

理化检验人员培训系列教材



金属材料 原子光谱分析技术

JINSHU CAILIAO YUANZI GUANGPU FENXI JISHU

梅坛 陈忠颖 刘巍 陶美娟 / 编著

 中国质检出版社
中国标准出版社

理化检验人员培训系列教材

金属材料原子光谱分析技术

梅 坛 陈忠颖 编著
刘 巍 陶美娟



中国质检出版社
中国标准出版社

北 京

图书在版编目(CIP)数据

金属材料原子光谱分析技术/梅坛等编著. —北京:
中国质检出版社, 2019. 2

ISBN 978-7-5026-4643-1

I. ①金… II. ①梅… III. ①金属材料—原子光谱
—光谱分析 IV. ①TG14

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 240782 号

中国质检出版社 出版发行
中国标准出版社

北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)

北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址: www.spc.net.cn

总编室: (010)68533533 发行中心: (010)51780238

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 11 字数 255 千字

2019 年 2 月第一版 2019 年 2 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

前 言

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 射线和宇宙射线等。各种电磁波产生的机理不同,与物质相互作用也有显著差别,由此产生了不同的光谱分析类型。光谱分析属于光学分析,是基于辐射与物质相互作用时,物质内部发生量子化的能级跃迁而产生电磁辐射(光谱),对其波长和强度进行测量而建立的分析方法。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。

根据光谱发生的本质特性,光谱分析可以分为原子光谱和分子光谱。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。原子光谱包括原子发射光谱(atomic emission spectrometry, AES)、原子吸收光谱(atomic absorption spectrometry, AAS)和原子荧光光谱(atomic fluorescence spectrometry, AFS)。原子发射光谱是价电子受激发跃迁到激发态,再由高能态回到各较低的能态或基态时,以辐射形式放出其激发能而产生的光谱。原子吸收光谱是基态原子吸收共振辐射跃迁到激发态而产生的吸收光谱。原子荧光是原子吸收辐射之后提高到激发态,再回到基态或邻近基态的另一能态,将吸收的能量以辐射形式沿各个方向放出而产生的发射光谱。三种原子光谱分析方法各有所长,各有最适宜的应用范围,从实际应用领域看,三种原子光谱分析方法都已在国民经济的各个部门得到了广泛的应用,而且随着三种原子光谱分析方法的不断完善与发展,应用领域还将进一步扩大,分析的精密度和准确度也将进一步改善和提高。

本书共6章,重点介绍了火花源原子发射光谱分析、电感耦合等离子体原子发射光谱分析、原子吸收光谱分析三种原子光谱分析的主要原理、技术方法与应用等;结合当前金属材料中碳、硫元素分析广泛采用的燃烧后红外线吸收法,介绍了燃烧红外吸收法碳硫分析的原理与技术方法,同时介绍了分析化学中误差与数据处理,标准物质在分析

化学及实验室质量控制中的应用。

上海材料研究所是全国较早开展理化检测的单位之一，在国内外同行中有着较高的声誉和影响，在为社会提供大量理化检测服务的基础上，率先系统地提出了材料的各项检测方法，获得多项科技成果奖项，涌现出一批具有较高学术造诣的著名分析化学专家和具有丰富经验的化学分析工作者。参与本书编写工作的人员多为检测一线的分析人员，本书编写以实用性为宗旨，重点介绍各种分析方法的应用技术。

