

第四届光谱分析学术讨论会 论文集

第二册

(原子发射光谱、X射线荧光光谱分析)

光谱实验室编辑部
广西光学学会

一九九〇年十一月 桂林

目 录

- | | |
|--|------|
| 2-1 原子发射光谱分析在泥炭测试中的应用 | 张桂荣 |
| 2-2 引进设备的材质解剖分析 | 王崇森 |
| 2-3 元素共生组合在发射光谱分析译谱中的
研究及应用 | 宋建民 |
| 2-4 高温合金 K—13 中 Al、Ti、W、B
的光谱分析 | 刘长明 |
| 2-5 发射光谱法测定 YAG 激光晶体中的氧化
铝的微量元素 | 郭慧清等 |
| 2-6 非灵敏线 Pb405.78 nm 在分析中的应
用 | 李 炬 |
| 2-7 金属钽中钨与钼的光谱测定 | 庄永泉 |
| 2-8 中低合金钢的迁移火花光谱分析 | 王桂荣等 |
| 2-9 水平电极撒样法利用黑度标译谱测定十
二种中等挥发元素 | 张广志等 |
| 2-10 活性炭吸附—直流电弧光谱法同时测定
高纯氧化钪中的痕量非稀土杂质 | 高尚芬等 |
| 2-11 发射光谱法同时测定香烟和叶子烟中的
有害微量元素 | 叶毓琼 |

2-12 中药发射光谱测定中几种硝化体系
的选择

魏久宁

2-13 担体分馏光谱法研究

丁官忠

2-14 超纯硫的分析方法研究

丁官忠等

2-15 X射线荧光光谱法分析铜、铈、镨、钕、
钐、铕、钆

贺春福

2-16 X射线荧光光谱透明胶带薄样法测
定土壤中的主量元素

张启超

2-17 穿山甲鳞片的X荧光光谱无损分析

毛振伟等

2-18 液体样品中微量硫元素的准确测定

幸荣勇

2-19 成型滤低片制样X射线荧光分析润
滑油添加剂中的磷

刘树文等

2-20 铝合金中杂质元素用X射线荧光光
度仪分析时电流、电压的选择研
究

刘秦英等

原子发射光谱分析在泥炭测试中的应用

张 桂 荣

(长春·东北师大地理系·130024)

摘要：

原子发射光谱分析在泥炭测试中的应用：

一、样品处理

二、装样方法

三、摄谱条件

四、暗室处理

五、译谱半定量分析

六、定量分析

七、泥炭中微量元素在平头电极与穴状电极分析中的检出限比较。

原子发射光谱分析实际上包括三个步骤：定性、半定量、定量分析。而半定量分析更有其实用意义，光谱半定量分析可快速地测定出试样中存在的几十种元素，并给出其近似含量。是泥炭测试中矿质分析的第一步。根据半定量分析可剔除一部分不必进行定量分析的试样，又根据半定量分析给出的含量范围可确定下一步进行定量分析的方法。

发射光谱分析在泥炭测试中的应用：

一、样品处理

1、灼烧——去有机质

将过0.25毫米筛的泥炭样(干基)称1—2克, (泥炭藓2克为宜)置于30毫升瓷坩锅中(加盖已恒重过的), 放入马福炉中灼烧, 先调到200℃灼烧半小时, 升至400℃烧40分钟后, 再升至525℃恒温2小时。关闭马福炉(高温炉), 待到温度降至200℃以下时取出样品, 盖上, 放干燥器中冷却半小时左右, 备装样用。注意在525℃±25℃灼烧至恒重。不宜超过550℃, 防止磷钾的损失。

2、粗灰分的测定

试样于马福炉中缓慢灰化后, 所得残渣重量与烘干样品重量之百分比, 即为粗灰分含量。结果计算 $Af\% = \frac{W_1}{G} \times 100$

$Af\%$: 泥炭粗灰分百分含量(%)

W_1 : 样品灼烧后残渣的重量(克)

G : 样品取样量(克)

二、装样

1、如果使用的是穴状石墨电极, 其装样与岩矿分析, 直接粉末垂直电极法装样相同。

2、如果使用直径6毫米的石墨平头电极其装样方法如下:

