

金屬合金的光譜定量分析
(攝譜分析法)

金屬與合金的光譜定量分析

(攝 譜 分 析 法)

B. K. 普羅闊菲也夫著
方宗遠 吳欽義等譯校

下 冊
方 法 之 部

金屬與合金的光譜定量分析(下冊)——蘇聯光譜學權威普羅庫羅夫(В. К. Прокофьев)所著的“金屬與合金的光譜定量分析”一書，是蘇聯近十餘年來，金屬光譜定量分析方面的科學總結。它概括了蘇聯光譜分析的近代理論及實際成就，作成系統的講述。全書分上下兩冊，上冊為儀器之部，介紹儀器的原理和構造；下冊為方法之部，介紹分析方法。為適合我國目前從事金屬與合金光譜定量分析的實際工作者的迫切需要，特先把下冊譯出。

下冊分七章，對於攝譜分析法、所用的感光板的性質、測光原理、定量方法的基礎、各種方法及其變形、標準試樣、快速計算儀器、分析準確度和工廠實驗室等，均作了詳盡的討論和闡述。後附參考文獻一節，包括近幾十年來各國的文獻在內，是進一步研究的寶貴資料。最後附錄各種金屬與合金的分析線及其應用條件，對於日前的實際工作亦有極大的幫助。

本書不但為金屬與合金光譜定量分析的實際工作者的一本不可缺少的手冊，對於礦石光譜分析以及其他光譜研究工作，亦極有參考價值。

本書根據蘇聯國家技術理論書籍出版局1951年版譯出，原名 *фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов (часть II)*。

金屬與合金的光譜定量分析

方宗遠等譯校

★版權所有★

商務印書館出版

上海河南中路二一一號

新華書店總經售

商務印書館北京廠印刷

(68778B)

1954年3月初版 版面字數250,000

印數1—3,500 定價¥18,000

譯 者 前 言

本書係根據蘇聯國立技術理論書籍出版社 1951 年所出版的 Фотографические методы количественного спектрального Анализа металлов и сплавов 一書的 Часть II Методика 譯出，著者爲 В. К. Прокофьев。

原書分爲上下兩冊，上冊爲儀器之部，專門講述儀器的構造和原理，下冊爲方法之部，專門講述分析方法。茲以對分析方法的需要最迫切，乃將下冊先行譯出。

參加本書翻譯的有張健侶、高樹楨、孫振生、林勇、孫亮慶、杜潛、韋雅文、周鴻吉、方宗遠、黃興靈、閻德俶、王勇仁、王慶元、趙昌宗、陳彬、麥偉麟、陳克己、馮恩民諸同志。初稿譯出後，由方宗遠同志統一作總校對，最後由吳欽義同志就技術上校閱一遍。

光譜定量分析在我國還是一門新興的技術，過去還沒有這樣的書籍出版，很多譯名尙未訂出。譯者初學，錯誤自然是難免的。所以，衷心歡迎各方面的批評和指正，以便於再版時改正過來。

1953年8月

著 者 序

在本書的下冊中，敘述了目前在蘇聯所有應用最廣的光譜定量分析方法；這些方法都是利用感光板作為紀錄光譜的工具的。鑒於在這些方法中，感光板起着很重要的作用，所以在講述光譜分析的具體方法之前，著者認為有必要將感光板的性質和利用感光板測量譜線相對強度的方法作一番相當詳盡的敘述。這樣，在講述具體的光譜定量分析方法時，才不會為照相測光方面的零碎問題所牽掣，因而能將光譜分析任務本身特有的問題陳述得更為清楚。

在敘述了感光板的性質、感光板的處理和製作特性曲線的方法以後，緊接着就詳細地講述了各種測量相對強度的方法，後者是照相測光方法的基礎。只有在這以後，才能將奠基於這種測光方法的光譜定量分析方法作詳細的敘述。必須指出，有些在蘇聯已很少應用的方法（如利用對數顯板的方法），這裏都省略未提；而在另一方面，對於最常用的方法，著者力圖敘述詳盡，並特別從各種合金（包括複雜合金在內）有關快速分析的問題着眼，正確地估計這些方法的優缺點。

