

ANALYSE TECHNOLOGY OF MODERN MATERIALS

现代材料 分析技术

黎 兵◎编著



國防工業出版社
National Defense Industry Press

现代材料分析技术

黎兵 编著

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

由于功能材料的物化性分析主要是针对材料的组分、结构及微观形貌进行测试表征,所以本书也主要从这3个方向出发来选择精密仪器进行原理性的介绍。

第一、二章,介绍原子光谱技术,是专门测试材料组分的技术方法。

第三、四章,介绍分子光谱技术,第五章是散射光谱,连同第六章的质谱法,是测试材料组分及结构的技术方法。

第七、八、九章,介绍电子显微术及原子力显微镜,主要测试材料的超微观形貌。

第十章,介绍的深能级瞬态谱法是材料科学与工程中较常用的现代测试技术。涉及到材料、特别是半导体材料的物化性分析,不过很少被其他教材选录,故一并收入本书。

本书适于材料科学与工程一级学科专业或二级学科专业公共专业本科教学使用,同样可作为物理、化学类的本科教学参考书,也可供研究生及相关技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

现代材料分析技术 / 黎兵编著. —北京:国防工业出版社,2008.9

ISBN 978-7-118-05904-5

I. 现… II. 黎… III. 工程材料-分析方法
IV. TB3

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第122367号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码100044)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 13 $\frac{3}{4}$ 字数 314 千字

2008年9月第1版第1次印刷 印数 1—4000册 定价 32.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

序

本书介绍的各种分析方法都是利用各自的基本原理,在此基础上构建出精密仪器,针对样品测试出数据,进而给出定性和定量的分析结果。

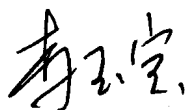
材料分析是通过对材料的物理、化学性质的参数和其变化(测量信号)的检测来实现的。由于采用不同的测量信号,对应了材料的不同特征关系,也就形成了各种不同的现代材料分析技术。尽管不同方法的分析原理不同,且具体的测试操作过程和相应的测试仪器也不同,但是,各种方法的分析、检测过程均可大体分为信号发生、信号检测、信号处理、信号读出等步骤。相应的分析仪器则由信号发生器、检测器、信号处理器与读出装置等部分组成。其中,信号发生器可使样品产生分析所需的信号;检测器则将原始的分析信号转换为易于测量的信号,并加以检测;被检测信号经信号处理器放大、运算、比较等技术环节后,由读出装置转变为可被人读出的信号,从而被记录或显示出来;再依据检测信号与材料的特征关系,分析处理读出的信号,即可实现对样品的材料分析。

纵观本书,主要讲授光谱技术、显微技术等现代材料分析技术。

本书介绍的现代材料分析技术,也是人们揭开原子、分子世界的秘密,了解地球、宇宙天体的组成和演变过程所必备的重要手段之一。根据原子光谱的结构,人们判断了原子中的核及核外电子的运动形态;判断了原子的能量变化形式;判断了电子还有自旋运动。分子是由原子组成的,这些原子在分子内的排列情况,也主要靠光谱技术、电子显微技术等手段来判断。

在地球之外的宇宙天体世界,那里存在着什么样的物质?曾经发生过什么样的变迁?它们的光谱也能把这些秘密泄露给人类。虽然,今天的宇宙飞船可以到月球、金星、火星上去,从那里采样回来做各种测试分析,然而,这些星球只是茫茫宇宙天体世界之一粟。对于太阳这样的星球,其成分就不能靠飞船去采样,更何况还有离地球几光年,甚至几十、几百光年的星球,就现在的宇航技术而言,人类就更无能为力了。实际上,远在宇宙飞船出现前100多年,人类依靠光谱技术,就已经知道太阳以及银河系中各个星体的组成成分了。

相信随着人类科学技术的进一步发展,现代的材料分析技术一定也会越来越先进和便捷。



2008年5月

前 言

材料的设计、制备及表征是材料研究的三部曲,其中,材料设计的重要依据来源于对材料的物理化学性能(简称物化性)分析;而材料制备的实际效果必须通过材料物化性分析的检验。因此,可以说材料科学的进展极大地依赖于对材料的物化性分析的水平。

