



# 光谱类仪器原理 与实际操作

分析测试中心

贾焱 2021. 10. 30

# 主要内容



**第一节 概述**

**第二节 仪器简介**

**第三节 应用范围**

**第四节 具体实例**

# 第一节 概述



- 光谱法主要是以光的吸收、发射、拉曼散射等作用而建立的分析方法
- 按照作用原理可分为吸收光谱法、发射光谱法和散射光谱法三种类型

# 吸收光谱



- 是物质吸收相应的辐射能而产生的光谱-原子吸收光谱仪
- 产生的必要条件，是所提供的辐射能量恰好满足该吸收物质两能级间跃迁所需的能量

# 发射光谱



- 光致发光：被测粒子吸收辐射能后被激发，当跃回至低能态或基态时，产生发射光谱-原子荧光光谱仪
- 非电磁辐射激发发光：主要用电弧、电火花及高压放电装置等电能及火焰等热能激发粒子，产生光谱-火焰光度计，原子吸收光谱仪发射模式

## 第二节 仪器介绍



一、原子吸收光谱仪 (**AAS**)

二、原子荧光光谱仪 (**AFS**)

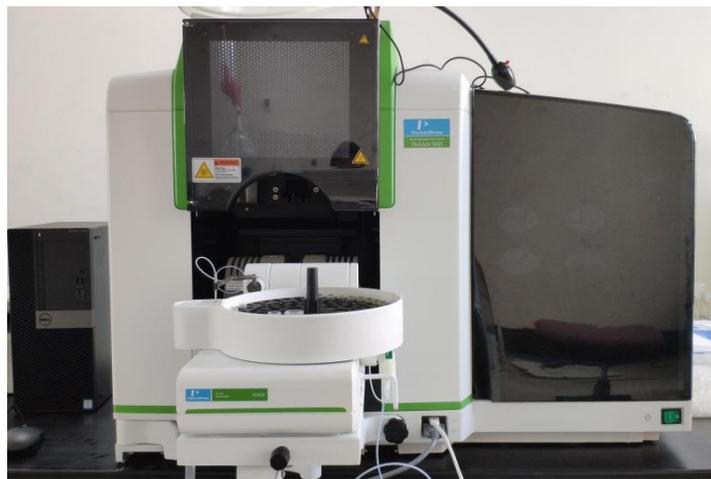
三、电感耦合等离子体光谱仪 (**ICP**)

四、电感耦合等离子体质谱仪 (**ICP-MS**)

