

电真空材料的光谱分析法

(内部资料)

465

北京电子管厂

电 真 空 材 料 的 光 谱 分 析 法

(内部资料)

江苏工业学院图书馆
藏书章

【北 京 65 年 5 月 管 厂】

內 容 提 要

本書系根据苏联莫斯科灯泡厂、莫斯科某研究院及列宁格勒“斯維特蘭娜”工厂对电真空材料的光譜定量和半定量分析方法进行了綜合和翻譯，并介紹了北京电子管厂中心實驗室光譜組几年來工作成就及簡易制造优越性能直流电弧发生器的方法。

本書的特点是詳細地敘述了光譜分析粉末法和溶液法应用于較高純度的鎳、鎢、鉬和氧化鋁等材料檢驗的实际工作方法。因此它将是从事电真空材料光譜分析工作者的指导手冊，对其它部門的光譜分析工作者也有重要的参考价值。

电真空材料的光譜分析法

編譯者 北京电子管厂中心實驗室

出版者 北京电子管厂技術情报組

印刷者 北京电子管厂印刷車間

1959 年 9 月 23 日 出版

謹以此書向偉大的國慶十週年獻禮！

前 言

在鼓足干劲、力爭上游、多快好省地建設社会主义总路綫的光輝照耀下，祖國的一切事業都飛躍地發展着，電真空工業也日新月異的改變着原來的面貌。由於在電真空工業中應用的材料對其成份要求很嚴：高純度、精確度。因此，充分利用光譜分析的特點和發揮它對生產的指導作用就顯得特別重要。

鑑於我國的電真空工業還很年輕，對材料成份的分析尚缺乏完整的資料，根據我們幾年來實際工作的體會和蘇聯莫斯科燈泡廠，莫斯科某研究院和列寧格勒“斯維特蘭娜”工廠多年來先進經驗的總結，綜合地編譯了這本小冊子，若所述內容能促進光譜分析工作的發展，不勝欣幸。

編譯的方法大部份是在生產中經過長期應用而且是切實可行的方法，並且我們有同志曾在蘇聯直接向 H. M. 蓋格奇科麗、A. H. 普羅闊別耶娃、B. Γ. 維戴斯、B. M. 別爾米諾娃等專家學習過，對這些方法都有較深刻的體會。

在本書中也介紹了根據我們的實際情況制出的某些分析方法，較詳細地敘述了簡易製造优越性能直流電弧發生器的方法。編者認為有必要向大家介紹這項內容。

參加本書編譯的有于修身、王洪學、向琴英、蔣群偉、李瑛、胡梅士、李師鵠、許英鵬等同志，初稿編譯後由王進

学、包琴英、于修身三位同志作统一的总校对。

在編譯过程中，承實驗室及外单位很多实习同志的协助，編者表示深切的感謝。

由于時間倉促和我們的水平有限，在編譯过程中虽力求精确，但一定还有很多欠缺之处，敬請提出宝贵意见以便改正。

編 者 1959.9.