一提到材料分析,就会使人联想到精密仪器分析。目前,关于仪器分析的书籍不算稀少,但大多是以介绍化学分析类的测试仪器为主,其对象是以化学专业类的本科生、研究生为主。

本书编者长期担任材料物理、材料化学专业必修课“现代材料分析技术”的主讲教师,深感缺少专门针对材料科学与工程类的高等学校教材及参考书。有感于此,编者集10余年的教学所得,汇编本书,试图弥补。

由于材料的物化性分析,主要是针对材料的组分、结构及微观形貌进行表征,所以本书从以上3个侧面分别介绍十大精密分析仪器。鉴于X射线衍射技术等已有单独的课程讲授,故本书没有收录。

本书内容的安排及编写力图实现本课程的教学目的:使读者对材料的各种现代分析方法有一个初步的、较全面的认识;掌握相应的基本原理、方法及推导。本书编写的根本目的是培养有一定的材料分析、设计能力的高等人才,而不是为了操作精密仪器。

本书中的每一章均由背景介绍、基本原理、仪器原理、测试分析、应用前景、知识互动、思考习题7个版块组成。

背景介绍——介绍本章所涉及技术的发展简史,其目的是让读者对测试方法及仪器原理等有一个广泛的、历史性的了解。

基本原理——介绍本章所涉及技术的方法原理,包括该测试技术的立足点、有关公式及定律的推导等。

仪器原理——介绍本章所涉及仪器的工作原理,包括该仪器的设计框图、设备示意图,突出关键设备部件的工作原理。

测试分析——介绍本章所涉及的样品种类和制备,以及得到的结果(谱图或照片),并根据基本原理,做出定性、定量的分析。

应用前景——介绍本章所涉及技术的应用及发展前景,其目的是让读者对该测试技术及仪器有一个应用性、前瞻性的了解。

知识互动——该节编排是本书区别于其他教材及参考书的一大创新,其出发点是基于教育改革的需要。具体来说,它是根据前面的内容讲授,提出一些发散性的问题或方向,引导读者进行深入的思考。形式上以思想实验或理论推导为主,力求另辟蹊径地、化繁为简地解决问题。编者已经在专业课堂上应用此方式,收到了很好的教学效果。因此,

尤其当教师在授课时,建议灵活穿插知识互动的内容,由浅入深。在丰富了读者的知识面的同时,也是在引导读者做深度地思考。

思考习题——每章均有5道~10道思考题,其目的是让读者对了解的内容加深印象、消化吸收。

以上的每章节安排,既强调了技术方法的前后关联性,又突出了读者的参与和能动性。

本书由四川大学材料科学与工程学院黎兵(教师)主编。此外,第九章由曾广根、李愿杰、孟奕峰参编;第十章由刘才、王钊、郑旭参编。颜璞、王洪浩、黄杨等参与了编校工作。颜璞、唐茜参编了部分背景介绍。

本书采用了崭新的编排思路,试图从逻辑上对每一个分析方法进行梳理。但限于编写者的水平,疏漏之处在所难免,敬请读者批评指正。

本书最后编校之时,正值四川汶川发生大地震。成都也受到了强烈的余震影响,就在编者录入时,也还是余震连连。但我坚信,危机终会过去,我们一定会众志成城,早获胜利!

黎兵

2008年5月15日于成都

目 录

第一章 原子发射光谱分析	1
第一节 背景介绍.....	1
第二节 基本原理.....	2
第三节 仪器原理.....	7
第四节 测试分析	11
第五节 应用前景	20
第六节 知识互动	23
思考习题	25
第二章 原子吸收分光光度法	26
第一节 背景介绍	26
第二节 基本原理	27
第三节 仪器原理	32
第四节 测试分析	38
第五节 应用前景	41
第六节 知识互动	42
思考习题	46
第三章 紫外及可见分光光度法	47
第一节 背景介绍	47
第二节 基本原理	49
第三节 仪器原理	53
第四节 测试分析	56
第五节 应用前景	57
第六节 知识互动	59
思考习题	59
第四章 红外光谱法	60
第一节 背景介绍	60
第二节 基本原理	61
第三节 仪器原理	71

