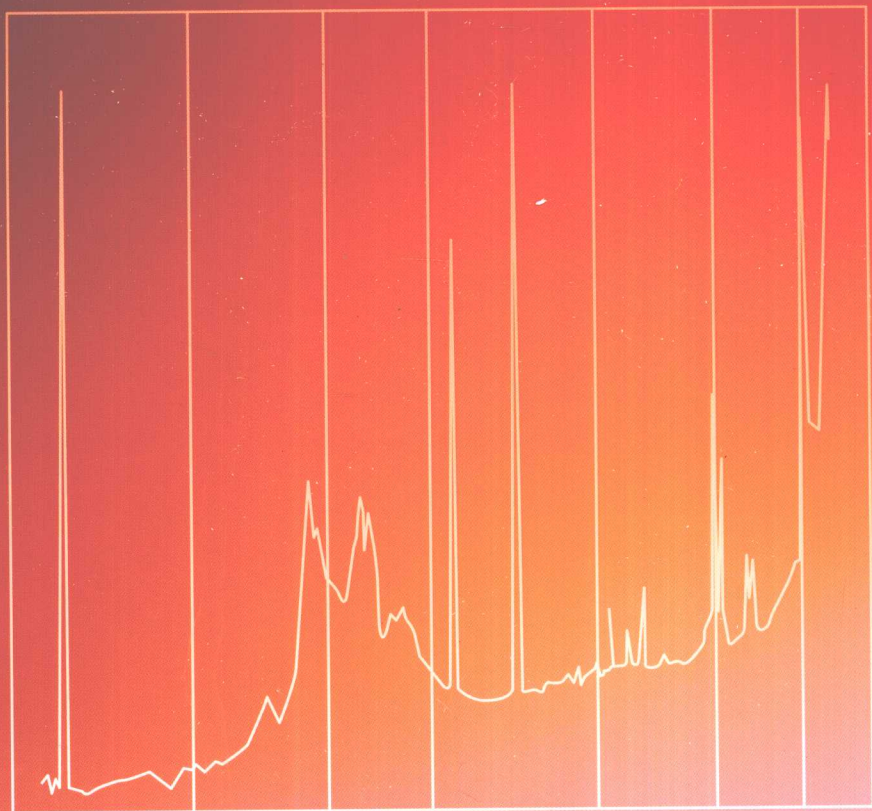


原子发射光谱 分析技术及应用

郑国经 计子华 余兴 编著



化学工业出版社

30

原子发射光谱 分析技术及应用

郑国经 计子华 余兴 编著

0657.31

2431



化学工业出版社

· 北京 ·

本书以实际中广泛应用的发射光谱现代分析仪器为对象,介绍了原子发射光谱分析技术的原理和必要的基础知识,主要发射光谱仪器的分析技术及其实际应用。全书共由六章组成:原子光谱分析概述、原子发射光谱分析导论、火花源原子发射光谱分析、电感耦合等离子体发射光谱分析、辉光放电发射光谱分析和光谱分析的误差统计及数据处理。着重介绍火花源原子发射光谱、电感耦合等离子体发射光谱和辉光放电发射光谱的仪器结构、分析技术及其应用,并分别列举了这三种光谱分析方法在各行业中的典型分析实例,及其在国家标准及相关行业标准中的应用情况,同时简要介绍了光谱分析过程中的误差分析及测定结果不确定度的数理统计方法,为发射光谱分析数据的可比性和溯源性提供参考知识。同时,书中也介绍了原子发射光谱仪器中实用类型仪器的结构、附件及其使用要求和仪器的日常维护知识,列举了新型现代化仪器的性能、特点及其应用范围。

本书可供大专院校、科学研究单位、厂矿企业从事发射光谱分析工作人员作为工作参考或技术培训之用。

图书在版编目(CIP)数据

原子发射光谱分析技术及应用/郑国经,计子华,
余兴编著. —北京:化学工业出版社,2009.12
ISBN 978-7-122-07029-6

I. 原… II. ①郑…②计…③余… III. 原子光
谱-发射光谱分析 IV. O657.31

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第200794号

责任编辑:任惠敏
责任校对:王素芹

文字编辑:刘志茹
装帧设计:韩飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印刷:北京永鑫印刷有限责任公司
装订:三河市万龙印装有限公司
720mm×1000mm 1/16 印张26 $\frac{3}{4}$ 字数559千字 2010年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:80.00元