目 錄

前言

直流电弧发生器	(1)
---------	-------

定 量 部 份

鎳的光譜分析	(4)
--------	-------

鎳鈣和鎳鋁合金的光譜分析	(19)
--------------	--------

H—I牌号鎳絲中銅、鐵、錳和鋅含量的

光譜分析法	(26)
-------	--------

鎳帶和鎳管中鋁、鈣和鎢含量的光譜分析法	(29)
---------------------	--------

鎳的光譜定量分析法	(31)
-----------	--------

鎢中矽、鋁、鐵、鈣、鎂、鈉、鉀和砷等

雜質的光譜分析	(42)
---------	--------

鉬中矽、鋁、鐵、鈣、鎂、錳、鋅、鉛、鎳、

鈉和鉀等雜質的光譜分析	(46)
-------------	--------

鎢內矽、鋁、鐵、鈣和鎂的光譜定量分析法	(51)
---------------------	--------

鎢絲中鈦含量的光譜分析方法	(54)
---------------	--------

鈦鎢絲中鈦的光譜定量分析方法	(57)
----------------	--------

鈮和氧化鈮中鉭从10%到1%含量范围

內的光譜分析法	(59)
---------	--------

鉭及其半成品鈮、鈦、鐵和硅含量的測定	(61)
--------------------	--------

測定氧化鋁中鈉、矽、鐵和鈣含量的

光譜分析法	(68)
-------	--------

氧化鋁中矽、鐵和鈉的光譜定量分析法·····	(71)
二元碳酸鹽中鹼金屬的光譜測定法·····	(75)
硼矽酸和鋇雲石玻璃中硼、鋁、鈉、鉀、鈣、 鐵、鉛、鋅、鋇和鎂的光譜分析方法·····	(80)
鋅料中錫和銻的光譜定量分析·····	(85)
消氣劑鏡中鋇含量的光譜分析法·····	(87)
0.02—1 % 含量範圍內銅絲中錳的測定·····	(90)

半 定 量 部 份

在看譜鏡上進行鎳合金分類的操作規程·····	(92)
在看譜鏡上進行X20—H80和X15—H60 牌號鎳鉻合金分類的說明書·····	(96)
鎳絲中錳含量從1%到5%的光譜分析·····	(98)
鉬絲、鎢絲及鎳鎢、鎳鉬合金絲的分類說明·····	(100)
借看譜鏡作鎢絲和鉬絲中鈦的定性分析·····	(101)
識別 MB30 和 MB50 鎢鉬合金棒和合金絲的 操作過程·····	(103)
純銅中雜質的光譜分析法·····	(105)
銅內鉻和鋅含量的分析方法·····	(114)
用看譜鏡進行銅中錳的測定·····	(118)
測定鋁中鋅、銅、鐵和鎂含量的光譜分析法·····	(119)
附圖 1	
附圖 2	

直流电弧發生器

許英謬、于修身

一、概 述

直流电弧是光譜分析粉末法最通用的光源，其灵敏度比其它光源为高。而且在直流电弧的两極进行激發时，材料中各杂质元素呈现出不同的灵敏度，大大有助于高純度材料的分析。

直流电弧可以用直流发电机、汞弧整流器，电子管整流器、硒整流器等供电。至于哪种直流电源优越，应从电弧的稳定性、仪器使用寿命的长短、电流电压任意調节的可能性和仪器的大小，维护与制造的难易等方面考虑。

二、原理与构造

整流器主要分三个部分。第一部分是調压：把电压为380伏、频率为50赫芝的三相交流电，通过自耦变压器調到任意大小的电压和电流值（視工作要求而定）。第二部分是整流：自耦变压器之輸出电流，通过硒整流片变为脉动的直流电流，由于是三相交流，故得到的电流較稳。第三部分是滤波：整流出的直流电流通过扼流圈和并联的电容，除去很小的混杂着的交流部分，得到穩定而适用的直流电流。

本整流器为了保証直流电弧的穩定，所以考虑了直流电弧穩定的装置，我們所采用的办法是从这几方面考虑的。所謂电弧的穩定实际上也就是电弧电流的穩定，穩定电流的最基本办法就是採用一个比需要电弧电源更大一些电源串联

上一定的电阻或灯泡，这样电弧电流引起的变化受到了电阻的限制。假如在电阻或灯泡上的电压降能大于电弧两極間的电压降很多倍，那么电弧的穩定性将会得到很大的改善。但是电弧的电流很大，因此电阻和灯泡的功率非常大，产生的热量也很大，装置的体積变大，散热也就困难。为了解决这些困难和便于調节起見，我們現在所做的设备是不采用电阻和灯泡，而是采用一隻三相調压器来作为調节电感用的可变电感器，这样調节就比較方便，而且产生的热量由于电感上所损耗的是虛功的关系因而就比較小。

整流器为了能更適合於各种材料的分析，所以采用的輸出电流，电压是可变的，它可通过調压器得到0—600伏的任意电压和0.4—25安电的任意电流。整流器电流的测量是通过串联在輸出电路中的电流表直接进行的。但对于电压的测量，因为所需要知道的电压却是电弧熄灭以后的电压，所以电压的测量是在調压器輸出端进行的。为了能测量到整流器輸出端的电压，这可以通过一隻400伏/540伏专用的变压器来达到。

