

# 光谱分析工作曲线及含量的计算方法

一二四厂 饶延荫

本文首先用数学分析的方法讨论了用算法取代作图法的必要性, 然后又根据最小二乘法原理阐明了光谱分析工作曲线及试样含量的计算方法、步骤和有关电子计算器的运用。同时还应用相关系数法从量的方面对工作曲线的可取性提出了参考标准。

本方法不仅消除了作图误差, 而且速度快。同时还免去了坐标纸等用品的消耗, 较为实用。

## 一、引言

光谱定量分析的根据就是罗马金公式:

$$R = AC^b \dots\dots\dots (1)$$

当用光谱干板接收光强、并使其在正常曝光范围内时, 则有:

$$\Delta S = r \lg R \dots\dots\dots (2)$$

由(1)、(2)两式可得:

$$\Delta S = r \lg c + a_0 \dots\dots\dots (3)$$

这就是摄谱定量分析中三标法的原理。当用算法代替作图法时, 常将(3)式写成指数函数:

$$C = 10^{\frac{\Delta S - a_0}{rb}} \dots\dots\dots (4)$$

为了消除标样和试样间存在的组分、状态和基体含量的不同而产生的影响, 有时要在一套标样中加入一个物理、化学性质与待分析试样一致的控制试样, 此时, 工作曲线应通过坐标点(1gC<sub>控</sub>, ΔS<sub>控</sub>)和(1gC<sub>试</sub>, ΔS<sub>试</sub>), 其斜率仍由三标法所确定, 于是可得:

$$\Delta S_{\text{试}} - \Delta S_{\text{控}} = rb (1gC_{\text{试}} - 1gC_{\text{控}})$$

即

$$C_{\text{试}} = C_{\text{控}} \times 10^{\frac{\Delta S_{\text{试}} - \Delta S_{\text{控}}}{rb}} \dots\dots\dots (5)$$

对日常的批生产分析任务一般采用控制试样法, 此时, 为了计算试样含量, 只需对(5)

式考虑换算因素K就行了, 即

$$C_{\text{试}} = C_{\text{控}} \times 10^{k \cdot \frac{\Delta S_{\text{试}} - \Delta S_{\text{控}}}{rb}} \dots\dots\dots (6)$$

上式中  $K = \frac{\overline{\Delta S}_{\text{基均}}}{\overline{\Delta S}_{\text{分均}}}$ , ΔS<sub>基均</sub>为基本板均称线对黑度差的平均值,  $\overline{\Delta S}_{\text{分均}}$ 为分析板均称线对黑度差的平均值, 故(6)式又可写成:

$$C_{\text{试}} = C_{\text{控}} \times 10^{\frac{\Delta S_{\text{试}} - \Delta S_{\text{控}}}{rb} \cdot \frac{\overline{\Delta S}_{\text{基均}}}{\overline{\Delta S}_{\text{分均}}}} \dots\dots\dots (6A)$$

应用微分原理, 容易找出提高分析准确度的途径:

$$c = f(\Delta S)$$

$$\therefore dc = \frac{df(\Delta S)}{d\Delta S} \cdot d\Delta S \quad \text{则}$$

$$\frac{dc}{c} = \frac{df(\Delta S)}{d\Delta S} \cdot d\Delta S / f(\Delta S)$$

$$= df(\Delta S) / f(\Delta S) = d \ln f(\Delta S)$$

即函数的相对误差等于这个函数的自然对数的微分。因此, 由(4)式可得:

$$\begin{aligned} \frac{dc}{c} &= d \left( \ln 10 \cdot \frac{\Delta S - a_0}{rb} \right) \\ &= d \left( \frac{\Delta S - a_0}{rb} \cdot \ln 10 \right) \approx 2.3 \frac{d\Delta S}{rb} \end{aligned}$$

由(5)式可得:

$$\begin{aligned}\frac{dc}{c} &= d(\ln C_{\text{控}} \times 10) \frac{\Delta S_{\text{试}} - \Delta S_{\text{控}}}{rb} \\ &\approx 2.3 \frac{d(\Delta S_{\text{试}} - \Delta S_{\text{控}})}{rb} \\ &= 2.3 \sqrt{(d\Delta S_{\text{试}})^2 + (d\Delta S_{\text{控}})^2} / rb \\ &= 2.3 \sqrt{\frac{1}{2}} \cdot \frac{d\Delta S_{\text{试}}}{rb}\end{aligned}$$

