

铜、镍、铝、银及其合金的 光谱分析

丛吉芳 沈尧明 屠是信 编著

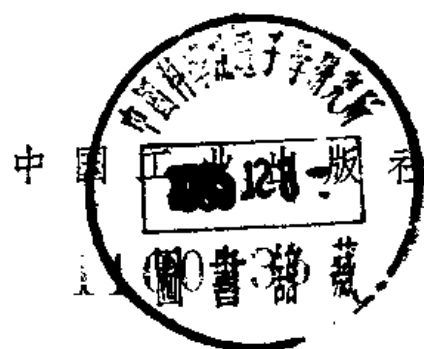
中国工业出版社



75.73

铜、镍、铝、银及其合金的 光谱分析

丛吉芳 沈尧明 屠是信 編著



本书較詳尽地介紹了銅、鎳、鋁、銀及其合金的光譜分析方法。所涉及的范围較为广泛，其中包括純銅、純鎳、純鋁、高純銀、黃銅、复雜黃銅、无錫青銅、有錫青銅、銅鎳合金、鎳合金及鋁合金等54种不同品种牌号的分析。并介紹了各品种光譜标准試样的制备方法，本书可供科学研究单位及厂矿試驗室工程技术人员参考使用。

銅、鎳、鋁、銀及其合金的光譜分析

丛吉芳 沈尧明 屠是信 編著

*

冶金工业部科学技术情报产品标准研究所书刊編輯室編輯

(北京灯市口71号)

中国工业出版社出版 (北京佟麟閣路西10号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第110号

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本787×1092 $\frac{1}{16}$ ·印张6·字数129,000

1963年4月北京第一版·1965年10月北京第三次印刷

印数3,611—5,670·定价(科六)0.75元

*

統一书号: 15165·4096 (冶金-301)

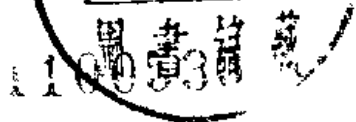
序 言

随着我国社会主义建設的发展。有色金属及其合金的应用日益广泛。而随着我国有色金属及其合金应用范围的不断扩大,对它们的化学成分的分析測定的任务不断繁重起来。

現在,在科学研究所及工矿企业的試驗室中,一般均有光譜分析設備,采用光譜分析方法分析測定原材料及产品的化学成分,因此对介紹光譜分析方法的文献的需求,日益迫切。但在有色金属及其合金方面比較有系統地介紹光譜分析方法的文献,在国内所見不多,特別是有关复杂合金中微量元素的分析方法的文献資料,更为罕見。

在党的奋发图强自力更生的号召下,我們根据数年来的工作經驗,对純銅、純鎳、純鋁、高純銀、黃銅、复杂黃銅、有錫青銅、无錫青銅、銅鎳合金、鎳合金及鋁合金的54种不同品种牌号的光譜分析,主要是微量杂质元素的分析方法加以整理,編成此书,供工矿企业中从事分析檢驗工作的工程技术人员在实际工作中的参考,并希望能对有色金属及其合金光譜分析工作的发展有所裨益。

在光譜分析工作中,标准試样的制备,目前还是一薄弱环节。往往因标准試样无法解决,工作的进行受到了阻碍。因此,在介紹分析方法的同时,我們比較詳細地介紹了有关純金属及合金的标准試样的制备过程及标准試样的化学成分获得的方法。本书在編写过