本书供机械、冶金等行业光谱分析工作者使用，也可供科研单位、大中专院校分析化学专业师生以及材料研制和生产人员参考使用，还可作为材料理化检验人员的技术培训教材。

由于编者水平有限，书中错误之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

编 者

2019 年 1 月

目 录

第1章 火花原子发射光谱分析技术	1
1 概 述	1
1.1 原子发射光谱发展简况	1
1.2 火花原子发射光谱分析及其特点	2
2 光谱定性定量分析原理	4
2.1 光谱的产生	4
2.2 光谱定性分析原理	4
2.3 光谱定量分析原理	6
2.4 内标法光谱定量分析原理	6
2.5 光谱定量分析方法	7
2.6 干扰效应	9
3 仪器结构与设备	10
3.1 仪器的基本结构	10
3.2 仪器辅助设备	19
4 日常分析与应用	21
4.1 术语和定义	21
4.2 样品的制备	21
4.3 仪器的选择与安装	22
4.4 样品	25
4.5 样品分析及数据处理	25
4.6 仪器维护与保养	28
4.7 标准方法与应用	30
5 光谱分析的分析误差及其监控	31
5.1 测定精密度的监控	31
5.2 分析结果的监控	32
思考题	32

第2章 电感耦合等离子体原子发射光谱分析	33
1 电感耦合等离子体原子发射光谱分析原理	33
2 电感耦合等离子体原子发射光谱仪器基本结构	35
2.1 进样系统	35
2.2 光源	37
2.3 气路系统	37
2.4 射频发生器	37
2.5 分光(色散)系统	38
2.6 检测系统	39
3 工作参数的优化与折中	40
3.1 工作气体流速	40
3.2 观测高度	41
3.3 功率	42
3.4 折中条件的选择	45
3.5 常用工作参数	45
4 仪器分析性能	46
4.1 适合分析的样品和样品的量	46
4.2 可分析的元素	46
4.3 检出限	46
4.4 测定限	47
4.5 精密度	47
4.6 准确度	47
5 干扰及其校正	47
5.1 物理干扰及其校正	48
5.2 化学干扰及其校正	48
5.3 电离干扰及其校正	48
5.4 背景干扰及其校正	49
6 电感耦合等离子体原子发射光谱仪器的测定方法	50
6.1 工作曲线法	50
6.2 内标法	50
6.3 标准加入法(增量法)	51
6.4 干扰系数校正法	51
7 电感耦合等离子体发射光谱法分析实例	51

7.1	方法提要	51
7.2	仪器条件	52
7.3	试剂	53
7.4	分析步骤	53
7.5	校准曲线溶液的绘制	53
7.6	分析结果的计算	54
思考题		55
第3章 原子吸收光谱分析技术		56
1	概 述	56
1.1	原子吸收光谱分析的定义	56
1.2	原子吸收光谱分析的特点	56
1.3	原子吸收光谱的产生	57
1.4	原子吸收光谱的谱线轮廓	57
1.5	原子吸收光谱的强度	59
1.6	原子吸收光谱分析的定量关系	59
1.7	影响原子吸收光谱分析的因素	61
1.8	相关定义	62
2	原子吸收光谱分析的定量方法	63
2.1	标准曲线法	63
2.2	标准加入法	63
2.3	浓度直读法	64
2.4	内插法	64
3	原子吸收光谱仪器	65
3.1	概述	65
3.2	原子吸收光谱仪的结构原理	65
3.3	辐射光源	65
3.4	光学系统	68
3.5	检测系统	69
3.6	自动进样器	72
4	原子化技术	73
4.1	火焰原子化	73
4.2	电热石墨炉原子化	77
4.3	石英管原子化	80

4.4 低温原子化	81
5 背景校正技术	81
5.1 氘灯法校正背景	81
5.2 空心阴极灯自吸收法校正背景	83
5.3 塞曼效应法校正背景	84
5.4 连续光源高分辨率法校正背景	86
思考题	86
第4章 燃烧后红外吸收法测定碳硫	87
1 概述	87
1.1 碳和金属材料	87
1.2 碳的测定方法	88
1.3 硫和金属材料	90
1.4 硫的测定方法	90
2 检测碳硫的原理与技术	92
2.1 朗伯-比耳定律	93
2.2 红外检测体系	93
2.3 燃烧法碳硫分析应用技术	95
3 燃烧法测定碳硫的添加剂	102
3.1 常用添加剂的种类	102
3.2 添加剂的作用	102
3.3 对添加剂的要求	103
3.4 添加剂燃烧的热力学分析	104
3.5 管式炉燃烧常用添加剂的作用原理	105
3.6 电弧炉常用添加剂的作用原理	106
3.7 高频炉常用添加剂简介	108
思考题	109
第5章 分析化学中误差与数据处理	110
1 分析化学中的误差	110
1.1 误差与偏差	110
1.2 准确度与精密度	112
1.3 系统误差和随机误差	112
2 有效数字及其运算规则	114

