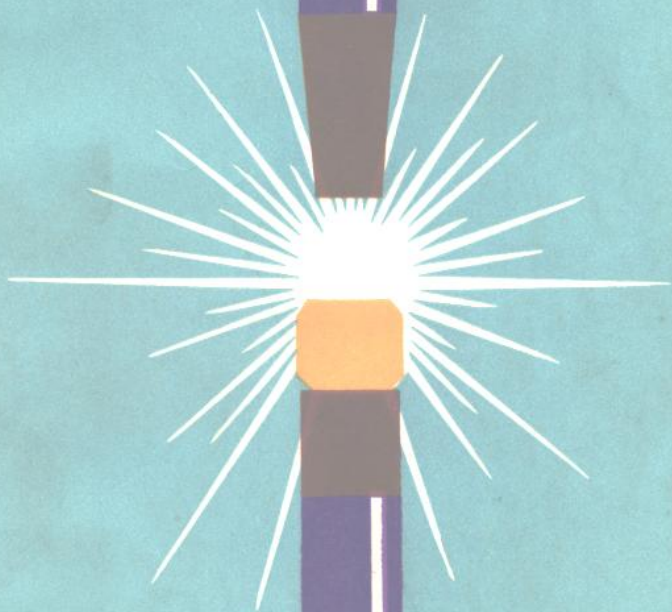


有色金属光谱分析方法



冶金工业出版社

有色金属光谱 分析方法

《有色金属光谱分析方法》编写组 编

冶金工业出版社

有色金属光谱分析方法
《有色金属光谱分析方法》编写组 编

*

冶金工业出版社出版
新华书店北京发行所发行
冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张 8 5/8 字数 226 千字

1978年9月第一版 1978年9月第一次印刷

印数 00,001~13,600 册

统一书号: 15062·3358 定价(科三) 0.84 元

前 言

国防以及国民经济各部门的发展，对于产品质量的要求愈来愈严。为了更好地满足各部门对有色金属产品质量检验的需要，我们收集了全国十九个单位有关有色金属及其合金光谱分析方面的实践资料，编成本书，供工矿企业中广大分析工作者参考。

本书分为两篇，较详细地介绍了有色金属及其合金的光谱分析方法。第一篇介绍了常用金属、贵金属、难熔金属、稀散金属及碱金属等28个纯金属的光谱分析方法。第二篇介绍了各种黄铜、青铜、白铜、镍合金、铝合金及镁合金等近100个不同品种合金的光谱分析方法，并相应地介绍了光谱标准试样的制备方法。

本书可供厂矿试验室及科学研究单位光谱分析工作者参考。

本书由李兆庆、屠是信和刘昌华同志编写。

初稿曾蒙钱振彭同志审阅。

由于我们的水平不高，书中可能有不少缺点和错误，希望广大读者批评指正。

《有色金属光谱分析方法》编写组

1976.12

目 录

第一篇 有色纯金属的光谱分析方法

第一章 纯铜中微量杂质元素的分析	1
§ 1. 概述	1
§ 2. 粉末球形电弧法	1
§ 3. 粉末石墨电极小孔法	9
§ 4. 氧气暗箱法	13
§ 5. 金属棒状法	19
第二章 纯铅中微量杂质元素的分析	20
§ 1. 概述	20
§ 2. 金属棒状法 (铜、银、铋的测定)	21
§ 3. 金属细屑法 (砷、锑、锡、锌的测定)	22
§ 4. 金属棒状断续电弧法	26
§ 5. 硫酸铅粉末全燃烧法	27
§ 6. 化学富集法 (铈、钢的测定)	29
第三章 纯锌中微量杂质元素的分析	31
§ 1. 概述	31
§ 2. 粉末石墨电极小孔法	31
§ 3. 金属棒状法	34
§ 4. 金属块状法	37
第四章 纯镍中微量杂质元素的分析	38
§ 1. 概述	38
§ 2. 粉末球形电弧法	38
§ 3. 粉末石墨电极小孔法	43
§ 4. 金属块状法	46
第五章 纯钴中微量杂质元素的分析	48
§ 1. 概述	48
§ 2. 粉末球形电弧法	49
§ 3. 2号及3号钴中杂质元素的分析	56