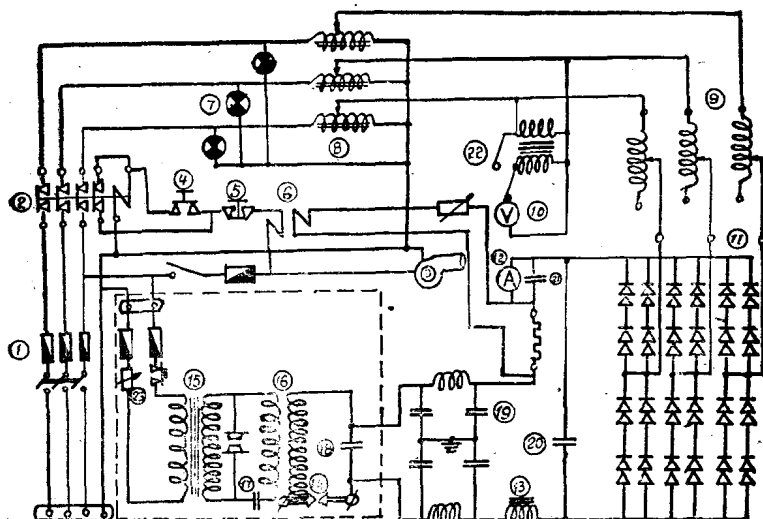
在大电流工作时，为了免于过载电流损坏仪器，特裝有自动控制的繼电器，使其超过一定电流后立即熄弧。为了預防在大电流工作时整流片过热，減低效率或损坏，特裝有冷却用的电风扇。

三、硒整流器之优点

1. 效率高，电流、电压可以任意調节。
2. 随开随用，節省用电，可以連續工作几小时而对仪器無損。

3. 仪器佔用地方小，工作时沒有噪声和震动。

四、硒整流器之綫路图（附高频引火綫路图）



1—保險絲；2—AK—25型繼電器；3—電風扇；4,5—開關；6—PΠH 繼電器；7—指示燈；8,9—調壓器（15KVA）；10—電壓表（0—600伏）；11—硒整流片；12—電流表（0.8—24安）；13—扼流圈；14—分析間隙；15—高壓變壓器（3000 伏/220 伏）；16—感應圈；17,18,19,20,21—電容器；22—變壓器；23—電阻器。

註：虛線部份內是 ПС—39 高频引火綫路。

鎳的光譜分析

A. H. 普罗闊別耶娃 E. Л. 格利恩翟德

在列宁格勒电子管厂光譜試驗室和列宁格勒加里宁綜合技术大学分析化学教研室中共同進行研究和制作了鎳中九个元素的分析方法，本文針對这些方法予以叙述。

除了改进和推广以前曾发表的金属鎳光譜分析方法[1]外，本文还介紹用光譜分析溶液法确定标准样品組成的方法。

这份活頁技术情报出版的目的是推广工厂試驗室在标准仪器上長期进行鎳材分析积累的經驗和光譜分析溶液法用于制备标准样品的經驗。

一、鎳材中雜質的測定

鎳材是以0.05—1毫米厚的鎳帶，同样壁厚的鎳管和直径达1.5毫米的鎳絲等进行分析。

类似的細小金属产品的光譜分析要求在曝光时限制样品的过热，这可以用高频火花或断續交流电弧来激发光譜。在我們的試驗中高频火花的再現性高於断續交流电弧，因此須着重对该光源加以叙述。

表1列出被测定元素的含量范围和分析綫对。

分析鎳帶时，可从样品中剪下两片大小为 6×40 毫米的鎳帶作为电极。鎳帶的厚度小于0.2毫米时，将小片叠成两层，直径为1.5毫米或更大的鎳管时，可將其压扁；直径小于0.5毫米的鎳絲或更細的鎳管，可紧捆成束。电极的末端用

