

290598

中等专业学校教材試用本

仪 器 分 析

(三)

光 譜 分 析 部 分

武汉地質专科学校編



中国工业出版社

423
-75
3

中等专业学校教材试用本



仪器分析

(三)

光谱分析部分

中国工业出版社

仪器分析一書共分电化分析与比色分析、极譜分析和光譜分析三部分。对各部分的基础理論知識及实验技术、仪器构造等均有較詳尽的叙述，并附有实验課題、复习題与习题。本書适用于中等专业学校化学分析专业作为教本，其他专业采用本書时可在内容上适当选择与精簡。本書亦可供剛从事分析工作者作为自学参考書。

本書电化分析及极譜分析部分由林守麟編写，比色分析及发射光譜分析部分由陈太波編写。

仪 器 分 析

(三)

光 譜 分 析 部 分

武汉地质专科学校編

中国工业出版社出版 (北京修門路丙10号)

(北京市書刊出版事业許可登出字第110号)

地质印刷厂印刷

新华書店北京发行所发行·各地新华書店經售

开本850×1168¹/₃₂·印张2⁹/₁₆·字数65,000

1961年10月北京第一版·1961年10月北京第一次印刷

印数0001—2643·定价(9-4)0.32元

統一書号:15165·1021 (地航-51)

目 录

第一章 緒 論	5
第二章 攝譜儀	7
第一节 ИСП-22型中型攝譜儀	7
第二节 自准式攝譜儀	13
第三节 攝譜儀的色散率和分辨率	14
第三章 光譜分析用的光源	17
第一节 光源的概述	17
第二节 火焰	18
第三节 直流电弧	19
第四节 交流电弧	20
第五节 高压火花	22
第四章 粉末样品引入电弧焰中的方法	24
第五章 綫光譜的起源和譜綫強度	27
第一节 綫光譜起源	28
第二节 譜綫的強度	31
第六章 感光板的性質及暗室处理	33
第一节 感光板的构造和性质	33
第二节 暗室处理	38
第七章 定性分析	43
第一节 概述	43
第二节 分析綫的选择	44
第三节 分析綫的辨認方法	44
第四节 定性分析的操作过程	47
第五节 元素的分析灵敏度	49

第八章 定量分析方法	50
第一节 光谱定量分析的基本公式	50
第二节 内标的选择	51
第三节 光谱定量分析方法的种类	52
第四节 试样成分改变对光谱定量的影响	56
第九章 半定量分析	58
第十章 火焰光度法	62
实验部分	65
附录	74

第一章 緒 論

一、光 譜

太陽光經過狹縫通過玻璃稜鏡時，在暗室中可以觀察到按波長次序排列的紅橙黃綠藍靛紫光帶，這些排列的光帶叫做光譜。光譜的象是狹縫的象。光譜的產生是由于復色光經過稜鏡后，不同波長光線折射率不同，各單色光便按波長次序分開排列。

光的波長的單位是埃($\text{\AA}$)。1 埃 = 10^{-8} 厘米 = 10^{-7} 毫米，上述各單色光是光譜的可見光的幾個部分，其波長範圍大致如下：

紅 (800—6200 $\text{\AA}$) 橙 (6200—5900 $\text{\AA}$)

黃 (5900—5700 $\text{\AA}$) 綠 (5700—5000 $\text{\AA}$)

藍 (5000—4600 $\text{\AA}$) 靛 (4600—4200 $\text{\AA}$)

紫 (4200—3900 $\text{\AA}$)

二、光譜儀

利用光譜儀我們可以研究光譜，光譜儀的構造如圖1—1。

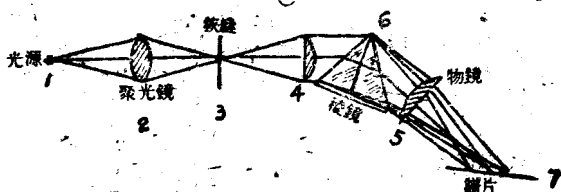


圖 1—1 光譜儀的光學系統圖

在圖中，由光源 1 產生的光線經過聚光鏡 2 投射到狹縫 3 上，然後經過透鏡 4 成為平行光線，再通過稜鏡 6，此時由于各種光線的折射率不同，它們便按照波長的不同分開，最後，每種波長不同的平行光線又聚焦在 7 處。在焦面 7 處便呈現了按照波長排列的綫狀譜

