

金屬光譜分析指導

Я. П. 別爾凱維奇著

科學出版社

金屬光譜分析指導

И. И. 別爾凱維奇 著

張 叡 等 譯

科 學 出 版 社

1956年12月

Я. П. БЕЛЬКЕВИЧ
РУКОВОДСТВО ПО СПЕКТРАЛЬНОМУ
АНАЛИЗУ МЕТАЛЛОВ
СУДПРОМГИЗ
1950г

內 容 介 紹

本書是介紹用攝影法作光譜分析的冊子。內容記述有：光譜的激發光源，全套 ИСП-22 型攝譜儀的儀器構造和調整，實際工作中的操作技術以及在進行定性和定量分析上的一些實際指導。此外，本書還介紹了光譜分析的基本攝影法，以及用蘇聯產儀器來分析各種規格的鋼材和有色金屬的方法。

附錄中列有在紫外光譜域進行定性和定量分析上所需要的譜綫表。

本書可供作工廠和研究室中的分析工作人員之用。

金 屬 光 譜 分 析 指 導

翻譯者 張 敬 等

出版者 科 學 出 版 社

北京朝陽門大街117號

北京市書刊出版業營業許可證出字第061號

印刷者 上 海 啓 智 印 刷 廠

總經售 新 華 書 店

1955年12月第一版 書號：0647 字數：133,000

1956年12月第一次印刷 開本：850×1168 1/32

(滬) 0001—5760 印張：4 15/16 插頁：4

定價：(10) 1.00 元

譯者前言

本書是根據蘇聯國立造船業書籍出版社 1950 年所出版的 Я. П. 別爾凱維奇著：“Руководство по спектральному анализу металлов”一書譯出的。

本書對蘇聯出品的光譜儀器和激發光源作了很詳細的介紹，並列出了鋼鐵、有色金屬和合金的分析條件。本書對於初學光譜分析者以及工廠和研究室中的實驗員們，在迅速掌握光譜分析技術以及通曉光譜分析基本原理上會有所助益。

由於蘇聯在光譜分析這門科學上發展得非常迅速，這本書所介紹的有些儀器在構造上目前已有所改進，或者已為更新的型式所代替。不過在我國工廠裏或研究機構裏一般最通用的儀器，還正是這本書所介紹的。

參加本書翻譯的有吳欽義、關德淑、沈聯芳、盧雲錦、顧國英、張叡諸同志。初稿譯成後，由張叡同志作總校對。

譯稿校對完後，承黃本立同志看過一遍，並有所指正，謹致謝意。

譯者

原 序

蘇維埃國家實力的增強與經濟的日益繁榮有賴於冶金和金屬加工工業的不斷發展與增長。

在這些工業部門技術的進一步發展是與應用光譜分析——用光譜法來測定物質的化學成份有密切的關係。近二十年來，光譜分析在我國（指蘇聯，以下均同——譯者）工業中有着廣泛的應用。

在冶煉過程中，光譜法能快速地進行各種合金元素的分析，而這種化學方法往往是不能夠的。因此，冶金與金屬加工工廠非常重視光譜分析。

光譜分析的意義還在於，有少量的分析物即可進行分析。因而能用以分析製成品而使被分析物不受破壞。還應指出，光譜分析不用那些稀缺的化學試劑。

實踐表明，在企業中廣泛應用光譜分析的結果，不僅是單純減少了分析工作中的費用，而更由於加速了技術操作過程，大大地提高了勞動生產率，因而節省了燃料、電力和減少了在各個生產階段上的廢品等等，其所創造的經濟上和工業上的價值是非常之大的。

光譜分析也廣泛地應用在稀有元素工業的實驗室中，通常岩石和礦石中稀有元素的含量都是很少的。

我國光學儀器製造業所出產的光譜分析儀器，近年來在工廠和研究所裏獲得了廣泛的應用。但是，由於專家的缺乏，各種手冊、圖表和參考資料的不足，使得在工廠裏有時還不能很好地掌握與合理地使用光譜儀器。熟習使用方法和儀器的多是其他專業的技術人員。

