

发射光谱分析

冶金工业出版社

发 射 光 谱 分 析

《发射光谱分析》编写组

冶 金 工 业 出 版 社

发射光谱分析

《发射光谱分析》编写组

•

冶金工业出版社出版

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

•

787×1092 1/16 印张 24 1/4 字数 576 千字

1977 年 11 月第一版 1977 年 11 月第一次印刷

印数 00,001~6,700 册

统一书号: 15062·3257 定价 (科三) 1.95 元

0021

前 言

解放以来，在毛主席革命路线指引下，随着我国社会主义建设事业的发展，我国光谱分析工作有了很大的发展。光谱分析技术在工矿企业、科研单位中已得到广泛使用，积累了丰富的经验。光谱分析技术队伍正在日益扩大。冶金、机械、国防以及使用金属及其合金的其它部门，广泛地采用光谱分析方法进行各种金属、合金及其原材料、中间产品的分析。自无产阶级文化大革命以来，在毛主席“抓革命，促生产，促工作，促战备”伟大方针指引下，光谱分析工作的发展更为迅速，在工矿企业、科研单位分析工作中，不仅采用摄谱法的光谱分析，并且已大量采用光电直读法的光谱分析技术。但是，目前，介绍光谱分析技术的基础理论和技术操作经验的图书颇感缺乏。为适应冶金工业发展的需要和满足广大光谱分析工作者的迫切要求，我们编写了《发射光谱分析》一书。

本书着重叙述发射光谱分析的基础理论和光谱分析技术的操作经验。内容包括摄谱法和光电直读法的光谱分析；结合我国实际，介绍了光谱仪器的工作原理、使用与维护经验；用较多的篇幅讨论了光栅光谱仪器的原理；还介绍了近年来国内外发展的新型光源，并努力总结了我国冶金系统一些单位进行痕量元素分析时提高灵敏度的方法和矿石定性分析的一些经验；书中对于光谱分析的误差问题亦有比较深入的讨论。

应当指出，本书各章是由编写组成员分别编写的，成员来自工厂、科研单位和学校，虽然都有多年作光谱分析工作的经历，但接触实际各有侧重，这样带来的弱点是有几章讨论的内容不免有些局限性，并且各章之间的衔接性稍差。

本书初稿完成后，编写小组同志走访了冶金、机械工业等部门许多生产厂矿和科研单位，得到了各单位领导的大力支持与帮助，听取了光谱分析工人、技术人员的宝贵意见，在此一并表示感谢。

本书可供冶金、机械等部门有关厂矿、科研单位广大光谱分析工人、技术人员使用，也可作为大专院校有关专业工农兵学员和教师参考。

《发射光谱分析》编写组

一九七五年十二月

33906

目 录

结论	1
第一章 原子光谱	7
第一节 通过原子光谱认识原子结构	7
第二节 原子的结构	7
第三节 原子的能级	9
第四节 原子的激发	15
第五节 电离	16
第六节 谱线的强度	17
第七节 谱线的轮廓和宽度	21
第八节 自吸	23
第九节 激发温度的测量	24
第二章 光谱仪器	27
第一节 概述	27
第二节 棱镜摄谱仪	28
一、狭缝	29
二、棱镜	31
三、成象系统	44
四、摄谱仪的色散率	51
五、摄谱仪的放大率	52
六、摄谱仪中的衍射现象与分辨率	53
七、几种常用的棱镜摄谱仪	62
第三节 光栅摄谱仪	66
一、平面光栅	67
二、反射光栅的闪耀作用	73
三、光栅谱线的弯曲	76
四、凹面光栅	78
五、光栅装置	80
六、光栅光谱仪的色散率	87
七、谱级分离	89
八、光栅鬼线	90
九、全息光栅	91
第四节 狭缝照明和光谱仪光强问题	93
一、狭缝照明	93
二、光谱仪的光强	98
第五节 观测设备	103
一、光谱投影仪	103
二、测微光度计	104