取出灰分样品在玛瑙研钵中磨至200—300目左右, 称取20毫克置瓷点滴板穴中, 称取20毫克标样置同一穴中。用微量移液管加入0.2毫升2%甲基纤维素水溶液, 用8毫米直径塑料棒搅合, 使试样均匀悬浮(大约五分钟左右), 用搅棒蘸起一滴

(约0.01毫升)滴在经防水处理的石墨平头电极表面上。(经防水处理是指用稀火棉胶乙醚溶液滴在电极头上,自然风干或烘干连续处理两三次即可),上下电极均为平头电极,各滴一滴,每个样品重复三次,在红外灯下烘干后进行摄谱。

三、摄谱

1、仪器:WPG—100型平面光栅摄谱仪

2、摄谱条件:工作波段 $2100\text{\AA} \sim 3500\text{\AA}$ 、中心波长 $2800\text{\AA} \sim 2900\text{\AA}$ 、光栅转角 10.20° 、狭缝倾斜 7.20° 、狭缝调焦 5.40 毫米、狭缝宽度 7 微米、遮光板 3.2 毫米。

电源:交流电弧 分段二次曝光 / ①电流 $7-10\text{A}$
②电流 $18-20\text{A}$

(1)次为 30 秒 (2)次为 60 秒

3、先摄标样:按泥炭发育形成类型选择国家级水系沉积物标样GSD1—8;省级硅酸盐标样;后摄样品,每次都要更换电极。

四、暗室处理

天津干板:I型显影温度 20°C 、 13 分钟。

停影 1 分钟、定影 15 分钟。

II型显影温度 20°C 、 12 分钟。

停影 1 分钟、定影 15 分钟。

五、译谱半定量分析

用黑度比较法与谱线出现法,先查出元素在泥炭灰分中的百分含量,然后再换算为元素在泥炭中的含量。

结果计算： $C\% = C' \times Af\%$

C' = 元素在灰分中的含量

$Af\%$: 灰分含量

$C\%$: 元素的百分含量

六、定量分析

1、用光谱纯化合物配制标准的基体，成分如下： SiO_2 62%、 Al_2O_3 15%、 Fe_2O_3 10%、 CaO 3%、 MgO 3%、 Na_2O 2.5% K_2O 2.5%。

微量元素最高含量如下：

Mn 1%	Ti 0.25%	Cu 0.05%	Pb 0.025%
V 0.1%	Ni 0.05%	Co 0.025	Sr 0.1%
Ba 0.15%	Zn 0.1%	Cr 0.1%	Ag 0.01%
B 0.05%	Sn 0.025%		Mo 0.01%

然后用空白基体以倍数稀释，制备7个标样。

2、分析线对

Ag 3280.68 A I B 2497.73AI, Cu 3274.54AI,
Mn 2801.06 A I, Pb 2833.07AI, Sn 2839.99AI,
Ni 3050.82AI Mn 2801.06AI, Zn 3345.02AI
以 Cd 3261.06AI 为内标。

Co 3453.51AI, Mo 3132.59AI, V 3183.4AI

Sr 3464.45AI 以 Pd 3421.24AI 为内标。

3、工作曲线的制作

用 Zeiss G II 快速测微光度计测出分析线对 P 标尺黑度，

— 以分析线对 ΔP 对浓度对数绘制工作曲线 •

$$\text{结果计算 } C\% = \frac{C'' \times Af\%}{G}$$

$C\%$: 元素含量

C'' : 在工作曲线上查出的结果

$Af\%$: 粗灰分含量

G : 取样量

七、泥炭中的微量元素在平头电极与穴状电极分析中的检出限比较。如表：

泥炭中微量元素在平头电极与穴状电极分析中检出限比较

元 素	平 头 电 极		穴 状 电 极	
	波长 (埃)	检出限 (ppm)	波长 (埃)	检出限 (ppm)
Ag	3280.68	1	3280.68	1
Ba	2335.27	60	2335.27	50
B	2497.73	5	249.73	10
Cu	3273.96	5	3273.96	5
Co	3453.51	5	3453.51	10
Cr	3014.76	10	3014.76	10
Ga	2943.63	3	2943.63	1
Mn	2933.06	5	2801.06	10
Mo	3170.35	3	3170.35	1
Ni	3050.82	5	3050.82	10

