

自 然 科 学 著 作

光 谱 分 析 常 识

高铮德 刘湘生 编写
谭世源 申金海
周开亿 整理



〔英〕牛顿(1642—1727)

1666年牛顿用三棱镜分解日光，发现白光
是由不同颜色(即不同波长)的光组成；1672年
发表了他的第一篇论文《关于光和颜色的新理
论》，莫立了光谱分析的基础——见本书255和
89页。

光 谱 实 验 室 编 辑 部

自 然 科 学 著 作

光 谱 分 析 常 识

高 铮 德 刘 湘 生 编 著
谭 世 源 申 金 海
周 开 亿 整 理

1985

北 京

内 容 提 要

本书是光谱分析的通俗讲义。内容有：光谱分析光源，摄谱仪，感光板等一般常识；定性和定量光谱分析方法；数据处理，分析误差统计；标准样品制备和使用；光电光谱分析等。

本书可供冶金、机械、地质、环保、化工、农业、食品、原子能、医药卫生、仪器仪表以及科学研究等部门，具有高中文化水平、初学发射光谱分析技术的工人、技术人员、维修人员、管理人员学习，亦可作为高等、中等院校相近专业的教材，供有关教师、学生与实验人员参考。

光 谱 分 析 常 识

（学习班专用讲义）

高铮德 刘湘生 谭世源 申金海 编写

周开亿 整理

编辑者：光谱实验室编辑部

（北京市学院南路24号）

发行者：光谱实验室编辑部

（北京市学院南路24号）

印刷者：北京妙峰山印刷厂

（北京市门头沟区妙峰山公社）

字数：200000 1985年10月第1版 工本费2.50元

编辑者的话

发射光谱分析由于检出限低，分析速度快，能多元素同时测定，准确度较好，因而在冶金、地质、机械、化工、环保、农业、医药卫生等部门得到了广泛应用，已成为一种常规的分析方法。

随着我国工、农业生产和科学技术的发展，建立光谱分析手段的单位逐渐增多，技术队伍不断扩大。为了适应这种形势的需要，帮助初学者、青年工人、技术员和大中专相应专业学生了解光谱分析的基本常识，较快地掌握光谱仪器的安装、调整使用和维修技能，从而能够担当光谱分析的日常工作，由此，我们编写了这本通俗易懂、简明扼要、结合实际的普及讲义。

本书第一章第六、七、八、九节由核工业部北京第三研究所工程师谭世源编写；第二章第七节和第三章由北京有色金属研究总院工程师刘湘生编写；第八章由冶金工业部钢铁研究总院工程师申金海编写；其余部分，即本书的主要部分由航空工业部三〇一七厂工程师高铮德编写。北京有色金属研究总院工程师刘湘生、南开大学讲师翁永和、冶金工业部钢铁研究总院工程师慎伟嘉、高树桢审校了全部稿件；最后由冶金工业部钢铁研究总院工程师周开亿汇总整理定稿（包括补写第一章第五节等）。冶金工业部钢铁研究总院工程师雷素范为本书出版也付出了辛勤劳动。

本书是编辑通俗讲义的初步尝试，缺点以至错误在所难免，欢迎广大读者不吝指正。

编辑者

一九八五年二月于北京

前 言

国庆之夜，您观赏过那五彩缤纷的焰火吗？一幅幅多么绚丽、壮观的情景！它象征着祖国美好的未来。您知道闪耀的“五彩”是怎么产生的吗？通过历史上许多科学家的观察、实验和研究发现：那青翠的绿光是镁产生的，柔和的黄光是钠产生的，美丽的红光是锶产生的……，总之，不同的“颜色”都有不同的元素与之对应；要使某种“颜色”的光更强，就必须提高相应元素含量。通过这种关系，利用“颜色”来测定某种元素是否存在，以及存在多少，就是光谱分析这门学科所研究的课题。

天外有天。人眼能看到的“颜色”不过红、橙、黄、绿、青、蓝、紫七种，紫端和红端以外的“颜色”，即紫外线和红外线都是看不见的。后来，人们发现同一种颜色的光也可以由不同元素产生（例如铜和镁都能产生绿光）；而且，同一元素在不同情况下也可能发不同颜色的光（例如透过红色玻璃之光为红色，透过蓝色玻璃之光为蓝色……）。光怪陆离。为了进一步分清元素发光的“颜色”差别，以及观察强度较弱的光，非常需要采用象望远镜和显微镜那样的工具来延长和扩大视野。光谱仪就是使人们能更准确、更灵敏、更有效地辨别“颜色”的“望远镜”和“显微镜”。