三、测量显微镜及阿贝比长仪.....	107
第六节 光谱仪器的维护	109
一、对实验室的要求.....	109
二、狭缝及其他机械部件的维护.....	109
三、透镜及棱镜的维护.....	109
四、反射镜及光栅的维护.....	109
五、其他注意事项.....	110
第三章 光源	112
第一节 概论	112
第二节 火焰	113
一、火焰基本特性.....	113
二、火焰类型.....	113
三、影响火焰发射强度的因素.....	114
第三节 电弧	115
一、气体中电流.....	115
二、直流电弧.....	116
三、交流电弧.....	120
第四节 电花	127
一、简单电花.....	128
二、控制电花.....	130
三、整流电花.....	132
四、高频电花.....	132
五、低电压电容放电.....	132
六、电花放电特性.....	135
第五节 其他光源	139
一、低气压光源.....	139
二、等离子体喷焰.....	142
三、高频感应焰炬.....	143
四、激光.....	144
第六节 光源的选择、维护、改装和安全操作	146
一、光源的选择.....	146
二、光源的维护和安全操作.....	147
三、光源发生器改装.....	147
四、定型光源及发展概况.....	149
第四章 感光材料及其处理	152
第一节 感光材料及其性质	152
一、感光板的构造.....	152
二、感光作用.....	153
三、黑度和雾翳.....	154
四、粒度和分辨率.....	154
第二节 乳剂特性曲线.....	156
一、乳剂特性曲线.....	156

二、灵敏度	158
三、乳剂特性曲线的制作	161
四、黑度换值	165
第三节 暗室处理	167
一、显影的作用	168
二、显影液的成分及其作用	168
三、显影液的配制	171
四、影响显影的几个因素	172
五、定影的作用	173
六、定影液的成分及其作用	173
七、定影液的配制	174
八、定影速率	175
九、水洗及干燥	176
第五章 试样的处理及其引入分析间隙的方法	177
第一节 金属与合金	178
一、试样的处理	178
二、电极形状	179
三、辅助电极的选择	180
四、电极间隙距离	181
五、预燃	181
六、第三元素和结构的影响	183
七、控制气氛	184
第二节 粉末	184
一、试样的处理	185
二、消除或利用选择挥发	185
三、试样从电极孔中蒸发的方法	187
四、撒样法	205
五、吹样法	207
六、转盘法	208
七、纸条法	208
八、压片法	209
九、熔珠法	209
第三节 溶液	210
一、试样的处理	210
二、溶液以固体状态引入分析间隙的方法	210
三、溶液以液体状态引入分析间隙的方法	212
四、溶液试样的成分对谱线强度的影响	213
第四节 试样的分离和富集	214
一、常用的物理方法	214
二、常用的化学方法	215
第六章 光谱定性分析	226
第一节 概述	226

第二节 元素的光谱分析灵敏度	227
第三节 摄谱前的准备	228
一、电极的纯化	228
二、摄谱仪的选择	230
三、光源的选择	230
第四节 定性分析的实操及提高灵敏度的方法	232
一、定性分析的操作顺序	232
二、操作过程中的注意事项	233
三、提高灵敏度的方法	234
第五节 谱线表及谱线图的应用	235
一、最后线及特性谱线组	235
二、谱线图及谱线表	235
三、铁光谱谱线的辨认	246
第六节 识谱	252
一、铁光谱比较法	252
二、用元素的纯物质或纯化合物比较作定性分析	254
三、波长测定法	254
四、观察电弧像的颜色, 初步估计样品中的主要成分	255
五、用标准比较作定性分析	255
六、定性分析的含量表示方式	257
第七章 光谱定量分析	259
第一节 光谱定量分析的优缺点	259
第二节 目视法的光谱分析	259
一、看谱仪器	259
二、目视法工作原理	260
第三节 摄谱法定量分析条件的选择	263
一、基本原理	263
二、内标准法	264
三、摄谱仪的选用	267
四、光源的选择	267
五、预燃曲线的制作	269
六、光谱定量分析对标准样品的要求	270
七、光谱定量分析的工作条件	271
第四节 摄谱法定量分析方法	272
一、线对强度的求法	272
二、三标准试样法	273
三、持久曲线法	274
四、控制试样法	277
五、光度插入法	280
六、诱导含量的应用	281
七、背景的扣除	282
八、光谱定量分析用的计算设备	285