版权所有 违者必究



前 言

原子发射光谱 (atomic emission spectroscopy, 简称 AES) 是由原子中核外电子受到外来能量的作用, 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。在实际应用中最为普及、最为有效的原子发射光谱分析及光谱仪器主要有: 火花源原子发射光谱法 (spark-atomic emission spectroscopy, 简称 Spark-AES)、电感耦合等离子体原子发射光谱法 (inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, 简称 ICP-AES) 及辉光放电原子发射光谱法 (glow discharge-optical emission spectroscopy, 简称 GD-OES)。

20 世纪 50 年代, 原子发射光谱就开始在我国推广和普及, 特别是在地质、冶金、机械等部门得到了广泛的应用, 建立了国产原子发射光谱仪器生产基地。1975 年, 由钱振彭教授和黄本立教授等组织编写的《发射光谱分析》很好地总结了前一时期我国原子发射光谱分析的实践经验。随着高新技术的发展, 原子发射光谱仪器性能及其分析技术不断提高, Spark-AES 已成为冶金炉前工艺控制、机械行业产品质量控制的常规分析测试手段。ICP-AES 和 GD-OES 由于商品仪器优越性能, 成为在元素分析及薄层分析上的有力检测手段。尤其是 20 世纪 70 年代迅速兴起的 ICP-AES, 既保留了原子发射光谱多元素同时分析的特点, 又具有溶液进样的灵活性与稳定性, 使原子发射光谱分析进入了一个崭新的发展阶段, 其应用领域扩大到各行各业。随着我国市场经济的迅速发展, 世界上先进的设备与技术也迅速传播到我国。同时 20 世纪 80 年代初, 我国有关的研发单位开始用自己组装的仪器开展 ICP-AES 技术的研究工作, 90 年代国产的 ICP-AES 仪器问世。现在 ICP-AES 已成为实验室广泛使用的常规分析仪器。

本书简要编辑了原子发射光谱分析的原理和必要的基础知识, 重点介绍在原子发射光谱仪器中几种实用类型仪器的组成、结构及其使用要求, 尤其是新型现代化仪器的性能及其在标准分析方法上的应用。着重介绍原子发射光谱分析方法在行业中的实际应用和典型实例, 并介绍了各类光谱分析方法在国家标准及行业标准中的应用及其执行情况, 同时简要介绍了光谱分析的误差分析及测定结果不确定度的数理统计方法, 为发射光谱分析数据的可比性和溯源性提供参考。

本书应用方面的内容多为作者多年来从事原子发射光谱分析及使用各种类型仪器的体会与工作经验编辑而成, 火花直读光谱分析及光谱分析数据处理部分由郑国经主笔, 电感耦合等离子体发射光谱分析部分由计子华主笔, 辉光放电光谱分析部

分由余兴主笔，全书由郑国经统稿。

本书可供大专院校、科学研究单位、厂矿企业从事发射光谱分析工作人员，作为工作参考或技术培训之用。

由于作者水平所限，所从事分析领域的局限性所致，难免以偏概全，存在不足之处，敬请读者批评指正。

编著者

2009年10月

目 录

第 1 章 原子光谱分析概述	1
1.1 光谱分析概况	1
1.2 光谱分析的发展历史	2
1.3 原子光谱仪器的发展	3
1.4 原子发射光谱分析技术的进展	5
第 2 章 原子发射光谱分析导论	7
2.1 光谱和光谱分析	7
2.1.1 光和光谱	7
2.1.2 原子光谱	10
2.2 原子光谱的基础概念	10
2.2.1 原子状态与光谱项	10
2.2.2 原子能级图	11
2.2.3 基态、激发态、亚稳态	12
2.2.4 共振线	12
2.2.5 原子线、离子线	13
2.2.6 激发能、电离能	13
2.3 原子发射光谱的基础理论	14
2.3.1 光谱光源等离子体	14
2.3.2 原子的碰撞与激发	14
2.3.3 激发态原子的辐射	16
2.3.4 激发过程	19
2.3.5 激发能级的分布	20
2.3.6 原子的电离	21
2.3.7 元素激发和电离与周期表的 关系	24
2.4 原子发射光谱分析的基础	25
2.4.1 元素光谱线类型和波长分布	25
2.4.2 谱线的轮廓	27
2.4.3 谱线的强度	36
2.4.4 光谱定性分析	49
2.4.5 光谱定量分析	52
2.5 原子发射光谱的仪器结构	53
2.5.1 激发光源	54
2.5.2 色散系统	62
2.5.3 检测系统	70
2.5.4 数据处理和控制系统	73
2.6 原子发射光谱的仪器类型	74
2.6.1 火花光源发射光谱仪	74
2.6.2 电感耦合等离子体发射光 谱仪	74
2.6.3 辉光放电光谱仪	74
参考文献	75
第 3 章 火花光源发射光谱分析	76
3.1 概述	76
3.1.1 发射光谱的电弧、火花激发 光源	77
3.1.2 火花光源直读光谱仪的 结构	78
3.1.3 火花光源直读光谱仪及其使用 方式	79
3.2 火花光源的能量激发作用	79
3.2.1 火花激发光源的特点	79
3.2.2 火花放电的激发机理	80
3.2.3 火花放电特性与火花线路参 数的关系	81
3.3 火花光源直读光谱仪的光源系统	83
3.3.1 火花光源的类型及其电路 特点	83
3.3.2 高压火花光源	83
3.3.3 低压电容放电火花光源	88
3.3.4 整流火花发生器	91