§ 4. 粉末石墨电极小孔法 (一)	57
§ 5. 粉末石墨电极小孔法 (二)	61
第六章 纯镉中微量杂质元素的分析	62
§ 1. 概述	62
§ 2. 粉末石墨电极小孔法 (一)	62
§ 3. 粉末石墨电极小孔法 (二)	65
§ 4. 金属棒状法	66
第七章 金属锡和铋中微量杂质元素的分析	67
§ 1. 概述	67
§ 2. 纯锡金属棒状法	68
§ 3. 纯锡金属细屑法	71
§ 4. 纯铋金属粉末石墨电极小孔法	73
§ 5. 纯铋氧化物粉末石墨电极小孔法	74
第八章 金属铝和镁中微量杂质元素的分析	75
§ 1. 概述	75
§ 2. 纯铝中微量杂质元素的分析	76
§ 3. 纯铝中杂质元素的光电直读光谱分析	78
§ 4. 精铝中微量杂质元素的分析	81
§ 5. 精镁中微量杂质元素的分析	83
第九章 金、银中微量杂质元素的分析	85
§ 1. 概述	85
§ 2. 纯金中微量杂质元素的分析	86
§ 3. 纯银中微量杂质元素的分析	89
第十章 纯金属铂、钯、铑、铱中微量杂质元素的分析	93
§ 1. 概述	93
§ 2. 纯铂中微量杂质元素的分析	93
§ 3. 纯钯中微量杂质元素的分析	98
§ 4. 纯铑中微量杂质元素的分析	101
§ 5. 纯铱中微量杂质元素的分析	102
第十一章 硒、碲中微量杂质元素的分析	105
§ 1. 概述	105
§ 2. 粗硒中杂质元素的分析方法	105

§ 3. 精制硒中杂质元素的分析方法	107
§ 4. 高纯硒中杂质元素的分析方法	112
§ 5. 纯碲粉末石墨电极小孔法 (一)	114
§ 6. 纯碲粉末石墨电极小孔法 (二)	116
第十二章 镓、铟、铊中微量杂质元素的分析	118
§ 1. 概述	118
§ 2. 纯镓中微量杂质元素的分析	118
§ 3. 纯铟中微量杂质元素的分析	121
§ 4. 纯铊中微量杂质元素的分析	122
第十三章 钨、钼中微量杂质元素的分析	124
§ 1. 概述	124
§ 2. 纯钨中微量杂质元素的分析	125
§ 3. 纯钼中微量杂质元素的分析	133
第十四章 金属锆和铪中微量杂质元素的分析	135
§ 1. 概述	135
§ 2. 金属锆中微量杂质元素的分析	135
§ 3. 金属铪中微量杂质元素的分析	139
第十五章 金属锂和铍中微量杂质元素的分析	140
§ 1. 概述	140
§ 2. 金属锂中微量杂质元素的分析	141
§ 3. 金属铍中微量杂质元素的分析	142
第十六章 纯钽中微量杂质元素的分析	144
§ 1. 概述	144
§ 2. 粉末石墨电极小孔法	144

第二篇 有色合金的光谱分析方法

第一章 各种黄铜的光谱分析	149
§ 1. 普通黄铜	149
§ 2. 铅黄铜	153
§ 3. 锡黄铜	156
§ 4. 锰黄铜	158
§ 5. 铝黄铜	161

§ 6.	铁黄铜	163
§ 7.	硅黄铜	165
§ 8.	镍黄铜	169
第二章	各种青铜的光谱分析	170
§ 1.	锡青铜	170
§ 2.	铝青铜	174
§ 3.	硅青铜	179
§ 4.	锰青铜	182
§ 5.	铍青铜	183
第三章	各种白铜的光谱分析	186
§ 1.	普通白铜及铁白铜	186
§ 2.	锌白铜	188
§ 3.	锰白铜BMn3-12	190
§ 4.	锰白铜BMn40-1.5	192
第四章	镍合金的光谱分析	193
§ 1.	概述	193
§ 2.	粉末球形电弧法	194
§ 3.	氧气暗箱直接摄谱法	195
第五章	变形铝合金的光谱分析	201
§ 1.	概述	201
§ 2.	典型分析示例	213
§ 3.	关于抑制样品组织的影响	217
§ 4.	关于第三元素对光谱分析的影响	222
§ 5.	样品尺寸对光谱分析的影响	226
第六章	铸造铝合金及铸造硅铝合金的光谱分析	228
§ 1.	概述	228
§ 2.	第三元素对工作曲线的影响	236
§ 3.	工作曲线的共用	237
第七章	变形镁合金的光谱分析	238
§ 1.	概述	238
§ 2.	标样的熔制	238
§ 3.	镁-锰系合金	241

