

气体混合物的光谱分析

波契柯娃
施雷捷尔

科学出版社

О. П. БОЧКОВА и Е. Я. ШРЕЙДЕР
СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Гостехиздат, Москва

1955

內 容 介 紹

本書詳盡地闡述了氣體混合物的光譜分析方法。全書共分六章：第一章扼要地敘述光譜激發、譜綫強度及氣體放電特征等基本理論；第二章介紹了氣體光譜分析的各種光源（輝光放電、高頻放電、空陰極放電等）及光源的選擇；第三章介紹了氣體光譜分析的各種儀器、標準樣品的制備以及各種紀錄方法；第四、五章則論述了氣體混合物的定性、半定量及定量分析方法；最後一章概括地描繪了氣體混合物的吸收分析法。在本書附錄中載有靈敏綫表、分析綫對表及各種氣體的光譜圖片。

氣體混合物的光譜分析

波契柯娃 施雷捷爾 著

何乃寬 徐庚武 譯

*

科學出版社出版（北京朝陽門大街117號）

北京市書刊出版業營業許可證出字第061號

北京西四印刷廠印刷 新華書店總經售

*

1958年11月第一版

1958年11月第一次印刷

（京）0001-3,650

書號：1499 字數：107,000

開本：787×1092 1/32

印張：478 插頁：2

定價：(10)0.75元

序

目前光譜分析方法在生产的和科学研究的實驗室里佔据着巩固的地位，它的应用范围正在日益扩大。在許多科学和技术部門中順利地应用着光譜分析，部門之多实难枚举。

在許多情况下光譜分析法都比化学分析法具有显著的优越性。首先应指出，它具有非常高的分析灵敏度：对于某些元素可达 10^{-6} — 10^{-7} 重量百分比，而为了发现某些元素所需物質之量极少，只不过 10^{-9} — 10^{-10} 克。光譜分析比起化学分析来可以保证有更高的准确度，特别是对于低含量的分析。在某些情形中，譬如在分析惰性气体混合物时，光譜分析几乎是唯一的方法，因为化学分析法在这里完全不能用。其次，光譜分析常常可以比化学分析完成得快得多。最后，当采用照象法时，光譜分析的结果可以作为文件保存起来，在任何时候如果发生了疑問都可以重新进行检查。

在灵敏度方面，光譜分析比質譜分析和放射性分析要差一些，因为用后二种方法所能观察到的最少物質量为 10^{-14} 克，但是这些方法目前在工業檢驗中还没有得到广泛应用。

气体的光譜分析是一个比較新的領域。因此沒有理由認為这种分析的灵敏度不可能显著提高，何况在光譜的远紫外区域几乎还没有进行过研究。

本書的任务是使讀者了解进行气体混合物光譜分析的方法，并介紹为了解决各种各样的气体分析问题而应用光譜方法的可能性。

在書中附有文献索引，其中指出在气体混合物光譜分析方面以及在与此相近的問題方面最重要的著作，并且也指出

了各种参考書,我們介紹給讀者这些書是为了使讀者了解光譜分析的基本問題、气体放电物理学和真空技术基础。

对于气体混合物的分析之所以很少应用光譜的方法,这在很大程度上是因为光譜分析的实践者不知道进行气体混合物分析的方法及应用这些方法可能获得的結果。

进行气体混合物分析的特点与气体混合物光譜的激发及校准方法有关。繪制校准曲線的方法对于气体分析和对于合金、矿石和矿物的分析原則上沒有任何区别。

对气体混合物光譜分析的探討比起对固相和液相物質的光譜分析要差得多。这与在进行气体混合物的光譜分析时必然要产生的一些困难有关:气体具有很高的、且相差很大的电离电位和激发电位,气体的共振線位于光譜的远紫外区域,最后,气体会被电极和放电管的管壁强烈地吸收。在許多情形中这些困难已被克服了,因而光譜分析也就很有成效地被用来决定气体混合物的成分。誠然,气体混合物光譜分析的含量灵敏度到現在为止仍然比决定金屬的灵敏度低若干数量級:还不能决定比 10^{-3} — $10^{-4}\%$ 更低的气体含量,甚至連这样的分析灵敏度也还远非所有的气体都能达到。但是用光譜照象方法所能发现的最少物質质量(分析的絕對灵敏度)对于气体同样可以达到 10^{-9} — 10^{-10} 克的数值,这并不比金屬的情形差。