• 续表 :

Pb	2833.07	10	2833.07	10
Sn	2839.99	5	2839.99	10
Sr	3464.45	50	3464.45	50
V	3183.40	60	3183.40	50
Zn	3345.02	60	3345.02	60
Ti	3088.02	10	3088.02	10

通过比较看出为了提高元素的灵敏度,可利用穴状电极分馏效应,因为其上下温度差较大。平头电极适合于分析基体组成变化较大,试样量少的样品。在泥炭测试中使用平头电极与穴状电极均可。

参 考 文 献

1. 中国科学院南京土壤研究所微量元素组编著《土壤和植物中微量元素分析方法》。1979年,科学出版社。
2. 方肇伦主编《仪器分析在土壤学和生物学中的应用》1983年,科学出版社。

引进设备的材质解剖分析

江苏省机械研究设计院

王崇森

摘 要

本文对引进设备的材质进行了解剖分析,讨论了主量化学成分及杂质元素对材料质量的影响。为消化制造提供了材质化学成分及质量控制的可靠依据。在解剖分析中发现了断裂原因是由于制造该引进设备的材质不合格。

一. 前言

某厂引进瑞典某公司制造的 $\Sigma 160C$ 焊机,仅使用一年左右,焊机电极座就发生断裂,这是非正常失效。某厂为追查失效原因以及为了仿造而必须了解材质的化学成分。但国外制造厂为了保守技术秘密,所提供的有关产品的技术资料不会是完全的,甚至有意采取某种手段,以增加仿造的困难。如果直接按照某公司提供的化学成分数据进行仿造,那是很困难的。某公司提供的化学成分数据列于表一。从表一可见,仅从铁加硅等于 $4 \sim 5\%$ 来看,如不作材质的解剖分析,仅就材料的冶炼而言就难以确定化学成分,更谈不上确保该材料的质量问题。为此,该单位委托我室进行材质解剖分析,对已断裂与未断裂的一对电极座材料进行了对比解剖分析,取得了令人满意的结果,不仅为仿造该部件提供了可靠的技术数据,而且还找到了失效原因,由于铝量过高(超标准),材料强度大大下降,使材料易于断裂。

表一 瑞典某公司提供的材料化学成份

名 称	化学成份	余量 (%)
焊机电极座	Al	9 ~ 10
	Fe + Si	4 ~ 5
	Cu	余量

二、解剖程序

1. 金相检验

了解该材料的金相组织状态及其表面是否有镀层。(金相报告另文发表)

2. 发射光谱分析

金属材料的机械性能不仅与该材质由何种化学元素组成及其含量有关,还与金相组织状态有关。就化学成分而言,不仅与主量成分密切相关,就是极微量元素也会在晶界上聚集,对金属材料的根本性能产生很大的影响。为了保证材料质量,必须进行全分析。考虑到可能存在的有益或有害微量元素不能漏检,因此,先进行发射光谱分析,初步确定该材料可能存在的主量和微量元素的范围及其含量。

3. 准确的定量分析

根据光谱定性定量分析结果,就百分含量高低及各种分析方法的特点,在确保分析精度的前提下,分别选用滴定分析法,光度和原子吸收光谱分析法,对该材料进行全分析。结果列于表二。

表二 焊机电极座解剖分析结果 *

测定项目 (元素)	含 量 (%)		测定项目 (元素)	含 量 (%)	
	断 裂	未 断 裂		断 裂	未 断 裂
Al	11.76	10.23	Sb	<0.0025	<0.0025
Fe	3.72	3.36	Co	<0.001	<0.001
Cu	33.33	35.57	S	<0.001	<0.001
Ni	0.11	0.20	Mg	<0.001	<0.001
Mn	0.14	0.15	Cd	<0.001	<0.001
Si	0.12	0.078	Cr	<0.01	<0.01
P	0.015	0.014	Pb	0.010	0.014
Zn	0.033	0.055	Bi	<0.001	<0.001
Sn	0.0017	0.0017	Ti	<0.01	<0.01
As	0.0024	0.0055	总 量	99.75	99.68