鑑於這種情況，作者寫出這本冊子是爲了幫助初學者在實際工作中，儘快地掌握光譜儀器的使用和通曉各種規格的鋼鐵及有色金屬的光譜定量分析方法。

目 錄

譯者前言	v
原序	vi
導言	1
第一章 激發光譜用光源	3
1. 光源的概述	3
2. 直流電弧	3
3. 交流電弧	4
4. 高電容火花	7
5. 各種火花綫路	9
第二章 攝譜儀器	17
6. 概述	17
7. ИСП-22 型攝譜儀	17
光學圖解(18) 構造(19) 攝譜儀的狹縫(21) 稜鏡(22) 物鏡(23)	
照明透鏡組(24) ПС-21 電極架和 ПС-22 電極架(25)	
8. 光譜儀器的色散率、鑑別率和納光率	26
色散率(26) 鑑別率(29) 納光率(30)	
9. ИСП-22 型攝譜儀的安裝和檢查	30
10. 攝譜儀的調焦	32
第三章 觀察和量度光譜用的儀器	36
11. 最簡單的設備	36
12. 測量顯微鏡	36
13. 光譜的測量	38
14. ПС-15 型映譜儀	38
映譜儀的調整(40) 燈泡的更換(42)	
第四章 光譜測光用儀器	43
15. МФ-1 型測微光度計	43

作用原理(43)	MΦ-1 型測微光度計的光路圖(44)	構造(47)	蓄電池(47)	氧化銅整流器(49)	光電池和檢流計(49)	反射鏡和標尺(52)
16.	測微光度計的安裝和調整	52				
17.	測微光度計的測量技術	55				
18.	MΦ-2 型測微光度計	58				
	光路圖(58)	構造(59)	使用測微光度計前的準備工作(62)			
第五章	照相乾板	64				
19.	照相乾板的性質	64				
20.	照相乾板特性曲線的製作	33				
21.	照相乾板的處理	68				
第六章	光譜定性分析	70				
22.	基本概念	70				
23.	分析方法	70				
24.	分析綫的選擇	71				
25.	譜綫的靈敏度	72				
26.	光譜中譜綫的辨別	73				
第七章	光譜定量分析	74				
27.	定量分析的一般原理	74				
28.	工作條件和分析綫對的選擇	75				
29.	預燃時間	77				
30.	鐵電極的氧化	78				
31.	照射	78				
32.	曝光時間的選擇	79				
33.	狹縫的寬度	80				
34.	電極和試料的製備	80				
第八章	各種規格鋼材的分析	83				
35.	前言	83				
36.	採用交流電弧作各種規格鋼材的分析	83				
	測定砷(87)	測定錳(89)	測定鉻(90)	測定鐵(90)	測定鉛(91)	
	測定鈦(91)	測定鈮(91)	測定鋁(92)			
37.	採用賴斯基火花作鋼材的分析	93				
第九章	最通用的分析方法	96				

38. 固定曲綫法.....	96
39. 換算因數法.....	98
40. 零值標準試樣法.....	100
41. 階梯減光器法.....	100
42. 方法精確度的評定.....	108
第十章 有色金屬與合金的分析	111
43. 鋁基與鎂基合金的分析.....	111
44. 用三標準試樣法作鋁基合金的分析.....	113
45. 測定鉛合金中的鎢、銻、錫.....	115
46. 鎂合金的分析.....	116
47. 巴比特合金 (баббит) Б-1 的分析.....	117
48. 銅基合金的分析.....	118
49. 黃銅牌號 ЛМЦ-57-2 和 ЛМЦ-57-3-1 的分析.....	119
測定錫(119) 測定鋁(119) 測定鐵(120) 測定錳(120) 測定鉛(120)	
50. 錫青銅的分析.....	120
51. 青銅 Бр0С, Бр0Ф, ВАЖМ 的分析.....	121
附錄 I. 光譜照片	123
附錄 II. 位於紫外光譜域 (2000—5000 Å) 內元素靈敏綫表.....	131
附錄 III. 在可見光譜域和紫外光譜域中最後綫一覽表.....	140
參考文獻	156

