

自 然 科 学 著 作

空心阴(阳)极光源 在我国的应用

周开亿 主编

冶金工业部钢铁研究总院
《空心阴极》学术委员会

0 657.31

Z

74

自 然 科 学 著 作

C.2

空心阴(阳)极光源 在我国的应用

周开亿 主编

1 9 8 3

北 京

内 容 提 要

本书收集了三十六篇论文,反映了二十年来,空心阴(阳)极光源在我国二十余个单位的超纯物质分析、非金属分析、金属与合金中痕量元素分析、同位素分析以及逐层分析和主量元素分析上所取得的成果。这次出版时,为了减少重复并使术语统一,主编对所有原文都作了修订。

本书可供冶金、机械、地质、环保、化工、农业、食品、原子能、医药卫生、仪器仪表以及科学研究等部门从事发射光谱分析的技术人员、工程师、管理人员、研究人员、设计人员、维修人员、工人以及高等、中等院校相近专业的教师、学生和实验人员参考。

空心阴(阳)极光源在我国的应用

(学习班专用讲义)

周开亿 主编

编辑者:《空心阴极》学术委员会

(北京市学院南路24号)

发行者:冶金工业部钢铁研究总院

(北京市学院南路24号)

印刷者:北京市妙峰山印刷厂

(北京市门头沟区妙峰山公社)

字数: 260000 1983年12月第1版 工本费2.50元

¥1.50元

继 往 开 来

姚 元 恺

(一九八三年九月六日)

《空心阴极放电及其应用》一书问世，对低气压气体放电机理、光源结构、实验数据及最新成果，叙述详明，实有助于提高学术水平。

现又编辑《空心阴(阳)极光源在我国的应用》文集，是上述著作的姊妹篇。本书反映了此类新技术的实际应用——在我国超纯物质分析、非金属分析、金属与合金中痕量元素分析、同位素分析以及逐层分析等方面取得的成果，是我国二十年来在这方面研究工作的一次检阅。

通过本文集的出版，不仅总结经验，巩固成果，又为推广、交流此新技术创造有利条件，以期收继往开来之效。

愿 出 版 成 功

钱 振 彭

(一九八二年八月十八日)

随着光谱学的发展，光谱分析的应用范围逐步扩大。其间历史，已有百年。及至近年，在工业生产上的应用，已占分析量的百分之六、七十。在我国虽尚未达到同样的普及，但考诸劳动生产率之提高，光谱分析工作也需大力发展，应

毋置疑，这也是分析工作者应规划的要务。

低气压放电之应用随着光谱分析的发展而日趋广泛。它已成为一个重要课题，须由光谱分析工作者所掌握。

周开亿同志之来钢铁研究总院工作，已在我调离之后，由孙永定同志介绍，得相认识。得知他原先致力于高分辨率光谱工作，后来则从事空心阴极光源光谱分析，殆已近二十载矣。发射光谱分析用的空心阴极光源是低气压下放电之一种。由于这种光源能够提供较电弧或火花为好的检出限，更适用于作痕量分析。样品可以不经化学处理，迳即激发分析，较诸化学光谱法，有避免污染、空白值低等优点。周开亿等同志对此种光源，苦心钻研，制成ZKG—I型自动空心阴极光源装置，定型生产，推广应用，并已经被国家评定为优秀创造发明。据此可以认为，凡欲工作有所成就，必须持之以恒，十年不长，逐步深入，方可见效与。

为了使光谱分析工作者掌握空心阴极放电的基础理论及实际应用，周开亿同志又主持编写有关书籍三种，书名《空心阴极放电及其应用》，《动态平衡式空心阴极光源》，《空心阴(阳)极光源在我国的应用》。此事得到钢铁研究总院领导的支持，予以印行。阅读书中内容，不局限于发射光谱分析用的空心阴极光源，并涉及空心阴极放电的其它方面，尤其对放电的机理作了详细的讨论，必将有助于有关工作者学术水平的提高。愿预期出版之成功。