在書的最后附有灵敏線一覽表,标明了含量极限的分析線对表和一些最常見的气体的光譜照片。分析線对表可以使讀者在进行分析之前便知道这問題是否已为別的作者所解决以及得到了一些什么样的結果。在分析線的表中指明了濃度范围,所达到的再現性和工作者。光譜照片有助于辨認气体混合物的光譜。直到目前为止,我們的文献中还没有过气体的光譜图表,这使我們难于进行气体混合物的定性分析,

這本書主要援用国立列宁格勒大学物理研究所光学实验室的实验。書中主要敘述了由1935—1954年在苏联科学院通訊院士福里士(С. Э. Фриш)教授领导下所完成的工作。

作者謹向福里士致以深切的感謝,感謝他在写作和审訂本書时所給予的帮助。

作者也向技术科学博士里皮斯(Л. В. Липис)表示感謝,感謝他审閱手稿并指出了其中的个别缺点。

作 者

目 录

序	i
第一章 气体放电辐射	1
§ 1 光谱的激发	1
§ 2 气体放电的基本特性	10
§ 3 谱线强度	17
第二章 气体光谱分析的光源	23
§ 4 辉光放电	23
§ 5 高频放电	30
§ 6 内电极放电管中的脉冲放电	33
§ 7 气体混合物光谱分析光源的选择	36
第三章 气体光谱分析仪器	40
§ 8 光源装置, 标准样品的制备	40
§ 9 光谱的激发光源	50
§ 10 光谱记录仪器	53
§ 11 照相板与用照相光度法测量相对强度	58
§ 12 光谱的光电记录仪器	61
第四章 气体混合物的定性和半定量分析	65
§ 13 气体混合物的定性分析和半定量分析	65
§ 14 气体定性和半定量分析的主要结果	72
第五章 气体混合物的定量分析	77
§ 15 进行定量分析的方法	77
§ 16 气体光谱分析中误差的可能来源和结果再现性的检验 方法	86
§ 17 在辉光放电和脉冲放电中双成分混合物的分析	92
§ 18 在高频放电中双成分混合物的光谱分析	97
§ 19 多成分混合物的分析	110

§ 20 某些特殊的气体光谱分析方法.....	119
第六章 气体混合物的吸收分析法.....	121
§ 21 应用被激气体中的吸收来进行分析.....	121
§ 22 气体混合物的红外区吸收分析.....	127
附录	131
1 灵敏度和稳定带表	131
2 进行气体混合物定量分析用的分析表	134
3 气体的光谱	141
参考文献.....	145

第一章

气体放电辐射

§ 1. 光谱的激发

單原子气体的光谱由一些个别的光谱线組成。如所周知,每一条光谱线是由于原子由較高能級躍迁到較低能級而发射出来的。

在光谱学中常用图形来表示原子能級。在图中水平线对应于各个能級。以基态原子的能量作为原点,在图上画出一定的标度:能量一般以电子伏或厘米的倒数来度量。图 1 示氢原子的能級图。終止于同一能級的谱线組成一个光谱系。其他元素的能級图具有更复杂的形式。图 2 示氮原子的單重及三重能級图。

在光谱学中^[6,7,8]用字母来作为能級的符号,这些字母对应于表征該能級的量子数。光谱线用两个記号表示,第一个表示較低能級,而第二个則表示較高能級,在这兩能級間躍迁时产生这条光谱线。例如:氮線 $\lambda 3888.6$ 埃以記号 $1s2s^3S_1 - 1s3p^3P_2$ 表示。

曾經証明,并非所有能級間的躍迁都是可能的——它們受到选择規則的限制。例如,氮原子就沒有由 $1s2s^1S_0$ 和 $1s2s^3S_1$ 态向較低能級的躍迁(图 2)。不可能通过发光来向較低能量状态躍迁的状态叫做亞穩状态。

