

ZT-17452

光电直读光谱分析

上海第五钢铁厂研究所

光电直续光谱分析

(试 用 本)

上海第五钢铁厂研究所



数据加载失败，请稍后重试！

序 言

为适应全党工作重点转移,加速四个现代化的速度,不少厂、矿和研究院、所已备置或将要购置光电直读光谱仪,而这方面的技术人材极为缺乏。因此,技术力量的培训是当务之急。为此,全国光电直读协作组和上海金属学会委托我厂主办光电直读短训班。因短训班需要,我们编写了《光电直读光谱分析》一书。由于水平有限,教材中存在不少错误,望批评指教。

参加本书编写工作的有:北京钢铁学院、北京钢铁研究院、上海钢铁研究所、上海光学仪器厂、上海冶金专科学校、上钢五厂分校、上海第五钢铁厂第二中心试验室。

参加审阅的单位:北京钢铁学院、北京钢铁研究院、上海第五钢铁厂研究所。

编 者

一九七九年三月

目 录

第一章 光谱分析基本原理.....	1
第一节 总论.....	1
第二节 样品的蒸发、激发和谱线强度.....	2
第三节 分析金属和合金用的光谱定量分析方法.....	20
第二章 激发光源.....	30
第一节 光源发生器的作用.....	30
第二节 电弧及火花.....	32
第三节 光电光谱分析对光源及制样的要求.....	41
第四节 控制气氛及电浸蚀.....	42
第五节 低压火花发生器线路.....	44
第六节 低压火花工作条件的选择.....	47
第三章 分光仪.....	50
第一节 平面光栅和光栅方程.....	50
一、光栅方程.....	50
二、光栅的色散.....	52
三、光栅的分辨本领.....	53
四、光栅的闪耀.....	55
五、全息光栅.....	59
第二节 凹面光栅及其应用.....	62
一、凹面光栅原理和制造方法.....	62
二、几种常见的凹面光栅装置.....	66

第三节 国产光量计简介	69
一、WZG-200 型真空光量计的分光仪	69
二、30W _A 真空光量计	84
三、WLP-8 光电直读光谱仪	90
四、光栅及狭缝小位移的光学影响	97
第四节 棱镜摄谱仪改装成光电直读光谱仪	107
一、概述	107
二、光电头结构及工作原理	108
三、几个主要组件的作用	109
四、温度补偿原理	110
五、光电直读头的安装和调整的简述	111
第四章 电子技术基础	117
第一节 基础知识	117
一、直流电路	117
二、交流电路	126
第二节 晶体二极管和整流电路	146
一、晶体二极管	146
二、整流电路	155
第三节 晶体三极管和低频放大器	165
一、晶体三极管	165
二、低频放大器	191
第四节 直流放大器和直流稳压电源	211
一、直流放大器	211
二、直流稳压电源	219
第五节 微分电路、积分电路、双稳态触发器、单稳态 触发器和自激多谐振荡器	235

一、微分电路	235
二、积分电路	239
三、双稳态触发器	240
四、单稳态触发器	256
五、自激多谐振荡器	267
第六节 场效应晶体管	272
一、场效应晶体管的工作原理与分类	272
二、场效应晶体管的特性	277
三、场效应晶体管低频阻容耦合放大器	280
 第五章 测光装置	 301
第一节 WZG-200 型光量计的测光仪	301
一、测光柜的工作程序和测量装置的简要说明	303
二、控制装置和控制电路的说明	315
三、 $\pm 25\text{V}$ 电源和 -2kV 高压电源	332
四、光电倍增管及粗调装置	334
五、数字电压表	339
第二节 VE-1M 直读光谱仪、电子计算机控制的测光装 置	 345
一、概述	345
二、电子计算机和分光计的信息交换	346
三、各部分的构成和动作原理	347
 第六章 光电光谱分析方法	 354
第一节 应用 E600 及 WZG-200 型光量计的分析方法	
一、分析条件选择	354
二、仪器的几种操作	357
三、工作曲线的确定	366
四、分析工作中的几个问题	371

第二节 应用 VE-1M 直读光谱仪的分析方法	373
一、电子计算机在 VE-1M 真空光量计上的应用	374
二、工作内容	382
三、分析方法与准备工作	393
四、分析正确性和误差的主要原因	410
五、实验室要求	413
第三节 定量分析的误差统计方法	416
一、光谱定量分析的准确度	416
二、误差的来源	419
三、偶然误差的分布及误差统计	420
四、分析方法误差大小的评定	426
五、关于提高光谱分析的准确度	429

