

原子发射光谱法分析合金中的元素

一、实验目的

- 1、掌握原子发射光谱分析摄谱法的电极制作、摄谱、冲洗感光板等基本操作；
- 2、掌握摄谱法测量铜银合金样品中元素发射光谱；
- 3、掌握光电直读法测量铜银合金样品中元素发射光谱；
- 4、掌握利用数据库对发射光谱的分析,判断样品的铜银样品中组成及含量。

二、背景基础

1. 原子发射光谱线和光谱线强度

原子的外层电子在 i, j 两个能级之间跃迁，其发射谱线的强度为

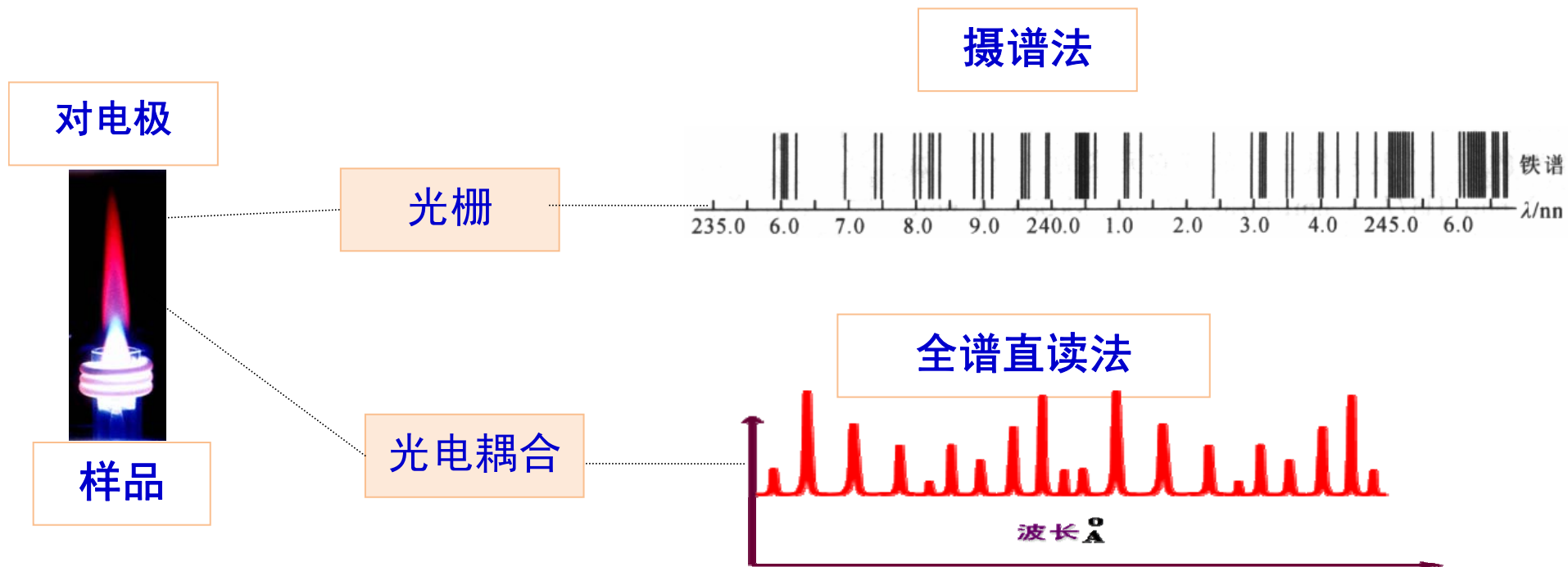
$$I_{ij} = \frac{1}{4\pi} N_0 \frac{g_i}{g_0} e^{-\frac{E_i}{kT}} L A_{ij} h\nu_{ij}$$

g_i 和 g_0 为激发态和基态的统计权重， E_i 为激发电位， k 为 Boltzmann 常数， T 为激发温度为、 A_{ij} 两能级间的跃迁几率， ν_{ij} 为发射谱线的频率， L 为原子蒸汽云厚度， N_0 单位体积基态原子数