綫。

上述光譜儀可分為幾種類別，如果在焦面7處用感光板來拍攝光譜的稱為攝譜儀。如果用眼睛來觀察可見光譜的，稱為分光計。

三、發射光譜分析及其應用

由光源所發射出來的光譜稱為發射光譜。發射光譜有幾種類別，
1. 由氣體的原子或離子發射出來的光譜，各條譜綫的波長相隔較遠，稱為綫光譜。2. 由氣體分子發射出來的光譜，由於各條譜綫相隔太近，光譜成為帶狀，稱為帶光譜。3. 受了高溫的熾熱固體或液體則發出連續一片的光譜，稱為連續光譜。

利用光譜儀來檢查發光物體的綫光譜，從各元素所特有的一定波長的光譜綫是否出現，或出現的譜綫的強弱程度便能進行該元素的定性分析或定量分析，這種分析方法稱為發射光譜分析或光譜化學分析，並簡稱光譜分析。

光譜分析在十九世紀時已開始應用於物質的定性了，很多元素如：Rb, Cs, Tl, In, He, Ga, Tu, Pr, Sm, Ho, Yb, Lu 以及 A, Ne, Kr, Xe 都是用光譜方法發現的，然而僅在 1920 年以後光譜分析才被科學界重視。在蘇聯，從 1930 年以後光譜分析已被廣泛地應用在生產建設的各个方面，這些年來發展更快，幾乎象天平一樣應用在各廠礦和科學研究中。我國從 1952 年起光譜分析才開始應用於鋼鐵生產上，近年來迅速發展，廣泛地應用於黑色金屬、有色金屬與合金、礦石礦物的分析上，在分析方法、儀器製造和理論研究上都有着很大進展。為什麼光譜分析能發展得這樣快，是因為它與化學分析比較起來有下列優點：

1. 操作簡單，一般不進行熔礦及化學分離，所以方法迅速，時間經濟。

2. 靈敏度很高，多數元素含量在 0.001%—0.0001% 時仍能夠測定出來。

3. 一般元素含量在 0.001%—0.01% 以下用光譜分析的準確度超

过化学分析。

4. 所用的试剂数量很少，費用低廉。

5. 光譜半定量分析既有快速的优点，又能滿足地质找矿的需要，在地质事业中有很大的发展前途。

最后，我們还須了解光譜分析法在目前还存在一些不如化学分析的地方，譬如，化学分析法的分析对象极为广泛，而光譜分析法的范围較狭；在定量分析时，試样的組成和結構不同对分析結果影响很大；在測量高含量元素时，光譜分析法不如化学分析法准确；光譜分析的仪器价值較高等等。

所以，我們要发揚光譜分析法的优点，研究和改进光譜分析法的缺点，使光譜分析法在我国社会主义建設中發揮更大的作用。

第二章 摄 譜 仪

摄譜仪是利用照相方法記錄光譜的仪器，它的主要作用在于分光。由于分光作用不同，摄譜仪有两大类，一是稜鏡摄譜仪，利用稜鏡对不同的波长的折射率不同，另一是光柵摄譜仪，它的分光是利用光的衍射作用。光柵摄譜仪由于制造上要求技术較高，国内目前应用很少，而稜鏡摄譜仪則是国内普遍采用于光譜分析的仪器。从色散率的大小分类，摄譜仪又分为大型、中型和小型摄譜仪三类，并以中型摄譜仪应用最广。下面分別討論中型摄譜仪和大型摄譜仪。

第一节 ИСП-22型中型摄譜仪

一、仪器构造和原理

ИСП-22型摄譜仪是中型色散率的摄譜仪，摄譜范围是2000—6000 Å，可以用于鋼鉄、有色合金及矿石等的定性和定量分析。它的光学图解如图2—1。

分析試樣在光源中发出的光，經過透鏡組將尽量多的光量投射到狹縫上，这样狹縫即相当于一新的光源。由狹縫发出的光線經過凹面反射鏡，反射成为平行光束投向三稜鏡，由于稜鏡的分光作用，不同波长的光線折射出来的方向不同，然后經過暗箱透鏡組聚焦在感光板的不同位置上，形成光譜。