第五节 其他定量及半定量分析方法	287
一、少用标准样品的分析方法	287
二、增量法	288
三、谱线宽度法	290
四、全能量法	291
五、通用的分析方法	292
六、摄谱法的半定量分析	295
第六节 几种特殊的摄谱法的定量分析	298
一、局部分析	298
二、气体的分析	299
第八章 光谱定量分析的准确度	303
第一节 光谱定量分析的准确度	303
一、光谱定量分析准确度的涵义	303
二、系统误差及偶然误差	304
第二节 光谱定量分析误差的来源	305
一、系统误差产生的来源	305
二、偶然误差产生的来源	306
第三节 偶然误差的分布定律	307
第四节 分析方法误差大小的评定方法	311
第五节 正确绘制工作曲线	314
第六节 系统误差	316
第七节 提高分析准确度的途径	318
一、单元误差估算的程序及方法	318
二、一般提高分析准确度的措施	319
第九章 光谱分析用标准样品	321
第一节 各类标准样品的特点	321
第二节 光谱定量分析对标样的要求	321
第三节 标样的制备	322
一、拟定标样的规格和配料计算	322
二、制备标样	325
第四节 标样的均匀性检验方法	326
一、抽样问题	326
二、极差法	327
三、区间检验法	335
四、“三分之一”检验法	340
第五节 标样的成分分析及分析数据的处理	340
第十章 光电直读光谱分析	342
第一节 光电法光谱分析概况	342
一、光电法光谱分析基本原理和发展情况	342
二、光电法光谱分析的优缺点	343
三、光电直读光谱仪的类型	343

第二节 光电直读光谱仪	344
一、光电法光谱分析对激发光源的要求	344
二、WZG-200型真空光电直读光谱仪的光源发生器	346
第三节 光电光谱仪的特点	347
一、出射狭缝	347
二、WD-701型光电直读光谱仪的温度补偿机构	349
三、光电倍增管	351
第四节 真空光电光谱仪的特点	353
一、真空系统	353
二、控制气氛	354
三、WZG-200型真空光电光谱仪	354
第五节 测光读数仪	356
一、测光读数仪的基本工作原理	356
二、WZG-200型测光读数仪	357
三、光电直读光谱仪的使用	359
第六节 光电法光谱分析	359
一、光电法光谱分析方法的制订	359
二、光电法光谱分析工作条件实例	361
三、分析钢时的凝聚放电及扩散放电	363
四、单标准试样法	363
第七节 电子计算机的应用	364
一、数字计算机	364
二、模拟计算机	366
附表1 换值黑度 W	367
附表2 换值黑度 P	370
附表3 光谱背景的校正值 D	373
附表4 $\Delta S/\gamma$ 与 $\log \frac{I_e}{I_b}$ 的换算表	376

绪 论

一、光谱分析的发展

光谱分析是利用物质发射的光而判断物质组成的一门技术。物质在燃烧时会发出不同颜色的光,这一现象很早就被我国古代劳动人民所认识。火药是我国历史上的重大发明之一。随之而有的光辉灿烂的焰火也已有长久的历史。我国劳动人民制造焰火要用不同金属的化合物就是很好的例证。只是当时还没有人反过来利用这种现象作为分析物质组成的依据。

光谱分析的发展是和物理学及化学方面的许多进步分不开的。从光的折射现象的认识到三棱镜的制造,从光的干涉现象的认识到光栅的制造,从可见光以外的红外光域及紫外光域的发现到感光材料的制造,都为光谱分析的发展提供了物质的基础。至今,以三棱镜或衍射光栅作为分光元件的摄谱仪还是光谱分析工作用的基本仪器。

现在人们常把1859~1860年作为光谱分析开始的年代。在那时代开始有人从事这方面研究工作并确定在火焰或电火花光源中引入物质及所发射的光谱间存在着一定的关系,这就奠定了光谱定性分析的基础。他们通过光谱的方法发现了第四个及第五个碱金属元素铷和铯。