述，絕大部分是實驗結果及經驗總結。所介紹的方法，虽經生产試驗的考驗，但限于我們的工作水平及經驗不足，錯誤之处，在所不免，尙有待于今后的改进与讀者的指正。

初稿完成后，承中国科学院金属研究所光譜室同志花費了很多時間，对初稿进行了审閱，并提出了改正意見，在此我們謹致以衷心的謝意。

作者

1962,3, 于沈阳

目 录

序 言

第一章 标准試样的制备及其要求	1
§ 1. 标准試样的制备	1
§ 2. 对标准試样的要求	2
第二章 純銅中微量杂质元素的分析	11
§ 1. 概述	11
§ 2. 粉末球形电弧法	12
§ 3. 氧气暗箱法	22
§ 4. 金属棒状法	31
第三章 黃銅中微量元素的定量分析	36
I. Л-62, Л-68黃銅及ЛС59-1, ЛС-57, ЛС-60 鉛黃銅中 Pb, Fe, Bi 及Sb的分析	36
§ 1. 标准电极的熔鑄	37
§ 2. 分析方法	39
II. Л-96, Л-90, Л-85, Л-80等牌号黃銅中 Pb, Fe, Ni, Bi及 Sb 的分析	50
§ 3. 分析方法	51
III. ЛА77-2鋁黃銅中Pb, Fe, Bi 及Sb 的分析	53
§ 4. 粉末球形电弧法	53
§ 5. 金属棒状法	55
第四章 青銅的定量分析	57
I. 硅錳青銅 (БрКМц3-1) 中Si, Mn, As, Zn, Sb, Pb, Sn, Fe, Ni及P的分析	58
§ 1. 标准試样的熔鑄	58
§ 2. 主成分硅和錳的分析方法	60
§ 3. 杂质元素As, Zn, Sb, Pb, Sn, Fe, Ni及P的分析方法	61

II. 錫鋅青銅 (Броц4-3) 中Sn, Zn, Pb, Fe, Bi及Sb 的分析	63
§ 4. 标准电极的熔鑄	63
§ 5. 主成分錫和鋅的分析方法	64
§ 6. 杂质元素Pb, Fe, Bi及Sb的分析方法	65
III. 磷青銅中杂质Pb, Fe, Bi及Sb的分析	67
§ 7. 标准电极的熔鑄	67
§ 8. 分析方法	68
IV. 鋁鉄錳青銅中主成分Al, Fe及Mn的分析	72
V. 鋁青銅, 鋁錳, 鋁鉄錳, 鋁鉄, 鋁鉄錒等鋁类青銅中 As, Pb, Sn, Si, Mn, Ni, Zn, Sb及Fe的分析	76
§ 9. 标准試样的熔鑄	76
§ 10. 分析方法	78
VI. 鍍青銅及鍍錒鈦青銅中Ni, Fe, Al, Si, Pb, Bi及Ti 的分析	84
§ 11. 金屬棒状标准試样的熔鑄	85
§ 12. 分析方法	85
第五章 純鎳及鎳合金的定量分析	90
I. 純鎳及鎳硅 (JHK), 鎳鎂 (JHMT) 中Si, Al, Fe, Mg, Cu, Co, Mn, Sn, Pb, Cd, Bi, Sb, Zn及As 的分析	90
§ 1. 必需的設備及材料	91
§ 2. 标准試样的配制	92
§ 3. 分析方法	94
§ 4. 激发条件的改变对光谱相对强度的影响	98
§ 5. 工作曲綫及分析方法的校正	104
II. 利用金屬棒状电极作純鎳, 鎳硅 (JHK) 鎳鎂 (JHMT) 合金 中Si, Mg, Fe, Cu, Mn, Co, Al及Pb的分析	110

§ 6. 标准試样的熔鑄及加工.....	111
§ 7. 标准試样的化学成分分析.....	112
§ 8. 分析方法.....	113
III. 蒙乃尔(HMЖКМп28-2.5-1.5)中Mg, Si, As 及Pb的分析.....	116
§ 9. 粉末状試样分析方法.....	117
§ 10. 固体金属块状試样分析方法.....	122
IV. 阿留米鎳 (HMпAK2-2-1) 中Pb, Fe, Bi, Sb, As, Mg及Cu 的分析.....	125
§ 11. 粉末状标准試样的配制.....	126
§ 12. 激发条件的选择.....	126
§ 13. 工作曲綫和方法誤差.....	130
§ 14. 試样处理.....	134
V. 赫罗米鎳 (HX9.5) 中Fe, Si, Mn, Mg, Cu, Pb及Bi 的分析.....	134
§ 15. 标准試样的配制.....	134
§ 16. 分析方法.....	134
§ 17. 試样处理.....	137
第六章 錳銅, 康銅, 考銅, 德国銀等銅 鎳合金中微量元素的定量分析.....	138
§ 1. 粉末状試样分析方法.....	139
§ 2. 固体金属棒状試样分析方法.....	148
§ 3. 金属鑄造电极与加工电极对工作曲綫的影响.....	161
第七章 鎳合金及銅鎳合金中微量錳的分析.....	162
§ 1. 粉末状試样分析方法.....	163
§ 2. 固体金属状試样分析方法.....	168
第八章 純鋁的定量分析.....	171
§ 1. 标准电极的熔鑄.....	171

