

有自吸收现象时谱线强度 与物质浓度的关系*

何 怡 贞 徐 升 美

(中国科学院金属研究所)

提 要

谱线强度 (I) 与物质浓度 (C) 之间的定量关系是定量光谱分析的物理基础。由于实际光源中的谱线或多或少地都有自吸收现象, 所以在实际情形下, I 与 C 的关系是较为复杂的。

本文中应用迁移取样法进行钢铁中的硅的光谱分析, 选择了适当的条件, 使 Si 2516 多重谱线系中的 Si 2519 线在光源中不发生自吸收, 因而可以用它的强度代表光源中的物质浓度, 同时测定了多重谱线系中发生自吸收最严重的 Si 2516 线的定标曲线斜度 b 与物质浓度 C 的关系 ($b = k \log C + \beta + 1$), 从而得出 I 与 C 的关系式如下:

$$\log I = \frac{k}{2} (\log C)^2 + (\beta + 1) \log C + \alpha,$$

这里 β 与 α 是试验条件下的两个常数; k 是 b 与 $\log I_{2519}$ 的关系直线的斜度。在理想的情形, 当谱线没有自吸收时, $b = 1$, $k = 0$, 所以 $\log I$ 与 $\log C$ 之间便有直线的关系; 当谱线有自吸收时, 谱线的强度与物质的浓度有抛物线的关系。这个关系式所描述的与在较大浓度范围内一般实验中所观察到的一致。

一. 引 言

定量光谱分析的基础是谱线强度 (I) 与分析元素的浓度 (C) 之间有一个经验关系:

$$I = a C^b \quad (1)$$

或

$$\log I = b \log C + \log a, \quad (1a)$$

这里 a 和 b 是与实验条件有关的两个常数。由于光谱光源的复杂性, 在进行实际分析时必须采用内标法, 就是按照下面的公式来制定定标曲线:

$$\log \frac{I}{I_s} = b \log C + A, \quad (2)$$

这里 I_s 是内标谱线的强度, A 是一个与实验条件有关的常数。

实际光源是一个有一定厚度的、温度不均匀的发光体, 所以光谱线或多或少地都有自吸收现象。公式 (1) 中的常数 b 与自吸收有关, 这个常数也就代表着公式 (2) 所表示的定标曲线的斜度。在实际光谱分析中, 常遇到定标曲线的斜度太低 ($b \ll 1$), 定标曲线的直

* 1957年5月24日收到。

綫部分不大， b 隨着分析元素的含量的升高而降低等現象。這說明了 $\log I$ 與 $\log C$ 之間有比較複雜的關係。在文獻中還沒有看到一個當有自吸收現象發生時，實際光譜分析中的譜綫強度與物質濃度之間的普遍的關係式。

Hemmendinger 曾經從原子按能級的分布和躍遷几率等因素出發，討論了電極中的物質濃度與譜綫總強度的關係^[1]。他還指出，在處於熱平衡狀態的、均勻的光源中，當發射氣體的厚度不太大時，譜綫總強度的增加首先與原子數成正比，在這個階段，譜綫的輪廓主要是決定於 Doppler 效應。隨後譜綫的輪廓開始改變，譜綫的中央部分達到最大值而譜綫的寬度則繼續增加。在後面這個階段，譜綫的輪廓已不決定於 Doppler 效應而決定於原子能級的自然寬度，譜綫總強度的增加與原子數的平方根成正比。Соболев 測量了在火焰中 ($T=2400^\circ\text{K}$) 的 Na, Li, Ca, Tl 等元素所發射的某些譜綫的輪廓。實驗證明，當火焰中的元素的濃度較低時，譜綫的輪廓可以用適合於 Lorentz 和 Doppler 效應的 Voigt-Reiche 公式來描述。他進一步用光电倍增管測量了譜綫的總能量，在低濃度時，與原子數 N 有直綫的關係，在濃度較高時，與 \sqrt{N} 成正比^[2]。Мандельштам 曾經考慮了譜綫的自吸收，假定譜綫的輪廓與史塔克效應有一定的關係，然後從理論上推導出一個非常複雜的、包含有譜綫半寬度數值的譜綫強度與物質濃度的關係式^[3]。

在本文中，我們嘗試着根據在不同實驗條件下的光譜分析，來系統地尋求 b 與 $\log C$ 的定量關係，然後根據這個關係來推導有自吸收現象時 $\log I$ 與 $\log C$ 之間的依賴關係。為了達到這個目的，我們選定了遷移取樣法來改變在弧柱中物質的濃度，並且選定了鑄鐵中的硅，用 Si 2516 譜綫進行分析。下面報導在這方面所得到的一些結果。