在此以后,元素铊、铟、镓都是用光谱方法发现的。还有一些稀土元素和稀有气体也都是用光谱方法发现的。这些成就可以说是光谱分析工作的重大贡献。

用光谱方法作定性分析虽然有显著的成效,然而要用光谱方法作定量分析,还是有困难的。困难在于试样的光谱中,谱线强度随着光源激发条件的变化而强烈地变化。到1926年,有人提出了内标准法(见第七章第三节)之后,才奠定了光谱定量分析的基础。并开始获得广泛的实际应用。目前在光电直读的光谱定量分析工作中,也仍然采用内标准法,以保证分析结果的准确度。

1930年,有人提出以已知含量的标准样品摄谱,作出工作曲线的分析方法,以分析某些合金中的成分,又使光谱定量分析技术进一步得到完善。

光电直读光谱分析(见第十章)的使用较晚。直到1945年左右才试制成功光电直读光谱仪,用光电接收装置代替原来摄谱用的感光板,直接读取分析结果,因而大大提高分析速度,促进钢铁及有色金属的生产。其后更进一步制造真空光电直读光谱仪;使用这种仪器,钢铁中的碳、磷、硫可和其他合金元素一起,用光谱方法同时分析完毕。

我国在解放以前,由于反动阶级的统治,帝国主义的侵略及压迫,生产落后,因而科学技术也长期不能发展;光谱分析技术的应用,从未有何开展。只是在解放以后,在党和毛主席的正确领导下,光谱的研究工作及光谱分析技术的应用才有了很大的发展,充分体现了社会主义制度的优越性。

随着我国工业生产的发展,在冶金工业及地质勘探方面广泛地采用了光谱分析技术。以钢铁工业为例,在解放初许多特殊钢厂即开始采用光谱技术担负电炉炼钢的炉前快速分析。举办光谱分析人员训练班,出版光谱分析书籍,并随即自制光谱分析需用的合金钢标

准样品及电花发生器。在地质部门,光谱分析首先用于地质普查工作,采用摄谱后的目测半定量分析方法,每年完成大量的分析任务。随着我国原子能工业、半导体工业等新兴部门的发展,光谱分析更广泛应用于作痕量元素的分析及稀有元素的分析。到目前,光谱分析已成为国民经济各部门广为普遍采用的一种技术。

解放初期,光谱分析用的仪器设备都靠外国进口,但很快我国就能自制光谱分析仪器了。首先在地质部门设计制造成功中型玻璃棱镜摄谱仪(见第二章第二节)。后来北京、上海等地的光学仪器厂陆续建立,已能生产多种摄谱仪以及测微光度计、映谱仪等成套的光谱分析仪器。值得指出的是我国已在六十年代初开始刻制光栅,目前生产的摄谱仪绝大部分都是光栅摄谱仪。我国已能制造真空直读光谱分析仪。这些发展历史,都说明我国社会主义建设的高速度。

二、光谱分析的基本原理

测定物质的组成,是人类认识自然,改造自然所必要的。物质系由分子及原子所组成。欲测定物质的组成,通常用化学分析法,但光谱分析也是广泛采用的方法。

物质都有其属性,通过属性可以区别不同的物质。由于物质的组成不同,在一定条件下物质能发射其特征的光谱。我们就是利用光谱这个属性来测定物质的组成。

由于光具有波动性质,所以光的一个标志是它的波长。不同颜色的光表明它们的波长不同。由短波的紫光到长波的红光组成全部可见光。按照波长分开而排列的一系列不同波长的光就组成所谓光谱。广义而言,可用于分析工作的光谱的范围可以包括更大电磁波的范围,大约波长范围由 10^{-10} 至10厘米。但发射光谱分析工作的光谱范围只是紫外光域的一部分、可见光域及红外光域的一部分,波长约由 $1600\text{ \AA} \sim 8500\text{ \AA}$ ●(可见光域的波长范围约为 $4000\text{ \AA} \sim 7000\text{ \AA}$)。