2.1 有效数字	114
2.2 有效数字的修约规则	115
2.3 运算规则	115
3 分析化学中的数据处理	116
3.1 平均值的包含区间	116
3.2 显著性检验	118
3.3 可疑值取舍	120
4 分析结果的报出	124
思考题	125
第6章 分析化学中的质量保证与质量控制	127
1 质量保证与质量控制概述	127
1.1 实验室质量保证体系	127
1.2 质量控制方法和工具	128
1.3 实验室质量控制技术方法	130
1.4 质量控制方案的设计及实施	132
1.5 提高测量结果的准确度	135
2 质量控制图	139
2.1 常规控制图	140
2.2 计量控制图的建立	142
2.3 常规控制图的识别与判断	147
3 标准物质和标准样品	150
3.1 标准物质和标准样品的产生	150
3.2 标准物质和标准样品的定义	151
3.3 分类、分级和管理	152
3.4 标准物质和标准样品的特性	154
3.5 标准物质和标准样品在测量中的作用	156
3.6 标准物质和标准样品的选用原则	159
3.7 标准物质和标准样品的正确使用	161
参考文献	163

第1章 火花原子发射光谱分析技术

1 概述

1.1 原子发射光谱发展简况

原子发射光谱法(atomic emission spectroscopy, AES)是依据处于激发态的待测元素原子或离子回到基态时发射的特征谱线对待测元素进行定性分析与定量分析的方法,是光谱学各个分支中最为古老的一种。原子发射光谱分析法主要包括:等离子体原子发射光谱法、火花原子发射光谱法、激光光谱法、辉光光谱法等。

1859年和1860年,基尔霍夫(Kirchhoff)和本生(Bunsen)为了研究金属的光谱而设计制造了一种完善的分光装置,由此诞生了世界上第一台实用的光谱仪器,建立了光谱分析的初步基础。从1860年到1907年间,用火焰和电火花放电相继发现了铯、铷、铊、铟、氦、氮、镓、钾及一系列稀土元素等,原子发射光谱法进入了定性分析阶段。

1882年,罗兰发明了凹面光栅,解决了当时棱镜光谱仪所遇到的不可克服的困难,不仅简化了光谱仪的结构,而且提高了它的性能。

波尔理论对光谱的激发过程、光谱线强度等提出了比较满意的解释。1925年,格拉奇(Gerlach)提出了内标法。从测定光谱线的绝对强度转到测量谱线的相对强度,使光谱分析从定性分析发展到定量分析。光谱分析方法逐渐走出实验室应用于工业分析。

光谱学的进步和工业生产的发展使得光谱仪器得到了迅速发展,一方面改善了激发光源的稳定性,另一方面提高了光谱仪器本身的性能。最早的激发光源是火焰,后来又发展应用简单的电弧和电火花作为激发光源,20世纪30—40年代改进采用控制的电弧和电火花作为激发光源,提高了光谱分析的稳定性。1945年光电直读光谱仪的研制成功,使发射光谱分析有了新的发展,随着计算机和电子技术的发展普及,20世纪70年代以来,新型光谱仪器广泛采用计算机控制,不仅提高了分析精度和速度,而且对分析过程实现了自动化控制。

在原子发射光谱分析的发展过程中,光电倍增管(PMT)曾作为主要的检测器沿用了数十年。由于单个PMT不具备多通道同时检测信号能力,不能一次同时获得分析线与光谱背景或谱线的干扰信息。新型固态检测器具有高的灵敏度、宽的光谱响应范围、多元素同时测定能力和全谱同时记录能力等特点,给光谱分析领域带来了革命性的进展。Denton等最早将电荷耦合器件(CCD)用于原子光谱分析。使用固态检测器的光谱仪在20世纪90年代得到了快速发展,CCD等固体检测器与可提供二维光谱且分辨率很高的中阶梯光栅结合,使分光系统的焦距大为缩短,极大地减小了仪器的体积和重量,使光谱仪向全谱和小型轻便化发展。

