

鹼金屬和鹼土金屬 的光譜測定法

T. Ф. 博羅維克—羅曼諾娃 著

地質出版社

鹼金屬和鹼土金屬 的光譜測定法

T. Ф. 博羅維克—羅曼諾娃 著

袁玄暉 丁 禹 譯

地質出版社

1959•北京

Г. Ф. БОРОВИК-РОМАНОВА
СПЕКТРАЛЬНО-АНАЛИТИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ
И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1956

本書敘述鹼金屬及鹼土金屬的光譜定性和定量分析法，分析對象為水、植物、土壤以及岩石等。在文獻中幾乎搜集了過去所有的有關材料，並在本文中作了簡要的敘述。原書責任編輯為蘇聯科學院院士維諾格拉多夫（А.П.ВИНОГРАДОВ）。本書第一章至第三章為袁玄暉所譯，第四章至第六章為丁禹所譯。

鹼金屬和鹼土金屬的
光譜測定法

著者 Т. Ф. 博羅維克-羅曼諾娃

譯者 袁玄暉 丁禹

出版者 地質出版社

北京宣武門外永光寺西街3號

北京市書刊出版業營業許可證出字第050號

發行者 新華書店

印刷者 天津市第一印刷廠

印數（京）1—1,600冊 1959年 月北京第1版

開本31"×43¹/₂" 1959年 月第1次印刷

字數95,000 印張6⁶/₂₅ 插頁4

定價（10）0.93元

目 錄

引 言	5
第一章 光譜分析用的儀器	7
第一節 光譜儀器	7
第二節 激發光源	8
第三節 電極與如何將試樣引入碳弧焰內	21
第四節 鹼金屬及鹼土金屬光譜分析用的相板	27
第二章 光譜定性分析	30
第一節 光譜圖的攝取	30
第二節 光譜圖的解釋	30
第三節 鹼金屬的分析	32
第四節 鹼土金屬的分析	40
第三章 光譜定量分析	44
第一節 基本原理	44
第二節 分析試樣的準備	46
第三節 準備光譜分析用的標準	47
第四節 測定基物中雜質的加入法	50
第五節 進行校正光譜背景的方法	52
第六節 譜綫的自吸	53
第四章 試樣總成分對於待測元素的譜綫強度的影響	55
第一節 在以直流電弧及交流電弧激發光譜情況下的影響	55
第二節 在以火花放電激發光譜情況下的影響	65
第三節 在以火焰激發光譜情況下的影響	67
第四節 在以高壓交流電弧激發光譜情況下的影響	71
第五章 在水、植物、土壤以及岩石中測定鋰、鈉及鉀的光譜定量法	74

第一節 植物灰及动物有机体的灰份分析	78
第二節 土壤的分析	80
第三節 岩石的分析	82
第四節 溶液分析	89
第六章 在水、植物、土壤以及岩石中測定鋁及鉍的光譜定量法	100
第一節 植物灰及土壤的分析	102
第二節 岩石的分析	105
第三節 溶液分析	112
参考文献	119

附 錄

附錄1. 鹼金屬及鹼土金屬譜綫表(根据[23])	132
附錄2. 鹼金屬及鹼土金屬的最強譜綫以及用这些譜綫对試样中的元素進行光譜測定时所遇到的干擾譜綫一覽表(根据[23,25])	144
附錄3. 鹼金屬及鹼土金屬的最重要光譜段的照片	155

引 言

發射光譜分析法是根据以下原理建立起來的，即在一定的激發条件下，不同的化学元素在气体状态会發出它們所特有的具有一定波長的譜綫。根据試样光譜中有无某元素的特征譜綫，就可以确定此試样内是否有該元素存在。这一方法首先是由基尔霍夫(Кирхгоф)和本生(Бунзен)二人所提出的。他們在1859年研究鹼金屬鋰、鈉、鉀和鹼土金屬鎂和鋁的光譜时，就發現有可能根据物質的光譜來研究其成分。在研究各种不同种类的礦物原料时，光譜分析法起了很大的作用。由于利用这些方法的結果已發現了一些新的元素：鈉和鉀(1860年，基尔霍夫和本生)、鈹(1861年，克魯克斯)、鎵(1863年，列依赫和里赫捷尔)、鍺(1863年，翁克列尔)、鎳(1875年，列科克、乔治、布阿博德蘭)、在太陽紅焰中發現了氦(1868年，洛基耶尔)，較晚一些时候，在鈾鈾礦物中也找到了氦(1895年，拉姆扎依)。

