

RoHS检测仪之ICP发射光谱的原理详解及特点应用

市场方案中心

联系电话：18665977891/15118125372

更多方案请关注微信公众号：



等离子体 原子发射光谱分析仪

(Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES)



世界范围最高端ICP-TOFMS 飞行时间质谱仪，澳大利亚GBC（鸿永精仪）

关键词：

- 1) 分析对象为大多数金属原子；
- 2) 物质原子的外层电子受激发射产生特征谱线（线光谱）；
- 3) 谱线波长——定性分析；谱线强度——定量分析。

概述：

原子发射光谱是利用原子或离子在一定条件下受激而发射的特征光谱来研究物质化学组成的分析方法。50年代原子发射光谱发展缓慢。1960年，工程物理学家Reed设计了环形放电感耦等离子炬，指出可用于原子反射光谱中的激发光源。光谱学家塞尔和格伦菲尔德将之用于发射光谱分析，建立了首台电感耦合等离子发射光谱仪。自70年代，ICP - AES获得了广泛的应用。

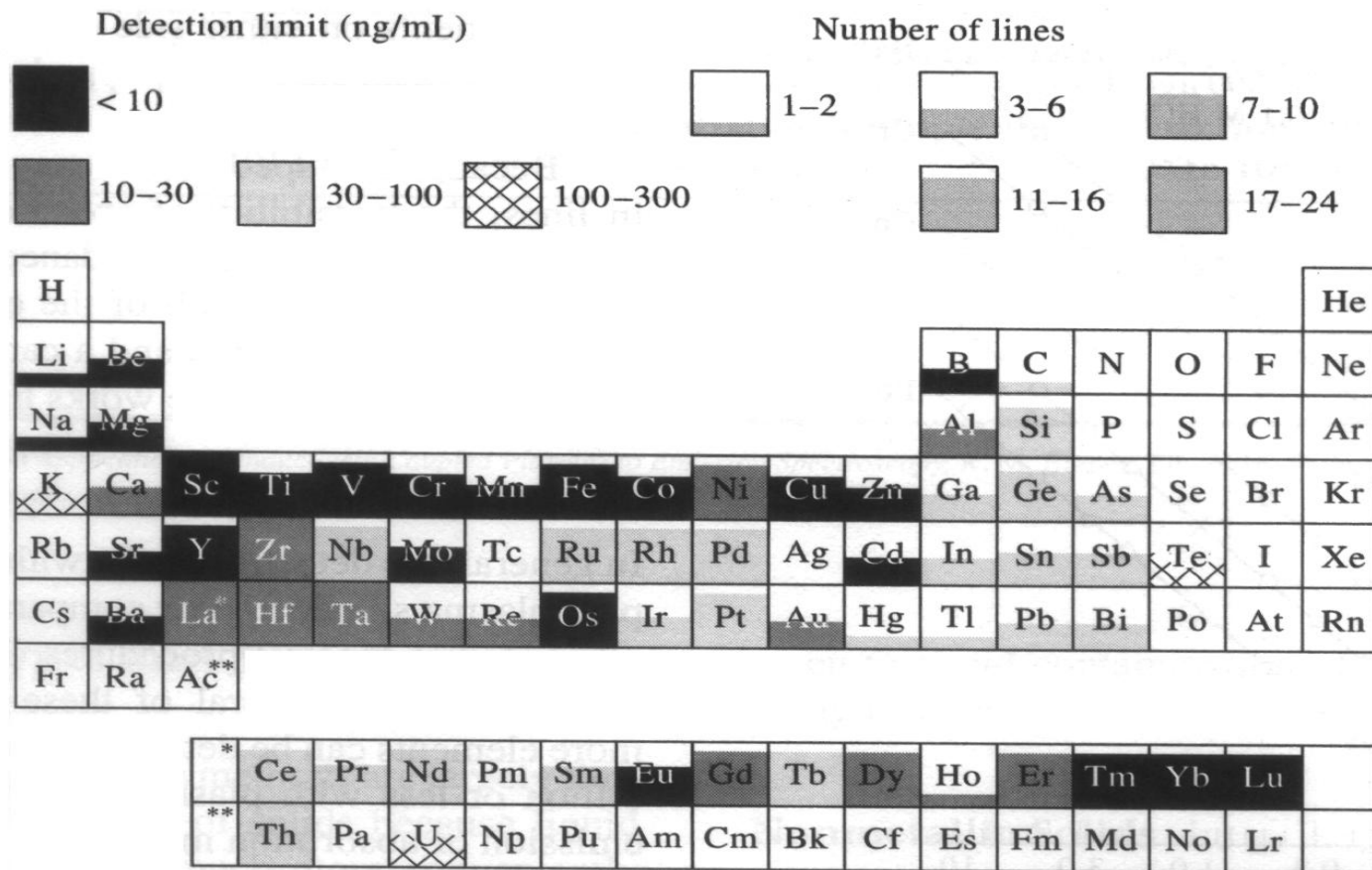
定义：AES是据每种原子或离子在热或电激发下，发射出**特征**的电磁辐射而进行元素定性和定量分析的方法。

历史：1859年德国学者Kirchhoff & Bensen——分光镜；
随后30年——定性分析；1930年以后——定量分析

AES特点

- 1) 多元素检测(multi-element);
- 2) 分析速度快: 多元素检测; 可直接进样; 固、液样品均可
- 3) 选择性好: Nb与Ta ; Zr与Ha , Rare-elements;
- 4) 检出限低: $10^{-0.1}\mu\text{g/g}$ ($\mu\text{g/mL}$); ICP-AES可达ng/mL级;
- 5) 准确度高: 一般5-10% , ICP可达1%以下;
- 6) 所需试样量少 ;
- 7) 线性范围宽(linear range) , 4~6个数量级;
- 8) 无法检测非金属元素: O、S、N、X(处于远紫外) ; P、Se、Te-----难激发 , 常以原子荧光法测定)

Characterization of the Detection Power of ICP-AES



ICP-AES对周期表中元素的检测能力
(阴影面积表示使用的谱线数目；背景深浅表示检测限大小)

基本原理

等离子体(Plasma)是指电子和离子浓度处于平衡状态的电离的气体。这种气体不仅含有中性原子和分子，而且含有大量的电子和离子，因而等离子体是电的良导体，因其正、负电荷密度几乎相等，故从整体来看是电中性的。采用频率为7—50兆赫的高频电源感应加热原理，使流经石英管的工作气体（Ar、N₂、空气等）电离所产生的火焰状的等离子体就是电感耦合高频等离子炬。

电感耦合高频等离子体发射光谱仪（ICP-AES）是以射频发生器提供的高频能量加到感应耦合线圈上，并将等离子炬管置于该线圈中心，因而在炬管中产生高频电磁场，用微电火花引燃，使通过炬管中的氩气电离，产生电子和离子而导电，导电的气体受高频电磁场作用，形成与耦合线圈同心的涡流区，强大的电流产生高热，从而形成火炬状的并可以自持的等离子体，由于高频电流的趋肤效应及内管载气的作用，使等离子体呈环状结构。样品由载气（氩气）带入雾化系统进行雾化后，以气溶胶形式进入等离子体的轴向通道，在高温和惰性气氛中被充分蒸发、原子化、电离和激发，发射出所含元素的特征谱线，由光栅分光系统将各种组分原子发射的多种波长的光分解成光谱，并由光电倍增管接受。根据特征谱线的存在与否，鉴别样品中是否含有某种元素（定性分析）；根据特征谱线强度确定样品中相应元素的含量（定量分析）。

基本原理

1. 原子发射光谱的产生过程：

1) 能量（电或热、光） \longrightarrow 基态原子

2) 外层电子(outer electron)（低能态 E_1
高能态 E_2 ）

3) 外层电子（低能态 $E_1 \longleftarrow$ 高能态 E_2 ）

4) 发出**特征频率**(ν)的光子:

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

几个概念

- ◆ **激发电位(Excited potential) : 由低能态--高能态所需要的能量, 以eV表示。每条谱线对应一激发电位。**
- ◆ **原子线 : 原子外层电子的跃迁所发射的谱线, 以I表示, 如Na(I)**
- ◆ **共振线(Resonance line) : 由激发态到基态(Ground state) 跃迁所产生的谱线, 激发电位最小—最易激发—谱线最强。**
- ◆ **电离电位(Ionization potential)和离子线 : 原子受激后得到足够能量而失去电子—电离; 所需的能量称为电离电位; 离子的外层电子跃迁—离子线。以II, III, IV等表示。**

原子能级与能级图(Energy level diagram)

原子能级以光谱项符号表示：

$$n^{2S+1}L_{2J+1}$$

核外电子的运动状态描述：

1) 单个价电子运动状态

n — 主量子数，电子能量及距原子核的距离； $n=1, 2, 3, \dots$

l — 角量子数，电子角动量大小，及轨道形状（空间伸展方向）

$$l=0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

m — 磁量子数，角动量分量，磁场中电子轨道的空间伸展方向，

$$m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

m_s — 自旋量子数，电子自旋的方向， $\pm 1/2$

多个价电子的运动状态

N — 主量子数；

L — 总角量子数，为 l 的矢量和： $L = \sum l_i$ ，如对于含2个价电子的原子：

$$L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), (l_1 + l_2 - 2), \dots, |l_1 - l_2|$$

S — 总自旋量子数，为各个 m_s 的矢量和： $S = \sum m_s$

其值可取： $0, \pm 1/2, \pm 1, \pm 2/3, \pm 2, \dots$

J — 为内量子数，轨道运动与自旋运动的相互作用，即轨道磁距与自旋磁距的相互作用而得出。即

$$J = L + S$$

具体求法是： $J = (L + S), (L + S - 1), (L + S - 2), \dots, |L - S|$

a) 当 $L \geq S$ ， $J = L + S$ 到 $L - S$ ，有 $(2S + 1)$ 个取值

b) 当 $L < S$ ， $J = S + L$ 到 $S - L$ ，有 $(2L + 1)$ 个取值

因此：描述多个价电子的运动状态可用下列光谱项来表示：

$$n^{2S+1}L_J$$

其中 **$2S + 1$** 称为光谱的多重性 (Multiplet)。

例如：单价电子 $\boxed{\uparrow}$ 或 $\boxed{\downarrow}$

Na: $3s^1$ -----($3s^1, 4s, 5s\dots$)- ($3p, 4p, 5p\dots$)- ($3d, 4d, 5d\dots$)...