剪刀剪成頂寬為 1 毫米。在樣品和製試樣重複分析時剪掉燒過的末端，並保持上述的形狀。

表 1 鎳中元素的含量範圍及其分析綫對

測定元素	含量範圍%	分 析 綫 對 λ
矽	0.01—0.3	Si 2516.12 / Ni 2472.23 $\text{I} \text{ } U_1$
銅	0.01—0.3	Cu 3273.96 / Ni 3271.12 $\text{I} \text{ } U_2$
鐵	0.01—0.5	Fe 2589.40 / Ni 2584.00 $\text{I} \text{ } U_3$
鎂	0.01—0.2	Mg 2852.12 / Ni 2821.29 $\text{I} \text{ } U_4$
錳	0.01—0.3	Mn 2576.10 / Ni 2584.00 $\text{I} \text{ } U_5$
鈣	0.01—0.3	Ca 3158.87 / Ni 3145.72 $\text{I} \text{ } U_6$
鋁	0.01—0.3	Al 3092.71 / Ni 3097.12 $\text{I} \text{ } U_7$
鎢	2—15	W 3077.52 / Ni 3097.12 $\text{I} \text{ } U_8$
鋅	0.001—0.02	Zn 3345.02 / Ni 3337.01 $\text{I} \text{ } U_9$

為了在高頻火花狀況下進行光譜的激發，利用 $\Gamma-1$ 發生器或者當電弧供電綫路切斷時利用 $\Pi C-39$ 活化交流電弧發生器(圖 1)。

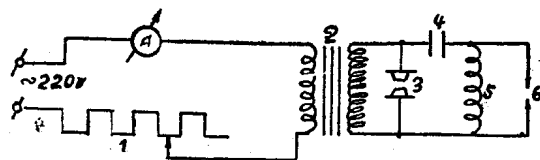


圖 1 高頻火花發生器綫路

1—400 歐姆 0.5A 安電阻器；2—120/3000 伏變壓器；3—火花放電盤；4—0.01 微法電容器；5—10 毫亨自感綫圈；6—分析間隙。

for three bits

初級綫路中电流强度为0.5安，放电盤間隙为1毫米，工作火花隙为1毫米，在 ИСП—22 摄譜仪上摄譜，攝譜仪狹縫宽度0.02毫米，曝光1分鐘（不預燃），狹縫照明——中間遮光板为全圓的三透鏡照明系統或单透鏡照明，反正感光板灵敏度0.7 ГОСТ 2817—50或光譜I型，灵敏度为1.2。

底板顯影在米吐尔—海得路顯影液中顯影四分鐘，定影液是酸性的，底板自然干燥或在热空气流中干燥。

在 МФ—2 測微光度計上进行光度測量，狹縫宽度为0.35毫米。

按三标准試样法进行分析。利用經多次化学方法分析过的鎳材为标准样品。

在控制試样中（标准样品）鈣、鎢和鋁的含量除用化学分析外，还用光譜分析溶液法确定（参看第三节）。

試驗室有大量的控制試样（其組成参看图2、3的工作曲綫）。在光譜分析日常工作中，当僅須确定該牌号鎳中被分析元素不超出含量界限时，拍攝極少量的控制試样就已足够（每个被測元素一个試样）。

控制試样的基体中不含有鈣、鎢和鋁，可是在試驗室內常常出現上述三个元素的鎳合金，因此就得检查新的元素（尤其是鎢）对“普通”元素（Si、Cu、Fe、Mg、Mn）的測定有無影响。

为此，可用化学方法和光譜方法同时分析一些含有不同鈣、鎢和鋁含量的样品与一些不含有鈣、鎢和鋁含量的标准样品中的普通元素。檢驗結果如表2所示。

表2証明，鎳中鎢含量达10%（4号样品）对普通元素的測定沒有顯著的影响。

表 2 化学和光谱分析结果的对照

样 品 号	测 定 结 果 · (%)							
	砷		镁		铜		铁	
	光谱	化学	光谱	化学	光谱	化学	光谱	化学
1	0.02	0.016	0.16	0.16	0.020	0.020	0.030	0.025
2	0.01	0.010	0.02	0.03	0.020	0.020	0.030	0.030
3	0.01	0.010	0.06	0.06	0.020	0.020	0.030	0.030
4	0.01	0.006	0.18	0.20	0.020	0.020	0.010	0.008
5	<0.01	0.005	0.02	0.02	0.020	0.020	0.015	0.012