3.3.5 高速火花光源	92	3.6.7 光电光谱分析的误差来源	134
3.4 火花光源直读光谱仪的分光系统	93	3.7 火花光源发射光谱分析的应用	134
3.4.1 凹面光栅装置	93	3.7.1 钢铁及合金测定	135
3.4.2 凹面光栅光谱仪主要性能	96	3.7.2 有色金属及合金的成分 分析	142
3.5 火花光源直读光谱仪的测量系统	98	3.7.3 机械工业材料的分析测定	152
3.5.1 光电转换器件	98	3.7.4 航空及航天材料测定	156
3.5.2 光电转换测光方式	103	3.7.5 火花光源发射光谱分析的其他 应用	161
3.5.3 火花光源光谱分析的测量 技术	108	3.8 仪器的使用与维护	166
3.6 火花直读光谱仪的使用与分析 方法	119	3.8.1 工作环境、安全保障及安装 要求	166
3.6.1 火花直读光谱分析的操作 过程	119	3.8.2 辅助设备与气体供给	167
3.6.2 仪器的使用规程	123	3.8.3 仪器日常维护、保养与 调整	167
3.6.3 火花光谱分析样品的要求	127	3.8.4 常见故障及排除	169
3.6.4 标准化及标准样品	129	3.9 当前常用火花光源直读光谱仪	170
3.6.5 定量分析方法	130	参考文献	176
3.6.6 分析质量及其监控	133		
第4章 电感耦合等离子体发射光谱分析	177		
4.1 等离子体光源概述	177	4.4.2 平面光栅扫描式(顺序式)光 谱仪(Czerny-Turner型)	227
4.1.1 等离子体概述	177	4.4.3 组合型ICP光栅光谱仪	232
4.1.2 等离子体光源的分类及其 特性	177	4.4.4 中阶梯光栅固体检测器光谱 仪(即全谱式光谱仪)	233
4.1.3 电感耦合等离子体(ICP) 发展简史	178	4.5 干扰效应与校正	238
4.2 ICP光源物理化学性能特征	179	4.5.1 光谱干扰与校正	238
4.2.1 ICP火炬的形成过程	179	4.5.2 基体效应(或基体干扰)与 校正	241
4.2.2 ICP环状结构与趋肤效应	180	4.5.3 背景干扰与校正	242
4.2.3 ICP火炬的温度与温度不均 性及其分区	181	4.5.4 雾化干扰与校正	243
4.2.4 ICP火炬温度的测量	182	4.5.5 电离干扰与校正	243
4.3 ICP光谱仪装置结构	184	4.5.6 化学干扰与校正	244
4.3.1 ICP光谱仪的组成部分	184	4.6 样品分解	245
4.3.2 高频发生器	185	4.6.1 溶解法	246
4.3.3 ICP进样系统	189	4.6.2 熔融法	247
4.3.4 分光系统	204	4.6.3 烧结法(半熔法)	247
4.3.5 光电转换及测量系统	215	4.6.4 有机物样品的分解	248
4.4 几种常见的ICP发射光谱仪	225	4.7 标准溶液的制备	248
4.4.1 多通型凹面光栅光谱仪 (Paschen-Rung型)	225	4.7.1 制备单元元素标准储备液	249
		4.7.2 制备混合多元素标准溶液的	

