

高等学校试用教材

仪器分析(二)
发射光谱分析

长春地质学院 寿曼立 等编

地质出版社

高等学校试用教材

仪器分析(二)

发射光谱分析

江苏工业学院图书馆
藏书章

地质学院
寿曼立 等编

地质出版社



内 容 简 介

本书包括原子发射光谱分析法、火焰光谱分析法和荧光X射线光谱分析法三个部分。书中着重介绍了原子光谱的产生、光谱的激发、谱线的强度等基本理论,对光谱分析仪器作了系统的介绍,对岩矿光谱分析方法作了一般介绍,并引入了一些新技术和新发展。本书是地质院校岩矿分析专业的仪器分析教材,可供从事光谱分析工作的专业人员参考。

仪器分析 (二)

发射光谱分析

长春地质学院

寿曼立等编

地质部教育司教材室编辑

地质出版社出版

(北京西四)

地质印刷厂印刷

(北京安德路47号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ ·印张 $10 \frac{3}{8}$ ·字数278,000

1980年7月北京第一版·1980年7月北京第一次印刷

印数1—3,920册·定价1.90元

统一书号:15038·教94

前 言

本书受地质部教育司委托编写，作为地质院校岩矿分析专业《仪器分析》课程的试用教材。

根据地质工作的特点，本教材着重介绍岩矿分析常用的仪器分析方法（未编入仪器分析的全部内容）。编写中，着重阐述分析方法的基本原理，对仪器结构及工作原理作了简要叙述，对仪器分析方法的应用作了一般介绍。此外，力求反映我国科学发展水平，适当介绍国外有关情况。鉴于编者水平和编写时间有限，本书的缺点、错误在所难免，恳切期望读者提出批评和修改意见。

本书共分三部分：第一部分电化学分析，由成都地质学院徐培方同志编写，王正猛、冯正光同志参加了部分资料整理工作，最后由武汉地质学院林守麟同志审定；第二部分发射光谱分析，由长春地质学院寿曼立等同志编写，高孝恢和姜桂兰同志参加部分编写工作，最后由徐培方、冯正光同志审定；第三部分原子吸收分析，由林守麟同志编写，最后由寿曼立同志审定。

本书系根据地质院校共同讨论的教材大纲编写的。一九七九年七月，地质部教育司在成都召开了该教材的审查会议。与会各科研、生产和兄弟院校的同志，对初稿提了不少宝贵意见，对本教材的进一步修改和编写给予了很大的帮助和鼓励，谨表衷心感谢。

编 者

1979.12

目 录

第一章 概论	1
第一节 光学分析法及其分类	1
第二节 电磁辐射的性质	2
一、电磁辐射的波动性	2
二、电磁辐射的粒子性	3
第三节 电磁波谱	4
第四节 光谱和光谱分析法的分类	5
一、发射光谱	6
二、吸收光谱	7
三、联合散射光谱	9
第五节 线光谱, 带光谱和连续光谱	10
一、线光谱	10
二、带光谱	10
三、连续谱光	11
第六节 发射光谱分析法在地质工作中的应用	12
习题	13
第二章 原子光谱	14
第一节 光谱的起源	14
第二节 原子的能级	18
一、薛定谔方程	18
二、单电子原子	19
三、轨道角动量	21
四、能量简并	22
五、多电子原子	24
第三节 简单原子光谱	25
一、选择规则	25

二、碱金属光谱	27
三、氦与碱土金属光谱	27
第四节 电子自旋与谱项的精细结构	32
一、电子自旋	32
二、角动量耦合与谱线的多重性	34
*三、电子组态	35
四、单电子原子的量子数	36
第五节 复杂原子光谱	38
一、轨道角动量的耦合	38
二、自旋角动量的耦合	40
三、总角动量的耦合	42
四、原子的光谱项	43
*第六节 谱项的超精细结构	47
一、同位素效应	47
二、核自旋效应	48
第七节 在磁场与电场中的原子谱项	50
一、谱项在磁场中的分裂	50
*二、在电场中的原子	52
三、统计权重	54
第八节 谱线的强度	55
第九节 元素的光谱性质与周期表的关系	58
一、电离能与激发能	59
二、元素灵敏线波长与周期表的关系	61
三、元素的谱线复杂程度与周期表的关系	62
习题	64
*第三章 激发光源	65
第一节 电弧	65
一、气体放电	65
二、直流电弧	67
三、非电容交流电弧	73

