部分。本书以厂矿企业、科研院所和高等院校等领域实验室的检测人员为基本对象,希望通过以本书为教材的培训或学习,让他们了解火花源原子发射光谱分析技术的基本概念及基础理论知识,熟悉火花源原子发射光谱仪器的组成结构及工作原理,具备火花源原子发射光谱仪器的实际操作能力,掌握火花源原子发射光谱分析技术在相关领域的应用。

本书可作为有关部门培训分析检测人员的教材,可供企业、科研以及商检质检等部门分析检验人员参考和使用,也可供相关院校师生参考。

本书系在全国分析检测人员能力培训委员会的指导下,组织各方面的专家撰写,几易其稿而成。在本书的编写过程中,得到了宝钢研究院、鞍钢股份质检中心、攀钢研究院检测中心、钢铁研究总院、全

国分析检测人员能力培训委员会秘书处等单位的领导和分析工作者的积极支持,北京首钢冶金研究院的郑国经教授和钢铁研究总院的李冬玲高级工程师对书稿进行了审阅并提出许多宝贵的修改意见,在本书确定编写大纲和修改过程中得到各方面技术专家的指导和帮助,在此一并致以谢忱。

本教材在编写过程中吸取了各应用领域专家及火花直读光谱仪器知名厂商的意见,力求使本教材能满足该项技术在各领域的应用和不同仪器类型用户的培训要求,但由于该项技术所涉及的应用领域极其广泛,仪器类型及性能十分繁杂,以及编者知识面及水平所限,书中难免有疏漏和错误之处,恳请分析界专家及读者批评指正。

编 者

2012年8月

目 录

1 绪 论	1
1.1 原子发射光谱分析技术概况	1
1.1.1 光谱分析	1
1.1.2 原子光谱分析的发展历史	1
1.1.3 原子发射光谱分析	3
1.2 火花/电弧光源原子发射光谱分析技术发展	4
1.2.1 火花源原子发射光谱仪器的技术发展历程	4
1.2.2 火花源原子发射光谱分析技术的最新进展	5
1.3 思考题	8
2 原子发射光谱基础原理	9
2.1 光谱和光谱分析	9
2.1.1 光和光谱	9
2.1.2 原子光谱	12
2.2 原子发射光谱	13
2.2.1 原子光谱的产生和规律性	13
2.2.2 原子能级图和原子光谱精细结构	16
2.2.3 塞曼效应	18
2.2.4 原子光谱和离子光谱的规律性	20
2.3 辐射跃迁和光谱线强度量子辐射理论	23
2.3.1 自发发射、受激发射和吸收	23
2.3.2 光谱线发射强度和吸收强度	24
2.4 光谱线轮廓和峰值强度测量原理	26
2.4.1 光谱线轮廓和半宽度	26
2.4.2 光谱线变宽原因	26
2.5 自吸收效应和光谱线强度经典辐射理论	28
2.6 光谱定性、半定量及定量分析	30
2.6.1 光谱定性分析	30
2.6.2 光谱半定量分析	32
2.6.3 光谱定量分析	32
2.7 干扰效应、载体效应和缓冲效应	35
2.7.1 概述	35

2.7.2 光谱干扰来源	36
2.7.3 干扰的补偿和校正原理	41
2.8 思考题	47
3 仪器设备与操作	48
3.1 仪器的基本结构	48
3.1.1 光源系统	48
3.1.2 光学系统	53
3.1.3 信号接收和放大系统	60
3.1.4 数据采集与处理系统	68
3.2 仪器辅助设备	85
3.2.1 稳压电源	85
3.2.2 制样设备	86
3.2.3 氩气净化器	87
3.2.4 液氩罐的安全使用	88
3.3 仪器操作技术	89
3.3.1 样品的制备	89
3.3.2 仪器各个工作参数的设定及检查	89
3.3.3 掌握所用仪器操作步骤	89
3.3.4 氩气系统	91
3.3.5 试样在氩气中的放电	91
3.3.6 氩气的净化	93
3.4 仪器维护	93
3.4.1 日常维护	94
3.4.2 常见故障的解决	95
3.5 火花直读光谱仪的校准与期间核查	96
3.5.1 仪器校准与检定规程	96
3.5.2 主要检定项目及检查方法	97
3.5.3 直读光谱仪的计量性能要求	98
3.6 思考题	98
4 标准方法与应用	99
4.1 黑色金属材料领域原子发射光谱分析标准方法与应用	99
4.1.1 GB/T 4336—2002 中低合金钢领域 SPARK-AES 分析方法标准与应用	99
4.1.2 GB/T 11170—2008 不锈钢 多元素含量的测定 火花放电原子发射光谱法(常规法)	103
4.1.3 GB/T 24234—2009 铸铁 多元素含量的测定 火花放电原子发射光谱法(常规法)	108