注意事项	251	4.9.2 岩石、矿物、地球化学样品	
4.8 ICP 发射光谱分析“技巧”	253	分析	272
4.8.1 降低分析方法“检出限”的		4.9.3 环境保护样品的分析	278
措施	253	4.9.4 石油、化工样品分析	280
4.8.2 提高分析方法“精密度”的		4.9.5 化工材料与产品的分析	284
措施	256	4.9.6 食品、饮料样品分析	290
4.8.3 试样中分析高含量元素时应		4.9.7 生物与植物样品(包括中草药)	
注意的问题	257	分析	293
4.8.4 分析方法设定的要点	259	4.9.8 稀土金属、稀土氧化物中稀	
4.9 ICP-AES 分析技术的应用	260	土杂质元素与非稀土杂质元	
4.9.1 钢铁、有色金属样品		素样品分析	295
分析	260	参考文献	313
第 5 章 辉光放电发射光谱分析	314		
5.1 辉光放电的形成与基本		部分)	330
原理	314	5.4.2 辉光放电光谱仪器的基本	
5.1.1 辉光放电的形成及其		控制参数	335
特点	314	5.4.3 典型的辉光放电光谱	
5.1.2 辉光放电所产生的发		仪器介绍	336
射光谱	317	5.5 仪器的使用与维护	340
5.2 Grimm 型辉光放电光源	321	5.5.1 工作环境、安全保障及安装	
5.2.1 Grimm 型辉光放电光源的		要求	340
结构	321	5.5.2 仪器使用要求及操作	
5.2.2 Grimm 型辉光放电光源的		规程	341
供电方式	322	5.5.3 选择测量技术	343
5.3 Grimm 型辉光放电光源的改进	327	5.5.4 仪器的日常维护、保养与	
5.3.1 气体喷射装置	327	调整	346
5.3.2 第二阴极结构	328	5.5.5 常见故障及排除	348
5.3.3 微波增强	328	5.6 辉光放电光谱分析法应用	351
5.3.4 磁场效应	329	5.6.1 成分分析	351
5.3.5 改变放电气体	329	5.6.2 深度分析	357
5.4 辉光放电光谱仪器装置	330	5.7 辉光放电光谱分析的常用	
5.4.1 辉光放电光谱仪器的基本装置		谱线	360
(仪器基本结构及主要组成		参考文献	363
第 6 章 光谱分析的误差统计及数据处理	368		
6.1 分析数据的统计处理	368	6.2 光谱分析结果的误差分析	370
6.1.1 分析数据的特点	368	6.2.1 误差分析的基本概念	370
6.1.2 光谱分析数据的特点	369	6.2.2 光谱分析误差的来源	373
6.1.3 光谱分析数据的统计		6.2.3 光谱分析中的特征值——灵敏	
处理内容	369	度、检出限和测定限	375

6.2.4 光谱干扰对测定误差的影响及其干扰校正	377	6.4.2 “不确定度”的提出	396
6.3 光谱分析数据的统计处理	382	6.4.3 不确定度的基本概念	396
6.3.1 几个常见的基本术语	382	6.4.4 不确定度的分类及表示方法	397
6.3.2 数据的可靠性检验	383	6.4.5 不确定度的评定方法	398
6.3.3 分析数据的数字修约规则	394	6.4.6 估计不确定度的方法	399
6.3.4 校正曲线的回归分析	394	6.4.7 光谱分析中不确定度的计算	401
6.4 光谱分析中的不确定度	395	6.4.8 不确定度的应用	410
6.4.1 化学分析中的不确定度问题	395	参考文献	410
附录	411		
I. 常用 ICP 发射光谱分析谱线与检出限	411	II. 各种类型的发射光谱波长表与光谱图资料	420

第 1 章

原子光谱分析概述

1.1 光谱分析概况

光谱分析是利用物质的电磁辐射所形成的光谱来分析测定物质的组成，也是研究物质的原子、分子结构的有力工具和手段。由此发展起来的分析技术有原子光谱分析法和分子光谱分析法，并形成了各类光谱分析仪器。

光谱分析最早应用的是原子发射光谱 (atomic emission spectrometry, AES)，它为发现新元素发挥了重大的作用。原子发射光谱仪器则是最为常用的元素分析仪器。随着技术的进步，它经由摄谱仪、看谱镜到光电光谱仪，再到各种类型的直读光谱仪，现已发展成为一种非常实用、非常广泛的分析仪器。由于它是利用原子发射特征谱线所提供的信息来进行元素分析，具有多元素同时、快速、直接测定的优点，因此，在冶金、地质、机械制造、金属加工等工业生产上发挥了巨大的作用。

尽管原子发射光谱 (AES) 法是最早发展并应用于实际分析中的原子光谱分析技术，但是早期原子发射光谱分析法有其不足之处：分析时需要有一套组成、结构相似的标准样品，一些元素不易激发、灵敏度低、测定误差较大等。因此，发射光谱的发展曾经历了停滞阶段。20 世纪 50 年代，由于原子吸收光谱 (AAS) 分析法的出现，促进了原子光谱的发展。随后电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 分析法的出现，更将发射光谱分析推向了新的发展阶段。随着联用技术的发展，20 世纪 80 年代后期，ICP 光谱分析与质谱分析的联用，出现了等离子体质谱 (ICP-MS) 分析法，则是分析化学中又一个重大突破，被认为是具有更高灵敏度、更低检测限、光谱干扰少的最理想元素检测技术之一。

