

340032

光谱分析

Л.С. 罗蒙诺索娃 О.Б. 法尔科娃著
唐光海 唐光裕译

中国工业出版社

88546
1963

本书阐述了光谱分析的理论基础，光谱仪的构造、特性和操作技术，
光谱分析的方法和误差的计算及评定，并且介绍了光谱分析的特殊任
务。全书共八章。

本书是光谱分析实验室工程技术人员的一本有用的基础理论参考书。

Л.С. Ломоносова, О.Б. Фалькова
СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ
МЕТАЛЛУРГИЗДАТ МОСКВА 1958

* * *
光 谱 分 析

唐光海 唐光裕译

刘 文 启 校

*
冶金工业部图书编辑室编辑（北京猪市大街78号）

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路丙10号）

（北京市书刊出版事业许可证出字第110号）

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*
开本 $787 \times 1092^{1/16}$ ·印张 $15^{1/2}$ ·插页1·字数359,000

1963年2月北京第一版·1963年2月北京第一次印刷

印数0001—1,530·定价（10—6）2.10元

*
统一书号：15165·2032（冶金-295）

原 序

在工业中，特别是在黑色和有色冶金工业中，光谱分析已取得了稳固的地位。由此便提出了培养受过中等技术教育，掌握分析科学这一分支的专门人材的问题。但是，由于缺乏一种既系统且全面地叙述光谱分析的理论基础，而又有各种具体操作方法的教材，给培养光谱分析化验员和技术员的工作造成了一定的困难。迄今已出版的有关光谱分析的书籍，主要是供具有相当学术水平的人员，即科学工作者和工程师们阅读的，或其中仅包括有关光谱分析的个别章节。本书就是为了能够部分地弥补这一缺陷而出版的。

本书的内容基本上是按中等专业学校“光谱分析”课程的教学大纲编排的。本书是专为冶金中等专业学校的学生编写的。

光谱分析仅在不久前才开始在工业中应用。如果说，在光谱仪制造领域中所取得的成就，目前已基本上能够满足光谱仪工业生产的实际需要，那么，在光谱分析的方法领域中仍没有一些完善的方法，用以解决实际工作中所碰到的一切问题。正由于有这种情况的存在，所以不得不向技术员和化验员们提出更高的要求，因为在实际工作中，有可能要求他们必须独立地去选择分析方法和分析条件。正是从这一角度出发，我们便力求使所阐述的内容不仅能回答“怎样做”的问题，而且也能回答“为什么这样做”的问题。除此以外，我们也想通过本书，使学员们对光谱分析的现代发展情况及其发展的可能性和未来的远景，能有一个正确的概念。

中学毕业生的光学知识，一般来说，是不够的，为了进一步掌握光谱仪装置的特性和各种操作方法，我们认为，有必要在本书中介绍一些有关光学方面的基础知识。这一章是本书的辅助内容。

在“光谱仪”一章中，讨论光谱仪的主要类型时，只介绍了摄谱仪，因为大多数现代的目视及光电分析用的仪器在结构上均与光谱装置的其它元件有着密切的关联。所以，这些仪器均在叙述各相应分析方法的章节中介绍。

关于通常构成光谱分析教程内容之一的照像底板一章，在教育司规定的教学大纲中，均作为一门独立的科目分出。因为，在这方面还没有合适的教材，所以根据中等专业学校教师的建议，我们对照像底板性质方面所讨论的内容要比教学大纲所要求的宽些。

在光谱分析法发展的现阶段，分析的准确度和灵敏度，基本上决定于试样物质进入光源过程的特性。所以，虽然试样物质进入光源过程的特性尚处在研究阶段，但仍须给予极大的注意。

各种误差的定量评定法，及其分类均在定量分析的照像法一章中讨论；照像法是目前主要的分析方法。因此，在这一章中，材料安排的次序上有些特殊。在叙述完根据黑度与元素浓度之间的关系（用校正曲线表示）而确立的照像法的一般基础知识后，接着便讨论光谱定量分析的各种测定误差。其后，便介绍所谓三标准试样法、持久曲线法、单标准试样法及其它一些方法，这仅是绘制校正曲线所用的一些方法。我们所以这样安

排教材的内容，是因为，如果不对各种方法可能产生的误差作出评定，那么就不可能解释选择某种方法的合理性。

叙述绕射仪器和定量分析的光电法所占的篇幅较少。原因是，这些仪器还不是我国各光谱试验室中必不可少的装置。

本书后面附有各种参考文献。在列举参考文献时，我们并没有按本书所涉及各个问题，列出各种参考书的详细目录。所推荐的参考文献只起引证的作用。在某些情况下，为了避免繁琐起见，我们只推荐了详细叙述所涉及问题的有关文章或参考书中的某些章节。

最后，我们认为有必要对下列同志表示衷心的感谢：A.P.斯特利加诺夫，他在本书的编写及校阅过程中提供了许多宝贵的指示和帮助；B.Γ.利里茨基，他看了本书大部份手稿，并且提出了许多宝贵意见；这些意见我们在编写本书时已经采纳了。

借此机会也向C.M.莱斯基致以深切的谢意，他研究了我们的全部手稿，提出了许多有益的指示和建设性的意见。根据这些指示和意见，我们消除了一系列的缺点，并修正了某些错误。И.М.库斯塔诺维奇看了本书的全部手稿，X.E.斯捷林和Л.И.菲里莫诺夫看了其中的某些章节，他们提出了许多有益的指示。为此我们亦在此向他们表示感谢。我们特向B.C.卡尔梅柯夫致以谢意，他帮助我们整理了图表资料。