§ 2. 分析方法.....	173
第九章 杜拉鋁合金的定量分析.....	176
§ 1. 标准电极的熔鑄.....	176
§ 2. 分析方法.....	177
第十章 高純銀的定量分析.....	179
§ 1. 标准試样的配制.....	179
§ 2. 分析方法.....	180
§ 3. 試样处理.....	182
参考文献	182

第一章 标准試样的制备及其要求

§ 1. 标准試样的制备

光譜分析用的标准試样质量的好坏，直接影响到分析的結果。因此，标准試样的制备，是一項极其重要的工作。对各种金属及合金的标准試样的制备，应作专门的研究。

我們在这里所介绍的，只是有色金属及其合金光譜分析用标准試样的一般制备方法。至于每种金属及其合金的标准試样的制备方法，将在本书各章中介绍分析方法的同时，作較詳細的叙述。

标准試样的制备，大致有以下几种方法：熔鑄法、粉末法、溶液法和粉末冶金法。

1. 熔鑄法

将一定重量的純金属或中間合金，置高周波电炉或坩埚炉中熔化，再用金属模子直接浇鑄，即制得标准試样。这种制造方法，应用最广，适合于工厂大批生产。标准試样可以直接浇鑄成所需要的形状，也可以先浇鑄成金属粗錠，然后进行机械加工，挤压或拉伸成直径为8~12毫米的电极。我們曾用星形鉄模，梳形鉄模，五叉对合鉄模，石墨模及压力加工的方法，制造了各种有色金属及其合金的标准試样。

2. 人工粉末配制方法

将組成合金基体的純金属溶于酸中，然后加入需要的一定量的杂质元素；杂质元素的加入，可以是单独配制的溶液，也可以是溶于同一介质的盐类（盐类换算为純金属）。将溶液蒸发至干，移置于高温炉中，灼烧成氧化物粉末，即

制得标准試样。我們曾用此方法配制了純銅及銅合金、純鎳及鎳合金、銅鎳合金的标准試样。

3. 溶液法

將組成合金基体的純金属溶解于酸中，加入需要的一定量的杂质元素；这些杂质元素的加入，可以是单独配制的标准溶液，也可以是溶解于同一介质的盐类（盐类需换算为純金属）。这样即可获得溶液状的标准試样。

4. 粉末冶金法

將一定量的粉末状金属，压紧成形，置氢气流中煅烧，即获得标准試样。这种制备标准試样的方法，适用于硬质合金。

光譜分析用的标准試样的制备方法，除上述四种以外，还可以从生产試样中选择含量高低不等的試样作为标准試样。但是，这种从生产試样中选取的标准試样，仅适合于該工厂試驗室及車間分析室之用。

§ 2. 对标准试样的要求

1. 对标准試样的基本要求

作为光譜分析用的标准試样，应滿足以下要求：

- 1) 标准試样的化学成分应极准确。
- 2) 标准試样的組成分布应极均匀。若为固体金属标准試样，則不允許有气眼、夹杂物等缺陷。
- 3) 标准試样的尺寸、形状及制造方法等，应与分析試样相同。若为粉末状或溶液状标准試样，則处理过程及所用的試剂，均应与分析試样相同。
- 4) 标准試样的化学成分，应与被分析試样的化学成分基本相符合。其中杂质元素可以超出一定的范围，但基体元