20 世纪 90 年代，由于分光系统和检测器的技术创新，光谱仪器结构上发生了重大变化，特别是进入 21 世纪以来，随着信息化和数字化时代的到来，发射光谱仪器向小型化、数字化发展，向所谓“全谱”直读功能发展，成为发射光谱分析的又一发展趋势。

1.2 光谱分析的发展历史

光谱分析最早应用的是原子发射光谱，作为一种分析技术的发展可以追溯至16世纪，它的发展首先应从牛顿（I. Newton）在1666年发现了光的色散现象开始，他于1672年《哲学学报》上发表的“关于光和颜色的新理论”一文中，首次把这些不同颜色的光带称为光谱（spectrum）。

1802年沃拉斯顿（Wollaston）和1841年夫琅荷费（Fraunhofer）独立地用间隔很小的细丝作光栅及用带狭缝的装置，对太阳光谱进行了研究，观察到在太阳的连续光谱中有大量的暗线，发现了原子吸收光谱，并绘制出其中的576条，当中最明显的有7条（其中1条为钠双线），并测量其波长，这些暗线后来称为夫琅荷费线。直到1859年，德国的光谱物理学家基尔霍夫（Kirchhoff）从实验中观察到钠光谱的亮双线正好位于太阳光谱中夫琅荷费标为D线的暗线位置上。他断言：“夫琅荷费线的产生是由于太阳外层的原子温度较低，因而吸收了由较高温度的太阳核心发射的连续辐射中某些特征波长所引起”，从而阐明吸收与发射之间的关系即基尔霍夫定律，根据夫琅荷费线可以测定太阳大气层的化学成分。

光谱定性起于1826塔耳波特（Talbot）研究了Na、K、Li和Sr的乙醇火焰光谱和Ag、Cu和Au的火花光谱，初步确定元素的存在。1835年惠特斯顿（Wheatstone）观察了Hg、Zn、Cd、Bi、Sn和Pb的火花光谱，并用来确定元素的存在。

但一般认为，真正的光谱分析是始于1859年本生（R. Busrn）和基尔霍夫的工作，他们研制了第一台实用的光谱仪，使用了能产生较高温度和无色火焰的光源——本生灯，系统地研究了一些元素，确定了光谱与相应的原子性质之间的简单关系，奠定了光谱定性分析的基础。

在此基础上，通过光谱分析法首先于1860年从碱金属中发现新元素Rb和Cs，以后又相继发现一系列新元素，如Tl（1862）、In（1863）、Ga（1875）、He（1895）以及Ne、Ar、Kr、Ge、Sc、Pr、Nd、Sm、Ho、Yb和Tm等，为光谱分析开始了实用阶段。

光谱定量分析方法的建立，早在1873年洛克儿（Lockyer）和罗伯茨（Roberts）发现了谱线强度、谱线宽度和谱线数目与分析物含量之间存在一定的关系；1882年哈特雷（Hartley）提出最后线原理，建立了半定量方法即谱线呈现法；在此基础上格拉蒙特（Gramont）做了大量深入的工作，首先建立了发射光谱定量分析方法。然而，由于同一样品的光谱中，谱线强度随光源激发条件的改变而强烈地变化，给光谱定量分析造成极大的困难。直到1925年格拉奇（Gerlach）首先提出了谱线的相对强度的概念，即提出内标法原理，用内标法来进行分析，提高了光谱分析的精密度和准确度，才真正奠定了光谱定量分析的

基础。

与此同时,1930年罗马金(Lomakin)和赛伯(Scheibe)用实验方法建立了光谱线的谱线强度与分析物含量之间的经验关系式 $I=ac^b$,至今仍是光谱定量分析的一个基本公式,即赛伯-罗马金公式。

但是这一时期的原子发射光谱仪器大多采用电弧或火花光源,因而有其不足之处:分析时需要有一套组成、结构相同的标准样品,一些元素不易激发、灵敏度低、测定误差较大等。因此,发射光谱的发展在20世纪60年代经历了一段停滞阶段。

1954年,沃尔什发明了空心阴极灯光源,创立了原子吸收光谱(AAS)分析法,利用溶液进样和火焰原子化等技术,以基态原子对其特征谱线的吸收作用进行定量分析,简化了光谱分析仪器,同时提高了光谱分析的测量精度。随后发展起来的石墨炉原子化原子吸收光谱法(GF-AAS),使光谱分析法的绝对灵敏度达到 10^{-12} g,大大促进了原子光谱的发展。但是,AAS分析法发展过程中也显现不足之处:分析的线性范围窄,只有1~2个数量级,而且由于采用空心阴极灯的锐线光源只能是单元素逐个测定的分析方法,直至连续光源的出现仍难以做到实质上的多元素同时测定。