二. 實驗步驟和結果

一. 關於遷移取樣法條件的選擇

從文獻中我們看到，遷移取樣法可以提高定標曲綫的斜度 b 。用遷移取樣法分析合金中的高含量合金元素和鑄鐵中的硅所得的準確度，比用一般的光譜分析方法為高^[4,5]。

遷移取樣法的依據是：在電弧或電火花燃燒時，由於電極間的物質的遷移作用而使試樣的物質聚集在對電極的一端。我們把這個附着試樣物質的對電極叫做取樣電極，並且用‘它’代替試樣作為攝譜分析的對象。前人的實驗證明，取樣電極上的物質成分是原試樣的成分的一個一定的函數，所以用遷移取樣法進行光譜分析時可以用原試樣的含量制定定標曲綫^[5,6]。我們認為，遷移取樣法能夠提高定標曲綫斜度的主要原因，是由於用取樣電極攝譜時，弧柱中的物質濃度比用原試樣時為低。一般採用的對電極材料是銅或碳。我們用銅電極作為取樣電極，因為銅電極的表面容易保持一致；我們用碳電極作為攝譜時的對電極，因為上下都用銅電極時電弧在某些條件下不夠穩定。

用遷移取樣法進行試驗時，除了可以改變攝譜的條件以外，還可以改變遷移的條件。為了在選定最適當的試驗條件時有所依據，我們比較系統地考察了各種因素對於定標曲綫 (Si 2516-Fe 2518) 斜度 b 的影響。實驗所用的一般條件如下：遷移極距 2 毫米；遷移電流 3 安；遷移時間 10 秒；攝譜極距 2 毫米；攝譜電流 3 安；沒有預燃；曝光時間 30 秒。圖 1—4 中的各曲綫表示當攝譜電流、攝譜極距、遷移電流和預燃時間改變時，定標曲綫斜度 b 所發生的變化。每個數據是 8—12 次攝譜的平均值。

定标曲线斜度 b 与谱线的自吸收有密切关系, 谱线的自吸收决定于弧柱中的能量和电极间的物质的浓度。而在摄谱时改变光源的电流或极距都直接影响激发温度和电极温度, 所以摄谱电流、摄谱极距与 b 之间有比较复杂的关系(图1, 2)。在这些情形下, b 的降低或升高是不能单纯地用弧柱中物质浓度的增加或减少来解释的。