• 表中部分元素由我室黄青萍、陶欣两同志测定。谨致谢意。

三. 结果与讨论

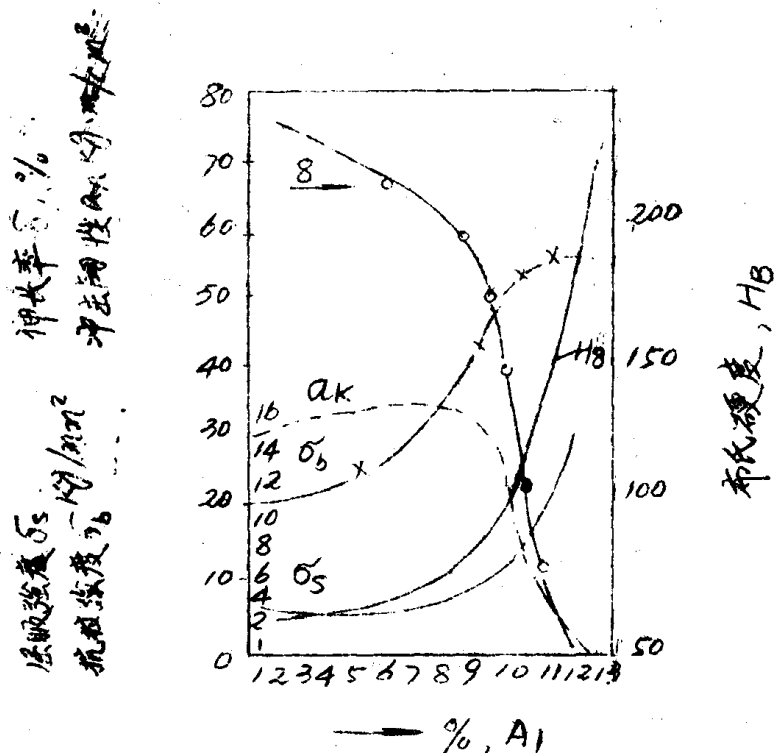
(一) 材料牌号

将表二所列的主要元素含量和金相检验结果(另文发表)与我国国家标准 GB1176—74 进行查对。该电极座材料相当于我国国家标准牌号 9—4 铝青铜。

(二) 主量化学成分对材质的影响

1. 铝量超标是断裂的内因

铝青铜中的铝量对其机械性能影响很大，如图一所示⁽¹⁾。其抗



图一 铸态铜铝合金机械性能与成份的关系

拉强度。屈服强度和硬度都随着铝量的增加而显著提高。但是当含量超过 7~8% 时，伸长率和冲击韧性急剧降低。超过 11% 时，由于析出较多脆性的其析体 ($\alpha + \gamma_2$)。特别是当出现粗大的 γ_2 相时，据金相检验报告，大块 γ_2 其显微硬度高达 440HV_{0.2}，合金将严重变脆⁽²⁾，使材料强度显著降低。因此，铸造铝青铜含铝量一般选在 8~11% 的范围⁽³⁾。国际标准 ISO 428—1983 规定的三种普通铝青铜和八种特殊铝青铜以及 ASTM⁽⁴⁾，ГОСТ⁽⁵⁾ 标准

其铝量都不超过 1.1%，瑞典某公司先后两次提供的制造该部件的材料铝含量都是 9~10%，从表二可见，该断裂电极材料的铝量高达 11.76%，对照国际标准或该公司标准，铝量都超标了。由于铝量太高，脆性太大，使材料强度大为降低，在使用过程中很容易发生断裂，事实是最能说明问题的，同一部机器上的一对电极座在相同工作条件下使用，仅铝量不同（其他化学成份相同），铝量低（10.23%）的一只未发生断裂，铝量高（11.76%）的那一只因铝量太高（超标），使脆性太大，抗拉强度降低而断裂。由此可见，该引进设备所以发生断裂事故，其原因是制造材料含铝量不合格，其责任在该机器的制造厂而不是使用者。

