

分光化学分析

• 美國 L. H. 愛倫斯 著

地質出版社

分光化学分析

礦物、礦石及土壤的光譜化学分析

美國 L.H. 爱倫斯 著
殷 寧 万 譯
張 志 三 校

地质出版社

1956·北京

本書內容分为兩個部分：第一部分是—般原理，其中包括導言、光譜之來源及其解釋、直流电弧放电的一些物理特性、电弧光源的功率、定性分析、選擇揮發、定量分析的基本原理、成分变化对譜綫强度的影响、輻射能之照相測量法以及工作曲綫之制作、电弧中的帶狀光譜發射；第二部分是元素，其中介紹了通常適用於大多数元素的半定量法及定量法以及各个元素的敘述。全書約計二十六万字。

本書的特点是扼要地論述光譜化学分析，並集中在分析岩石、礦物以及土壤样品中所遇到的一些特殊問題上敘述。这將帮助礦物学家和冶金学家解决某种样品分析过程中所產生的一些具体問題。本書有其一定的参考价值。

分光化学分析

530,000字

| | |
|-----|--|
| 著者 | 美國 L. H. 爱倫斯 |
| 譯者 | 殷寧万 |
| 出版者 | 地質出版社 北京宣武門外永光寺西街3号 北京市印刷出版總局登記可出字第零四號 |
| 發行者 | 新華書店 |
| 印刷者 | 天津人民印刷厂 |

編輯：周復 技術編輯：張華元

校对：金伯璠

印数(京)1—6380册 一九五六年七月北京第一版

定价(10)2.80元 一九五六年八月第一次印刷

开本31"×43" $\frac{1}{32}$ 印張14 $\frac{1}{2}$ 插頁5

SPECTROCHEMICAL ANALYSIS

Arranged particularly for the D.C. arc
analysis of minerals, rocks and soils
and applicable also to ceramic materials,
refractories, slag, biological ash and
powders in general

By

L. H. AHRÉNS, D.Sc., F.R.I.C.

*Assistant Professor of Geology at the
Massachusetts Institute of Technology
Formerly Senior Analytical Chemist
of the Government Metallurgical
Laboratory, Johannesburg*

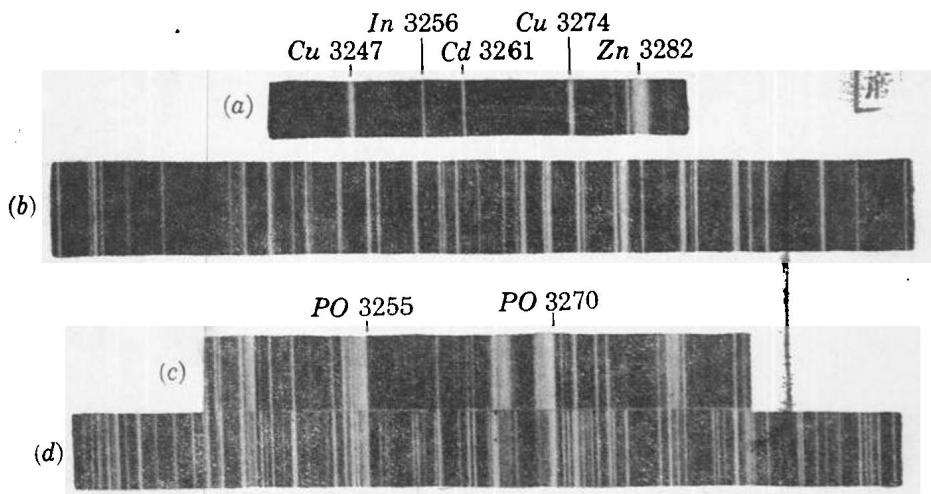
Foreword by

GEORGE R. HARRISON, Ph.D., Sc.D.

*Dean of Science
Massachusetts Institute of Technology*

1950

ADDISON-WESLEY PRESS, INC.
CAMBRIDGE 42, MASS.