四、电弧放电的特点	79
第二节 电容放电 —— 火花	80
一、高压电容火花	80
二、低压火花	82
三、火花放电的特点	85
第三节 常用电弧火花发生器举例	85
一、WPF-2型交流电弧发生器	85
二、UBI-2型万用电弧发生器	87
第四节 低压放电	90
一、辉光放电	90
二、空心阴极放电管	91
第五节 等离子体激发源	92
一、直流等离子体喷焰	93
二、射频等离子焰炬	94
*第六节 激光器	100
一、光和原子之间的作用	101
二、激光器的构造	102
三、激光显微光谱分析装置	104
第四章 光谱仪	105
第一节 概述	105
一、光谱仪的种类	105
二、光谱仪的基本结构	107
*三、常见的几种棱镜光谱仪	108
第二节 成象系统的误差	111
第三节 光栅	113
一、平面光栅	114
二、平面闪耀光栅	118
*三、全息光栅	123
第四节 光栅装置	124
一、平面光栅装置	124
二、中阶梯光栅及其装置	126
三、凹面光栅及其装置	131

第五节 光栅的分辨率	133
一、单缝衍射	133
二、光学仪器的分辨本领、瑞利极限	134
三、光栅的分辨本领	136
第六节 光栅光谱仪的色散率	138
一、角色散率	138
二、线色散率	138
第七节 狭缝照明和摄谱仪的光强	141
一、狭缝照明	141
二、光谱仪的光强度	144
第八节 谱级重迭和谱级分离	146
一、利用滤光片吸收干扰波长	147
二、利用相板光谱灵敏区的不同消除干扰波长	147
三、予色散装置(谱级分离器或分级器)	148
第九节 光栅转角和中心波长	149
第十节 常用摄谱仪举例	150
一、WPG-100型一米平面光栅摄谱仪	150
二、国产WSP-1型和蔡司PGS-2型二米光栅摄谱仪	153
习题	155
第五章 谱线强度的测量	156
第一节 照相检测器	156
一、感光板	157
二、乳剂的特性	157
三、乳剂特性曲线的制作及应用	162
四、特性曲线展直	167
五、相板的暗室处理	177
第二节 光电检测器	177
一、光电直读分析法基本关系式	178
二、光电倍增管	182
三、光电信号的测量及显示	186
*第三节 电视型检测器	186
一、析象管	186

二、硅靶光导摄像管	187
第四节 光电直读光谱仪	188
*第五节 电子计算机的应用	190
一、曲线拟合	191
二、校正曲线偏移的校正	191
三、背景校正	191
四、元素间效应的校正	192
五、平均值和公差的计算	193
第六章 试样的蒸发和激发	194
第一节 试样引入弧隙的方法及其蒸发特性	194
一、垂直电极蒸发法	194
二、水平电极撒样和吹样法	201
三、溶液法	202
第二节 试样的激发和谱线的强度	203
一、解离平衡	204
二、电离平衡和撒哈方程	204
三、谱线的强度	207
*四、电弧参数的测量	209
五、试样组成对激发过程的影响	211
六、自吸与自蚀	214
习题	215
第七章 光谱定量分析	216
第一节 光谱定量分析基本关系式	216
一、低含量	216
二、经验式	217
第二节 内标法	220
一、基本原理	220
二、内标元素的选择	221
三、分析线对的选择	223
第三节 基体效应和光谱缓冲剂	225
一、基体效应	225
二、光谱缓冲剂的作用	225

第四节 定量分析法	229
一、三标准试样式	229
二、增量法	230
第五节 背景的来源、影响及扣除	232
一、背景的来源	232
二、背景和工作条件的关系	232
三、背景对测定的影响	233
*四、背景的扣除	234
第六节 光谱定量分析的检出限、灵敏度、和准确度 ..	235
一、光谱定量分析的检出限	235
二、光谱定量分析的精确度	236
三、光谱定量分析的灵敏度	239
四、光谱定量分析的准确度	240
第七节 光谱定性和半定量分析	243
一、元素的最后线及分析线	244
二、元素的检出限	245
三、辨认谱线的方法	246
四、半定量分析方法	248
第八节 标准试样的制备	249
一、基物	249
二、标准系列	250
*三、半定量分析标准试样	251
第八章 火焰光谱法	254
第一节 发射光谱法	254
一、火焰	255
二、喷雾燃烧器系统	256
三、光学系统	258
四、定量分析方法	259
五、检出限	261
*六、火焰发射光谱中的干扰	261
第二节 火焰荧光光谱法	264
一、原子荧光的类型	265