第四节	测试分析	73
第五节	应用前景	77
第六节	知识互动	77
思考习题	79
第五章	激光拉曼光谱法	80
第一节	背景介绍	80
第二节	基本原理	81
第三节	仪器原理	89
第四节	测试分析	91
第五节	应用前景	92
第六节	知识互动	93
思考习题	93
第六章	质谱分析	94
第一节	背景介绍	94
第二节	基本原理	95
第三节	仪器原理	98
第四节	测试分析	103
第五节	应用前景	106
第六节	知识互动	107
思考习题	108
第七章	透射电子显微术	109
第一节	背景介绍	109
第二节	基本原理	109
第三节	仪器原理	117
第四节	测试分析	128
第五节	应用前景	134
第六节	知识互动	138
思考习题	139
第八章	扫描电子显微术	140
第一节	背景介绍	140
第二节	基本原理	146
第三节	仪器原理	151
第四节	测试分析	159
第五节	应用前景	164
第六节	知识互动	169

思考习题·····	169
第九章 原子力显微镜·····	170
第一节 背景知识·····	170
第二节 基本原理·····	172
第三节 设备原理·····	172
第四节 测试分析·····	178
第五节 应用前景·····	181
第六节 知识互动·····	182
思考习题·····	183
第十章 深能级瞬态谱仪·····	184
第一节 背景介绍·····	184
第二节 基本原理·····	192
第三节 仪器原理·····	197
第四节 测试分析·····	204
第五节 应用前景·····	208
第六节 知识互动·····	209
思考习题·····	210
参考文献·····	211

第一章 原子发射光谱分析

第一节 背景介绍

在 300 多年前发现的光谱,如今已在生产实践、科学研究中得到了广泛的应用。人们对于宏观的宇宙世界和微观的原子世界的认识,主要也是从光谱技术上得到的。因此,先回顾一下光谱的发展史是有一定意义的。

在 1666 年,当时的英国正在闹瘟疫,年轻的科学家艾萨克·牛顿从剑桥大学回到自己的家乡林肯郡,但他在家乡并没闲着,而是兴致勃勃地研究起光学来。

有一次,牛顿手里拿着一块玻璃制的三棱镜,来到紧闭的窗前,一束阳光通过窗上特意挖出的小孔射进来,当他把这块玻璃放进这束光线中时,一个奇妙的现象出现了:玻璃块一插入光束,原先投射在椅背上的那个白色光斑,马上变成了长条形的彩色光带。他好奇地把一只手插进光带中,有的手指染上了红色,有的染上了黄色,有的染上了绿色……如图 1-1 所示。



图 1-1 牛顿在进行光学实验

牛顿把这个实验做了一遍又一遍,每次实验都出现了同样的现象:太阳光在没有三棱镜遮挡时,投射在椅背上的是一个圆形的白色光斑;而有三棱镜遮挡时,就变了样,变成像雨后的彩虹那样。彩带的上端是红色,红色的下端逐渐转变为橙色,橙色的下端又逐渐转变为黄色、绿色、紫色、……。牛顿把这样的彩带称为太阳光的光谱。

牛顿所做的光谱实验引起了其他科学家们的浓厚兴趣,纷纷进行查找各种光源发光

成分的实验。实验安排也越来越巧妙,例如,为了能够定量地记录光源发射某种颜色光波的所在位置,就在光源与棱镜之间加了一条狭缝,让光束先穿过狭缝,然后再通过棱镜。用透镜将通过棱镜的光束会聚起来,在透镜的焦平面上便得到了一系列狭缝的像,每个像都是一条细的亮线,称其为光谱。

光波的颜色和它的波长有一一对应的关系,每条光谱对应一种波长的光辐射。在光谱图上,波长相差越大的两条谱线,它们之间的距离也越远。有一些光源,例如,炽热的固体发射出来的光辐射,里面包含着一定范围内任意长度的波长。因此,在这种光源的光谱图上,光谱线是一条紧挨着另外一条,彼此连接成一片,这种形式的光谱称为连续光谱。太阳光就是这种光谱的典型例子。如果光源发射的光辐射中只包含少数几种波长的辐射,那么在它的光谱图上,就可以清楚地看到孤零零的一些亮线,这样的光谱称为线状光谱。