卷 首 插 圖

(a) 簡單的閃鋅礦光譜 除了Zn綫以外，尚可找到Cu, Cd 及 In的灵敏綫。因为这些元素都具有簡單的光譜，因此閃鋅礦的光譜是簡單的。

(b) 不太複雜的磁鐵礦光譜 差不多所有的譜綫都是鐵原子發射的。因为鐵是个过渡元素所以它的譜綫是比較丰富。

(c) 独居石的帶狀（分子）光譜 为了將这些光譜清楚地攝取下來，所以僅攝取了弧燒初期的輻射。帶狀光譜是由FO發射体所產生的。磷非常容易揮發，当磷揮發之后，稀土元素及鈦即强烈地揮發，因而就引起了干擾（与(d)作比較）。

(d) 非常複雜的独居石光譜 在弧燒后期，PO譜帶非常微弱，大多數的譜綫都是屬於鈾系稀土元素(Ce, La, Nd 及其他稀土元素) 和鈦的。含有一些过渡元素的礦物其光譜都極端複雜，因而，要想滿意地分析这些光譜常是一件困难的事。

所有上述光譜都是用具有高度色散率(2.5A/毫米)的儀器來攝取的，同时，这些光譜圖也都經過了放大。



目 錄

| | |
|-----|-------|
| 前 言 | 8 |
| 緒 言 | 10 |
| 圖 片 | 15—18 |

第一部分 一般原理

| | |
|---------------------|----|
| 第一章 導 言 | 19 |
| 第二章 光譜之來源及其解釋 | 25 |
| 2-1 一般介紹 | 25 |
| 2-2 原子構造和量子論 | 25 |
| 2-3 量子數 | 28 |
| 2-4 多重性 | 29 |
| 2-5 原子的能級(态) | 30 |
| 2-6 一些選擇定則 | 31 |
| 2-7 能級或能項之圖示: 激發電位 | 31 |
| 2-8 从文献中來取得項符号与激發数据 | 33 |
| 2-9 第二類碰撞: 亞穩状态 | 34 |
| 2-10 电离电位 | 35 |
| 2-11 譜綫之超精細結構 | 36 |
| 2-12 多重綫中譜綫之相对强度 | 36 |
| 第三章 直流电弧的一些物理特性 | 38 |
| 3-1 电弧中之激發 | 38 |
| 3-2 电弧的溫度及电离电位 | 40 |
| 3-3 电离度及溫度 | 43 |
| 3-4 陰極層富集現象 | 45 |
| 3-5 譜綫之相对强度及溫度 | 45 |
| 3-6 电弧溫度之測量 | 48 |
| 3-7 譜綫固有之形狀及寬度 | 50 |
| 3-8 自吸与自蝕 | 51 |
| 第四章 电弧光源的功率 | 55 |

| | | |
|------------|----------------------------|------------|
| 4-1 | 总論 | 55 |
| 4-2 | 电流之控制 | 56 |
| 4-3 | 多重电源組 | 53 |
| 4-4 | 間歇(脈冲的或漸續的)电弧 | 58 |
| 第五章 | 定性分析 | 59 |
| 5-1 | 取样及样品之配制 | 59 |
| 5-2 | 燃弧前样品進一步的配制 | 63 |
| 5-3 | 电極中之雜質以及电極之純制 | 66 |
| 5-4 | 电極之形狀及大小 | 71 |
| 5-5 | 將元素引入弧焰中的一些其他較不常用的方法 | 74 |
| 5-6 | 陰極層激發 | 76 |
| 5-7 | 元素的最灵敏譜綫 | 81 |
| 5-8 | 鑑別元素的方法 | 85 |
| 5-9 | 定性分析的狹縫照明 | 88 |
| 5-10 | 电弧像的顏色 | 88 |
| 5-11 | 目視(分光計的)分析 | 92 |
| 第六章 | 選擇揮發 | 93 |
| 6-1 | 总論 | 93 |
| 6-2 | 沸点及選擇揮發 | 94 |
| 6-3 | 選擇揮發的消除 | 97 |
| 6-4 | 選擇揮發的利用 | 99 |
| 第七章 | 定量分析的基本原理 | 101 |
| 7-1 | 引言 | 101 |
| 7-2 | 样品之准备及电極之裝載 | 101 |
| 7-3 | 光譜化学中定量分析的基本假說 | 103 |
| | 內 标 | |
| 7-4 | 概論 | 104 |
| 7-5 | 內标之選擇 | 106 |
| 7-6 | 第一个因素: 样品对內标的純度 | 107 |
| 7-7 | 第二个因素: 揮發率 | 109 |
| 7-8 | 第三个因素: 激發的差異 | 111 |
| 7-9 | 第四个因素: 內标綫上的自吸 | 115 |