2. 原子发射光谱的产生

激发原子有多种方式，如热激发、电场引起的碰撞激发、激发态原子的能量交换、电子和离子复合过程引起的激发等。光谱分析时主要是热激发，它是指物质在高温等离子体状态下，有较大的运动速度的电子和原子在非弹性碰撞过程中，原子获得足够的能量，其外层电子能级由基态跃迁到高能级而被激发。

3. 摄谱法和光电直读法

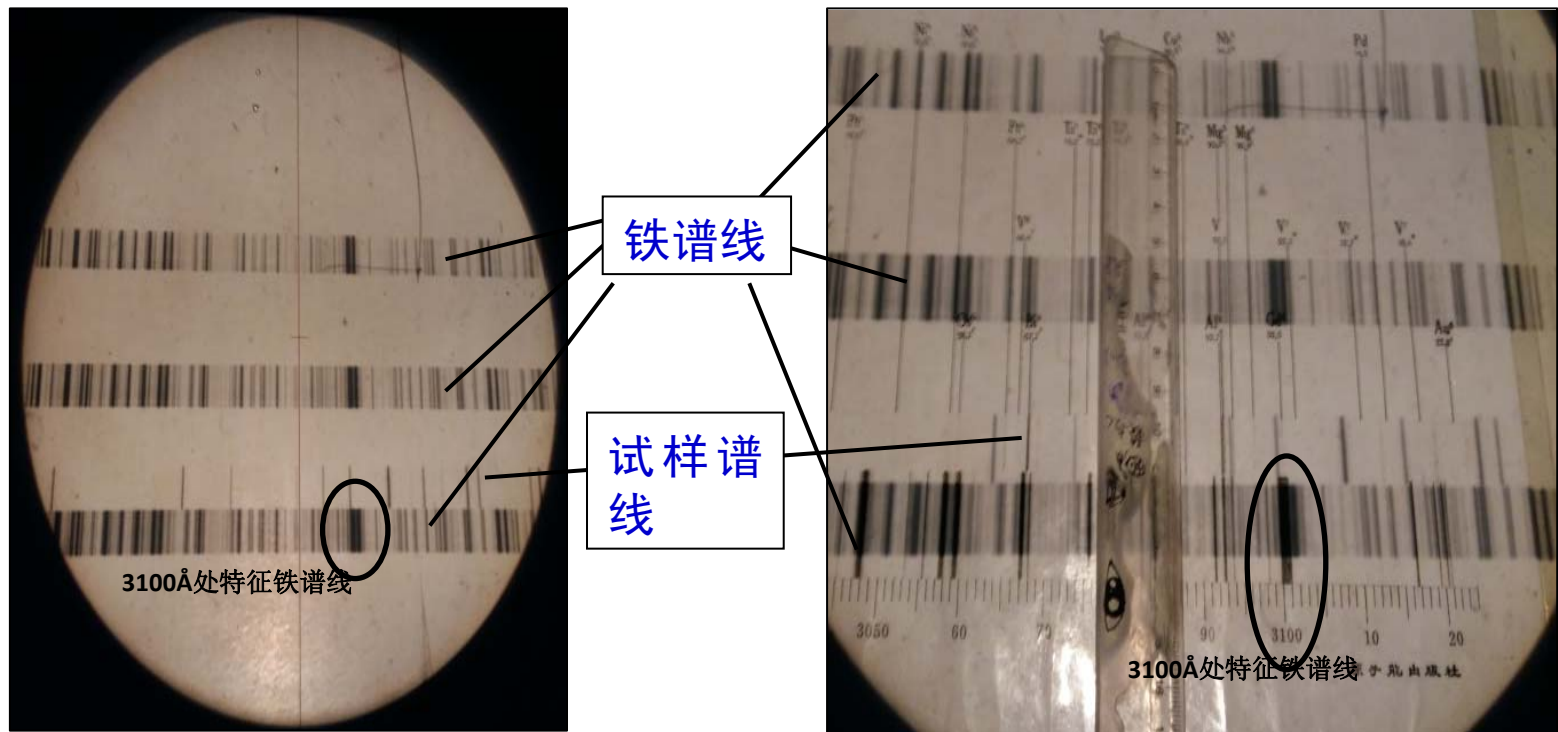


1. 摄谱法

元素标准光谱图

定义：以铁谱为尺度，是在一张张放大20倍以后的不同波段的铁光谱图上将各元素的灵敏线按波长位置插在铁光谱图的相应位置上而得到的光谱图，叫做元素标准光谱图。

（或以铁谱波长为尺度，在其谱线的相应位置上插入各种元素的谱线，得到光谱图叫元素标准光谱图）



查谱示范

元素标准光谱图是由波长标尺, 铁光谱和元素谱线及其名称组成, 元素符号底下的数字表示该元素谱线的具体波长; 右下角标的罗马数字 I, II 或 III.....等, 分别表示该谱线为原子线, 一级离子线或二级离子线.....等, 右上角标有不同数字, 表示谱线的强度的级别, 一般谱线强度分为10级。级数越高, 谱线愈强。

表1 定性分析结果表示方法

谱线强度级	含量估计范围 /%	含量等级	含量范围上线% 值的对数值
1	100-10	主	2
2-3	10-1	大	1
4-5	1-0.1	中	0
6-7	0.1-0.01	小	-1
8-9	0.01-0.001	微	-2
10	<0.001	痕	-3

摄谱法定性分析中通常按谱线强度级别来估计含量，方法是在被估计元素所出现的谱线中，找出其谱线强度级最小的级次

铁谱:

- ① 铁的光谱线较多
谱线之间的距离较近
- ② 谱线波长准确
- ③ 在210~660nm波长范围内约有4600条谱线, 而且在各个波段中均有容易记忆的特征光谱, 所以将铁光谱作为波长比较的标尺是很适宜的。

罗马金公式:

$$I=ac^b$$

是光谱定量分析依据的基本公式，式中a及b是两个常数，常数a是与试样的蒸发，激发过程和试样组成等有关的一个参数。常数b,称为自吸系数，它的数值与谱线的自吸收有关。所以，只有控制在一定的条件下，在一定的待测元素含量的范围内，a和b才是常数。