目 录

原序	
緒論	1
§1. 光譜分析的对象	1
§2. 光譜分析的原理	1
§3. 光譜分析法的特征及其优点和应用范围	3
§4. 光譜分析的簡史	5
第一章 原子光譜	7
§5. 光的性质	7
§6. 原子結構和光輻射	10
§7. 原子的激发	13
§8. 門捷列夫元素周期表和原子光譜	15
§9. 譜綫强度	20
第二章 光譜仪	25
A. 光学概述	25
§10. 基本規律和現象	25
§11. 色散稜鏡	28
§12. 透鏡和鏡	29
§13. 光能的測量	34
B. 後鏡光譜仪	37
§14. 光譜仪系統及其各个部件的用途	37
§15. 光譜仪的綫色散	42
§16. 摄譜仪的放大率、光譜中譜綫的曲率	43
§17. 摄譜仪的分辨率	45
§18. 用不同記錄方法时光譜强度的評定結果与光譜仪参数的关系	47
§19. 摄譜仪狹縫的照明	53
§20. 摄譜仪的类型	56
§21. 光源和照明透鏡在摄譜仪光軸上的安置及摄譜仪的調焦	63
§22. 光譜仪的一些操作規則	66
B. 繞射光譜仪	67
§23. 繞射光柵	67
§24. 具有繞射光柵的摄譜仪	69
第三章 光源	71
A. 非电光源	71
§25. 火焰	71
B. 电光源	74
§26. 气体中的电流	75
§27. 简单的高压积电火花饋电电路及其工作原理	76
§28. 电极物质进入分析間隙和火花輻射	80
§29. 高压火花饋电电路的各种方案	84
§30. ИГ-2型高压积电火花发生器	85
§31. 低压火花 低压火花发生器的原理和放电特征	88
§32. 电弧放电的某些特性	91
§33. 直流电弧的饋电綫路	93
§34. 交流电弧的饋电綫路	94
§35. 物质进入电弧間隙的一般特征	96
§36. 电弧放电光譜的特性	97
§37. ИС-39型交流电弧发生器	99
§38. ИГ-1型发生器	102
§39. 光源的选择	103
第四章 試样物质引入放电間隙的方法及在电极上和放电中的过程	105
A. 試样物质引入放电間隙的方法	105
§40. 整块金属試样分析法	105
§41. 粉末的分析方法	106
§42. 用制备团块的分析方法	110
§43. 把試样物质轉变成熔珠的分析方法	111
§44. 溶液分析法	111
B. 譜綫强度和試样物质进入放电間隙所发生的过程的关系	114
§45. 作为电极的金属試样物质进入放电間隙时所发生的过程	115
§46. 与試样物质由碳电极进入电弧	

放电有关的过程	119	§63. 概述	148
§47. 在采用移动电极法的情况下和 经过弧焰撒粉末时粉末状试样 物质进入放电的过程	121	A. 半定量分析和定量分析的目 视法	149
§48. 试样物质从团块中进入放电 时所发生的过程	122	§64. 目视测光法	149
§49. 试样物质从熔珠进入放电 的过程	122	§65. 利用看谱镜的半定量分析	150
§50. 用稀释试样的方法减小试样成 分对谱线相对强度的影响	123	§66. 利用分光计的定量分析	159
§51. 试样成分对电弧放电温度的 影响	123	B. 定量分析的照像法	168
§52. 溶液分析时试样成分对谱线强 度的影响	124	§67. 照像底板及其性质	168
§53. 通过实践所得的结论	124	§68. 黑度的测定。测微光度计	182
B. 试样物质引入放电的方法和 电极架的选择	124	§69. 定量分析照像法的基础知识	190
§54. 整块金属试样的分析	125	§70. 定量光谱分析时的测定误差。测 定理论基础的概述	199
§55. 粉末试样和不导电试样的 分析	125	§71. 定量光谱分析时的测定误差、偶 然误差的根源	206
§56. 电极架	126	§72. 定量光谱分析时的测定误差、 系统误差的根源	208
第五章 定性分析	130	§73. 绘制校正曲线的具体方法	214
§57. 定性分析谱线的选择	130	B. 定量分析的光电法	221
§58. 获得定性分析用光谱图 的技术	130	§74. 光电装置的作用原理	221
§59. 谱线表和谱线图	135	§75. 光谱分析用的光电装置	223
§60. 观察光谱图的仪器	137	第七章 取样。标准试样	226
§61. 光谱辨识方法	140	§76. 取样	226
§62. 定性分析时辨识方法的选择	146	§77. 标准试样	227
第六章 定量分析法	148	第八章 光谱分析的特殊方法	231
		§78. 利用放电时电极物质的迁移来 取样	231
		§79. 蒸发法取样	232
		§80. 局部分析	233
		§81. 测定钢中的气体	234
		参考文献	237

緒 論

§ 1. 光譜分析的对象

測定物质的組成，除采用化学分析法外，光譜分析也获得了广泛的应用。

凡是以所分析物质的发射、吸收或散射的光的光譜組成的研究为基础而来确定物质化学性质的一切方法，統称为光譜分析。根据光譜的类型，光譜分析分为发射光譜分析、吸收光譜分析、散射光譜分析及其他方法。