自20世纪以来,我国的光谱仪器工业也从无到有,由小到大,得到飞速发展。1971年到

1972 年国内第一台 WZG-200 平面光栅光量计研制成功。20 世纪 80 年代以来,我国铸造行业开始引进光电直读光谱仪作为熔炼过程中化学成分控制的分析手段,至今已发展成为金属冶炼、铸造及其他金属加工行业必不可少的分析手段。

1.2 火花原子发射光谱分析及其特点

原子发射光谱分析根据接收和处理光谱辐射的方式不同分为看谱法、摄谱法和光电光谱法三种,这三种分析方法都是把激发样品获得的复合光通过入射狭缝照射到分光元件上,被色散成按波长排列的光谱,通过测量特征谱线强度而求得样品中被分析元素的含量。这三种方法的区别在于:看谱法用人眼借助看谱仪接收,摄谱法用感光板接收,而光电法是使谱线通过置于光谱焦面处的出射狭缝,用光电接收系统接收光谱辐射。通过光电检测元件(例如 PMT,光电二极管阵列、CCD 器件等)将光信号转变为电信号加以测量,避免了摄谱法暗室处理感光板和谱线黑度测量等过程,大大加快了分析速度,这对于冶金工业中某些冶炼过程的分析具有重要的应用价值。目前,光电光谱法是火花原子发射光谱的主要方法,其仪器被习惯称为光电直读光谱仪。

根据工作波长的范围不同,目前的光电直读光谱仪主要分为真空型和非真空型两类。真空型仪器的工作波长范围在短波方面可扩展到 170nm 左右真空紫外区,为了排除氧气对短波光线的强烈吸收(吸收峰为 145nm),仪器内部必须抽真空(1.3~0.13Pa 左右)或注入惰性气体(除氦气以外)。一般真空型光电直读光谱仪采用氩气保护。非真空型仪器工作波长范围为紫外光区及可见光区,不太适用于分析灵敏线位于紫外区的碳、磷、硫等元素的分析,应用受到限制。

按谱线接收及测量方式的不同,光电直读光谱仪可分为双道和多道仪器。光电直读光谱仪的谱线接收器是由出射狭缝及光电倍增管等组成,每个接收器将所接收谱线强度的光信号转变为电信号,输入到相应的测光读数系统中,最后给出读数,这样就组成了一个所谓的光道。光道的多少成为区别不同类型仪器的指标,因此有双道和多道等不同仪器。接收谱线的方式有两种:一种是扫描式,即接收器在焦面上移动的方式;另一种是固定式接收器,即在焦面上安装许多个固定的接收器以接收许多分析用的谱线。前者因用一个移动的接收器来接收许多谱线,所以用的接收器数目可以少至两个,用一个接收器逐条接收分析线,另一个接收器接收内标线,成为双光道仪器。后者因安装的固定接收器的数目必须满足分析任务的要求,每一条分析线都要用一个接收器,并且还需要为内标线配置接收器,它就成为一个多道仪器。扫描型双通道光电直读光谱仪的优点是结构简单成本低,但测量精度较低。固定型多通道光电直读光谱仪由于通道固定不变,所以测量精度较高,但结构复杂成本高。

20 世纪 90 年代,在 ICP 发射光谱仪器上率先采用了中阶光栅与棱镜双色散系统,产生了二维光谱,适合于采用 CCD、CID 一类的面阵式检测器,发展起一类兼具光电法与摄谱法的优点,而又能最大限度地获取光谱信息的同时型仪器,为了区别于多道型仪器受制于预先设定通道数的限制,纷纷推出所谓“全谱”直读仪器。直读光谱仪的结构和体积也发生了很大变化,出现了结构紧凑型直读光谱仪、小型台式或便携式的直读仪器,对合金牌号的鉴别、废旧金属分类、金属材料等级鉴别是一种有效工具,从而使光谱仪器向更为实用和更为普及的应用发展。