当采用化学分析有困难或者不可能时；例如：試样量太少，缺乏試剂，需要很快的得到資料等，这时光譜分析就顯得特別方便。

在發現光譜分析以后的很多年中，物質成分的光譜分析还只是停留在定性分析上。以后逐漸应用起光譜分析的定量法〔1〕。然而这些方法那时是不太适用的，其原因是由于方法的理論基礎还不足。光譜理論的發展以及各种光譜仪器的日臻完善就促使克服了这些困难。大約从1927—1930这几年間起，光譜定量分析开始有了很快的發展。

目前，在某些情况下，以精确度來說，光譜定量分析不遜于化学分析，而以灵敏度來說却大大地超过了化学分析。

以光譜分析來測定礦物原料試样中稀有鹼金屬和鹼土金屬的含量具有很大的意义，因为在这种情况下，化学分析既复雜又不

准确。

由于B.И.維爾納茨基和A.П.維諾格拉多夫的倡議，我們研究了鋰、銣、鉍在水、有机物、土壤及岩石中的分布狀況，同时拟制出了几个新的光譜定量法來測定上述对象中少量的鋰、銣和鉍。

最近，由于工業上的需要，对測定鹼金屬和鹼土金屬的兴趣大大增加了，这也就擴大了研究范围，其中最重要的就是这几个元素的定量測定方法。

編寫这篇科学論文的目的为了向从事光譜分析的科学家们介紹一些在水、植物、土壤和岩石中進行鹼金屬鋰、銣、鉍和鹼土金屬（鎂、鋅）定性和定量測定的主要方法。

作者感謝 A.П. 維諾格拉多夫院士所給予的寶貴建議和指示，感謝苏联科学院光譜委员会主席Г.С.蘭斯別尔格院士在工作上的帮助，感謝委员会委員A.К.魯薩諾夫和С.М.拉依斯基，他們都在百忙中校閱了著者的手稿。И.А.雅科甫列夫同志曾对本工作提出寶貴意見，С.А.博羅維克曾給以帮助并提供有益的建議，苏联科学院地球化学研究所光譜實驗室的工作人員：Г.В.米哈依洛夫、Л.И.帕夫連科、В.В.科羅列夫、Ю.И.庫嶺科、М.М.法拉佛諾夫和З.А.尼基齊納都曾与著者共同完成分析任务并确定工作，此处一併致謝。

第一章 光譜分析用的儀器

在作發射光譜分析時，所要研究的物質是從電極的孔穴中蒸發到弧焰、或火花中去。轉為氣態的待測物質的原子和離子與快速運動的質點（主要是電子）相碰撞時，就被激發而發光，並且放出每一個元素所特有的光譜綫。借助於光譜儀器就可以研究這種光譜。儀器的最主要部分就是按着波長來分解光的稜鏡或繞射光柵。關於光譜的記錄方式可採用照相法或光電法。

§ 1. 光 譜 儀 器

當進行鹼金屬和鹼土金屬的光譜分析時，可以採用蘇聯光學工業所製造的光譜儀器：即 ИСП-51 型三玻璃稜鏡攝譜儀，此儀器有4套焦距不同並可以換裝的暗箱；ИСП-22 型石英攝譜儀；КС-55 型自准式攝譜儀。關於儀器構造和使用方法的詳細說明可以在專門的參考書和論文〔1-22〕中找到，也可在附於儀器中的說明書上找到。

為了測定低濃度的鹼金屬和鹼土金屬，就要用具有玻璃光學系統的攝譜儀，因為鋰、鈉、鉀、鎂和鋅的最強譜綫都位於可見光譜和紅外光域中。在進行上述元素的光譜分析時，最方便最合用的是ИСП-51型攝譜儀，並且要利用焦距為270和800毫米的暗箱；對於發射光譜分析來說，在焦距為120毫米的暗箱上所得到的綫性色散率是很小的；使用焦距為1300毫米的暗箱並不是在任何情況下都適用的。因為它只能容納很狹的一段光譜。