目 录

超纯物质光谱分析

1. 空心阴极放电的某些特性及其在超纯物质分析中的应用
.....中国科学院上海冶金研究所 曹思启等 (1)
2. 用空心阴极光谱分析法测定溶液中痕量杂质的研究
.....中国科学院长春应用化学研究所 王庆元
黄本立 王俊德 金巨广 王素文 王淑英
姜柏库 于湘洋 (5)
3. 半导体硅中痕量杂质的空心阴极光谱测定
.....中国科学院长春应用化学研究所 王庆元
金巨广 王俊德 王素文 王淑英 姜柏库
黄本立 (11)
4. 应用空心阴极光源测定氧化锗中痕量杂质
.....冶金工业部有色金属研究总院 潘凤仪
于广聪 潘振绪 刘湘生 潘鸿器 钟秀霞 (18)
5. 动态平衡式空心阴极光源在超纯物质分析上的应用
.....峨嵋半导体材料研究所 《空心阴极》
光源实验组 (22)
6. 自动空心阴极光谱分析超高纯砷中十五种金属杂质
.....沈阳冶炼厂 吴锦瑛执笔 (26)
7. 应用ZKG—I型空心阴极光源测定半导体和超纯材料中痕量杂质

…电子工业部一四四六研究所 郑燕燕 东树臣 (36)

8. 空心阴极光源的组装及其在高纯四氯化硅分析中的应用.....

.....武汉大学化学系 廖振环

江祖成 许珞 谭立富 孙素杰 卢建国 (42)

非金属光谱分析

1. 金属锆中氟的空心阴极放电光谱测定

.....冶金工业部有色金属研究总院 刘湘生

梁申束 罗建平 (55)

2. 应用空心阴极光源直接光谱分析氧化钨中微量磷

.....自贡硬质合金厂 谭太章

李政文 张远洁 (65)

3. 真空光源——空心阴极灯在分析卤族元素中的应用

.....化学工业部光明化工研究所

景桂兰 丛黎华 安春明 (77)

4. 空心阴极光源直读光谱测定钢铁中氧

.....冶金工业部钢铁研究总院 刁伟涛 张中豪 (81)

金属与合金中痕量元素光谱分析

1. 应用空心阴极光源直接摄谱分析高温合金中痕量元素砷、锑、锡、铅、铋.....

.....冶金工业部钢铁研究总院 周开亿 (90)

2. 应用ZKG—I型自动空心阴极光源直接摄谱分析镍基高温合金中一些痕量杂质.....

.....冶金工业部钢铁研究总院 周开亿 黄强 (113)

3. 用空心阴极光源发射光谱法直接测定镍基高温合金
中痕量有害杂质.....
.....中国科学院金属研究所 **邵竞学**
杨逢兰 徐升美(126)
4. 应用空心阴极光源直接摄谱分析钢铁中十八个痕量
元素.....
.....冶金工业部钢铁研究总院 **周开亿**(131)
5. 应用空心阴极光源直接摄谱分析一种高温合金中痕
量铈.....
.....冶金工业部钢铁研究总院 **周开亿**(146)
6. 应用空心阴极光源直读光谱测定高温合金的痕量
铈.....
.....冶金工业部钢铁研究总院 **周开亿**(151)
7. 应用空心阴极光源直接分析纯镍和镍-钨合金中十
四个痕量元素.....
.....冶金工业部钢铁研究总院 **周开亿**(157)
8. 应用双光束直读光谱分析装置测定钢铁中残余铝
.....冶金工业部钢铁研究总院 **周开亿 黄强**(165)
9. 应用空心阴极光源直接光谱分析低合金钢中痕量硼
.....冶金工业部钢铁研究总院 **周开亿 黄强**(175)
10. 应用空心阴极光源摄谱分析钛和二氧化钛中十八
个痕量元素.....
.....冶金工业部钢铁研究总院 **周开亿**(184)
11. 应用空心阴极光源光谱测定纯铌和氧化铌中二十
三个痕量杂质.....
.....冶金工业部钢铁研究总院 **周开亿**(195)
12. 应用空心阴极光源分析高温合金中若干低熔点杂