尽管如此,现代的直读光谱仪仍不够完善,如,分光系统制作复杂、新型光电转换系统在光

谱定量测定上的应用技术仍有难点和需要改进之处,设备安装和使用环境条件要求仍较高,高性能的仪器仍需在实验室内工作。新型的固体检测器虽有“全谱”记录之称,也只能记录下在特定分光系统和检测器范围内谱线的信息,仍不可能具有真正全谱记录的意义。

火花原子发射光谱分析技术在光源、光学系统结构、检测器、软件等方面的发展日新月异,为这项传统的分析技术注入了新的活力,应用领域也在不断扩展。近年来,火花光谱分析及仪器自身的发展取得了很大的进步,特别在低含量(微量、痕量)元素分析,夹杂物及其成分分析,远紫外谱线的开发应用,从制样到结果判定的全自动分析以及固体检测器多谱线同时分析等领域都有新技术的出现,取得了很大的进展。由于火花原子发射光谱法在直接分析固体样品方面的独特优势,至今仍是金属材料成分分析、冶金分析的主要手段。一般来说,光电直读光谱分析具有以下特点。

(1)分析速度快。光电法光谱分析能同时测定许多元素,现代的光电法光谱分析大多采用计算机进行结果的计算,因而在几分钟内即可获得几十种元素的分析结果。

(2)准确度高。光电光谱法的测量误差(RSD)可降至0.2%以下,对于常量和微量元素的测量误差通常好于湿法分析方法,但对高含量元素的测量误差则往往比湿法分析要大。

(3)适用的波长范围广。光电法光谱分析的波长范围由所用的光电倍增管的性能决定。真空型光电光谱仪可以测量在真空紫外区出现谱线的元素如:硫、磷、碳、硼、氮等。

(4)适用的浓度范围广。由于光电倍增管的放大能力强,对强弱不同谱线的放大倍数不同,相差可达1000倍。因而光电光谱仪可同时测定同一样品中含量相差较大的各种元素。

(5)样品用量少。只需在样品表面激发极少量的试样即可完成光谱全分析。但由于取样量少,样品的不均匀性可导致分析结果的误差增大。

(6)仪器价格昂贵。光电光谱仪大多需要在隔绝空气的状态下进行分析,需要在操作过程中在电极架周围连续地通惰性气体氩。因此对于样品品种繁多,相同样品数量又少的实验室,仪器运行成本较高。而对于品种单一,分析数量又多的实验室,光电光谱仪因分析速度快,所需分析人员少,其分析成本较低。

(7)对分析任务变化的适应能力较差。由于每台仪器使用的出射狭缝在出厂前已经调节好,不易变更,这对元素固定的例行产品分析非常方便,但对样品种类变化无常的用户则不太适用。新型光电光谱仪在适应性方面已经有了较大的改进。

(8)为了消除室温和大气压力变化所产生的影响,保证仪器的灵敏度和分析结果的准确度,仪器的局部光学系统或整个仪器需置于恒温环境中,这给维护、保养造成一定的难度。

(9)光电法光谱分析是一种相对分析方法,需要用一套相同或相近的系列标准样品来做工作曲线,并用适当的控制样品来进行结果验证。但经常由于标准样品的不易获得,给光谱分析造成一定的困难。

(10)由于光电法光谱分析是对在一定直径范围内的试样表面进行激发,因此还受到金属材料形状的限制。分析结果与分析过程中试样的温度有关,直径太小的圆材或厚度过薄的板材都可能无法进行分析或分析结果存在严重偏差。