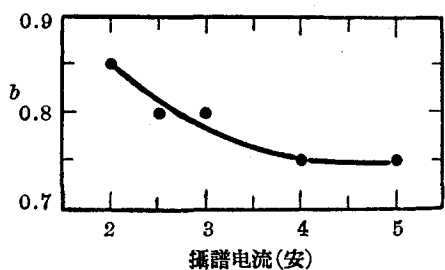


图1. 摄谱电流与 b (Si 2516-Fe 2518) 的依赖关系

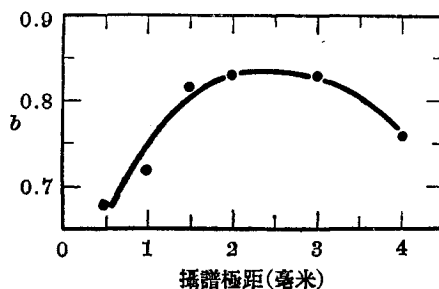


图2. 摄谱极距与 b (Si 2516-Fe 2518) 的依赖关系

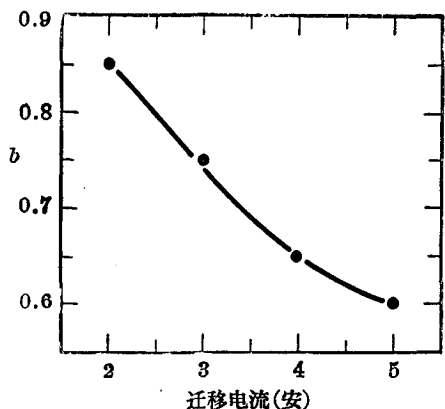


图3. 迁移电流与 b (Si 2516-Fe 2518) 的依赖关系

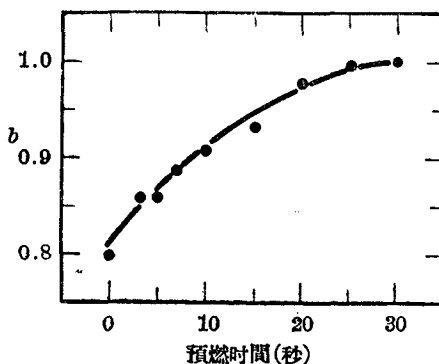


图4. 预燃时间与 b (Si 2516-Fe 2518) 的依赖关系

图3中指出 b 随着迁移电流的增高而降低, 这显然是由于迁移电流越大则取样电

极上所凝聚的物质越多。当摄谱条件保持不变时, 迁移电流对于 b 的影响主要是由于电极间物质浓度的改变。

至于图4中所示的增加预燃时间使 b 提高的现象, 在一般金属光谱分析中是看不到的。图5所示的是用普通电极与迁移取样电极分别得到的Si和Fe的燃烧曲线。可以看到,

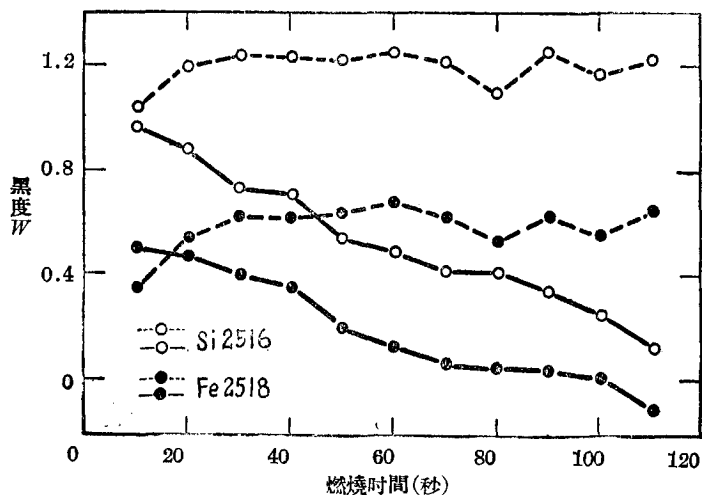


图5. Si和Fe的燃烧曲线: ---普通法, ——迁移取样法

用普通金屬電極時，Si 和 Fe 綫的黑度在燃燒 20 秒後，基本上都保持在一定範圍內，並不隨着燃燒時間的增加而改變。在相同的條件下，用遷移取樣電極進行試驗時，Si 和 Fe 的譜綫黑度却一直隨着燃燒時間的增加而降低。這些試驗指出，在用原試樣作為電極時，弧柱中的物質濃度可以認為基本上是不變的，而用取樣電極時，物質的濃度却隨着燃燒時間的增加而減少。圖 6 是用遷移時間不同的取樣電極所測的 Si 2516-Fe 2518 的燃燒曲綫。

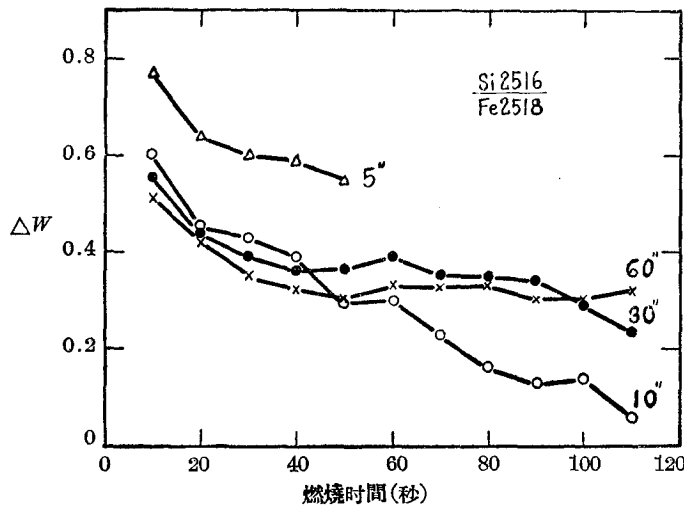


圖 6. 用不同遷移取樣時間的 Si 2516-Fe 2518 的燃燒曲綫

這里指出，Si-Fe 的相對蒸發量在燃燒的初期和後期表現得不一致，但是由圖可以看出，當遷移取樣時間超過 30 秒以後，Si-Fe 譜綫相對強度的燃燒曲綫在燃燒 90 秒以內是穩定的。我們認為遷移取樣法中的預燃時間對於 b 的影響直接反映着弧柱中物質的濃度對於 b 的影響，這與改變遷移電流的影響相似（見圖 3, 4）。由於改變預燃時間比改變遷移電流在操作中容易控制條件，所以我們在以後的實驗中，決定利用一套樣品應用遷移取樣法改變預燃時間來改變弧柱中物質的實際濃度。例如，用 8 個不同的預燃時間就相當於用了 8 套含量不同的樣品。在一般的光譜分析方法中，選擇大量成分不同的樣品來研究 b 與分析元素濃度 C 的關係是有困難的。