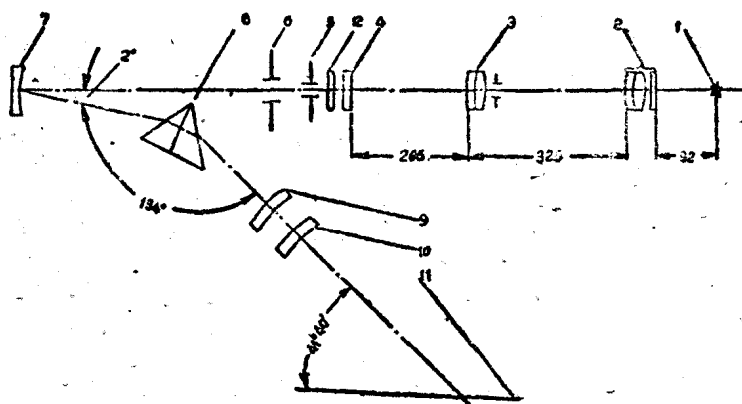


图 2—1 光源与照明系統在鋼軌上的位置图

1—光源；2,3,4—三透鏡系統；5—光栏；6—狹縫；7—凹面反射鏡；8—稜鏡；
9,10—物鏡；11—照相板；12—阶梯減光板

为了詳細了解摄譜儀的构造，下面把摄譜儀分为照明系統、平行光管、稜鏡部分和聚焦系統进行討論。

(一) 照明系統：

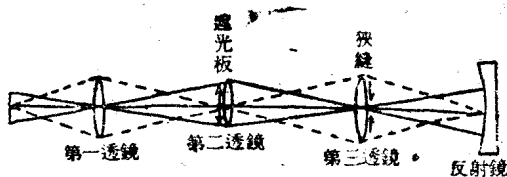


图 2—2

照明系統的主要作用是使光源发出的光有較多部分照明狹縫，以

提高分析灵敏度和縮短摄譜的时间。

ИСП-22型采用三透鏡系統，它的光学系統如图2—2。

第一个透鏡使光源成象在遮光板上，遮光板有矩孔小洞可以讓光通过，电极头的象在矩孔小洞外边，它的連續光譜被遮光板挡住，因此，减少連續光譜射入摄譜仪中。第二个透鏡使被均匀照明的第一透鏡在狭縫上成象，保证了狭縫的均匀照明。

第三个透鏡位于狭縫前面，它使狭縫两端光綫全部能够照到平行光管物鏡上，避免光綫的损失造成譜綫上下不均匀。

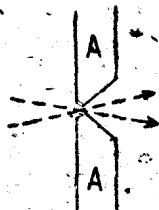


图 2—3

(二) 平行光管系統：

它包括狭縫和平行光管物鏡。

1. 狭縫：狭縫构造如图2—3

因为光譜綫是狭縫的象，因此狭縫直接影响光譜的质量，为了得到足够細的光譜綫，通常使用的狭縫宽度为 $5-10\mu$ （毫微米， $1\mu = 10^{-3}$ 毫米），狭縫宽度太大則譜綫很粗，邻近的光譜綫容易重迭，以致光譜仪分辨不同波长光綫的能力降低，狭縫太小則光通过狭縫后衍射厉害，有些光綫沒有照到平行光板物鏡上而降低光譜的亮度。

2. 平行光管物鏡

平行光管物鏡的作用是使通过狭縫后按不同方向进行的光綫为平行光，以一定的方向投射到三稜鏡上去，不致引起三稜鏡对非平行光束的聚焦作用而使整个光譜的平面弯曲，并且可以避免稜鏡的双折射作用。

为了达到这个目的，安置平行光管物鏡时要使它和狭縫的距离應該等于平行光管物鏡的焦距，并且所用的平行光管物鏡應該尽量使从狭縫发出的所有波长的光綫都成为平行光，ИСП-22型摄譜仪利用凹面反射鏡来做平行光管物鏡，由于凹面反射鏡的焦距与折射率无关，它不随不同波长而改变，所以可以做到理想的消色差。

(三) 分光系統——稜鏡

1. 稜鏡的分光作用

由于稜鏡对不同波长光綫的折射率不同，稜鏡产生了分光作用。

如果光綫自一个介质进入另一介质时，光綫产生了折射作用，入射方向和折射方向不同。

$$\text{根据折射定律 } \frac{\sin i}{\sin r} = n$$

因为折射率随不同波长光綫而不同。所以不同波长的光綫如以相同方向射入稜鏡时，由于它們折射率不同，它們的折射方向不同，产生了分光作用。

2. 柯尔紐稜鏡，ИСП-22 型摄譜仪采用柯尔紐稜鏡。它是石英制造的稜鏡，形状如图2—4。

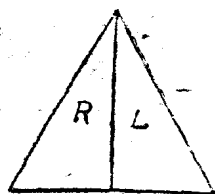


图 2—4

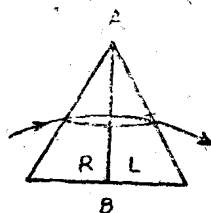


图 2—5

当单色光透过石英时，会产生二种双折射現象，第一种双折射是由于透过光的方向不是沿光軸的方向引起的，这时单色光分解为寻常光綫和非寻常光綫，它們在石英中的速度不同，造成双折射現象，引起光譜綫的分叉。为了避免这一点，柯尔紐稜鏡的底边采取石英光軸的方向，安置稜鏡时要使光譜中部的譜綫沿柯尔紐稜鏡底边方向进行。