導 言

現時，光譜分析是指根據物質的原子所發射的光譜而測定物質的化學成份，它是實用光譜學的一部分。雖說本書主要是討論光譜分析的實際應用，但是如此確定光譜分析的意義是不完全的。在科學和技術的各個部門，光譜分析都有着各種各樣而又極其重要的應用。應該指出，光譜分析的發現是近百年來最重要的科學發現之一。

還在不久以前，一些學者們聲稱，人們永不會知道天體的組成，但是這個問題就為現代科學用光譜分析方法肯定地而又精確地解決了。

光譜學所研究的一些主要問題，不僅具有重大的實際意義，而且有很大的科學價值。在解決自然科學的重要問題方面，光譜學也是居於主導地位之一。

由於工業技術的迅速發展，引起了物理學在理論上與實驗上的進步，因而有可能更廣泛地採用物理的實驗方法。譬如，由於原子理論和光譜學的成就，使得光譜定量分析已成為事實。依照所解決問題的性質，光譜分析可以分作定性分析——檢查試料中存在的元素和定量分析——測定這些元素的含量。

與既繁雜又費時的化學分析相反，光譜定性分析只需幾分鐘就可確定出試料中所含有的元素。光譜定性分析可應用於各種不同的分析任務，例如，檢查金屬與合金的純度；各種礦物與礦石試料的分析；確定各種製件材料的性質而不致損壞以及分析生產過程中的配料、殘渣等等。

光譜定量分析應用的範圍更廣。

石英攝譜儀可用以進行工業用合金的全分析，包括鋼中的碳在內。分析速度可達 15—20 分鐘，這樣就能夠快速而又精確地控制鋼鐵、鋁合金、鎂合金和銅基合金等的冶煉過程。

在一些鑄造工廠裏，有 75% 的分析是由光譜實驗室擔當的，這就充分說明了應用光譜分析的合適性。在一些大工廠裏，除了中心光譜實驗室外，在鑄造車間裏有達三個快速實驗室的。

光譜分析的優點之一，是它的靈敏度高，能夠測定試料中含量極微的元素。

在實用光譜學領域中，值得提一提 Г. С. 藍德斯別格 (Ландсберг) 院士的傑出工作。

Г. С. 藍德斯別格和他的共同工作者們，第一次研究出了在蘇聯冶金和金屬加工工業中廣泛應用光譜分析的方法。經過幾年勞動的結果，他利用光譜分析成功地解決了有頭等重要意義的、控制合金質量的問題。特別是在我國有了自己的光譜儀器製造業以後，實用光譜學獲得了更有成效地發展。

僅當在偉大的十月社會主義革命成功以後，光學上巨大的工作在我國才得到了開展。在 1918 年創立了國立光學研究所，它是在光學領域中科學研究的中心。蘇聯科學院物理研究所所完成的光學研究工作也有着重大的意義。

現時我國完全能製造最精密的光學儀器與器材。在 В. К. 普羅柯菲也夫 (Прокофьев) 的領導下，製造出了光譜定量分析用的石英攝譜儀、測微光度計、映譜儀和測量顯微鏡等。

最完善的激發光譜用光源已經設計出來，並已運用到生產中去，保證了定量分析更確切的進行。

光譜分析與日俱增地應用到我國工廠中來。

光譜分析的應用是今後進一步控制生產的一種最先進的方法。作為測定物質化學成份的光譜分析法，由於它的靈敏度高、快速、用費低廉，並且可以分析半成品和製件而無需另取試料，也不致損壞它們，因而近十年來在工業上得到了更廣泛的應用。在解決很多分析任務方面，光譜分析成功地代替了化學分析，成為一種最先進的和技術上極有成效的分析方法。