光譜和物质組成的关系，是在分析上应用光譜的基础。借助于光譜，根据被研究的物质所处的物理状态和所选择的研究方法，可以測定試样的分子組成或原子組成。例如，如果在固体和液体中呈現光的吸收作用，則采用吸收分析法可以測定物质的分子組成；如果所研究的物质在很高溫度下是一种气体，則根据吸收光譜可測定气体的原子組成。

借助于发射光譜分析，既可測定物质的分子組成，又可測定物质的原子組成。其结果取决于激发发光的方法。

本教科书就是叙述发射光譜分析的理論基础和实用方法。书中只討論測定物质原子組成的发射光譜分析法，而对发射光譜的分子分析不予討論。

为了簡便起見，下面将用“光譜分析”这一术语来代替“发射原子光譜分析”。

§ 2. 光譜分析的原理

如前节所述，用光譜分析法測定物质的化学成分，是通过研究被分析物质的发光来进行的。下面即討論怎样研究物质的发光。

光的复杂組成

众所周知，从任何光源发出的光，都有复杂的光譜成分，也就是說，均包含着不同波长的輻射綫。不同波长的光綫可以彼此分开。这种分开的結果就称为光譜。在自然界中，在虹中可观察到光分开而成的光譜。在实验室的条件下，是用稜鏡或繞射光栅把光分成光譜。

光譜的类型与物质聚集状态的关系

任何物体都可作为光源。然而，由某物体发射的光的强度則取决于該物体所处的条件。影响发射强度的因素之一是物体的溫度。例如，一块金属在室溫下并不发出可見的光，但如果把这块金属加热到高溫，則它就开始发光，而且溫度越高，发光强度就越大。

由此可見，物体发光的条件之一就是高溫。此外，还有其他的发光方法；这些方法我們将在以后逐一介紹。在这一节中我們主要是为了明确任何物体在一定的条件下都可以作为光源。

一切物体都是由不同元素的原子組成的，而任何物体的輻射都是由于它的全部原子总合发光的結果。但是，孤立的原子的輻射和紧密排列着的原子的总合輻射是不同的。

其原因是：紧密排列着的原子要受到它們周围其他原子的作用，而这种作用势必影响它們的輻射。只是在物质呈气体状态时，原子之間的距离相当大，而整个物质的发光和个别原子的发光才具有相同的性质^①。

同一物质在不同聚集状态下不同的发光性质亦可用各原子間相互影响的道理加以解释。

实验表明，物质呈气态时輻射出的只是某些一定波长的光，而不輻射出其他波长的光。如果，輻射的气体由原子組成，則用光譜仪获得的光譜状态如图1，a所示。从該图中可以看到，这种光譜是由单独的通常称为譜綫的狭带組成，这种光譜称为綫光譜。

在光譜中可看到呈成行排列和相互平行的带状的不同顏色的光綫，这种现象与把光展开成光譜的光譜仪的构造有关。譜綫具有定形狭縫，光投射到稜鏡上之前通过此狭縫。

如果輻射气体不是由原子組成，而是由分子組成，那末，它的光譜就是由被黑色間隔分开的单独的寬带所組成。当进行更为詳細的研究时，就会发现这些寬带是由一些相互极为接近的綫所組成。类似这样的光譜称为带光譜。图1，b便是蒸气发光时呈現的带光譜。

当物质为液态或固体时，它就发射出具有各种波长的光。这种类型的光譜称为連續光譜。这种光譜是由一种顏色連續漸变到另一种顏色的带。如果在光譜仪狭縫前置一普通的电灯，便会很容易地观察到連續光譜。图1，B是这种光譜的可見区域。

由此可見，一切物质呈气态时輻射出的光，均展成綫光譜或带光譜，而一切物质呈固态和液态时輻射出的光，則展成連續光譜。

对不同元素的綫光譜的研究表明，具有相同光譜的元素是不存在的。图2中所列的包含同样波长間隔的鈷、鉄、銻和鉍的原子光譜便是例証。从图中可看出，不同元素的光譜，無論譜綫数量或譜綫相互分布的位置，都是彼此不同的。

由此便可得出結論：綫光譜是元素固有的特征。

各种元素在光譜上的区别乃是光譜分析的基础。

如果物质具有复杂的化学成份，且由不同元素的原子所組成而原子的浓度又不太小时，那末，在該物质的綫光譜中可观察到許多条代表組成該物质的每一种元素特征的譜綫。图3所示的含有硅杂质的鉄的綫光譜便是一个实例。上面标有箭头的是硅的譜綫，未标箭头的是鉄原子的譜綫。

物质化学成份的光谱测定

根据試样的光譜可对它进行定性及定量分析。

光譜定性分析的任务在于測定試样的成分是由哪些元素組成。为了进行定性分析，必須会識別物质的光譜，也就是說，在該类光譜中找出試样成分中所含有的元素的特征譜綫。由于对各种元素的光譜已經作过詳尽的研究，故定性分析是比較容易的。并且已制定了詳細的图表，其中标有絕大多数元素的几乎全部譜綫的波长。