# 一、原子吸收光谱仪



PE公司 PinAAcle 900T



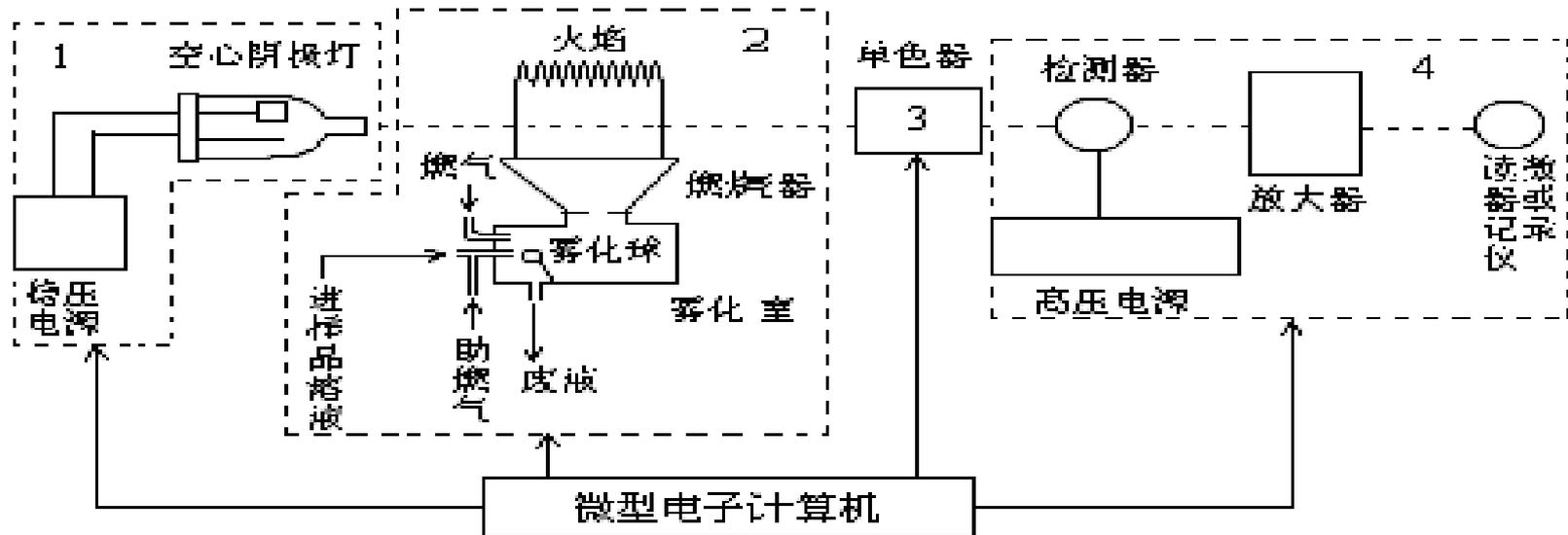
PE公司 AA800



# 1、原理

- 基于从光源射出具有待测元素特征谱线的光
- 通过试样蒸气时被蒸气中待测元素基态原子所吸收
- 由辐射特征谱线光被减弱的程度来测定试样中待测元素含量

## 2、仪器结构



分为光源、原子化器、分光系统和检测系统四部分

## 2.1 光源

作用：发射被测元素的特征光谱

种类：空心阴极灯、无极放电灯、蒸气放电灯

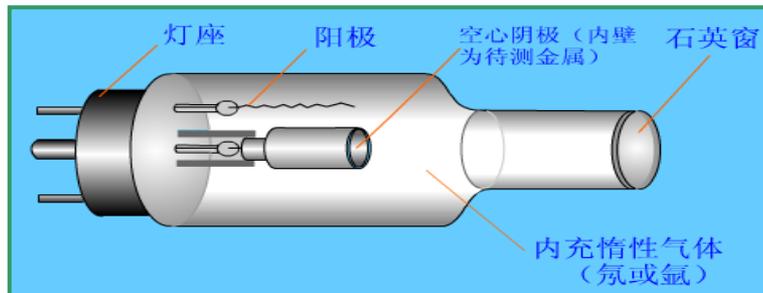
■ 结构阴极：待测元素金属

阳极：钨或镍棒

内充低压惰性气体

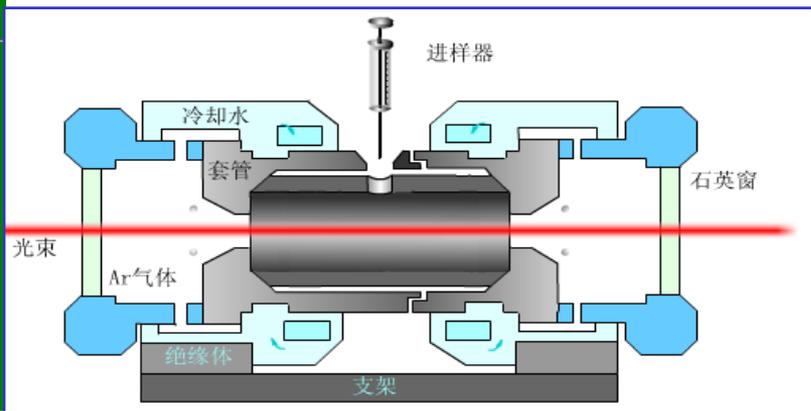
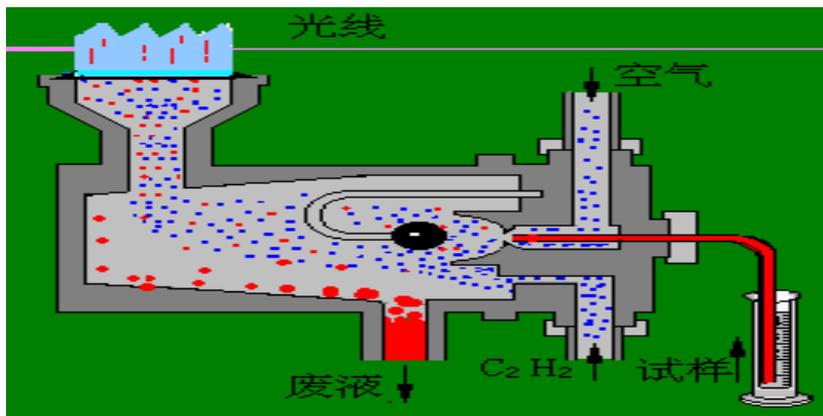
■ 工作原理：辉光放电

■ 灯电流的选择原则：在保证放电稳定和适当光强输出情况下，尽量选用低的工作电流



## 2.2 原子化器

- 作用：提供能量，将试样干燥、蒸发并原子化
- 常用方法：火焰原子化法和非火焰原子化法（石墨炉）



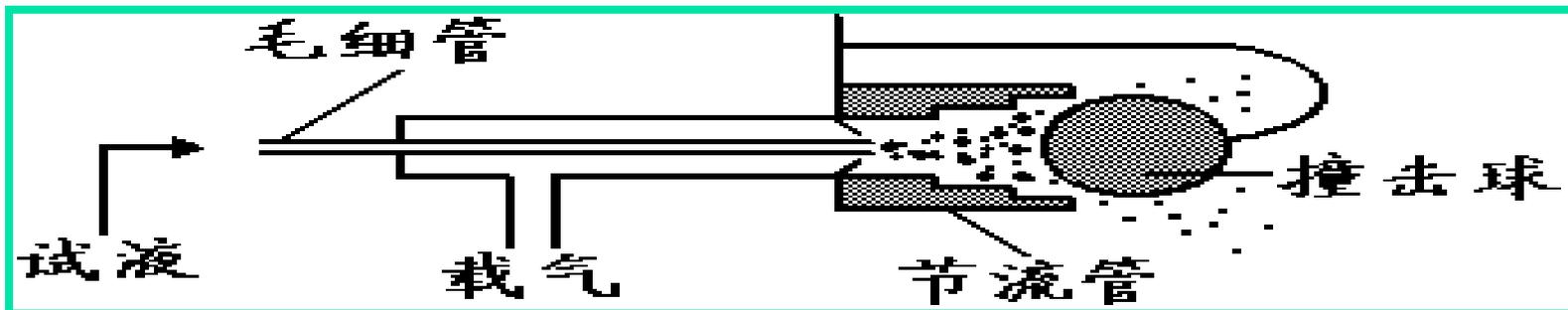


## 2.2 原子化器-火焰

火焰原子化组成：雾化器、雾室和燃烧器

**雾化器：**喷雾器将试样溶液雾化，变为细小的气溶胶

**雾室：**使气溶胶变成更小的雾滴并与燃气、助燃气混合均匀

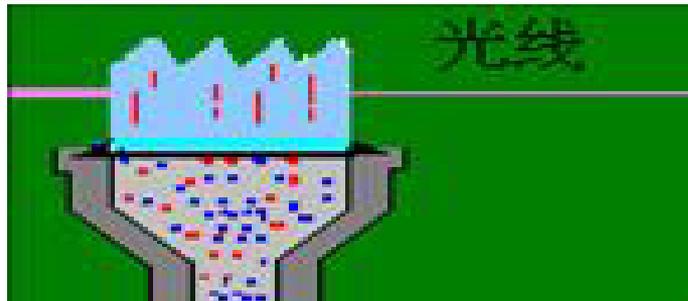


## 2.2 原子化器-火焰



**燃烧器**：产生火焰，使进入火焰的气溶胶蒸发和原子化

**火焰温度的选择：**

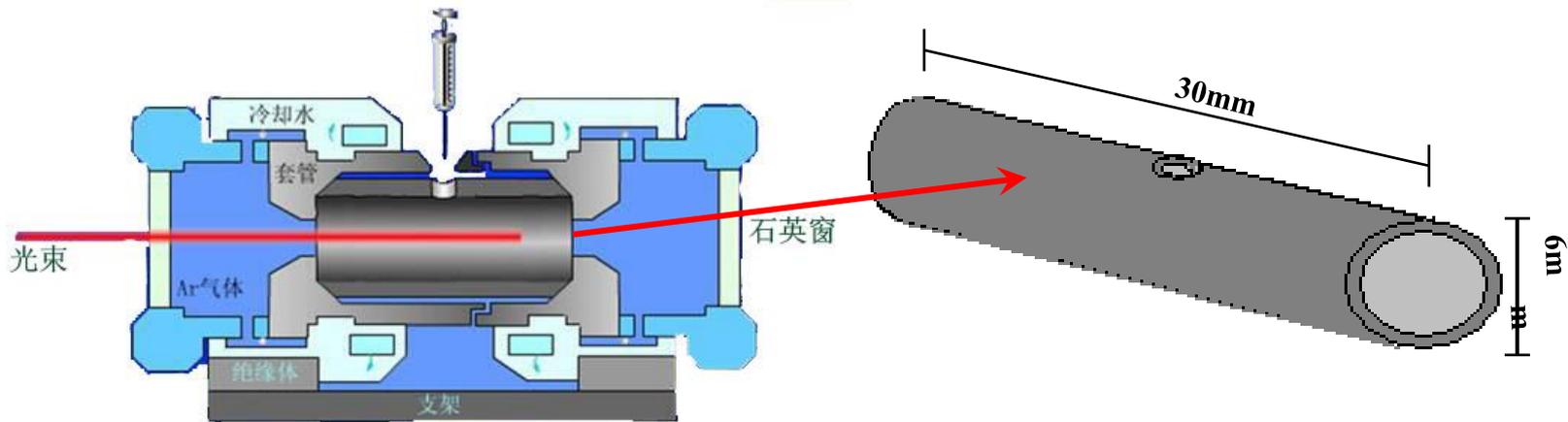


- 保证待测元素充分离解为基态原子的前提下，尽量采用低温火焰；
- 火焰温度取决于燃气与助燃气类型和燃助比，常用空气—乙炔最高温度2600K能测35种元素

## 2.2 原子化器-石墨炉



非火焰原子化（石墨炉原子化）组成：  
加热电源、保护气控制系统和石墨管



## 2.2 原子化器-石墨炉



- **加热电源**：利用低电压(10V)、大电流(500A)加热石墨管，使石墨管迅速加热升温，可达2000-3000℃
- **保护气 (氩气)**：保护石墨管不被氧化、烧蚀；除去干燥和灰化过程中产生的基体蒸气；避免已经原子化了的原子再被氧化
- **石墨管**：盛放试样，进行原子化