4.2 有色金属材料领域原子发射光谱分析方法标准与应用	111
4.2.1 YS/T 482—2005 铜及铜合金的多元素同时测定	111
4.2.2 航空铝材的分析	115
4.3 火花源发射光谱分析的其他应用	119
5 分析结果与数据处理	124
5.1 数理统计中的一些基本概念	124
5.1.1 算术平均值 \bar{x}	124
5.1.2 误差	124
5.1.3 准确度	125
5.1.4 精密度	126
5.1.5 极差 R	126
5.1.6 偏差	126
5.1.7 标准偏差 s	126
5.1.8 重复性	128
5.1.9 再现性	128
5.1.10 正态分布	128
5.2 分析方法的评价指标	129
5.2.1 灵敏度	129
5.2.2 检出限	129
5.2.3 测定下限	130
5.2.4 重复性限 r	130
5.2.5 再现性限 R	131
5.3 分析结果的评价指标	132
5.3.1 异常值的检验	132
5.3.2 精密度检验	134
5.3.3 正确度检验	137
5.4 测定结果的不确定度评定与表示	140
5.4.1 “不确定度”概念的来历和发展	140
5.4.2 不确定度评定的意义	141
5.4.3 不确定度评定有关的基本术语	142
5.4.4 误差与不确定度	143
5.4.5 SPARK-AES 各类不确定度的评定	144
5.5 回归分析	153
5.5.1 一元线性回归方程的建立	153
5.5.2 回归分析求得的回归直线的特点	154
5.5.3 按 \hat{a} , \hat{b} 方差作标准曲线的试验安排	155
5.5.4 相关系数	155



5.6 有效数字与数值修约规则	156
5.6.1 有效数字	156
5.6.2 数值修约	157
5.6.3 数据运算	158
5.7 思考题	159
参考文献	160
附录 1 火花源原子发射光谱仪主要生产厂商及产品	161
附录 2 我国标准代码表	174
附录 3 火花源原子发射光谱分析技术标准目录	175

绪 论

1.1 原子发射光谱分析技术概况

1.1.1 光谱分析

光谱分析属于光学分析。光学分析是基于电磁辐射与物质相互作用后产生的辐射信号或发生的变化来测定物质的性质、含量和结构的一类分析方法，包括光谱法和非光谱法。

光谱法是基于辐射与物质相互作用时，测量物质内部发生量子化的能级跃迁而产生的电磁辐射（光谱）的波长和强度而建立的分析方法。光谱法是研究物质的化学组成、结构和状态的重要分析方法。非光谱法是基于辐射与物质相互作用时，测量辐射的某些性质（如折射、散射、衍射、干涉和偏振等）变化的分析方法。非光谱法不涉及物质内部能级的跃迁。

光谱是按照波长或频率顺序排列的电磁辐射，包括无线电波（或射频波）、微波、红外线、可见光、紫外线、X射线、 γ 射线和宇宙射线。本书讨论的火花/电弧原子发射光谱分析技术研究的原子光谱波长范围主要在近紫外光谱区和可见光光谱区。

根据光谱的获得方式，光谱分析一般可分为发射光谱法（包括荧光光谱法）、吸收光谱法和拉曼散射光谱法三种基本类型。发射光谱是物质在外能（热能、电能、光能、化学能和生物能）作用下被激发，瞬间自发返回低能态时辐射能量所得到的光谱。光致发光条件下物质被激发并辐射能量，所得到的发射光谱称为荧光光谱或磷光光谱。吸收光谱是物质吸收辐射能，由低能态跃迁到高能态，使入射辐射能减小所得到的光谱。拉曼光谱则是基于物质对辐射的拉曼散射效应的分析方法。

根据光谱发生的本质特性，光谱分析方法可以分为原子光谱分析法和分子光谱分析法。分子光谱是由分子中电子能级、振动和转动能级的变化产生的，表现形式为带状光谱。分子光谱分析方法主要有红外吸收光谱法、紫外—可见吸收光谱法、分子荧光和磷光光谱法等。原子光谱是由原子外层或内层电子能级的变化产生的，表现形式为线状光谱。原子光谱分析方法主要有原子发射光谱分析法、原子吸收光谱分析法、原子荧光光谱分析法和X射线荧光光谱法等，是物质元素成分分析的最重要方法之一。

