

高等学校试用教材

发射光谱分析

李廷钧 编

蒋铁珊 张秉义 审校

原子能出版社

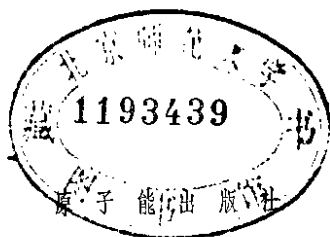
7/1/197/20

高等学校试用教材

发射光谱分析

李廷钧 编

蒋铁册 张秉义 审校



内 容 简 介

本书内容包括：光谱学基础、激发光源、光谱仪、检测系统、仪器的使用与维护、分析方法原理、分析技术基础以及分析方法等。书末附有思考题与练习题、附表。

本书可用作高等院校放射性岩矿分析专业的试用教材，也可供大专院校分析化学专业师生与从事发射光谱分析工作的科技人员参考。

高等学校试用教材 发 射 光 谱 分 析

李廷钧 编

蒋铁珊 张秉义 审校

责任编辑 周熙钦

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

北京市印刷一厂印刷

(北京市西便门)

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ ·印张 15·字数 360 千字

1983年11月第一版·1983年11月第一次印刷

印数 1—3820·统一书号：15175·523

定价：1.85元

前 言

本书根据 1978 年教材编审出版规划会议审定的编写大纲编写, 可用作高等院校放射性岩矿分析专业试用教材。

本书分为绪论、光谱学基础、激发光源、光谱仪、检测系统、仪器的使用与维护、分析方法原理、分析技术基础以及分析方法等九章。书末附有思考题与练习题、附表。书中对等离子体光源、激光显微光源、中阶梯光栅光谱仪、傅里叶变换光谱仪等较新的仪器和电子计算机的应用作了适当的介绍。

本书第九章第二节是邀请蒋铁珊同志编写的, 第九章第三节是邀请李维华同志编写的, 第九章第五节是邀请符廷发同志编写的。本书由蒋铁珊、张秉义同志审校。李炳林、符廷发同志对审校全书也做了大量的工作。本书经审稿会审定。参加审稿会的有中国科学院原子能研究所、地质科学院岩矿测试技术研究所、北京第三研究所、北京第五研究所以及华东地质学院等单位的代表。寿曼立同志对本书初稿提出了宝贵的意见, 并对书稿的修改提出了有益的建议。杨秀娥、方季青同志描绘了全书的插图。高良才、高森林、吕应松、刘望亲、叶如亮、马立成同志提供了参考资料和提出了宝贵意见。编者谨此一并致以衷心的感谢。

由于水平有限, 经验不足, 书中缺点和错误在所难免, 敬请读者指正。

编者

1982 年 12 月

目 录

前 言	ix
第一章 绪论	1
第一节 光谱学与光谱分析	1
一、光谱学的概念	1
二、光谱分析的分类	2
三、发射光谱分析的内容	4
第二节 发射光谱分析的简史	5
一、定性分析阶段	5
二、定量分析阶段	6
三、现代技术阶段	7
第三节 发射光谱分析的基本特点	7
一、测定元素	8
二、元素检出限	8
三、分析范围	10
四、精密度	10
五、分析速度	11
第四节 发射光谱分析的应用	12
一、在地质勘探中的应用	12
二、在冶金工业中的应用	13
三、在核工业中的应用	13
第五节 发射光谱分析的发展趋向	14
第二章 光谱学基础	17
第一节 原子的辐射	17
一、原子的运动状态	17
二、原子的矢量模型	20
三、原子的能级	23
四、原子的辐射	26

五、离子的辐射	29
第二节 原子光谱的规律	30
一、光谱线系	30
二、谱线的多重结构	36
三、谱线的超精细结构	39
四、谱线的场致分裂	41
第三节 谱线的特性	43
一、谱线的强度	43
二、谱线强度比	46
三、同位素谱线强度比	48
四、谱线的宽度	49
五、谱线的自吸	51
第四节 分子光谱与固体光谱	52
一、分子的辐射	52
二、常见的分子光谱	54
三、固体的辐射	56
第五节 元素光谱性质的周期性	57
一、元素的光谱结构	58
二、元素的激发能与电离能	58
三、元素的最后线波长	61
第三章 激发光源	64
第一节 火焰光源	61
第二节 弧光光源	66
一、直流弧光	67
二、交流弧光	69
三、特殊用途的弧光光源	73
四、弧光光源的应用	76
第三节 火花光源	77
一、高压火花	78
二、低压火花	81
三、火花放电的基本特性	82
四、特殊用途的火花光源	84
五、火花光源的应用	86