氮原子可以通过两种途径由亞穩状态轉回到正常状态: 1)或者是由于氮原子和电子碰撞而躍迁到更高的激发态,然后由这个激发态向基态躍迁而发光; 2)或者是由于第二类碰

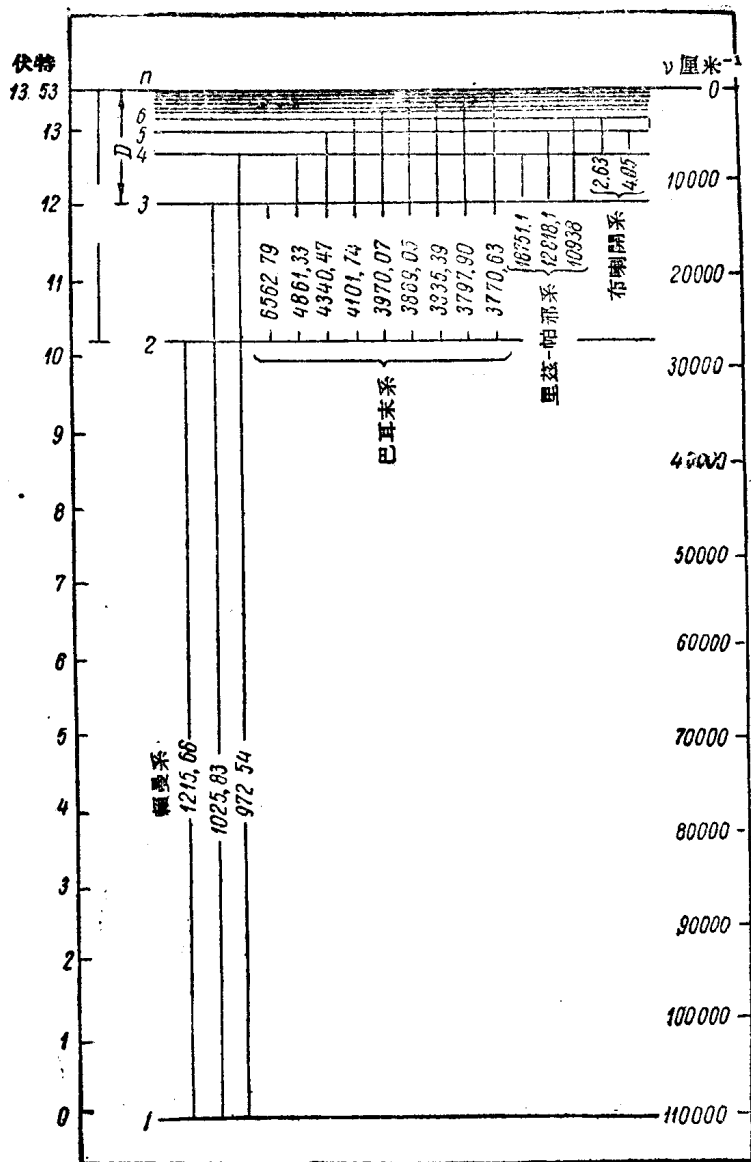
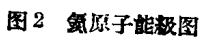
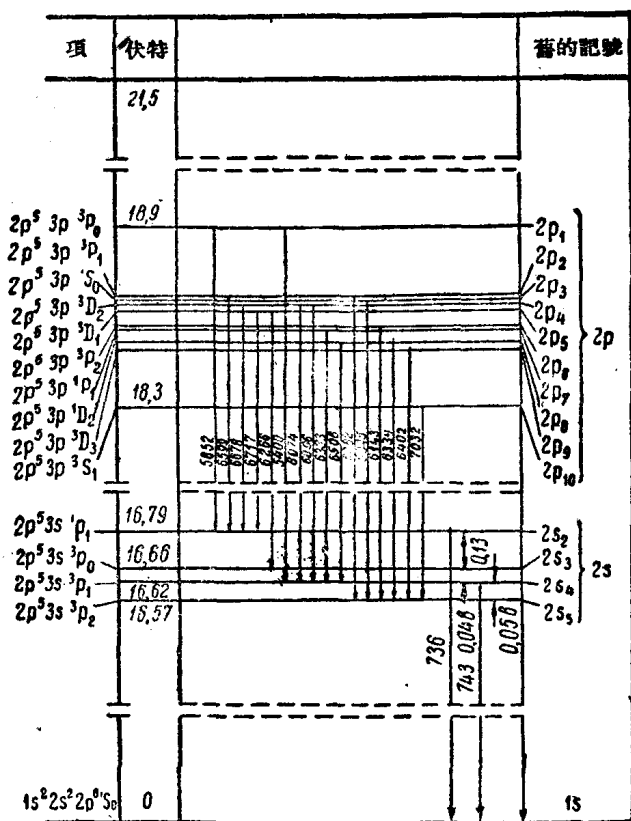