最後，便討論光譜定量分析準確度的問題。並專闢一章，將工廠光譜分析實驗室的設備和建立的問題作了闡述。

在書的末尾附了一些參考的表，對於實際工作是很有益處的。著者根據蘇聯文獻上已知的和各個研究者所利用的分析線對，力圖列出一個完整的表。表中依各種金屬和合金，依次載出其分析線對，指出某些應用的條件，如攝譜儀的型式、激發光源的型式和文獻索引（是由這些文獻中得到資料的）等。構成這一些表的資料來源，都是最近10—15年蘇聯國內的著作，沒有經過任何批判性的比較，所以全部材料只經過系統化地整理了一番而已。

正如在本書上冊中所作的一樣，著者在這裏力圖多給些實際指

示，提醒實際工作者避免誤差並幫助其消除這些誤差。在寫這本書時，著者除利用了自己個人的經驗以外，還利用了很多光譜分析實際工作者的經驗；這些工作，如果由著者自己進行，是要在很長一段時間內才能完成的。

著者認為這本書還遠不夠完善，所以衷心感謝各方面能多提出批評性的意見。

維·普羅闊斐也夫

一九五一年四月於列寧格勒

金屬與合金的光譜定量分析

緒 言

大多數的光譜定量分析方法都是以測量分析線對亦即雜質線和基體線的相對強度為基礎的。實際應用的測量相對強度的方法很多，有直視法（用於光譜的可見部分），有利用感光板的方法，還有利用光電池的方法。但在現時，以照相測光方法為最普遍。光譜攝入於感光板（或軟片）後，譜線的相對強度是根據所得譜片的黑度值來確定的。這裏並不直接測量強度，而是利用譜片上的黑度作為解決這一任務的中間環節。必須由譜片上測得的黑度，再換求出產生這些黑度的強度。為此，就須要知道感光板的性質，也就是說，須要知道在攝譜時，射至感光板上該波長的能量與其所產生的黑度之間的量的關係。這種利用譜線測光的方法，為了紀錄光譜，而用感光板作為過渡環節，並以瞭解感光板的性質為其基礎，被稱為照相測光方法。凡屬利用攝譜的光譜定量分析方法，都是以這一個方法為基礎的。

目 錄

譯者前言

著者序

緒言

第一章 感光板及其性質

- § 1 感光板的一般性質..... 1
- § 2 感光板的處理..... 14
- 顯影(14) 用刷子顯影(17) 顯影鐘的搖動(18) 顯影的抑止(19) 定影(20) 譜片的乾燥(21) 若干實際意見(22)
- § 3 製作特性曲線、強度標..... 23
- 一、改變光的強度(24)
1. 增寬攝譜儀的狹縫(24) 2. 平方反比法(26) 3. 應用金屬絲網(28) 4. 以譜線作為強度標(28) 5. 階梯減光板(31)
6. 減光板的校正(32) 7. 利用階梯減光板製作特性曲線(33)
- 二、改變曝光時間製作特性曲線(42)
- 三、根據電流計的偏轉製作特性曲線(44)
- § 4 黑度換值，特性曲線的近似式..... 46
- 黑度換值(46) 換值常數 I 的求法(47) 曝光不足部分中黑度曲線的近似式(56)

第二章 用照相測光法測量相對強度

- § 5 直視的照相測光方法..... 59
- 內插法的準確度(65)
- § 6 客觀的照相測光方法..... 68
1. 利用一條特性曲線測量(68) 2. 利用兩條特性曲線測量(69)
3. 光譜中背景的扣除(71) 4. 多色測光法，考慮感光板的光譜靈敏度(74)