具備有石英與玻璃兩套光學系統的КС-55 型自准式攝譜儀同樣適合於在較大含量範圍內分析鹼金屬及鹼土金屬。用紫外區的譜綫來測定高含量的鹼金屬與鹼土金屬時應用 ИСП-22 型石英攝譜儀。

§ 2. 激 發 光 源

火焰，交流和直流电弧以及火花都可用作激發鹼金屬及鹼土金屬的光譜激發源。

火 焰

火焰是最穩定的激發源。

空氣—乙炔火焰是最常用于溶液分析，同时也是以溶液分析为主。溶液可借噴霧器噴入火焰。

倫第迦德〔23. 24〕(圖 1) 所設計的噴霧器及噴灯口構造簡單。噴霧器的最重要組成部分是噴液嘴，其作用是使溶液成為混有空氣的極小水滴而射入噴灯口。噴灯口作成本生灯樣；口子是由耐熔玻璃作成管狀，有時用鉤或石英來作上面的活動接口。在

噴灯口與水压計之間要裝一段毛細管以防止火焰蔓延到氣體混合物中去。

從氣罐中出來的乙炔氣經過側管而進入噴灯口的下部。借助于連在乙炔罐上的減壓氣門可讓乙炔氣的壓力等於 20—40 厘米水柱，確數則需視嘴尖處尺寸的大小而定。空氣可用小型的壓氣機來送入；在壓氣機與噴霧器的中間放置一個穩定罐。要憑經驗才能選擇出空氣和乙炔的最合適壓力。空氣壓力要保持不變；壓力大小與噴嘴處的直徑有關。

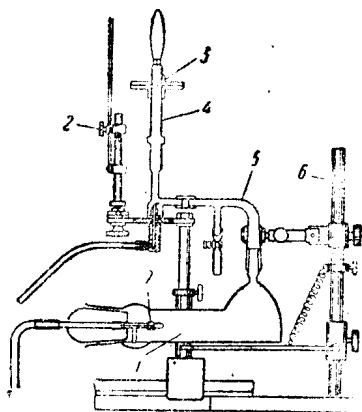


圖 1. 倫第迦德的噴霧器與噴灯口

1—噴霧室；2—鏡子；3—變動噴口的調節裝置；4—噴灯口；5—連接管；6—壓力計；7—噴液嘴

進入噴灯口的乙炔壓力以水压計來控制；而通入噴灯口的空氣壓力則可用水銀壓力計的水平差來控制。

在這種噴霧器上，僅只有那些體積小而又非常容易蒸發的

待測溶液的小滴才能射到噴灯口；較大的則又凝聚為溶液并進入噴霧器。

在可燃混合氣體中，乙炔氣與空氣的比例則以能得到高為25厘米、并顯著帶有綠色內焰的無煙火焰為宜。

火焰置于攝譜儀狹縫4—5厘米的地方，調整其高度使圓錐形的藍色火焰恰低于狹縫5—8毫米處。這可解釋為，不讓從圓錐形火焰所發出的光投在攝譜儀的狹縫上，因為火焰的最熱部分剛好在圓錐形火焰的上面。空氣——乙炔焰的這一部分溫度約為 2600°K ，而乙炔——氧氣焰的溫度則為 3410°K 。

最近有人提出了修改噴霧器[25—28]的意見；其中之一如圖2所示。

A.K. 魯薩諾夫[29—35]曾使用乙炔火焰作了很多光譜分析工作。

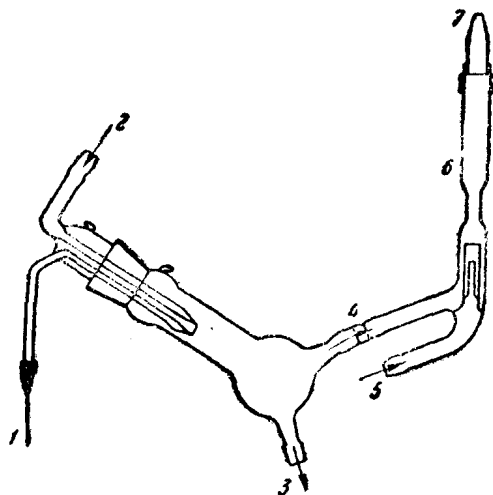


圖2. 一個新設計的噴霧器與噴灯口

1—垂直毛細管；2—壓縮空氣進入的管子；3—待測溶液的流出口；4—連接管；5—氣體供給管；6—噴灯口；7—焰頭[26]

