

关于光谱分析中定标曲线斜度的讨论^{*†}

徐升美 何怡贞

(中国科学院金属研究所)

提 要

为了说明Si 2516线的定标曲线的斜度与物质浓度的定量关系是否有更普遍的意义,我们进一步考察了钴、镍的多重谱线系中13条谱线的定标曲线的斜度与物质浓度的关系。一系列的实验结果指出,对某一谱线来说,定标曲线的斜度决定于物质的浓度;在另一方面,当分析物质的浓度在一定范围时,多重谱线系中不同谱线的定标曲线的斜度与相应谱线的固有强度也有线性的定量关系。因此我们可以认为在光谱分析中,定标曲线的斜度 b 主要决定于谱线的强度。对 b 的物理意义的进一步了解,指出了在实际分析时提高定标曲线斜度的一些途径。

一. 引 言

在用迁移取样法进行钢铁中硅的光谱分析时,我们测定了多重谱线系中自吸收最严重的Si 2516线的定标曲线斜度 b 与物质浓度 c 的定量关系,从而推导出谱线有自吸收时,谱线强度与物质浓度有抛物线的关系^[1]。为了阐明从这些实验数据所推导出的公式是否有普遍的意义,我们进一步考察了镍和钴的多重谱系(Ni 3050, Co 3044)的13条谱线的强度在较大范围内与物质浓度的关系。

在所有这些元素(硅,钴,镍)的试验中,我们都看到了谱线强度与物质浓度有抛物线关系;而且在一定浓度范围内,一个多重谱线系中不同谱线的定标曲线的斜度与这些谱线的固有强度都有线性的定量关系。从实验数据测定的关系公式是 $b = k' \log(I_0) + \beta'$,这里 I_0 是不同谱线的固有强度; k' 和 β' 是试验条件下的常数。显然这个公式和我们过去的公式 $b = k \log c + \beta + 1$ 是十分相似的。下面报导有关这方面的试验条件和对于实验结果的讨论。

二. 谱线强度与物质浓度关系的实验测定

我们用溶液配了一套含量范围很大的样品,直接作它们的定标曲线。观察它们是否也能用抛物线关系来描述这些元素的 $\log I$ 与 $\log c$ 之间的关系。

1. 样品的配制及实验条件

我们将纯的金属镍和钴溶解在盐酸的溶液中,所配的浓度范围如下:每毫升中镍的毫克数为0.1, 0.15, 0.22, 0.36, 0.50, 0.80, 1.0, 1.5, 2.2, 3.5, 10, 20, 每毫升中加50毫克的铁为内标。每毫升中钴的毫克数为0.6, 1.0, 2.5, 4.0, 6.5, 10, 15, 20, 50, 100, 160, 由于很多

* 1959年1月17日收到。

† 本文曾在1958年11月间在北京举行的全国光谱学会议中宣读。

钴线被铁线干扰,所以在每毫升中改用 10 毫克的镍作内标。

将配好的溶液滴在碳电极上,烤干后在下列条件下进行摄谱:

光谱仪 ИСП-22, 光源 ПС-39 型交流电弧, 电流 5 安培, 极距 2 毫米, 上电极为直径 6 毫米的圆头碳棒, 下电极为滴了溶液的直径 6 毫米的平头碳棒。不预热, 曝光 1 分。光学系统为无透镜, 光源距狭缝的距离 20—40 厘米, 随浓度而定。

2. 实验结果

实验得到的结果见图 1 (a) 和 1 (b)。图上的点子是实验得到的, 所画的曲线是由 $k = -0.45$ 的抛物线公式计算而得 $[\log I = \frac{k}{2} (\log c)^2 + (A \log c + \alpha)]$ 。此结果指出我们所观察的 6 条镍线和 7 条钴线(由于 Co 3086 与 Co 3072 的强度很接近 Co 2987 与 Co 3017