第三章 光譜定量分析方法的一般基礎

- § 7 基本的關係式和原理..... 73

§ 8 光譜定量分析的標準試樣及其要求	88
§ 9 由工廠試料中選擇標準試樣及其他製備標準試樣的方法	95
第四章 近似的或粗略的定量方法	
§ 10 比較光譜法	99
§ 11 均稱線對法	100
第五章 光譜定量分析方法	
§ 12 總說	103
§ 13 三標準試樣法	107
§ 14 持久曲線法	120
引用換算因數(121) 利用特性曲線(126) 測光內插法(128)	
§ 15 固定曲線法	135
控制試樣法(135) 控制試樣法應用於複雜合金的分析(140)	
§ 16 背景在光譜中和校正曲線上的影響	145
§ 17 計算設備	153
§ 18 未知含量的測定	162
第六章 光譜定量分析的準確度	
§ 19 分析的正確性與再現性	168
§ 20 偶然誤差定律和光譜分析再現性的估計方法	170
§ 21 光譜定量分析的誤差	178
第七章 工廠光譜分析實驗室	
§ 22 實驗室的任務和設備	183
§ 23 安全技術的若干問題	191
參考文獻	
1. 一般的指南, 書籍, 評述, 手冊和圖表	193
2. 感光板, 照相測光方法	196
3. 光譜分析方法(一般問題, 標準試樣, 光源, 預燒及其他)	200
4. 黑色合金的分析	206
5. 有色金屬與合金	210
6. 各種應用	216

附錄 1 各種合金光譜定量分析中所應用的分析線對.....	220
鋼的分析.....	221
氮(221), 鋁(221), 硼(222), 氫(222), 鎢(223), 鈣(224),	
鈷(224), 矽(224), 錳(226), 銅(227), 鉬(227), 磷(229),	
鎳(229), 鈣(231), 鈦(231), 硫(232), 磷(232), 鉻(232)。	
生鐵的分析.....	235
鐵合金與二元素合金的分析.....	236
鉻鉍基合金的分析.....	238
鎳基合金的分析.....	241
鎳鐵合金的分析.....	244
磁性合金的分析.....	245
鋁合金的分析.....	246
鉍(246), 鐵(246), 鈷(247), 矽(247), 鎳(249), 錳(249),	
銅(251), 鎳(253), 錫(253), 鉛(253), 鈦(254), 鋅(254)。	
鎂合金的分析.....	255
青銅的分析.....	258
黃銅的分析.....	262
減磨合金(巴比特合金)的分析.....	265
含鎢鉛的分析.....	266
純鋁的分析.....	266
純鉍的分析.....	267
純鎳的分析.....	268
純鈷的分析.....	269
純銅的分析.....	269
純鎳的分析.....	271
純錫的分析.....	272
純鈹的分析.....	272
純鉛的分析.....	273
純鎢的分析.....	275
斜鋁的分析.....	277

純鋅的分析	277
附錄 2 元素的性質	280
附錄 3 換值黑度 W	282
附錄 4 換值黑度 P	285
附錄 5 光譜中背景的改正值 D	288

第一章 感光板及其性質

§ 1. 感光板的一般性質

照相感光板的感光層或乳劑層，是由鹵化銀（最常見的是溴化銀）的小結晶均勻分佈在一種專門精製的動物膠中而製成的乳劑所塗佈而成的^[47]。在光的作用下，結晶中的溴化銀分子於是分解為銀的原子，形成不可見的潛影中心^[48]。

及至顯影時，在顯影物質的作用下，包含潛影中心的鹵化銀結晶，在幾分鐘之內，很快地還原成為金屬銀。而未受光作用的結晶，即沒有潛影中心的結晶，則還原極慢。前一種結晶的許多銀粒乃產生黑白分明的像；後一種結晶雖也在某種程度上受到顯影液的還原作用，但只產生一些感光霧翳，或深或淺地分佈於整個譜片上。自然，必須盡量利用產霧翳極淡或實際上不見霧翳的顯影物質。