① 当气体具有很大的密度或呈現很大容积时，則吸收过程便起着重要的作用。在这种情况下，整个气体的輻射和单个原子的輻射就有所不同。

定量分析的任务是测定试样组成中所含元素的浓度。在光谱分析中是根据谱线强度来确定浓度的。试样中某元素的含量越大，在光谱中它的谱线就越强。所以，为了进行定量分析，就必须测量谱线强度。由于记录光谱的方法不同，所以确定谱线强度的方法亦不同。这些问题将在后面讨论。

应该指出，光谱定量分析是一种相对的分析方法。谱线强度虽然随着浓度的增加而增大，但是，按照强度的大小并不能直接测定试样中元素的浓度。为了按谱线强度测定杂质的浓度，必须知道杂质光谱的谱线强度与试样中杂质的浓度有着怎样的关系。通常，是将已知被分析杂质浓度的一套试样的光谱绘成曲线而确定这种关系的。这种试样称为标准试样。

光谱分析过程

从以上所述不难知道，光谱分析的过程是由哪几个环节所组成的。为了进行光谱分析必须通过下列过程：

1. 使被分析物质变成气体状态。
2. 激发气体发光。
3. 把辐射展成光谱。
4. 记录光谱。
5. 根据光谱对被分析元素进行定性或定量分析。

使物质变为气体状态和使蒸气激发发光，是用专门的激发光源来实现的。

作为这样的光源，多采用电弧和电火花。在这些光源中，分析试样或是作为一个电极，或是用某种方法引入电极间隙。在这些光源中，依靠放电所放出的能量来使试样变为蒸气，并激发蒸气发光。

有时亦利用火焰作为光源。被分析物质以特殊的方法引入火焰中。依靠燃烧时释放出的热能使物质蒸发并激发发光。

为了获得光谱，使气体激发所辐射的光通过光谱仪。光谱仪的主要部件是稜镜或绕射光栅。得到的光谱，或用肉眼观察，或用照相法及光电法中的任一种方法记录下来。如用肉眼观察光谱，则在光谱仪上须增设目镜，以保证很方便地研究光谱。用照像法时，光谱仪上须增设一个暗盒。如用光电法，记录光谱，则在光谱仪上须增添光电装置。

为了识别拍摄在底板上的光谱，可利用辅助仪器：测量显微镜或光谱投影仪（光谱放大仪）。利用这种仪器便于研究光谱，并能测量谱线的波长。

在拍摄光谱的情况下，是用测微光度计测定谱线强度。用测微光度计可测出照相底板的黑度；此黑度和谱线强度有一定的关系。为了根据光电记录来测量谱线强度，除应用光电池外，还要用特殊的无线电仪器及电测仪器。

§ 3. 光谱分析法的特征及其优点和应用范围

任何一种分析方法，其主要的特点是测量的灵敏度、准确度和速度。

灵敏度

光谱分析的灵敏度就是元素的最少的量，而此量是查明该种元素所必需的，或者是

元素的最小的浓度，而开始根据此浓度，即可判定试样中存在该种元素。可查明的最少的元素的量叫作分析方法的绝对灵敏度。可查明的试样中元素的最小的浓度即所谓分析方法的浓度灵敏度。绝对灵敏度用克或毫克表示。浓度灵敏度用占称样或占试样中的基体元素的百分数来表示。

例如，当分析某一元素时，如果分析方法的绝对灵敏度等于 10^{-6} 克，则这个数字即表示，为了查明该元素，在被分析称样中该元素就应当不少于 10^{-6} 克。

光谱分析的绝对灵敏度和浓度灵敏度，既与被测定元素的性质有关，也同整个试样的性质有关。除此以外，分析的灵敏度，也与分析的条件和所用的仪器有关。因此，测定各种元素时，很难得出其精确的浓度灵敏度值或绝对灵敏度值。只能说，对大多数元素来讲，光谱分析法的特点是其测定的浓度灵敏度很高，而且一般来说，是超过化学分析法的测定灵敏度。对大多数元素来说，光谱分析法测定的浓度灵敏度等于 10^{-4} — $10^{-2}\%$ 。在较好的情况下，浓度灵敏度可提高到 $10^{-6}\%$ 。

光谱分析法也具有较高的绝对灵敏度，一般可达到 10^{-6} — 10^{-5} 克。因此便可采用此法进行微量物质的分析。而在许多情况下，有10—20毫克试样就足够进行分析了。

准确度

为了说明光谱分析的准确度，下面我们把手把光谱分析的准确度与化学分析的准确度作一个比较。大家知道，在分析低含量（一般在1%以下）的情况下，通常光谱分析的准确度，超过化学方法的准确度。而在分析高含量（在1%以上）的情况下，光谱分析的准确度则不如化学方法。但是在某些情况下，被分析元素的含量虽大于1%，用光谱分析也可以获得较准确的结果。

测定的速度

光谱分析的主要优点之一就是测定的速度大。例如，用摄谱法作定量分析，只需要15—20分钟。而应用光电法，则仅需3—5分钟。光谱分析的这种性质，对冶金工业（例如在冶炼过程中检查金属）具有特殊的价值。这种方法也能极迅速地解决金属按牌号分类的任务。这时，分析每种试样只需1—2分钟即可。

光谱法的特点

除了上述的一些主要特点外，光谱法还具有下述许多特点：

1. **万能性**。这就是说，分析的对象可以是多种多样的。利用同一台仪器能对周期表上的大多数元素进行分析。

2. **被分析试样的不损坏性**。由于光谱分析所需的物料量极少，所以对成品制件来说，可不加损坏地进行分析。实际上利用光谱法的这个特点，就可对稀有物品和仪器零件进行分析。