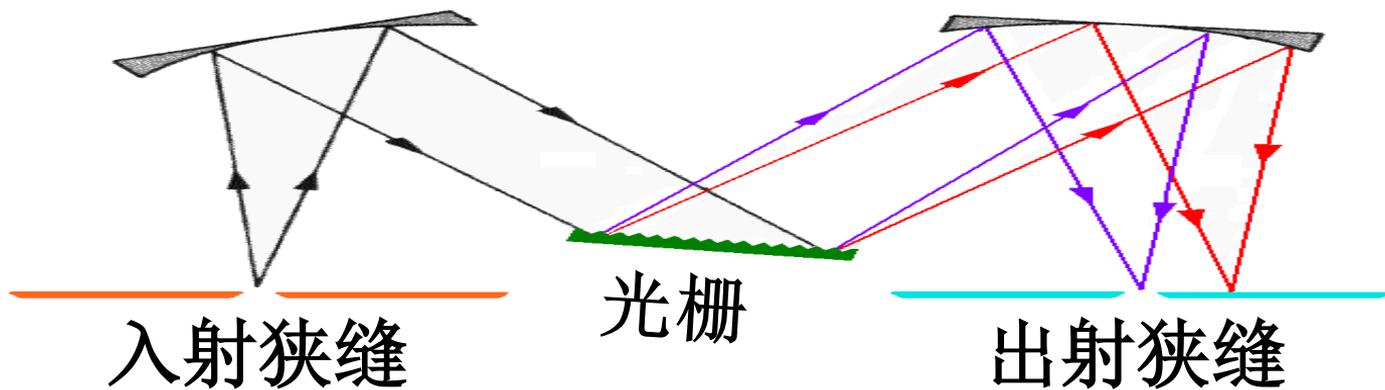
# 原子化方法的选择



- 测定含量较高（**ppm**级）的金属元素，火焰法是首选的方法
- 测量微量的金属元素（**ppb**级）选用石墨炉法最为合适

## 2.3 分光系统

- 作用：将待测元素的共振线与邻近线分开
- 组件：色散元件（棱镜、光栅），凹凸镜、狭缝等



## 2.4 检测系统



主要由检测器、放大器、对数变换器、显示记录装置组成

- 检测器：将单色器分出的光信号转变成电信号
- 放大器：将光电倍增管输出的较弱信号，经电子线路进一步放大
- 对数变换器：光强度与吸光度之间的转换
- 显示记录装置：仪器配置，计算机工作站

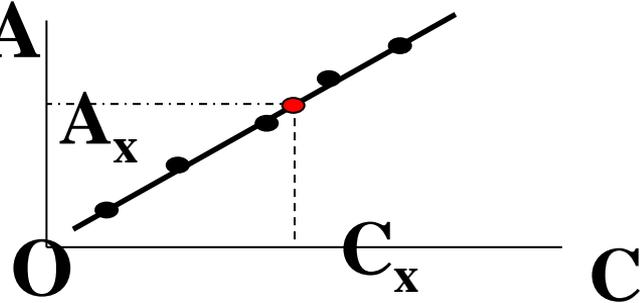
# 3 定量分析方法



## 3.1 标准曲线法

- 配制一组含有不同浓度被测元素的标准溶液
- 在与试样测定完全相同的条件下，按浓度由低到高的顺序测定吸光度值，绘制吸光度对浓度的校准曲线
- 测定试样的吸光度，从校准曲线上求出被测元素的含量

**注意：**吸光度最好在**0.1~0.6**之间， $A_x$   
标准试样的组成应尽可能  
接近待测试样的组成





# 3 定量分析方法

## 3.2 标准加入法

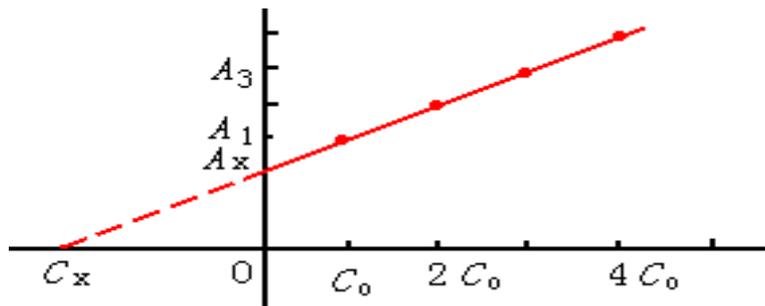
- 在光谱分析中又称为增量法或直线外推法。这种方法可消除基体效应的干扰
- 当很难配制与样品溶液相似的标准溶液或样品基体成分很高，而且变化不定或样品中含有固体物质对吸收的影响难以保持一定时



## 3.2 标准加入法

- 取若干份体积相同的试液，依次按比例加入不同量的待测物的标准溶液，定容后浓度依次为 $c_x$ ， $c_x+c_0$ ， $c_x+2c_0$ ， $c_x+3c_0$ ， $c_x+4c_0$ ，...
- 分别测得吸光度为： $A_x$ ， $A_1$ ， $A_2$ ， $A_3$ ， $A_4$ ，...
- 以 $A$ 对浓 $c$ 度做图得一直线，图中 $c_x$ 点即为稀释后的待测溶液浓度。

该法可消除基体干扰，但不能消除背景干扰。





## 4、原子吸收的特点

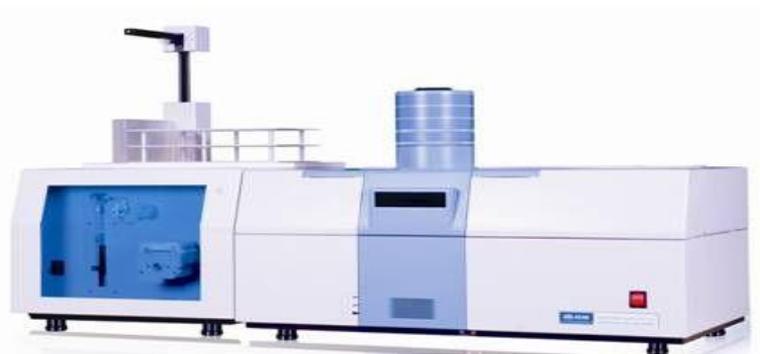
### 优点:

- 检出限低（火焰法：1ng/ml，石墨炉100-0.01 pg）
- 精密度好（火焰法：RSD <1%，石墨炉： RSD 3-5%）
- 选择性好，一般情况下共存元素不干扰
- 应用广，可测定70多个元素（各种试样中）