第二种双折射是由于水晶的旋光性引起，单色光綫在石英中会分解为左旋和右旋两个圆偏振光，这二种偏振光沿光軸方向进行的速度仍不相同，产生双折射。为了克服这个缺点，柯尔紐稜鏡由两个直角稜鏡构成，一块是左旋石英，另一块是右旋石英，光軸和結合面垂

直。这样，当光线通过稜鏡时，在前半稜鏡因旋光所生的誤差刚好被后半稜鏡所抵消，如图2—5所示。

(四) 聚焦系統

光线經过稜鏡后，各个波长不同的光线成为方向各不相同的平行光束，必須用透鏡將它們聚焦在感光板上。

由于透鏡对不同波长光线的焦距不同，因此，感光板的焦面不和光軸垂直而有較小的交角。

二、仪器的安装和维护

(一) 安装

打开仪器的箱子时，可以看到仪器的某些零件都是分开放置的，进行安装时应小心地从箱內取出每一个零件。

安装时，首先将工作台校正水平，然后将摄譜仪14（见图2—6）放上，接着再将安放光学系統的铁軌装好，用螺旋拴紧，并将铁軌用拴軌螺釘調节水平（可用水平仪检查）。

然后打开摄譜仪上部的小窗10，将稜鏡放入其中小台子的槽內，再将物鏡放入弓形卡杯內，拴紧。然后物鏡托的指针对准在証明書上所指的刻度，旋紧螺絲釘，再关上小窗，用螺釘旋紧。

然后将电极架18放在铁軌上推到狭縫前，將其定位杆拉出使其端面高出狭縫盖的十字中心1毫米，然后推到其应有的光源位置，順次再依照規定的距离加入第一个（ПC195）及第二个（ПC-196）透鏡，第三个透鏡是装在狭縫前的。

安装仪器时，要求使狭縫前的照明系統的光軸与狭縫后的色散系統的光軸具有同一水平位置。在实际調整时按下列两种步驟进行。

1. 首先检查铁軌是否水平，其次将光源位置及定位杆位置固定好，再将一对电极放于电极架上，上电极尖端紧接在定位杆的平面上，移去定位杆，将下电极放上，用2毫米定距規准确量度其距离，然后打弧。暂时将ПC-196透鏡取下，調整透鏡 ПC-195 位置使成象于狭縫盖上，并令其象与狭縫盖上的十字对称，然后将此透鏡移至其規

定的位置，并予固定。

然后将透镜 ИС-196 加入，固定于规定的位置上，调整其象与狭缝盖上的十字相对称。

2. 经过上述调整照明系统的各个透镜即成一个水平光轴。但是色散系统（包括水平光镜三稜镜及照相盒物镜）也应与照明光轴有同一水平位置。为此将狭缝放宽，打弧，取下照象盒用眼睛观察。如两个光轴不在同一水平位置，则在照相盒处看到的光源的象会偏上或偏下，甚至不能看到光源的象。总之光源的象应处于物镜中间偏右的位置，如偏右的位置不对，则须分别检查，调整轨条或反射镜的位置。调整反射镜的方法为：将保护反射镜的盖子扭开，内有三个螺钉，可用搬手调节使光源的象落于物镜中间偏右的地方。调整时一人在暗箱处观察，一人扭动螺钉。调整完毕，应立即将反射镜的保护盖子盖紧（注意：仪器出厂时已调好反射镜的位置，故在一般情况下尽量避免调整，光源成象位置不对，应先仔细检查其原因）。