第一章 光谱分析基本原理

第一节 总 论

一、基本原理(光谱分析是指发射光谱化学分析)

物质(样品)——分子——原子(属性, 光)

光的两重性质 $\begin{cases} \text{波动性(波长)} \\ \text{粒子性(光子, 有能量)} \end{cases}$

能量和波长的关系式

$$E = h \frac{c}{\lambda} = h\nu = hc\nu' \quad (1)$$

式中 E ——能量

h ——普朗克常数(6.62×10^{-27} 尔格·秒)

c ——光速(约 3×10^{10} 厘米/秒)

λ ——波长

ν ——频率, 即单位时间内波动数

ν' ——波数, 即单位长度内波动数

由于不同样品发射不同波长的光, 当测到这些波长的光, 可判断样品的组成——定性分析。

由于发射的这些波长的光具有能量, 因此作用在感光板上能使感光(即起光化学作用)。作用在光电倍增管上, 产生光电流(即光能转变为电能)。样品中元素含量的多少决定作用能量的多少——定量分析。

波长 λ 的单位——埃或 $\text{\AA}$ (10^{-8} 厘米 = 10^{-7} 毫米)

光谱分析工作的波长范围——通常 1600 埃~8500 埃, 其中可见光在 4000 埃以下, 红外光 7000 埃以上。可见光域可作看谱分析。摄谱法用感光板短波感光到约 2300 埃, 增感后可到 2100 埃。2100 埃以下到 1600 埃用真空光电直读光谱仪工作。

二、光谱分析的特点

1. 操作简便快速, 原则上所有元素都能分析, 一般不必化学分离, 同时可分析许多元素。
2. 灵敏度高(痕量分析)。
3. 试样用量少(微量分析), 可作局部分析。
4. 准确度(与化学分析比较)痕量最好, 常量相近, 高含量较差。
5. 是一种比较法, 需用标准样品。
6. 只能作元素的分析。

三、光谱分析的总过程——见方框图(1.1-1)。

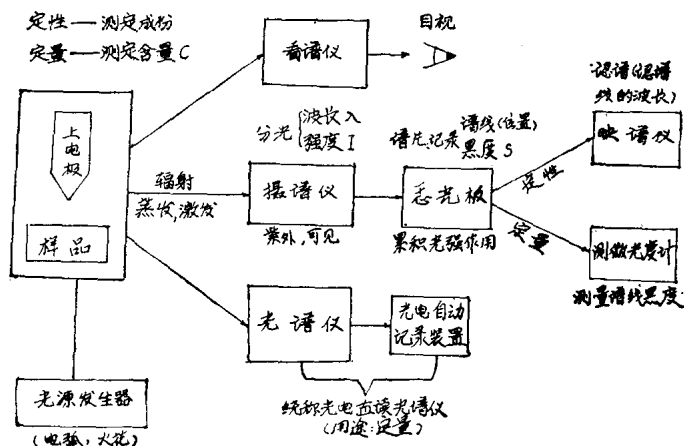


图 1.1-1

四、发射的光谱中谱线的波长的由来

常用的光源电弧或火花的作用在于提供高温使样品蒸发,分子离解为原子,部分原子电离为离子,分析间隙中形成蒸气云,(或称等离子体)、其中有不同的粒子,粒子之间的碰撞,引起原子或离子的被激发、激发而发射光谱,光谱中有那些波长的谱线是由被激发的原子结构决定的。

原子模型——原子核、核外电子(最外层有价电子)

激发——原子获得足够能量(由激发电位所决定)使价电子处在离核较远的轨道上运动,这些轨道是量子化的。

发射——原子释出能量,量子化的,产生线状光谱。

能极图:(按图 1.1-2 予以说明)

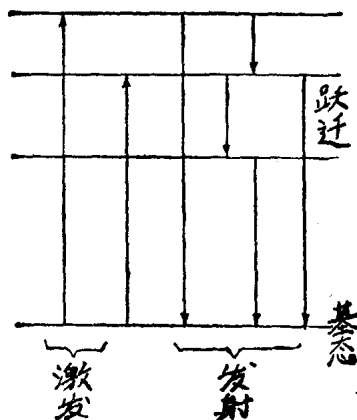


图 1.1-2

释出的能量

$$\Delta E = h \frac{c}{\lambda}$$

一种元素的原子能发射许多不同波长的谱线的原因。

① 蒸气云中存在许多这种元素的原子。

② 可被激发到许多高能级。

③ 可有不同方式的跃迁。

因此每一元素的原子能发射其特征光谱。

五、谱线强度的产生过程

$$C \rightarrow N \rightarrow N^* \rightarrow I \rightarrow T_\lambda$$

符号表示

C ——样品中某元素含量

N ——蒸气云中此元素的浓度

N^* ——其中一部分被激发的原子浓度

I ——发射的光的强度(包含许多波长)