### 缺点:

- 难熔元素、非金属测定困难
- 不能同时测多元素

## 二、原子荧光光谱仪



北京海光公司 **AFS9700A**



# 1、原理-原子荧光

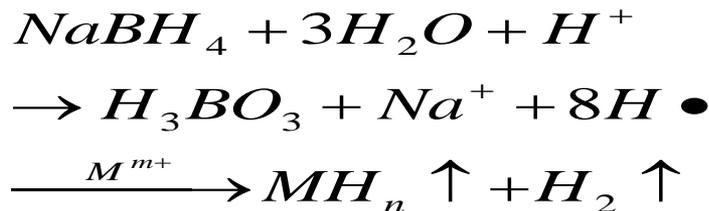
- **过程**：当气态原子受到强特征辐射时，由基态跃迁到激发态再由激发态跃迁回到基态，辐射出与吸收光波长相同或不同的荧光
- **特性**：
  - 属光致发光，二次发光
  - 激发光源停止后，荧光立即消失
  - 发射的荧光强度与照射的光强有关
  - 不同元素的荧光波长不同
  - 浓度很低时，强度与蒸气中该元素的密度成正比，定量依据（适用于微量或痕量分析）

# 1、原理-氢化物



硼氢化钠（钾）-酸还原体系

- As、Sb、Bi、Se、Te、Pb、Sn、Ge 8个元素可形成气态氢化物

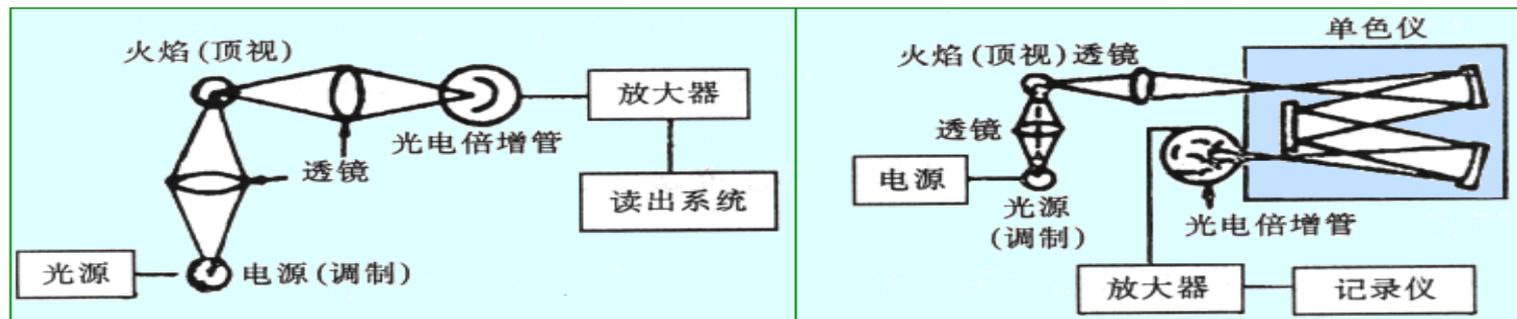


- Cd、Zn形成气态组分，Hg形成原子蒸气
- 气态氢化物、气态组分通过原子化器原子化形成基态原子，基态原子蒸气被激发而产生原子荧光

**注意：**硼氢化物需在碱性条件下防止分解

## 2、仪器构成

- 光源：**高强度空心阴极灯**、无极放电灯等
- 原子化装置：与原子吸收法相同
- 色散系统：光栅、滤光器。
- 检测系统：光电倍增管



(a) 非色散型

(b) 色散型

# 3、定量分析方法



- 与原子吸收基本一样，也是根据朗伯比尔定律，即浓度跟荧光强度成正比，测试方法主要是**标准曲线法**
- 方法：配制一组适当的已知浓度的标准溶液(五个以上)，由低浓度到高浓度依次测定其荧光强度，**作荧光强度—浓度曲线**，即标准曲线。在同样条件下测定未知样的荧光强度，从标准曲线上找出待测元素的浓度（或含量）

## 4、特点



- 仪器结构简单，灵敏度高，可以测到 $\mu\text{g}/\text{L}$ 级
- 形成气态的氢化物，与大量基体相分离，降低了基体干扰
- 荧光是向各个方向发射的，制作多道仪器进行多元素同测
- 可测定元素较少，；存在荧光猝灭效应及散射光干扰等

## 5、液相-原子荧光联用



- 使用液相分离技术对样品中不同待测组分进行分离后进入荧光检测器进行定量分析
- 食品中砷酸、亚砷酸、一甲基砷、二甲基砷的测定  
**GB 5009.11-2014**
- 食品中汞、甲基汞、乙基汞的测定**GB 5009.17-2014**

# 三、电感耦合等离子光谱仪

## ICP/ICP-OES



- 以独特的接口技术将电感耦合等离子体（ICP）的高温电离特性，将光源发出的复合光经单色器分解成按波长顺序排列的谱线，形成光谱
- 用检测器检测光谱中谱线的波长和强度。

# 三、电感耦合等离子光谱仪 ICP/ICP-OES



**Agilent 5100**



# 1、原理



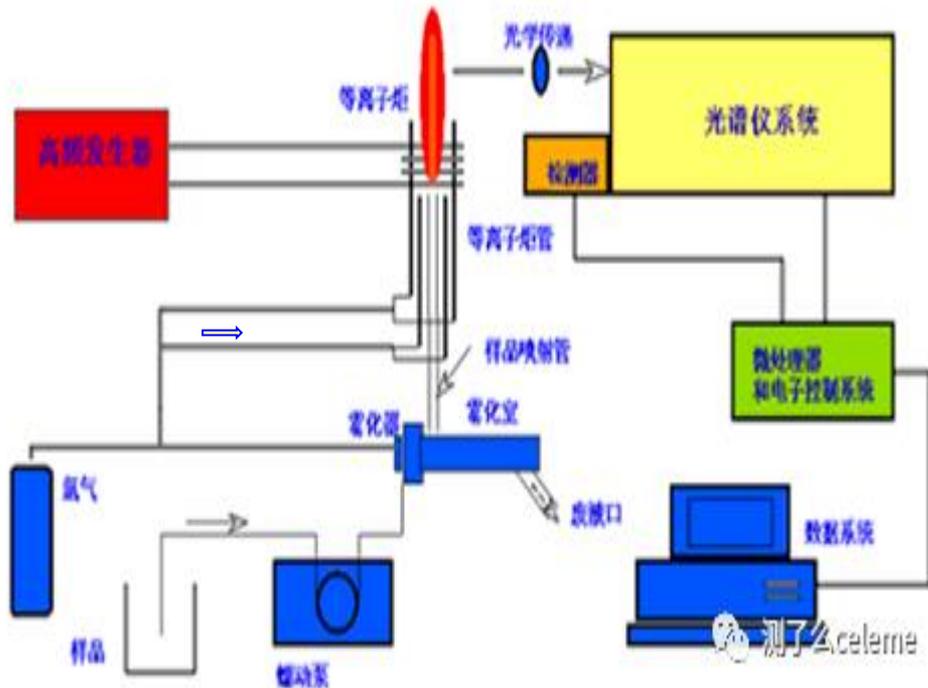
根据试样中被测元素的原子或离子，在光源中被激发而产生特征辐射，通过判断这种特征辐射波长及其强度的大小，对各元素进行定性分析和定量分析的仪器。