同理, 由(6)式可得:

$$\begin{aligned}\frac{dc}{c} &= 2.3 \frac{k}{r_0 b} d(\Delta S_{\text{试}} - \Delta S_{\text{控}}) \\ &= 2.3 \sqrt{\frac{1}{2}} \frac{d\Delta S_{\text{试}}}{r_1 b}\end{aligned}$$

式中  $K = r_0/r_1$ ,  $r_0$  为基本板反衬度,  $r_1$  为分析板反衬度。由上式可知, 无论采用哪种分析方法, 欲要提高分析准确度, 除减小  $\Delta S$  的绝对误差外, 尚需尽量提高工作曲线的斜率, 同时还要准确地计算出斜率和截距的数值来, 以便消除作图误差。

在实践中提高曲线斜率的方法是, 采用适当的激发条件, 并比较一些线对的斜率, 然后选用斜率较大的线对。但用作图法来比较斜率的大小不仅很费时, 而且也不可靠, 若要求出斜率和截距的准确数值那就更为困难了。与此相反, 当采用合适的电子计算器时, 可准确而快速地完成。例如  $\text{Cu}4s^1$  的双重线  $3247 \text{ \AA}$  和  $3274 \text{ \AA}$  在分析中常被人选用, 我们在分析 ZL 205 合金中的 Cu 时, 曾用算法比较了线对  $\text{Cu}3247/\text{Al}3050$  和  $\text{Cu}3274/\text{Al}3050$  的斜率, 结果发现后者比前者高许多, 这表明  $\text{Cu}3247 \text{ \AA}$  有严重的自吸存在, 分析中应尽量避免采用。至于试样成分的计算也显得十分简便迅速, 比起作图法来的确优越得多。下面对工作曲线及含量的计算方法的原理、步骤和电子计算器的运用等问题作些介绍。

## 二、斜率 ( $rb$ ) 和截距 ( $a_0$ ) 的计算

工作曲线是由一套含量已知的标样及其对

应的黑度差而构成。通常都认为自变量 (即标样含量) 的各个值无误差或误差可以忽略不计, 而因变量 (即黑度差) 的各个值不可避免地带有测量误差, 因此, 工作曲线的斜率和截距存在一个最佳值的问题。如果用计算法求出  $rb$  和  $a_0$  的最佳值, 则不带作图误差的工作曲线就完全确定。为此, 可采取下列步骤:

### 1. 根据已知的测量数据列出观测方程

今设采用一套 (共几个) 某元素含量  $C_i$  为已知的标样进行摄谱, 并测得其分析线对的黑度差为  $\Delta S_i$ , 根据 (3) 式可列出下列观测方程组:

$$\Delta S_i = rb \lg c_i + a_0 \quad (i=1, 2, \dots, n) \dots\dots (7)$$

由 (7) 式可知, 观测方程的数目与观测次数 (即标样的数目) 相等, 通常都远远大于未知参数 (即  $rb$  和  $a_0$ ) 的数目。

### 2. 由最小二乘法原理建立正规方程式

由于观测方程组中的方程式数目与未知参数的数目不等, 故不能用普通的代数方法求解。这时可利用最小二乘法原理, 根据观测方程建立方程式数目与未知参数数目相等的正规方程, 然后再进行求解。

最小二乘法原理指出: “同权观测之最佳值需使偏差 (即观测值与最佳值之差) 的平方和为最小; 异权观测之最佳值需使偏差的加权平方和为最小”。

今设  $rb$  和  $a_0$  之最佳值分别为  $rb'$  和  $a_0'$ , 并代入观测方程 (7) 中, 一般说来应有不为零的偏差出现, 于是得到下列一组偏差方程式:

$$\begin{aligned}\Delta S_i - (rb' \lg c_i + a_0') &= \varepsilon_i \\ (i=1, 2, 3, \dots, n)\end{aligned}$$

按上述最小二乘法原理, 则有

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 &= \sum_{i=1}^n (\Delta S_i - rb' \lg c_i - a_0')^2 \\ &= \text{极小值} \dots\dots\dots (8)\end{aligned}$$

而 (8) 式成立的必充条件是对其参数  $rb'$  和  $a_0'$  的一阶导数都为零, 二阶导数大于零, 即

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \sum_{i=1}^n \varepsilon_i}{\partial rb'} &= -2 \sum_{i=1}^n (\Delta S_i - rb' \lg c_i - a'_0) \cdot \lg c_i = 0 \\ \frac{\partial \sum_{i=1}^n \varepsilon_i}{\partial a'_0} &= -2 \sum_{i=1}^n (\Delta S_i - rb' \lg c_i - a'_0) = 0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (9)$$