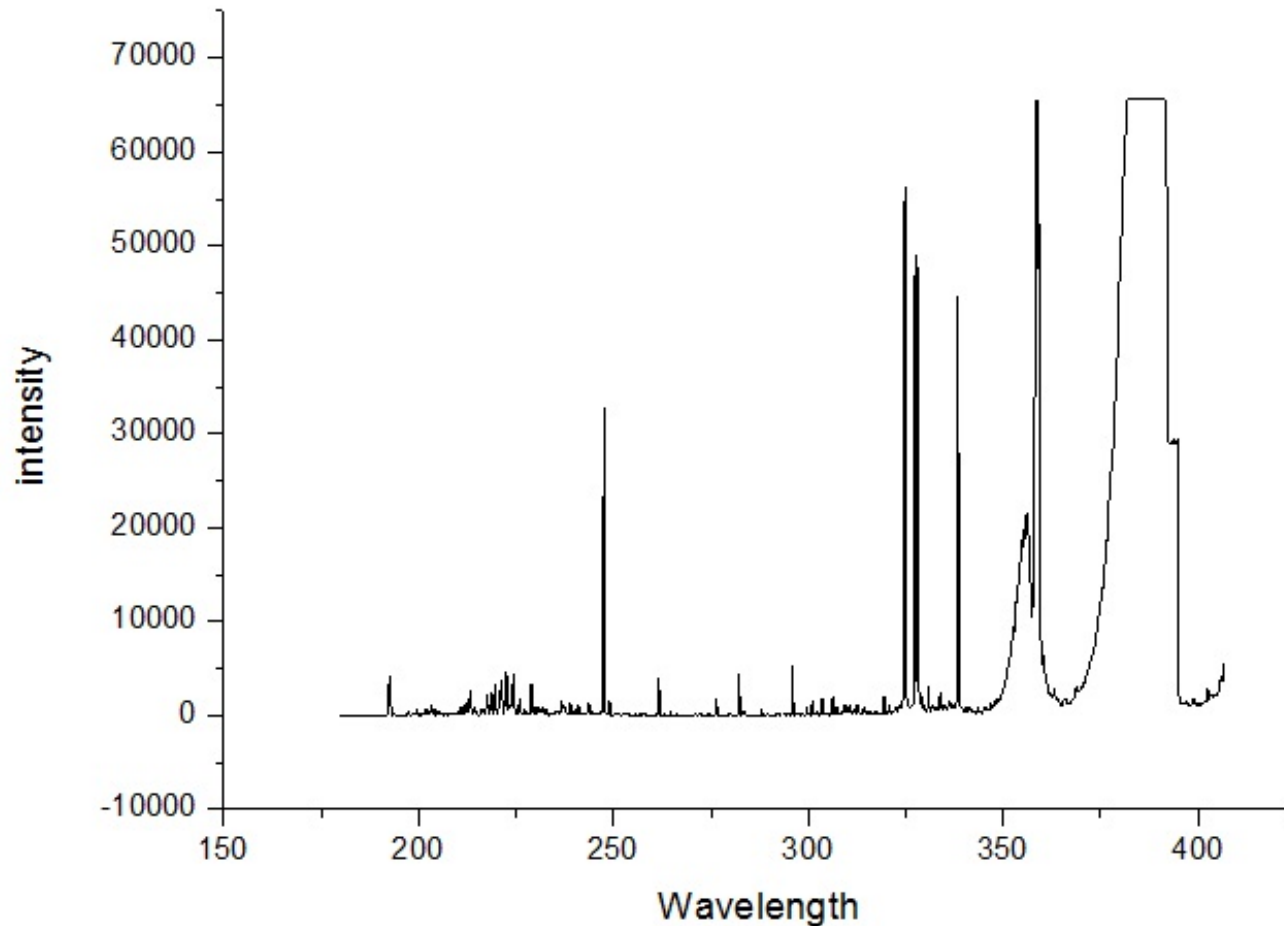
黑度:用 S 表示, 变黑的程度(表示谱线在感光板上的变黑程度)

黑度与辐射强度、浓度、曝光时间, 感光板的乳剂性质及显影条件有关, 如果其他条件固定不变, 则感光板上谱线的黑度仅与照射在感光板上的辐射强度有关, 因此, 测量黑度就可以比较辐射强度。