素的含量則不應相差過大。

5) 標準試樣的物理性能，應與分析試樣相同。

上述五點為對標準試樣的基本要求，其重要性是順序排列的，在製備過程中，應儘量予以滿足。

下面重點地對第一和第二點要求，作較詳細的敘述。

2. 固體金屬標準試樣化學成分的分析

固體金屬標準試樣，在尺寸大小、形狀、質量、製造方法及化學成分等方面，應與分析試樣相符合。當上述條件中某一方面不能達到時，除非有充分的實驗數據，證明分析結果不會受到影響，否則就不能採用。

對標準試樣的要求，最主要的是化學成分的準確性。這是標準試樣整個製備過程中的關鍵。往往製造過程的前階段，即熔鑄階段，進行得較為滿意，但由於化學成分的分析結果不夠準確，降低了標準試樣的質量，甚至完全不能使用這種標準試樣。

標準試樣化學成分的決定方法，大致可以分為以下二種情況，選擇時要按不同的要求而分別對待。

1) 一級標準試樣

一級標準試樣化學成分的測定，應該在國內的三個或三個以上有聲望的試驗室中，採用標準化學方法進行。將各試驗室的分析結果，採取平均值，作為該標準試樣的化學成分。若在分析結果的數據中有一個數據不相符合，則必須重新檢查，直到檢查結果符合為止。

一級標準試樣，是供校正二級標準試樣或鑑定重要產品和作仲裁分析時用的，因此必須達到上述的要求。

2) 二級標準試樣

二級標準試樣是一般試驗室及工廠化驗室中供日常生產

使用的。因此，对化学成分的要求，可比一級标准試样稍低些。

对于二級标准試样，可以在本試驗室中采用二个或二个以上不同的分析方法，如化学法、光譜法、极譜法等进行測定，并取分析結果的平均值作为标准試样的化学成分。当有一級标准試样时，可用一級标准試样分析二級标准試样。在有条件的情况下，也可分別送往另一試驗室中进行測定。本书各章中标准試样的化学成分，均按上述原則而获得，并举例如表 1，2，3 和 4。表 1 的数据，是在同一試驗室中采用光譜方法和化学方法測得的 Л-62 黃銅标准試样的結果。表 2 为采用苏联有色冶金部国立炼鋅工业設計院生产的純鋅一級标准試样，分析純鋅二級标准試样化学成分的結果。表 3 和 4 为二个不同試驗室中采用化学分析方法，分析鋁錳青銅 БрАМц9-2 标准試样的結果。

表 1

用化学和光譜分析方法測定 Л-62 黃銅标准試样的結果

电 极 号	化 学 方 法					光 譜 方 法				
	Pb	Fe	Bi	Sb	Ni	Pb	Fe	Bi	Sb	Ni
01	0.078	0.048	0.0029	0.0052	0.193	0.0819	0.063	0.00359	0.0058	0.174
02	0.031	0.033	0.0011	0.00198	0.326	0.0331	0.037	0.00136	0.00219	0.319
03	0.049	0.078	0.0018	0.00352	0.242	0.0498	0.071	0.0021	0.00337	0.239
04	0.020	0.027	0.0005	0.00148	0.598	0.023	0.028	0.00076	0.0016	0.59
05	0.106	0.102	0.00574	0.0086	0.15	0.099	0.092	0.00582	0.0083	0.134
06	0.175	0.18	0.004	0.0182	0.108	0.196	0.16	0.0037	0.0154	0.101
07										

各种合金标准試样化学成分的測定，均应以化学分析标准方法为基本。但是，并不是說只需单独采用一种化学分析

用苏联炼鍊工业設計院一級标准試样分析純鍊
二級标准試样的結果

表 2

元 素	电 极 号								
	H ₂₁	H ₂₂	H ₂₃	H ₂₄	H ₂₅	H ₂₆	H ₂₇	H ₂₈	H ₂₉
Si	0.0058	0.0031	0.0051	0.034	0.099	0.313	—	—	—
Cu	0.072	0.076	0.092	0.215	0.270	0.460	—	—	—
Co	0.0514	0.112	0.173	0.300	0.465	0.750	—	—	—
Mn	0.028	0.058	0.116	0.207	0.300	0.119	—	—	—
Fe	0.0146	0.046	0.0525	0.098	0.170	0.288	—	—	—
Mg	0.249	0.089	0.085	0.0227	0.0174	0.0317	—	—	—
Pb	—	—	—	—	—	—	0.00196	0.0033	0.008