3. **价廉**。进行光谱分析不需要消耗大量材料。如果已备一台必不可少的光谱仪，则以后使用这台光谱仪时便不须耗资费重的或稀有的材料。

4. **积累资料**。光谱分析之所以能积累资料是因为光谱能保留在底板上。已摄有光谱的底板能保存相当长的时期，因此在任何时候，都可以利用它来校正以前所获得的

測定結果并对光譜进行补充研究。

光譜法的应用范围

光譜分析已在許多科学和技术部門中获得了应用。光譜分析之所以被广泛应用，是因为这种方法具有高度灵敏度、良好的准确度、快速性及万能性等綜合性能。用光譜法，可以分析各种极不相同的对象：金属、矿石、矿物、生物等等。

光譜分析在冶金工业中应用得最为广泛。在冶金工业中用光譜法可分析配料，控制冶炼过程和分析成品。

在冶金工业中，炉渣分析也具有很大的意义。炉渣分析对控制金属冶炼过程是必不可少的。

在金属加工及机器制造工业中，利用光譜分析对倉庫中的金属进行分类，对成品进行分析等等。

光譜分析对地质勘探工作有很大的帮助，利用此法能迅速地发现新的有用矿物的矿产地。在进行野外地质勘探工作时，就地快速分析岩石的化学成分具有很大意义。这项任务即由野外光譜實驗室来完成。

在生物学中，利用光譜分析可解决一系列重大的問題，例如：确定动植物器官中各种元素的相对分布情况。

在法医学、刑法学方面，利用光譜分析可帮助人們确定犯罪的情况。

还应指出光譜分析在另一个領域——天文物理学上的应用。在天文物理学中，光譜分析是測定天体組成的唯一方法。

在这一节的簡短叙述中，不可能詳細介紹应用光譜分析方法的所有領域，只能指出目前最广泛或經常应用光譜分析法的那些部門。

§ 4. 光譜分析的簡史

光譜分析的現代水平是世代研究人員辛勤工作的結果。光譜分析始于1860年——即基尔霍夫及彭泽所著“观察光譜的化学分析”一书出版的那一年。但是早在基尔霍夫及彭泽以前，就有人进行过光譜的观察和研究。

牛頓(1666年)首次广泛地进行了用稜鏡把光展开的研究工作，从而得出結論：光是具有不同折射率的不同顏色光綫的总和所构成。牛頓所用的裝置是近代光譜儀的雛形。

以后，瓦兰斯頓(Волластон)(1802年)和弗朗戈費尔(Фраунгофер)(1814年)又对牛頓的仪器做了改进；利用改进后的裝置便能比較詳細地研究各种元素的光譜，能从总的輻射中分出单独的光譜綫，并能測量譜綫的波长。

弗朗戈費尔在观察太阳的連續光譜时，发现其中有大量黑綫，后即被称为弗朗戈費尔綫。其后，基尔霍夫(1859年)指出，这些譜綫是由于太阳的大气层中的光吸收的結果，因此就形成太阳大气层的吸收光譜。他还指出，根据弗朗戈費尔綫可測定太阳大气层的化学成分。弗朗戈費尔及其門生也研究了地球上光源的光譜：火焰及放电物质的光譜。在进行研究时，将各种物质引入火焰和放电間隙中。在研究放电的过程中，他們采用了由不同金属制成的电极。这些研究奠定了光譜分析的基础，因为根据这些研究可以

确定，在光谱类型与引入光源中的物质组成之间存在着一定的关系。由此便确立了线光谱的特征（彭泽、基尔霍夫语）。

光谱分析的成功之处在于根据新元素的光谱能发现这些新的元素。彭泽和基尔霍夫观察了砷金属蒸气的光谱，发现，在这种光谱中呈现的光谱线在当时任何一种已知元素的光谱中均未曾发现过。基于这些观察，他们曾预言，在被研究的物质中还存在着化学家尚不知道的新元素。当用化学方法分出两个被称为铯和铷的砷元素后，他们的预言便被证实了。这两种元素的名称反映着发现它们的历史。铷（рубий）是根据它的深红色的（红宝石的）谱线而发现的。铯（цезий）是根据两条浅蓝色的谱线而发现的（цезий在拉丁文中表示浅蓝色）。1861年，克鲁克斯（Крукс）用类似的方法发现了铊。1864年，莱赫（Рейх）和里赫泰尔（Рихтер）发现了铟；此元素是根据深蓝色的谱线而发现的故命名为铟。特别有趣的是氦的发现。1868年罗基尔（Локиер）在太阳的光谱中发现了一些谱线，而这些谱线用当时地球上已知元素的光谱所不能解释的。直到1895年，这个元素才被拉姆扎姆（Рамзаем）在地球上发现，并命名为氦（希腊文中氦意为太阳）。

到20世纪初已积累了大量的实验资料。但是其中许多是由观察而得来的，没有获得理论上的解释。这在很大程度上阻碍了光谱分析的实际应用。

直到20世纪初，线光谱的起源及其特征和原子构造的联系才获得圆满的解决（主要应归功于物理学家波尔与卢瑟福）。因而光谱工作者便可从理论上解释辐射光谱的特征和物质组成之间所观察到的关系。然而，为了使光谱分析获得广泛的应用，这些理论根据还是不够的。困难在于，在同一个试样的光谱中谱线强度随着光源的激发条件的变化而强烈地变化。