在二十世纪70~80年代,应用等离子体光源,结合原子吸收的溶液进样技术,出现了电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)分析法再次使发射光谱分析功能得到极大地提高,将发射光谱分析推向了新的发展阶段,被誉为“发射光谱发展新的里程碑”。

随着高新技术的引入,一些新的光源(如微波等离子体、辉光放电、激光诱导等)的研究成功,以及广泛地应用微电子技术和数字化技术的结合,使发射光谱分析向高精度和高可靠性发展,向更宽应用范围发展,使光谱定量分析在现代分析化学中占有极为重要的地位。

1.3 原子光谱仪器的发展

1928年出现了第一台商品摄谱仪Q-24中型石英摄谱仪及1954年贾雷尔-阿什(Jarrell-Ash)公司生产了第一台平面光栅摄谱仪,使光谱分析成为工业的重要分析方法,广泛应用于冶金、地质等领域,在科学研究及生产控制中起到了积极的作用。

随着电子技术的发展,光谱仪器也开始向光电化、自动化方向发展。1944年,海斯勒(Hasler)和迪特(Dieke)首推由美国ARL公司生产的光电直读光谱仪,用衍射光栅作色散元件,将待测元素线从出射狭缝引出,用12只光电倍增管接收,用光电法代替摄谱法;自1945年迪克和克罗斯怀特介绍了用于大型光栅摄谱仪的光电直读仪以来,在50~60年代光谱仪器得到了逐步完善。70年代以后,由于电

子计算机和微处理机技术的迅猛发展，有力地促进了光谱仪器的光电化和自动化。

在对发射光谱法的光源进行深入研究和改革的过程中，人们发现了利用等离子炬作发射光谱的激发光源，并采用 AAS 的溶液进样方式，创立起一类既具有发射光谱法多元素同时分析的特点，又具有吸收光谱法溶液进样的灵活性和稳定性的新型仪器——ICP-AES 分析方法，把发射光谱分析技术推向一个新的发展阶段。

早期的光电光谱仪仅局限于有色金属及钢铁分析，随着新型光源的发展，特别是 ICP（电感耦合等离子体）光源的应用，使得光电光谱仪得到飞速的发展。现在世界上已有许多国家生产各种类型的原子光谱仪，如美国的热电（TJA）公司、珀金埃尔默（PE）公司、利曼（Leeman）公司、瓦里安（Varian）公司、英国希尔格（Hilger）公司，德国斯派克（Spectro）公司、耶拿（Yena）公司，法国若比·伊冯（JY）公司，日本岛津公司、日立公司，意大利 LAB 公司等，制造的仪器种类很多，性能和用途十分广泛。

与光电光谱仪发展的同时，原子吸收光谱仪从 1959 年澳大利亚 GBC 公司推出第一台商用仪器至今仍然不断发展，火焰与石墨炉原子吸收光谱仪应用十分普遍，不管是常量还是微量元素分析，都有原子吸收分析的一席之地。原子荧光光谱仪是原子发射与原子吸收结合的产物，我国郭小伟等研制出氢化物发生原子荧光仪器，在测定可生成氢化物的元素 As、Se、Sb、Bi、Hg 等方面很有效，并发展成为一类具有中国特色的原子荧光仪器。在国内有多家仪器厂生产。

在原子光谱分析的发展过程中，人们从光谱仪器的光源、分光系统和检测器等方面，不断加以改进，发展了火花、等离子体、辉光放电等不同特点的光谱分析方法和现代仪器。这些新光源的开发，使光电光谱仪的应用从常量元素分析扩展到高含量元素分析、痕量元素分析和表面逐层分析。因此，光电光谱仪不仅在采矿、冶金、石油、燃化、机械制造等工业中作为定性和定量分析的工具，而且在农业、食品工业、生物学、医学核能以及环保领域发挥着重要的作用。

随着仪器制造技术的不断发展，光谱仪器的分辨率不断得到提高（实际分辨率可达到 0.005nm）和波长应用范围得到拓宽（可以测至 120~850nm，从远紫外区到近红外区的谱线），可以适用于复杂样品的直接测定，以及金属材料中的氮、氢、氧等气体成分的快速测定。

仪器的灵敏度也显著提高，火花光源发射光谱仪器可以直接测定高纯金属中 $\mu\text{g/g}$ 级的痕量元素；等离子体发射光谱仪器的分析灵敏度已可接近石墨炉原子吸收仪器的分析水平。