2 光谱定性定量分析原理

2.1 光谱的产生

自然界中存在的不同物质都是由不同元素的原子所组成,而原子都包含着一个结构紧密的原子核,核外围绕着不断运动的电子。每个电子处在一定的能级上,具有一定的能量。在正常的情况下,原子处于稳定状态,它的能量是最低的,这种状态称为基态。但当原子受到外界能量(如热能、电能等)的作用时,原子由于与高速运动的气态粒子和电子相互碰撞而获得了能量,使原子中外层的电子从基态跃迁到更高的能级上,处在这种状态的原子称激发态。这种将原子中的一个外层电子从基态跃迁至激发态所需的能量称为激发电位,通常以电子伏特来度量。当外加的能量足够大时,可以把原子中的电子从基态跃迁至无限远处,也即脱离原子核的束缚力,使原子成为离子,这种过程称为电离。

原子发射光谱产生的过程见图 1-1。

原子(离子)受电能或热能的作用,外层电子得到一定的能量,由较低的能级 E_1 被激发到较高能级 E_2 ,这时的原子(离子)是处于激发态。激发态的电子处于不稳定状态,当它直接跃迁回原来的能级以电磁波(光)的形式辐射出多余的能量,其波长为:



图 1-1 原子发射光谱的产生

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{ch}{E_2 - E_1} \quad (1-1)$$

式中: c ——光速;

ν ——光波的频率;

h ——普朗克常数;

E_2 ——较高能级的电子能量;

E_1 ——较低能级的电子能量。

由原子被激发发射的谱线称为原子线,离子受激发发射的谱线称为离子线。原子线在元素符号后加注罗马数字 I 表示,一次电离的离子发射谱线加注罗马数字 II。

2.2 光谱定性分析原理

将这些电磁波按一定的波长顺序排列即为原子光谱(线状光谱),原子光谱是原子结构和其内部运动规律的表征,每一种元素的原子都有它的特征光谱,通过识别原子光谱中的元素特征谱线以确定样品中是否存在被检元素,这就是光谱定性分析的原理。

在实际分析中,确定某一元素在样品中是否存在,往往依靠这个元素的特征谱线组或最后线。特征谱线组是一些元素的双重线、三重线,或者几组双重线,并不包括这些元素的最后线。在一些化学及物理手册中可以查到各元素的最后线或灵敏线。如铜的特征谱线组是 Cu 324.754nm 和 Cu 327.396nm,只要查看试样的发射光谱中有没有这些特征谱线组存在,就能判断分析试样中是否含有铜元素。或者辨别一个元素的最后线中的几条,即可判断这个元素是否在样品中存在。但因其他元素谱线与之重叠而引起的干扰,可能使最后线的一条或两

条不能用来判断。在摄取的光谱中,逐条检查最后线是光谱定性分析的基本方法,但当样品中元素含量较高时,也可以利用这些元素的特征谱线组来判断。

铁光谱比较法进行定性分析是目前最通用的方法,它采用铁的光谱作为波长的标尺,来判断其他元素的谱线。铁光谱作标尺有如下特点:谱线多,大多数元素分析用的谱线出现在铁的光谱范围内。在210~660nm范围内有几千条谱线。谱线间相距都很近,在上述波长范围内均匀分布。对每条铁谱线波长,人们都已进行了精确的测量。标准光谱图是在相同条件下,把68种元素的谱线按波长顺序插在铁光谱的相应位置上而制成。铁光谱比较法实际上是与标准光谱图进行比较,因此又称为标准光谱图比较法。

如图1-2所示,上面是元素的谱线,中间是铁光谱,下面是波长标尺。

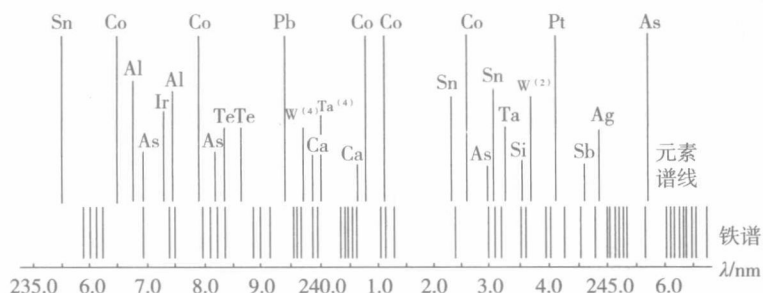


图1-2 标准光谱图与试样光谱图的比较

作定性分析时,在试样光谱下面并列拍摄一铁光谱(见图1-3),将这种谱片置于光谱投影仪的谱片台上,在白色屏幕上得到放大的光谱影像。先将谱片上的铁谱与标准光谱图上的铁谱对准,然后检查试样中的元素谱线(见图1-3)。若试样中元素谱线与标准图谱中标明的某一元素谱线出现的波长位置相同,即该元素的谱线。