物质发光是进行光谱分析的起码条件。但在平常情况下，物质都不会自然发光。因此，进行光谱分析时，必须设法让能代表物质的那一小部分——样品成为发光体，即光

源。能使样品成为发光体的装置通常称为**光源装置**（有时简称光源）。

光的颜色是由于光的波长不同所致。在一定的意义上说，光谱仪的作用就是将白光按波长顺序展开，并将信息记录、以至运算、打印出来。但白光展开的情况如何，除与光谱仪本身因素有关外，则与**光源**有密切的关系。所以，可以说，光谱分析就是使用光谱仪和光源的**艺术**。在此艺术中，有着发挥人们聪明才智的广阔天地。

周开亿

1985年3月2日

目 录

绪论	1
第一章 光源	4
第一节 直流电弧	4
第二节 交流电弧	7
第三节 高压火花	11
第四节 火花放电特性和线路参数的关系	16
第五节 辉光光源	18
第六节 空心阴极放电管	20
第七节 激光光源	22
第八节 等离子体光源	25
第九节 常用光源的维修	27
第二章 光谱仪	35
第一节 色散棱镜	36
第二节 棱镜摄谱仪的光学特性	38
第三节 常见棱镜摄谱仪	43
第四节 衍射光栅	47
第五节 光栅摄谱仪	49
第六节 狭缝与照明系统	55
第七节 摄谱仪的安装、调试和维修	58
第八节 测微光度计	76
第九节 光谱投影仪	87
第三章 感光板	90

第一节	感光板的构造及感光原理·····	90
第二节	乳剂特性曲线和感光板的性能·····	92
第三节	乳剂特性曲线的制作·····	108
第四节	暗室处理·····	116
第四章	定性分析·····	123
第一节	基本原理·····	123
第二节	谱线表、谱线图和识谱·····	126
第三节	分析线的选择·····	131
第四节	定性分析条件·····	133
第五节	光谱半定量分析简介·····	141
第六节	定性分析的实际操作步骤·····	143
第七节	光谱分析的检出限·····	146
第五章	定量分析·····	148
第一节	定量分析的基本关系式·····	148
第二节	内标和分析线对的选择·····	151
第三节	光谱定量分析条件的选择·····	153
第四节	三标准试样法·····	159
第五节	持久曲线法·····	163
第六节	控制试样法·····	169
第七节	背景的扣除·····	175
第八节	增量法·····	179
第九节	电子计算器在光谱定量分析中的应用·····	183
第六章	分析误差·····	192
第一节	误差及其分类·····	193
第二节	系统误差·····	194
第三节	偶然误差·····	196
第四节	统计光谱分析偶然误差的“极差法”·····	203

第五节	误差理论在实际分析中的几项应用	205
第六节	误差的统计计算	208
第七章	标准样品	214
第一节	各类标准样品的特点	214
第二节	光谱定量分析对标样的要求	215
第三节	标样的来源	216
第四节	标样的均匀性检验	220
第五节	标样的成分分析及分析数据处理	230
第八章	光电光谱分析	232
第一节	直读光谱分析的特点和应用范围	233
第二节	光源	235
第三节	分光仪	237
第四节	计算机控制系统	240
第五节	控制气氛的应用	243
第六节	对实验室的要求	244
附录 1	30CrMnSiNi 钢中硅、锰、铬、镍的成分计算表和分析操作规程	245
附录 2	光谱背景改正值 D	247
附录 3	有效数字	250
资 料:	在历史上对光谱分析有突出贡献的科学家生平 and 建树简介 (按出生先后顺序排列)	255
小故事:	光谱学在一种意义上可说是对鬼怪的研究	147
	我终于从太阳上取来了一些金子!	191
	这实在令人啼笑皆非!	213
	地球是独一无二的么?	213
	一个中学教师的贡献	231