第一章 激發光譜用光源

1. 光源的概述

光源是負有激發組成被分析物質各元素光譜的重要任務的。光譜分析的**精確度、靈敏度和分析速度**等，在很大程度上依所用激發光源的種類來決定。光譜定量分析向光源提出的主要要求之一，是**激發條件要有很好的重複性**，因為這是確定光譜分析的**精確度**的。第二個要求，是要有**高的測定靈敏度**。除此而外，光譜的激發條件應在極小程度上與試料的組份有關。

現今光源只有部分地滿足上述的要求。因此，爲了在實際工作中能有成效地使用光源，必須了解它們的特性。

現時光譜定量分析用得最廣的激發光譜用的光源是：**交流電弧、高電容火花和控制火花**。

2. 直流電弧

對大部分金屬具有最高的分析靈敏度並且在定性分析中最常用的光源是直流電弧。但用它來作定量分析卻是一種不很穩定的激發光源；故使得直流電弧的應用僅局限於定性和粗略的定量分析上。爲了想用它到鋼鐵的定量分析上，曾試圖穩定直流的電弧放電，而一直未能得到良好的結果。

按光源的裝置來說，直流電弧是最簡單的了。工作前只需準備變阻器和電流表就行；電源通常用 120 或 220 伏的直流電。圖 1 是直流電弧的電路圖。

分析金屬的試料可直接用它們來作電弧的兩電極。僅有一塊試料（可以是任意形狀的）時，可用它來作電弧的陰極；而用與試料的基

體元素相一致的純金屬棒作陽極。對分析銅合金來說,就用電解銅,鐵合金則用阿姆古鐵 (армко-железо) 等等。

不導電的物質 (礦石、礦物,諸如此類等等)通常製成粉末後,用碳粉、鉍鹽或純銅粉等一起混和,置入碳電極¹⁾的弧中來分析。或用其他方法使之參入放電。此時引到電極噴火口處的物質的蒸發速度起着極其重要的作用。物質的揮發性確定着物質參入放電的速度和順序^[4]。

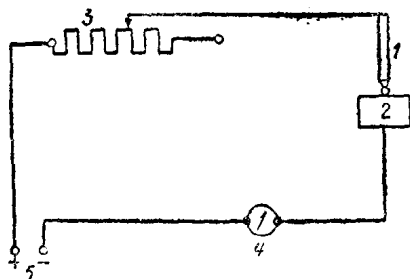


圖 1. 直流電弧的電路圖

1—固定電極；2—分析試料；3—調節電流強度用的變阻器，70 歐，5 安；4—電流表；5—引入所需直流電壓的端接頭

3. 交流電弧

大家知道,金屬電極間交流電的電弧放電不能獨立地維持。通常交流電的電流方向一秒鐘改變一百次,當電流方向改變時電弧熄滅且不復燃。因而,在電流每半週期起始時要使電弧復燃,必須藉高頻電流使之引火,而把高頻電流疊加到電弧的主電流上。在這種場合下,受高頻電流活化了的電弧會維持得十分穩定。

電弧供電用的發生器其外貌如圖 2 所示。在 240×222 毫米大小的木製壁板 1 上,安裝着 75 瓦的變壓器 2,將電壓由 120/220 伏升高到 2500 伏。變壓器的初級線圈有 750 圈,由直徑為 0.6—0.8 毫米的漆包線繞成;次級線圈有 23 000 圈,由直徑為 0.1 毫米的單絲包線繞成。

變壓器旁邊安着電容量為 0.25—0.5 微法拉、工作電壓 600 伏的閉塞式容電器 3,用以防止高頻電流滲入外路。變壓器上面固定有 160×180 毫米尺寸的木製壁板 4,上面裝有由兩個錫質圓盤 (盤