原子发射光谱分析就是利用物质发射的光谱而判断物质组成的一门分析技术。因为在光谱分析中所使用的激发光源是火焰、电弧、电火花等,被分析物质在激发光源作用下,将被离解为原子或离子,所以被激发后发射的光谱是线状光谱。这种线状光谱只反映原子或离子的性质,而与原子或离子来源的分子状态无关。因此,光谱分析只能确定试样物质的元素组成和含量,而不能给出试样物质分子结构的信息。一般光谱分析工作的波长范围为 200nm ~ 900nm。

第二节 基本原理

一、概述

一般的物质均由分子、原子组成,而各种原子又由原子核及核外电子组成。这些分子、原子、原子核及核外电子均处于不停地运动中,它们具有一定的能量,即处于一定的能级。从量子力学的观点来看,它们具有的能级是不连续的,当其吸收了外界供给的能量时,便由能量低的基态能级 E_1 跃迁到高能级 E_n ,这个过程称为激发。受激后称为激发态,在激发态下,原子居留在能级上有一个平均时间,即激发态原子存在能级平均寿命(在本章后面有详细讨论),它们将会很快地、自发地直接或经中间能级后返回到基态能级 E_1 ,同时把受激时所吸收的能量 $\Delta E (= E_n - E_1)$ 以电磁波的形式释放出来,这个过程称为退激。能级跃迁示意图如图 1-2 所示。

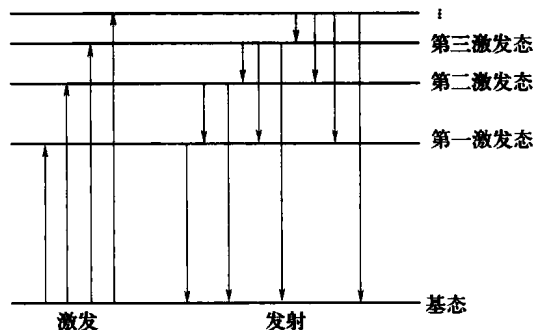


图 1-2 能级跃迁示意图

根据量子理论得出

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda \quad (1-1)$$

式中： h 为普朗克常数； ν 、 λ 、 c 分别表示辐射出来的电磁波的频率、波长、波速（即光速）。

由于 hc 是常量，所以 ΔE 正比于 $1/\lambda$ 。当 λ 用 cm 表示时， $1/\lambda$ 称为波数。

因为各种分子、原子、原子核及电子所处的运动状态不同，所以它们具有的能量范围必然不同。因此，处于激发或退激时，在能级跃迁中可能吸收或辐射的电磁波的波长也就不同。测定这些电磁波的波长和强度，即可对样品的物质组成及数量进行定性和定量的分析。

在实践中，为了便于对某一波段的电磁波信号进行准确的测量，一般都设计了专用的分析测试仪器。

表 1-1 列出了各电磁波段的产生原因及有关测试仪器，其中的波长等数据是一个范围值。从上到下显示的是能量逐渐增大的情况。该表力图将物质世界的能量形式按低能到高能顺序做了一个大致的排列。本书中的大部分章节就是介绍有关如何利用这些能量形式（即辐射），去探知物质本身的组成、结构等内部信息，进而制备出更好的材料。

表 1-1 各电磁波段的产生原因及有关测试仪器

波长 λ	波数 $1/\lambda/\text{cm}^{-1}$	波段	产生原因	测试仪器
$>10\text{cm}$	<0.1	射频	核自旋	核磁共振波谱仪
$10\text{cm} \sim 0.1\text{cm}$	$0.1 \sim 10$	微波	电子自旋， 分子转动	电子顺磁共振波谱仪
$0.1\text{cm} \sim 1\mu\text{m}$	$10 \sim 10^4$	红外线	分子振动	红外光谱仪
$1\mu\text{m} \sim 0.1\mu\text{m}$	$10^4 \sim 10^6$	近红外 可见光 紫外	价电子跃迁	激光拉曼光谱仪、原子发射光谱仪、 原子吸收分光光度计、紫外及可见分 光光度计、分子荧光及磷光光谱仪
$100\text{\AA} \sim 0.1\text{\AA}$	$10^6 \sim 10^9$	X 射线	内层电子跃迁	X 射线衍射仪、X 射线荧光光谱仪
$<0.1\text{\AA}$	$>10^9$	γ 射线	核跃迁	闪烁计数器