图1 氢原子能级图



撞的結果，激发原子把能量交給其他原子，而它本身躍迁到基态，但不发光。亞穩状态的特点是具有比其它状态長的寿命，也就是說，原子在激发状态停留的时间比在能通过发光向較低能級躍迁的能級上停留的时间長。

其它惰性气体（氖、氬、氪、氙）的光譜具有和氦原子光譜稍为不同的結構。这是由于这些气体在最外面的电子壳层上已經具有八个电子，其中有兩個 s 电子和六个 p 电子。图 3 示氖原子的能級图。氖的基本能級是 $1s^2 2s^2 2p^6 {}^1S_0$ ，它位于很



深的地方；在比它高得多（16.54—16.80 电子伏）的地方有四个相近的能級 3P_2 、 3P_1 、 3P_0 、 1P_1 ，其中能級 3P_0 和 3P_2 是亞穩的。由其余兩個能級 3P_1 和 1P_1 向正常能級 1S_0 的躍迁使得氖发射出兩条共振綫，这两条共振綫位于远紫外区 $\lambda 743.8$ 埃和 $\lambda 736.8$ 埃。在这些 P 能級上面有由 10 个能級所組成的一組： 3S_1 、 3D_3 、 1D_2 、 1P_1 、 3P_2 、 3D_1 、 3D_2 、 1S_0 、 3P_1 、 3P_0 ，它們的能量是 18.3—18.9 电子伏。由这 10 个能級向更低能級躍迁的結果，产生一組很强的光譜綫，这些譜綫不仅仅在发射时，而且在气体放电中所激发的氖气吸收时也可以观察到。同时，由更高能級向这 10 个能級躍迁的結果，也产生一系列別的光譜綫，它們分布在紅外、紅和橙光譜区。氖的电离电位等于 21.57 电子伏。其它惰性气体（氦、氩、氙）有类似的能級分布。不过惰性气体愈重，則能級彼此相距愈近，而整个光譜向長波方向移动得也愈多。

在某些情况下，也利用分子光譜来分析气体混合物^[7,10]。双原子分子和多原子分子产生帶光譜。分析气体时通常利用帶的边緣，对于大多数气体，它們的波長是已知的，在[23]中可查到这种波長表。惰性气体和分子气体的光譜援引于附录3。

为了激发原子^[1,2,5,9,11]，需要傳遞給它以大于或等于該能級激发能的能量。有許多方法可以使外部能量的作用影响于原子：1) 与該原子碰撞的电子、离子及原子的动能轉变为激发能；2) 吸收光量子；3) 一些原子的激发能变为另一些原子的激发能（第二类碰撞）。

現在我們將稍为詳細地討論第一种激发原子的方法。假定碰撞粒子是电子。电子与原子碰撞有两种形式：a) 彈性碰撞，这时电子不給予原子能量而离开它，b) 非彈性碰撞，这时电子把自己的全部能量或部分能量交給原子，同时原子跃迁到激发状态。如果电子的能量足够使原子躍迁到距正常状态

最近的激发态，则电子与原子的碰撞可能成为非弹性的。但并非所有碰撞都能引起激发，即使原子与具有足够使它激发的能量的电子发生碰撞，因为碰撞时能量的传递有一定的几率。激发几率用原子与某一速度电子的非弹性碰撞次数对总碰撞次数的比来表征。这里应该注意到，电子与原子的碰撞不应该被看成两个物体的机械碰撞，所以电子与原子的碰撞次数并不决定于由气体动力学理论所求出的原子的大小，而决定于所谓相对于一定速度电子的原子有效截面。这里我们将引入原子的作用半径 R 的概念。原子的作用半径是一个这样的最大距离，电子在这距离内飞过时，还能将自己的动能传递给原子。数量 πR^2 以 Q 表示，称为原子的有效截面，它决定着激发几率。

原子的有效截面与电子速度的依赖关系叫做激发函数。有两个不同的概念：能级激发函数和谱线激发函数。当从某一能级只可能有一种跃迁时，这两个概念是一致的。能级激发函数——这是在激发某一能级时、有效横截面与电子速度的关系，而某一谱线的激发函数——这是在激发某一谱线时有效横截面与电子速度的关系。图4示氢的五条谱线的激发