这种情况对光谱定量分析造成了极大的困难，以至在很长的时期内，人们一直认为光谱定量分析是不可靠的。

直到1926年，盖尔拉赫提出了一种可消除妨碍光谱应用于定量分析的方法，情况才发生了变化。这种方法称为内标法。此方法是不用被分析杂质的谱线的绝对强度来确定浓度的定量量度，而是用该谱线分析试样中所含一定量的其他元素的谱线强度之比，例如与试样基体元素谱线强度之比的相对强度来量度。这种谱线称为比较线。应当选择这样的谱线来作比较线，即这些谱线的强度应和被分析元素的谱线强度一样，尽可能地随着试验条件的不同而有所变化。

该方法的成效如此之大，在盖尔拉赫的著作发表之后，光谱分析便开始获得了广泛的实际应用，并且日益完善。直到现在光谱定量分析中仍然延用盖尔拉赫所提出的该方法的观点。

俄国早在1908—1910年期间，B.И.维尔纳斯基院士就已开始广泛地应用光谱分析。他是第一个用光谱分析法系统地研究了地壳成分的科学家。

苏联光谱工作者在光谱分析的发展上有着巨大的贡献。苏联从1932年开始在Г.С.兰斯别尔格院士的领导下，广泛应用光谱分析来解决生产上的各种问题。在工业中应用光谱分析的优越性，促使了光谱分析的进一步发展。在探讨光谱分析理论基础和研究光源进行过程的同时，我国已生产出许多新型的国产光谱仪器，并且改进了光源。在创造新的方法和扩大光谱分析法的应用范围方面，亦作了许多工作。

第一章 原子光譜〔1〕

在緒論中，曾闡述了关于物质发光的一些概念。曾經指出，光有着复杂的成分，物质在固体和液体状态时发出連續光譜，而在气体状态时发出綫光譜，以及每个元素都具有自己的特征光譜。但关于原子发光的过程，却一点都未談到。本章即專門探討这一問題。不过在研究发光过程之前，必須熟悉一下光是什么。所以，我們首先討論光的性质問題。

§5. 光的性质

光綫的概念是光学发展初期阶段的基本概念。当时，光学的研究只是局限在光在鏡子和透鏡上受到的一系列反射和折射的传播規律。这些研究已概括为几何光学的三个基本定律：光的直綫传播定律、反射定律和折射定律。

几何光学在解释光学現象的广泛領域中已取得巨大的成果。根据几何光学已建立起光学仪器的严整理論。

在这时，力学也获得了很大的成就。同时，发现了光学定律和力学定律之間有着很大的相似之处；例如，光的直綫传播和物体按慣性作直綫运动上，光的反射和球对于刚体表面的弹性打击上都是相似的。

依据几何光学和力学的成就，牛頓提出一个假設，光是从发光体发出的按慣性运动的最小粒子流。这个观点称为光的微粒說。

随着光学的进一步发展，也发现了一些新的現象：光的繞射和干涉。这些現象不可能用几何光学的定律加以解释，因此，和光的微粒說相矛盾。同时，光的繞射和干涉是和声振动中所观察到的現象或与水面上水波的行为相似。由此便产生了光的波动說（虎克和惠更斯）。

根据这个學說，光是从光源发出的波，并在空間传播，和把石子投到水中而在水面上引起的水波相类似。

因此，就产生了光的两种學說：微粒說和波动說。这两种學說彼此矛盾，并引起了爭論，到底哪一种學說正确。

波动說在开始阶段遭到的某些失敗（例如，在解释光的直綫传播上），加上牛頓个人的威望，使得光的微粒說在十八世紀占統治地位。

然而，光学进一步的发展，特别是弗累涅耳在发展光的波动理論上所做的一些工作，以及在光学現象領域內进行的一系列具有决定性的实验，都促使波动說占了上风。

然而，这种情况沒有維持多久，到二十世紀初，又发现了一些新的現象（光电效应^①及其它），而这些新現象都有利于微粒說。但是，对于微粒的含意已不能像牛頓时代那样簡單地去理解。現在所指的微粒已不能理解为物质的微粒，而是一份光能，称为光子或光量子。

这两种观点在光的性质上，展开的矛盾和复杂的爭論大致如此。

① 被輻射能照射下金屬表面释放出电子的現象，称光电效应。

現代科学如何回答“光是什么”这一問題：是微粒还是波动？

原来，光既具有微粒性，也具有波动性。在一些现象中光的微粒性表现得最为明显（光电效应），而在另一些现象中，波动性又表现得最明显（繞射，干涉）。

可以指出，使人們无法理解的是，怎样才能把如此互不調和的微粒概念和波动概念加于同一客体——光上。下面我们举一个非常简单的純邏輯学上的例子來說明，对于同一物体的性质会有怎样极不相同的看法。假設，两个观察者观看同一物体——圓錐体。但是其中一个观察者只能看到圓錐体底部的投影，而另一个只能看到側面的投影，那么第一个人便說，他所观察的物体是圓形的，同时，第二个人也会肯定地說，該物体是三角形的。这些断言初看起来，似乎是不相調和的，实际上，两个观察者是与比圓形和三角形都更为复杂的物体发生关系，而圓形和三角形只不过是該物体的投影而已。