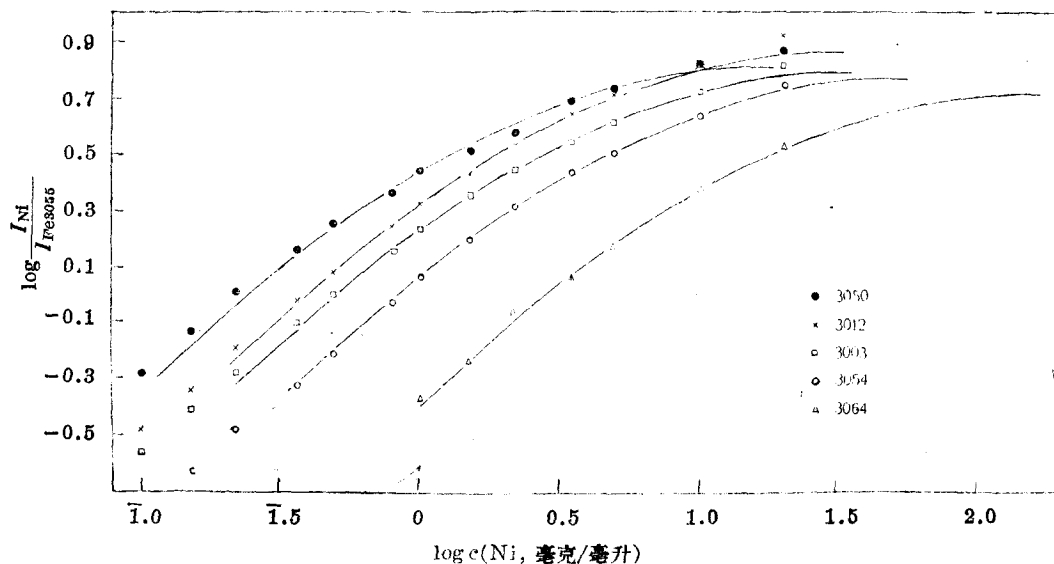


图 1(a) 镍的定标曲线

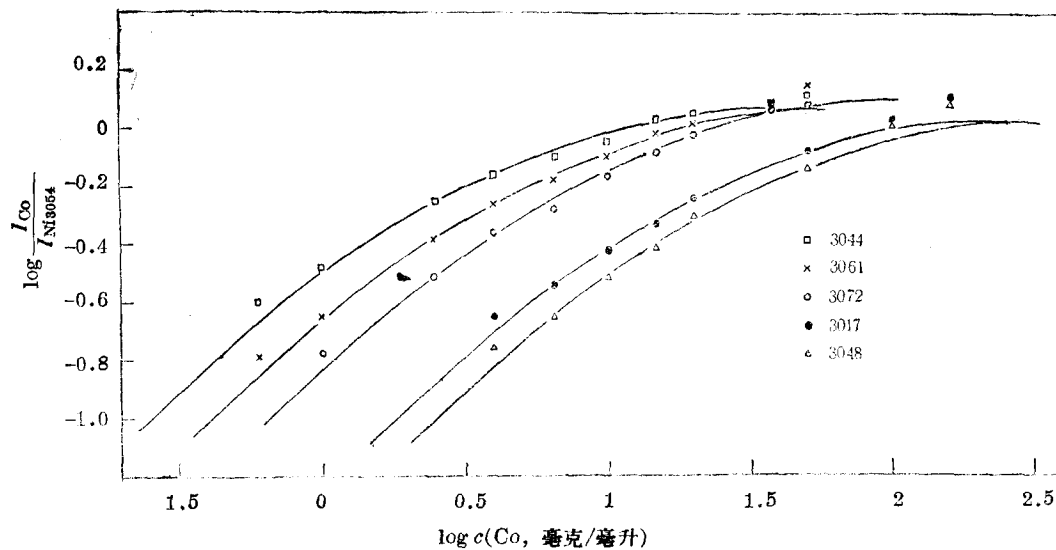


图 1(b) 钴的定标曲线

的强度很接近,所以在图上未画出来)也都能用此抛物线公式来描述。只是对于不同强度的谱线所需的 A 值不一样,谱线愈强, A 值愈小,所以决定抛物线位置的常数 A 主要决定于谱线的固有强度。B. C. Мельченко^[2] 在研究直流电弧中,谱线开始自吸收的浓度极限时指出,此浓度极限是反比于谱线的振子强度 f 。我们知道,在同一个多重谱线系中, f 值的大小是决定谱线强度的主要因素,因此在同一个多重谱线系中,常数 A 是由谱线的振子强度 f 值所决定。