二、原子发射光谱

所谓原子发射光谱 (Atom Emission Spectroscopy, AES) 分析，就是在光源中使被测样品的原子或离子激发，并测定退激时，其价电子在能级跃迁中所辐射出来的电磁波（主要是近紫外及可见光），再根据其光谱组成和强度分布情况，来定性和定量地确定样品的元素组成和浓度。

(一) 原子结构

原子是由原子核与核外电子所组成的，电子绕原子核运动。每一个电子的运动状态可用主量子数、角量子数、磁量子数和自旋磁量子数 4 个量子数来描述。主量子数 n 决定了电子的主要能量 E ，即

$$E = -\frac{z^2}{n^2}R = -13.6 \frac{z^2}{n^2} \quad (\text{eV}) \quad (1-2)$$

式中： n 可取 1、2、3、4、 \dots ； z 为核电荷数； R 为里德堡常数。

角量子数 l 决定体系的角动量 P_l ，即

$$P_l = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1-3)$$

式中:角量子数 l 的数值可取 $0, 1, 2, \dots, n-1$; h 为普朗克常数。

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 P_z , 即

$$P_z = m_l \frac{h}{2\pi} \quad (1-4)$$

式中: m_l 的数值可取 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。

电子在原子内除了绕核运动之外,还有自旋,自旋磁量子数 m_s 决定自旋角动量沿磁场方向的分量 P_{s_z} , 即

$$P_{s_z} = m_s \frac{h}{2\pi} \quad (1-5)$$

电子自旋有两种状态,即 m_s 只取 $\pm \frac{1}{2}$ 两个数值。自旋角动量的绝对值等于 P_s , 即

$$P_s = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1-6)$$

式中: $s = |m_s| = \frac{1}{2}$, 叫做自旋。

电子的每一种运动状态都和一定的能量相联系。根据主量子数可把核外电子分成许多壳层,离原子核最近的叫做第一壳层,往外依次称为第二壳层、第三壳层……,通常用符号 K、L、M、N、……来相应地代表 $n=1, 2, 3, 4, \dots$ 的各壳层。角量子数 l 决定轨道的形状,因此,具有同一主量子数 n 的每一壳层按不同角量子数 l 又分为几个支壳层,这些支壳层通常分别用符号 s、p、d、f、g、……来表示。原子中的电子遵循一定的规律填充到各壳层中。根据泡利不相容原理在同一原子中不能有 4 个量子数完全相同的电子,可以确定原子内第 n 壳层中最多可容纳的电子数目为 $2n^2$ 。按照最低能量原理(在不违背泡利原理的前提下,电子的排布将尽可能使体系的能量最低)和洪特规则(在 n 和 l 相同的量子轨道上,电子排布尽可能分占不同的量子轨道,且自旋平行)可以确定电子填充壳层的次序。电子填充壳层时,首先填充到量子数最小的能级,当电子逐渐填满同一主量子数的壳层时,就完成一个闭合壳层,形成稳定的结构;而下一个电子再填充新的壳层,这样便构成了原子的壳层结构。

(二) 原子能级和能级图

正如小节(一)所指出的,原子具有壳层结构。原子光谱是原子壳层结构及其性质的反映,是由未充满的支壳层中的电子产生的,当所有支壳层被充满时,则是由具有最高主量子数 n 的支壳层中的电子产生的,这种电子称为光学电子。一般来说,光学电子同参与化学反应的价电子相同。换言之,原子光谱是由光学电子状态跃迁所产生的。

原子在不同状态下所具有的能量,通常用能级图来表示。图 1-3 表示的是氢原子的能级图。

在图 1-3 的氢原子的能级图中,水平线表示实际存在的能级。在原子体系内所有可能存在的能级,按其高低用一系列水平线画出。由于能级的能量和主量子数的平方成反比,随 n 增大,能级排列越来越密,当 $n \rightarrow \infty$ 时,成为连续区域,这是因为电离了的电子可以具有任意的动能。能级图中的纵坐标表示能量,左边用电子伏特(eV)表示, $n=1$ 的最