第四节 辉光光源	86
一、气体放电管	88
二、格里姆放电管	89
三、空心阴极放电管	90
四、辉光光源的应用	93
第五节 等离子体光源	94
一、直流等离子焰	95
二、感耦高频等离子炬	98
三、容耦微波等离子炬	108
四、等离子体光源的应用	110
第六节 激光显微光源	111
一、固体激光器	112
二、显微镜系统	116
三、辅助激发系统	118
四、控制电源	120
五、蒸发激发特性	121
六、激光显微光源的应用	124
第四章 光谱仪	126
第一节 光谱仪的光学系统	126
一、照明系统	127
二、成像系统	131
三、色散系统	135
四、光学系统的衍射现象	137
五、光学系统的光能损失	139
六、光谱仪的光学附件	141
第二节 光谱仪的光学特性	143
一、工作光谱区	143
二、色散率	143
三、分辨率	145
四、放大率	146
五、聚光本领	148
第三节 棱镜光谱仪	150
一、分光棱镜	150

二、棱镜光谱仪的光学特性	155
三、常用的棱镜光谱仪	160
第四节 光栅光谱仪	165
一、衍射光栅	165
二、光栅光谱仪的光学特性	170
三、光栅衍射的光强分布	173
四、光栅的谱线弯曲和象散	178
五、平面光栅光谱仪	181
六、凹面光栅光谱仪	185
七、谱级分离方法	188
第五节 干涉光谱仪	190
一、中阶梯光栅光谱仪	191
二、法布里-珀罗干涉光谱仪	193
第六节 干涉调制光谱仪	197
第五章 光谱的观测	202
第一节 看谱法	202
第二节 摄谱法	203
一、感光片的感光原理	204
二、感光片的乳剂特性	205
三、感光片的基本类型	207
四、光谱投影仪	210
五、光谱比长仪	212
六、测微光度计	214
七、光谱计算板	217
第三节 光电直读法	218
一、光电检测器	220
二、电视检测器	223
三、光电元件的基本特性	224
四、光电接收系统	226
第四节 电子计算机的应用	230
一、分析数据的处理	230
二、自动译谱	233
三、自动分析	235

四、在新型光谱仪器上的应用	238
第六章 仪器的使用与维护	240
第一节 激发光源的使用与维护	240
一、激发光源的性能与选择	240
二、激发光源的操作注意事项	242
三、弧光-火花发生器的使用与维护	243
四、感耦高频等离子炬发生器的使用与维护	247
五、激光显微光源的使用与维护	251
第二节 光谱仪的使用与维护	254
一、常用光谱仪的性能与选择	254
二、照明系统的安装与调整	255
三、成象系统的检查与校正	257
四、光谱仪整体的检查与校正	258
五、法布里-珀罗标准具的调节	262
六、光谱仪的维护与检修	263
第三节 观测仪器的使用与维护	268
一、光谱投影仪的使用与维护	268
二、测微光度计的使用与维护	270
三、光电直读光谱仪的使用与维护	272
第七章 分析方法原理	274
第一节 定性分析原理	274
一、分析线	275
二、光谱比较法	279
三、波长测定法	280
第二节 半定量分析原理	282
一、显线法原理	282
二、比较法原理	283
三、数阶法原理	285
四、相对比值换算法原理	285
五、权重系数法原理	288
第三节 定量分析原理	289
一、谱线强度与元素含量的关系	290
二、全能量法原理	293