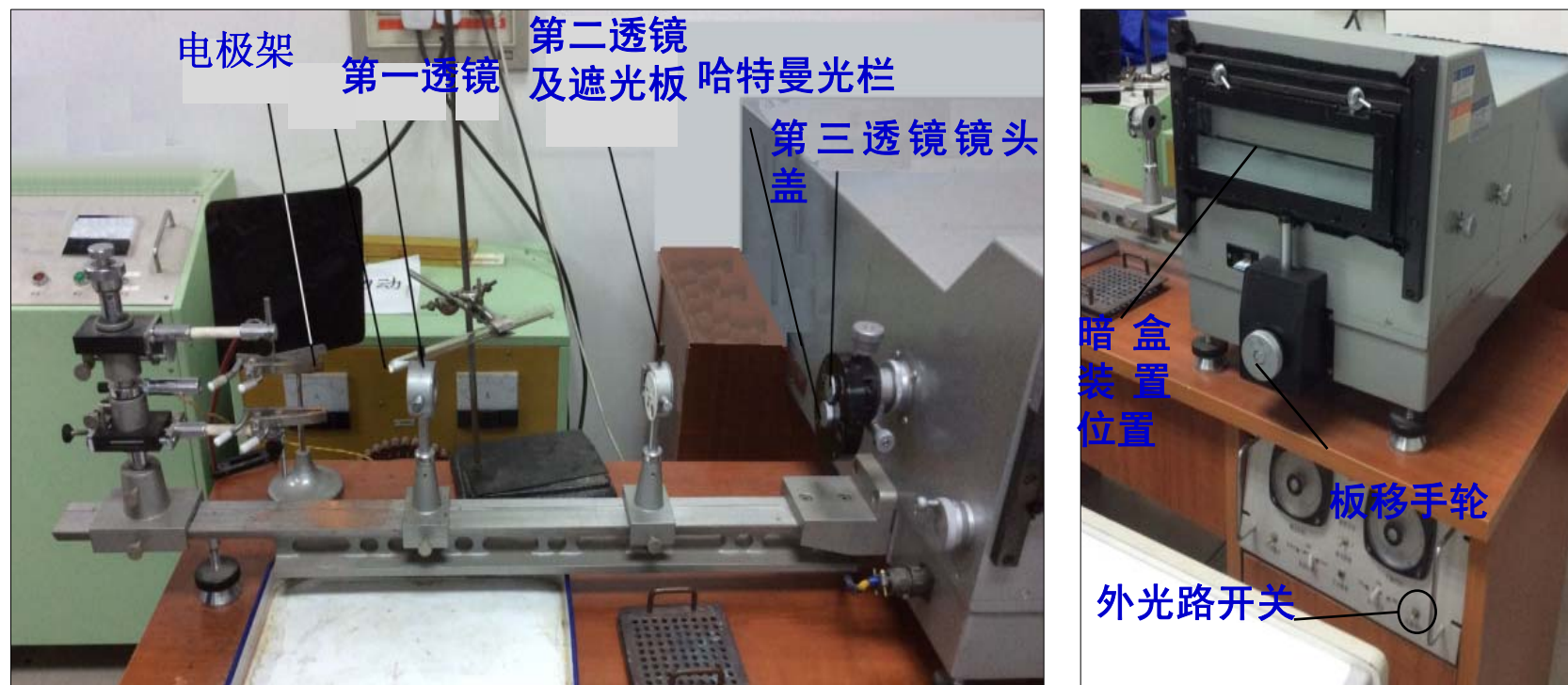
2. 光电直读法

在相同实验条件下，选定一定的曝光时间 t ，光电倍增管积分电容器的充电电压 U 与谱线强度 I 满足线性关系
此即光电直读法测定强度的定量关系式。

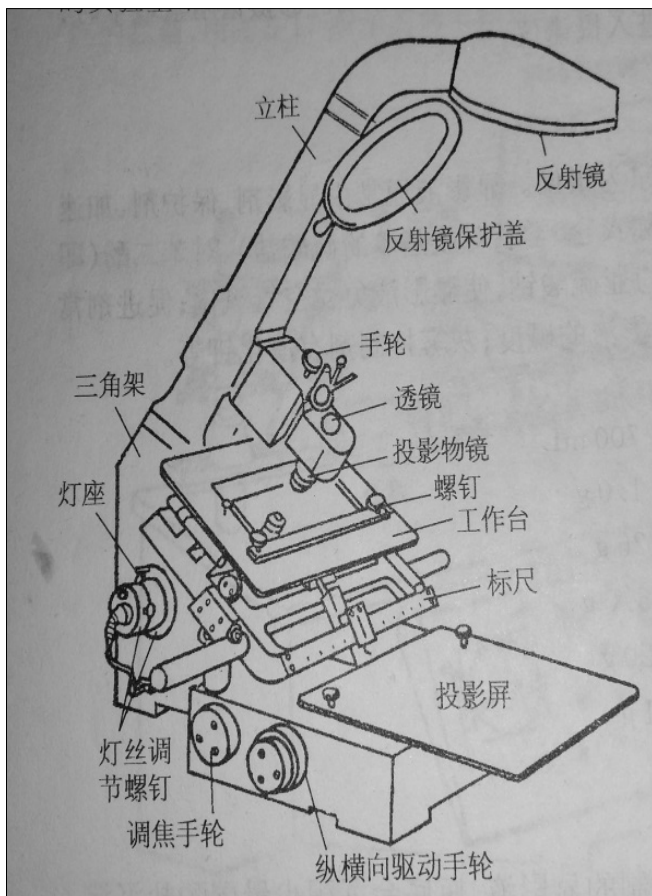
$$U = kIt$$



三、仪器和试剂



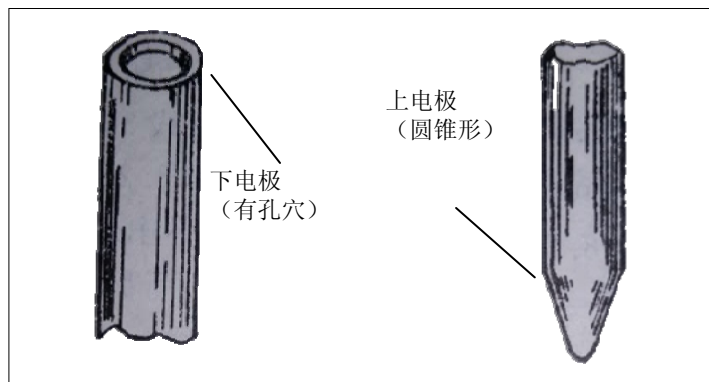
WPG-100型平面光栅摄谱仪部分结构图



8W型光谱投影仪



交直流电弧发生器



光谱纯石墨电极



电感耦合器件 (CCD)

四、实验步骤

1. 样品及激发台准备
2. 安装感光板
3. 摄谱
4. 感光板的冲洗
5. 查谱
6. 标峰
7. 查询数据库

五、实验记录

1. 摄谱时感光板位置、哈特曼光栏通路记录
2. 实验原始数据（棕色、白色瓶样的两种方法的查谱结果）
3. 摄谱法所得两样品的谱片
4. 光电直读法所得两样品的光谱图

六、数据处理与结

1. 棕、白色瓶样品谱线归属处理与分析

摄谱法		光电直读法		数据库			
波长/nm	强度	波长/nm	强度	对应元素及状态	分析线/nm	谱线级标	强度

2. 分别计算两试样相对银铜比，并比较*Ag(I)取9级光电直读法谱线强度，Cu(I)取6级或其他强度合适的级标对应的谱线强度。两者比值可表征试样中相对银铜比。

七、思考题和其他分析