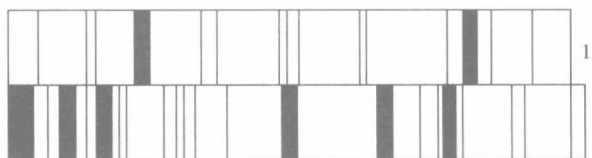


图1-3 并列光谱

1—试样光谱;2—铁光谱

例如,将包括Cu 321.754nm和Cu 327.396nm谱线组的“元素光谱图”置于光谱投影仪的屏幕上,使“元素光谱图”的铁谱与谱片放大影像的铁谱完全重合。看试样光谱中在Cu 324.754nm和Cu 327.396nm位置处是否有光谱线出现。如果有的话,则表明试样中含铜;反之,则说明试样中不含铜或铜的含量低于检出限。如果在试样光谱中有谱线的重叠现象,说明有干扰存在,这就需要根据仪器、光谱感光板的性能和试样的组分进行综合分析,才能得出正确的结论。

对于少数指定元素的定性鉴定采用标准样品光谱比较法较为方便。将欲检查元素的纯物质与分析样品并列摄谱,检查纯物质光谱和样品光谱,若两光谱在同一波长处出现谱线,则表明样品中存在欲检查元素。

2.3 光谱定量分析原理

在原子发射光谱的光源中,各种粒子通过数次碰撞和能量交换后,可建立起局部的热力学平衡体系。光源中的原子(或离子)的激发属于热激发,基态原子数 N_0 与激发态原子数 N_m 之间符合 Boltzmann 分布,则被激发到 m 能级的原子数为

$$N_m = N_0 \frac{g_m}{g_0} e^{-\frac{E_m}{kT}} = K' N_0 e^{-\frac{E_m}{kT}} \quad (1-2)$$

式中, K' 为统计常数。

式(1-2)表征了处于激发态和基态的原子数的关系:① 当大量原子达到热平衡状态时,高能级的激发态原子数总是少于低能级的原子数,激发态原子数远少于基态原子数;② 激发态原子数随激发能的升高呈指数衰减;③ 对于某一能级的激发态原子数,随着温度的升高而呈指数增加。

处于激发态能级 E_m 的原子寿命很短(约 10^{-8} s),当电子由激发态返回基态时,发射频率为 ν 的光,辐射光的强度为

$$I = N_m h\nu = K' N_0 e^{-\frac{E_m}{kT}} h\nu \quad (1-3)$$

式中, $h\nu$ 为一个光子的能量。

又因为光源中被激发的某元素的原子数 N_0 与试样中该元素的含量 C 成正比,即

$$N_0 = \beta C \quad (1-4)$$

式中, β 为与光源温度及元素性质有关的比例常数。

所以

$$I = K'' \beta C e^{-\frac{E_m}{kT}} \quad (1-5)$$

对于具体谱线及具体分析条件, E_m, k, T, K'', β 均为定值,故谱线强度与试样含量成正比,即

$$I = aC \quad (1-6)$$

考虑到实际光谱光源中,某些情况下会有一定程度的谱线自吸,使谱线强度有不同程度的降低,必须对上式加以修正

$$I = aC^b \quad (1-7)$$

式(1-7)称为 Lomakin - Scherbe 公式,是光谱定量分析的基本关系式。该式表明,若以 $\lg I$ 对 $\lg C$ 作曲线,所得曲线在一定范围内为直线。这种定量分析方法称为绝对强度定量法。其中, b 是自吸收系数,自吸收效应是指辐射能被其自身的原子所吸收,而使相应谱线发射强度减弱的效应。一般情况下 $b \leq 1$, b 值与光源特性,样品中待测元素含量,元素性质及谱线性质等因素有关。