三、内标法原理	294
四、基准线换算法原理	296
五、谱线黑度与元素含量的关系	298
六、积分电压与元素含量的关系	299
第八章 分析技术基础	301
第一节 标样的制备	301
一、溶液标样的制备	302
二、岩矿粉末标样的制备	302
三、矿物片状标样的制备	304
四、金属标样的制备	305
五、标样的检验	305
第二节 试样的处理	306
一、试样的一般处理方法	307
二、重砂矿物试样的制备	309
三、物理分离富集方法	310
第三节 常用的进样技术	313
一、电极	313
二、直立电极法	314
三、水平电极法	316
四、溶液进样法	319
第四节 试样的蒸发和激发	321
一、试样的蒸发	322
二、传递过程	325
三、解离过程和电离过程	327
四、激发过程	330
五、基体效应	331
六、载体和缓冲剂	332
七、常用的蒸发激发方法	334
第五节 摄谱技术	337
一、感光片的保存与使用	337
二、摄谱注意事项	338
三、感光片的化学处理	340
四、暗室处理技术	343

五、乳剂特性曲线的绘制	346
第六节 测光数据的处理	349
一、光谱背景的校正	349
二、标样空白的校正	351
三、谱线干扰的校正	353
四、乳剂特性差异的校正	355
五、常用的校正曲线	356
第七节 分析结果的误差统计	359
一、分析结果的误差来源	359
二、偶然误差计算	361
三、分析方法误差的评定	363
四、系统误差计算	366
五、光谱分析的总误差	368
六、光谱分析的检出限	370
七、光谱分析的灵敏度	371
第九章 试样分析方法	373
第一节 岩石矿物弧光光谱分析	373
一、半定量全分析	374
二、半定量多项分析	375
三、单矿物分析	376
四、铀和钍的测定	379
五、其它元素的测定	382
第二节 岩石矿石等离子体光谱分析	384
一、硅酸盐岩石的分析	385
二、岩石中铀和钍的测定	387
三、岩石矿物中稀土元素的测定	389
四、岩石矿物中锶和钡的测定	392
五、化探试样中多元素的测定	394
六、水中微量元素的测定	397
第三节 矿物激光显微光谱分析	400
一、定性分析	400
二、半定量分析	401
三、定量分析	403

四、重砂矿物量的测定	406
第四节 金属合金光谱分析	409
一、钢铁分析	409
二、铜及其合金的分析	410
三、镍及其合金的分析	412
四、铝及其合金的分析	414
五、镁及其合金的分析	415
六、金属锆的分析	416
七、金属合金中的气体分析	418
第五节 核燃料光谱分析	420
一、铀及其化合物的分析	421
二、钚及其化合物的分析	426
三、钍及其化合物的分析	427
第六节 同位素光谱分析	428
一、锂同位素的分析	428
二、铍同位素的分析	429
三、铅同位素的分析	429
四、铀同位素的分析	432
思考题与练习题	433
附表	442
附表一 核自旋量子数的数值	442
附表二 元素的配分函数	444
附表三 双原子分子的解离能	445
附表四 元素及其化合物的沸点	445
附表五 常用的光谱缓冲剂	448
附表六 常用激光显微光源的主要性能	452
附表七 常用棱镜光谱仪的主要性能	453
附表八 常用光栅光谱仪的主要性能	454
附表九 元素最后线	456
附表十 黑度转换	465
附表十一 背景校正 D 值	466
附表十二 背景校正 $\Delta S/\gamma$ 值	467
主要参考文献	459

第一章 绪 论

发射光谱分析是应用光谱学的重要分支，它在现代科学技术的各个领域和国民经济的许多部门获得了广泛的应用。为了学好这门课，先对这门学科的概貌做一个比较全面的介绍。

第一节 光谱学与光谱分析

为了更好地了解发射光谱分析的概况，下面分别介绍光谱学的概念、光谱分析的分类和发射光谱分析的内容。

一、光谱学的概念

光谱学是研究电磁辐射与物质相互作用的科学。它涉及物质的能量状态、状态跃迁以及跃迁强度等方面。通过物质的组成、结构及内部运动规律的研究，可以解释光谱学的规律；通过光谱学规律的研究，可以揭示物质的组成、结构及内部运动的规律。

我们知道，光的辐射实际上是电磁辐射，光波实际上是电磁波，光谱实际上是电磁波谱。电磁波谱可以按波长分为射频波谱(1—300 米)、微波波谱(0.3 毫米—1 米)、光学光谱(100 埃—300 微米)、X射线光谱(0.1—100 埃)和 γ 射线光谱(0.005—1.4 埃)等。光学光谱又可分为远紫外光谱区(100—2000 埃)、近紫外光谱区(2000—4000 埃)、可见光谱区(4000—7500 埃)、近红外光谱区(7500 埃—2.5 微米)、红外光谱区(2.5—50 微米)和远红外光谱区(50—300 微米)等。