## 2、仪器构成



- 等离子体装置：高频发生器、石英炬管和高频感应线圈组
- 进样装置：蠕动泵、雾化器和雾室等组成
- 分光装置：入射狭缝、分光元件、若干光学镜片组成
- 检测系统：光电倍增管
- 数据处理系统：计算机、数据通讯版和仪器控制及数据处理软件组成。

# 2、仪器构成



## 2.1 样品引入系统

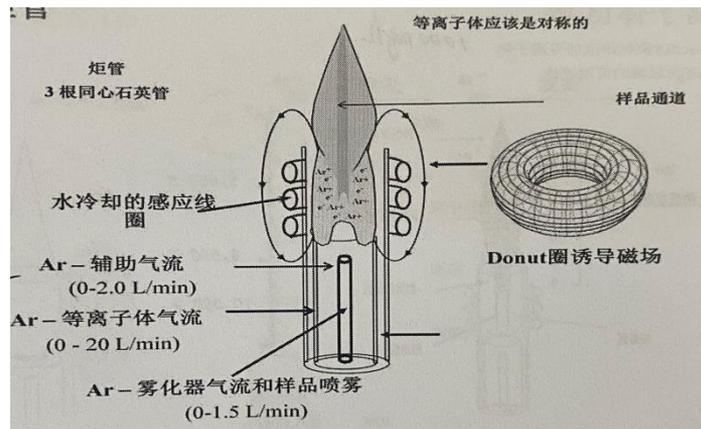


将液体样品引入气  
流的最方便方法是用雾  
化器产生气溶胶  
样品 → 泵 → 雾化器 → 雾室



## 2.2 RF发生器

- 当高频电流通过感应线圈时矩管的轴线方向形成高频磁场
- 用微电火花引燃，产生带电离子
- 冷却水通过工作线圈
- 功率范围：**700w-1500w**
- 空气冷却



冷却气：等离子体支持气体，保护管壁

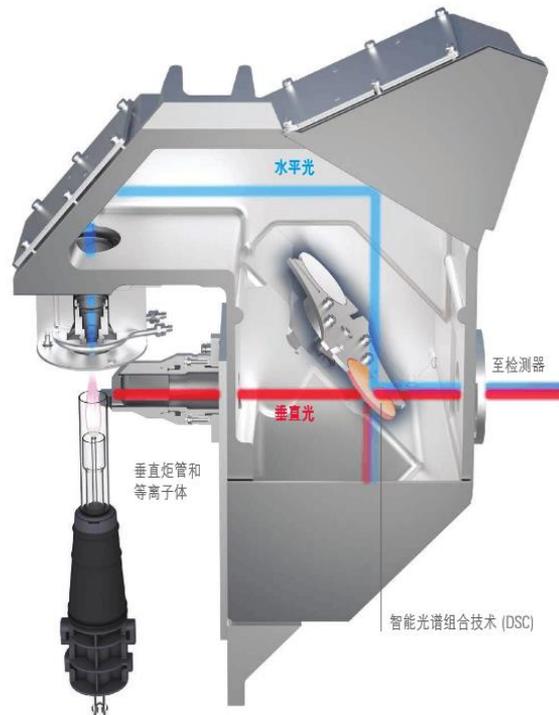
辅助气：保护毛细管尖

雾化气：进样并穿透等离子体中心

## 2.3 分光系统



- 从发射源收集光能
- 经过前置光学组件
- 将光分离成单个波长
- 经过多色器色散进入检测器





### 3、仪器优点

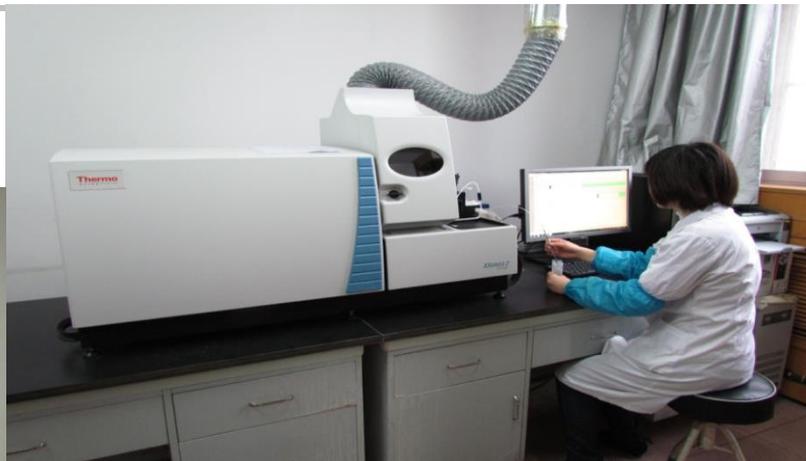
- 多元素同时检出能力
- 分析速度快
- 选择性好
- 准确度高
- 标准曲线的线性范围宽
- 样品消耗少

## 四、电感耦合等离子质谱仪 ICP-MS



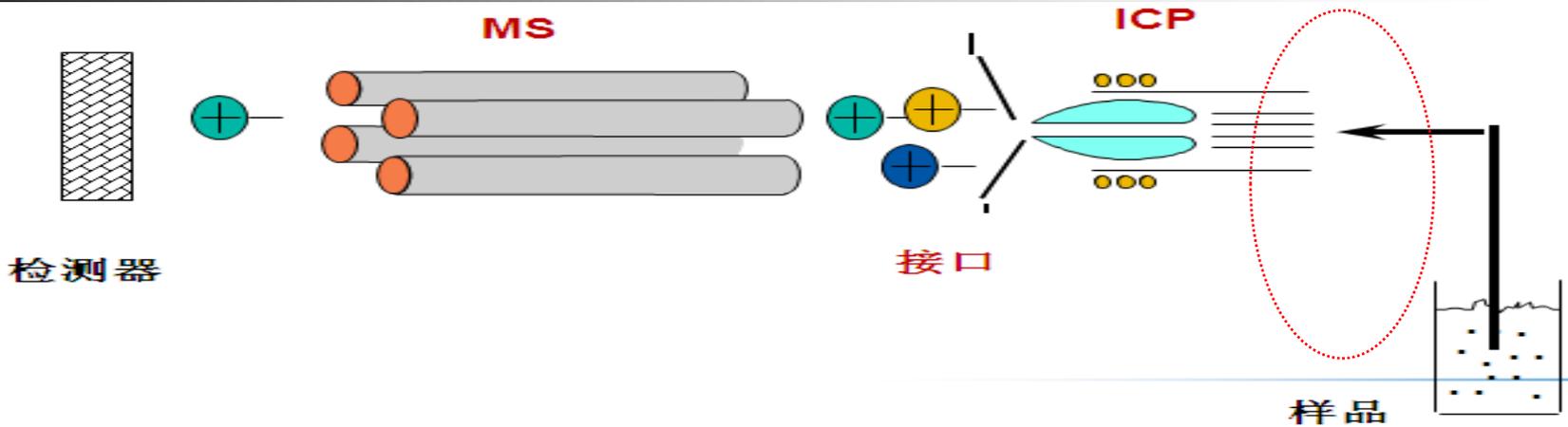
- 以独特的接口技术将电感耦合等离子体（ICP）的高温电离特性
- 与四极杆质量分析器（MS）的快速灵敏扫描的优点相结合
- 形成一种元素和同位素分析的仪器