由(9)式可直观地看出其二阶导数大于零。

(9)式又可写成:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n \Delta S_i \cdot \lg c_i &= rb' \sum_{i=1}^n (\lg c_i)^2 \\ &+ a'_0 \sum_{i=1}^n \lg c_i \quad \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

$$\sum_{i=1}^n \Delta S_i = rb' \sum_{i=1}^n \lg c_i + na'_0 \quad \dots\dots (11)$$

(10)和(11)两式就是所求的正规方程式

### 3. 求解正规方程式

将(10)式乘以n后再减去(11)式乘以

$\sum_{i=1}^n \lg c_i$ 得:

$rb' =$

$$\frac{n \sum_{i=1}^n \Delta S_i \cdot \lg c_i - \sum_{i=1}^n \Delta S_i \cdot \sum_{i=1}^n \lg c_i}{n \sum_{i=1}^n (\lg c_i)^2 - (\sum_{i=1}^n \lg c_i)^2} \quad \dots\dots (12)$$

将已知标样的 $\lg c_i$ 及其对应的 $\Delta S_i$ 之值代入上式,即可求得工作曲线斜率的最佳值来。如果再把求得的 $rb'$ 值代入(11)式中,则可求得截距的最佳值如下:

$$a'_0 = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta S_i - rb' \sum_{i=1}^n \lg c_i}{n} \quad \dots\dots (13)$$

因此,只要测出一套标样的 $\Delta S_i$ 值,则 $rb'$ 和 $a'_0$ 可由(12)式和(13)式计算出来,工作曲线

也就完全确定了。

### 4. 相关系数检验法

从量的方面来判定工作曲线线性的好坏,是作图法难以解决的问题,但用相关系数检验法,可以建立起工作曲线可取性的各种标准。根据数学上的定义, $\Delta S$ 和 $\lg c$ 之间的相关系数可表示如下:

$$r = \frac{S_{12}}{\sqrt{S_{11} \cdot S_{22}}} \quad \dots\dots\dots (14)$$

式中,

$$S_{11} = \sum_{i=1}^n (\lg c_i)^2 - \frac{1}{n} \left( \sum_{i=1}^n \lg c_i \right)^2$$

$$S_{22} = \sum_{i=1}^n (\Delta S_i)^2 - \frac{1}{n} \left( \sum_{i=1}^n \Delta S_i \right)^2$$

$$\begin{aligned} S_{12} &= \sum_{i=1}^n \Delta S_i \cdot \lg c_i \\ &- \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \lg c_i \cdot \sum_{i=1}^n \Delta S_i \end{aligned}$$

它从量的方面表示出两个变量之间的相关性。其值为 $|r| \leq 1$ 。当 $|r| = 1$ 时,各试验点完全在一条直线上;当 $|r|$ 接近于1时,各试验点就分布在一条直线的附近;当 $|r|$ 远离于1时,则试验点向各方向散开,这表明它们的相关性减小。对具体问题 $|r|$ 为多大才认为是相关呢?这可查阅有关的数学附表,即相关系数临界值表。

临界值的大小取决于变量的个数(此处为2)、误差自由度(即数据组数减去变量个数,此处为 $n-2$ )和置信水平(常用5%~0.1%)。置信水平表示所犯错误的可能性。当由计算而得的相关系数的绝对值超过此临界值时,则认为此二变量有明显的线性关系,所求的工作曲线是可取的。在变量个数为2的情况下,误差自由度在5以内的相关系数临界值如表1所示。根据多年来的应用实践,笔者认为,对正规的常量分析而言,应当采用 $\alpha \leq 1\%$ ,否则,需重作试验。实际上只要标样的成分准确可靠,相

关系数是容易达到这个标准的；而对要求不严的微量元素的分析，可降低到 $\alpha \leq 2\%$ ；当 $\alpha > 2\%$ 时，只能作为半定量分析。

表 1 相关系数临界值

误差自由度	置信水平 ( $\alpha$ )			
	5 %	2 %	1 %	0.1 %
1	0.99692	0.99951	0.99988	0.99999
2	0.95000	0.98000	0.99000	0.99900
3	0.8783	0.93433	0.95873	0.99116
4	0.8114	0.8822	0.91720	0.97406
5	0.7545	0.8329	0.8745	0.95074