由于鹼金屬共振線的激發電位較低，那么用空氣—乙炔焰來

作它們的光譜分析就有某些优点。为了利用乙炔焰來研究粉末，魯薩諾夫曾按装了一个專門把粉末物質送入乙炔焰噴灯口(圖3) [33]中的吹管。也可以用紙帶或炭鉢[36]把試样送入火焰中。

直 流 电 弧

炭電極直流电弧是分析岩石、礦物、土壤、植物灰和类似物質的最簡單和最适用的光譜激發源。

最常用的电弧电源是电压为 150—250 伏的發电机或水銀整流器。

工作經驗說明，当电压为 220—250 伏 (37.38.9) 时弧燃最为穩定。

可以用与电弧串联电路的變阻器調節，使电流保持在 6—15 安。直流电弧的綫路如圖 4 所示。

为了点弧，可使電極互相接触；在電極分开时，一个明亮的电弧就燃燒起來了。所發生的弧光放电，其特点就是电流比較大，等于 6—15 安，弧隙間的电位降落并不大，約为 25—80 伏。弧隙間的电位差随着所通过电流的增強而下降。因此，没有一个足够大于弧隙間电阻的串联电阻，电弧就不可能燃燒得很穩定。

在弧燃过程中，電極將热到相当高的温度。这时，炭电弧正極处的温度約等于 3800°C ，陰極温度則不超过 3000°C [39.9]。

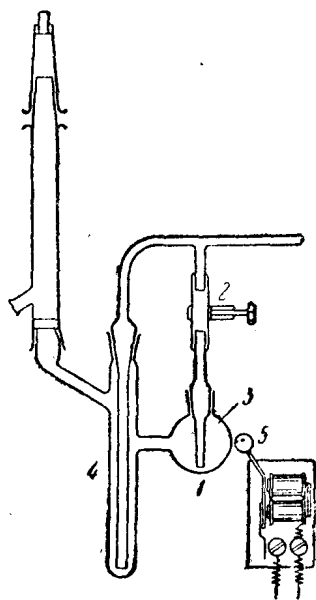


圖 3. 分析粉末用的噴灯口和噴霧器

1—放置粉末的小球；2—閘門；3—在打开閘門时放出微弱气流的管子；4—气流經常自小球里將粉末噴入其中的管子。以电力經 [33] 不断震盪小球 1 使粉末較均勻地引入火焰。

温度沿着炭棒〔40〕下降得很快。魯薩諾夫曾作出沿石墨电极的温度分布图，其所采用的电极其直径为6毫米，直流电流为9安。从图5可看出，温度下降最利害的地方是接近于电极赤热尖端的地方；在距离为2毫米处，温度从 3800°C 降到 2500°C ；在5毫米距离处，温度降到 1800°C 。这是在纯炭电极间燃弧的数据。假若在炭电极（阳极或阴极）的孔穴中放置分析试样，则电极上的高温会使试样蒸发。当待测物质被放入电极时，因为有一部分热量要付出来蒸发试样，于是碳电极本身的温度就要下降。