§ 4. 镁-铝-锌-锰系合金	243
§ 5. 镁-锌-镉系合金	245
§ 6. 不同组织的样品对光谱分析的影响	247
§ 7. 关于第三元素对工作曲线的影响	249

附录

附录1. 中间合金的熔炼条件	250
附录2. 标准溶液的配制	255
附录3. 处理感光板用溶液的配方	259
附录4. 扣除背景时, $\Delta S/r$ 相应的 $\lg I_f / I_b$ 值	261
附录5. 黑度换值 P	265

第一篇 有色纯金属的光谱分析方法

第一章 纯铜中微量杂质元素的分析

§ 1. 概 述

纯铜的含铜量通常在99.50~99.99%之间,低于99.50%者,称为粗铜;高于99.999%者,称为高纯铜。纯铜主要杂质元素为锌、镍、铁、铋、锡、铅、锑、砷、硫、磷及氧,总量不应大于0.5%。其中硫、磷、氧三元素用化学分析法测定,其余元素均用光谱分析法测定。光谱分析方法较多,通常有粉末球形电弧法,粉末石墨电极小孔法,氧气暗箱法及金属棒状法等。这些方法各有其优缺点。粉末球形电弧法的优点是:试样形状不受限制,取样有代表性,标样的配制比较简单,具有足够的分析灵敏度等。缺点是:方法误差较大,分析速度较慢,在处理试样过程中易被粘污。粉末石墨电极小孔法,具有与粉末球形电弧法大致相同的优缺点。氧气暗箱法的优点是:分析灵敏度及准确度均较高,测定含量范围广,试样形状不受限制。缺点是:附属设备较多,标准电极的制备较困难,操作技术要求较严。金属棒状法的优点是:操作简单,容易掌握,分析准确度较高,速度快,适用于大批试样的分析。缺点是:试样形状受一定限制,灵敏度低,标准电极制备困难。

§ 2. 粉末球形电弧法

一、方法提要

试样经化学方法处理转化为氧化物,这样可以提高杂质元素分析灵敏度。

以直流电弧为光源，根据具体要求，可将样品放在阳极和阴极上分别摄谱，或者仅在阴极上摄谱。

用直流电弧光源使样品在阴极上激发时，分析准确度高；阳极激发的准确度虽不如阴极好，但有较高的分析灵敏度。因此，通常虽多采用阴极激发，但在分析高品位铜时，为了能对杂质获得足够的测定灵敏度，也采用先阳极后阴极，摄谱分为两个阶段进行。

本方法可以对1号铜及2号铜按GB466—64规定的铅、铁、铋、锑、锡、镍、锌及砷八个杂质元素进行光谱定量分析。

二、标样的制备

用高纯铜及电解铜为基体。低杂质含量标样用高纯铜，中及高杂质含量标样为降低配制成本用1号电解铜已能满足要求。用稀硝酸(1:5)处理表面，再用蒸馏水洗净。称取一定量的基体于2升烧杯中，加硝酸(1:1)200~300毫升溶解，待反应结束后，将溶液倾入有机玻璃容器中，再加硝酸(1:1)200~300毫升，如此反复至铜全部溶解为止。将溶液集中于容器中，根据配制计划加入各被测元素的标准液，并充分搅拌均匀。标准液的配制参考附录2。

溶液在烧杯中浓缩后，移入蒸发皿中蒸发至近干，当开始冒氧化氮烟雾时，趁热迅速用铜棒或玻璃棒将干涸物撬起，打碎。否则干涸物极易结成硬块，牢固地粘附在蒸发皿中。如蒸发过干，底部生成一层氧化物硬壳，不易粉碎。

将硝酸铜放入高温炉中，在600℃恒温下灼烧1小时(30分钟时取出搅拌一次)。将灼烧后的氧化物放入紫铜研磨桶中机械球磨4~5小时(少量配制用玛瑙乳钵研细)。进行筛分。筛上物再研磨至全部通过150目标准筛为止。充分混匀后，取样，用光谱法进行均匀度检查，用化学法确定各分析元素的含量。