二. 關於實驗譜綫的選擇

我們已經看到 Si 2516-Fe 2518 定標曲綫的斜度對於 Si 的濃度的變化是很靈敏的。Si 2516 是矽靈敏綫中最強的一條譜綫。它同其他 5 條譜綫形成一個多重譜綫系 ($\lambda\lambda$ 2506, 2514, 2516, 2519, 2524, 2528)。表 1 中的左邊列出屬於 Si 2516 同一個多重譜綫系中的各譜綫的上下能項和激發能。從理論上講，在同一個多重譜綫系中的譜綫的相對強度決定於有關原子的不同能級的一些基本常數。因此，在正常情形下，當譜綫沒有顯著的自吸收現象或其他的干擾時，一個多重譜綫系中各綫的相對強度具有固定值。實驗值與這些固定值的差別往往反映着在試驗條件下這些譜綫的不同自吸收現象。從表 1 中所示的各譜綫的強度 ($\log I_x$) 和相對強度 ($\log \frac{I_x}{I_{2519}}$) 來看，在不同光源中，同一對綫的相對強度可以有很大的差別。在所有的形式下，從它們的絕對強度來看，都是 Si 2516 的最強，Si 2519 的最弱。但是 $\log \frac{I_{2516}}{I_{2519}} = \Delta R_{2516}$ 值在普通法中，當攝譜電流為 5 安時比電流為 3 安時為小，這說明電弧電流的增大使比較強的譜綫的自吸收更為嚴重。用遷移取樣法所得到的 ΔR_{2516} 相當於用普通法 (3 安) 時的兩倍 ($\frac{55}{28}$)，這表示在遷移法中，Si 2516 的自吸收較用普通法而電流為 3 安時還要少。對於其他的譜綫來說也有相似的現象，但是差別的程

表 1. Si 2516 的多重譜綫系中各綫在不同实验条件下的强度与相对强度

Si 譜綫 (埃)	譜綫的 上下能項 ^[7] (3P4S) - (3P ²)	激發能 ^[8] (电子伏)	log I _x				log $\frac{I_x}{I_{2519}} = \Delta R_x$					
			普通法 (鑄 鉄)		碳電極法 (Al ₂ O ₃)	溶液法 (爐渣)	迁移法 (鑄鉄)	普通法 (鑄 鉄)		碳電極法 (Al ₂ O ₃)	溶液法 (爐渣)	迁移法 (鑄鉄)
			5 安	3 安			5 安	3 安				
2516	³ P ₂ ⁰ - ³ P ₂	4.95	1.23	1.06	1.37	1.00	1.02	0.19	0.28	0.42	0.56	0.55
2528	³ P ₁ ⁰ - ³ P ₂	4.93	1.13	0.90	1.12	0.63	0.63	0.09	0.12	0.17	0.19	0.16
2506	³ P ₂ ⁰ - ³ P ₁	4.95	1.10	0.87	1.11	0.62	0.63	0.06	0.09	0.16	0.18	0.16
2524	³ P ₀ ⁰ - ³ P ₁	4.92	Fe 綫干扰		1.07	0.56	Fe 綫干扰	—	—	0.12	0.12	—
2514	³ P ₁ ⁰ - ³ P ₀	4.93	1.13	0.88	1.06	0.55	0.60	0.09	0.10	0.11	0.11	0.13
2519	³ P ₁ ⁰ - ³ P ₁	4.93	1.04	0.78	0.95	0.44	0.47	0	0	0	0	0

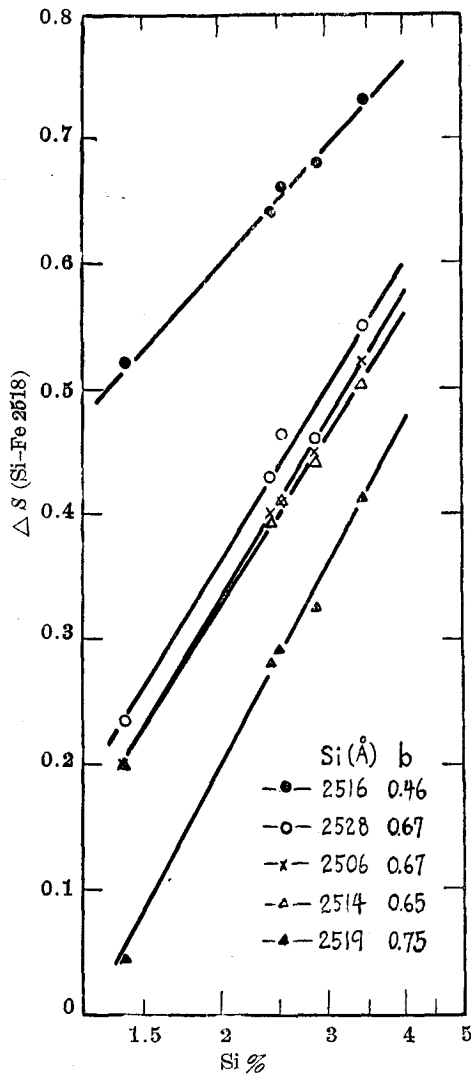


圖 7. 用普通法时,不同 Si 綫的定标曲綫

不同。总的來說,用迁移法可以有效地减少較强的譜綫的自吸收現象。用杯形電極溶液法进行爐渣的光譜分析中所測到的 Si 譜綫的相对强度值与迁移法中的很相近,这說明了在所选择的爐渣分析的条件下,弧柱中 Si 的濃度并不高,所以 Si 譜綫的自吸收現象比較不显著。