a) $S = +1/2$ 或 $-1/2$; $L = l = 0$; $J = [L + S, L - S] = 0 + 1/2 = 1/2$

${}^2S_{1/2}$

b) $S = +1/2$ 或 $-1/2$; $L = l = 1$; $J = [L + S, L - S] = 3/2, 1/2$

c) ${}^2P_{1/2}, {}^2P_{3/2}$

d) $S = +1/2$ 或 $-1/2$; $L = l = 2$; $J = [L + S, L - S] = 5/2, 3/2$

${}^2D_{3/2}, {}^2D_{5/2}$

产生双重线(Doublet): 如Na, Li, Mg(I)

对Na, Mg(I):

$3^2S_{1/2}$ ----- $3^2P_{3/2}$

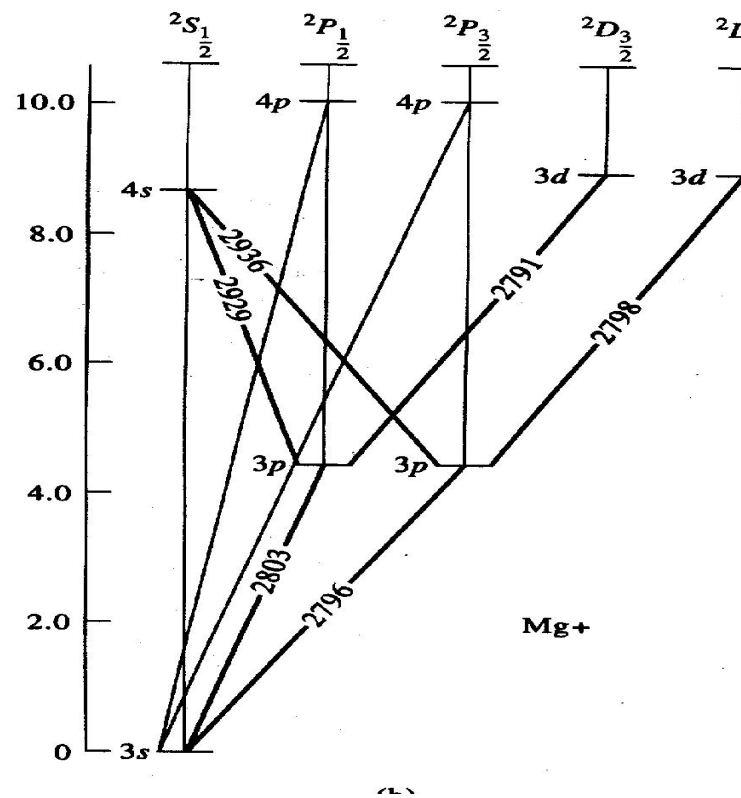
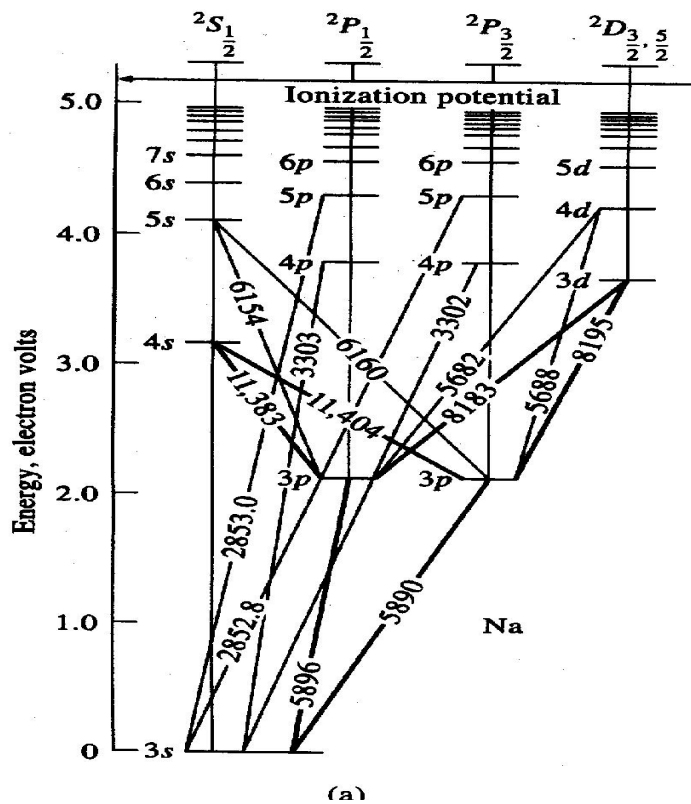
Na 589.0 nm(D₂线)

Mg(I) 280.3 nm

$3^2S_{1/2}$ ----- $3^2P_{1/2}$

Na 589.6 nm(D₁线)

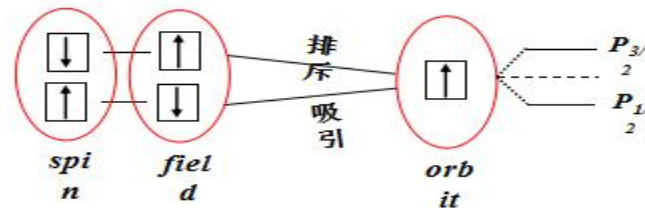
Mg(I) 279.6 nm



钠原子及Mg⁺ (I) 能级图

对能级图的理解：

- 1) 当能量高于约 5.2 和 10.2 eV 时，Na 和 Mg(I) 的 3s 电子将电离；
- 2) 水平线表示不同原子轨道的能级分布；垂直线表示不同电子层 (n) 下，相同原子轨道的能级分布。
- 3) p 轨道分裂成能量差别不大的两个 p 轨道 ($P_{1/2}$ 和 $P_{3/2}$)； d 轨道分裂成能差极微的两个 D 轨道 ($D_{3/2}$ 和 $D_{5/2}$ ，在图中将其写成 $D_{3/2,5/2}$)；



- 4) 较高能态的单电子原子轨道 p , d , f 均分裂为两种状态，即都产生双线，与原子是否荷电无关；但不同轨道间的能量差相差较大。

双价电子

外层电子： $3s^2$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ (单重基态)、单重激发态： $\boxed{\uparrow}\boxed{\downarrow}\boxed{}\boxed{}$ 、三重激发态： $\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{}\boxed{}$

$S=(1/2-1/2); (1/2+1/2)$ ，即 0 (异向) 和 1 (同向)。

光谱多重性为： $2S+1=1$ 和 3，即产生单线和双重线

a) 自旋方向不同(单重线)： $S=0$

当 $L=0$ 时， $2S+1=1$ ；而 $J=[L+S, L-S]$ ，即 J 取0，光谱项： 1S_0

当 $L=1$ 时， $2S+1=1$ ；而 $J=[L+S, L-S]$ ，即 J 取1，光谱项： 1P_1

当 $L=2$ 时， $2S+1=1$ ；而 $J=[L+S, L-S]$ ，即 J 取2，光谱项： 1D_2

b) 自旋方向相同(三重线)： $S=1$

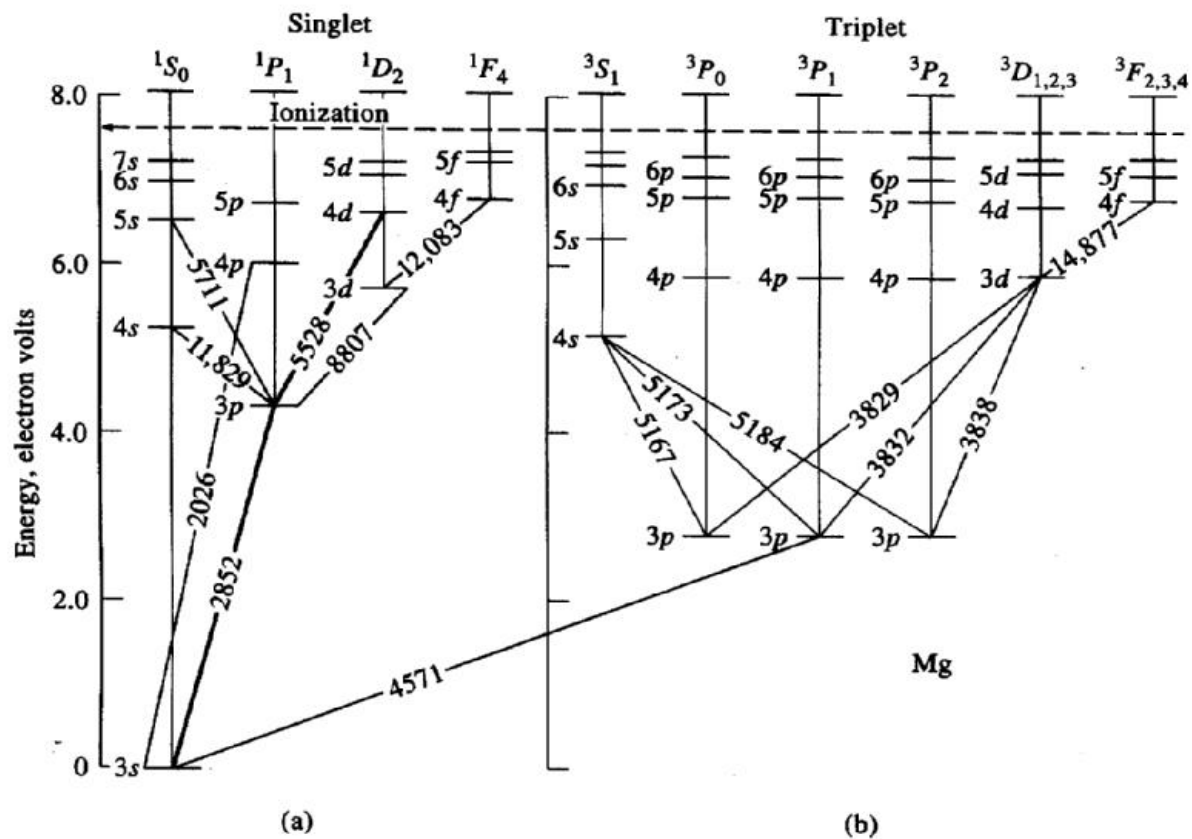
当 $L=0$ 时， $2S+1=3$ ；而 $J=[L+S, L-S]$ ，即 J 取1，光谱项： 3S_1

当 $L=1$ 时， $2S+1=3$ ；而 $J=[L+S, L-S]$ ，即 J 取2, 1和0，光谱项： $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$

当 $L=2$ 时， $2S+1=3$ ；而 $J=[L+S, L-S]$ ，即 J 取3, 2和1，光谱项： $^3D_3, ^3D_2, ^3D_1$

单重线(Singlet)： $^3^1S_0$ ----- $^3^1P_1$ (Mg 285.2 nm)

三重线(Triplet)： 4^3S_1 — 3^3P_0 ; 4^3S_1 — 4^3P_1 ; 4^3S_1 — 3^3P_2



Mg原子能级图

那么对于含三个或者多个价电子的原子，其谱线的多重性 ($2S+1$) 如何计算呢？

这里给出结果：

价电子数目	可能产生的多重性	元 素
3	双重线、四重线 (quartet)	Sc, Y.....
4	单重线、三重线、五重线 (quintet)	Ti, Zr.....
5	双重线、四重线、六重线 (sextet)	V, Nb.....