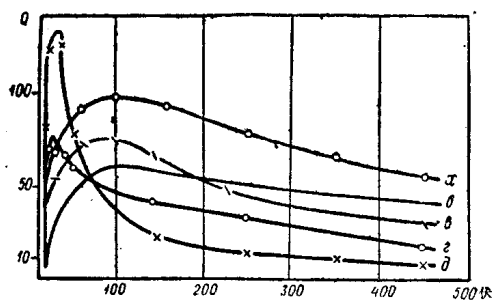


图4 氢的单重线和三重线的激发函数

α ——5016埃 2^1S_0 ; β ——3964埃 $2^1S_0-4^1P_1$; γ ——4388埃 $2^1P_1-5^1D_2$; δ ——4471埃 2^3P-4^3D ; ϵ ——3888埃 $2^3S_1-3^3P$ 。

函数^[84]。随着气体的种类、能级特点和能级的多重性的不同，激发函数有各种形式。当电子速度小于该能级的激发电位时，有效横截面等于零，亦即发生弹性碰撞。随着速度的增

加,可观察到激发函数的迅速增长。当电子速度比相应于该能级激发电位的速度稍大时,激发函数达到极大值。

由于实验上的困难,只研究了几种元素的激发函数^[35-39]。大多数作者仅限于进行激发函数的相对测量,而未给出绝对数值。在许多著作中^[39,40]得出具有两个甚至更多极大值的激发函数。在福里士和扎彼索契尼(П. П. Запесочный)的著作^[40]中指出,激发函数中附加极大值的产生大多是由于级联跃迁,也就是由所有较高能级向该能级的跃迁。

许多作者的研究发现,对于三重线、激发函数的极大值比对于单重线的更为尖锐,而且位于激发电位近旁,对于单重线、激发函数的极大值向高速度方向移动。

单重线与三重线激发函数形状的不同说明,不同多重性的两条光谱线的强度比随压强的改变而改变。气体的压强决定着粒子的自由程,因而决定着电子在碰撞前所积蓄的能量。在低压下这一能量很大,所以单重线占优势,在高压下电子速度较小,所以三重线应占优势。

为了描述激发函数,曾经提出许多近似公式。法布里康(В. А. Фабрикант)^[41,42]给出下列公式:

$$Q_v = Q(V_m) \frac{V - V_A}{V_m - V_A} e^{1 - \frac{V - V_A}{V_m - V_A}}, \quad (1.1)$$

其中 $Q(V_m)$ ——激发函数的极大值, Q_v ——对应于电子某一能量的激发函数值, V_A ——激发电位, V_m ——对应于激发函数极大值的电位值。公式(1.1)右边的所有数量都可以由实验求出。公式(1.1)正确地表示出单重能级及三重能级在极大值附近的激发函数形式。显著的偏差出现在激发曲线极大值以后。可以在激发函数的表式中增加一项常数 Q_∞ 来修正上述公式^[43]。于是 Q_v 就决定于下式:

$$Q_V = Q(V_m) \frac{V - V_A}{V_m - V_A} e^{1 - \frac{V - V_A}{V_m - V_A}} + Q_\infty. \quad (1.2)$$

公式(1.2)給出比公式(1.1)更接近于实验的結果。

根据激发函数的已知数值, 利用公式(1.1)和(1.2), 可以計算譜綫的绝对强度, 并决定出对强度有影响的因素^[41, 43, 44]。

研究气体放电时, 知道电离函数是很重要的, 电离函数就是电离横截面与电子速度的依賴关系。图5中画出了表征各

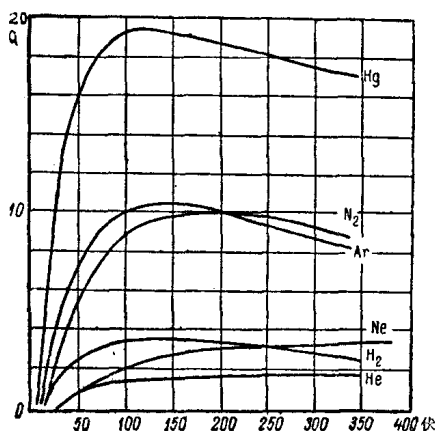


图5 各种惰性气体的电离函数

种气体电离过程几率的曲线^[45]。最初电离函数随电子速度的增大而增大, 一直到 100—150 电子伏, 然后才缓慢地下降。对于离子能级, 观察到和原子能级同样的激发函数。离子谱綫形成元素的所谓火花光谱, 而原子谱綫形成弧光谱¹⁾。