绪 论

光谱分析是利用各种元素的原子结构彼此不同，因而发射光谱不同的特点，来确定物质的组成的。众所周知，原子是由带正电荷的核和带负电荷、绕核运动的电子所组成。在原子中，每一个电子都具有一定的能量，并且，电子在核外是按能量高低分布的。电子能量的高低，与电子在核外的运动状态有关。

在平常情况下，原子所处的能态是最低的，这种状态叫基态，用符号 E_0 表示。在外界能源的作用下，原子可能被其它原子或电子碰撞而获得附加能量，使它最外层的一个电子（或几个电子）转移到离核较远的轨道上（原子被激发），这种新的原子运动状态叫做**激发态**，用符号 E_q 表示， $q = 1, 2, \dots, n$ （ n 为自然数）。使原子由基态跃迁〔指原子从某一状态（初态）过渡到另一状态（末态）〕到激发态所需的能量称为**激发能**。当外界所给能量高达某一数值时，电子就脱离原子核的束缚成为自由电子，这一能量值称为**电离能**，这种过程称为电离。失去电子的原子叫做离子。如果失去一个电子，称为一次电离；失去两个电子，称为二次电离，余类推。

处于激发态 E_q 的原子很不稳定，一般在 10^{-8} 秒内就要回到基态 E_0 或较低的激发态，后者用符号 E_p 表示，而 p 是小于 q 的自然数。此时，原子即释放出多余的那部分能量，并以电磁波的形式辐射出去。辐射能量大小可以用下列公式表示：

$$\Delta E = E_q - E_p = h \cdot \nu_{qp} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{qp}} \quad (1)$$

或

$$\lambda_{qp} = \frac{hc}{E_q - E_p} \quad (2)$$

式中 ΔE 为原子中两个能级 E_q 及 E_p 之能量差，原子的能量通常用电子伏特来量度。一个电子被电位差为 1 伏特的电场加速后所获得的能量即为 1 电子伏特，它相当于 1.602×10^{-19} 焦耳。常用 eV 来表示，其中 e 为电子电荷，是一个定值，所以激发能量完全由电位差 V 来决定， V 称为激发电位。式中 c 为光速 (3×10^8 米/秒)； h 为普朗克常数 ($h = 6.626 \times 10^{-34}$ 焦耳·秒)； ν_{qp} 和 λ_{qp} 分别为从 E_q 能级跃迁至 E_p 能级时所产生的辐射的频率及相对应的波长。上述原子光谱的激发与发射的情况可采用图解的方法表示，如图 1。

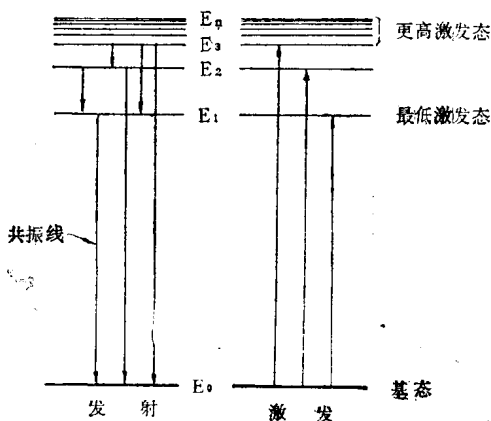


图 1 原子光谱的激发与发射示意图

从公式(1)或(2)及图1可以看出,每一条光谱线,都可以用两个能级之差来表示。能级 E_1 与 E_2 值的大小与原子结构有关。对于不同元素的原子,由于其原子结构不同,它们的能级 E_1 与 E_2 的能量也不同,因而,不同的原子都有不同的特征光谱线和光谱线系。同时,各种离子亦可被激发而发射离子光谱。由于离子和原子具有不同的能级,所以离子发射光谱和原子发射光谱是不同的。光谱线的波长通常以“埃”作单位,有时简写为 $\text{\AA}$ 。也有用“纳米”即毫微米作单位,记为nm。 $1\text{纳米} = 10^{-9}\text{米} = 10\text{埃}$ 。

光谱分析的过程,是将分析试样引入光源中,给以外界的能量,首先使之蒸发,形成元素蒸气(原子化),随即激发发光。光源所发出的光经过摄谱仪分光后,按波长顺序记录在感光板上,就可呈现出有规则的一系列线条,即光谱线。从光谱线中观察辨认各特征波长谱线的存在与否,就可以对分析试样进行定性分析;进一步测量各特征谱线的强度,就可进行光谱定量分析。