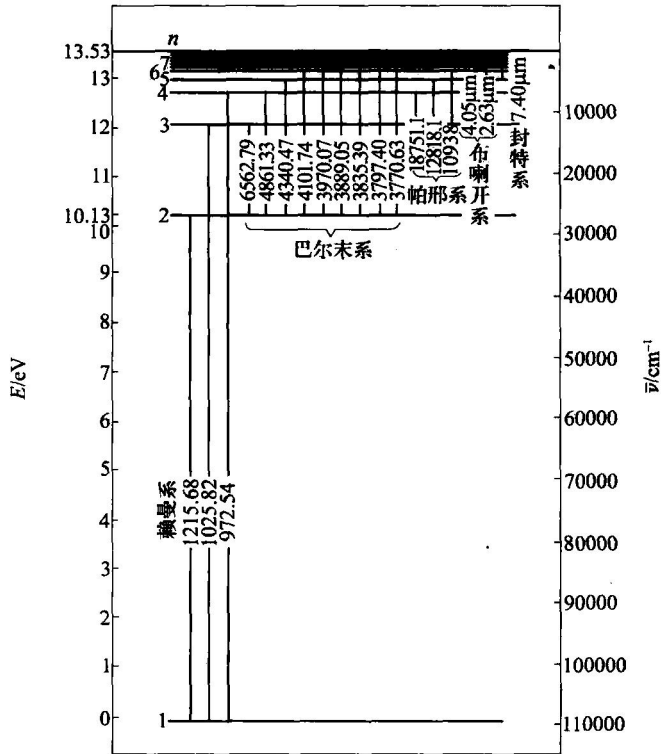


图 1-3 氢原子的能级图

低能量状态即基态, 相当于 0eV , $n = \infty$ 相当于电子完全脱离原子核而电离; 右边是波数, 波数是每厘米长度中包含波动的数目, 单位为 cm^{-1} 。每一光谱系中的极限频率 ν_{∞} 相当于 $n = \infty$ 的电离状态。光谱线的发射是由于原子从一个高能级 E_q 跃迁到低能级 E_p 的结果, 因此, 各能级之间的垂直距离表示跃迁时以电磁辐射形式释放的能量 ΔE , 即

$$\Delta E = E_q - E_p = hc \bar{\nu}_{qp} = \frac{hc}{\lambda_{qp}} \quad (1-7)$$

式中: 能量以 eV 表示且 $1\text{eV} \approx 1.6021892 \times 10^{-19}\text{J}$; h 为普朗克常数, $h \approx 6.626196 \times 10^{-34}\text{J} \cdot \text{s}$; c 为光速, $c \approx 3 \times 10^8\text{m/s}$; ν 为电磁辐射的频率; $\bar{\nu}$ 为波数; λ 为波长。

图 1-4 是在可见光区和近紫外光区的氢原子发射光谱, 根据赫兹堡的著作复制。对应于图 1-3 中的巴尔末系。

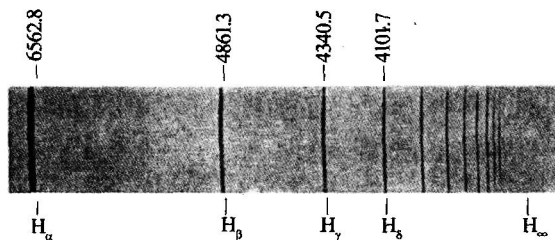


图 1-4 氢原子发射光谱(巴尔末系)

由于激发原子并不都是直接回到基态,而是可以回到光谱选择定则所允许的各个较低的能量状态,从而发射出各种波长的谱线。由激发态直接跃迁到基态而发射的谱线称为共振线,由最低激发态跃迁到基态发射的谱线称为第一共振线,第一共振线通常是最强的谱线。

大多数原子是多电子原子,而且随着核外电子数的增多,会使原子能级复杂化。在研究多电子原子的光谱时,可以借助于原子实模型(多电子原子可认为由价电子与其余电子同原子核形成的原子实所组成)。根据原子实模型,碱金属原子可以看做是一个光学电子围绕着原子实运动。碱金属原子的光谱可以视为碱金属原子中光学电子的状态跃迁所引起的。与氢原子不同的是,碱金属原子的光学电子的状态和能级不仅与主量子数 n 有关,而且也与角量子数 l 有关。

由于各种元素的原子结构不同,在光源的激发作用下,试样中每种元素都发射出自己的特征光谱。同时,大量的实践证明:不同元素的线光谱都不相同,不存在任何有相同的线光谱的两种元素。不同元素的线光谱在谱线的多少、排列位置、强度等方面都不相同,这也就是说,线光谱是元素的固有特征,每种元素各有其特有的、不变的线光谱。