- 质元素.....
-国营新都机械厂 孙家彦 李国华(205)
- 13.应用空心阴极光源直接测定高温合金中痕量有害
杂质.....
-国营湘江机械厂 梅朝远 周芝贵(209)
- 14.空心阴极光源在分析纯镍中痕量元素的应用.....
-国营湘江机械厂 梅朝远 周芝贵(217)
- 15.HCD—I型组合供电式空心阴极光源.....
-航空工业部六二一研究所 王宝如 黄兴灵
杨秉文(220)
- 16.空心阴极光源的试验与应用.....
-上海第五钢铁厂研究所 胡文君(226)
- 17.应用空心阴极光源作硅钢片涂层的定性分析和元
素相对含量比较.....
-冶金工业部钢铁研究总院 周开亿(229)

同位素光谱分析(谭世源、邓丁生执笔)

- 引 言.....(233)
- §1.同位素光谱分析原理.....(233)
- §2.仪器.....(236)
- 2.1 干涉仪和单色器(或摄谱仪)的组合形式.....(236)
- 2.1.1 平行光内装置.....(236)
- 2.1.2 平行光前装置.....(237)
- 2.1.3 平行光后装置.....(237)
- 2.1.4 平行光和辅助狭缝外装置.....(238)
- 2.2 光源.....(238)

2.2.1 水冷空心阴极灯.....	(238)
2.2.2 液氮冷却的空心阴极灯.....	(239)
2.2.3 方波供电的玻璃空心阴极灯.....	(240)
2.2.4 双阳极空心阴极灯.....	(240)
2.3 法布里-佩罗标准具.....	(241)
2.3.1 标准具结构.....	(241)
2.3.2 标准具工作原理.....	(242)
2.4 扫描装置.....	(243)
2.4.1 装置分类.....	(243)
2.4.2 气压扫描装置及原理.....	(244)
2.5 单色器.....	(245)
§3. 分析方法.....	(245)
3.1 铅同位素分析方法.....	(245)
3.1.1 照相机.....	(245)
1. 实验装置.....	(245)
2. 分析条件的选择.....	(246)
(1) 分析线.....	(246)
(2) 标准具的各项技术指标.....	(246)
(3) 溅射速度.....	(247)
(4) 自吸.....	(247)
(5) 激发条件.....	(248)
3. 样品的化学处理.....	(248)
4. 标准配制.....	(249)
5. 数据处理.....	(250)
(1) 三标准试样法.....	(250)
(2) 标准试样法与计算法相结合.....	(251)
6. 小结.....	(252)

3.1.2 光电记录法	(253)
1. 仪器装置	(253)
(1)光源	(254)
(2)法布里-佩罗标准具	(254)
(3)检测部分	(255)
2. 分析条件选择	(255)
(1)灯电流	(255)
(2)扫描速度	(255)
(3)出射光孔的选择	(255)
(4)光电倍增管	(256)
(5)激发条件	(256)
3. 样品的化学处理	(256)
4. 数据处理	(256)
(1)记录曲线的解释	(256)
(2)记录曲线的整理	(257)
5. 小结	(264)
3.1.3 应用HYPEAC型干涉光谱仪测定矿石中 铅同位素丰度	(264)
1. 仪器装置	(264)
2. 实验条件	(265)
(1)最小称样量	(265)
(2)自吸	(265)
(3)单色器狭缝的选择	(265)
(4)工作气体选择	(266)
(5)激发条件	(266)
3. 样品化学处理	(266)
3.1.4 应用长城203计算机测定铅同位素	(267)