第一章 光 源

光源担负着蒸发试样中元素和激发这些元素的原子、从而产生其光谱的重要任务。光源的特性在很大程度上影响着光谱分析的检出限、准确度和分析速度。因此，正确地选用光源具有重要意义。光谱分析用的光源，一般应满足如下几点要求：

1. 检出限要低，能将极微量元素谱线激发出来；
2. 含量灵敏度（即工作曲线斜率）要高，即元素含量变化所引起的谱线强度变化要大；
3. 光源工作过程中要有良好的稳定性；
4. 光源构造要简单，操作方便、安全，并力求具有多种性能，以适应不同任务和不同目的的需要。

光谱分析常用的电弧光源、火花光源能基本满足上述要求，这是它们能获得广泛应用的依据。近年来出现的格里姆辉光光源、空心阴极光源、激光光源以及等离子体光源等，能在某些特殊方面发挥重要作用，因而也引起大家的关注。现将这些光源分别介绍如下。

第一节 直 流 电 弧

按光源装置来讲，直流电弧是最简单的，它的基本电路如图1.1所示。

电源 E 由整流器（或直流发电机）供给，电压为220—

380伏，电流为2—20安培，个别场合可达30—50安培。可变电阻 R 用来稳定和调节电流的大小，电感 L 用来减小电流的脉动。

最直接的点弧方法是先将分析间隙中两电极相接触，然后将两电极的距离拉开。由于接触时接触点电阻大，电流通过后使接触点发热，当两电极拉开以后，由阴极产生热电子发射，并在极间电场的作用下，高速撞击阳极，使阳极产生高温；在高温的作用下，试样受热而蒸发进入电极间隙；在电

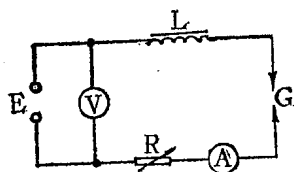


图 1.1 直流电弧发生器线路

- E —直流电源；
- V —直流电压表；
- L —电感线圈；
- R —镇流电阻；
- A —直流安培表；
- G —分析间隙

极间隙中，试样蒸气与高速电子碰撞，使其中的分子离解为原子；原子又进一步与高速电子发生非弹性碰撞，产生激发或电离；由于电离过程而形成的正离子，在电极之间的电场作用下获得加速，强烈冲击阴极，使之再发射电子……；这种过程连续进行，维持电弧不灭。

靠直接接触来点燃直流电弧容易引起污染，并且不易保持每次拉开的距离一致，因而很少采用。目前，普遍应用高频火花点燃电弧，操作十分方便。

直流电弧放电的激发温度，阴极附近最高（电流密度约每平方厘米500安），阳极附近次之（电流密度每平方厘米约400安），弧柱中间部分较低（电流密度约每平方厘米30至100安）。由于弧柱中部燃烧稳定，所以通常仍然选择这个区域的发光进行光谱分析。

电极温度与电源的极性、电极材料和试样组成有关。在

直流碳电极电弧中，阳极表面的温度可达3800°K左右，并比阴极表面为高。由于电极温度直接影响试样的热蒸发过程，故难挥发物质，常置于阳极上。

直流电弧放电功率的大小，与分析间隙中弧柱的长度和电流强度有关。当采用碳电极时，可用如下经验公式表示：

$$P = Iu_0 = (\alpha + \beta l)I + (\gamma + \delta l) \quad (1.1)$$

式中 P 为放电功率； I 为电流强度； u_0 为分析间隙的电压降； l 为弧长（即等于电极间的距离）； α 、 β 、 γ 、 δ 为与电极材料，形状，激发气氛，气压等有关的常数。

由此可见，当电弧长度不变时，电弧放电功率与电流强度成正比；当电流强度固定时，电弧放电功率与电弧长度成正比。因此，增大电流强度及电极间距离均可提高放电功率；电极温度上升，有利于试样的蒸发；其次，为了保证再次放电的稳定，摄谱时必须严格控制电极间距离不变。但是当电流强度增大时，电弧半径也随之扩大，结果放电电流密度减小、因而放电温度并未显著提高。例如在纯碳电弧中，将电极距离固定，当电流从1安升高到13安时，放电温度只不过从6300°K上升到7000°K，相差只有700°K。