# 四、电感耦合等离子质谱仪 ICP-MS



美国PE公司 NexION300X

# 1、原理

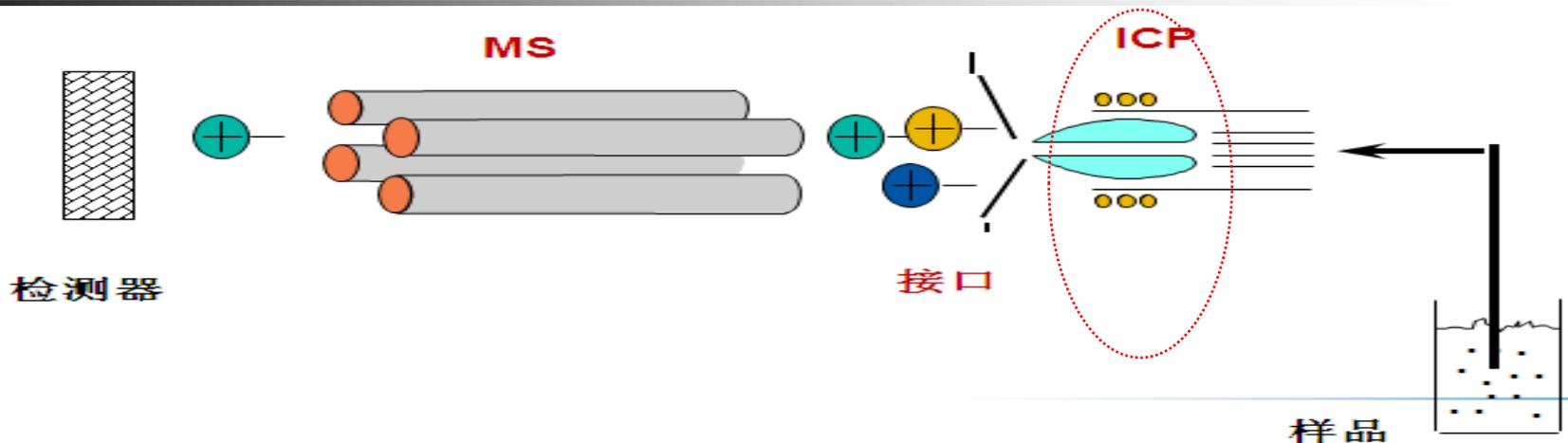


样品由载气（氦气）引入雾化系统进行雾化后，转化为气溶胶或气体形式



IAE

# 1、原理



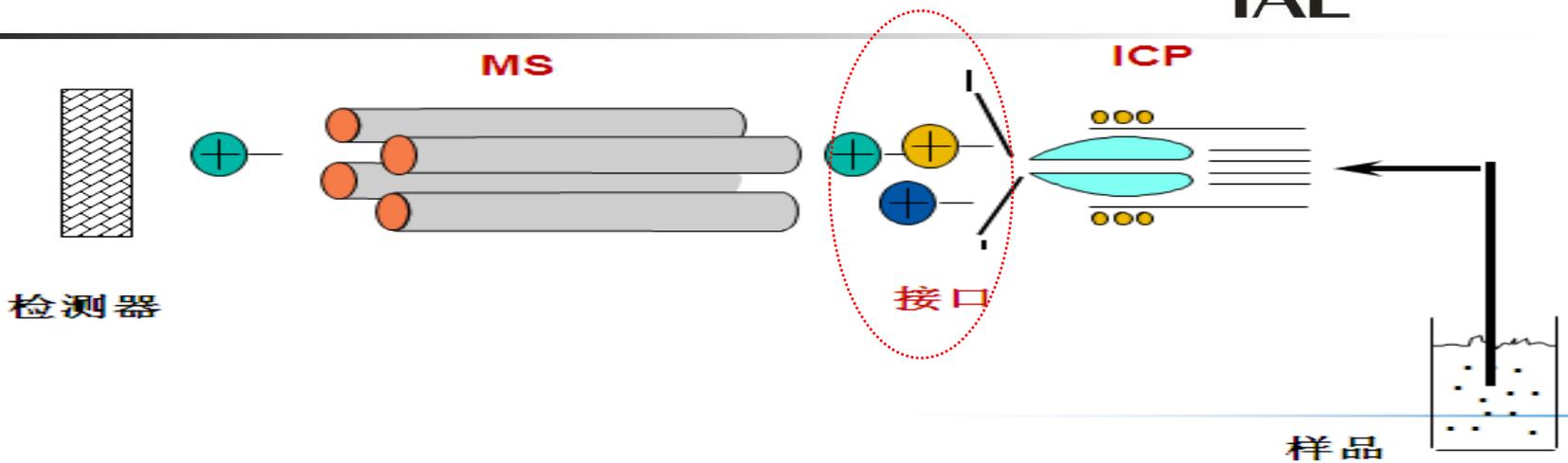
待测物质以气溶胶或气体形式进入高频电场，在快速变化的电场作用下形成离子，





IAE

# 1、原理

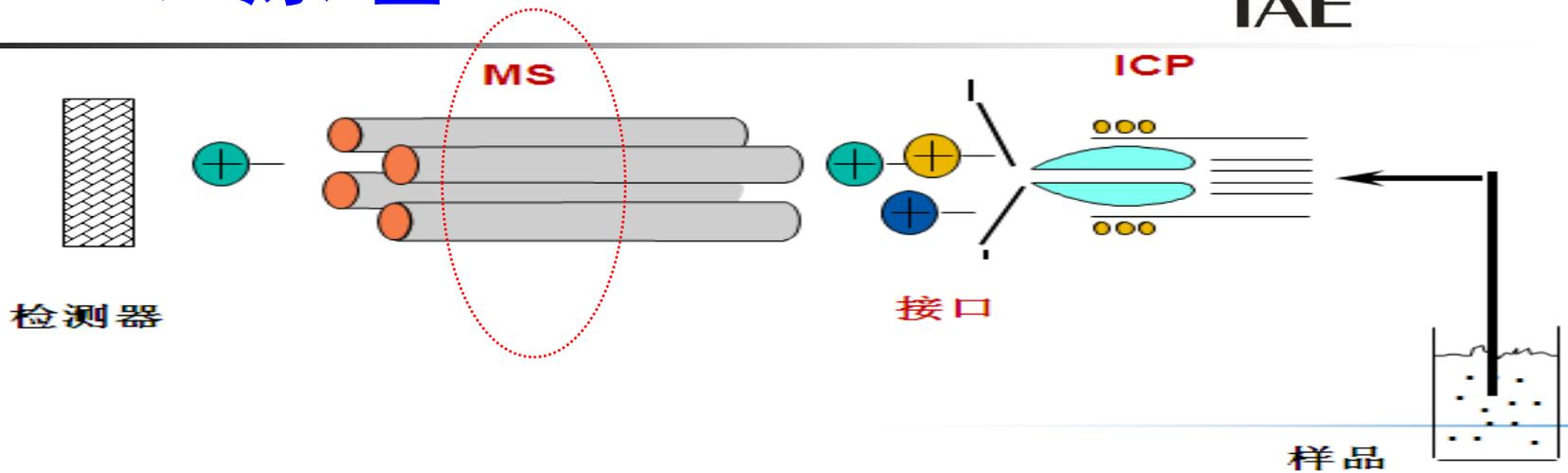


- 取样锥和截取锥内负气压将产生的离子吸入真空室，离子在水平电场作用下进入垂直方向的四极杆电场



IAE

# 1、原理

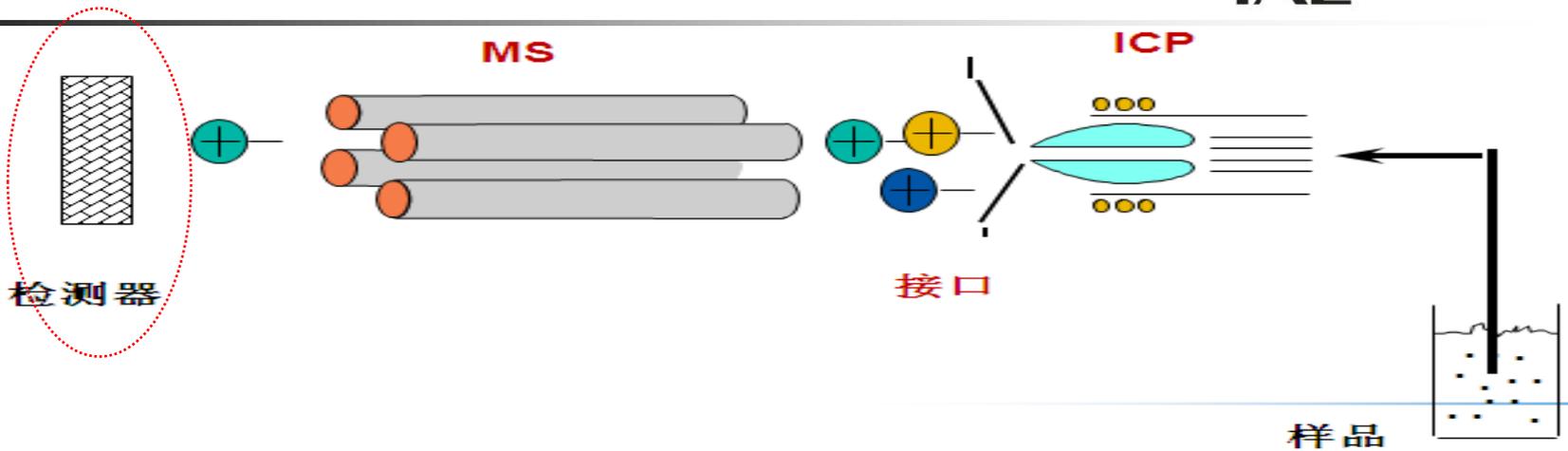


在垂直变化的电场作用下，各种离子按其质荷比 $m/z$ 被分离出来