三、试样的处理

用磁铁吸去试样在加工时带入的铁屑，再以稀硝酸及蒸馏水清洗表面。称取试样约5克置于100毫升烧杯中，加硝酸约20毫

升使之溶解（分数次加入，防止作用激烈溅出）。浓缩到 20 毫升后，移入 50 毫升瓷坩锅中，蒸干；于 600°C 高温炉中灼烧 20 分钟，取出放冷并研细。取 1 克氧化物置于铍青铜压模内，在油压机上以 $180\sim 200$ 公斤/厘米² 的压力压成小块备用。压模的加工图示于图 1-1-1。

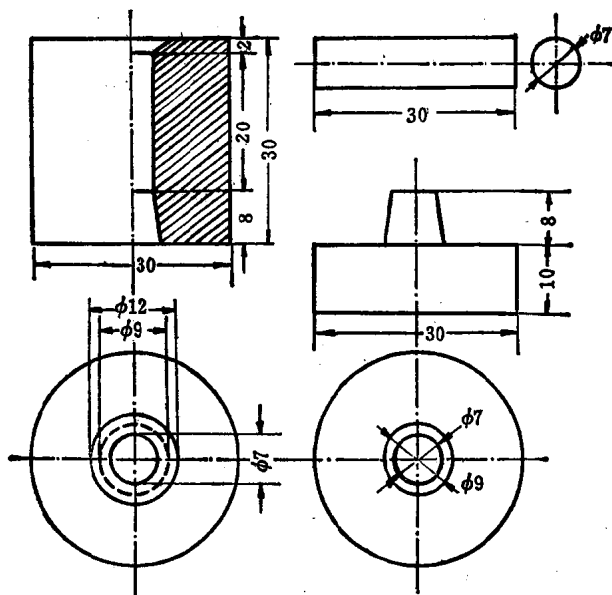


图 1-1-1 压制氧化物小块的铍青铜压模加工图

四、分析方法

方法 I 二极摄谱法^①

将处理好的氧化物试样小块，置于光谱纯石墨电极上^②，用直

① 指试样在阳极上及阴极上分别摄谱的方法。

② 在作光谱分析时使用的石墨电极或车制石墨电极用的石墨棒必须是光谱纯的，才能保证不致由于电极不纯而引入分析误差。石墨电极有时亦被称作碳电极。虽然石墨电极和碳电极在性质上是有区别的，但使用他们的名称时往往不严格，尽管忽略说明，但一定是光谱纯的。本书各章节用此名称均属此涵义。

流电弧激发。先在阳极摄谱分析锌、铋、锡、铅、锑及砷，再在阴极摄谱分析铁及镍。

摄谱仪：中型水晶棱镜摄谱仪^①，三透镜照明系统，中间光栏^②5毫米，狭缝宽17微米。

光源：直流电弧（用高频引燃），电压220伏，电流7安，阴阳极相同。

电极：上电极为直径8毫米的纯铜棒，下电极为直径10毫米的光谱纯石墨棒，加工如图1-1-2所示。极距3毫米，用中间光栏控制。

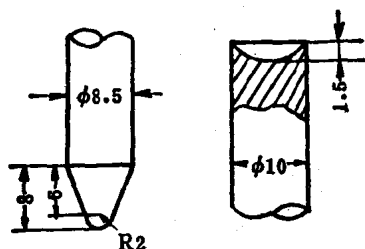


图 1-1-2 上下电极的加工形状

上电极所用的铜棒，纯度要求很高，这是因为在激发时，部分上电极由于光源的作用而进入弧柱中，如铜棒纯度不能满足要求，将影响分析结果。也有用直径6毫米的光谱纯石墨电极作为上电极的，它可免除因铜棒不纯所造成的影响，但激发不如铜棒稳定。

预烧及曝光时间：阳极激发预烧20秒，曝光60秒；阴极激发预烧20秒，曝光40秒。预烧由电弧点燃到试样上开始计算。

① 在我国使用较多的中型水晶棱镜摄谱仪有国产WLP-J3型，苏联制的 ИСП-22、ИСП-28、ИСП-30等型，东德制的Q-24型，以及其它具有相应光谱工作波长范围以及色散率的仪器，都可以使用。当然不同类型的仪器在细节性能上有所不同，因此分析方法的某些具体条件并不能互相通用，可以通过试验选定。这些类型的仪器一般都附有三透镜照明系统，装置位置在仪器说明书中都有规定。