| | | |
|------------|---------------------------|------------|
| 7-10 | 第五个因素: 内标綫与分析綫的距离 | 117 |
| 7-11 | 第六个因素: 分析綫对的强度比對於成分改变的穩定性 | 117 |
| 7-12 | 第七个因素: 电离电位差 | 118 |
| 7-13 | 第八个因素: 原子量的差異 | 118 |
| 7-14 | 第九个因素: 内标的純度 | 118 |
| 7-15 | 勻称綫对 | 120 |
| ————— | | |
| 7-16 | 分析綫上的自吸 | 120 |
| 7-17 | 定量分析中应用吸收强度比的可能性 | 123 |
| 7-18 | 不用内标的定量光譜化学分析 | 125 |
| 7-19 | 利用譜綫寬度進行定量分析 | 126 |
| 7-20 | 标准样品的配制 | 127 |
| 7-21 | 分析前的元素化学濃縮法 | 130 |
| 7-22 | 光譜方法的再現性(精確性)及准确性的統計表示 | 131 |
| 7-23 | 定量分析的狹縫照明 | 134 |
| 第八章 | 成分变化对譜綫强度的影响 | 136 |
| 8-1 | 由於成分改变而引起譜綫强度变化的一些例子 | 136 |
| 8-2 | 揮發 | 139 |
| 8-3 | 电弧溫度: 光譜緩冲剂 | 141 |
| 8-4 | 第二类碰撞 | 145 |
| 8-5 | 弧焰中質点的原子量及分子量 | 146 |
| 8-6 | 陰离子的作用 | 146 |
| 8-7 | 晶体結構 | 147 |
| 8-8 | 成分变化對於定性分析的影响 | 147 |
| 第九章 | 輻射能之照相測量法以及工作曲綫之制作 | 148 |
| 9-1 | 測微光度仪, 照相密度以及校正曲綫 | 148 |
| 9-2 | 特性曲綫 | 152 |
| 9-3 | 攝取一系列遞減的强度制作校正曲綫 | 155 |
| 9-4 | 工作曲綫 | 162 |
| 9-5 | 獲得强度以及工作曲綫的一些其他方法 | 165 |
| 9-6 | 用目視法測定譜綫强度的半定量分析 | 169 |
| 9-7 | 背景之校正 | 170 |
| 9-8 | 干擾譜綫的校正 | 172 |

| | | |
|------|-----------------|-----|
| 第十章 | 电弧中的帶狀光譜發射 | 175 |
| 10-1 | 分子的激發 | 175 |
| 10-2 | 一些比較普通的分子發射體的詳論 | 177 |

第二部分 元素

| | | |
|------|----------------------------------|-----|
| 第十一章 | 通常適用於大多數元素的半定量法及定量法 | 182 |
| 第十二章 | Li; Rb及Cs | 189 |
| 12-1 | 鋰 | 189 |
| 12-2 | 鉀及鈉 | 191 |
| 第十三章 | B; Be; Sr及Ba | 195 |
| 13-1 | 硼 | 195 |
| 13-2 | 鈹 | 196 |
| 13-3 | 鋇及鋇 | 197 |
| 第十四章 | F及Cl | 201 |
| 14-1 | 氟 | 201 |
| 14-2 | 氯 | 204 |
| 第十五章 | Ga; In; Tl | 206 |
| 15-1 | 鎵 | 206 |
| 15-2 | 銦 | 208 |
| 15-3 | 銻 | 209 |
| 第十六章 | 稀土元素 (Y及57—71元素) | 212 |
| 第十七章 | Sc; Zr及Hf; U及Th; Re | 219 |
| 17-1 | 鈦 | 219 |
| 17-2 | 鋯及鈷 | 220 |
| 17-3 | 鈾及鈷 | 222 |
| 17-4 | 銻 | 224 |
| 第十八章 | 貴金屬Ag; Au; Pt; Pd; Rh; Ir; Os及Ru | 226 |
| 18-1 | 銀 | 226 |
| 18-2 | 金 | 227 |
| 18-3 | 鉑族元素 (Pt; Pd; Rh; Ir; Os及Ru) | 228 |
| 第十九章 | W; Mo; Nb及Ta; Te及Se; P | 231 |
| 19-1 | 錳 | 231 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 19-2 | 鉬 | 232 |
| 19-3 | 銻及鉍 | 233 |
| 19-4 | 碲及硒 | 235 |
| 19-5 | 磷 | 236 |
| 第二十章 | Zn; Cd; As; Sb; Bi 及 Hg | 237 |
| 第二十一章 | Pb; Cu; Sn; Ge | 243 |
| 21-1 | 鉛 | 243 |
| 21-2 | 銅 | 244 |
| 21-3 | 錫 | 247 |
| 21-4 | 銻 | 248 |
| 第二十二章 | Ni 及 Co; V; Cr | 250 |
| 22-1 | 鎳及鈷 | 250 |
| 22-2 | 釩 | 252 |
| 22-3 | 鉻 | 254 |
| 第二十三章 | 經常作为主要成分而存在的普通元素 (Si; Al; Ca; Mg; Fe; Mn; Ti; K 及 Na) | 255 |
| 23-1 | 小引 | 255 |
| 23-2 | 克瓦漢(1947)特为分析礦物及岩石所發展的方法 | 255 |
| 23-3 | 長石中的鉀 | 258 |
| 23-4 | 傑考克斯(1947)法 | 259 |
| 23-5 | 菲茲及墨雷(1945)專为分析微量样品而提出的方法 | 260 |
| 23-6 | 一些普通元素的檢定法以及当这些元素作为微量組份存 在时的定量法 | 260 |
| 文献目錄 | | 264 |
| 波長表 | | 295 |
| 元素週期表 | | 368 |