IAE

# 1、原理



进入检测器被计数，根据计数结果可计算出被测样品的浓度



## 2、仪器构成

**ICP - MS** 主要由样品引入系统、离子源、质量分析器、离子检测器和辅助系统构成

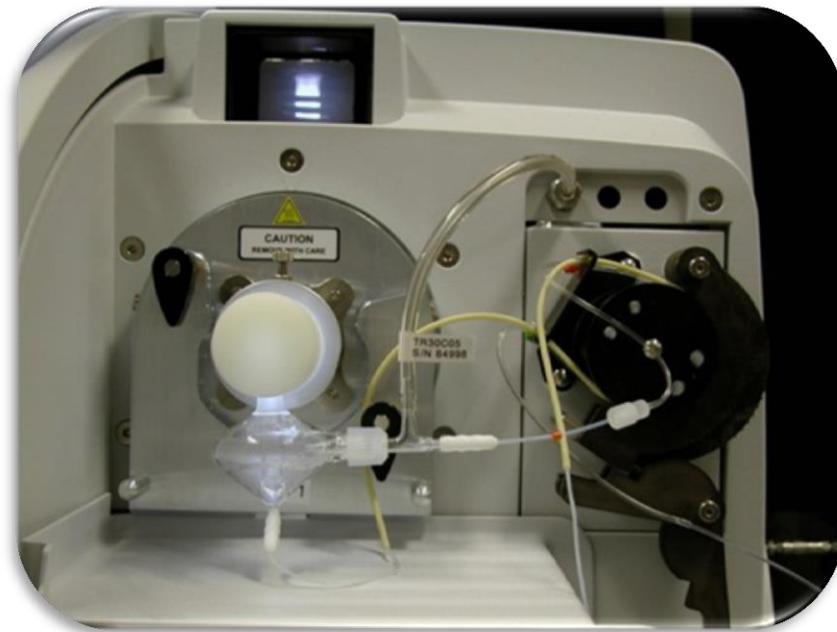


ICP-MS示意图

## 2.1 样品引入系统



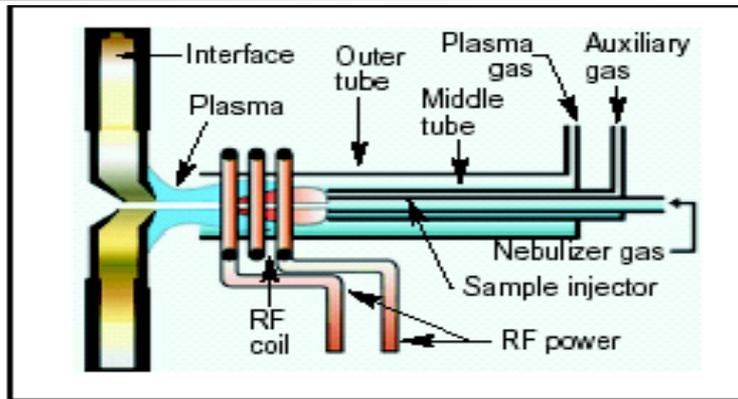
将液体样品引入气  
流的最方便方法是用雾  
化器产生气溶胶  
样品 → 泵 → 雾化器 → 雾室



## 2.2 RF发生器



- 离子源是电感耦合等离子体与 **ICP** 相同
- 由三层同心石英管放在感应线圈内，三股氩气流分别进入炬管
- 当高频电流通过感应线圈时，在炬管的轴线方向形成高频磁场
- 并用微电火花引燃，立即产生带电离子