直流电弧放电具有负阻特性，即随着电弧电流的增大，电压逐渐减小。此时，电极表面弧光游移也更加厉害，使电流波动加大，放电稳定性降低。增加镇流电阻，同时提高供电电压，可改善放电稳定性。

直流电弧的主要优点如下：

- 1.检出限低，尤其是在选用较大的电流时，可以分析痕量元素。

- 2.较不易受到样品组织结构的影响。

3. 辐射较强，预燃时间一般不超过10秒。
4. 除了氰(CN)光带外，连续背景和空气谱线较少。
5. 结构简单，操作安全。

因此，直流电弧在分析中得到广泛应用。直流电弧的不足之处有：

1. 由于电流不够稳定，分析再现性欠佳。
2. 因激发温度低，不能激发出激发电位高的元素谱线。
3. 对试样烧损较大。
4. 由于电弧蒸发强烈，蒸气云厚度大，含量高时元素谱线常有强烈自吸。

必须指出，直流电弧的分析再现性与分析方法也有很大关系。例如，当使用“丸子法”（即将粉末试样预先压块，然后进行分析的方法）时，分析再现性将大为改善。氧化镍和氧化铁中杂质测定就常用“丸子法”。

直流电弧大多应用于矿石、矿物和纯物质中痕量杂质的定性、定量分析。

第二节 交 流 电 弧

交流电弧一般分为两类：高压交流电弧和低压交流电弧。前者可以直接点弧，但装置复杂，操作不便，已很少采用。后者工作电压一般为110—220伏，设备简单，操作安全，现已普遍采用。由于交流电的电压是呈正弦波形式周期变化的，每一周期中电压要过零点两次。因此，当电弧电压一旦低于维持电压时，点燃了的电弧也会熄灭。所以，每半周至少引燃一次。此时只有采用高频引燃方法，其典型线路如图1.2所示。

从图1.2可以看出，它实际上是由小功率的高频引燃回路(I)及普通交流低频电弧回路(II)，通过线圈 L_1 、 L_2 耦合组

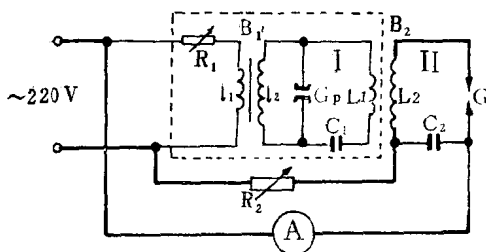


图 1.2 高频引燃低压交流电线路

R_1 —引燃回路变阻器； B_1 —升压变压器（约220伏/3000伏）； G_P —放电盘； C_1 —振荡电容； B_2 —高频变压器； R_2 —电弧变阻器； A —交流电流表； C_2 —旁路电容； G —分析间隙

成。电源经过可调电阻 R_1 ，适当降压后，由变压器 B_1 升压至2.5—3千伏，并向电容器 C_1 充电（充电电路 $l_2—L_1—C_1—l_2$ ），其充电速度由 R_1 来调节。当电容器 C_1 的电压达到放电盘 G_p 的击穿电压时，放电盘的空气隙被击穿，产生高频振荡（振荡电路为 $C_1—L_1—G_p—C_1$ ）。振荡发生的时刻可以由放电盘的距离及充电速度来控制，使交流每半周发生一次或数次；振荡电压经高频变压器 B_2 进一步升压达10千伏左右，通过电容器 C_2 把分析间隙 G 的空气隙击穿，产生高频振荡放电的高频火花，（高频电路为 $L_2—C_2—G—L_2$ ）。当分析间隙 G 被击穿时，电源的低压部分便沿着已电离气体通道，通过分析间隙 G 进行电弧放电（低压放电电路 $R_2—L_2—G—A—R_2$ ），当电源电压降至电弧维持电压以下时，电弧熄灭。在第二个交流半周，分析间隙 G 又被高频击穿，随之进行电弧放电，如此反复进行，使低压交流电弧维持不灭。高频引燃低压交流电弧的电流和电压随时间变化的情况如图1.3所示。