注意：对于较重的原子，尤其是过渡元素，不能简单的用能级图描述，因这些元素原子能级极为复杂，可发射大量谱线。如，Li-Cs(30~645条)；Mg(173)-Ca(662)-Ba(472)；Cr(2277)-Fe(4757)-Ce(5755)。

跃迁定则 (Transition rule)

(1) $\Delta n=0$ 或任意正整数

(2) $\Delta L=\pm 1$, $S \longleftrightarrow P$; $P \longleftrightarrow D$; $D \longleftrightarrow F$

(3) $\Delta S=0$;

(4) $\Delta J=0, \pm 1$ ($J=0$ 时, $\Delta J=0$ 的跃迁为禁戒跃迁)

只满足以上条件的光谱项之间才能发生跃迁!

两点说明:

1) 以上定则不是绝对的, 但机会极少; 如一旦发生, 其谱线强度都很弱;

2) 每个光谱支项 $n^{2S+1}L_J$ 在磁场中可进一步分裂成 $2J+1$ 个能级, 称之为 *Zeeman effect* 或谱线的 *ultra-fine structure*.

AES 定性原理

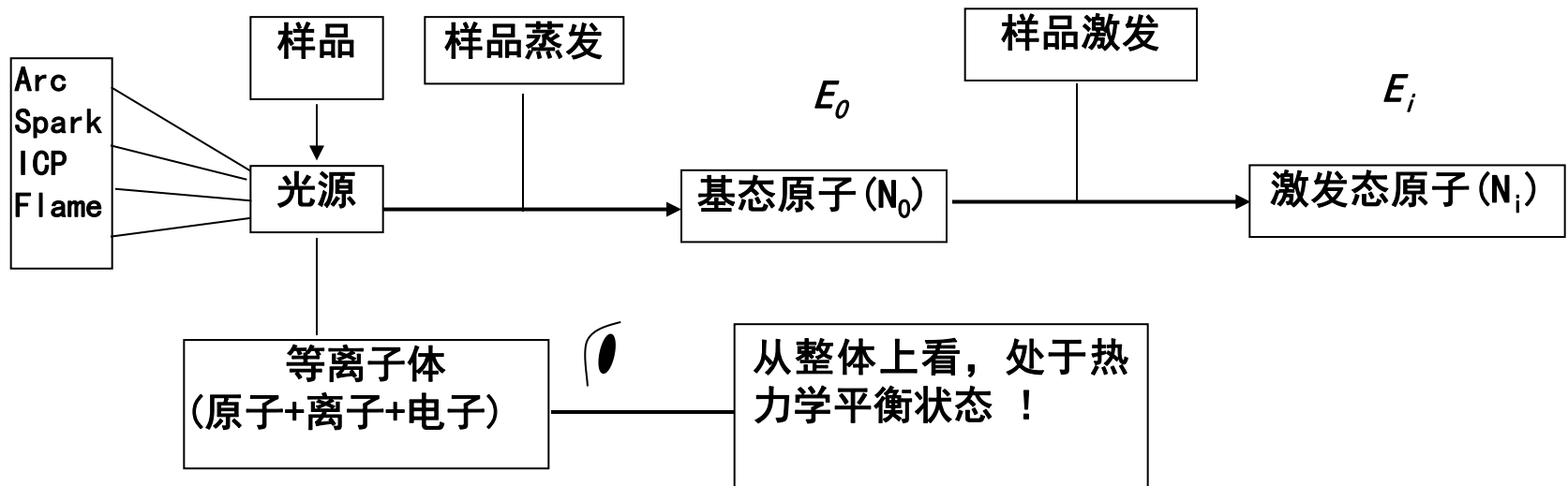
量子力学基本理论告诉我们：

- 1) 原子或离子可处于不连续的能量状态，该状态可以光谱项来描述；
- 2) 当处于基态的气态原子或离子吸收了一定的外界能量时，其核外电子就从一种能量状态（基态）跃迁至另一能量状态（激发态）；
- 3) 处于激发态的原子或离子很不稳定，经约 10^{-8} 秒便跃迁返回到基态，并将激发所吸收的能量以一定的电磁波辐射出来；
- 4) 将这些电磁波按一定波长顺序排列即为原子光谱（线状光谱）；
- 5) 由于原子或离子的能级很多并且不同元素的结构是不同的，因此对特定元素的原子或离子可产生一系不同波长的**特征光谱**，通过识别待测元素的特征谱线存在与否进行定性分析——**定性原理**。

6. AES定量原理 (*Quantification*)

1) *Boltzmann*分布与谱线强度 (*Intensity*)

AES分析进行定量测量的基础就是谱线的强度特性。那么，谱线强度与待测物浓度之间到底有什么样的关系呢？



当 Plasma 处于热力学平衡状态时，位于基态的原子数 N_0 与位于激发态原子数 N_i 之间满足 *Boltzmann* 分布：

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

其中， g 为统计权重 ($2J+1$)； k 为 Boltzmann 常数 ($1.38 \times 10^{-23} \text{J}/^\circ\text{C}$)：

电子在 i, j 能级间跃迁产生的谱线强度 I 与跃迁几率 A 及处于激发态的原子数 N_i 成正比，即

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

由于激发态原子数目较少，因此基态原子数 N_0 可以近似代替原子总数 $N_{\text{总}}$ ，并以浓度 c 代替 $N_{\text{总}}$ ：

$$I_{ij} = k_1 N_0 = k_1 N_{\text{总}} = ac$$

简单地， $I \propto c$ ，此式为光谱定量分析的依据。

更进一步，考虑到谱线的自吸效应系数 b ：

$$I = ac^b \text{ (Schiebe-Lomarkin公式)}$$

取对数，上式变为：

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

此式为 AES 分析的最基本的关系式。

以 $\log I$ 对 $\log c$ 作图，得校正曲线。当试样浓度高时， $b < 1$ ，工作曲线发生弯曲。

2) 影响谱线强度 I 因素:

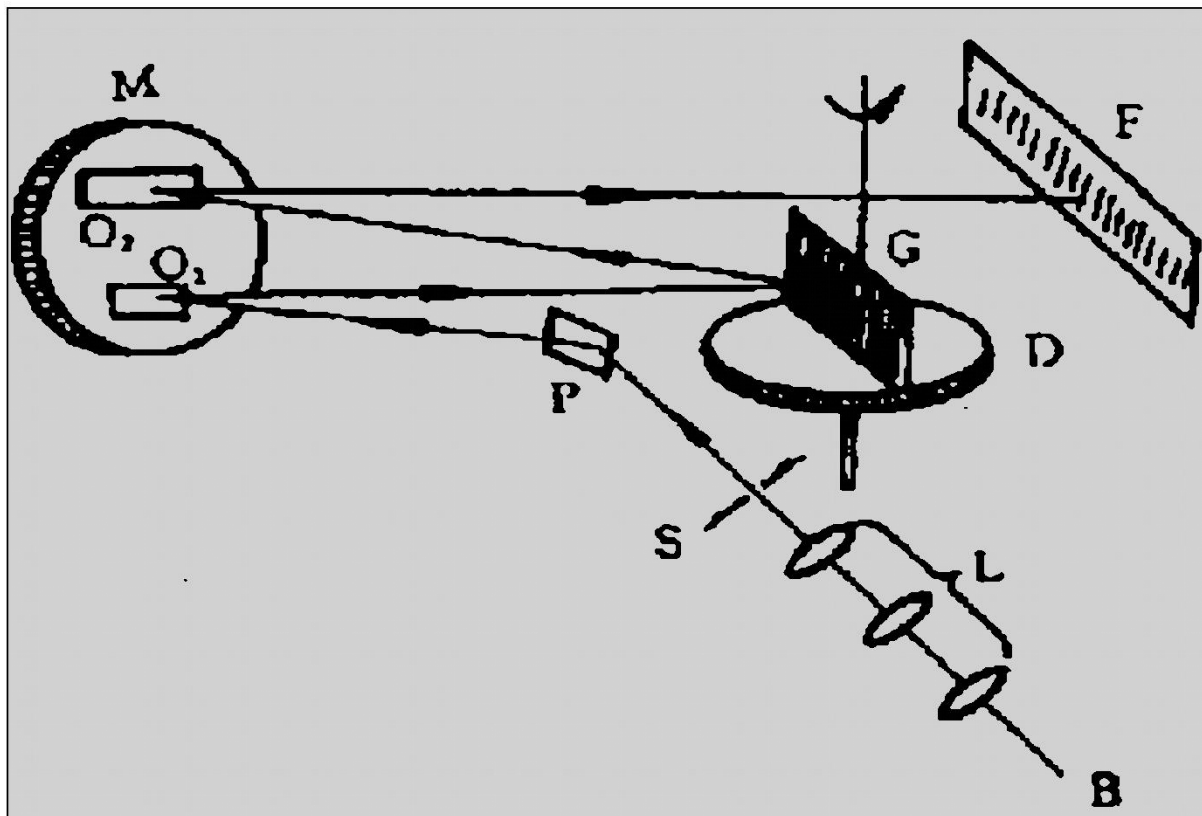
- a) 统计权重 g (weight) ;
- b) 跃迁几率(probability) ;
- c) 激发电位或激发能 ΔE ;
- d) 谱线的自吸(self-absorption)及自蚀(self-reversal) ;
- e) 激发温度 T ;
- f) 基态原子数 N_0 或浓度 c ;

前三项由待测物原子自身的性质决定，如核电荷数、外层电子、轨道状态等。

影响谱线强度及其稳定性最重要的因素是温度 T !