二、原子荧光的强度	266
三、仪器装置	268
第三节 火焰发射、火焰吸收和火焰荧光方法的比较	269
第九章 荧光X射线光谱分析法	271
第一节 基本原理	271
一、X射线及其产生	271
二、X射线波长和原子序数的关系——莫塞莱定律	275
三、X射线的散射和吸收	277
四、X射线的衍射	281
第二节 荧光X射线	283
一、荧光X射线及荧光产额	283
二、荧光X射线的色散	284
第三节 荧光X射线光谱仪	287
一、激发源	288
二、分光计	290
三、探测装置	291
四、记录系统	297
五、荧光X射线谱仪	301
第四节 X射线光谱分析	303
一、定性及半定量分析	303
二、定量分析	303
习题	310
附表	311
主要参考书	321

第一章 概 论

第一节 光学分析法及其分类

我们在学习和掌握任何一种仪器分析方法时，首先要搞清楚在这种方法中我们要测量的对象是什么，是物质的什么性质；其次要搞清楚是怎样测量的。那末，什么是光学分析法呢？广义地说，光学分析法是基于物质和电磁辐射（包括从 γ 射线到无线电波的整个电磁波谱）的相互作用，即光学分析法是测量物质所辐射的或和物质相互作用的电磁波的波长和强度的分析方法。

所有光学分析法可以分为两大类：即光谱法和非光谱法。在光谱法中，测量的对象是由于物质内部能级之间的跃迁而产生的发射、吸收或散射光谱的波长和强度；而非光谱法不是测量光谱，不包含能级的跃迁。而是基于当电磁波与物质作用时，电磁波只改变了方向和物理性质，如折射、反射、散射、干涉、衍射和偏振等现象。非光谱技术包括折射法，干涉法，旋光测定法，浊度法，X—射线衍射法等。在以上两大类中，我们着重讨论光谱法。

用具有一定能量的一次粒子束（包括电子、 γ 射线、X射线、紫外光、离子等）去轰击样品，样品会被激发而发射出各种信号（二次粒子）、包括各种频率的电磁辐射，高能 and 低能电子、离子等。将各种检测器放在适当的位置上进行收集，就构成不同的谱仪。电子能谱法是通过测量这些信号中的电子的能量，来获得有关被测定物质的化学或物理信息；光谱分析则是测量这些信号中的光子（即电磁辐射）部分；测量二次粒子中的离子部分就是质谱法和离子探针质量分析法。

第二节 电磁辐射的性质

实验证明，光是一种电磁辐射。电磁辐射具有波动和粒子两重性。

一、电磁辐射的波动性

根据经典物理的观点，电磁辐射是在空间传播着的变化电场和磁场，它具有一定的频率，速度和强度，它在真空中以光速（ $C = 3 \times 10^{10}$ 厘米/秒）传播。下图表示一波长为 λ 的电磁波波列的最简类型（平面偏振和单个频率）。当辐射穿过物质时，辐射可以和带有电荷和磁矩的任何质点相互作用，结果在辐射和物质

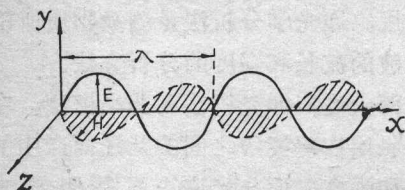


图 1-1 单一频率的平面偏振电磁波
 E = 电矢量， H = 磁矢量

之间产生能量交换，光谱分析就是基于这种能量交换的。

辐射的电矢量 E 和磁矢量 H 都可以用来解释辐射和物质的相互作用，可能电矢量更形象化一些，今后我们都用电矢量。

不同的电磁辐射其波长 λ 或频率 ν 不同。波长和频率的关系为：

$$\lambda = \frac{V}{\nu} \quad (1.1)$$

V 为辐射在介质中传播的速度。所有电磁波在真空中的传播速度都为 C （ 3×10^{10} 厘米/秒），所以，电磁波在真空或接近真空中传播时，式(1.1)可写为：

$$\lambda = \frac{C}{\nu} \quad (1.2)$$

电磁辐射的频率和波长相比较，频率是更为基本的性质。当

一种特定的电磁辐射通过不同介质时，其频率保持不变，但因速度 V 随介质而变，所以波长也随介质而变。因常用的紫外，可见和红外电磁辐射在空气中的传播速度和在真空中的传播速度差不多，所以通常频率和波长都用来描述辐射的性质，并用式1.2表示它们的关系。