仪器的自动化程度也得到不断发展，面向冶金工业生产的全自动光谱仪，从自动制样、测量到报出结果仅需 90s，实现无人自动操作。直读仪器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，作为冶金、机械等行业中金属料场的分析工具，对合金牌号的鉴别、废旧金属分类、金属材料等级鉴别的一种有效工具，从而使光谱仪器向更为实用和更为普及的应用发展。

20世纪90年代,在ICP发射光谱仪器上率先采用了中阶梯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,而又能更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。新型固体检测器属高集成型电子元件,每个像素仅为几个微米宽、面积只有十几个平方微米的检测单元,可以同时检测多条分析谱线,便于进行谱线强度空间分布和背景信息的同时测量,有利于谱线干扰校正技术的采用,克服光谱干扰,提高选择性和灵敏度。而且仪器的体积结构可以更为紧凑,已成为现代直读光谱仪器的发展方向。

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;与已被淘汰的摄谱仪相比,无法像照相干版记录方式那样保留所有谱线,只能对预先设定好的谱线进行测定,由于受到分光系统和检测器的种种限制,传统光电倍增管检测器最多只能记录下50~60条谱线的信息,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。因此,光谱仪器在色散系统结构上的改变、固体检测元件的使用和高配置计算机的引入等方面,仍是发射光谱仪器进一步发展的方向。

1.4 原子发射光谱分析技术的进展

与化学分析的发展历程相似,原子发射光谱分析技术的进步从20世纪50年代的仪器化、60年代光电直读化、70年代的微机化、80年代的智能化到90年代以来的数字化,可以看出原子发射光谱仪器的发展也是向高灵敏度、高选择性、快速、自动、简便和经济实用发展。

传统的以光电倍增管为检测器的电弧和火花光谱仪仍在进一步的发展,并开发出高动态范围的光电倍增管检测器(HDD),检测灵敏度和线性范围都有较大的提高。在测光方式上,通过对火花激发机理的研究和计算机软件的应用,提出了峰值积分法(PIM)、峰辨别分析(PDA)、单火花评估分析(SSE)和单火花激发评估分析法(SEE)和原位分布分析技术(OPA),这些技术相应的硬件和软件的应用,可以明显地提高复杂样品的分析灵敏度和准确度。而PDA、SSE、SEE和OPA技术还在解决部分状态分析的问题上发挥了作用,如钢铁中的固溶铝和非固溶铝的定量分析、氮和硫的夹杂物的测定等,使火花光谱分析的测定精密度和准确度都有较大的提高。

火花光谱的测定范围向远紫外波段扩展,在测定金属材料中的气体成分、超低碳和其他非金属的分析技术和方法研究和改进,使氮、氧含量的测定已经达到

10 $\mu\text{g/g}$ 以下, 碳的含量测定可低至 1 $\mu\text{g/g}$, 分析精度接近常规分析法的要求。

固体样品直接分析一直是发射光谱的应用优势, 但制备或得到固体标准的困难也是其推广应用中所遇到的最大难题。电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 分析技术的出现, 由于具有溶液进样的优点, 使发射光谱分析不仅在传统应用领域, 冶金、地质、机械制造等行业中作为定性和定量分析的工具, 而且扩大到农业、食品工业、生物学、医学核能以及环境保护等领域中作为化学成分的监控手段, 扩展了发射光谱分析的应用范围, 同时将发射光谱分析推向了新的发展阶段。光谱仪器制造技术的不断提高, 特别是中阶梯光栅交叉色散和固体检测元件等新技术, 在 ICP 直读仪器上得到推广应用, 推出所谓全谱型直读仪器, 成为今后发射光谱同时型仪器的一个发展趋势。也为发射光谱仪器向小型化、实用化发展提供了技术基础。

辉光放电 (GD) 用于原子发射光谱的激发光源, 在直读光谱仪器的推动下得到迅速的发展, GD-AES 的商品仪器得到发展。直流辉光放电 (DC-GD) 模式用于分析导体样品, 射频辉光放电 (RF-GD) 模式可以分析所有固体 (导体、半导体、绝缘体), 将是发射光谱仪器发展的又一新的应用领域。GD 作为 AES 的激发光源对样品表面具有溅射和激发能力, 有利于进行分层分析和薄层样品的分析。从而使发射光谱分析的应用扩大到材料表面的研究和分析。

原子发射光谱分析技术在材料分析上的应用, 在传统意义上的成分含量分析, 取得高灵敏度、高精度、高效、快速、经济和简便实用的进步。同时在各成分的分布分析及元素状态的分析方面也取得进展。