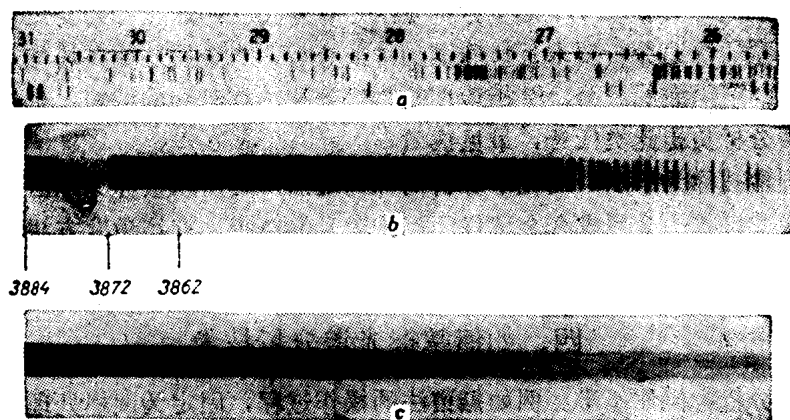
物质能发射光谱,物质对光且有吸收、散射等作用。这些现象都可以利用来作物质的测定。但这本书中讨论的限于发射光谱分析,或者说得严密一些,应称作发射光谱化学分析。但为简单起见,我们就称之为光谱分析。

物质发射的光谱有三种,线状光谱、带状光谱及连续光谱(见下页图)。线状光谱系由原子或离子被激发●而发射,因此只有当物质在离解成原子或离子时(一般在气态下或高温下)才发射线状光谱。带状光谱系由分子被激发而发射,而连续光谱系由炽热的固体或液体所发射。在通常进行光谱分析所用的激发光源火焰、电弧或电花(见第三章)的作用下,分析的物质处在高温的气态下,一般都离解为原子或离子,因而被激发后发射的是线状光谱。所以光谱分析所利用的是线状光谱中的谱线,并且所得结果只能给出组成物质的元素种类及含量,而不显示物质的分子构造。

每一种元素的原子被激发以后,都可以产生一组其特征的光谱,而特征光谱的出现就能证明此种元素在辐射源中存在。原子或离子被激发而产生的十数万条光谱的谱线已经测定它们的波长。由于测定波长能达很高的准确度,光谱中的大部谱线都可以无误地确定其由哪一种元素所产生。所以光谱定性分析是很可靠的方法,既灵敏、快速又简单。周期表上约七十个元素,可以用光谱方法,较容易地定性测定(见第六章)。

● 在紫外光域及可见光域,光的波长习惯用 $\text{\AA}$ (或埃)度量, $1\text{ \AA} = 10^{-8}\text{ 厘米} = 10^{-7}\text{ 毫米}$ 。

● 激发的意义在第一章中有详细讨论。



摄谱仪摄得的线状光谱、带状光谱及连续光谱

一般当试样中某一元素的含量不太高时，该元素发射的光谱谱线的强度是和它的含量成正比的。这个关系成为光谱定量分析的基础，并使光谱定量分析成为非常方便的方法。凡是光谱定性分析能测到的元素，一般都可以作定量分析。光谱定量分析，一般比化学分析快，并且用较少的试样，即可进行。

物质发射的光谱须用分光仪器进行观测。分光仪器须有三个元件：狭缝、能将不同波长的光按波长分开和排列成序的三棱镜或光栅和能聚焦成像以形成谱线的光学系统（谱线即为狭缝的像）。它们的安置可见第二章的图2.4。

谱线落在焦面上，可用感光板摄取，或用目镜观察（限于可见光），或用一出口狭缝接收（使与近旁其他谱线区分）。前一种方式即为一摄谱仪，其次一种方式则为看谱镜，而第三种方式则为单色仪。如在许多谱线处装上出口狭缝，并在出口狭缝后面设置光电接收装置，即成为光电直读光谱仪。