1) 磁棒預先在 3000°C 的高溫下焙燒以除去雜質。

間相距 0.4—1.0 毫米) 所組成的放電器 5。放電器兩圓盤固定於金屬座架上, 中間填以雲母環, 以便保持放電盤間的距離一定。

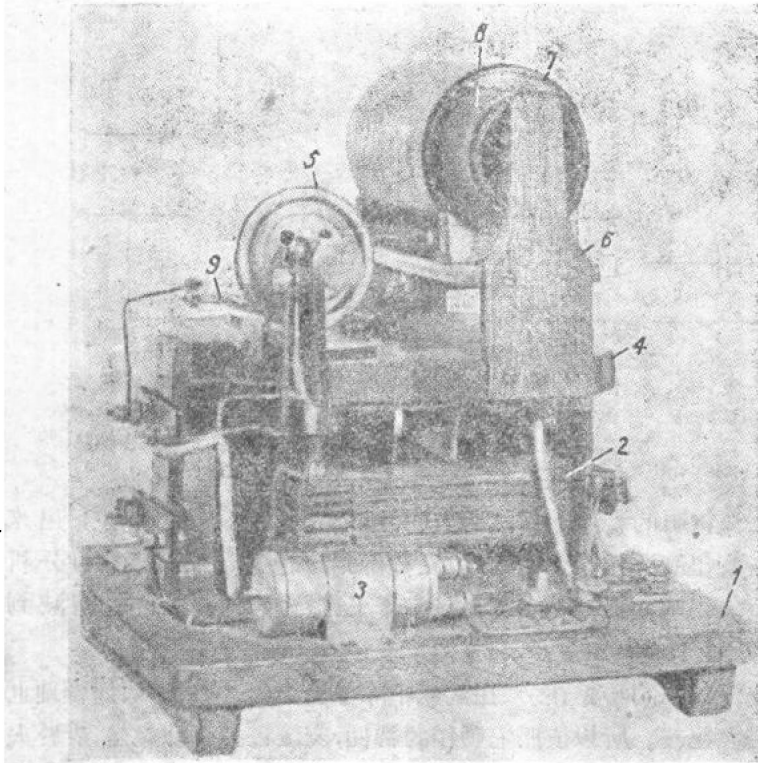


圖 2. 交流電弧發生器的外觀

振盪回路中的自感線圈 7 固定在兩塊木製支柱 6 上, 線圈有 10 圈, 由直徑為 1.2 毫米的單紗包綫繞成。線圈直徑為 80 毫米, 長度 130 毫米, 自感量大約 10 微亨利。在線圈 7 裏面, 有和電弧回路相連的線圈 8。線圈 8 是由兩並接的綫捲層組成, 每層 150 圈, 由直徑為 0.8 毫米的單紗包綫繞成。線圈直徑 50 毫米, 長度 130 毫米, 自感量大約 400 微亨利。在放電器旁邊有振盪綫路中的雲母容電器 9, 電容量大約 0.01 微法拉, 耐壓 6000 伏。

50 歐、7 安的變阻器用來調節電弧回路中的電流強度。變壓器

的供電則經過一個 400 歐、0.5 安的變阻器。

交流電弧發生器的電路如圖 3 所示。

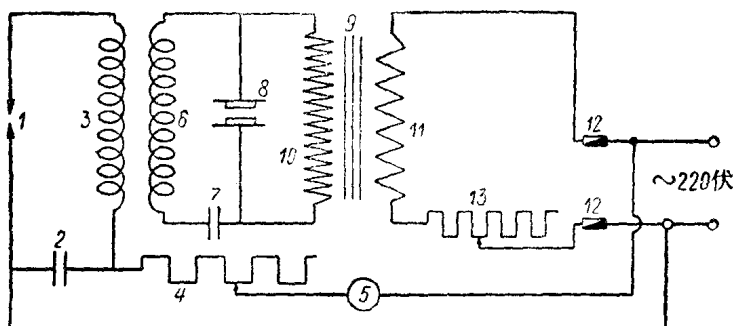


圖 3. 交流電弧發生器電路圖

1—電弧隙；2—閉塞式容電器；3—電弧回路中的綫圈；4—電弧的變阻器；
5—電流表；6—與電弧回路相耦合的綫圈；7—容電器；8—放電器；9—變
壓器；10—變壓器的次級綫圈；11—變壓器的初級綫圈；12—保險絲；
13—變壓器的變阻器