从图 1 (a), 1 (b) 上,我们也可以看到,由于谱线固有强度的不同,而产生的自吸收程度不一样,反映在它们的定标曲线上有不同的斜度。这就告诉我们定标曲线的斜度除了与浓度有一定的关系外,与谱线固有的强度也存在着一定的关系。

三定标曲线的斜度 b 与谱线固有强度 ($\log I_0$) 的关系。

1. 谱线固有强度的测定

所谓谱线固有的强度,即当自吸收现象可略去不计时谱线的强度值。为了研究 b 与 $\log I_0$ 的关系,首先必需测定欲研究谱线的固有强度值。从理论上讲,在同一个多重谱线系中的谱线的相对强度决定于有关原子的不同能阶的一些基本常数;因此在正常的情况下,当谱线没有显著的自吸收现象或其他干扰时,一个多重谱线系中的相对强度具有固定值,它们的相对强度的变化往往反映出自吸收的程度。所以我们可以系统的改变弧柱中的物质浓度,以观察同一个多重谱线系中不同谱线的相对强度的变化,直到浓度的改变不再引起谱线间相对强度的变化。这时测得的强度即可当作这些谱线的固有强度值。

我们所观察的谱线的波长,能阶及不同浓度时,谱线的强度值见表 1 和表 2。在表上,我们看到当镍的浓度为每毫升 0.22 毫克及钴的浓度为每毫升 1 毫克时,虽然浓度再改变,而它们的相对强度比 ΔR_x 基本上保持不变,所以这时测得的强度即可作为这些谱线的固有强度值。由于每一实验条件的改变都会引起谱线绝对强度的变化,所以 b 与 $\log I_0$ 关系曲线上的 $\log I_0$ 的绝对值是没有意义的,只有它们的相对强度比才代表这些谱线间的固有强度的关系。

2. 实验结果及讨论

我们首先研究了硅的情况,欲研究在一定的浓度范围内,同一多重谱线系中,不同谱线的定标曲线斜度 b 与谱线固有强度 ($\log I_0$) 的关系,可选择一套标准样品,在一定的条件下作这一系列谱线的定标曲线,求得每条线的 b 后,与其对应的 $\log I_0$ 值作图即可得到

表 1

Ni 谱线 (埃)	谱线的上下 ^[3] 能项	激发能	$\log I_x$			$\log \frac{I_x}{I_{2992}} = \Delta R_x$		
			2 毫克/毫升	0.22 毫克/毫升	0.05 毫克/毫升	2 毫克/毫升	0.22 毫克/毫升	0.05 毫克/毫升
3050	$a^3D_3 - Y^3F_4^0$	4.09	1.32	1.11	1.05	0.87	1.00	1.01
3012	$a^1D_2 - Y^1D_2^0$	4.54	1.24	0.90	0.85	0.79	0.79	0.81
3003	$a^3D_2 - Y^3D_2^0$	4.24	1.14	0.82	0.78	0.69	0.71	0.74
3054	$a^3D_3 - Y^3F_2^0$	4.17	0.96	0.62	0.55	0.51	0.51	0.51
3064	$a^3D_2 - Y^3D_3^0$	4.16	0.50	0.17	0.10	0.05	0.04	0.06
2992	$a^3D_2 - Y^3F_2^0$	4.17	0.45	0.11	0.04			