用化学方法測定鋁錳青銅标准試样的結果

表 3

	Sb	P	Sn	Zn	Fe	As	Si	Ni
AM ₄₁	0.00308	0.0419	0.0635	0.80	0.42	0.0074	0.105	0.416
AM ₄₂	0.0108	0.0465	0.0392	0.44	0.18	0.0058	0.501	0.158
AM ₄₃	0.008	0.0532	0.085	0.27	0.25	0.0097	0.382	0.196
AM ₄₄	0.0057	0.0605	0.105	0.24	0.30	0.0128	0.281	0.255
AM ₄₅	0.005	0.0984	0.168	0.331	0.35	0.0182	0.199	0.324
AM ₄₆	0.0048	0.124	0.202	0.50	0.58	0.029	0.146	0.536
AM ₄₇	0.00155	0.161	0.270	0.645	1.00	0.0397	0.083	0.697

用化学方法測定鋁錳青銅标准試样的結果

表 4

	Sb	P	Sn	Zn	Fe	As	Si	Ni
AM ₄₁	0.003	0.037	0.06	0.54	0.26	0.0049	0.12	0.42
AM ₄₂	0.01	0.04	0.07	0.50	0.175	0.0036	0.49	0.15
AM ₄₃	0.007	0.045	0.05	0.27	0.170	0.0071	0.40	0.19
AM ₄₄	0.006	0.057	0.11	0.29	0.23	0.0094	0.27	0.21
AM ₄₅	0.007	0.093	0.18	0.33	0.32	0.013	0.22	0.28
AM ₄₆	0.006	0.11	0.23	0.62	0.48	0.027	0.18	0.47
AM ₄₇	0.0015	0.14	0.24	0.47	0.82	0.034	0.084	0.56

方法就可以了。我們发现，在同一試驗室中，单用一种化学方法分析标准試样，即使采用的是标准方法，并由二人共同测定同一試样，有时分析結果，仍然是不够准确的。虽然二人測定的誤差很小，光譜工作曲綫点也不坏，但往往同一个系統的誤差，一时不易发觉。因此，在同一試驗室中分析标准試样时，最好采用二种以上分析方法同时进行测定。

在测定标准試样的微量元素时，也有这样的情况产生：用光譜分析方法与化学标准分析方法同时测定一套标准試样，高含量测定的結果极相近似，但低含量的测定結果則相差悬殊，其差可达1~3倍，而光譜方法与化学方法测定的結果，均可繪制出較好的工作曲綫。MHMn3-12錳銅中鋁元素就是这样的情况的例子，其化学方法与光譜方法测定的結果示于表5，工作曲綫示于图1。此时不能采取平均結果作为該标准試样的化学成分，而應該具体分析二种测定方法：方法的誤差范围，测定过程中产生的各种現象，人工配制的光譜标准試样的化学成分是否正确等；并尽可能用第三种测定方法进行校对。

一般說来，当元素含量在百分之一左右时，光譜法和化学法的测定結果的可靠性，可以认为大致相等。对高于百分之一的含量，化学方法要更准确和精密些，但对于低含量，則光譜方法的精密度优于化学方法。若标准試样是人工配制的，其准确度比較可靠。在上述例子中(表5)，高含量时光譜方法既与化学方法测定的結果相接近，工作曲綫也很好，测定过程中並沒有产生不正常的現象，那么我們认为标准試样的化学成分的光譜分析的結果比化学分析的結果要可靠些。