顯影後，應將所有未還原的鹵化銀自乳劑中清除出去，因此，將其溶解於適當的溶液（通常是硫代硫酸鈉）中，然後用水洗淨。這樣處理出來的譜片可以保存很久。

和乳劑的構造一樣，攝影後所得到的像也是粒狀結構的^[47]。

當用測量顯微鏡或映譜儀觀察譜線的結構時，可以發現每一譜線的像都是由許多單獨的黑點所組成的，這些黑點極其緻密地分佈在像的中心（即譜線的最大強度處）。在譜線的邊緣上，強度漸趨於零，銀粒分佈極少。至於銀粒的大小，則與乳劑的種類有關，靈敏度高的乳劑，其顆粒較大，在20倍的放大鏡下面，就可以很容易地分辨出來；而對於靈敏度低的乳劑，例如翻正感光板（диапозитивная пластинка），則粒度很小。

在攝譜時，由於光譜儀器發出的光強不同，射至感光層上的光

量，在各部分也不相同。光在感光層上的作用，與落於感光板上的總輻射能量 H （該波長的）有關，而這一個能量則等於感光板上所接受的照度 E 和它作用的時間 t （曝光時間）的乘積，即 $H = E \cdot t$ 。這一個乘積被稱之為曝光量（количество освещения），它是以爾格/公分²為單位的。

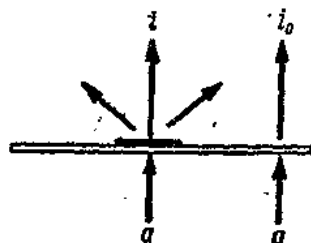


圖 1 像顯出後，測量黑度的情形。

顯影以後，乳劑上還原出來的銀粒形成密度不同的黑度 S ，這個黑度 S 和 H 值之間有一定的關係。舉例來說，將某一光量 a （圖1）自下部射至經過處理及完全乾燥的譜片上，假定透過譜片上未受光作用部分的光量為 i_0 ，透過變黑部分的光量為 i ，則譜片該處的透過率可以下式表示：

$$T = \frac{i}{i_0}$$

黑度 S ①乃是透過率 T 的倒數的以10為底的對數，即

$$S = \log \frac{1}{T} = \log \frac{i_0}{i}$$

對於黑度這樣的計算方法，應當作一些解釋：因為乳劑層的構造是粒狀的，所以當光線通過時，一部分散射開來（圖1），另一部分則按入射方向透過。嚴格說來，透過乳劑的光量是由散射（擴散）的和直射（直接通過）的兩部分所組成的，所以黑度 S 也有兩種測量的方法。如果測量全部透過的光 i （包括擴散的部分在內），那麼所得到的是一個整體的黑度值；如果不考慮擴散的光線，而以直接透過的光測量，所得到的則是另一個較小的黑度值。在本書上冊第五章所討

① S 值通常稱為“黑度”（почернение）；正確地應當稱之為“光的變黑密度”（оптическая плотность почернения）。在感光度測量的文獻中，密度是以字母 D 來表示的（ГОСТ 2653—44）。不過，因在光譜分析的實際中，“黑度”一詞及符號 S 應用很廣，所以，以下均應用黑度一詞，但應了解：所謂黑度，意即光的變黑密度。

論的測微光度計中所測得的黑度，都是屬於後面的一種黑度。所以，以後所討論的黑度都是以直射光線測量的。在討論測微光度計的作用時，曾經指出，由測微光度計所測出的黑度 S 與其上承受光線 i 的物鏡孔徑有關（見上冊圖139），孔徑愈大，則射至物鏡上的散射光愈多，在測量時應被考慮的這一部分散射光線也愈多。

感光層的黑度 S 和曝光量 H 之間的關係，是極為複雜的，它是不能用任何一個數學公式^[10, 19]所能完全表達的。通常，這一個關係，是用圖解的方法表示，圖的橫坐標為曝光量 (H) 的常用對數，縱坐標則為譜片上所測得的黑度 S 。這一個關係是一個曲線的圖形，通常稱為乳劑的特性曲線（характеристическая кривая）（圖2）。

在曲線的下部，漸與橫軸平行，而得到一個黑度 S_0 ，這便是在顯影時所得到的霧翳的黑度。

全部的特性曲線可以分為三個部分，中間一部分 BC 所代表的是 S 與 H 之間最簡單的數學關係，即 $S = \gamma (\log H - \log H_i)$ 。這裏， H_i 是感光板的惰延量（инерция），等於直線