1. 在定性分析中，拍摄铁光谱及试样光谱为什么要固定感光板的板移位置而移动光栏，而不是固定光栏而移动感光板？
2. 试样光谱旁为什么要摄一条铁光谱？
3. 摄谱仪狭缝宽度对光谱定性分析有何影响？应采用怎样的狭缝宽度？
4. 摄谱法与光电直读法的异同，及优点和缺点比较？

附录1 铜和银的光谱线波长与强度标准数据

对应元素及状态	分析线/nm	谱线级标 ^①	强度 ^②
Cu (I)	324.75	10	5000000
	327.40	10	3000000
	306.34		1250000
	312.61		700000
	320.82		700000
	309.99		625000
	249.22	5	60000
	282.44	6	25000
	244.16		15000
	296.12		15000
	276.64		8000
	330.80		5000
	240.67	3	3500
	301.08		3500
	303.61		2000
	319.41	4	2000
	327.98		2000
	329.05		2000
	333.78		2000
	299.74		1200
	310.86		1200
	276.89		1000
	307.38	7	1000
309.40		1000	
324.32		1000	
Ag (I)	328.07	10	1500000
	338.29	9	900000

注：①“谱线级标”栏引自《元素发射光谱图》，与摄谱法配合使用。

②“强度”栏引自美国国家标准局数据库，与光电直读法配合使用。