(三) 谱线强度

在通常温度下,原子处于基态。在激发光源高温的作用下,原子受到激发,由基态跃迁到各级激发态,同时,它还会使原子电离,进而使离子激发,跃迁到各级激发态,在通常的激发光源(火焰、电弧、电火花)中,激发样品形成的等离子体是处于热力学平衡状态,每种粒子(原子、离子)在各能级上的分配遵循玻耳兹曼分布,其对应公式为

$$n_q = n_0 \frac{g_q}{g_0} e^{-\frac{E_q}{kT}} \quad (1-8)$$

式中: n_0 为处于基态的粒子; n_q 为处于激发态的粒子; E_q 为 q 激发态的激发能; g_q 和 g_0 分别为 q 能级态和基态的统计权重; K 为玻耳兹曼常数,其值为 $1.380 \times 10^{-23} \text{ J/K}$; T 为热力学温度。

处于激发态的粒子是不稳定的,或者经过自发发射直接回到基态,或者经过不同的较低能级再回到基态。在单位时间内处于 E_q 能级态向较低的 E_p 能级态跃迁的粒子数,与处于 E_q 能级态的粒子数成正比,即

$$dn_{qp} = A_{qp} n_q dt \quad (1-9)$$

式中: A_{qp} 为由能级 E_q 向能级 E_p 自发跃迁的跃迁几率。

同样, A_{pg} 表示单位时间内产生自发发射的粒子数与激发态的粒子数之比,即

$$A_{qp} = \frac{dn_{qp}/dt}{n_q} \quad (1-10)$$

在单位时间内发射的总能量(即谱线强度 I) 等于在单位时间内由 E_q 能级向 E_p 能级跃迁时发射的光子数乘以辐射光子的能量,即

$$I_{qp} = A_{qp} n_q h\nu_{qp} \quad (1-11)$$

将式(1-8)代入式(1-11),得到谱线强度公式为

$$I_{qp} = A_{qp} n_0 \frac{g_q}{g_0} e^{-\frac{E_q}{kT}} h\nu_{qp} \quad (1-12)$$

无论对于原子线或离子线强度,式(1-12)都是适用的。

由式(1-12)可以看到,谱线强度取决于谱线的激发能、处于激发态 q 的粒子数和等离子体的温度。在 n_q 和 T 一定时,激发态能级越高,跃迁几率越小。例如,NaI 3302.32Å的跃迁几率比NaI 5889.95Å和NaI 5895.92Å小22倍。因此,谱线强度随激发态的能级高低不同,差别很大。共振线激发能最小,因此它的强度最强。

谱线强度与温度之间的关系比较复杂。温度既影响原子的激发过程,又影响原子的电离过程。在温度较低时,随着温度升高,气体中的粒子、电子等运动速度加快,为原子激发创造了有利条件,谱线强度增强。但超过某一温度之后,随着电离的增加,原子线强度逐渐降低,离子线强度还继续增强。温度再升高时,一级离子线的强度也下降。因此,每条谱线有一个最合适的温度,在这个温度下,谱线强度最大。

第三节 仪器原理

一、光谱分析的仪器框图

用适当的方法(电弧、火花或等离子体焰)提供能量,使样品蒸发、气化并激发发光,所发的光经棱镜或衍射光栅构成的分光器分光,得到按波长排列的原子光谱。通过测定光谱线的波长及强度,以确定元素的种类及其浓度的方法,称为原子发射光谱(AES)分析。