在光谱分析中，波长常用埃（ $\text{\AA}$ ）、毫微米（ nm 或 $\text{m}\mu$ ）、微米（ μm ）表示。 $1\text{\AA} = 10^{-10}$ 米， $1\text{nm} = 10^{-9}$ 米， $1\mu\text{m} = 10^{-6}$ 米。频率常用赫兹（ Hz ）表示，单位为 $\text{秒}^{-1}(\text{s}^{-1})$ 。

除了用 秒^{-1} 表示频率，有时还用波数 $\tilde{\nu}$ 来表示频率，波数是真空中波长的倒数

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (1.3)$$

当波长 λ 用厘米为单位时，波数的单位是 厘米^{-1} ，它表示在真空中一厘米长度中所有的波的数目。由式（1.2）和式（1.3）可以得出

$$\nu = C \tilde{\nu} \quad (1.4)$$

即波数和频率成正比。

二、电磁辐射的粒子性

以上讨论了电磁辐射的波动性，但是另外一些光的现象，如光电效应，康普顿效应和黑体辐射的光谱强度分布等要求把辐射看作粒子流。辐射的粒子学说和波动学说的争论一直延续到二十世纪初，最后由普朗克把它们统一起来。普朗克认为被热激发的振动的质点的能量是量子化的，只有某些分立的能级是允许的。当振子从高能级变到低能级时，发射出一个光量子，它的能量和发射的辐射的频率有以下关系：

$$\Delta E = h\nu \quad (1.5)$$

ΔE ：辐射量子的能量，单位为尔格。 ν ：辐射的频率，单位为 秒^{-1} 。 h ：普朗克常数 $= 6.62 \times 10^{-27}$ 尔格·秒。

从上式可以看出：频率（或波数）和能量成正比。波长和能

量成反比。因此,频率或波数可以被当作能量的度量。当一个原子发射波数为 $\tilde{\nu}$ 的光子时,被发射的光量子具有能量 $E = h\nu = hc\tilde{\nu}$ 。因此,当 $\tilde{\nu} = 1\text{cm}^{-1}$ 时,相当于 $E = 1.99 \times 10^{-16}$ 尔格。 E 的单位也可以用电子伏特(ev)表示。1 ev 等于一个电子在通过电势差为1伏特的电场时所获得的加速能量。1 ev = 1.60×10^{-12} 尔格。

第三节 电 磁 波 谱

自从赫兹用电磁振荡方法产生电磁波,并证明它的性质和光波的性质完全相同以后,物理学家们又做了许多实验,不仅证明光是电磁波,而且证明后来发现的X射线, γ 射线等都是电磁波。所有这些电磁波在本质上完全相同,在真空中的速度都等于 3×10^{10} 厘米/秒,但在波长或频率上有差别。按照它们的波长或频率的次序排列成谱,称为电磁波谱(表1—1)。

在电磁波谱中,波长最长的是无线电波,它的长波部分称为射频(波长大约从1m到300m),短波部分称为微波(波长从500 μm 到30000 μm),其次是红外线(0.8 μm 到500 μm),可见光(8000 $\text{\AA}$ 到4000 $\text{\AA}$),和紫外线(100 $\text{\AA}$ 到4000 $\text{\AA}$),再次是X射线(0.1 $\text{\AA}$ 到100 $\text{\AA}$)和 γ 射线($< 0.1 \text{\AA}$)。在紫外区中,比1850 $\text{\AA}$ 还短的紫外线被氧气强烈吸收,所以在这个区域工作须用真空光谱仪。这个区域又称为真空紫外区域或远紫外区。

各种电磁波不仅是波长不同,而且产生的机理也不同,它们和物质的相互作用也有深刻的差别。根据能量的高低,可将电磁波谱分为三个部分

1. 高能辐射 包括 γ 射线和X射线。 γ 射线的能量最高,它来源于核能级跃迁,X射线来源于原子内层电子能级跃迁。 γ 射线和X射线的粒子性比较突出。检测方法也和其它波段不同(见表1—1)。