1. 仪器装置.....	(268)
2. 程序的编制.....	(268)
(1) 逐点比较法找峰(谷)值.....	(268)
(2) 极值比较法区间的划分.....	(270)
(3) 噪音的抑制——数据平滑方式的应 用.....	(274)
(4) 间接寻址和地址分配.....	(277)
(5) 计算.....	(277)
(6) 实验条件和结果.....	(282)
(7) 小结.....	(283)
3.1.5 用发射光谱光电直读法测定铅同位素.....	(283)
1. 仪器装置.....	(287)
2. 数据处理.....	(288)
3. 用计算机处理数据的程序设计.....	(289)
(1) 关于同位素峰值强度程序设计.....	(289)
(2) 计算同位素组分相对丰度值程序设 计.....	(291)
4. 方法的准确度.....	(293)
5. 讨论.....	(295)
3.2 光电光谱法测定锂同位素.....	(295)
1. 仪器装置.....	(295)
2. 实验条件的选择.....	(296)
(1) 分析线.....	(296)
(2) 灯电流.....	(296)
(3) 激发条件.....	(296)
(4) 摄谱仪狭缝选择.....	(297)
(5) 自吸.....	(297)

(6) 数据处理.....	(297)
3. 小结.....	(297)
结束语.....	(298)
参考文献.....	(298)

格里姆辉光放电灯(空心阳极 光源)在逐层光谱分析和主量 元素光谱分析中的应用

1. 一种新的发射光谱光源——辉光放电灯的研制
.....中国科学院金属研究所 张洪度
于波 任建世 付鸿玉 张功杼 徐升美(300)
2. 格里姆辉光放电光源在铜合金光谱分析上的应用
.....冶金工业部有色金属研究总院 刘湘生(307)
3. 辉光放电发射光谱法作钢件渗硼层中硼的逐层分析
.....机械工业部武汉材料保护研究所
邹明志 刘永洋(314)
4. 辉光放电光源在铝合金发射光谱分析上的应用
.....冶金工业部有色金属研究总院 刘湘生(327)
5. 辉光放电发射光谱氦内标法分析铁、铜、铝合金及
逐层分析.....
.....兵器工业部五二研究所 郭海筠 韩秀峰(336)
6. GW—18高比重钨合金的辉光放电光谱分析
.....冶金工业部有色金属研究总院 刘湘生(346)

超纯物质光谱分析

空心阴极放电的某些特性及其 在超纯物质分析中的应用*

曹思启 等

(中国科学院上海冶金研究所)

文中介绍了空心阴极放电的设备,并研究了在我们的实验条件下放电的某些特性,以及测定超纯金属镓、砷和锑中某些杂质元素的方法。

研究表明,放电的伏安特性是:电压(伏)初随电流(安)之增加而升高,约至350毫安时,则电流(安)虽有增加,而电压(伏)则绝少变动,乃至1000毫安后,则稍有降落。在电流(安)逐渐增大的同时,空心阴极的温度也随之增大,然在1000毫安以后,则上升较缓而趋平行于横坐标(表1)。

电流强度与谱线强度的依赖关系是:一般情况下,谱线强度随电流强度之增加而增强,然而有某些谱线(如Ag II

*在“第二次全国高纯元素、化合物半导体的制备及分析会议”上宣读的论文(1966年3月北京)。

表 1 电流强度、电压与空心阴极温度间的依赖关系

电流强度 (毫安)	放电电压 (伏)	阴极温度 (°C)
50	330	1150
100	350	1210
150	360	1270
200	370	1325
300	380	1365
400	400	1400
500	400	1470
600	400	1550
700	400	1630
800	400	1710
900	400	1780
1000	400	1790
1100	380	1920
1200	370	1940

2437.8埃) 则随电流强度之增加, 先增强, 继减弱, 后又增强(表 2)。

载气(氦)的压强与谱线强度的关系是: 在一定孔径的空心阴极($\phi 6 \times 16$ 毫米和 $\phi 5 \times 12$ 毫米)和一定的电流强度(600毫安和900毫安)下, 改变氦的压强(分别为5、10、15、20和25托), 所获得谱线强度的改变, 以氦压5托时, 谱线强度最大; 而以氦压15托时, 谱线强度最小。至于空心阴极的孔径、壁厚与谱线强度的依赖关系, 则当电极孔径较小, 孔壁较薄时, 谱线的强度较大。