2 铁量的影响

铁在铝青铜中的固溶液很低，仅 0.5~1%，当超过固溶度时，富铁的 K 相首先以初晶析出来成为晶核，细化合金组织，提高机械性能。铝青铜的含铁量一般以 3~4% 为宜⁽³⁾⁽⁶⁾，从表二中断裂与未断裂电极座材料对比化验数据来看，含铁量数值接近，也符合各国有关标准，因此，该材料的含铁量是合格的。

（三）微量元素对材质的影响

1. 磷硅：磷硅是铝青铜最有害的杂质元素，它们显著降低该材料的塑性和韧性，磷还会降低抗蚀性，硅会降低气密性，故磷硅量分别限制在 0.1% 和 0.2% 以下，资料⁽³⁾介绍，如降低铝量即可允许加硅，用硅代替部分铝（1% Si 代 1.7% Al）可不致损害机械性能，却能提高铝青铜的充型能力，但瑞典某公司提供的数据 $Fe + Si = 4 \sim 5\%$ ，似乎将硅作为有益的合金元素加入，但从化学分析结果来看，两只电极座材料的硅量为 0.073 和 0.12%，

提供的数据显然是虚构的。决不是作为有益的合金元素加入。硅是冶炼中应严以控制的有害杂质。

2. 锡、锑、砷、锎等，这些元素都会降低铝青铜的塑性和致密性。砷、锑还会降低铝青铜的抗蚀性。锎能提高铝青铜的抗磨性和切削性。但却显著降低强度。故一般不应大于 0.10%，从表二可见，该材料中上述有害元素含量都控制得较低。

四. 结论

1. 该电极座材料相当于我国国家标准牌号 QAL9—4。

2. 电极座断裂的原因是该产品在铸造过程中铝量失控。超过了规定标准（不合格），因铝量太高，使材料严重变脆，从而使材料强度显著下降。铝量超标是导致在使用过程中易于发生断裂事故的主要原因。

3. 本文对制造材料进行了解剖分析并就化学成分及含量对材质的影响进行了讨论。为仿造时的材料质量提供了主要化学元素含量范围和有害杂质含量的上限。使仿造有了可靠的依据。

作为失效分析，仅化学分析和金相检验是不够的。还需要进行机械性能等试验以及进行实验应力分析。从而对失效原因进行全面评定。限于水平，错误在所难免。请批评指正。

参 考 文 献

1. 第一机械工业部机械科学研究所材料研究所编 金相图谱，下篇。机械工业出版社。1959，58

2. 洛阳铜加工厂中心试验室全相组编。铜及铜合金全相图谱。
冶金工业出版社, 1983, 92

3. 陆树荪等。有色铸造合金及熔炼。国防工业出版社。
1983, 112~115

4. ASTM B 30~1982

5. FOCT 18175~78

6. “铸造手册”编写组编著。铸造有色合金手册。机械工业
出版社, 1978, 397~402

元素共生组合在发射光谱分析译谱中 的研究及应用

宋建民

在以地质试样为测试对象的发射光谱分析中，我们常常依据所测定元素的灵敏线和次灵敏线来给出其相对含量。这对一些明显高于检出限，而且干扰比较小的元素来说，一般还是能满足要求的。但对于元素含量较低，而且干扰又比较严重，以半定量形式给出的目视结果来说，其数据的可靠性就很值得怀疑。特别是在要求检出限较低，而精度较高的普查化探中，尤其如此。其数据往往达不到化探要求。在大量的化探试样分析中，用什么方法能快速又比较准确的解决这一问题呢？除了在仪器设备和分析方法上加以改进外，也可以利用元素在本地区共生组合的地球化学特性。在原有的仪器及分析方法的基础上，来提高分析结果的准确度和适当降低分析元素的检出限。笔者经长时间的观察、探索和总结了一部份元素的共生组合规律，在化探光谱分析译谱中应用。以前关于这方面的报道比较少。因此本文中提出的一些见解，仅共化探光谱分析工作者讨论和参考。