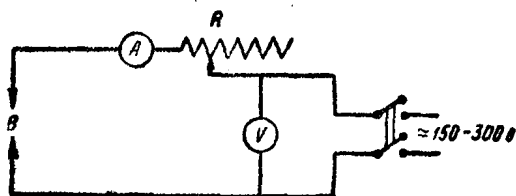


图4. 直流电弧供电系统

B—弧极距；R—电阻；A—电流计；V—伏特计

电流通过电弧的步骤基本上如下所述。用作阴极的炭极赤热尖端是强大电子流的发源地。在接近阴极的区域，电子获得了极大的速度，并且对在奔向阳极道上所碰到的原子和分子进行电离。新形成的自由电子被电场加速而奔向阳极，同时又对在路上所碰到的原子与分子进行电离。出现在弧柱中的阳离子向阴极移动，并在阴极附近加快速度而撞击阴极，使阴极不断地发射电子。除了电子与原子的弹性碰撞以外，同时还会发生能引起原子激发和原子电离的非弹性碰撞。可以认为，当为大气压力时在弧柱中电子、离子、和原子的温度相近似，差不多可以说弧光放电中的热激发是均衡的，弧柱的温度也是均衡的（在存在着很大电位梯度的电弧中，接近电极区域的电子其温度可能较原子温度为高）。

这时原子和离子的分布情况将按激发能量以玻耳兹曼〔6〕公式来表示。

弧柱温度高于电极温度很多。按不同作者以分光法〔41—45〕所作的测定来说，炭电弧的温度约为 7000°K，铜极电弧温度约为

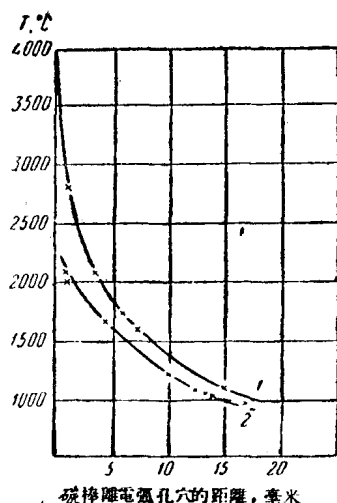


圖 5. 沿石墨电极电弧温度的分布情况

1—当电流为 9 安时直流电弧的阳极情况；2—15 安〔40〕交流激活电弧的下电极情况

此处 $V_1, V_2, V_3 \dots V_n$ 表示各个不同元素的电离电位； $N_1, N_2, N_3, \dots N_n$ 弧焰中各个元素的原子数目； N —所有元素的原子总数； K —玻耳兹曼常数。

有效电离电位的大小主要是决定于具有最低电离电位〔41〕的成分。在燃烧于纯炭极之间的弧柱中，电离电位等于 11.3 伏，在铜极电弧中则为 7.7 伏。

О.П. 謝麥諾娃曾指出，弧温与充满于弧隙间〔圖 6〕〔41〕气体的有效电离电位之间有直线关系存在。

被分析的样品，如土壤、植物灰、岩石都含有很多不同的元素。电弧中气体云层的有效电离电位（因而，也就是温度）将决定于这些元素的电离电位。假若试样中含有碱金属的盐类，如 NaCl ，则根据实验证明，5% 的钠量足以使钠〔41〕的电离电位成

5300°K。弧柱温度主要是以充满于弧极〔41—6〕间气体的电离电位来决定的；假若这个气体是由好几个具有不同电离电位的成分所组成，则弧柱温度将由有效电离电位的大小来决定，此数值可以下式〔41〕表示：

有效电离电位 $V_i =$

$$-kT \ln \left(\frac{N_1}{N} e^{-\frac{V_{i1}}{kT}} + \frac{N_2}{N} e^{-\frac{V_{i2}}{kT}} + \frac{N_3}{N} e^{-\frac{V_{i3}}{kT}} + \dots + \frac{N_n}{N} e^{-\frac{V_{in}}{kT}} \right),$$

为弧隙間气体的有效电离电位，因而弧柱的温度差不多会降到 4000°K 。

弧柱温度在各个不同的弧層中都不一样；它在外焰处降低得最利害，在电弧中間区域，当从中心轉向边沿〔9〕时，可以观察到其变化不大。电流变动时弧柱温度变化很小。电流变动为 1—13 安时，弧柱温度僅升高 700° 〔9〕。

当拟制光谱定量分析方法时，最重要的一点就是要知道温度随着試样的蒸发如何地在变动。假若只是限于作近似的测定，利用魯薩諾夫等人所發現的存在于电弧兩端的电压和电弧中气体〔46〕温度之間的直綫关系就足够了。根据圖 7 上的曲綫，即可按照連接于电弧兩端〔9〕的伏特計讀数大致地推断出电弧温度。