② 亦称遮光板。

氧化铜不像金属那样容易导电，要用高频引燃。打弧开始，电弧在石墨棒与铜棒之间产生，此时不宜长时间燃烧，必须强迫电弧移到试样上，缩小极距能达到此目的。但极距过小时，上电极易被熔融的氧化铜粘住，形成粘连而断弧。点弧及激发情况示于图1-1-3。

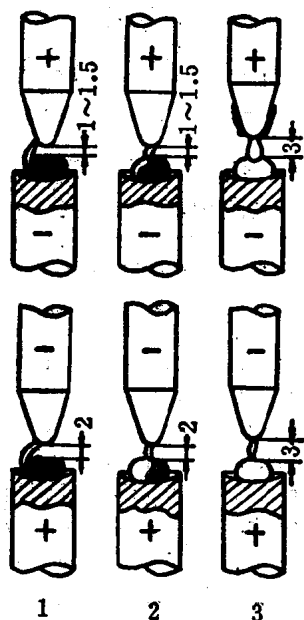


图 1-1-3 电弧点燃及激发情况

1—最初点弧，电弧在铜棒与石墨棒之间燃烧；2—点燃电弧后，部分试样熔化；3—电弧在铜棒与试样之间燃烧

感光板：天津紫外 I 型①。

显影：显影液按感光板介绍配方。20°C，4 分②。

工作曲线：砷以 ΔW ③—lgC 绘制工作曲线。其余元素换算

① 指天津感光胶片厂产品的型号，在以后的章节中都用类似的简化名称。

② 指显影温度为 20°C，显影时间为 4 分钟，在以后的章节中都用同样的简化写法。

③ W 是一种黑度换值。

为强度后扣除背景，以 $\lg R - \lg C$ 绘制工作曲线。

强度的校正：用“P”●标尺测Fe3205.3埃及Fe3153.2埃两条谱线的黑度，求其差值，再以0.5除之，即得感光板乳剂曲线的 r_p 值。分析线及基体线的强度 $\lg I$ 依下式计算：

$$\lg I = \frac{P}{r_p}$$

分析线对，测定范围及方法相对误差●列于表1-1-1；各元素的工作曲线●示于图1-1-4。

纯铜粉末球形电弧法的杂质元素分析线对，

测定范围及相对误差

表 1-1-1

分析线 (埃) ①	内标线 (埃)	测定范围 (%)	相 对 误 差 (%)
阳 极 激 发			
Bi 2897.97/b ₂	Cu 2858.73	0.0006~0.005	} 0.0006~0.002%为±15 0.002~0.005%为±20
Sa 2839.99/b ₁	Cu 2858.73	0.0006~0.005	
Zn 3345.02/b ₂	Cu 3354.47	0.0006~0.005	} 0.0006~0.002%为±20 0.002~0.005%为±25
Pb 2833.07/b ₂	Cu 2858.73	0.0006~0.005	
Sb 2598.06/b ₂	Cu 2627.36	0.0006~0.005	
As 2349.84	Cu 2319.56	0.0006~0.005	
阴 极 激 发			
Ni 3050.82/b ₁	Cu 3088.13	0.0008~0.005	} 0.0008~0.002%为±20 0.002~0.005%为±25
Fe 3020.64/b ₂	Cu 3088.13	0.0008~0.005	

①：此处 b_1 、 b_2 指扣除背景的位置， b_1 表示背景长波， b_2 表示背景短波，以下皆用此同样表示法。

● P 为黑度换值。一般用 $P = \frac{S+W}{2}$ 。有的蔡斯厂出品的测微光度计可直接测量谱线的P值。附录5为S及P间换算表。

● 相对误差是测定值和真值的差数被真值除，以百分数表示之。即：

$$E = \frac{O - T}{T} \times 100\%$$

式中：E——相对误差；O——测定值；T——真值。

无限多次测定所得的平均值视为真值。在实际工作中确定真值测定次数不能少于10次。

● 工作曲线的纵坐标与横坐标的坐标点比例大小一致，为作图方便，没有示出纵坐标的坐标点，这样，仅是曲线的起点不同，曲线的形状与斜率没有变化，以后书中的插图都是如此。