冷却气：等离子体支持气体，保护管壁

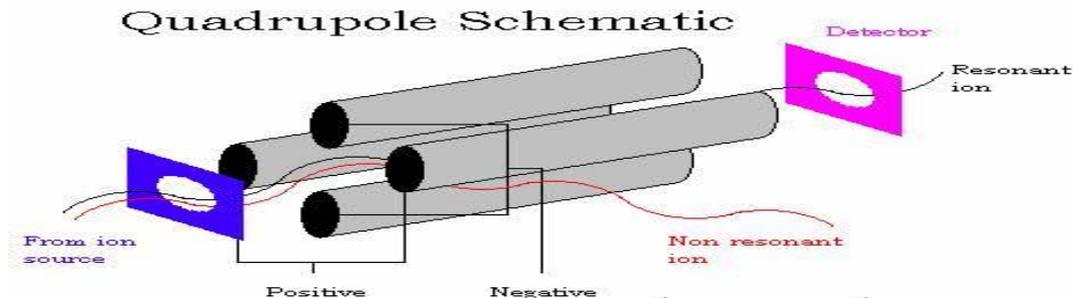
辅助气：保护毛细管尖

雾化气：进样并穿透等离子体中心

常用Ar, N<sub>2</sub>, He等惰性气体

## 2.3 质量分析器

- 将离子源产生的离子按质荷比( $m/z$ )不同分开
- 常用的是四极杆型, 其次还有双聚焦、飞行时间(TOF)和离子阱型
- 其原理均与有机质谱中所用的质量分析器相同



## 2.4 离子检测器



- 主要使用电子倍增器和法拉第杯
- 法拉第杯是一个没有增益的金属电极，具有较高的灵敏度，可扩展动态线性范围的上限



## 2.5 辅助系统

- 主要包括真空、接口、透镜和碰撞 / 反应池系统等
- 为消减不必要的离子碰撞、散射效应和离子-分子等反应发生，**ICP - MS** 必须具有真空系统
- 真空系统一般由机械真空泵和涡轮分子泵或扩散泵组成

# 3、ICP-MS分析应用



- 定性和半定量分析
- 定量分析
- 同位素比测量如铅同位素，镉同位素
- 形态分析法：液相/ICP-MS联用如植物样品中硒代蛋氨酸、硒代半胱氨酸、甲基硒代半胱氨酸、硒酸根和亚硒酸根测定



## 4、优点

- 分析元素覆盖面广，分析速度快
  - 多元素同时分析
  - 灵敏度高、检出限低（检出限为 **ppb - ppt** 级）
  - 能进行同位素分析
  - 多种进样技术联用：和液相联用进行形态分析
- 运行费用较贵，对操作人员水平要求高

## 第三节 应用范围



- 到目前为止，可以测定**70**多种元素
- 惰性气体不能进行检测
- 难激发的非金属元素如**C**、**N**及碱金属族的**H**、**Rb**、**Cs**的测定结果不好
- 可以分析元素周期表中的大多数元素，应用范围比较广泛



# 一、农业方面

- 土壤的中微量元素和重金属环境污染分析
- 肥料、饲料的重金属含量分析
- 农产品的营养元素分析：**Ca、Fe、Zn、Se**等
- 农产品的有害元素监控：**Pb、Cd、Hg、As**等

## 二、环境科学方面



- 主要用于土壤、水质中重金属元素分析。例如：土壤重金属污染
- 有关重金属元素土壤背景值的调查分析及各种“有效态”或“可提取态”的分析

## 第四节 实例分析



元素的总量的测定	土壤有效态的测定
通过 <b>酸消解</b> 来破坏土壤或植物中的矿物晶格	通过 <b>浸提剂</b> 提取土壤有效态元素
把 <b>待测</b> 成分转移到 <b>溶液</b> 中	
然后取样品溶液上机测定	



确定具体分析方法时，不仅要参考发表的文献，还要注意查阅国家和各部委颁布的**分析方法标准**，因为这些标准中分析过程更为详细

标准号	标准名称
HJ 700-2014	水质 65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法
HJ 776-2015	水质 32种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
GB 5009.268-2016	食品安全国家标准 食品中多元素的测定
GB/T 22105. (1-2) -2008	土壤质量 总汞、总砷的测定 原子荧光法
GB/T 17141-1997	土壤质量铅、镉的测定石墨炉原子吸收分光光度法
HJ 491-2019	土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定
HJ 1082-2019	土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取-火焰原子吸收分光光度法
NY/T 1121. (1-21) -2006	土壤检测包括采样、阴阳离子全量、有效态检测
HJ 766-2015	固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法
HJ 781-2015	固体废物 22种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法



# 一、试验前准备

- 所用**试剂**可分为两类：一类用于分解样品的酸，应使用优级纯；一类是提取是需要药品，可使用分析纯。
- 配制元素标准，采用光谱纯试剂或购买液体的标准储备液
- 水根据GB 6682—86的规定，需用二级水



# 一、试验前准备

- 聚四氟乙烯坩埚、玻璃**容器**先用水冲洗
- 再用硝酸（30%或50%）浸泡24h，用水反复冲洗，最后用去离子水冲洗
- 注意测硼需要避免容器污染最好全流程使用塑料制品



## 二、样品前处理

包括试样预处理和消解

### 1 预处理

- 包括采样和制备，是分析工作的第一道工序，也是往往容易忽视却很重要的工序
- 如果出现差错，则随后的整个分析工作都将是毫无意义的

## 2 消解



- 使土壤中待测金属离子形成可溶性盐转入溶液中
- 重金属分析不可缺少的关键环节，对分析结果的准确性有直接的影响
- 任何的损失和沾污往往成为结果的主要误差源



## 2 消解

- 消解方法有碱熔法和**酸溶法**两种
- **酸溶法**：就是在硝酸、硫酸、高氯酸和氢氟酸中选用两种或三种酸消煮土样
- 一般土壤消解必须包括**氢氟酸**，才能将硅酸盐的晶格破坏，使元素溶解出来，而**高氯酸**可使样品分解完全，硫酸沸点较高不建议使用

## 三、测定



- 定量方法一般采用标准曲线法
- 将仪器调至最佳工作条件，上机测定，测定顺序为先标准系列各点，然后样品空白、试样
- 试样配制标准系列和制备试样时必须保持它们的酸度一致，以减少化学干扰

## 三、测定



- 测量时应按浓度由低到高的顺序测定标准系列
- 当测量浓度较高的标准或试样后，需喷入纯水或**5%**硝酸溶液冲洗
- 每测量**10**个或**20**个试样应测量一个标准溶液，检查基线是否漂移，若漂移严重则应重新校零点及标准曲线



## 四、结果分析质量控制

- 精密度和准确度是判断结果好坏的两个指标，二者都好，才说明结果好，可用
- 精密度表现为测定值有无良好的重复性和再现性通常以标准偏差来表示，用**平行样分析**来检查精密度



- 准确度是指测定值与真实值的符合程度，常用绝对误差或相对误差表示
- 可通过**测量标准物质**（如标准土样）、**加标回收分析**或不同分析方法比对的方法来评价

# 标准物质分析



- 购买带有定值的标准样品，有土壤成分分析标准物质、土壤有效态成分分析标准物质和生物成分分析标准物质
- 通过分析标准样品，由所得结果来判断分析（包括前处理和测定）的正确性

# 加标回收分析



- 在样品中加入一定量的标准溶液来检测其回收率
- 一般要求回收率在**80~120%**之间
- 可以在消解前和消解后加标，分别考察全过程和测定过程



---

谢谢聆听