T_λ ——由分光仪器分开某一波长 λ 的光的强度 I_λ 转变而得到的讯号(黑度 S 或光电的记录)

六、分光作用过程

以典型的光谱仪的构造来说明(见图 1.1-3)。

① 光源

② 照明系统

③ 狭缝

④ 平行光管(准光镜)

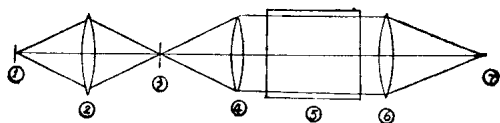


图 1.1-3

⑤ 分光元件——三棱镜(折射现象)光栅(衍射现象)

⑥ 物镜

⑦ 焦面

光电光谱仪因为用凹面光栅, ④及⑥可不用。谱线是狭缝的像。

七、光电的转换

光讯号强度转变为电讯号的强度——主要靠光电倍增管。

八、分析方法原理

1. 定性分析 每种元素都有自己的特征光谱。试样被激发时如能产生某一元素的光谱, 则可确定含有该元素。

2. 定量分析

(1) 谱线强度法(不用内标)——摄谱法的低含量元素的分析有时用。

$$I = aC^b \quad (= a'e^{-\frac{E}{kT}} C^b) \quad (2)$$

式中 a 及 b 为常数 (e 为自然对数的底, E 为激发电位, k 为波兹曼常数 1.38×10^{-16} 尔格/K, T 为激发温度) b 与自吸收有关系。

(2) 内标法——摄谱法及光电法都用。

分析线 $I_1 = aC^b$

内标线 $I_2 = a_2 C_2^{b_2} = \text{常数}$

分析线对的强度比或相对强度 R

$$R = \frac{I_1}{I_2} = AC^b \quad (= A'e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}} C^b) \quad (3)$$

或者取对数, 则

$$\log R \equiv \log \frac{I_1}{I_2} = b \log C + \log A \quad (4)$$

式中 A 、 b 常数决定于谱线, 工作条件, 试样等等。

第二节 样品的蒸发、激发和谱线强度

在总论中曾指出谱线强度的产生过程是这样表示的, 即

$$C \rightarrow N \rightarrow N^* \rightarrow I \rightarrow T_\lambda$$

并表示 C ——样品中某元素含量

N ——蒸气云中此元素的浓度

N^* ——其中一部分被激发的原子浓度

I ——发射的光的强度(包含许多波长)

T_λ ——由分光仪器分开后某一波长 λ 的光的强度

I_λ 转变而得到的讯号(黑度 S 或光电仪器给出的读数)

总之, 谱线强度是含量的函数, 即 $I=f(C)$ 。但从含量到强度, 有中间环节, 每一个环节都最终影响这个函数关系。我们的任务是作光谱定量分析。因此, 我们对于整个过程应该有一个比较细致的概念, 以便把握住自己的工作。

一、光源作用的动态过程

样品在光源的作用下, 不断由固态转变为气态, 其中一部分被激发而发射光谱, 而这些气态的样品又不断地向四围扩散。因此分析间隙间的气态的样品是不断地在更新的。要求达到一个动态平衡, 即在光源作用一定时间以后, N 能够不变(N 为蒸气云中某元素浓度), 并且要求 N 大。要求 N 大, 才能使最后得到的讯号强。而要 N 大, 则 ① 必须蒸发速度大(而不是总的蒸发的样品多)。蒸发速度是单位时间内进入

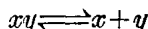
蒸气云的样品的量。② 扩散慢、要求扩散慢，就使样品停留在蒸气云中的时间长，或者称作寿命长。