前 言

很久以來，分光鏡就被認為是科學家可利用的最強有力的工具之一。分光方法的效能在其被用來作各種物質中各種原子的定量和定性測定時表現得最為明顯。發射光譜分析，有時我們稱之為發射光譜化學分析的優點——簡便性、快速性、檢定的準確性以及近年來發展而達到的精確性，在過去二十年中廣泛地為人們所承認。在農學、天文學、生物學、化學、地質學、冶金學，以及其他許多科學領域中，凡從事分析而且設備完善的實驗室，現在都備有光譜儀器。

正如在其他飛速發展的科學領域中的情況一樣，光譜方法的應用者想要不斷地與新的發展並肩前進是愈來愈困難了，特別是那些光譜分析者並不企圖盡全力來鑽研光譜方法上的新成就而僅僅是把它當作一種工具來使用。近年來，在發射光譜分析方面所發表的論文是如此之多以致其中有許多都重復了，許多發表的“發現”及“新”方法在以前的出版物中都已經敘述過。光譜教科書以及光譜參考書的著者們現在還正開始，也只是剛剛開始從分散在許許多多用到光譜分析的各種科學領域的技術文獻中來搜集大量的有關光譜材料。

近來出版了一些很有用的書籍論述到光譜的基本理論及其在物質分析上的應用，但是我們更需要的還是針對在分析某種樣品時所產生的一些具體問題上進行詳細論述的那些書籍。本書將進一步來滿足礦物學家以及冶金學家的這種要求；在扼要地論述光譜化學分析之後，本書就集中在分析礦石、礦物以及土壤樣品中所遇到的一些特殊問題上進行敘述，同時並將許多新的知識綜合在一起使讀者在閱讀時感到非常方便。否則的話，必須整理大量的而且是不斷在快速增長的文獻之後才能獲得這些知識。

本書著者在過去好多年中曾擔任過凱鮑特光譜實驗室 (Cabot Spectrographic Laboratory) 的工作。這個實驗室是麻省理工學院 (Massachusetts Institute of Technology) 的幾個光譜實驗室之一，同時並受美國地質部的贊助，專門進行礦物分析的研究工作。由於著者過去曾在美洲和南非洲進行過大量的研究工作，因此，他在採用光譜設備作為一種分析工具來解決礦物學以及冶金學的問題上獲得了極豐富的經驗。這些經驗使著者非常有利地從事將各種有關文獻簡捷地綜合在一起，並憑其豐富的經驗，對這些文獻作了解說。

這本書將會受到廣大光譜分析工作者們的歡迎，希望今後在應用光譜方法的其他專業中能夠不斷地繼續出版一些討論專門問題的著作以滿足工作之需。

喬治 R. 哈雷遜

麻省理工學院

坎布雷奇, 麻省

1950年9月

緒 言

近年來，有效地应用光譜化学分析來分析各式各样的物質已到达了一个与日俱增的程度。这些物質包括礦物^①、岩石、陶瓷材料、耐火材料、爐渣以及生物灰份。因为在分析所有这些物質时可以採用一个通用的分析方法，所以，为了方便起見此处就將这些物質归类在一起。过去，在这些物質的光譜化学分析上曾有許多論文發表过。密切尔 (1948)^② 特別为土壤分析發表了一本很有用的著作，最近它以書本的形式發售了。在这本書中，他詳尽地叙述了各种文献，同时也詳細地給出了爱布登 (苏格蘭) 麥考萊土壤研究所 (Macaulay Institute of Soil Research, Aberdeen) (Scotland) 所發展的一些分析方法。現在，我們迫切需要關於分析上述这些物質的書籍而著者在寫本書的时候是希望它能部分地滿足这个要求的。本書主要是为礦物、岩石以及土壤的分析而作，但是本書的許多內容也可以应用在陶瓷材料、耐火材料、爐渣以及灰份的分析上。为了簡便起見，这些物質以下將簡称为“类似物質”。