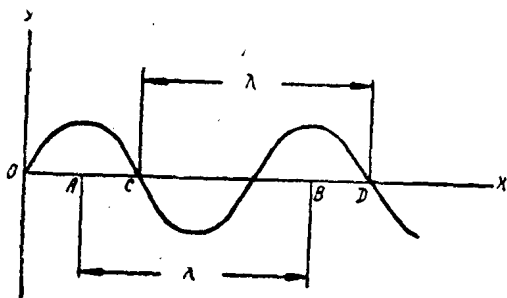


图4 正弦波图

光的微粒性和波动性与上述的例子相似。光的复杂性质正是表现在微粒性和波动性上。所以，当在某些情况下說，光是粒子流或光是波时，則可根据在各該情况下，那种性质起着决定性的作用来确定。

到此为止，我們只是討論了光的波动性，而波是什么，及其性质怎样还一点沒有談到。

这里将概要地叙述与波动运动有关的一些基本观念。产生于空間某一点的振动运动，在大多数情况下要传递到邻域，再由邻域繼續順次传递。类似的由一点到另一点的振动的传播，就称为波。

例如，空气粒子所传递的弦的机械振动即构成声波。电荷的振动构成交变电场和磁场，这种交变电场和磁场以电磁波的形式在空間传播。

各种波具有不同的特征。正弦波是一种最简单形式的波。图4即为正弦波振动过程的曲线图形。图上 ox 是波传播的方向。沿 oy 方向的坐标表示作周期变化的值。在机械振动的情况下，此值是振动粒子的位移，在电磁波的情况下，是电场或磁场的强度值。

具有同样振动位相的相邻两点間的距离（ AB 和 CD ）叫做波长，用字母 λ ^①表示。

波位移 λ 距离所經過的时间，称为振动周期，用字母 T 表示。每秒钟振动的次数叫頻率。頻率用 ν ^②表示。如果波的传播速度用 c 来表示，則可获得如下的关系式：

$$\lambda = cT \quad (1)$$

此关系式是以速度和时间来表示路程。

振动周期与頻率的关系可用下式表示：

$$T = \frac{1}{\nu}$$

在关系式（1）中，用頻率 ν 代替周期 T ，便获得如下的波长关系式：

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (2)$$

① λ （拉姆达）希腊字母。

② ν （纽）希腊字母。

研究指出,可以把光看成为电磁波,所不同于无线电波的是,光波波长非常短。在自然界中,已经知道具有各种不同波长的电磁波。所有电磁波的总和,可列成一波谱表(图5)。在该波谱中,可见光占很小的波段——大约由4000到7000Å^①。

可见区域光谱的辐射颜色,是随着波长而变化的。下面所列为近似的波长的范围及与各该范围相适应的颜色:

颜色	波长, Å
紫色.....	3970—4240
蓝色.....	4240—4550
青色.....	4550—4920
绿色.....	4920—5650
黄色.....	5650—5950
橙色.....	5950—6400
红色.....	6400—7230

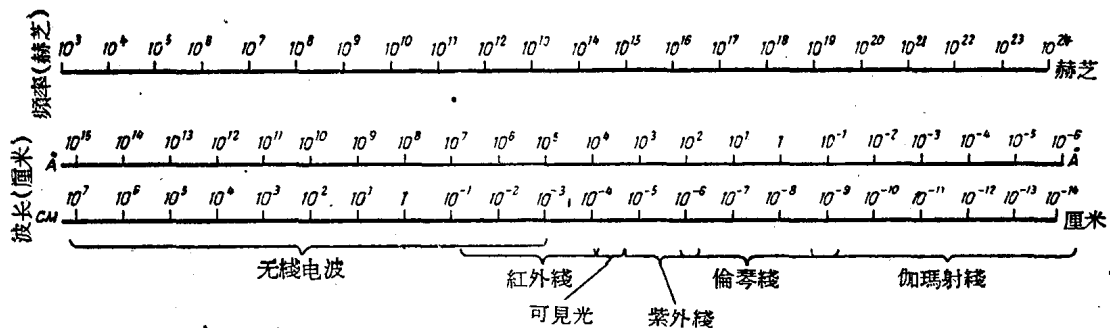


图5 电磁波谱

光谱的紫外区域从较短波长方面与可见光毗连;而红外区域则从较长的波长方面与可见光毗连。

在本教科书的篇幅中,所要研究的光谱分析是一段比较狭窄电磁波范围(由1900Å—7000Å),在此范围中包括可见光和紫外光辐射部分。

当从波动观点来研究光时,正如我们已看到那样,其特征是波长 λ 。可是,如果把光看成粒子流——光子或光量子,则光将用其能量值表示。单个量子的能量是以字母 ϵ ^②来表示。光的特征 λ 和 ϵ 之间的关系可用下式表示:

$$\epsilon = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (3)$$

式中 c ——光的传播速度(300000千米/秒);

h ——常数,等于 $6.62 \cdot 10^{-27}$ 尔格·秒。

此常数称为普朗克常数,是按提出光量子这一概念的物理学家命名的。从此关系式中可以看出,第一,不同能量的光量子与不同波长的光线相适应;第二,波长愈长,则光量子能量愈小,反之,较短的波长,则与较大的光量子能量相适应。随着波长的增加,光的波动性(无线电波)便显得较为突出,而随着波长的减小,则光的微粒性(伦琴射线),