表 2

Co 谱线 (埃)	谱线的上下能项	激发能	Log I_x			$\text{Log} \frac{I_x}{I_{3048}} = \Delta R_x$		
			10 毫克/毫升	1 毫克/毫升	0.6 毫克/毫升	10 毫克/毫升	1 毫克/毫升	0.6 毫克/毫升
3044	$f_5 - f_6^2$	4.07	1.06	1.01	1.00	0.47	0.71	0.71
3061	$f_4 - f_4^2$	*	1.01	0.84	0.83	0.42	0.54	0.54
3072	$f_3 - f_3^2$	4.21	0.93	0.71	0.70	0.34	0.41	0.41
3086	$f_2 - f_2^2$	4.24	0.93	0.66	0.65	0.34	0.36	0.36
3017	$f_4 - f_3^2$	4.21	0.66	0.39	0.38	0.07	0.09	0.09
2987	$f_5 - f_4^2$	4.15	0.65	0.35	0.37	0.06	0.05	0.07
3048	$f_3 - f_2^2$	4.24	0.59	0.30	0.29	—	—	—

* Co 3061 的激发能在 A. H. Зайдель 等的谱线表上未查到。

b 与 $\log I_0$ 的关系。

我們同时試了鑄鉄、硅鋼及爐渣的样品，在 3 安培及 5 安培的交流电弧时攝譜，分別作出它們的定标曲綫。由于定标曲綫很多，我們只举了硅鋼的曲綫为代表，見圖 2。相应于不同条件下求得的每条譜綫的 b 值見表 3。

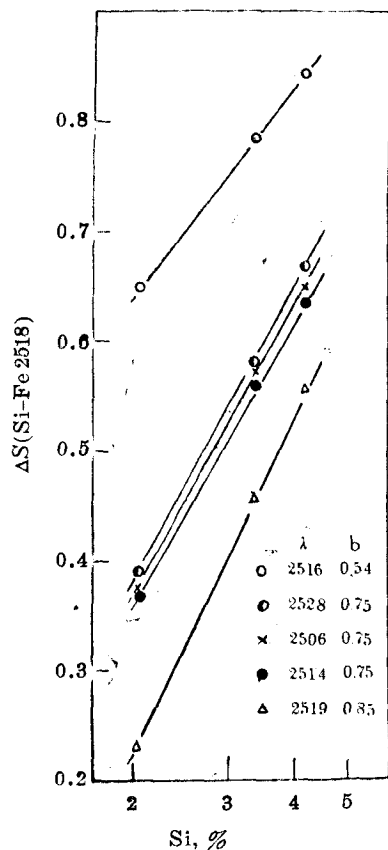


图 2 硅鋼中不同硅的定标曲綫

表 3

Si 波長(埃)	2516	2528	2506	2514	2519
Log I_0	1.02	0.63	0.63	0.60	0.47
b	鑄鉄(3A)	0.24	0.42	0.42	0.39
	鑄鉄(5A)	0.46	0.67	0.67	0.65
	硅鋼(3A)	0.54	0.75	0.75	0.72
爐渣(5A)	0.53	0.71	0.71	0.75	0.81