用直流电弧工作时，可把放有試样的电极当作陽極，也可以当作陰極。帶有正电荷的离子由于电场作用而被吸向陰極；因此接近于陰極的地方就形成一个富集的离子層，同时还有很多由于离

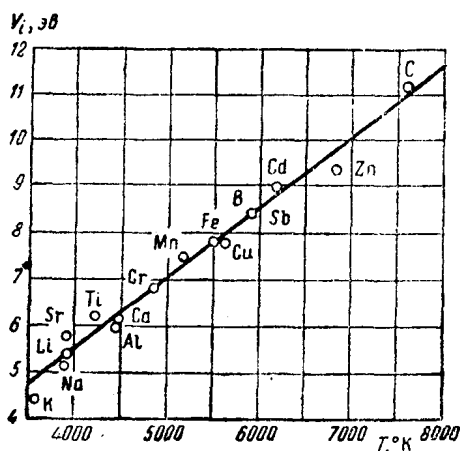


圖 6. 充滿于电极間〔41〕气体的电离电位 V_i 与弧溫的关系

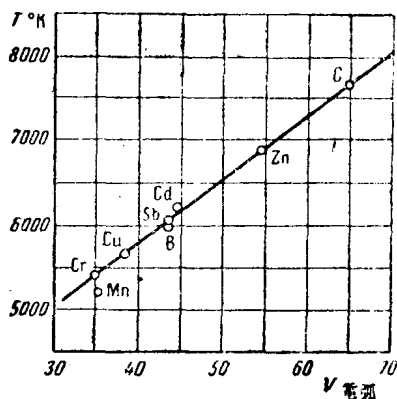


圖 7. 弧隙中电压傾向 V 与弧放電溫度之間的关系〔46〕

子复合而形成的原子。因此，在电弧中接近于陰極的一段，某些元素的原子（無論电离原子，或中性原子）綫譜能得到加強。

由于在陰極附近的电位降落很大，所以这里可能出现一些較弧柱中激發电位为高的譜綫。在高温电弧工作的条件下，譜綫增強与新譜綫出現的效应对低电离电位的元素來說是最強了。因为燃燒于純炭極之間的弧焰温度才是最高的温度。那么要元素譜綫在陰極層顯著增強就只有在電極內加入实际上并不影响降低弧温的極小量試样时才能得到；当電極中有大量物質在蒸發时，充滿于弧隙間的气体的有效电离电位就大大降低了，并且相应地使弧柱温度下落。因为这个原因，电离程度和陰極層譜綫增強的作用就減低了。

为了增強某些元素的光譜分析灵敏度，孟柯夫和比德士〔47〕曾采用陰極附近气体中离子和原子富集的現象。这时，裝有試样的電極被作为陰極用，并且以陰極附近的弧焰部分來照亮攝譜儀的狹縫。

有些人曾利用以陰極層〔25〕進行激發的办法來分析土壤、植物灰与岩石。然而以直流电弧工作时，在大多数情况下都宁愿以裝有試样的下電極作为陽極，并且以光譜激發条件比較穩定〔48.9〕的电弧中部來照亮狹縫。在这种情况下，要求要有大量的样品。

有人〔48〕曾指出，这两种方法在灵敏度方面的差別是很大。

当試样放置在陽極中，在部分的試样蒸發之后，同样也可观察到陰極層中有譜綫加強的現象。在这种工作条件下攝取花崗岩样品的光譜时，我們曾观察到在靠近陰極的地方很多元素的譜綫都增強了。試样被放在直徑为3.5毫米，深为6毫米的電極（陽極）孔穴中。在攝譜儀的狹縫上得到电弧的成像后進行攝譜。在第二分鐘的臨末有些元素的譜綫在相当于陰極区域的部分光譜圖上加強了，这种譜綫的加強随着試样的蒸發愈來愈利害。在第四分鐘的臨末，同样在第五、第六分鐘間，有些元素的譜綫在光譜圖的中央和近陽極处消失了，而留下的僅是靠近陰極（圖8）的較強