三、光谱分析在生产上的应用

在我国，光谱分析在地质、冶金及机械等部门已得到广泛应用。对于地质普查、找矿，可以用光谱半定量或定量分析方法通过成千上万个试样的分析，提供可靠的资料。对于冶金工厂，光谱分析不仅可以作成品的成分分析，还可以作控制冶炼的炉前快速分析。在机械工厂，对制造机械用的原材料、零件以及半成品的检验，亦都可采用光谱分析。并且由于光谱分析对样品损伤较小的特点，对半成品及零件的检验，极为有利。

由于光谱分析有较高的灵敏度，所以是定性分析的最好的方法。并且由于光谱分析对低含量元素的分析有较高的准确度，所以适宜于作低含量元素及痕量元素的分析。还有许多元素，在周期表上同属一族，化学性质相似，很难分离，例如铈和钽、锆和铅、稀土元素等，化学分析比较困难，而光谱分析则不受此限制。所以光谱分析常适宜于作稀有元素的分析。

快速是光谱分析的一个优点。通常用摄谱法分析一个试样的时间只需十几分钟。光电直读法的光谱分析当然更快，一二分钟即可得到分析结果。光谱分析的快速还体现在同一光谱中可以同时分析许多元素。但必须指出，只有在分析方法标准化，并成为常规时，快速才能实现。不同品种样品，并不能用同一标准化的方法来分析。所以只有当成分相似

的样品有不断来源时，制定一个定量分析方法才有意义。样品品种如变化频繁，光谱分析很难适应。典型的快速分析要求是特殊钢的炉前分析，当金属还处在熔炼过程中，可以根据分析结果来纠正钢液的成分。分析速度的加快促使冶炼时间的缩短，也就能提高产量。光电直读光谱分析负担此类任务，最见成效。

光谱分析常被称为干法，而化学分析则称为湿法。其所以被称为干法是因为光谱分析最宜于作棒状或块状的金属或合金试样的直接激发的分析。直接激发方法之优点在于有较高的准确度，并且比化学分析有较快的分析速度。

四、如何掌握光谱分析技术

进行光谱分析，操作不难。例如摄谱法的操作过程，固定为试样处理、摄谱——暗室处理——测量——计算等步骤，比较容易掌握。如用光电直读法，那就更简单，只要把处理好的样品安装在仪器上，按下电键，分析结果随即自动显示，甚至打印在纸上。因此操作人员只要经过短期训练，即可担任工作。当然在光谱分析实验室，对于各项分析任务，都有严格的操作规程，操作人员必须按照来做，方能获得准确的分析结果。

但据许多分析人员反映，认为光谱分析还是较难掌握的。问题在于操作过程中，不知道为什么要这样做。有人认为，做化学分析，每一步骤能理解，因而得出结果有把握；而对光谱分析，因为理解不深，不敢说有同样的把握。

看来，掌握光谱分析，从操作着手是适宜的，因为这符合从实践到理论的认识过程。光谱分析是一门综合技术；要掌握这门技术，需要一些物理及化学等方面的科学知识。光谱分析人员在掌握操作分析仪器的同时，适当地采取缺什么补什么的方法，学习有关的科学理论，将有利于做好分析工作。

这本书的任务在于把光谱分析的基础理论介绍给从事光谱分析的人员，希望能帮助读者解答工作中的“为什么要这样做”的问题。由于读者承担具体业务工作不相同，很难写得切合每个读者的要求。但全书内容主要回答光谱分析仪器设备如何工作，分析方法如何制订两个问题，对于指导实际分析工作，还是有普遍意义的。

我国自解放以来，编写及翻译出版的光谱分析书籍已有二十余种，光谱谱图及谱线波长表亦有编印。在5~6页上列有这些书的目录，以便读者查找。

五、光谱分析和其他分析技术

光谱分析和化学分析的关系最为密切。

作光谱定量分析用的是比较的方法。确定未知样品中分析元素的含量，要依靠已知分析元素含量的样品，即标准样品（见第九章）。作金属或合金的光谱分析时用的棒状或块状的标准样品中分析元素的含量是必须由化学分析来确定的。此外，光谱分析在用于生产之前，对于各种分析任务采用各种分析条件，必须通过试行分析，证明方法有足够的准确度，方能用于生产（见第八章）。试行分析结果是否准确，往往也必须用化学分析结果对照比较，才能得出结论。这些情况都说明光谱分析必须依靠化学分析的协作，方能发挥作用。