空心阴极光源应用于超纯物质中杂质的测定, 常常使用经分离基体富集杂质后的溶液干渣试样法。其在空心阴极中的蒸发速度, 在氦压10托和在300毫安以上不同的电流强

表 2 电流强度与谱线强度的依赖关系

谱线强度 (W)	电 流 强 度 (毫安)	氦 气 气 压 为 15 托				
		200	400	600	800	1000
分析元素 及波长(埃)						
CoI 3405.1		—	—	0.60	1.31	1.68
NiI 3414.8		—	—	0.58	1.39	1.70
CuI 3274.0		-0.64	1.73	1.75	1.90	2.00
CaII 3181.3		-0.46	0.27	1.12	1.27	1.35
FeI 3020.6		—	-0.48	0.75	1.22	1.49
MnI 2801.1		0.60	1.45	1.95	1.65	1.73
SnI 3175.0		0.33	0.87	1.16	1.19	1.25
PbI 2833.1		0.51	0.90	0.94	0.93	1.09
AgII 2437.8		-0.21	1.51	1.16	1.01	1.30

度时，锌、银、镉、铅、铟等，在30秒内则挥发殆尽；而钴、镍、铜、铋、锡、铁和锰等，则在60—90秒内挥发殆尽。

也曾以一般的光谱光源和空心阴极光源在同一体积的同一标准溶液试样下，比较了彼此间的检出限，其结果如表3。

最后，以空心阴极放电作为光源，在对其特性研究的基础上，测定了经化学富集后的超纯物质镓、砷和锑中的杂质，测定的工作条件如下：ИСП—28中型石英摄谱仪，狭缝宽度10微米，单透镜($F = 75$)照明，苏联光谱II型感光板，空心阴极内孔尺寸 $\phi 5 \times 12$ 毫米，壁厚1毫米；氦气10托；电流及曝光时间为100毫安、半分钟，900毫安、1分钟。其检出限为：银 3×10^{-10} 克，镁、锰、铜和铁 1×10^{-9} 克，钴、铝、锌、镉和锡 3×10^{-9} 克，镍、铋和铅 1×10^{-8} 克。

表 3 空心阴极光源和其它光源的检出限(克)的比较

元 素	检 出 限 (克)		
	空心阴极光源	火花光源	直流电弧
Ni	1×10^{-8}	1×10^{-7}	1×10^{-6}
Co	3×10^{-9}	1×10^{-7}	1×10^{-6}
Ag	3×10^{-10}	1×10^{-8}	1×10^{-8}
Cu	1×10^{-9}	1×10^{-8}	1×10^{-8}
Bi	1×10^{-8}	1×10^{-7}	1×10^{-7}
Sn	3×10^{-9}	1×10^{-7}	—
Pb	1×10^{-8}	3×10^{-7}	3×10^{-8}
Mn	1×10^{-9}	3×10^{-8}	1×10^{-7}
Al ^①	3×10^{-9}	3×10^{-8}	3×10^{-7}
Fe	1×10^{-9}	3×10^{-8}	1×10^{-7}
Zn	3×10^{-9}	—	1×10^{-6}
Mg ^①	1×10^{-9}	3×10^{-9}	3×10^{-8}
Cd	3×10^{-9}	3×10^{-8}	1×10^{-6}

① 电极中含有杂质Mg和Al。

主要参考文献

- 1) Ю.И.Коровин и Л.В.Липис, *Progress in Nuclear Energy, Series IX, Analytical Chem.*, 7, 244(1959).
- 2) J.K.Brody, M.Fred and F.S.Tomkins, *Spectrochimica Acta*, 6, 383(1954).
- 3) С.Э.Фриш, *Вестник ЛГУ, Сер.Матем.Физ.и Хим.*, №8, 129(1953).