二、蒸发过程

分子的离解为原子

用来作分析的谱线是由于原子或离子被激发而后发射的。首先样品中的分子必须离解为原子。最好是离解完全，即分子全部离解为原子，但有的分子离解不完全。

如以 xy 表示分子， x 之能否由 xy 中离解为原子、决定于① y 的存在，② 光源的温度，及③ xy 的离解能的大小。离解是可逆反应。



分子的不能完全离解为原子，影响 N ，将影响分析的灵敏度及准确度。

样品的挥发性及在分析间隙间的化学反应。

样品中包含的不同元素或者元素的不同化合物的挥发性不同，影响它们从样品中蒸发出来的先后及快慢、因此影响分析的灵敏度。

对于金属与合金的棒状样品，例如钢铁样品在空气中激发时，应考虑氧化问题；应考虑不同合金元素对氧的亲合力的大小问题。这是涉及预燃效应和第三元素影响的重要因素。还要考虑金属和合金中元素从样品中间向激发表面的扩散问题，不同元素扩散难易不同。就是由于这些因素，样品中元素被激发而产生的谱线强度不能立刻趋于稳定。所以在作光谱定量分析时，必须采用一定的预燃时间，在预燃以后方能开始曝光。这种现象可以用试验方法在摄谱法则作出以 ΔS (即分析线对的黑度差) 和 t (即激发样品后不同时

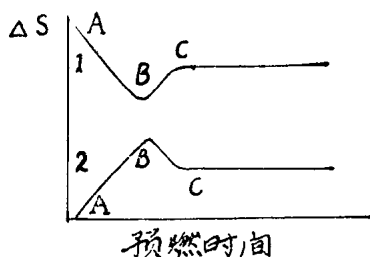


图 1.2-1

间)为坐标的预燃曲线而观察到。在光电法时则以 I (分析线的强度) 和 t 为坐标作预燃曲线。对于不同元素, 预燃曲线的形状也不同。上图 1.2-1 示预燃曲线的形状, 大致是两种类型。易氧化的元素如 Al、Ti、Si 等的形状如曲线①所示。不易氧化的元素如 Cu、Ni、Co 等的形状则如曲线②所示。

一般来说, 用电弧作光源, 预燃曲线很快就有水平部分, 而火花则要经过一段时间以后, 方趋水平。作分析时, 必须选用足够长的预燃时间, 使谱线的强度 (或分析线对的相对强度) 趋于稳定 (达到曲线水平部分) 以后, 才开始曝光。作出的预燃曲线可作为选择预燃时间的依据。

样品在惰性气体的气氛中激发、分析元素的谱线强度也不是立刻趋于稳定的。此时氧化问题自然已不存在, 因此扩散成为主要因素。有的元素, 例如 C、P、S, 作出的预燃曲线没有水平部分。这是由于这些元素的原子比较大, 不易由样品中间向表面扩散, 随着样品被激发以后, 样品表面局部出现这些元素愈来愈不丰富的情况。选择预燃时间只能按照其他大多数元素预燃曲线已趋水平而确定。对于这些元素, 自然因此将有较大的分析误差。

三、电 离 问 题

蒸气云中元素的浓度为 N ，但分为两部分，即中性的原子和原子电离而成的离子，而离子还可以分为一次电离离子，二次电离离子。更高次电离的离子在电弧及火花中比较少。

中性原子，一次电离离子，二次电离离子分别被激发，将发射波长不同的光谱(激发问题将有专节讨论)。

为讨论方便起见，如不考虑二次电离(一般在温度 7000°K 以下时可不考虑)， N 分为两部分，则 $N = N_a + N_i$ (N_a 及 N_i 为原子及离子两种浓度)。电离有个电离度。决定电离度的因素有两个：

1. 光源温度，
2. 元素的电离电位。

电离电位是原子电离成离子所需的能量，电离电位小，表示容易成为离子。各种原子的电离电位的数值可以在物理学手册，谱线波长表中查到。如电离度为 x ，则

$$N_i = xN$$

$$N_a = (1-x)N$$

电离度 x 则与表明电离现象的沙哈电离常数 $S_N(T)$ 有关，即

$$x = S_N(T) / [N_e + S_N(T)] \quad (5)$$

上式说明电离度取决于温度及电子浓度 N_e 。沙哈电离常数 $S_N(T)$ 是温度的函数，而是

$$S_N(T) = \frac{N_i N_e}{N_a} = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \frac{2Z_i}{Z_a} e^{-\frac{v}{kT}} \quad (6)$$

式中 m ——电子静止质量， 9.1091×10^{-28} 克

k ——波兹曼常数， 1.38054×10^{-16} 尔格/ $^{\circ}\text{K}$

h ——布朗克常数