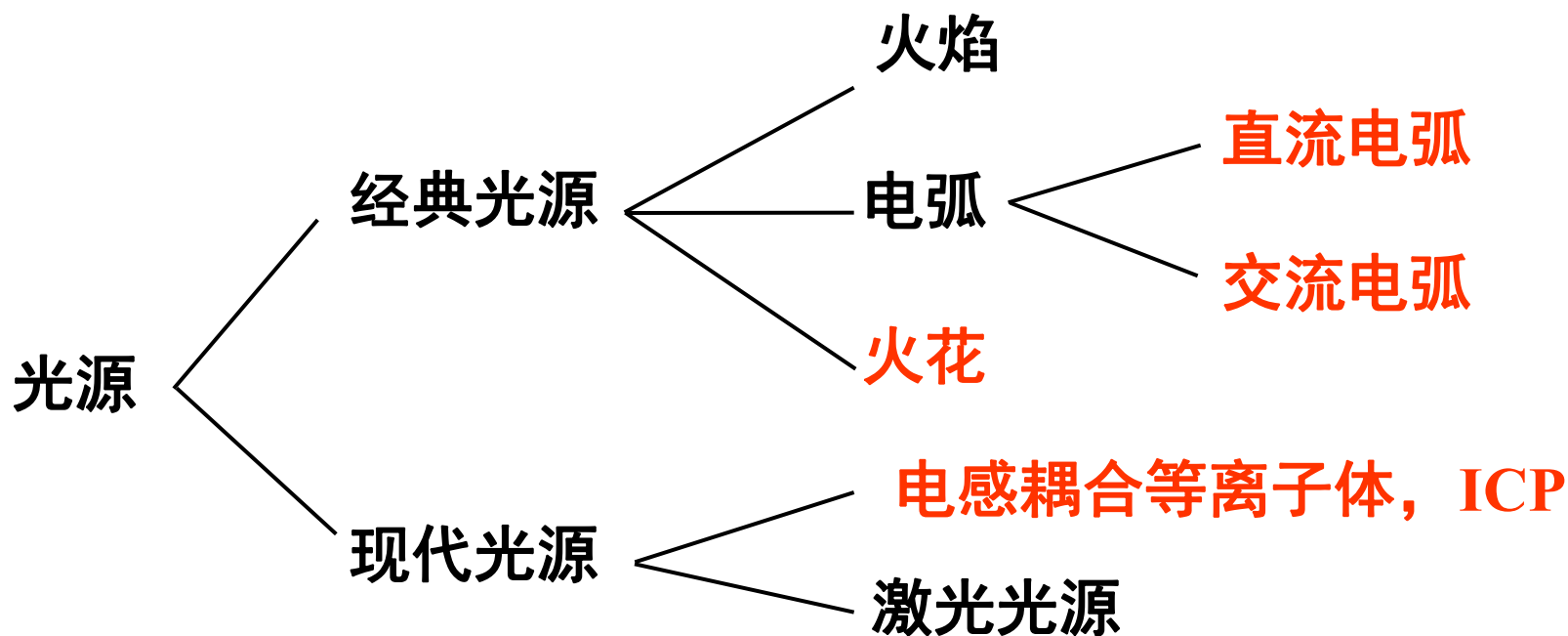
5.3 AES仪器

AES仪器由光源、单色系统、检测系统三部分组成。此节重点介绍光源、相板检测器及相关特性。

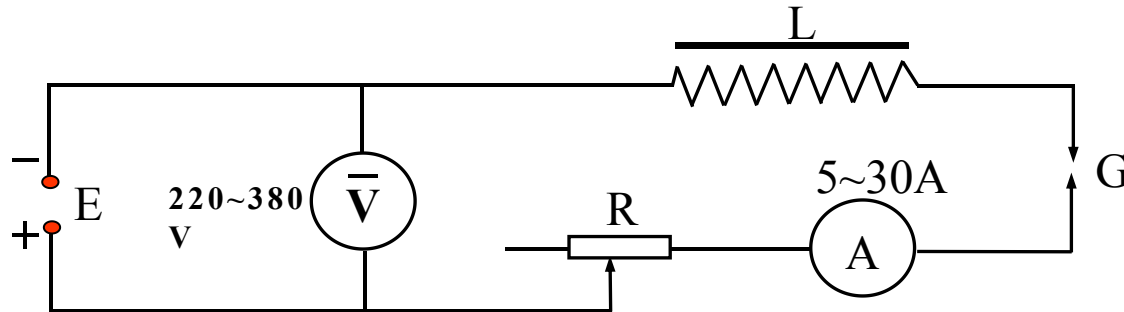


一、AES光源

1. 光源种类及特点



直流电弧：接触引燃，二次电子发射放电

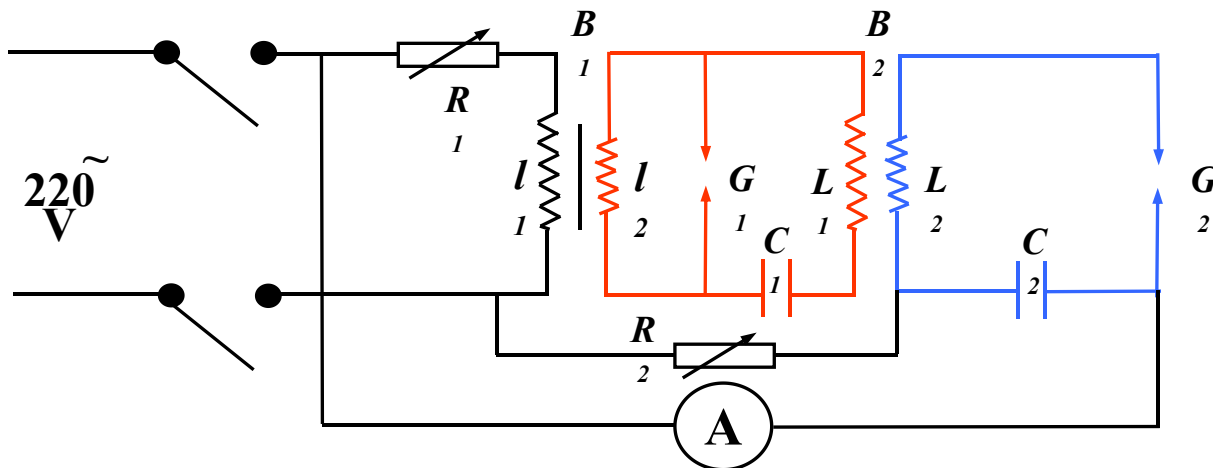


接触短路引燃（或高频引燃）；阴极电子与气体分子和离子相撞产生的离子再冲击阴极，引起二次电子发射.....电子再撞击阳极，产生高温阳极斑（4000 K）；产生的电弧温度：4000~7000K

直流电弧特点：

- a) 样品蒸发能力强（阳极斑）---进入电弧的待测物多---绝对灵敏度高---尤其适于定性分析；同时也适于部分矿物、岩石等难熔样品及稀土难熔元素定量；
- b) 电弧不稳----分析重现性差；
- c) 弧层厚，自吸严重；
- d) 安全性差。

交流电弧：高频高压引燃、低压放电。

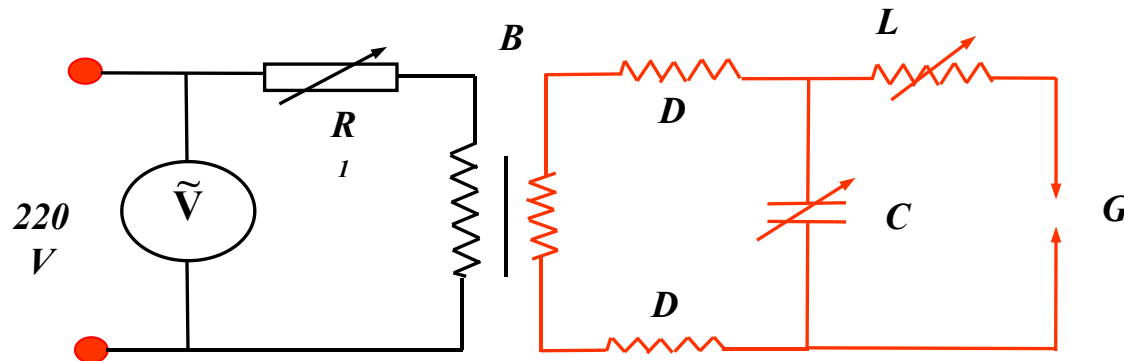


- 👉 $110\sim 220V$ (低压) $\rightarrow 2\sim 3kV(B_1) \rightarrow C_1$ 充电 (R_2 控制充电速度) ;
- 👉 C_1 达到一定能量时, G_1 击穿 \rightarrow 高频振荡 (回路为 $C_1-L_1-G_1$, G_1 的间距可调节振荡速度, 并使每半周只振荡一次) ;
- 👉 上述振荡电压 $\rightarrow 10kV$ (变压器 B_2) $\rightarrow C_2$ 击穿 \rightarrow 高压高频振荡 \rightarrow 引燃分析间隙 ($L_2-C_2-G_2$);
- 👉 G 被击穿瞬间, 低压电流使 G_2 放电 (通过 R_1 和电流表) \rightarrow 电弧 ;
- 👉 不断引燃 \rightarrow 电弧不灭。