圖 7 中所示的是用普通法时在同一个攝譜条件下所測定的不同 Si 綫的定标曲綫,它們的内标綫都是 Fe 2518。这些定标曲綫的斜度显然有一定的差别, Si 2516 的最小, Si 2519 的最大。所有这些譜綫与 Fe 2518 的激發能差都几乎相等 ($\Delta E < 0.08$ 电子伏),因而这里所表现的 b 的不同主要是由于不同 Si 綫的自吸收程度的不同所引起的。

上面的一系列試驗結果一致指出,在 Si 2516 的多重譜綫系中, Si 2516 的自吸收最严重,在不同实验条件下它与 Si 2519 的相对强度的变化最大,它的定标曲綫的斜度最小。因此,我們可以选择能满足下面的要求的条件来研究定标曲綫斜度 b 与分析元素濃度 ($\log C$) 的关系:当 Si 2519 已經沒有自吸收現象即 $b \sim 1$ 时, $\log I_{2519}$ 与 $\log C$ 的差别只是一个常数,这样便可以用 $\log I_{2519}$ 在不同条件下的变化来代表 $\log C$ 的变化;同时在这些不同条件下, Si 2516 的自吸收的程度随着条件的改变而改变,即引起 Si 2516-Fe 2518 定标曲綫的斜度 b 的系統的改变。

通过一系列的試驗，最后根据圖 8 中的曲綫，肯定了所选定的下列实验条件能够符合上面的要求。样品的含硅量是 2.8% 左右，迁移电流是 3 安，迁移極距是 2 毫米，迁移时

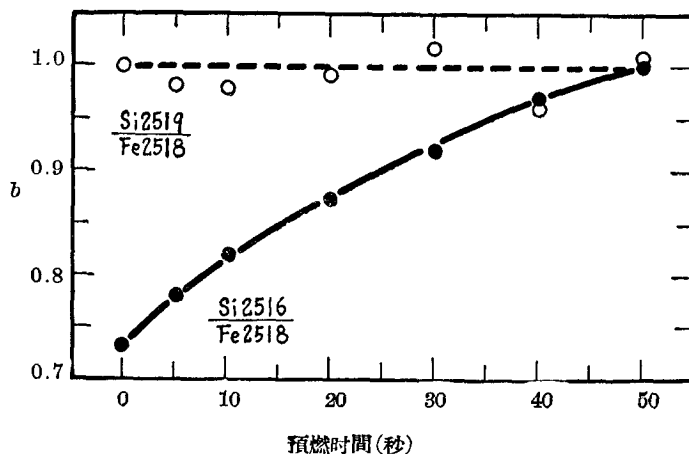


圖 8. 預燃時間(秒)与 b (Si 2516-Fe 2518) 和 b (Si 2519-Fe 2518) 的依賴关系

間是 30 秒，攝譜的电流、極距、時間与迁移时所用的条件相同，但是在攝譜之前用不同的預燃時間(0, 5, 10, 20, 30, 35, 40, 50 秒)。从圖 8 中的曲綫可以看出，在所选择的試驗条件范圍內，Si 2519-Fe 2518 定标曲綫的斜度 b 都接近于 1，而 Si 2516-Fe 2518 定标曲綫的斜度則随着預燃時間的增加而增加。

三. 定标曲綫(Si 2516-Fe 2518)斜度 b 与譜綫强度(Si 2519)的关系

按照上面所选择的条件，我們用一套 6 个鑄鉄样品进行試驗。这些样品的含硅量是 2.15%，2.50%，2.68%，3.02%，3.09%，3.43%。用光譜分析对于这些样品进行反复檢查，結果指出它們是比較均匀的，它們的組織結構是一致的，因而不致于發生組織結構对于光譜分析的影响。

圖 9 中所示的是迁移后用 8 个不同預燃時間所得的 8 条定标曲綫。每一个数据都是 4—5 次試驗的平均值，在每次試驗中攝譜 4 条。 b 值的每一次測量誤差小于 ± 0.05 。如果要使 b 值測得更准确，就需要样品含硅量的范圍更大，但是当含硅量的范圍太大时，所測定的 b 值便相当于某一个濃度范圍內的 b 的平均值而不是某一个一定的濃度所相当的 b 值。由圖可見，在我們所选择的条件下和所用的硅含量范圍內，可以認為，当預燃時間相同时， b 值基本上是不变的。