在现代的原子发射光谱分析中,对光谱的检测方法有摄谱法和光电法两种,它们使用的仪器也各不相同,其具体情况如图1-5所示。

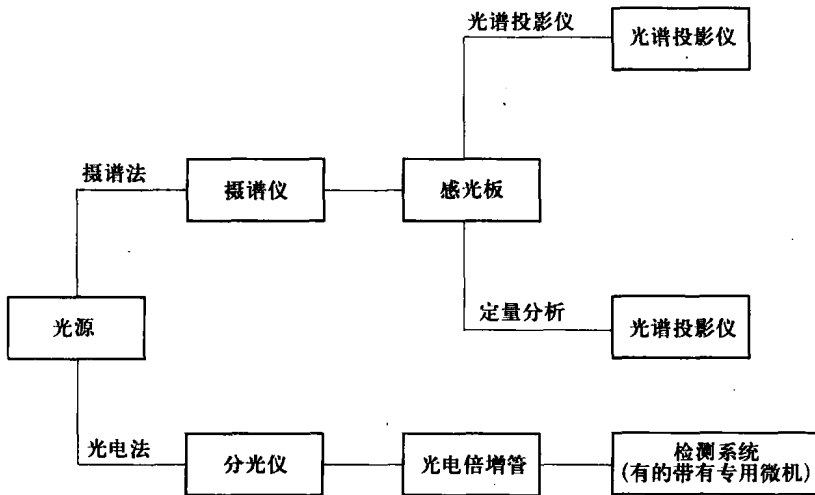


图1-5 发射光谱分析的过程及其所用的仪器装置

摄谱法所用的仪器包括光源、摄谱仪、感光板、光谱投影仪、测微光度计等。该方法是将光谱感光板放置于摄谱仪的焦平面上,接收被分析样品的光谱而感光,再经过显影、定影等过程后,制得光谱底片,其上有许多黑度不同的光谱线,用映谱仪观察谱线的位置及大致强度,进行光谱定性分析及半定量分析,或者采用测微光度计测量谱线的黑度来进行光谱的定量分析。

而光电法所用的仪器则为光源、分光仪、光电倍增管、检测系统等。光电法用光电倍增管检测谱线的强度,光电倍增管不仅起到光电转换作用,而且还起到电流放大作用。

二、激发光源

激发光源的基本功能就是提供使试样变成原子蒸气和使原子激发发光所需要的能量。对于激发光源的基本要求是:具有高的绝对灵敏和浓度灵敏度;稳定性良好;光谱背景小;结构简单,操作方便、安全。

(一) 等离子体光源的特点

20世纪60年代初,等离子体光源开始用于光谱分析。所谓的等离子体,实际上是一种由自由电子,是由离子和中性原子或分子所组成的,在总体上呈电中性的气体。光谱分析所用的等离子体温度一般为4000K~12000K,试样主要以雾化的溶液或去溶剂干燥后的固体微粒引入光源,由此,这类光源有以下特点。

(1) 有较高的温度,利于激发在一般电弧或火焰中所不能激发的元素和激发电位较高的谱线。同时,由于在惰性气体中不易形成耐高温的物质,易实现较完全的原子化,检出限一般可达 10^{-9} 级或更低,对一些难挥发的元素具有比原子吸收和原子荧光更低的检出限。

(2) 稳定性与火焰相似甚至更高,分析误差一般小于5%,在光电记录时可降至1%~2%。

(3) 能对溶液进行多元素同时分析,而且由于等离子体周围被高温气体包围,谱线自吸小,分析的线性范围最大达5个~6个数量级,能同时分析试样中的主体元素和痕量元素。

(4) 基体组织对分析结果的影响较小,而且对溶液分析中可设法消除或抑制。对几种不同类型的试样可用一套标准试样进行分析。

(5) 不用电极,避免了沾污。

但是这种光源也有其局限性:用氩气量较大,不但费用高而且边远地区不易得到;高频电磁场及臭氧对人体有一定的危害,需采取保护措施;用溶液法分析试样时,须溶解、稀释,既费时间又易被溶剂沾污。

1. 等离子体光源的分类

发射光谱中许多光源都产生等离子体,其分类如下。

等离子体光源	直流等离子喷焰(DCP)	射频等离子炬	电容耦合射频等离子炬(CCP)
			电感耦合射频等离子炬(ICP)
	微波等离子炬	电容耦合射频等离子炬(CCP)	
		电感耦合射频等离子炬(ICP)	

2. ICP 光谱分析系统

用ICP光源的光谱分析,其分析系统示意图如图1-6所示,试样溶液1经雾化器2变成细雾在加热器3内脱水,水分经冷凝器4除去,极细的试样微粒由氩气携带,通过等离子炬管5进入等离子炬6进行激发,等离子炬由高频发生器7提供能量,而激发试样产生的光经大孔径石英透镜8进入光谱仪9形成光谱。