在分析礦物、岩石、土壤以及类似物質上用得最多的是直流电弧，本書僅局限於这个光源的应用上。如果本書將其他光源亦列入的話，那末，篇幅將會过多。因为每种光源都具有其自己的特性，所以有許多論題 (例如內标) 在每种光源上都將要分別來考慮和叙述。再者，因为著者的过去經驗大部分也局限於应用直流电弧，所以著者是較勝任地來处理这个光源的。

直流电弧的分析曾大力地幫助我們來了解地殼中的許多稀有元素。在廣泛使用这个电源之前，即約在二十五年之前，我們对許多元素的地球化学了解得很不完全，在那时發表的文章中所列出的一些元素的丰度 (abundance) 其誤差可达到好几百倍。讓我們取鎂及鋳作为

① 这个名詞也包括礦石，即那些作为某些元素原材料的礦物。

② 参考書是指本書后面所附的文献目錄。

兩個例子來看，二十五年之前，它們的丰度如用重量百分率來表示的話，各為 $0.00000000X\%$ 及 $0.00000000X\%$ 。現在我們知道鎳的真實丰度是 0.0015% 而鎘是 0.0007% ，在每個例子中都還須加上或減去一個較小的未定因素。我們對某些元素的宇宙丰度 (cosmic abundance) 的了解有許多也是以隕石物質 (meteoritic material) 的直流電弧分析作為根據的。直流電弧的實際應用頗為廣泛。在工業上曾廣泛地應用這個電源來分析金屬、合金、礦石、各種陶瓷材料以及耐火材料。在農業中它在分析土壤以及植物的應用上也是很有價值的。在地質化驗室中，直流電弧是礦物及岩石快速分析的一個工具；此外因為直流電弧可用作有機灰份的分析，所以在生物學以及醫學上也廣泛地應用到它。以上這些都是廣泛應用直流電弧的主要場合。

有些著者在敘述激發電源時往往先從直流電弧開始，他們談到直流電弧的簡便性及高度靈敏性，然後只簡單地談到直流電弧僅適合於定性及半定量分析而忽略了它的其他特點。著者認為這樣的見解好像是不太正確的。有些人認為直流電弧的再現性 (reproducibility) 較差，這種見解正好反映出他們對這個簡單而便於操作的光源缺乏經驗和充分了解。用直流電弧作分析其再現性一般是不若其他一些電源的再現性為高，這是事實，但是直流電弧也能提供較半定量更為可靠的足夠準確的定量結果。然而，在使用直流電弧時，內標的選擇一般比在使用其他光源時確是更為重要。倘若我們小心地選擇內標，而又適當地注意了可能影響定量準確性的一些其他因素的話，我們就可取得 $\pm 5-6\%$ 的再現性（以標準偏差 (standard deviation) 表示）在較好的條件下，甚至常可取得 $\pm 3\%$ 的再現性。

本書分為兩個部分。第一部分的內容部分地基於著者在麻省理學院地質系所給予的光譜化學分析課程，其中包括光譜理論、一般原理、分析技術以及光譜化學分析上的一些其他要點。在第二部分中，著者論述到每個元素的光譜化學^①。在本書中，儀器的使用法是完全被省略了。關於這方面（光譜設備的敘述及評論）所必需的知識大半

① 此處引用的光譜化學這個名詞包括一個元素所具有的那些切合於光譜分析的所有性質；例如，激發的難易、蒸發速率、光譜的複雜性以及其他特性。

可在文獻目錄內所列出的一些原文中找到。

光譜化學分析牽涉到物理、化學以及其他科學，我們要想把與主題有關的各方面知識同時都注意到是有一些困難的。然而，著者深刻地体会到在對礦物、岩石、土壤以及類似物質這種成分變幻無常且錯綜複雜的物質作有效的定性及定量分析時，雖然光譜儀主要是一個實用的工具，但還是需要我們把各種理論及實際知識適當地結合起來。