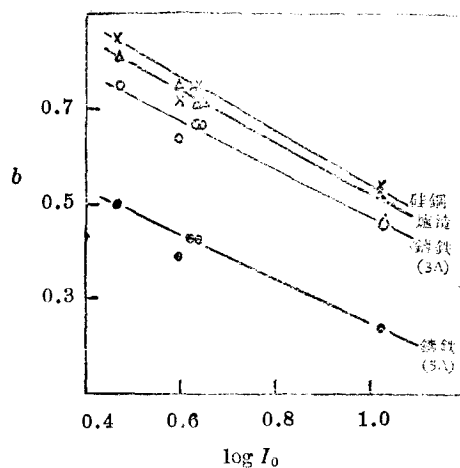
图 3 硅綫的 b 与 $\log I_0$ 的关系

图 3 为由实验得到的硅綫的 b 与 $\log I_0$ 的关系。由此图上观察到不論什么样品、什

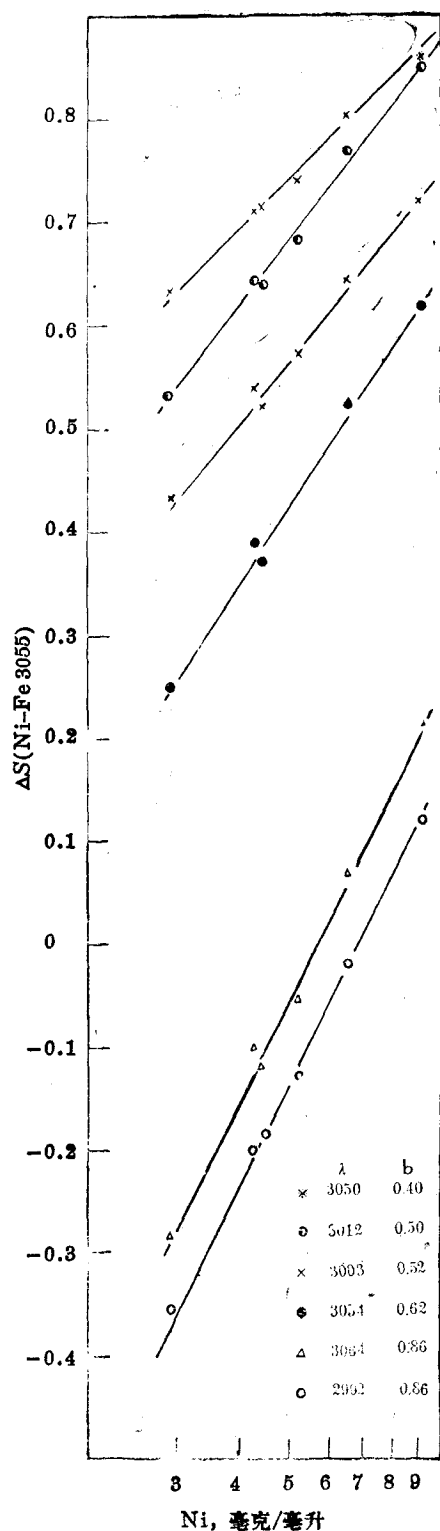


图4 碳电极溶液法测得的不同镍线的定标曲线

么电流, 定标曲线的斜度 b 与其对应的不同谱线的固有强度 $\log I_0$ 之间都存在着直线关系, 而在金属的样品中, Si 2514 线的 b 值总是在直线的下边, 这可能是由于 Si 2514.33 线在金属样品中被 Fe 2514.559 干扰, 因为在含铁量较小的炉渣样品中, 它的 b 值并没有落下。