不同波长的电磁波谱具有不同的能量，它由原子或分子内部的运动所产生。射频和微波波谱的能量较低，它们由分子转动、电子自旋和核自旋的能级跃迁所产生。光学光谱的能量较高，它

由原子或分子的外层电子的能级跃迁以及分子的振动和转动的能级跃迁所产生。X射线光谱的能量更高，它由原子的内层电子的能级跃迁所产生。 γ 射线光谱的能量最高，它由原子核的能级跃迁所产生。

电磁辐射与物质相互作用的过程不同，能量的传递方式也不同。根据能量的传递方式，光谱又可分为发射光谱、荧光光谱(发光光谱)、吸收光谱和赖曼光谱(联合散射光谱)等。物质的原子或分子吸收了外界的能量，然后以光能的形式发射辐射，这种光谱为发射光谱。原子或分子吸收了光子的能量，又以光能的形式发射辐射，这种光谱为荧光光谱。原子或分子吸收了光子的能量，不发射辐射，而是把光能转变为热能或其它形式的能量，这种光谱为吸收光谱。光子与原子或分子相互作用，交换了能量，改变了其原来的频率或波长，这种光谱为赖曼光谱。

电磁辐射的能量分布不同，波长或频率的分布也不同。根据波长分布的特点，光谱又可分为线状光谱、带状光谱和连续光谱。线状光谱由几个线系组成，线系由一根根分开的谱线组成；它是原子发射或吸收的波长间隔较大的不连续的辐射。带状光谱由几个谱系组成，谱系由几个谱序组成，谱序由较密的谱线组成；它是分子发射或吸收的波长间隔较小的不连续的辐射。连续光谱没有锐线或分立的谱带，它是由炽热的固体和液体、高压气体、电子离子复合或激发态分子解离等发射或吸收的在一定波长范围内的连续的辐射。

二、光谱分析的分类

我们知道，各种物质的辐射都直接反映物质的结构，就是说各种结构的物质都具有自己的特征光谱。因此，根据物质的特征光谱，可以研究物质的结构和测定物质的化学成分。这种利用特征光谱研究物质结构或测定化学成分的方法，统称为光谱分析。光谱分析分为发射光谱分析、荧光光谱分析、吸收光谱分析和赖曼光谱分析。

根据原子或分子的特征发射光谱来研究物质的结构和测定物质的化学成分的方法,称为发射光谱分析。发射光谱通常用火焰、火花、弧光、辉光、激光或等离子体光源激发而获得。发射光谱的波长与原子或分子的能级有关,一般位于近紫外-可见-近红外光谱区(2000—10000 埃),有时也位于远紫外光谱区(100—2000 埃)和红外光谱区(1—3 微米)。在发射光谱分析中应用最广的是原子发射光谱分析;只有在少数的情况下,才应用分子发射光谱分析。火焰光度分析也是一种原子发射光谱分析。等离子体发射光谱分析和激光显微光谱分析的出现,使原子发射光谱分析获得了新的发展。

根据原子或分子的特征荧光光谱来研究物质的结构或测定物质的化学成分的方法,称为荧光光谱分析。分子荧光光谱通常用紫外光(如汞弧灯)激发,它的波长与分子的共振能级有关,一般位于紫外-可见光谱区。原子荧光光谱则要用高强度辐射光源(如高强度空心阴极灯、无极放电灯或激光器等)激发,它的波长与原子的共振能级有关,一般也位于紫外-可见光谱区。X射线荧光则用高能辐射(如电子束、质子束或X射线)激发,它的波长与原子或分子的内层电子的能级有关,都落在X射线光谱区。用聚焦的电子束来激发试样表面微区的特征X射线荧光的分析方法,是X射线光谱分析的一种专门技术,称为电子探针微区分析。它与激光探针微区分析(激光显微光谱分析)相互配合,成为物质微区分析的良好手段。