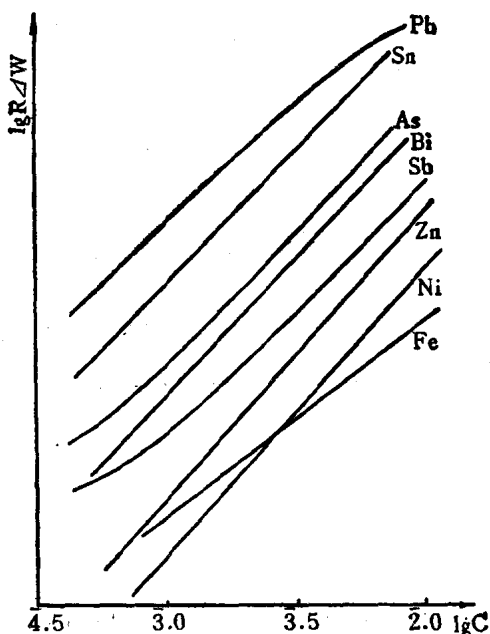


图 1-1-4 纯铜粉末球形电弧法的工作曲线

方法Ⅱ 单极摄谱法①

将处理好的氧化物试样，置于石墨电极上，用直流电弧阴极激发，测得全部元素。

摄谱仪：中型水晶棱镜摄谱仪，单透镜聚光照明，透镜放在距狭缝316毫米及距光源67毫米处，狭缝宽 15 微米。狭缝前放二阶梯减光板。

光源：直流电弧，采用高频引燃，电压 400 伏，电流 6 安。试样置于阴极激发。

电极：上电极为直径 8 毫米的纯铜棒，下电极为直径10毫米的光谱纯石墨棒，加工形状参看图 1-1-2。极距 3 毫米。用焦距约为 7 厘米的聚光镜，安装在电极的后面或侧面，再在聚光镜的

① 指试样在阴极上摄谱的方法。

后面置一白屏，并使电极像清晰地呈像于白屏上，借电极像控制极距。上电极所用的铜棒，纯度可略差些，因在阴极激发过程中，有阴极物质向阳极迁移，铜棒顶端被阴极物质所包围，因而对铜棒可不要求有很高的纯度。

预烧及曝光时间：预烧60秒，曝光时间必须使分析线对的黑度达到感光板乳剂的正常黑度部分。

感光板：天津Ⅰ型板置长波位置，天津Ⅲ型板置短波位置，其分界区域在2650埃波长处。

显影：A+B显影液(A:B=1:1)①。20°C，4分。

工作曲线：以 $\lg I_f/I_b - \lg C$ 绘制工作曲线②。分析线对如下：

Zn3345.02埃—背景长波

Bi3067.72埃—背景短波

① 配方见本书附录3。

② 以 $\lg I_f/I_b - \lg C$ 为坐标绘制的工作曲线表示，用背景为内标并扣除背景。求取 $\lg I_f/I_b$ 值的演算方法如下：

应用公式为：
$$\lg I_f/I_b = \lg(10^{\Delta s/r} - 1) \quad (1)$$

I_f ——分析线的强度；

I_b ——背景的强度。

背景扣除的关系式为：

$$\lg I_f = \lg I_{f+b} - D \quad (2)$$

$$\text{或} \quad \lg I_f/I_b = \lg I_{f+b}/I_b - D \quad (3)$$

$$D = \lg K - \lg(K-1)$$

$$K = I_{f+b}/I_b \quad (4)$$

将式(4)代入式(3)得：

$$\begin{aligned} \lg I_f/I_b &= \lg I_{f+b}/I_b - \lg I_{f+b}/I_b + \lg(I_{f+b}/I_b - 1) \\ &= \lg(I_{f+b}/I_b - 1) \end{aligned} \quad (5)$$

当分析线及背景的黑度均落在感光板乳剂特性曲线的正常部分时则：

$$I_{f+b}/I_b = 10^{\Delta s/r}$$

所以
$$\lg I_f/I_b = \lg(10^{\Delta s/r} - 1)$$

测出 S_{f+b} 及 S_b 的黑度并计算出 $(S_{f+b} - S_b)/r$ 之值，查附表4所得，即为 $\lg I_f/I_b$ 之值。如同一样品摄谱数条，则平均后查附录4。

在实际应用中，在三标准试样法的条件下，如被测波长处感光板的 r 值接近于1(± 0.3)，为了简化计算，可假设 $r=1$ ，将 S_{f+b} 及 S_b 的差值，直接查附录4，即得 $\lg I_f/I_b$ 之值。这样，对分析结果并不致引起误差。