低压交流电弧特点：

- 1) 蒸发温度比直流电弧略低；电弧温度比直流电弧略高；
- 2) 电弧稳定，重现性好，适于大多数元素的定量分析；
- 3) 放电温度较高，激发能力较强；
- 4) 电极温度相对较低，样品蒸发能力比直流电弧差，因而对难熔盐分析的灵敏度略差于直流电弧。

高压火花：高频高压引燃并放电。



👉 220V10~25kV(B) → C击穿 → 分析隙 G 放电;

👉 回路 L-C-G 中高压高频振荡电流, G 放电中断;

👉 下一回合充放电开始 → 火花不灭。

火花特点：

1) 放电稳定，分析重现性好；

2) 放电间隙长，电极温度（蒸发温度）低，检出限低，多适于分析易熔金属、合金样品及高含量元素分析；

3) 激发温度高（瞬间可达10000K）适于难激发元素分析。

电感耦合等离子体

组成：*ICP* 高频发生器+ 炬管
+ 样品引入系统

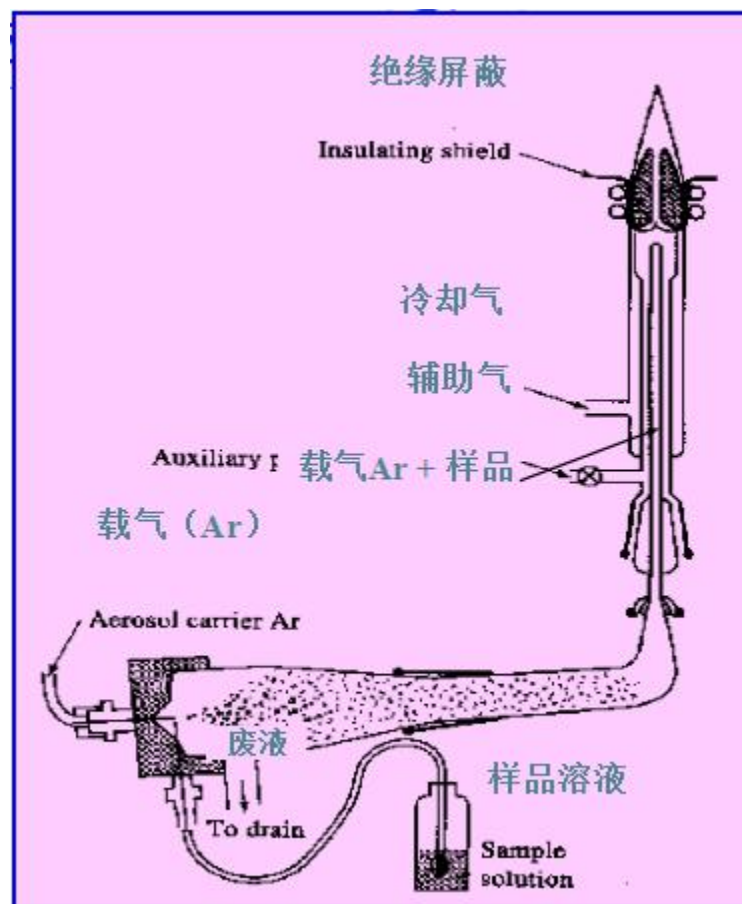
炬管包括：

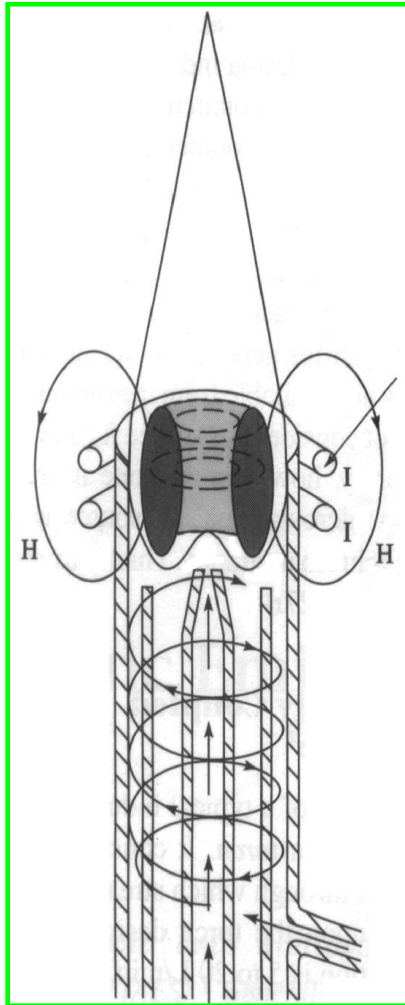
外管—冷却气，沿切线引入

中管—辅助气，点燃 *ICP* (点燃
后切断)

内管—载气，样品引入（使用
Ar 是因为性质稳定、不
与试样作用、光谱简单）

依具体设计，三管中所通入的 *Ar*
总流量为 $5-20\text{ L/min}$ 。石英管
最大内径为 2.5 cm





ICP炬形成过程:

- 1) *Tesla* 线圈 → 高频交变电流 (27-41MHz, 2-4KW) → 交变感应磁场;
- 2) 火花 → 氩气 → 气体电离 → 少量电荷 → 相互碰撞 → “雪崩”现象 → 大量载流子;
- 3) 数百安极高感应电流 (涡电流, *Eddy current*) → 瞬间加热 → 到10000K 等离子体 → 趋肤效应 → 内管通入Ar 形成环状结构样品通道 → 样品蒸发、原子化、激发。

ICP光源特点

- 1) 低检测限：蒸发和激发温度高；
- 2) 稳定，精度高：高频电流----趋肤效应(*skin effect*)---涡流表面电流密度大---环状结构---样品引入通道---火焰不受样品引入影响----高稳定性。
- 3) 基体效应小(*matrix effect*): 样品处于化学惰性环境 (Ar) 的高温分析区---待测物难生成氧化物----停留时间长(*ms*级)、化学干扰小；样品处于中心通道，其加热是间接的----样品性质 (基体性质，如样品组成、溶液粘度、样品分散度等) 对ICP影响小。
- 4) 背景小：通过选择分析高度，避开涡流区。
- 5) 自吸效应小：试样不扩散到ICP周围的冷气层，只处于中心通道，即是处于非局部热力学平衡；
- 6) 分析线性范围宽: ICP在分析区温度均匀；自吸及自蚀效应小。
- 7) 众多元素同时测定：激发温度高 (70多种)；

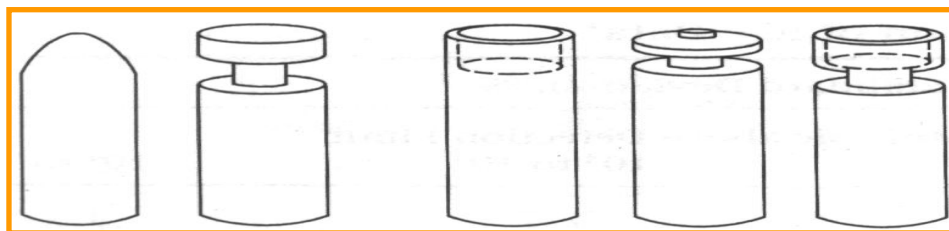
不足：对非金属测定的灵敏度低；**仪器昂贵；维持费高。**

2. 光源的选择依据

- a) 试样的性质：如挥发性、电离电位等
- b) 试样形状：如块状、粉末、溶液
- c) 含量高低
- d) 光源特性：蒸发特性、激发特性、放电稳定性（下表）

光源	蒸发温度 K	激发温度 K	稳定性	热性质	分析对象
直流电弧	800~4000(高)	4000~7000	较差	LTE	定性、难熔样品及元素定量、导体、矿物纯物质
交流电弧	中	4000~7000	较好	LTE	矿物、低含量金属定量分析
火花	低	~10000	好	LTE	难激发元素、高含量金属定量分析
ICP	~10000	6000~8000	很好	非LTE	溶液、难激发元素、大多数元素
火焰	2000~3000	2000~3000	很好	LTE	溶液、碱金属、碱土金属
激光	~10000	~10000	很好	LTE	固体、液体

3. 电极和试样的引入方式



对电极（上电极）

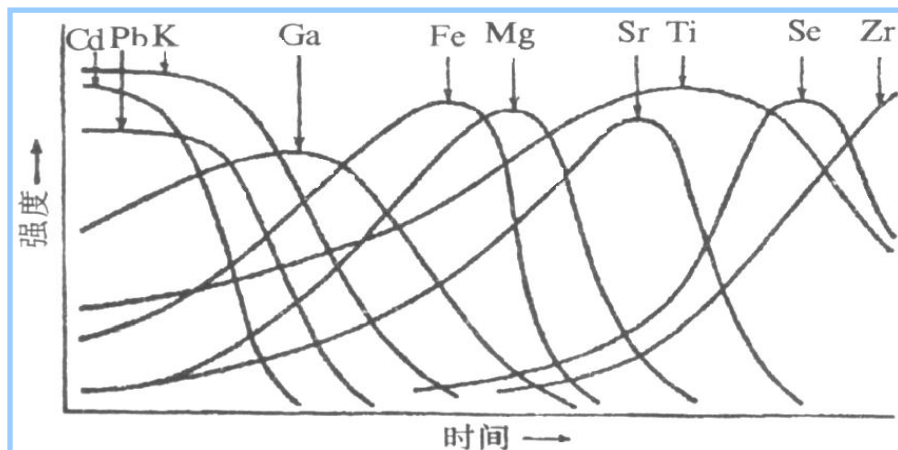
样品电极（下电极）

- 电极多由石墨（*Graphite*）制成：高熔点、易提纯、易导电、光谱简单；
- 固体试样：金属或合金直接做成电极(固体自电极)；粉末试样可与石墨粉混合装样；
- 溶液试样：滴在电极上，低温烘干；使用ICP可直溶液进样。