### 三、电子计算器的应用

#### 1. 概况

工作曲线的斜率、截距和相关系数可由(12)、(13)和(14)式求出。而试样的含量可分别由(4)、(5)和(6A)等式求出。但若用手工计算就相当麻烦，当选用具有二元统计计算功能的电子计算器时，只需1分钟左右的时间就可求出上述所有结果来，并准确可靠，不会出差错。而电子计算器价格低、体积小、使用方便、利于普及。现时电子计算器的种类繁多，而具有二元统计计算功能的电子计

算器，目前常见的有日本Sharp公司生产EL-5002型及EL-5100型，而国产的有广州8031型及大连DS-5型，其中以EL-5100型较优越(零售价380元)，其余三种功能相当(零售价140元左右)，但都能满足使用要求。下面就介绍一下它们的具体运用。

#### 2. 计算 $rb'$ 、 $a_0'$ 和相关系数 $r$ 的操作

设有一套标样(共几个)中某元素的百分含量为 $c_i$ ，其对应的分析线对的黑度差为 $\Delta S_i$ ，则求 $rb'$ 、 $a_0'$ 和 $r$ 的操作步骤如表2所示。运算前，先将选择开关都置于“stat”位置。因统计计算不能储存，故算出的三个结果需用笔记录下来，以供计算含量时使用。

#### 3. 计算试样含量的操作(按键)程序

计算试样含量的各种方法列于表3、表4和表5中。

#### 主要参考资料

- [1] 冯师颜，误差理论与实验数据处理，科学出版社，1964年，第三、四章。
- [2] 陈家鼎等编，概率统计讲义，人民教育出版社，1981年，第七章。
- [3] 中科院数学所统计组编，常用数理统计方法，科学出版社，1973年，第五章。

表2 计算 $r$ 、 $rb'$ 和 $a_0'$ 的操作程序

EL-5002 的操作 (按键) 程序	EL-5100 的操作 (按键) 程序	显示
$\boxed{F}$ $\boxed{C}$ $C_{\text{标}1}$ $\boxed{F}$ $\boxed{\ln}$ $\boxed{RM}$ $\Delta S_{\text{标}1}$ $\boxed{F}$ $\boxed{M+}$ $C_{\text{标}2}$ $\boxed{F}$ $\boxed{\ln}$ $\boxed{RM}$ $\Delta S_{\text{标}2}$ $\boxed{F}$ $\boxed{M+}$ $\vdots$ $\vdots$ $\vdots$ $\vdots$ $\vdots$ $\vdots$ $\vdots$ $C_{\text{标}n}$ $\boxed{F}$ $\boxed{\ln}$ $\boxed{RM}$ $\Delta S_{\text{标}n}$ $\boxed{F}$ $\boxed{M+}$ $\boxed{F}$ $\boxed{7}$ $\boxed{F}$ $\boxed{8}$ $\boxed{F}$ $\boxed{9}$	$\boxed{2ndF}$ $\boxed{CL}$ $\boxed{2ndF}$ $\boxed{\ln}$ $C_{\text{标}1}$ $\boxed{\Rightarrow M}$ $\Delta S_{\text{标}1}$ $\boxed{M+}$ $\boxed{2ndF}$ $\boxed{\ln}$ $C_{\text{标}2}$ $\boxed{\Rightarrow M}$ $\Delta S_{\text{标}2}$ $\boxed{M+}$ $\vdots$ $\vdots$ $\vdots$ $\vdots$ $\vdots$ $\vdots$ $\vdots$ $\boxed{2ndF}$ $\boxed{\ln}$ $C_{\text{标}n}$ $\boxed{\Rightarrow M}$ $\Delta S_{\text{标}n}$ $\boxed{M+}$ $\boxed{2ndF}$ $\boxed{(}$ $\boxed{2ndF}$ $\boxed{\times}$ $\boxed{2ndF}$ $\boxed{+}$	$0, 1, \dots$ $1$ $2$ $\vdots$ $n$ $r$ 的值 $a_0'$ 的值 $rb'$ 的值