这套样品的硅含量的平均值是 2.81%，因此我們用含硅 2.68% (最接近平均值) 的試样来測定在相应条件下 Si 2519 的譜綫强度。为了避免在处理不同照相干板时所引起的譜綫的絕對黑度的差別，在同一干板上用 8 个不同預燃時間的条件进行攝譜，从而得出系列 Si 2519 的强度值。除了 5 秒和 35 秒的数据是根据一次攝譜的結果外，其他的都是三次攝譜的結果的平均值。它們的相对值的誤差小于 0.01。試驗的結果彙集如下：

預燃時間(秒):	0	5	10	20	30	35	40	50
b (Si 2516-Fe 2518):	0.73	0.78	0.82	0.87	0.92	0.94	0.97	1.01
$\log I_{2519}$:	1.02	0.92	0.83	0.72	0.62	0.58	0.51	0.43

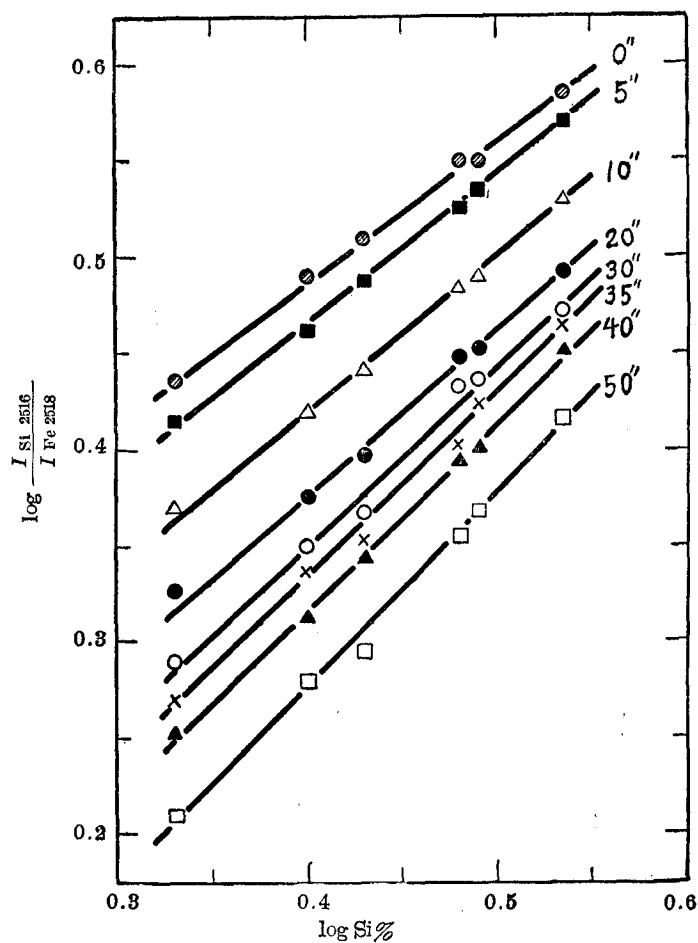


圖 9. 迁移取样法中不同預燃時間(秒)的定标曲綫(Si 2516-Fe 2518)

由圖 10 可見, 当 Si 2516 有自吸收現象时, Si 2516-Fe 2518 定标曲綫的斜度与

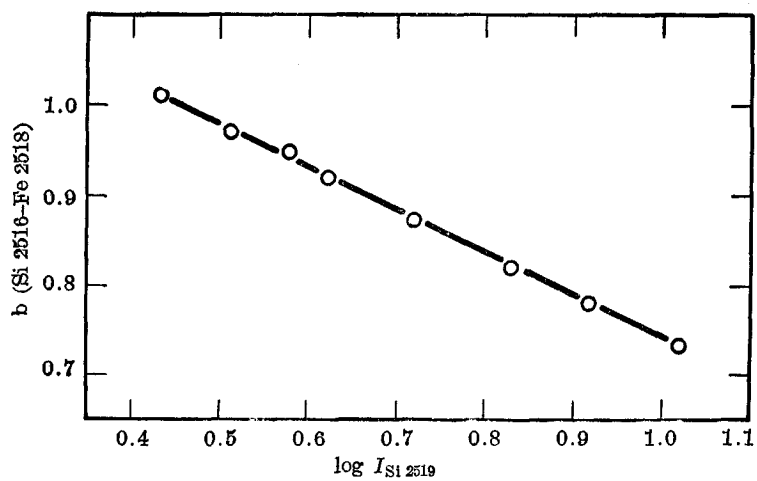


圖 10. b (Si 2516-Fe 2518) 与 $\log I_{2519}$ 的依賴关系

$\log I_{2519}$ 之間有一個直綫關係，並且可以用下式來表示：

$$b = k(\log I_{2519} - \log I'_{2519}) + B, \quad (3)$$

這裡 k 是直綫的斜度，在所用的實驗條件下，由圖可以得出 $k \sim -1/2$ 。 I'_{2519} 是當 b 達到 1 時的 I_{2519} 值，即 $b=1$ ， $\log I_{2519} = \log I'_{2519}$ ，所以 $B=1$ 。在譜綫沒有自吸收的情形，例如對於 Si_{2519} 來說，(1a) 式具有下面的形式：