有时光谱分析只是作为一项分析工作的最后测定手段，例如在作痕量元素分析或者稀有元素的分析时会是这样的情况。此时，常常是先把分析样品中的主要成分分离掉，而使

待分析的元素含量相应地提高，以便光谱测定有足够的灵敏度。分离的方法可以是物理的方法，也可以是化学的方法。这类分析，被统称为化学光谱分析（见第五章）。这也可见光谱分析与化学分析关系非常密切。

光谱分析虽然能作大量的分析工作，但它和任何技术一样，有它的应用范围；用来作高含量元素的定量分析，有分析误差大的弱点；用来作超痕量元素的定量分析，则感灵敏度不足。因此光谱分析往往和其他分析技术配合使用，取长补短，相得益彰。例如，X 光荧光分析，对高含量元素的分析，有比光谱分析高的准确度；又如，原子吸收光谱分析，对某些元素的分析灵敏度比发射光谱分析为高，所以是作痕量或超痕量分析的有效方法。还有其他仪器分析技术，种类很多，各有专长，也可配合使用。这都说明光谱分析只是分析技术中的一个分枝而已。

〔1〕金属与合金的光谱定量分析，上下册，B. K. 普罗阔菲也夫著，周鸿吉、韦雅文、方宗远、吴钦义等译校，商务印书馆 1958及1954。

〔2〕金属光谱分析指导，Я. П. 别尔凯维奇著，张颢等译，科学出版社 1955。

〔3〕矿石光谱分析，A. K. 鲁萨诺夫著，何泽人、卢云锦、裴蔼丽等译，科学出版社 1955。

〔4〕分光化学分析，L. H. 爱伦斯著，殷宁万译，张志三校，地质出版社 1956。

〔5〕矽酸盐光谱化学定量分析，L. H. 爱伦斯著，殷宁万译，张志三校，地质出版社 1957。

〔6〕同位素的光谱分析，A. P. Стриганов 著，王传钰、徐世秋译，张志三校，科学出版社 1957。

〔7〕电弧及火花铁光谱谱线图册，С. К. 加里宁等著，高树桢译，地质出版社 1957。

〔8〕苏联光谱分析论文选译，中国科学院应用化学研究所光谱组编，科学出版社 1958。

〔9〕1946年—1955年6月世界光谱分析文献索引，吴钦义、裴蔼丽、王庆元编，科学出版社 1958。

〔10〕气体混合物的光谱分析，O. П. Бочкова, E. Я. Шрейдер 等著，何乃宽、徐赓武译，科学出版社 1958。

〔11〕光谱分析讲义，钢铁研究院分析室编，冶金工业出版社 1958。

〔12〕冶金分析文集第二辑，冶金工业出版社 1958。

〔13〕冶金分析文集第六辑，冶金工业出版社 1958。

〔14〕碱金属和碱土金属的光谱测定法，T. Ф. 博罗维克—罗曼诺娃著，袁玄晖、丁禹译，地质出版社 1959。

〔15〕光谱化学分析的原理及其应用，N. H. 纳赫特里伯著、郑康乐译，科学出版社 1959。

〔16〕看谱镜，H. C. 斯文齐茨基著，周鸿吉、韦雅文译，冶金工业出版社 1959。

〔17〕仪器分析（三），光谱分析部份，武汉地质专科学校编，中国工业出版社 1961。

〔18〕蒸发法光谱分析文集，关景素、张正南编译，科学出版社 1961。

〔19〕稀有和分散元素的光谱定量测定，A. K. 鲁萨诺夫等著，袁玄晖等译，中国工业出版社 1963。

〔20〕铜、镍、铝、银及其合金的光谱分析，丛吉芳、沈尧明、屠是信编著，中国工业出版社 1963。

〔21〕光谱分析，Л. С. 罗蒙诺索娃，O. Б. 法尔科娃著，唐光海、唐光裕译，中国工业出版社 1963。

(22) 混合稀土元素光谱图, 中国科学院应用化学研究所 裴藻丽、沈联芳、程建华、欧阳远珠、黄本立、张定钊编著, 科学出版社 1964。