4. 试样的蒸发与原子激发

AES分析中，试样中各待测物产生光谱都要经过蒸发、原子化和激发等过程。由于试样中各化合物或元素的性质不同，在蒸发进入等离子体时的速度不同，产生了所谓的分馏效应。

此外，试样量、电极形状及温度等均会影响待测物的蒸发形为。以各元素的谱线强度对曝光时间作图可得到蒸发曲线：



因此在AES分析中必须选择合适的光源条件和曝光时间。

二、分光系统（略）

三、检测系统、检测信号与浓度的关系

我们已知谱线强度 I 与浓度成正比，即：

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

但用什么来表征 I ？

1. 光电检测：

$$i = KI_{ij}$$

已知光信号产生的电流 i 与谱线强度成正比，即

在曝光时间 t 内，检测到谱线的累积强度（总能量）为

$$E = \int_0^t I_{ij} dt = \frac{1}{K} \int_0^t i dt = \frac{Q}{K}$$

测量电压（电容电压）为

$$U = \frac{Q}{C} = \frac{KE}{C} = kE = kI_{ij} t$$

即，谱线强度直接与测量电压成正比。

2. 相板 (又称干板 , *Plate*)

待测物发出的光谱经分光得一系列谱线 , 这些不同波长的光在感光板上曝光 , 经显影、定影后于相板上得到平行排列的谱线 (黑线) , 这些谱线“变黑”的程度以黑度 S 来表示 :

$$S = \lg \frac{1}{T} = \frac{I_0}{I_i}$$

其中 , I_0, I_i 分别为未曝光部分和已曝光部分的光强 , T 为透过率 (%)

谱线“黑度”与待测物浓度有关。即 $S=f(c)$

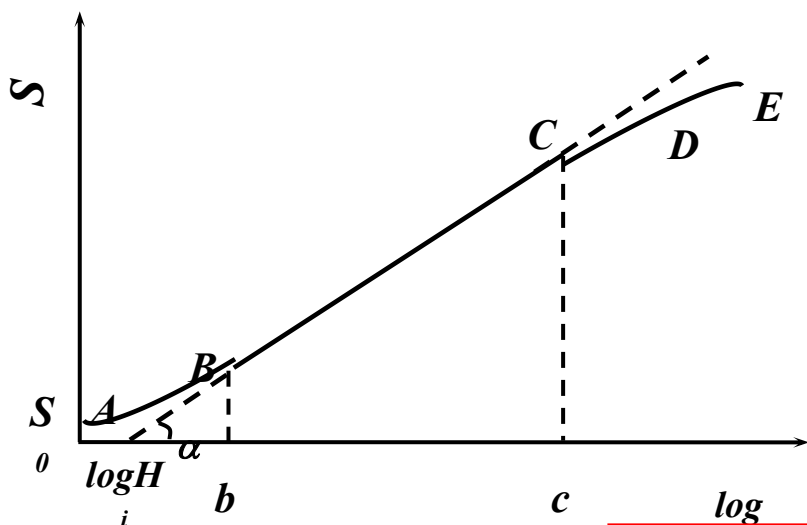
那么相板检测器上谱线的黑度与浓度的具体数学表达式到底如何呢 ?

相板定量基础：

1) 曝光量 H 与相板所接受的光强 I 或照度 E 及曝光时间 t 成正比:

$$H = Et \propto I$$

2) 曝光量 H 与黑度 S 之间的关系复杂——但可通过“乳剂特性曲线”——得到二者之间的定量关系！ $S \sim \log H$



S_0 —雾翳黑度；

BC —正常曝光段；

bc —展度；

H_i —惰延量；

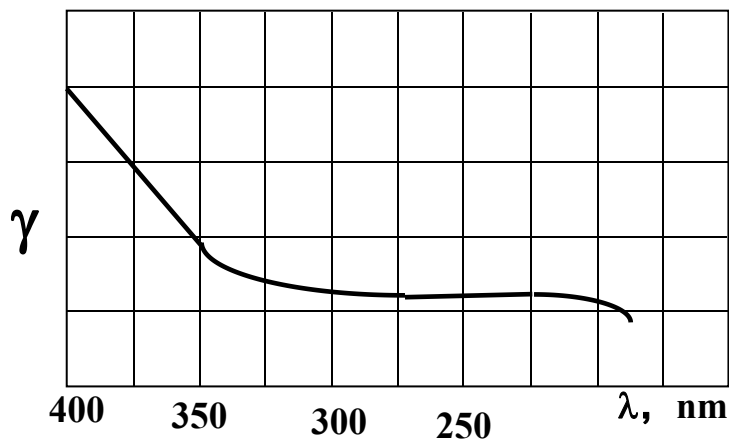
γ —直线部分斜率，反衬度

从该曲线中**直线部分**得：
$$S = \gamma(\log H - \log H_i) = \gamma \log H - i$$

有关乳剂特性曲线的讨论：

展度 bc ：直线 BC 在横轴上的投影，它一定程度上决定相板检测的适宜浓度范围。

反衬度：直线 BC 的斜率 γ ，它表征当曝光量改变时，黑度变化的快慢。



γ 的大小除与乳剂特性、显影及定影条件有关外，还与谱线波长有关。左图为光谱分析中常用的未增感的紫外板反衬度随波长变化情况。

通常展度与反衬度相矛盾：反衬度大，则展度小；反之亦然。

惰延量： H_i 称为惰延量，它表征了乳剂的灵敏度。 H_i 越大，乳剂越不灵敏。它与感光材料及其中卤化银颗粒度有关。

雾翳黑度：乳剂特性曲线下部与 S 轴的交点所对应的黑度 (S_0)。它通常由显、定影所引起的。

乳剂特性曲线的绘制：

因光强 I 与照度 E 或曝光量 H 及曝光时间 t 成正比，因此可用 S 对 $\log I$ 作图得到乳特性曲线。

方法1 改变照度法

1) Fe谱线组法

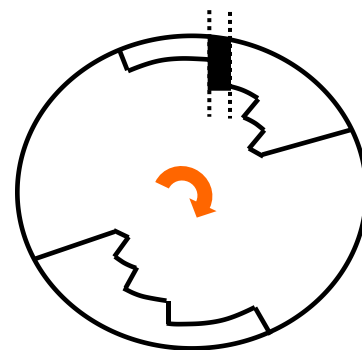
用测微光度计测量Fe的一系列波长相近的谱线的黑度 S (各线强度 I 已准确测定)，以 $S \sim \log I$ 作图。

2) 阶梯减光板法

阶梯减光板是镀有不同厚度铂层的石英片，因而每阶对光的透过率不同 ($\log T$ 不同)，以所测的 S 对 $\log T$ 作图。

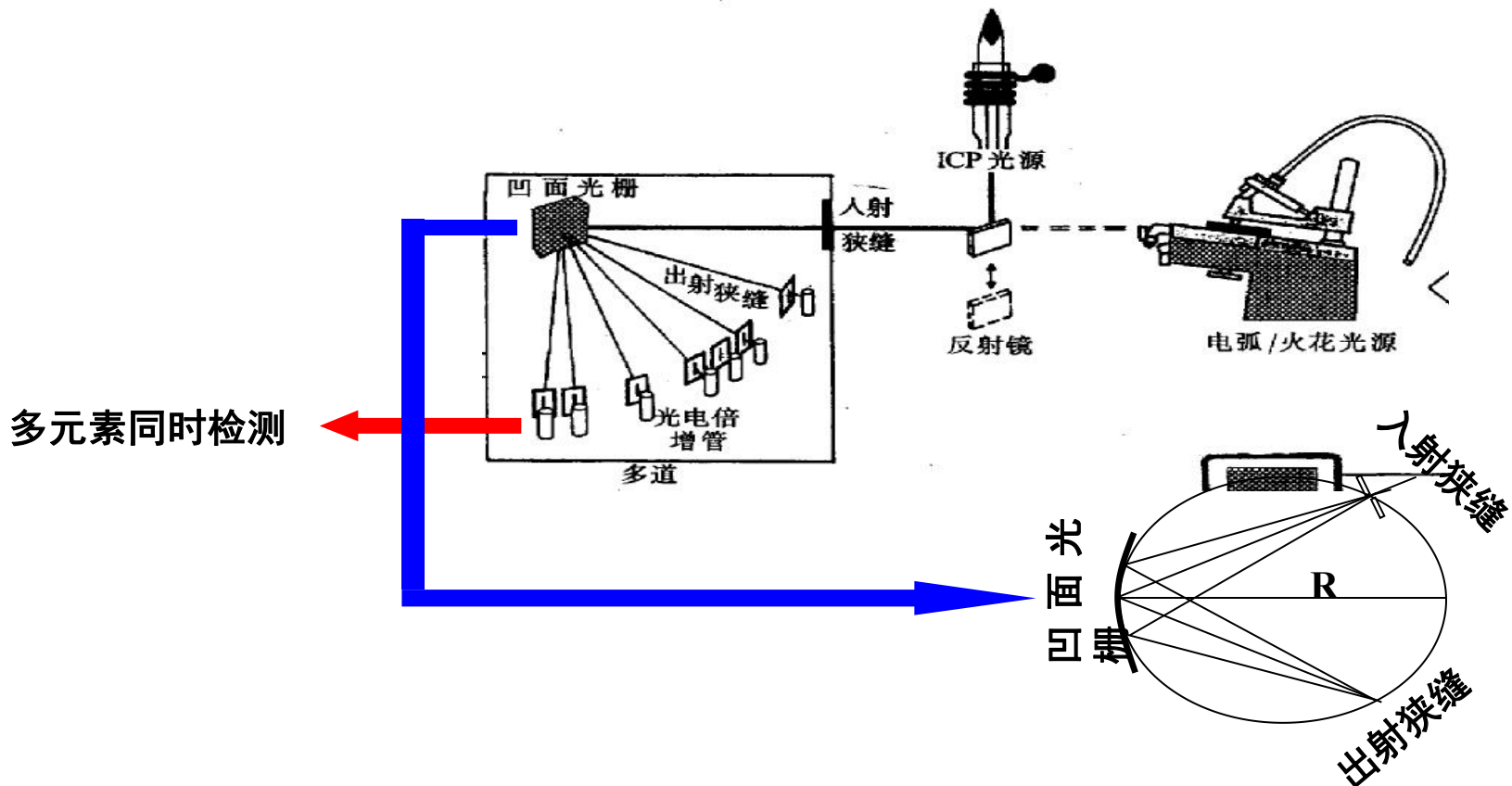
方法2 改变曝光时间法 (阶梯扇板法)