上述试验完成后，将狭缝调整缩小到 7 微米，摄谱，将所得之谱线与仪器中附有的标准谱线比较，鉴别谱线是否与标准谱线同样清

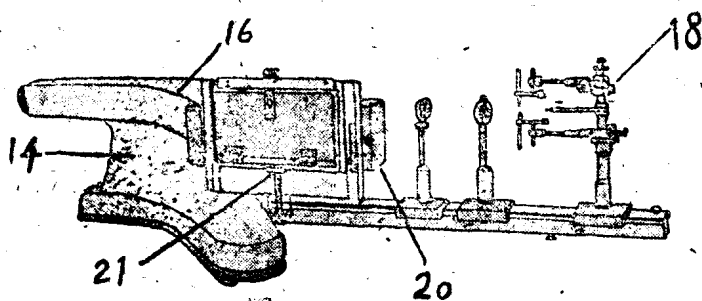


图 2-6 ИСП-22型摄谱仪装置图

晰。倘不清晰应仔细观察出那一波段的谱线不清晰或全面都不明晰。倘若全片都不明晰，可将摄谱仪的小窗打开，扭松物镜上的螺钉；前后移动相镜的位置，每移动一次摄谱一条，注意摄谱时应将摄谱仪上

的小窗关上。移动物鏡时应將照相板盒关上，然后打开小窗，移动物鏡，以免感光板漏光。移动物鏡时应記住物鏡上的刻度，待譜片在暗室处理后观察那一刻度所摄取的光譜最明晰或至少在譜片中間的一部分最明晰。

摄譜仪所得譜片不清楚时有两种可能：一种为譜片中間譜綫不明晰，另一种則所有波长譜綫都不明晰，但經過上述調整以后至少可以使譜片中間譜綫明晰。如譜片中間譜綫明晰而两旁不清楚，則需要調整焦面。

在未調整前应仔細和标准譜片比較，倘若所得之譜綫色散比标准譜片的大，則应松开螺拴20逆时針轉动暗箱，倘比标准的小，則应順时針轉动，記住刻度21，每移动一格摄一条譜，挑选最明晰光譜，調整暗箱至此刻度，然后栓紧螺拴20。

(二) 维护

1. 狭縫：調节狭縫寬度时，狭縫两边有彈簧压挤此狭縫，并备有保护装置，可以防止狭縫刀口碰伤，但仍希望不要將狭縫刻度圓輪旋至負值。使用摄譜仪摄譜后，若发现譜片上譜綫有白色橫綫时，应首先检查光闌透鏡等是否清洁，并应检查狭縫，倘狭縫上落有尘土，一定产生上述情况。清理狭縫时，先放大狭縫約至0.2毫米，然后用火柴棍（削薄并去掉木刺）或者烟紙（折成四层）单向擦抹狭縫刀口，用眼睛在暗箱处检查，至光譜不再有黑色橫綫出現为止。

2. 凹面反射鏡：系一鍍有鋁层的凹球面鏡，又称平行光鏡，其焦距为83毫米（对 $\lambda 5893$ ）直径40毫米。对该机件应注意保护不准碰撞，否則产生破裂，影响正常工作，故安放摄譜仪时，应将装有此凹鏡的一端靠墙以免碰撞。

第二节 自准式摄譜仪

为了分析譜綫繁多的光譜，最好利用装有立特魯稜鏡的自准式大型摄譜仪。立特魯稜鏡是直角的石英稜鏡，見图2—7。

它在和光軸垂直的晶面上鍍銀成為反射鏡面。光綫通過稜鏡進抵鏡面，發生反射作用而沿入射光相反方向射出，這樣也可消除旋光雙折射現象。

自准式攝譜儀的簡圖如圖2—8，光綫照射狹縫，經過全反射稜鏡以直角方向射出，再經過長焦距物鏡後成為平行光，並射到立特魯稜鏡上，分光後的單色光又從背面反射出來，再次經過長焦距物鏡，聚焦在感光板上。

這種攝譜儀所攝的光譜範圍是2000—8000 Å，加上綫色散率大，所以全部光譜很長（達70厘米），必須把全部光譜分成三部分，依次攝在感光板上。攝某一部分光譜時要轉動稜鏡，選取所需要波長範圍，並要移動