(23) 矿物原料中锆的光谱测定, H. B. 阿尔瑙托夫著, 章志仁等译, 中国工业出版社 1964。

(24) 衍射光栅摄谱仪ДФС-3(13)在分析矿物原料中的应用, С. К. 加里宁等著, 蒋铁珊、吴景铎译, 中国工业出版社 1964。

(25) 岩石的光谱分析, С. М. 卡钦科夫著, 陈隆懋译, 中国工业出版社 1965。

(26) 光谱线波长表, 冶金工业部科技情报产品标准研究所编译, 中国工业出版社 1971。

(27) 矿物原料分析光谱谱线表, С. К. 加里宁等著, 蒋铁珊译, 地质出版社 1959。

第一章 原子光谱

第一节 通过原子光谱认识原子结构

绪论已指出,物质能发射其特征的光谱。这是由于物质的组成不同。我们现在已经知道自然界中存在的不同物质都是由不同元素的原子所组成,而原子又可分为原子核及核外电子两部份。当然物质是无限可分的,原子核及核外电子并不是最小的基本粒子。科学的研究已经认识到原子核又是中子、质子和其它粒子所组成。为了理解原子光谱的产生,把原子分为原子核及核外电子,已能解释清楚。

原子核带有正电荷 Ze ,核外有 Z 个电子,而每个电子所有的电荷为 $-e$,每个电子的质量为 m 。原子序数 Z 是整数,由氢的 $Z=1$ 到现在知道的最重的元素, Z 逐个递增。这些元素的不同就在于他们的原子的结构不同;也就是原子核质量的大小不同。由于核内质子及中子多少不同,核外的电子的多少也不同。

现有的最精密的仪器,还无法看到原子内部的结构。所以原子内部的结构是根据科学的实验数据,其中的一方面是观察到的光谱的实验数据,用假定的原子构造模型,先是用旧量子学说,后来用波动力学、量子力学,依据数学推导而得出的结论。所以这个客观实际也是物理工作者及化学工作者积数十年的研究,才认识清楚的。

原子光谱学是关于这方面的专门学问,是物理学的一个分支。要深入了解原子光谱及原子结构的关系,需要阅读这方面的专门书籍^[1]。我们作光谱分析,感到关切的是光谱谱线的两个参数,一是谱线的波长,二是谱线的强度。谱线的波长是用来鉴别不同原子的,而在一定的控制条件下激发,谱线强度则是样品中元素含量多少的衡量。因此,对于原子的结构之与谱线波长以及影响谱线强度的因素之间的关系,使光谱分析工作者有所了解,就是这一章所提供的内容所应起的作用。

第二节 原子的结构

光谱的发射是和原子的结构有密切关系的。人们通过观察和分析物质发射的光谱,从而逐渐认识组成物质的原子的结构。解释原子结构的理论是由普朗克(Planck)的量子学说,玻尔(Bohr)的原子模型,然后是量子力学,逐渐完整起来的。这些都是在原子物理学中所讨论的内容。在这一章中只能做最简单的介绍。讲原子物理不必要从最早的那个学派的理论讲起。因此在这一章中的讨论应该按量子力学来处理。用量子力学来处理所遇到的困难是要用较深的数学知识。但我们不必进行有关的推导和演算,因为我们要用的只是某些结论,并且用量子力学的观点来进行讨论。

由原子物理学我们已经知道无论什么原子,它的质量都集中在原子核内,并且原子核的密度很大,体积很小;而核外电子的质量则是很小的。以氢原子为例,氢原子核的质量是电子的1836倍。氢原子的质量为 1.67×10^{-24} 克,直径大约为 10^{-8} 厘米。原子的体积是很难确定的,这是因为电子云的境界模糊不清。氢原子核的半径大约只有氢原子的十万分之一,为 1.3×10^{-13} 厘米,它的密度约为 2×10^{14} 克/厘米³。所以即使象氢这样最轻的原子,原子核也要比电子重得多。