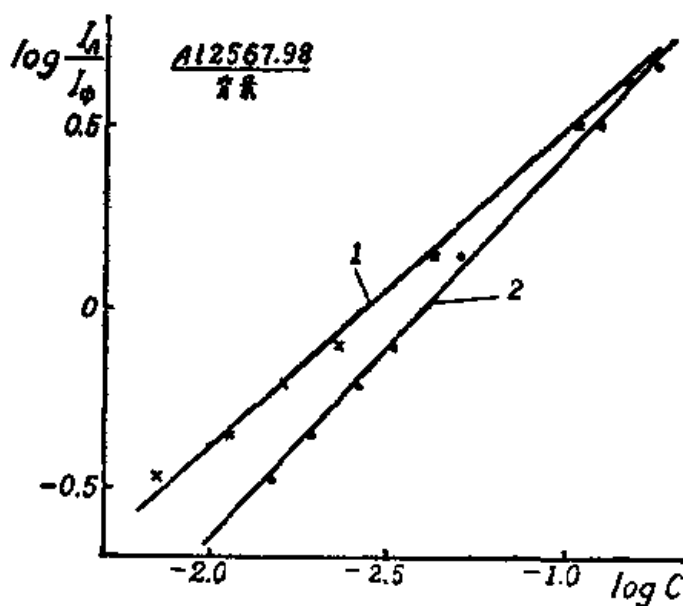
还有一种情况：在某些合金微量元素的测定上，虽采用标准化学分析方法，但允許誤差甚大。例如鎳合金及銅鎳合

MHM₃₋₁₂ 鋅銅中鋁採用化學方法與光譜方法

測定的結果

表 5

電 極 號	光 譜 方 法	化 學 方 法
	Al, %	Al, %
H ₅₁	0.182	0.184
H ₅₂	0.109	0.126
H ₅₃	0.0416	0.051
H ₅₄	0.0225	0.0316
H ₅₅	0.0157	0.0257
H ₅₆	0.0114	0.019
H ₅₇	0.0069	0.0148

图 1 MHM₃₋₁₂ 鋅銅中鋁的工作曲綫

1—用光譜方法測定鋁的結果；

2—用化學方法測定鋁的結果

金中的鎂，測定含量 0.03~0.05%，允許誤差 $\pm 0.02\%$ ；鉛含量 0.002%，允許誤差 $\pm 0.001\%$ 。在決定標準試樣的化學成分時，光譜方法分析的結果，可作為主要的依據。

3. 固體金屬標準試樣化學成分均勻度的要求及檢查均勻度的方法。

固體金屬標準試樣的化學成分，應該均勻。在整個熔鑄標準試樣的过程中，從始至終每個步驟（如澆鑄方法，攪拌情況，採用模子等）都涉及均勻性問題，對這些步驟應作專門的研究。除此以外，為保證標準試樣化學成分的均勻，還可採取以下二項措施：1）將熔化好的標準試樣進行第二次重複熔化（應適當補加易揮發元素在二次熔化時的損耗）。2）原材料採用中間合金的形式。各種中間合金的化學成分及其熔製技術條件，簡列於表 6。

固體金屬標準試樣化學成分均勻度的檢查，可採用光譜攝譜方法。具體做法是：按照一般文獻所介紹的標準方法進行，或採用下述比較簡單的方法；這同樣可以達到均勻度檢查的目的。其方法是：任取一號標準試樣，數量在 50 根以上，將試樣的二端於同一感光板上各攝譜一條。由於在攝譜時採用對電極激發，故得 50 條光譜。然後，測量出 50 條光譜的各元素綫對的相對強度值，並求出其算術平均差。這個結果作為試樣元素成分不均勻加方法誤差，設為 A。

再取上述 50 根試樣中的任意二根，用同樣的條件，在同一感光板上攝譜 50 條。同樣亦測量出這 50 條光譜各元素綫對的相對強度值，並求出其算術平均差。這結果作為方法誤差，設為 B。

$A - B =$ 標準試樣化學成分的不均勻。

如標準試樣化學成分的不均勻值小於 A 值的三分之一，