过渡族中的元素镍和钴, 它们的谱线很多, 考虑到在照相法时扣除 γ 容易, 只选用了波长在 3050 埃附近的一些谱线。

象研究硅时一样, 我们在交流电弧 5 安培时分别用金属及溶液的试样来作它们的定标曲线 (见图 4 和图 5)。实验求得的镍和钴线的 b 值见表 4 和表 5。

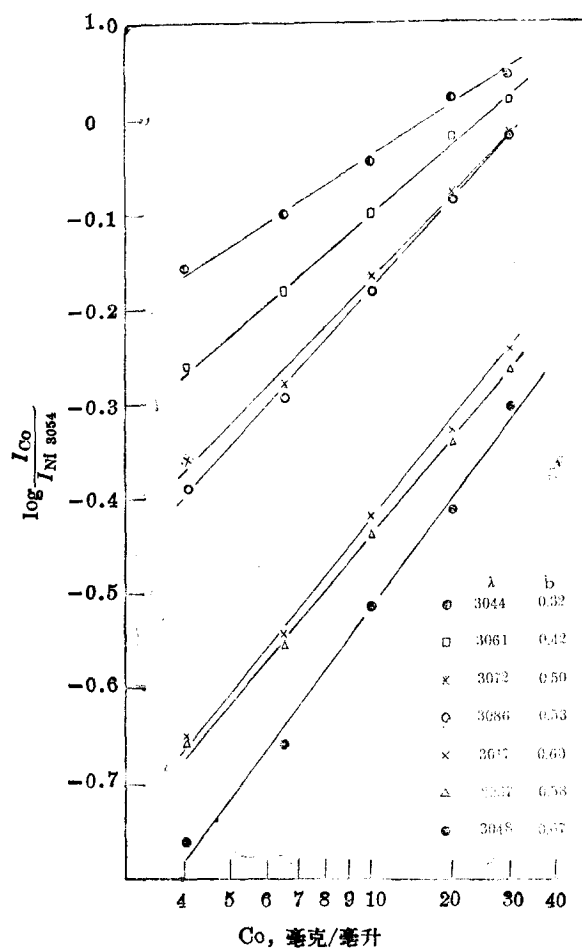


图5 碳电极溶液法测得的不同钴线的定标曲线

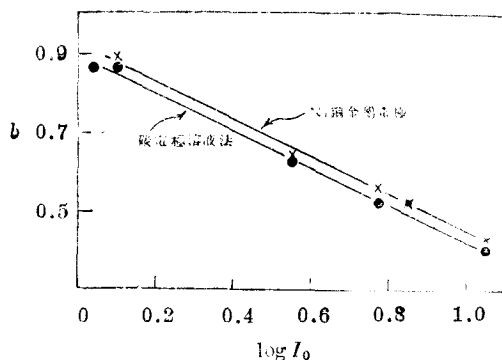
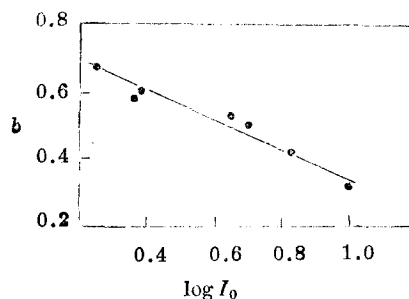
表 4

Ni 波长 (埃)	3050	3012	3003	3054	3064	2992
$\log I_0$	1.05	0.85	0.78	0.55	0.10	0.04
b 碳电极溶液法	0.40	0.52	0.52	0.62	0.86	0.86
金属电极(Ni 鋼試样)	0.43	0.52	0.56	0.63	0.89	—

表 5

Co 波长 (埃)	3044	3061	3072	3086	3017	2987	3048
$\log I_0$	1.00	0.83	0.70	0.65	0.38	0.37	0.29
b (碳电极溶液法)	0.32	0.42	0.50	0.53	0.60	0.58	0.67

图 6 和 7 表示实验得到的镍和钴的 b 与 $\log I_0$ 的关系。

图 6 镍线的 b 与 $\log I_0$ 的关系图 7 钴线的 b 与 $\log I_0$ 的关系

实验结果指出：不論是溶液或金属试样，不論是镍、钴或硅元素， b 与 $\log I_0$ 之間都存在着綫性关系，其斜度也接近于 $-\frac{1}{2}$ ，这可用同样的关系式来表示：

$$b = k' \log I_0 + \beta', \quad (1)$$

这里 $k' \sim -\frac{1}{2}$ ，將此式与以前得到的 b 与 c 的关系式 $[b = k \log c + (\beta + 1), k = -\frac{1}{2} \dots (2)]$ 比較，兩者是十分相似的。