扇板以同步马达驱动，可得 $1:2:4:8:16$ 等不同阶梯的黑度 S ，以 S 对扇板不同缺口的相应曝光时间 t 的对数 $\log t$ 作图。



特别介绍

光电直读光谱仪：包括多道固定狭缝式（光量计）和单道扫描式两种。

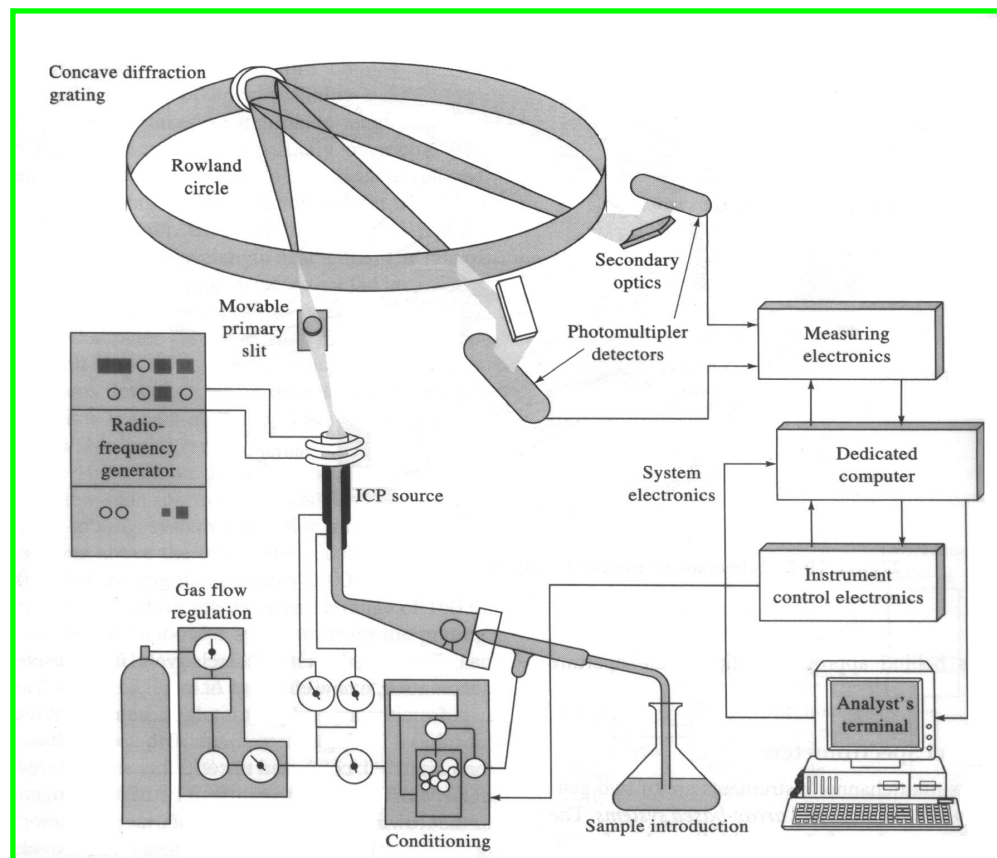


分光系统特点：

- a) 罗兰圆(虚圆)上可容纳宽的波长范围(多道)；
- b) 无需其它成像系统，故无色差及较少光能损失；
- c) **既有分光作用又有聚光作用。**

直读光谱仪器特点：

- ☺ 宽波长范围；
- ☺ 多元素快速分析；
- ☺ 准确度高；
- ☺ 线性范围宽，可分析高含量；
- ☹ Slit 固定，分析元素固定；
- ☹ 谱线易漂移；



ICP 光电直读光谱仪示意图

5.4 定性定量分析方法

一、基本概念

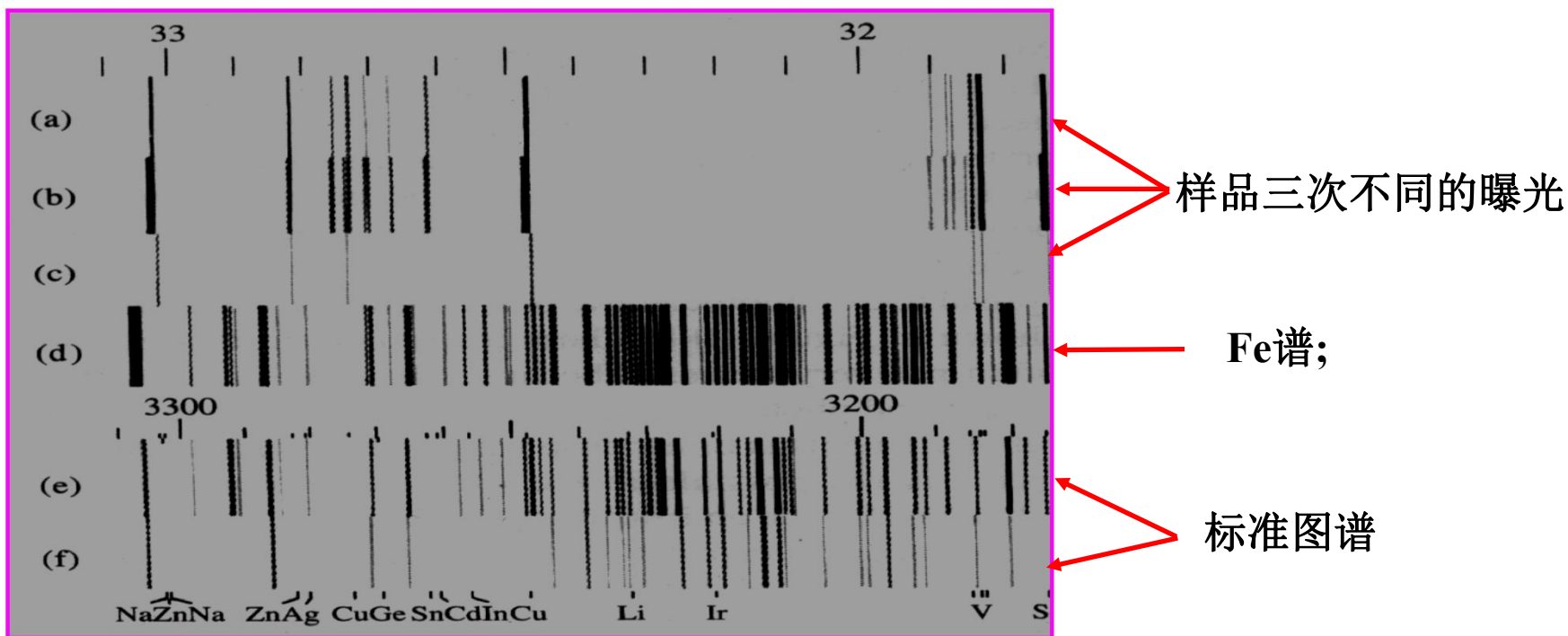
- 1. 灵敏线：**激发电位较低的谱线，常为原子线（电弧线），或离子线（火花线）。与实验条件有关。
- 2. 共振线：**从激发态到基态的跃迁所产生的谱线。由最低能级的激发态到基态的跃迁称为第一共振线。一般也是最灵敏线。与元素的激发程度难易有关。
- 3. 最后线：**或称持久线。当待测物含量逐渐减小时，谱线数目亦相应减少，当 c 接近 0 时所观察到的谱线，是理论上的灵敏线或第一共振线。
- 4. 分析线：**在进行元素的定性或定量分析时，根据测定的含量范围的实验条件，对每一元素可选一条或几条最后线作为测量的分析线。
- 5. 自吸线：**当辐射能通过发光层周围的蒸汽原子时，将为其自身原子所吸收，而使谱线强度中心强度减弱的现象。
- 6. 自蚀线：**自吸最强的谱线的称为自蚀线。

二、定性分析

前已提及，由于各元素的原子结构不同，在光源激发下，试样中各元素都发射各自的特征光谱（谱线有多有少），通过识别元素的一条或数条特征谱线的波长，可以进行元素定性分析。

光谱定性分析常采用摄谱法（相板为检测器）和光电直读光谱法。现以摄谱法为例。

1. 铁光谱比较法



如上图，将样品和 Fe （直接以铁棒作电极）摄于同一谱板上。在映谱仪下放大20倍，并与标准 Fe 谱对照，查找待测元素的特征谱线，若试样中有谱线与标准图谱标明的某元素谱线出现的波长位置相同，则试样中含有该元素。

注意：判断某元素是否存在，必须检查该元素2条以上不受干扰的最后线或灵敏线。

思考：为什么要以 Fe 谱作标尺？

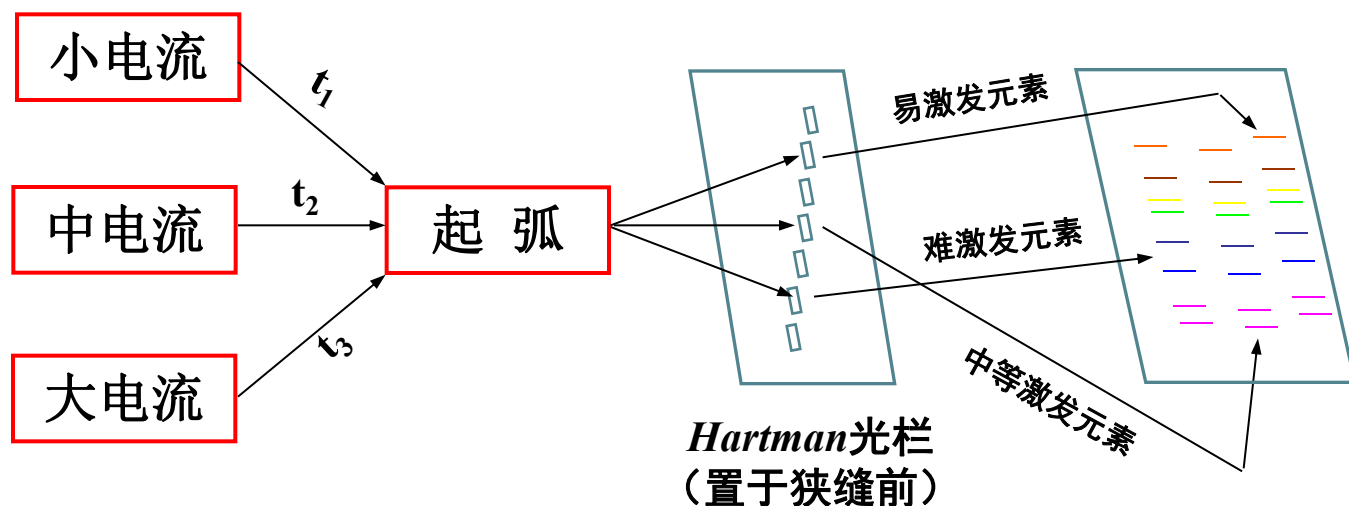
答： Fe 谱线丰富（有数千条）、“均匀”（强度及间距）、每条谱线波长已准确测得。