在了解和利用材料方面, 材料的平均成分无疑是极其重要的。而微量元素和夹杂元素的含量和化合态以及它们在材料中的分布, 也是材料研究中不可或缺的信息。成分分布分析包括表面成分分布分析和深度分析两部分。作为发射光谱的原态分析, 通过光谱法不仅可以获得宏观的成分分布, 也可以得到材料中的部分微观成分的信息, 这将是发射光谱分析技术在实际应用领域中的发展前景。

第 2 章

原子发射光谱分析导论

2.1 光谱和光谱分析

2.1.1 光和光谱

2.1.1.1 光

光是一种电磁辐射，具有波动性（称为电磁波）和粒子性（称为光子）。作为电磁波是在空间传播的交变电场和磁场，其波动性质可以用速度（光速 c ）、频率（波长）和强度等参数来加以描述。不同的电磁波具有不同的频率（ ν ）或波长（ λ ），它们之间的关系在真空中可用下式表述：

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

电磁波通过不同介质时，频率不变而波长要发生改变。光波在真空中的传播速度被确认为 3×10^{10} cm/s，在空气中的传播速度与真空传播速度略有差别，所以同一波长在真空谱线表与空气谱线表中略有区别。然而此相差不大，因此通常也用这一公式来表述频率与波长在空气中的关系。

作为光波它具有波的性质，因此有反射、折射、散射、干涉、衍射和偏振等现象，各类光谱仪器的结构正是依据这些性质，进行分光、色散，设计出各类光谱分光仪器。

电磁辐射具有不同的能量，它与物质之间的能量交换，可以看作为能量不连续的量子化粒子流，即光子的作用来描述，而光子的能量正比于电磁辐射的频率。这种电子辐射的能量变化，与频率或波长的关系可用下式表述：

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

式中， E 为电磁辐射的量子化能量，eV； h 为普朗克（Planck）常数， 6.623×10^{-34} J·s； c 为光速； λ 为波长，nm。

电磁辐射与物质之间的能量交换，光电子换能器对辐射强度的测定均与光的粒

子性相关。光谱仪器正是利用光电池、光电倍增管或各种固体检测器与光子的能量交换来测定光的强度。

2.1.1.2 光谱

光谱是处于不同状态的物质，在状态发生变化时所产生的电磁辐射，经色散系统分光后，按波长或频率或能量顺序排列就形成通常所说的光谱。按电磁辐射的本质，光谱可分为：原子光谱、分子光谱、X射线能谱、 γ 射线能谱等种类。

电磁波谱根据能量的高低排列由短波段的 γ 射线、X射线到紫外光、可见光、红外光（光学光谱）到长波段的微波和射频波（波谱），可以有如表 2-1 所列的不同光谱类型。

表 2-1 电磁波谱与相关的光谱类型

波长范围	电磁波区域	跃迁类型	光谱分析类型
$<0.005\text{nm}$	γ 射线区	核能级	(穆斯堡尔谱)
$0.005\sim 10\text{nm}$	X射线区	K,L层电子能级	(X射线荧光光谱)
$10\sim 200\text{nm}$	真空紫外区		原子光谱
$200\sim 400\text{nm}$	近紫外区		
$400\sim 800\text{nm}$	可见光区		
$0.8\sim 2.5\mu\text{m}$	近红外光区	分子振动能级	分子光谱
$2.5\sim 50\mu\text{m}$	中红外光区		
$50\sim 1000\mu\text{m}$	远红外光区	分子转动能级	
$1\sim 300\text{mm}$	微波区		
$>300\text{mm}$	射频区	电子和核自旋	(核磁共振波谱)

2.1.1.3 光谱的形状

光谱按外形或强度随波长或频率的分布轮廓，可分为线状光谱、带状光谱和连续光谱。

线状光谱是由一系列分立的有确定峰位的锐线光谱组成。当辐射物质是单个气态原子时，产生的紫外可见光区的线光谱，其自然宽度约为 10^{-5}nm ；谱线的宽度可因各种因素而变宽。

带状光谱是由多组具有多条波长靠得很近的谱线，由于仪器分辨不开而呈带状分布。当辐射物质是气态分子时，且存在气态基团或小的分子物质时，则会产生带状光谱。此时不仅产生原子能级的跃迁，还产生分子振动和转动能级的变化，由很多量子化的振动能级以及转动能级叠加在分子的基态电子能级上而形成，由许多紧密排列的谱线组所组成的带光谱，由于它们紧密排列，以至于仪器难以分辨，而呈带状的光谱。

连续光谱则是由于背景增加而形成光谱的连续部分，一般宽度在 350nm 以上。当辐射源中存在固体颗粒或凝聚微粒时，由于热辐射（黑体辐射）而产生连续光