总结上述的结果，我们对定标曲线的斜度 b 有这样的認識：对于某一条谱线来说，当浓度超过一定的极限后，谱线开始自吸，则定标曲线的斜度 b 随着 $\log c$ 的增加而綫性的减小，可用(2)式来描述。当浓度的范围为一定时，多重谱线系中，不同谱线的定标曲线的斜度 b 与相应谱线的固有强度 $\log I_0$ 之間也有綫性的定量关系。这可用(1)式来描述。总之我們可以認為定标曲线的斜度 b 主要决定于谱线的强度，而强度的改变或者是由于浓度的变化，或者是由于谱线固有强度的不同，这二个因素对 b 的影响是一样的。事实上我們將图 1(a) 只取其中一定强度的一段 ($\log I$ 从 0 到 0.45)，則图 1(a) 变为图 8。在此我們清楚地看到，在一定的实验条件下，绝对强度相同的谱线，其定标曲线是很多的平行綫。这结果与 И. С. Филлипов^[5] 所指出的定标曲线的斜度是谱线强度的单值函数的結論是一致的。

上述的结果指导我們在实际分析时，欲提高定标曲线的斜度，可从兩方面来考虑：(1)

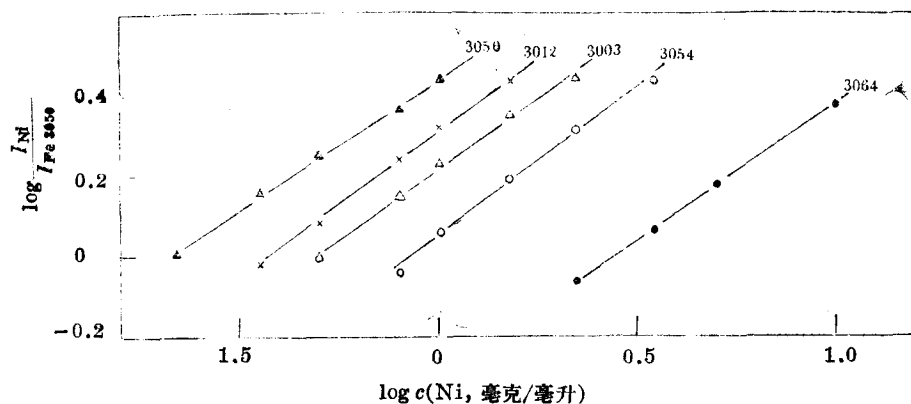


图 8 在同一个强度范围内不同谱线的定标曲线

从选择线对着手, 根据关系式 (1), 我们知道怎样选择比较弱的谱线是提高 b 的很有效的方法, 非在不得已的情况下, 尽量不用共振线; (2) 若能选用的谱线有限, 如分析 Si, Al Cu 等, 则可以改变激发条件, 使弧柱中的物质浓度减少, 以减小谱线的自吸收来提高定标曲线的斜度. 这也说明了为什么减小电弧电流时常会提高 b 的原因. 我们在上文中所用的迁移取样法也是减少弧柱中物质浓度的很有效的方法.

参 考 文 献

- [1] 何怡真、徐升美, 物理学报 14 (1958), 55.
- [2] Мельченко, В. С., Оптика и спектроскопия. 1 (1956), 321.
- [3] Reussell, H. N., Phys. Rev. 34 (1929), 821.
- [4] Catalan, M. A., und Bechert, K., Zf. phys. 32 (1925), 336
- [5] Фяшман, И. С., Изв. АН СССР сер. физ. 14 (1950), 321.

A DISCUSSION ON THE SLOPE OF THE CALIBRATION CURVE IN SPECTROCHEMICAL ANALYSIS

Hsu Sheng-Mei Ho I-Djen

(*Institute of Metal Research, Academia Sinica*)

ABSTRACT

In order to show if the relationship obtained for Si 2516 between the slope of the calibration curve and its concentration has more general significance we carried out experiments on 13 spectral lines of two multiplets belonging to the cobalt and nickel spectra. Results show that for a particular spectral line the slope depends on concentration and for a definite range of the concentration, slope of the curves of spectral lines of the same multiplet varies linearly with log of the natural intensity of the corresponding lines. Thus, we may say that in spectrochemical analysis, slope b of the calibration curve essentially depends on the intensity of the spectral line and this in turn depends on the concentration of the constituent and the natural intensity of the line concerned. We believe that an understanding of the physical significance of b is helpful in actual analysis as to find the condition which gives a better slope of the working curve.