2. 标样光谱比较法

判断样品中某元素是否存在，可将该元素的纯物质或其化合物与样品并列摄谱于同一谱板（此时不用铁谱），于映谱仪上检查该元素是否存在。

3. 分段曝光法

实际工作中，多采用直流电弧作激发光源。但由于样品的复杂性（不同元素的激发电位不同等），要想获得准确、完整的定性信息，需采用“分段曝光法”，具体做法：



注意：一旦起弧，则不要停弧。在一电流值曝光一段时间后，迅速将电流快速增至下一电流值。

三、定量分析

前以述及，发射光谱定量分析关系式为：

$$I = ac^b \text{ 或者 } \log I = b \log c + \log a$$

由于试样组成和实验条件(蒸发、激发、试样组成、感光板特性、显影条件等)直接影响谱线强度，而这些影响很难完全避免，故以谱线绝对强度来定量往往带来很大误差。

实际工作中常以分析线和内标线的强度比来进行定量分析，以补偿这些难以控制的变化因素的影响。

内标法原理：

在待测元素谱线中选出一分析线；于基体元素(样品中的主要元素或)或基体中不存在的外加元素中选一条与分析线均称的谱线作内标线。二者组成**分析线对**，以分析线和内标线绝对强度的比值与浓度的关系来进行定量分析。

内标元素及内标线的选择原则：

内标元素

- 1) 外加内标元素在分析试样中应不存在或含量极微；如样品基体元素的含量较稳时，亦可用该基体元素作内标。
- 2) 内标元素与待测元素应有相近的特性（蒸发特性）；
- 3) 同族元素，具相近的电离能；

内标线：

- 1) 激发能应尽量相近——匀称线对，不可选一离子线和一原子线作为分析线对（温度 T 对两种线的强度影响相反）；
- 2) 分析线的波长及强度接近；
- 3) 无自吸现象且不受其它元素干扰；
- 4) 背景应尽量小。

内标法公式：

设分析线和内标线强度分别为 I, I_0 ；浓度分别为 c, c_0 ；自吸系数分别为 b, b_0 ，

$$I = ac^b \cdots \cdots I_0 = a_0 c_0^{b_0}$$

二者之比可简化为：

$$R = \frac{I}{I_0} = \frac{ac^b}{a_0 c_0^{b_0}} = Ac^b$$

取对数得： $\log R = b \log c + A$

当以相板为检测器时，该式变为： $\Delta S = S - S_0 = \gamma b \lg c + \gamma \lg A$

当以光电管为检测器时，该式为： $\Delta \lg U = \lg U - \lg U_0 = \gamma b \lg c + \gamma \lg A$

即以 ΔS 或 $\Delta \lg U$ 对 $\lg c$ 作图，可制作标准曲线，并求得浓度值。

四、干扰来源及其消除方法

1. 背景干扰

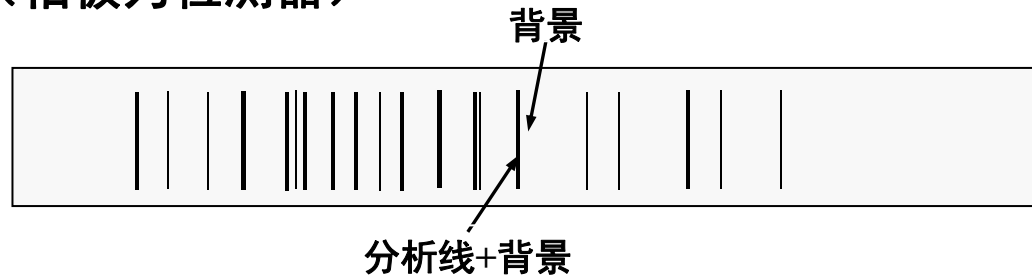
由连续光谱或分子带光谱等所产生的谱线强度（或黑度）叠加于线状光谱上所引起的干扰。也是噪音干扰的一种。

背景来源：

- a) 分子辐射：在光源中，试样本身或试样与空气作用产生的分子氧化物或氮化物等分子发射的带状光谱，如 CN ， SiO_2 ， AlO 等。
- b) 连续辐射：光源中炽热的固体物质发射的光谱，如电极头、弧焰中的颗粒物等。
- c) 谱线扩散：分析线周围有其它元素的强扩散线（宽谱线），如高含量的 Zn 、 Sb 、 Pb 、 Bi 、 Mg 和 Al 等。
- d) 韧致辐射：**电子**通过荷电粒子库仑场时被加速或减速引起的连续辐射。
- e) 复合辐射：**电子**与离子复合引起能量的变化所产生的连续辐射。
- f) 杂散光：仪器光学系统对一些辐射的散射，并通过非预定途径直接进入检测器的辐射。

背景的扣除：

☉ 摄谱法（相板为检测器）



如图所示

- 先求背景黑度 S_B 、分析线+背景黑度 $S_{(L+B)}$ ，由乳剂特性曲线查出 $\lg I_B$ 及 $\lg I_{(L+B)}$ ，再求出 I_B 及 $I_{(L+B)}$
- 扣除背景强度，得到分析线强度 I_L ，即 $I_L = I_{(L+B)} - I_B$
同样可求行内标线强度 I_0 （注意：背景扣除不得用黑度直接相减）

☉ 光电直读光谱法

如果是光电检测器，谱线强度被直接积分，背景可直接由带有自动扣背景的装置扣除。

2. 基体干扰 (*Matrix interference*)

基体：样品中除待测物以外的其它组份称为基体，基体对测定的干扰是非常复杂的。

减少基体干扰的方法：

在试样中加入某些样品中不存在且纯度较高的物质，以改善基体特性，从而减少基体对测定的干扰，提高测定灵敏度或准确度。

在样品中添加的这些物质称为光谱添加剂或光谱改进剂，如光谱载体和光谱缓冲剂等。

1) 光谱载体

光谱载体多是一些化合物和碳粉。其作用包括

控制蒸发行为：通过高温化学反应，将样品中难挥发性化合物（氧化物）转变为低沸点、易挥发的化合物（如卤化物等）。加入氯化物可使 ZrO_2 、 TiO_2 及稀土化合物等转化为易挥发的氯化物。

控制电弧温度：较大量的载体或低电离电位元素可控制电弧温度。如 Ga_2O_3 可抑制 U_3O_8 的蒸发，从而使其中中的杂质元素 B 、 Cd 、 Fe 、 Mn 免受 U_3O_8 的干扰。

增加停留时间：大量载体的原子蒸汽可减小待测原子在等离子区的自由运动范围，从而增加了待测原子的停留时间，提高了分析灵敏度。

2) 光谱缓冲剂

大量辅助物质的加入，可补偿由于试样组成变化对测定的影响，减少标样与试样间的基体差异。如常用的碳粉。光谱缓冲剂与光谱载体的许多作用相似，常常将二者不加区别。

重金属测试ICP的特点及应用

ICP-AES比常规的激发光源光谱仪具有许多优点：首先，分析速度快。多元素和常量、微量元素可同时进行分析。通常的发射光谱分析法不适用于测定样品中含量高的元素，如果通过方法研究满足了准确测定高含量元素的要求，则常不能满足微量元素的需要。采用电感耦合等离子体发射光谱分析方法成功地解决了这类问题。其分析步骤是首先选用适当的酸溶法或熔融法分解试样，继而制备成适于用ICP方法分析的溶液，然后即可通过雾化器直接喷入等离子体进行分析。其次，ICP-AES具有灵敏度高、检出限低的特点。对于溶液中的元素可检测的最低浓度一般是十亿分之几到千万分之几，即ppb级的检出限。再次，ICP-AES分析精密度好。对于痕量、微量和常量元素的测定，单次测定的相对标准偏差可达到千分之几到百分之几的水平。另外，ICP-AES还具有分析含量动态范围宽，工作曲线可达5-6个数量级以及极小的基体效应的特点。

应用

由于ICP光源具有优良的检测限、很高的分析精度、极为简便的操作及多元素同时测定的能力等一系列优点，其应用领域不断扩大，已逐渐成为现代光谱实验室必备的通用工具。由于计算机化的商品仪器大量进入实验室，促进了ICP光谱分析法在许多领域中的广泛应用。据统计ICP光谱技术已广泛应用于下列分析领域各类样品中无机成分的分析：1.冶金原料及产品。2.地质类，包括矿物、矿石、岩石、土壤等。3.生物类，包括血液、骨质、头发、组织和器官等。4.农业类，包括食用油、粮食、饮料、牛奶、肉类等。5.环境类，如大气粉尘、沉积物、地面水、工厂排放物、饮用水、海水、动物及植物、废水等。6.化学及化工类，如玻璃制品、药品、催化剂、食用化学品、稀土化合物、半导体试剂、电镀液、树脂等。7.能源类，如煤炭、煤灰、汽油、石油、煤油、液化气、沥青等。显然，上述分析样品类型，并不能代表ICP光源的全部应用领域，因为每年都有大量的ICP光源分析文献发表，应用范围也在日益扩大。