2. 中间部分 包括紫外区、可见区和红外区,统称为光学光

电 磁 波 谱 图 表

1-1

波 长							
0.1 Å		1 Å		200nm	400nm	800nm 25μm 2.5μm	10μm 500μm 1cm 1m
光谱区	γ射线	X射线	紫外	可见	红 外	微波	射 频
量子跃迁类型	核能级跃进	内层电子能级跃迁	原子和分子外层电子能级跃迁		分子振动能级跃迁	分子转动, 电子自旋, 核自旋能级跃迁	
光学方法	γ射线光谱 穆斯保尔光谱	X射线光谱	紫外光谱	A	红外分光光度法	微波谱、 电子自旋共振光谱	核磁共振光谱
光谱仪	脉冲高度鉴别器	晶体光栅	石英棱镜光栅	B	KCl, NaCl 棱镜光栅	单色光源	
探测器	盖章—米勒计数管 闪烁计数器		光电管 光电倍增管 照相乳剂	C	热电偶 测辐射热仪	晶体二极管	二极管 三极管

A. 比色法, 可见分光光度法

B. 玻璃棱镜、光栅

C. 眼睛、光电倍增管、照相乳剂

谱。它们来源于原子和分子的外层电子的能级跃迁, 以及分子的振动和转动能级跃迁。它们具有一些共同的实验技术, 例如用透镜和凹面镜聚焦, 用棱镜和光栅色散等。

3. 长波部分 包括微波和射频区, 通常称为波谱。由于微波和射频区的频率远比光学光谱小, 能量低, 所以它们适宜于用来研究间隔很小的能级跃迁, 如用微波谱可研究分子的转动能级跃迁和原子能级的精细结构 (电子自旋共振跃迁), 用射频波谱可以研究核磁共振跃迁。波谱学方法比一般光谱学方法有较高的绝对分辨率和测量精度, 波谱学的检测手段是无线电技术和微波技术。

第四节 光谱和光谱分析法的分类

根据电磁辐射和物质相互作用 (或交换能量) 的机理, 可将光谱分为发射光谱, 吸收光谱和联合散射光谱 (莱曼光谱)。发

射光谱是原子或分子的能量降低，发射出光子；吸收光谱是入射光子被原子或分子所吸收；联合散射现象既不吸收光子，也不发射光子，只是分子与光子的非弹性碰撞，交换了能量。

一、发射光谱

光谱的发射过程可以简单地用下式表示：



上式表示物质从激发状态（处于较高能级的状态） M^* 过渡到处于较低能级的状态 M ，伴随着电磁波的发射。根据物质被激发的方式不同，发射光谱可分为：

（一）放射性核的发射 天然或人工放射性物质的核能自发地衰变并放射出 γ 射线。 γ 射线光谱可用来对放射性物质进行定性和定量分析。

（二）光致激发发射 光致发光，即物质由于吸收了电磁辐射而被激发发光。光致发光又分为荧光和磷光。吸收和二次发射之间延迟时间很短的（ 10^{-4} — 10^{-6} 秒）称为荧光，延迟时间较长（ 10^{-1} — 10^{-4} 秒）的叫磷光。

（三）非电磁激发发射 这是一种最重要的发射，包括物质吸收了电子的能量（通过与高能电子碰撞）或热能而被激发所发射的光谱，例如在放电管中的激发属于电激发，在直流电弧和火焰中的激发主要属于热激发。

通过测量物质的发射光谱的波长和强度，来进行定性和定量分析的方法叫发射光谱分析法。根据发射光谱所在的光谱区和激发方法不同，常用的发射光谱分析法从短波到长波有以下几种：

（一）荧光X射线光谱分析法 元素受高能辐射激发。其内层电子能级跃迁，即发射出特征X射线，称为荧光X射线，测得该谱线的波长，即可知道是何种元素，测得该谱线的强度，即可知道该元素的含量。这就是荧光X射线分析法。

用X射线管发生的一次X射线来激发荧光X射线是荧光X射线分析最常用的方法。也可以用放射源激发，直接电子激发或质子轰击。用放射源激发的轻便型荧光X射线光谱仪，重量轻，便