1.1.2 原子光谱分析的发展历史

1672年，牛顿（Newton）发现了光的色散现象。在棱镜后面的光屏上看到按一定顺序排列的、不同颜色的光带，牛顿把这种光带称为光谱，这是光谱学建立的起点。1802

年沃拉斯顿 (Wollaston) 利用狭缝和棱镜, 第一次发现太阳光谱中的暗线, 是原子吸收光谱的最初观测。1814 年, 弗朗霍费尔 (Fraunhofer) 详细研究了太阳光谱出现的暗线现象, 在棱镜台后面放置一个望远镜, 来观察太阳光谱, 对那些暗线的相对位置作了粗略的测量, 并列成谱图, 这些线后来称为弗朗霍费尔线。1923 年 J. F. Hersher 首先出版了发射光谱图。这些都是光谱学的早期启蒙研究。

光谱定性分析是原子光谱分析技术发展过程中的重要一步。19 世纪后期, 新元素发现和原子结构理论的建立与此有着密切的关系。

1862 年塔尔波特 (Talbot) 研究了 Na、K 和 Sr 的火焰光谱, 确定了元素与特征光谱之间存在着一定的关系, 初步奠定了定性分析的基础。他是第一个提出特征谱线概念的人。1835 年, 惠特斯通 (Wheatstone) 观察了火花激发得到的光谱, 并印制了他观察到的 Na、Hg、Zn、Cd、Bi、Si 和 Pb 的光谱图。1845 年, 德雷珀 (Draper) 用摄谱法获得了用光栅所得到的太阳光谱的暗线。摄谱法的采用大大推动了光谱学的发展。但一般认为, 真正光谱定性分析是始于 1859 年本生 (Bunsen) 和基尔霍夫 (Kirchhoff) 对分光镜的改善并用于化学分析, 并认为世界第一台光谱仪由此诞生。他们明确指出, 辐射是盐类中金属组分的特性, 适当地将金属蒸发到火焰或放电中都会产生同样的特征辐射。他们还系统地研究了一些元素光谱, 并确定了蒸气的发射光谱 (和吸收光谱) 与相应原子性质之间的简单关系, 进一步奠定了光谱定性分析的基础。1860 年, 本生用发射光谱法, 从含有锂、钠和钾的天然物质中, 发现了碱金属中的两种新元素, 即铷和铯。这是发射光谱法第一次最重要的应用。以后采用这种方法发现的新元素还有 Tr (1862 年)、In (1863 年)、Ga (1875 年) 和 He (1895 年) 等。这是原子发射光谱法发展中出现的第一个活跃期。而发现新元素是发射光谱分析法重要的历史功绩之一。

原子光谱与原子结构之间关系的理论研究, 始于 19 世纪后期, 这些研究以光谱的观测为主要依据。1913 年波尔 (Bohr) 提出了原子结构模型。该模型可以成功地解析原子光谱与原子结构之间的特征关系, 并为原子结构的近代量子力学的建立奠定了基础。原子发射光谱法在原子结构理论的建立方面所起的重要作用, 是原子光谱法又一重要历史功绩。

光谱定量分析方法的建立是原子光谱分析技术完善建立的标志。

早在 1873 年, 洛克尔 (Lockyer) 和罗伯茨 (Roberts) 已注意到, 某些物质激发后, 所得光谱线亮度、谱线数目与分析物含量之间有一定关系和利用这种关系进行定量分析的可能性。但是原子发射光谱定量方法的建立却是 20 世纪 20 年代以后的事。1920 年格拉蒙特 (Gramont) 首先建立了发射光谱定量分析方法。1929 年欧切林斯 (Occhielins) 亦建立了测量谱线强度进行定量分析的方法。几乎同时 (1925 年), 格拉奇 (Gerlach) 提出“内标”原理, 即采用比较元素 (参比元素) 测量谱线度。这个原理经过适当修改之后, 沿用至今, 奠定了原子发射光谱定量分析的基础。

1930 年~1931 年, 罗马金 (Lomakin) 和赛伯 (Scheibe) 差不多同时在各自的实验室中, 用试验的方法建立了光谱线的发射强度 (I) 与分析物含量 (C) 之间的经验关系式, 即

$$I = aC^b \quad (1-1)$$

式中 a 和 b 为与试验条件有关的常数。该公式至今仍是发射光谱定量分析的一个基本