由於光譜化學家可以查閱非常有用的 1920—1945 年光譜化學分析文獻索引 (*Index to the Literature on Spectrochemical Analysis*) 的第一部分 (見米吉斯及斯克布諾爾, 1941 的著作) 及第二部分 (見斯克布諾爾及米吉斯, 1947 的著作), 所以此處就不再需要提供一個完整的文獻目錄了。在這本文獻索引的第三部分中包括 1945—1950 年的文獻也正在準備出版。此外, 密切爾 (1948) 曾列出八百多本參考書, 其中大多數都是適用作礦物、岩石以及土壤的電弧光譜化學分析的。有些論題的參考資料在其他書籍中都未曾列出, 而在本書中却都詳細地列出了, 電弧溫度的測量就是一個這樣的例子。本書第二部分較廣泛地提供了每個元素在光譜化學分析上的許多參考資料, 然而, 其中主要只限於使用電弧作分析的一些方法。

本書的第二部分在論述每個元素的光譜化學時是分成為一些短篇論文來寫的, 在每篇論文中簡短地概述到以前曾在該元素上使用過的一些方法。為了簡要起見, 在本書的第二部分中, 所有的分析方法都不加以論述, 其細節地方一般也是省略了。此外, 礦物、岩石以及土壤 (陶瓷材料和耐火材料) 的分析工作者也將從本書中讀到關於用電弧來分析生物灰份的許多文獻。其操作技術與分析礦物、岩石以及土壤是相似的。

本書在每個元素分佈上所給的一些地球化學上的評論對分析者來講也是有帮助的。這些評論大部分僅限於普通的一些礦物及岩石; 因為礦物界太廣博了, 所以對於稀有礦物及岩石的評論一般是不列入的。有時, 我們利用元素的離子半徑來大概地說明在何種礦物中可能找到何種元素。如果有人不熟悉於使用離子半徑來作這種應用話, 可參閱一下高歇密特 (1937 a)、冷卡瑪及薩哈瑪 (1950) 的著作。因為地

殼大部分是由火成岩所組成的，所以，在本書中也包括了一個火成岩中所有元素的丰度表。有關的數據取自冷卡瑪以及薩哈瑪（1950）的著作，在該書上我們可詳細查閱到關於許多元素的地球化學上的知識。

讀者可能會問這些地球化學知識對我們有什麼幫助。為什麼我們要如此地重視它呢？原因有二：第一個原因就是這種地球化學知識可幫助我們避免誤認元素。

“我們做了那些我們不該做的事，而遺漏了那些我們應做的事——但是，在我們的工作中有些還是可靠的。”

著者曾看到某些刊物列出了在某些礦物及岩石中所找得的一些元素，其實，這些元素在該礦物與岩石中的實際含量大大地低於光譜分析的覺察限。同樣，著者也看到在某些論文中遺漏了一些易於檢出的元素。上述這些錯誤都是由於對礦物及岩石的成分缺乏必需的知識而引起。這些錯誤明顯地是由那些不了解礦物及岩石化學成分的分析者所犯的。為了防止產生這些錯誤，我們必須記住，許多礦物及岩石的光譜都是極端複雜的。

在本書中要包括地球化學知識的第二個原因就是當我們在選擇內標時這些知識對我們是有幫助的。如果我們對於某些元素的地球化學分佈缺少一些必要知識的話，那末，我們在許多可用的內標元素中就不能知道那些將會在礦石中存在，其含量是否足以干擾定量的結果以及那些元素將不會在礦石中存在。

在附錄內的波長表中列出了每個元素的 2—4 根最靈敏綫。這些波長表是這樣地安排以致所有可能出現的干擾譜綫（在 $\pm 0.4-0.5\text{\AA}$ 之內）的波長都很容易一眼看出。

在本書文中，大多數的波長除非有其他原因需要按 M. I. T.（麻省理工學院）波長表（見哈雷遜，1939 的著作）上的波長數字很準確地列出來之外，一般都只給到第四位數。在本書書尾所列的一些波長表中的波長數字也都取自 M. I. T. 波長表。

著者歡迎讀者對本書的總的結構提出意見，同時也歡迎在本書細節上提出批評。特別希望對第二章及第三章所包含的材料以及細節提出意見。此外，在波長表中所列出的最靈敏譜綫對於許多元素來講都是