交流電弧的實際應用經驗表明，這種光源在工廠的情況下用來作分析是很簡單和很方便的，並且會得到比直流電弧高得多的分析精確度。用適當調整過的電弧發生器工作，可以把分析誤差縮減到 3—5%，而有時甚至更小。

交流電弧的特點在於，在電弧中除了弧光綫被激發外，同樣地也能激發火花綫。所以依照它動作的特性，交流電弧可以說是界於火花和弧光的一種中間激發光源。此外，可以調節電弧中的激發條件，以便使弧光放電狀態轉變為火花放電，或者火花放電轉變為弧光放電。而這可以用改變容電器 2 的電容量和綫圈 3 的自感量獲得（圖 3）。增大電容量和減小自感量，弧光放電會轉向火花放電。

在有些場合下，需要減低電弧對試料的作用（例如，分析易熔合金、薄片、金屬絲等等），而在變壓器的供電回路裏接入一個斷續器，使電弧間斷地燃燒。斷續器的構造可以有不同的型式。其中最簡單的一種是用電動的（留聲機上的）馬達來轉動以膠合纖維做成的圓筒，並有兩個彈簧刷緊貼在圓筒上。圓筒面上裝有黃銅條，而平行於

馬達的軸心，以用來週期地接通變壓器的供電回路。隨着馬達轉數和圓筒面上黃銅片數不同，可以得到所希望的電弧間斷次數。現在光學儀器工廠已着手製造更完美的 ЛП-2 型交流電弧發生器，它會保證光譜激發條件更加穩定，也就會提高分析的精確度。

4. 高電容火花

高電容火花是作金屬定量分析用的一種最通行的光譜激發光源。很好調節了的火花，其激發條件能充分再現並且很穩定。和其他光源相較，會得到最為精確的光譜分析結果。

供獲得高電容火花用的裝置如圖 4 所示。10—15 千伏的昇壓變壓器 1，週期地向電容量為 0.01 微法拉的容電器 2 充電，而容電器則向火花隙 3 放電。高壓自感綫圈 4 直徑為 105 毫米，有 25 圈，由裸銅綫繞成，圈與圈間的距離為 5 毫米。要改變供給變壓器的電

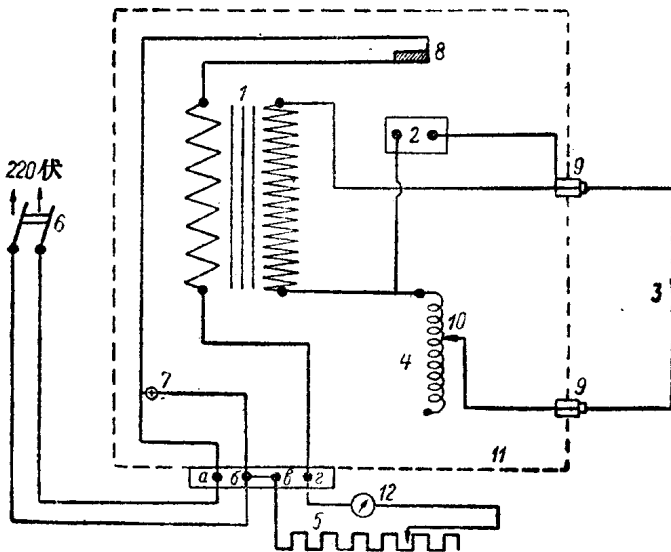


圖 4. 高電容火花發生器電路圖

流強度時，則用那藉電流表 12 來調節的變阻器 5。合上刀閘 6，就接上了 220 伏的交流電，同時指示燈 7 亮了。在打開發生器箱子頂

蓋上的插門時，接觸點 8 就切斷了昇壓變壓器初級線圈（端接頭）的回路；因而當打開插門時，發生器中的高電壓就不復存在，雖進入發生器內也無危險，甚至刀閘 6 可以不拉開。火花隙與穿過有孔絕緣體 9 的端接頭相聯。端接頭 10 用來選取自感線圈 4 適當的圈數。虛綫 11 乃表示箱子的輪廓，發生器就裝在箱子裏。工作時，電流強度控制在 2.0—2.5 安。變阻器的電阻大約 70 歐。電極間火花間隙 3 毫米。