表3 三标法的计算程序

EL - 5002	EL - 5100
<p>1. 将选择开关置于“LRN”位置, 按如下操作储存(4)式:</p> $10 \boxed{Y^x} \boxed{(} \boxed{(} \boxed{(x)} \Delta S_{\text{试}} \boxed{-} a'_0 \boxed{)} \boxed{\div} r_{b'} \boxed{)} \boxed{=}$	<p>1. 将选择开关置于“AER”处, 按如下操作储存(4)式:</p> $\boxed{2ndF} \boxed{PB} \boxed{A} \boxed{)} \boxed{=} \boxed{2ndF} \boxed{e^x} \boxed{(} \boxed{(} \boxed{A} \boxed{-} a'_0 \boxed{)} \boxed{\div} r_{b'} \boxed{)} \boxed{=}$
<p>2. 将选择开关转到“comp”位置, 按如下操作可求得各试样的含量</p> $\boxed{comp} \Delta S \boxed{comp}$ <p>(其中 <math>i = 1, 2, \dots, n</math>)</p>	<p>2. 将选择开关转到“comp”位置, 与左相似, 可求得任一试样的含量来</p>

表4 带控样的三标法的计算程序

EL - 5002	EL - 5100
<p>1. 将选择开关置于“LRN”位置, 按如下操作储存(5)式:</p> $0_{\text{控}} \boxed{\times} 10 \boxed{Y^x} \boxed{(} \boxed{(} \boxed{(x)} \Delta S_{\text{试}1} \boxed{-} \Delta S_{\text{控}} \boxed{)} \boxed{\div} r_{b'} \boxed{)} \boxed{=}$	<p>1. 将选择开关置于“AER”处, 按如下操作储存(5)式:</p> $\boxed{2ndF} \boxed{PB} \boxed{A} \boxed{)} \boxed{=} C_{\text{控}} \boxed{\times} \boxed{2ndF} \boxed{e^x} \boxed{(} \boxed{(} \boxed{A} \boxed{-} \Delta S_{\text{控}} \boxed{)} \boxed{\div} r_{b'} \boxed{)} \boxed{=}$
<p>2. 将选择开关转到“comp”位置, 仿上可求得各试样的含量</p>	<p>2. 与左类似可求得各试样的含量</p>

表5 控制试样法的计算程序

EL - 5002	EL - 5100
<p>1. 将选择开关置于“LRN”处, 并按如下操作储存(6A)式:</p> $C_{\text{控}} \boxed{\times} 10 \boxed{Y^x} \boxed{(} \boxed{(} \boxed{(} \boxed{(x)} \Delta S_{\text{试}1} \boxed{-} \Delta S_{\text{控}} \boxed{)} \boxed{\div} r_{b'} \boxed{)} \boxed{\times} \Delta S_{\text{基均}} \boxed{)} \boxed{\div} \Delta S_{\text{分均}} \boxed{)} \boxed{=}$	<p>1. 将选择开关置于“AER”处, 并按如下操作储存(6A)式:</p> $\boxed{2ndF} \boxed{PB} \boxed{A} \boxed{)} \boxed{=} C_{\text{控}} \boxed{\times} \boxed{2ndF} \boxed{e^x} \boxed{(} \boxed{(} \boxed{(} \boxed{(A} \boxed{-} \Delta S_{\text{控}} \boxed{)} \boxed{\div} r_{b'} \boxed{)} \boxed{\times} \Delta S_{\text{基均}} \boxed{\div} \Delta S_{\text{分均}} \boxed{)} \boxed{=}$
<p>2. 仿上, 可求得各试样的含量</p>	<p>2. 仿上, 可求得各试样的含量</p>

◆◆ 应力腐蚀标准试验方法通过审定 ◆◆

我部于1983年12月7日至11日在无锡召开了应力、腐蚀 $K_{Isc}$ 标准试验方法审定会。来自部内、外31个单位的39名代表一致同意下述三个试验方法作为我部标准试验方法报部审批。

1. 高强合金悬臂弯曲预裂纹试样 $K_{Isc}$ 试验方法;
2. 楔形加载的WOL预裂纹试样 $K_{Isc}$ 、 $da/dt$ 试验方法;
3. 金属材料双悬臂试样平面应变应力腐蚀 $K_{Isc}$ 、 $da/dt$ 试验方法。

上述试验方法是我部厂、所、院校11个单位组成的课题组经过四年的工作提出的, 它将是我国预裂纹试样 $K_{Isc}$ 试验方法的第一个部标。它可用于测试材料在腐蚀介质中, 受I型(张开型)载荷、在平面应变条件下的应力腐蚀门槛值 $K_{Isc}$ 和应力腐蚀裂纹扩展速率,  $da/dt$ , 为飞机结构容限损伤安全设计和选材提供依据。

(陈文英)