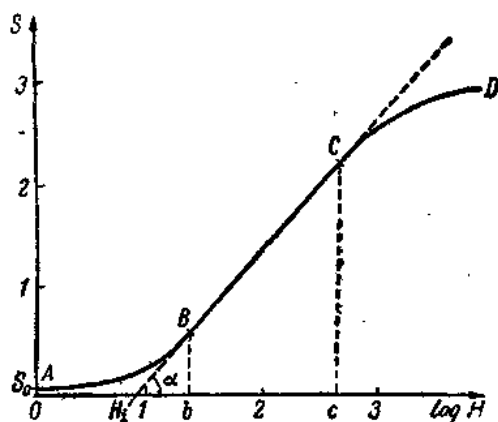


圖2 乳劑特性曲線。

BC 延長至橫軸上的截距。惰延量 H_i 的倒數則決定感光板靈敏度 X ，與 D （Хертер與Друффильда）的度數。

X 與 D 的度數等於 H_i 被一規定數字34來除^[10]，而感光板的靈敏度是和 X 與 D 的度數成正比例的。必須指出，這種測定靈敏度的方法，僅對可見光部分是正確的，因為靈敏度是用白光照射至感光板上而測量的。在光譜分析的實際中，最常用的是光譜的紫外線部分，所

以，由通常在盒上所載的 X 與 D 度數不足以判定感光板在這一部分的靈敏度。關於這一個問題，在後面討論感光板的光譜靈敏度時，再加說明。

下面，爲了簡單的緣故，將特性曲線直線部分 BC 的公式，寫成如下的形式：

$$S = \gamma \log H - i, \quad (1)$$

式中 $i = \gamma \log H_i$ 。

這裏，在黑度 S 和曝光量對數 $(\log H)$ 之間，存在着一個直線關係。 γ 值等於此直線部分與橫軸夾角 α 的正切（圖2），稱爲感光板的反襯度（контрастность）。這一個量表示當曝光量改變時，黑度改變的快慢。當 $\log H$ 的改變相等，而黑度的增加愈大時，則像的對比愈大，感光板的反襯度也因而愈高。

特性曲線的這一部分，通常稱爲正常黑度（нормальное почернение）部分或正常曝光（нормальная экспозиция）部分。這一部分在橫軸上的投影（圖2中的線段 bc ），以 $\log H$ 的比例尺表示，稱爲乳劑的展度（широта）。其意義爲光線在此部分是成正比例傳遞的。對於定量分析而言，乳劑的展度，即決定了用簡單的正比關係可分析的含量範圍。

AB 一段被稱爲曝光不足（недоэкспозиция）部分，在這一部分的黑度變化規律是很複雜的。最上的一段是曝光過度（переэкспозиция）部分。在這兩部分內，黑度的變化比直線部分的要慢些。

爲了解決照相測光的問題， AB 和 BC 兩段都是適合的。其中以 BC 部分最爲適合，因爲在這一部分是一個簡單的數學關係（1）；但有時也須要利用曝光不足部分，特別是分析低含量雜質時，分析線的黑度很淡，這時，便不得不利用曝光不足部分。

特性曲線這些部分的黑度範圍，是與乳劑的種類有關的。例如，對於翻正乳劑而言，其在紫外線光譜部分的直線範圍，從黑度0.4—0.5開始，延伸至黑度2.0以上爲止。在光譜的可見部分，直線部分的

始點黑度漸漸增高，特別是對於靈敏度很大的乳劑層，直線部分的始點黑度約增加至 $S=1.0$ 。

到現在為止，僅限於感光板黑度和曝光量之間關係的討論。但曝光量有兩種改變的方法，一種是改變感光層上的照度 E ，另一種是改變曝光時間。這兩種作用的結果是不同的，照度和曝光時間的改變，對於感光板產生不同的效果。

設二照度為 E_1 和 E_2 ，其作用的曝光時間各為 t_1 和 t_2 ，則當 $E_1 t_1 = E_2 t_2$ 時，其所產生的黑度，一般說來，是不一樣的。