應該指出，火花放電的性質在很大程度上決定於電容量和自感量的大小。大家知道，由振盪回路所激起的火花放電是一種電振盪，振盪的週期用下式表示之：

$$T = 2\pi\sqrt{LC},$$

式中 T ——電振盪的週期； C ——電容量； L ——自感量。

從式中可以看出，不管 L 和 C 改變得如何厲害，只要二者的乘積保持不變，則振盪的週期仍然不變。但電容量與自感量的比與光譜的樣子很有關係，故在選擇電學條件時顯得很重要。若 C 增大， L 減小，而保持其乘積不變，則在同一電壓時，容電器上聚積的電量（ $e=Cv$ ）就會增大，而振盪的週期仍然不變。這樣會使得放電時的電流強度增大，放電亦較“熾烈”，並且蒸氣雲中含有大量的游離原子，火花綫的強度因而增大。如果減小 C 而增大 L ，而它們的乘積又仍不變，則放電時的電流強度就會減小，火花的溫度降低，離子綫變弱。

電容量保持不變，而將自感量增大，會使振盪的週期增加，在同一電壓下，放電的電流變小。反之，減小自感量，則放電電流增大。當電容量增大時，可以看出放電的改變情況：較弱的火花會變成很強的火花，並且伴隨有很大的噼啪聲響。隨着電容量增大，火花綫的強度增加，而且空氣綫和光譜背景的強度也因而增大。

當審辨光譜時，“空氣綫”會妨礙工作，所以要設法使之消除。為此，在高電容火花的回路中加入一個自感，其大小這樣地來選擇，使得空氣綫大大地受到減弱。自感量愈大，空氣綫就愈弱，而電極的光譜就愈純潔。

火花的電的情況正確的選擇，不僅與電容和自感有關；並且放電電壓、電流強度、火花隙的大小以及電極形狀等都有很大的影響。例如，增大電極間的距離，則放電所需的電壓（與電極形狀有關）就要升高。這就使得聚積於容電器上的電量增多，放電電流因而增大。激發條件的始終如一，對光譜定量分析有着決定性的意義。

試比較兩條譜綫：其一是中性原子所放射的，另一是離子所放射的，則當電的條件改變時，我們就會看出這兩條譜綫的強度比改變很大。例如，增大自感量時火花綫變弱，而減小自感量時則火花綫變強。這樣，藉自感來改變火花放電的性質，是可以用來闡明譜綫的性質的，決定譜綫是火花綫還是弧光綫。

火花的主要特點也在於：分析試料損壞很小。火花損壞試料表面的深度在 10 微米左右，面積為直徑 5 毫米左右。因此，可用火花來分析製品和零件等而不致損壞它們，並且也可用來檢查非金屬夾雜物的性質和金屬的不均勻性¹⁾。

用火花工作時，務須遵守一般高電壓裝置的安全規則。火花燃燒時，不可打開火花裝置或觸及電極架。特別要提醒的，火花隙間的高電壓對生命是有危險的。因而，引導電流用的高壓電綫和電纜，需要有很好的絕緣，要放在乾燥的木頭上或者其他不導電的東西上；不要使它們與發生器接地的金屬部分接觸。所有發生器內部的切換以及更換電極時，必須切斷變壓器的供電，使儀器不與外電源相接。

爲了保護眼睛免受火花所放射出的紫外光綫傷害起見，攝譜時務須戴上普通玻璃質的眼鏡。

5. 各種火花綫路

一般的高電容火花的綫路如圖 5 所示。變壓器 1 的功率約爲 0.5—0.8 千瓦，供電源用 110 或 220 伏的交流電。變壓器昇壓到 8000—12 000 伏，而向電容量爲 0.01 微法拉的容電器 2 充電。當容電器電壓增高到能使火花隙 3 間發生火花時，容電器即行放電。其

1) 帶有斷續器的交流電弧使製件表面的損壞也不大。