$$\log I_{2519} = \log C + \log a. \quad (4)$$

把(4)式代入公式(3)，得出

$$b = k \log C + k(\log a - \log I'_{2519}) + 1, \quad (5)$$

或

$$b = k \log C + \beta + 1, \quad (5a)$$

這裡 $\beta = k(\log a - \log I'_{2519})$ 是試驗條件下的一個常數。公式(5)表示 b 與 $\log C$ 的定量關係。一般認為，公式(1)和公式(5)中的 a 是與電極中物質的蒸發有關的，它的變化只能引起定標曲綫的平移。但是從(5)式可以看出，如果 $k \neq 0$ ，即分析元素的譜綫有自吸收的情形， a 的改變也會同時引起 b 的改變即定標曲綫的轉動。

三. 光譜分析定標曲綫公式的普遍形式

表示 b 與 $\log C$ 的關係的公式(5)是根據 $\text{Si } 2516$ 和 $\text{Si } 2519$ 兩條譜綫在一定試驗條件下的變化而推導出來的，至於從硅的其他譜綫或其他元素的譜綫能否得到相似的關係，尚待進一步的試驗來證明。

但是我們可以根据上面的 b 與濃度的關係來推導在有自吸收時譜綫的強度與物質濃度的關係式，如果這樣所得到的關係式在較大濃度範圍內與文獻中所描述的“增長曲綫”的形狀相符合^[9]，那麼我們便很有理由把這個關係式看作光譜分析定標曲綫公式的一個比較普遍的形式，同時也就間接地說明了公式(5)具有較普遍的意義。

從一般的定標曲綫來看， b 等於定標曲綫的斜度 $\frac{\Delta(\log I)}{\Delta(\log C)}$ ，但是當定標曲綫並不是一條直綫時， b 的更確切的定義是 $\frac{d(\log I)}{d(\log C)}$ 。把這個代入(5a)中的 b ，然後積分，得到這

$$\int d(\log I) = \int (k \log C + \beta + 1) d(\log C),$$

$$\log I = \frac{k}{2} (\log C)^2 + (\beta + 1) \log C + \alpha, \quad (6)$$

里 α 是積分常數。由(6)式可見， $\log I$ 與 $\log C$ 是一個拋物綫的關係。

這種拋物綫關係指出，在譜綫有自吸收的情形，當濃度(C)不太大時， $\log I$ 繼續隨着 $\log C$ 的增加而增加，但是由於 k 是負值， $\log I$ 的增長率將逐漸降低，最後 $\log I$ 將要隨着 $\log C$ 的增加而減小。這種情況與一般實驗中所觀察到的一致^[10,11]。

在沒有自吸收的情形， $k=0$ ，公式(6)便變為

$$\log I_0 = \log C + \alpha_0, \quad (7)$$

這裡 I_0 和 α_0 分別是沒有自吸收的譜綫的強度和常數。這便成為一般的公式(1a)同時 $b=1$ ， $\log a = \alpha_0$ 。

根据以上的討論,可以認為公式(6)有可能作为光譜分析定标曲綫的一种比較普遍的公式,它的应用范围比公式(1a)的广,其中所含的常数 k 比公式(1a)中的常数 b 的适用范围寬。

四. 討 論

最后,我們可以求出 $\log \frac{I}{I_0}$ 与 $\log C$ 之間的关系,与实验曲綫作比較,来进一步地考察有自吸收时譜綫强度与物質濃度的关系。 I 是有自吸收的譜綫的强度, I_0 是沒有自吸收的譜綫的强度,而这两条譜綫是属于同一个多重譜綫系的。从公式(6)和(7)得出:

$$\log \frac{I}{I_0} = \frac{k}{2} (\log C)^2 + \beta \log C + A', \quad (8)$$

式中的 A' 代表 $(\alpha - \alpha_0)$ 。我們看到 $\log \frac{I}{I_0}$ 与 $\log C$ 也是一个抛物綫的关系,在 $k=0$ 的情形, $\beta=0, \log \frac{I}{I_0} = A' = \text{常数}$, 所以对于一个多重譜綫系中兩条都沒有自吸收的譜綫來說,它們的相对强度应当是一个恒量。如果其中一条譜綫有自吸收, $\log \frac{I}{I_0}$ 便随着 $\log C$ 的增加而减小。但是由于这两条譜綫的激發能的差別很小,所以凡是不影响譜綫自吸收的一些因素的变化在实验中都不应当引起 $\log \frac{I}{I_0}$ 的变化,因而沒有自吸收的譜綫在这里就起了一般光譜分析中的内标綫的作用,这样便可以用同一个元素的兩条譜綫来进行所謂的对光譜分析。过去有关这方面的工作不多,在 Ahrens 的書中曾經介紹了 Canney 所得的 $\log \frac{I_{K4044}}{I_{K4047}} - \log K_2 O\%$ 的試驗曲綫^[12]。到目前为止,在文献中还没有看到有关 $\log \frac{I}{I_0}$ 与 $\log C$ 的依賴关系公式。这个試驗曲綫的形狀与抛物綫很相近,是可以用我們上面所提出来的关于 $\log \frac{I}{I_0}$ 与 $\log C$ 的公式(8)来描述的。从另一方面看,如果根据公式(1a),假定 b 与 b_0 分別是有自吸收与沒有自吸收譜綫的 b 值,那便得到

$$\log \frac{I}{I_0} = (b - b_0) \log C + \log \frac{a}{a_0}. \quad (9)$$

由于 $b_0 > b$, 所以 $\log \frac{I}{I_0}$ 也是随着 $\log C$ 的增加而减小,不过(9)式中所表示的是一个直綫关系,与 Canney 的試驗結果完全不符合。

上面比較更进一步地說明了本文中根据硅的实验数据所推导出的公式(5)和(6)是具有較普遍意义的。为了对于这个问题作进一步的探討,我們正在系統地研究較大的含量濃度范围内的和其他元素的譜綫的情形。

参 考 文 献

- [1] Hemmendinger, H., *J. O. S. A.* **31** (1941), 150.
- [2] Соболев, Н. Н., The shape and width of spectral lines emitted by a flame and by a direct current arc. 第VI届国际光譜會議報告(荷蘭,1956年5月).
- [3] Мандельштам, С. Л., *Изв. АН СССР, серия физич.* **4** (1940), 150.
- [4] Свентицкий, Н. С. и Таганов, К. И., *Изв. АН СССР, серия физич.* **12** (1948), 398.
- [5] Malamand, F., *P. Ж. Ф.* (1954), № 2, 2155.

- [6] Таганов, К. И., *Изв. АН СССР, серия физич.* **18** (1954), 299.
 [7] Ricard, R., *Congr. groupe avances. method. anal. spectrograph. products mét. Paris* **17** (1954), 119.
 [8] Чайдель, А. Н., Прокофьев, В. К., Райский, С. М., Таблицы спектральных линий (Гистех, 1952), стр. 401.
 [9] Мандельштам, С. Л., Введение в спектральный анализ (Огиз. Гостехиздат, 1946), стр. 43.
 [10] Ahrens, L. H., *Spectrochemical Analysis* (Addison-Wesley, 1950), p. 95 (殷守万譯, 分光化学分析, 地質出版社出版, 1956, 第120頁).
 [11] Вятский, А. Я. и Начибина, И. М., *ДАН СССР* **98** (1954), 59 [物理譯報, **2** (1955), 274].
 [12] Ahrens, L. H., *Spectrochemical Analysis* (Addison-Wesley, 1950), p. 99 (殷守万譯, 分光化学分析, 地質出版社出版, 1956, 第124頁).

THE RELATION BETWEEN SPECTRAL LINE INTENSITY AND CONCENTRATION OF THE CONSTITUENT IN THE PRESENCE OF SELF-ABSORPTION

HO I-DJEN HSU SHENG-MEI

(Institute of Metal Research, Academia Sinica)

ABSTRACT

The functional relationship between intensity (I) of an emitted line and concentration (C) of emitting atoms serves as the physical basis for quantitative spectrochemical analysis. The presence of self-absorption in spectral lines of most laboratory light sources, however, makes the dependence of I on C complicated.

A study of variation of slope (b) of the calibration curve (Si 2516-Fe 2518) with concentration of silicon in cast iron samples by the "transfer method" of spectral analysis was carried out under the condition that within the range of Si content studied, Si 2519 was free from self-absorption and Si 2516, the most intense component of the multiplet was showing self-absorption. A straight line has been obtained by plotting b versus $\log I_{2519}$ which was used as a measure of $\log C$. From the slope (k) of this straight line, following relationships were derived:

$$b = k \log C + \beta + 1, \quad (1)$$

and
$$\log I = \frac{k}{2} (\log C)^2 + (\beta + 1) \log C + \alpha, \quad (2)$$

where β and α are experimental constants. In the case of Si 2516, the value of k has been found to be about $-\frac{1}{2}$. The change of spectral intensity with concentration in the presence of self-absorption expressed by equation (2) was found to be in agreement with laboratory observations in general.