在這裏，須說明感光乳劑存在着一種極為重要的性質——即 E 與 t 的互易定律（закон взаимногодействия）失效^[40]的性質。按照史瓦爾西德（Шварцшильд）的假說，互易定律的偏差是可以考慮得到的，假定在遵守下列條件時

$$E_1 t_1^p = E_2 t_2^p,$$

乳劑層的黑度可相等。因此，表示特性曲線直線部分的公式(1)可改寫成另一形式，即

$$S = \gamma \log E t^p - i. \quad (2)$$

不過，根據最近的研究， p 值（稱為史瓦爾西德常數）在實際上並不是一個常數，而是隨感光板照明特性的不同而變化很大的。在 t 低的部分，通常 $p > 1$ ，而在 t 高的部分，則恰巧相反， $p < 1$ 。而且，當由連續作用的照明（直流弧光）換為斷續照明（火花，交流弧光）時，問題更為複雜。

由於這樣的緣故，所以現在為了表示感光層對於互易定律的偏差，不用史瓦爾西德常數^[41]，而寧願採用圖解的方法。現在考究一下在一定曝光時間下產生一定黑度（ $S=1$ ）時所需的曝光量 H 。這樣所製出的曲線，稱為等黑曲線（изопака）即黑度相等的曲線。在圖3中，虛線表示遵循互易定律時的等黑曲線，它是一根平行於 $\log t$ 軸的直線，表示在任何曝光時間下，對於產生一定黑度所需要的曝光量是

不變的。

但是在實際上，等黑曲線的圖形是很複雜的，僅在很短的一些曝光時間（不超過 10^{-5} 秒）內，有一段水平的部分。當曝光時間增加時， H 值減小（相當於乳劑靈敏度增大），當 $t=0.001-0.1$ 秒時，

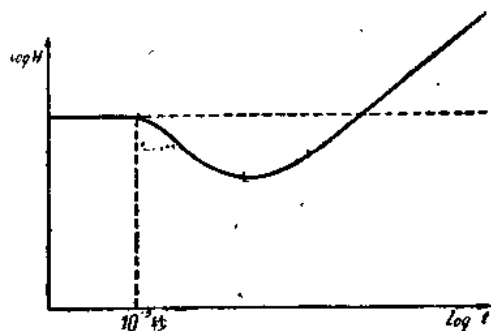


圖 3 曝光時間的影響。

達到一極小值（這一個時間相當於乳劑的最高靈敏度，所以是一個最適當的曝光時間），以後則開始不斷增加，表示靈敏度的不斷下降。由此可知，在拍攝強度標時所取的曝光時間，應與測光所攝光譜的曝光時間是一樣的。

以下再考究斷續照明對於乳劑靈敏度的影響。設 t_0 為光的一次衝擊時間， T_0 為兩次衝擊之間的中止時間^[4]，如果在曝光時間 t 內有 n 次的衝擊，很顯然， $t=n(t_0+T_0)$ ；而光在乳劑上實際作用的時間為 $\tau=nt_0$ 。實驗證明：如在全部曝光時間中取感光板的某一平均照明來加以考察，那麼，在這樣的照明條件下，乳劑的性質是無法說明的。乳劑的靈敏度和所作用的衝擊的總數和性格關係極大。在圖 4 中所示的是一些典型的等黑曲線，不過這裏橫坐標所表示的是 $\log n$ ， n 是衝擊的次數。這裏可以看出，對於不同的 $\frac{t_0}{T_0}$ （衝擊時間和中止時間的比例），等黑曲線也是不同的，當中止時間長（與 t_0 比較而言）時，等黑曲線的極小值（即靈敏度的最良值）偏於衝擊次數較小的地方；當中止時間 T_0 與衝擊時間 t_0 接近時，則靈敏度的最良值漸向衝擊次數多的方向移動。圖 4 是對於不同 $\frac{t_0}{T_0}$ 比值的等黑曲線， $t_0 \approx 10^{-4}$ 秒。