2.4 内标法光谱定量分析原理

绝对强度定量法要求每次测定时的实验条件完全一致,实际上这是很难做到的。Lomakin - Scherbe 公式中 a 受多种因素的影响,特别是受光源温度影响较为严重,光源温度的波动将影响谱线强度与样品浓度的关系。所以,在实际光谱分析中,为了抵消由于分析条件波动引起的谱线强度波动,提高测定的准确度,通常采用内标法,即相对强度法,这种方法可以消除操作条

件的变化。内标法是在待测元素的谱线中选一条谱线作为分析线,在基体元素的谱线中选一条与分析线匀称的谱线作为内标线,这两条谱线组成所谓“分析线对”。分析线与内标线绝对强度的比值称为谱线的相对强度,内标法就是测量分析线对的相对强度来进行定量分析的方法。这样就可以使谱线由于实验条件的变化而产生的影响得到补偿。内标法是光谱定量分析发展的一个重要成就。

设被测元素和内标元素的含量分别为 C 和 C_0 , 分析线和内标线强度分别为 I 和 I_0 , 分析线和内标线的自吸系数分别为 b 和 b_0 , 根据式(1-7)有

$$\begin{aligned} I &= a_1 C^b \\ I_0 &= a_0 C_0^{b_0} \end{aligned}$$

分析线与内标线的强度比为

$$R = \frac{I}{I_0} = AC^b \quad (1-8)$$

式(1-8)中, $A = a_1 / (a_0 C_0^{b_0})$, 在内标元素含量 C_0 和实验条件一定时, A 为常数。将式(1-8)取对数,得

$$\lg R = b \lg C + \lg A \quad (1-9)$$

式(1-9)是内标法光谱定量分析的基本关系式。

内标法是 Gerlach 于 1925 年提出的,它是光谱定量分析发展的一个重要成就。采用内标法可以减少前述因素对谱线强度的影响,提高光谱定量分析准确度。

在直读光谱定量分析中,内标的使用和其他分析方法(如 ICP, AAS)不同,内标元素不能加入,内标含量不能控制,大多只能使用基体元素做内标。例如:

1) 钢铁分析,选择基体元素 Fe273.0/271.4nm 做内标线,分析 N 则选择 Fe187.7nm 做内标线。

2) 铝及铝合金分析,选择基体元素 Al 256.7nm 做内标线。

3) 铜及铜合金分析,选择基体元素 Cu 510.5nm 做内标线。

4) 镍基合金分析,选择基体元素 Ni 218.5/243.7nm 做内标线。

5) 钴基合金分析,选择基体元素 Co 259.0nm 做内标线。

6) 锌及锌合金分析,选择基体元素 Zn 418.0nm 做内标线。

7) 铅基合金分析,选择基体元素 Pb 266.3nm 做内标线。

8) 锡基合金分析,选择基体元素 Sn 333.0nm 做内标线。

9) 镁及镁合金分析,选择基体元素 Mg 291.5nm 做内标线。

2.5 光谱定量分析方法

光谱定量分析中影响因素较多,目前还难以根据测得的谱线强度和其他实验参数来计算样品中元素的含量,因此,光谱定量分析不是绝对分析,而是借助标样校正的相对分析。

(1) 预制校准曲线法

预制校准曲线法是仪器出厂前由厂家预先用一系列标准样品(严格说来,应采用与待测样品有相同的冶炼历程和晶体结构的标准样品,实际上这种匹配很难做到)制作持久校准曲线,每次分析时仅激发分析试样,从持久曲线上求含量。在实际分析过程中,只需用标准化样品对校准曲线的漂移进行修正即可。由于标准样品与分析试样的光谱测量在同一条件下进行,避