長焦距透鏡和轉動暗盒使各譜綫都清晰。在現代自准式攝譜儀中可用轉動一個附有波長刻度鼓輪就可使這三個操作同時進行。

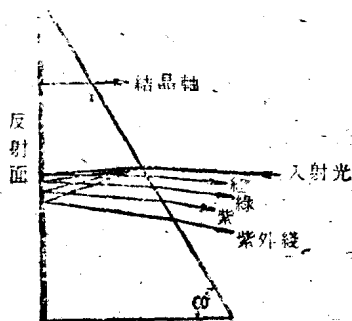


圖 2—7 光綫通過立特魯稜鏡的情形

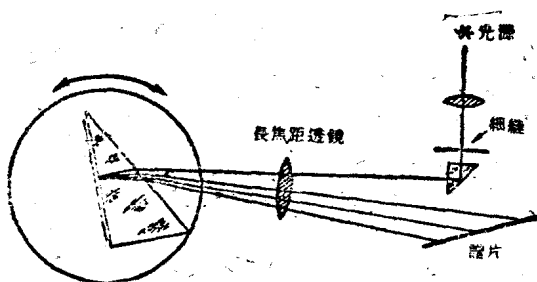


圖 2—8 利用立特魯稜鏡的攝譜儀簡圖

第三节 攝譜儀的色散率和分辨率

一、色散率

摄谱仪的色散率是判断该摄谱仪分光能力大小的尺度。

表示色散率的方法有三种，一是用角色散率 $\frac{d\theta}{d\lambda}$ ，它是两个波长接近的谱线从同一方向射入，经过稜鏡后，两谱线分开的角度 $d\theta$ 和此两谱线的波长差 $d\lambda$ 的比率。

两谱线分开角度 $d\theta$ 与折射系数及稜鏡的折射角之间的关系可用下式表示：

$$d\theta = \frac{2 \sin \frac{A}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{A}{2}}} \cdot dn$$

式中 dn ——波长 λ 和 λ_1 两条谱线折射系数的差值；

A ——稜鏡的頂角；

n ——两条谱线折射系数的平均值。

另一种表示摄谱仪色散率的方式是线色率。它是波长相差 $d\lambda$ 的两条谱线在感光板上的距离 dl 与 $d\lambda$ 的比率。这种表示方法比角色散率为通用。

两条谱线在感光板上的距离 dl 不仅决定于角色散率，而且也决定于暗箱物鏡的焦距。为了增大稜鏡的线色散率可以用以下几种办法：

1. 增大稜鏡的頂角 A 。但 A 的增大太小时光线在稜鏡中产生全反射，阻碍光线自稜鏡中射出。所以稜鏡頂角 A 的增大有一定限制。一般最合适的角度为 60° 。

2. 选择折射系数大的材料制造稜鏡。

火石玻璃的折射系数比石英大，所以在分析可见光部分光谱时应该采取火石玻璃为稜鏡的材料。但在分析紫外光光谱的摄谱仪中，由于火石玻璃强烈吸收紫外光，所以选用石英为稜鏡材料。

3. 增加稜鏡的数目。

这种方法是最常用的方法，因考虑石英价格高昂，此法只适用于

光学玻璃制造的摄谱仪。

4. 选用长焦距的物镜，但选用后光谱象离开狭缝较远，因为谱线的光度是与离开光源（狭缝）平方成反比，所以谱线亮度减弱。

最后在实际工作中，通常采用线色散率的倒数，即 $\frac{dl}{d\lambda}$ 来表示摄谱仪的色散率。

ИСП-22 型谱仪的倒线色散率如表 2—1 所示。

表 2—1

波 长 $\text{\AA}$	倒线色散率 $\text{\AA}/\text{毫米}$	波 长	倒线色散率 $\text{\AA}/\text{毫米}$
2000	3.5	3600	25
2500	9	4000	39
3100	16	6000	110

线色散曲线如图 2—9 所示，从图中可以看出，仪器的线色散率在整条光谱中并非常数，而是随着谱线波长的增加很快减少。

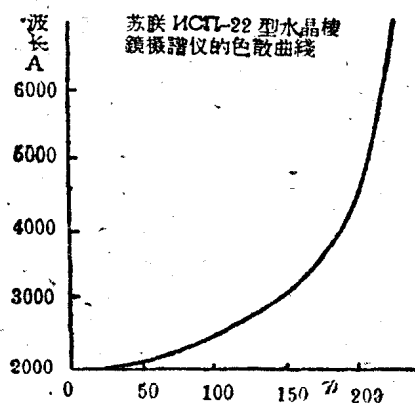


图 2—9

二条谱线能否分辨开，决定于二谱线的在感光板上的距离及谱线

二、分辨率

鉴定一个摄谱仪，不仅要知道它的色散率，更重要的是要知道它能在感光板上把二条波长相近到什么程度的谱线分辨开来，也就是要知道它的分辨率。

摄谱仪的分辨率用 $\frac{\lambda}{d\lambda}$ 表示。它是两条波长相差很近的谱线在感光板上刚刚能够分辨开时的平均波长与波长差的比值。