部分。

接在分析工作上所应用的灵敏度來說，直流电弧比火花与火焰要高。弧焰的高温几乎可以使元素的全部中性原子譜綫和很多电离原子譜綫都能被激發。电极的温度可以促使試样中不管是易揮發的或是难揮發的元素都能全部蒸發。对土壤、植物灰、岩石、水的干渣的分析工作來說，电弧是一个最通用的光源。然而直流电弧的再現性比其他光源要差。这主要可以解釋为是由于陰極斑和陽極斑在电极表面上不可避免地要來回变动，弧柱长度有所变化，因而弧間电阻也就有变化。

交 流 电 弧

直流电弧可以在元素濃度很小时用来測定它們的含量。然而用交流电弧却可得到再現性較高的分析結果。当含有低电离电位的易揮發成分的試样蒸發时，交流电弧燃燒得很穩定。当采用杂质很少的碳棒为电极來工作时，特别是金屬电极，就不可能保持电压为110—220伏的交流电弧放电，在电流断流以后，电弧就

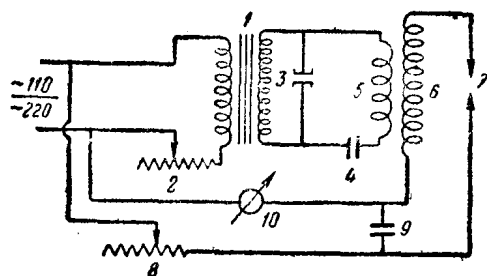


圖 9. 交流电弧發生器的綫路

- 1—高頻率电路变压器；2—变压器的电路电阻；3—發生器的火花放电極；4—电容器；5—初級繞圈；6—次級繞圈；7—电弧；8—电弧电流的可調电阻；9—电容器；10—电流計

不能自行再燃。这时就要利用H.C. 斯温齐茨基〔49.50〕綫路的交流激活器，这种激活器在每半周期开始时由于借助了与低压电流相合在一起的高頻率电流就能使电弧重新点燃起來。

圖9是交流激活电弧的綫路。电弧發生器中变压器所供給的电压为2—3千伏, 功率为80瓦, 次級电压是用來維持由0.003微法④的电容器, 自感綫圈⑤和火花放电盤③所組成的火花振荡电路。当火花穿过电路中的放电盤时, 就会引起高頻率电流。自感綫圈的圈数是8—10圈, 綫圈直徑为8厘米。在此綫圈内有次級綫圈⑥, 它是接入于电弧电路中, 圈数有100—150, 其直徑为5厘米。次級綫在电感方面与第一綫圈有关, 經過次級綫圈在电弧电路中就傳送出高頻率电流; 將0,2—0,5微法的电容器接入高頻率电路, 并使外面的电路与高頻电路隔开。

在以交流激活电弧所得的光譜上, 譜綫的強度与电弧参数和电极間距离的大小很有关系, 同时与通过电弧的电流也很有关系。驗金屬和驗土金屬的測定灵敏度都很高。当实验条件保持不变时, 用交流电弧得到的結果其再現性比直流电弧要高。其原因是由于在每半週期間都会發生強制燃弧, 这样就避免了陰極斑搖晃不定情况。

最近: 苏联工業部門制出了性能完善的ДГ-1型交流电弧發生器。此發生器具有不同的电弧操作条件。ДГ-1型發生器在电弧操作条件下可以被利用來分析土壤、岩石及植物灰中驗金屬和驗土金屬。在測定驗土金屬时, 有时同样也可利用ДГ-1型發生器的高頻操作条件。

曾有好几个人測量过交流电弧的温度。H.C.斯温齐茨基[49]曾測得銅电极間交流激活电弧的有效温度为 $6200 \pm 150^\circ\text{K}$ 。B.Д.米哈列夫斯基和B.B.普罗科夫耶娃[51]以黃銅电极測量过交流激活电弧的温度。按鉄(Fe II)①的电离原子譜綫所測得的温度数值如下: 电流为3安时为 5750°K 、4安时为 5770°K 、5安时为 5880°K 、6安时为 6120°K 、7安时是 6250°K 。电弧邊緣区域的温度低于 $4000—5000^\circ\text{K}$ (此温度是按羟基(OH)的譜綫所測得)。

①草書誤。——譯者注