根据原子或分子的特征吸收光谱来研究物质的结构和测定物质的化学成分的方法,称为吸收光谱分析。分子吸收光谱一般由连续光源(如钨丝灯)激发,它的波长与分子的电子能级、振动能级和转动能级有关,电子-振动光谱一般位于紫外-可见光谱区,振动-转动光谱位于红外光谱区,转动光谱则位于远红外光谱区。原子吸收光谱一般由锐线光源(如空心阴极灯)激发,它的波长与原子的共振能级有关,一般位于紫外-可见-近红外光谱区。红外分光光度分析和原子吸收光谱分析的发展,大大扩大了吸收光谱

分析的应用领域。

根据分子的特征赖曼光谱来研究物质的结构和测定物质的化学成分的方法,称为赖曼光谱分析(联合散射光谱分析)。赖曼光谱也需用锐线光源激发,它的谱线对称地排列于入射光的谱线的两侧。赖曼光谱谱线与入射光谱线的波长差(赖曼位移),反映了散射物质分子的振动-转动能级(或单纯转动能级)的改变。激光赖曼分光光度计的出现,使赖曼光谱分析得到了进一步的发展。

三、发射光谱分析的内容

发射光谱分析有着比较悠久的发展历史,比较完善的仪器设备,比较良好的实验技术,比较成熟的分析方法,已经得到广泛的应用。通常习惯上所说的光谱分析,就是指发射光谱分布,特别是指发射光谱化学分析。发射光谱化学分析,就是根据试样中不同原子或分子发射的特征光谱,来测定物质的化学成分的。

发射光谱分析过程分为三步,即激发、分光和检测。第一步是利用激发光源使试样蒸发出来,然后解离成原子,或进一步电离成离子,最后使原子或离子得到激发,发射辐射。第二步是利用光谱仪把光源所发出的光按波长展开,获得光谱。第三步是利用检测计算系统记录光谱,测量谱线波长、强度或宽度,并进行运算,最后得到试样中元素的含量。

虽然发射光谱分析的过程比较简单,但是发射光谱分析的内容却相当广泛。学习发射光谱分析,必须掌握光谱学的基本理论和光谱仪器(包括激发光源、光谱仪和检测设备等)的工作原理,还要掌握发射光谱分析方法原理、实验技术和分析方法。现代光谱仪器是光、机、电三结合的设备,因此对光学技术(包括激光技术)、电子学技术、等离子技术和精密机械等方面的有关知识也要有所了解。

根据试样的处理方式,发射光谱分析的方法可分为两种。一般情况下,试样只需进行简单的处理就可直接送入激发光源,进行光谱测定。这种不需预先进行复杂的化学处理的光谱分析方

法，称为直接光谱分析法。直接光谱法一般采用粉末进样或固体进样。在某些情况下，为了改善元素检出限和分析准确度，试样需要预先经过化学处理，才能进行光谱测定。这种光谱分析方法，称为化学光谱分析法。化学光谱法一般采用溶液进样或干渣进样。

根据光谱的检测方式，发射光谱分析有看谱法、摄谱法和光电直读法。看谱法是直接用眼睛来观察光谱的，现已很少使用。摄谱法是用感光片记录光谱的，目前仍然广泛使用。光电直读法是用光电元件记录光谱的，现在正在逐步推广。光电直读法比摄谱法简便和快速，它把记录、测量和计算三个环节连结在一起，我们可从仪器直接获得分析结果。

第二节 发射光谱分析的简史

发射光谱分析的出现，已经有一百多年。根据发射光谱分析发展过程的特点，大致可以分为定性分析阶段、定量分析阶段和现代技术阶段。

一、定性分析阶段

早在十七世纪中叶，牛顿利用三棱镜观察了太阳光谱，揭开了光谱学的序幕。直到十九世纪初，沃拉斯顿 (Wollaston) 采用狭缝分光装置，获得了清晰的光谱线。随后，夫朗霍费 (Fraunhofer) 设计制造了分光镜，发现了太阳光谱中的吸收暗线。十九世纪二十年代，塔尔博特 (Talbot) 先后研究了钠、锂、铯的谱线和铜、银、金的谱线，提出了元素特征光谱的概念。十九世纪五十年代末至六十年代初，克希霍夫 (Kirchhoff) 和本生 (Bunsen) 改善了分光镜，并把它应用于化学分析，发现了光谱与物质组成之间的关系，确认和证实各种物质都具有自己的特征光谱，从而建立了光谱定性分析的基础。此后，他们以及许多分析工作者利用光谱定性分析，先后发现了一些碱金属、分散元素、稀有气体