光的发射过程不仅与原子的直接激发过程有关, 也与所谓次级过程有关, 也就是与多级激发和第二类碰撞有关。这两种过程都会使激发原子数减少。如果激发原子将自己的激发能交给电子或其它参加放电的粒子, 它就能返回正常状态或跃迁到较低能级, 但不发出光来(第二类碰撞)。相反地, 多级激发将受激原子提升到更高的能量状态去。多级激发之所以可能, 是由于原子在受激状态停留一段有限时间间隔, 因而受激原子可能受到电子的非弹性碰撞而跃迁到更高的受激状态。

1) 这些名词强调出这样一个事实: 离子谱綫主要用火花激发, 而原子谱綫用电弧激发。

态去。这样一来,原子以与电子不断碰撞的办法积蓄了能量。

由于共振辐射扩散的存在,尽管受激原子与电子碰撞的几率很小,多級激发也是可能发生并起很大作用的^[46,47]。

共振辐射——这是这样一种辐射,在其中观察到由于从第一受激能級向正常能級躍迁而产生的光谱綫。設有一个激发原子,其寿命为 τ ,則激发原子平均經過時間 τ 就应发射出光量子。这个光量子可能被同一光源中的其它原子吸收,而使后者躍迁到受激状态。这个原子的辐射同样可以激发另一个原子,由此类推。这样,光量子由一个原子轉移到另一原子,因而,虽然每一原子在受激状态停留很短時間,但受激原子与电子碰撞的几率却增大了,就象原子在受激状态停留的时间加長了一样。

理論指出而且实验也証实,在許多情况下,多級躍迁的几率大于直接躍迁几率。

多級激发在火花光谱的激发中起很大作用。火花光谱只有在有极高速电子(低气压)时才能直接激发^[50],因为电子动能应当大于原子电离能与該能級的激发能之和。但假如火花光谱是多級激发的,电子速度可以是不太大的,因为激发过程分成兩步。与原子碰撞的电子的能量应足够使原子电离。以后发生离子与另外电子的碰撞。为了实现多級激发,需要較高的电子濃度^[51]。

如在上面所看到的,辐射过程和受激原子寿命的長短有密切关系:激发原子的寿命愈長,則发生次級过程的几率亦愈大。所以亞稳原子有特別重要的作用,因为亞稳原子的第二类碰撞的几率及多級电离的几率,均大于辐射原子的。

亞稳原子的寿命强烈地依赖于电子濃度以及激发电位比亞稳能級激发能为小的杂質的存在^[52]。有杂質时,亞稳原子的寿命减小,因为与杂質原子碰撞时,亞稳原子將自己的能量

給予前者。

光源中的各种过程(無論是激发过程,或是使激发原子消灭的过程)使得在光源中确立一定的受激原子和离子的濃度。受激原子和离子的濃度与其它因素一起决定着譜綫的强度。

自吸收現象就是光源内部每一发光体积所发出的輻射在越出光源范围以前,就或多或少地被光源的其它部分所吸收,这也对譜綫强度有很大影响。

§ 2. 气体放电的基本特性

如果不知道表征气体放电的基本物理量,就不可能研究气体中的放电过程,特别是气体放电輻射。这些物理量是电子温度、电子濃度和激发原子濃度。

先討論电子温度的概念。处在放电隙中的气体混合物可以看做是三种气体的混合物:电子气、离子气与原子气。充填放电隙的电子、离子和原子的組合形成所謂等离子区(плазма)。等离子区分为两种:等温等离子区和非等温等离子区。非等温等离子区的特点是原子气、电子气和离子气各有各别的温度和能量。

电子的能量比重粒子的平均能量大得多。这是由于电子和重粒子(原子、离子)发生彈性碰撞时,因質量的不同,电子仅把自己能量的很小部分傳遞給后者。大量能量的傳遞只在非彈性碰撞时才有可能,但在碰撞总数中非彈性碰撞所佔的分量很小。很多实验观察^[53,54]指出,在許多情况下,电子服从麦克斯韋速度分布律。因此,与等离子区中电子的平均动能相对应,有一个一定的温度,通常称它为电子温度(T_e)。應該記住这个術語的条件性,因为在气体放电的非等温等离子区中不存在热力学平衡,因而温度的一般概念已失去意义。只有对于等温等离子区,电子、离子和原子的平均动能才相