① Å—埃; 1Å=10⁻⁸厘米。

② ϵ —爱泊西龙, 希腊字母。

便表现得特別明显。

§ 6. 原子結構和光輻射

在自然界中存在着无数的不同物质。所有这些物质都是由最小粒子——原子所組成的。如果說，已知的物质数量超过百万种的話，那末，在自然界中不同的原子則是比較少的。現在已知的不同元素超过一百种以上。

許多原子彼此間結合起来，便构成分子。在自然界中存在的无数物质，都可用各种元素原子的多种多样的組合来解释。利用各种元素相互間的不同性质，便可确定复杂物质的元素組成。元素的綫光譜就是它的最重要的特征。光譜的特征就是用原子結構的特点来闡明的。

原子結構

在原子理論創立后的很长一段时间內，原子一直被看作为物质分割的最后阶段。著名的物理学家麦克斯威(1831—1879年)曾把原子确定为“不可能再分成两半的物质”，但是現在我們已經知道，原子具有复杂的結構。科学家們成功地“窺探”了原子的內部情况并研究了原子的結構。

根据現代的概念，原子是由带正电的核和圍繞它的带負电的电子所組成的。核也具有复杂的結構且由荷正电的质子和不带电的粒子，即中子所組成。电子的电荷按其絕對值的大小是等于质子的电荷。因为原子中的电子数等于质子数，所以，整个原子是中性的。在自然界中所遇到的元素之間性质之所以不同，是由于原子核內部所包含的带电的基本粒子（质子）的数目不同之故。氢原子是最簡單的原子；它是由一个质子和一个电子所組成。鈾原子是属于最复杂的原子之列，它包含 92 个质子、146 个中子和 92 个电子。

核所占的原子体积是微不足道的一小部份。整个原子的直径約为 10^{-8} 厘米，而核的直径只近似地等于 10^{-13} 厘米。因此，原子的綫度要比核的綫度大10000倍。这时，几乎所有原子的质量都包含在核內，因为，电子质量比核质量小，最輕的原子，即氢原子的核质量也比一个电子的质量大1840倍。

电子沿着軌道圍繞核运动，类似行星圍繞太阳的运动。在旋轉时产生的离心力使电子与核之間的吸引力保持平衡，这种平衡就可阻挡电子落到核上。作用在每个电子上的力，除了核的吸引力外，还有从其他电子方面来的排斥力。由于电荷間相互作用的复杂性，所有电子不可能分布在同一軌道上，而是分布在原子中某些与核距离不同的层或壳层上。

原子的光輻射

原子的能量取决于电子按壳层的分布情况。在外来作用的影响下，电子的分布情况会发生变化，此时，原子的能量也将随之发生变化。在无外来的作用时，原子的能量是最小的，原子的这种状态叫做常态或基态。原子的常态是可以被破坏的，例如，利用儲有动能的快速电子冲击原子。原子由于与电子相碰撞而获得附加能量的結果，它的一个电子或几个电子可能轉移到离核更远的壳层上。这个新的原子状态叫做激发态。原子由

常态迁跃到具有较高能量状态的过程叫做激发。原子的能量用电子-伏特^①表示。如果 E_0 表示未激发原子的能量，而 E 表示激发原子的能量，两者之差 $E - E_0$ 则表示在外来作用下被原子所吸收的能量。原子不可能吸收任意数量的能量；这说明原子中的电子壳层距核的位置是完全固定的，而原子的能量是跳跃式地变化，或一般所说的，不连续地变化。

原子的激发态是不稳定的。原子只能在极短的时间内处于这种状态下，约 10^{-18} 到 10^{-5} 秒，之后，便回复原状，即未激发态 E_0 。如果在激发态和常态之间具有中间能量 E_m 的状态，那么，迁跃到基态 E_0 可以不立刻实现，而逐步实现。

当原子由较高能量 E_n 状态迁跃到具有较低能量 E_m 状态时，则原子释出剩余能量，并以光量子形式辐射出去。这时，电子从离核较远的轨道迁跃到位于核附近的轨道上。

如上所述 (§ 5)，光量子能量 ϵ 与波长 λ 有关，因此便可与频率 (ν) 列成下列的关系式：

$$\epsilon = \frac{hc}{\lambda} = h\nu.$$

如考虑到 ϵ 是原子两种状态的能量差，即 $\epsilon = E_n - E_m = \Delta E$ ，则得出下式：

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu. \quad (4)$$

如果已知原子由一个能态迁跃到另一个能态前后的能量，那么根据关系式 (4) 就可计算出辐射光的波长。

因为原子的能量只能取固定值，所以原子由较高能态迁跃到较低能态的辐射就不能是任意值，而光的波长也不能是任意值。因此，原子只能辐射固定波长的光。此结论与在实验中所观察到的现象是一致的，亦即与气体状态下的元素光谱的线状特征是一致的。

原子所能处的能态通常是以称为能级的平行线来表示。氢原子能级 (图 6) 便是一个实例。按能量标度可以确定任何状态的能量，也就是说，可以确定由较高能态迁跃到较低能态时辐射的波长。用箭头所指的是可能的迁跃，而数目字表示相应于这些迁跃中辐射的光波波长值。

每个原子在给定的时刻，只能辐射出适应于可能迁跃中一种迁跃的光，因而，也就只能辐射出一种固定波长的光。但通常这种现象是对该类无数个原子的辐射而言，而不