镍的光谱和化学分析平行结果与钙、镉、铝含量很相近。表 3 示出这种结果的对照。

表 3 镍中铝、镉、钙光谱和化学分析结果的对照

铝 %		镉 %		钙 %	
光 谱	化 学	光 谱	化 学	光 谱	化 学
0.25	0.25	6.0	5.65	0.04	0.03
0.06	0.05	10.6	10.30	0.17	0.18
0.16	0.16	6.9	7.18	0.11	0.13
0.50	0.53	3.8	4.00	0.27	0.29

图 2、3 所示为测定镍中八个元素的典型工作曲线。

圖 2 錄中分析Cu、
Si、Mg、Mu、Fe
和 Al 的工作曲綫

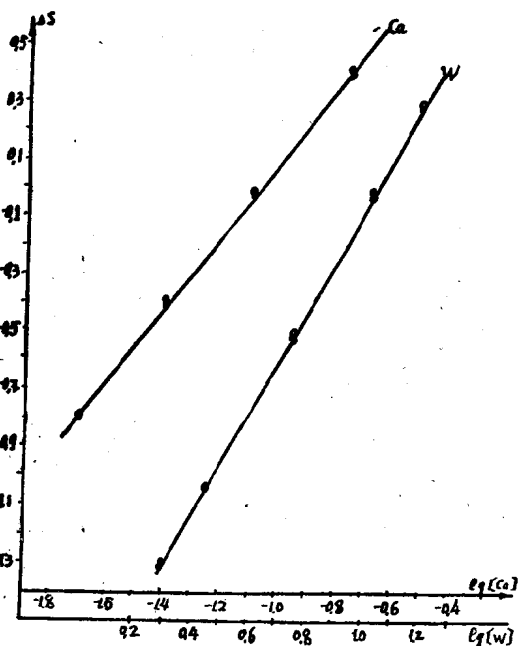
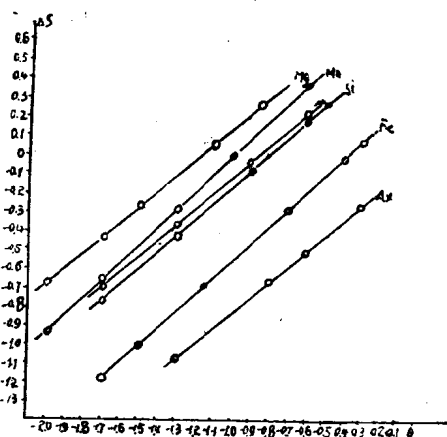


图 3 錄中
分析 Ca 和 W
的工作曲綫

在上述試驗条件中获得的鋅綫当其含量从0.001到0.02%时沒有良好的結果^{*1}。

二、鎳材中鋅的測定

鎳中0.001—0.02%鋅的測定用同样方法，在同一仪器上进行，如上述。其不同之处在于光譜的激發採用帶断續器的 ПС—39活化交流电弧（每秒間断10次），短路电流强度为5安。

被試驗材料做为电极，若材料薄（厚度在0.3毫米左右）可叠成三层，若材料較厚，应用一层試驗。

分析时，以鎳帶作标准样品，其中的鋅含量按国立鎳合金設計院〔ГИПРОНИКЕЛЬ（ГОСТ 6012—51）〕^{*2} 的粉末标准样品用鎳光譜方法〔2〕确定。确定的含量与按鎳材供应工厂的控制試样法的分析結果完全符合。

$$\text{分析綫对: } \frac{\text{Zn} \text{---} 3345.02 \text{Å}}{\text{Ni} \text{---} 3337.01 \text{Å}}$$

含量从0.002%开始鋅綫处于正常黑度范围內可以按黑度差繪制工作曲綫。在圖4中列出測定鎳中鋅的典型工作曲綫。

^{*1} 当用对光譜短波区域感光灵敏的Ⅲ型感光板摄譜时，甚至特別亮綫Zn 2138,56 Å也沒有出現，这个不良的結果是由于在工作中採用高频火花条件的絕對灵敏度不够的緣故。

^{*2} 應該指出，这个分析方法是用于高純度鎳的仲裁分析，採用这种复杂的方法对一般的工厂試驗室是不適宜的。

^{*3} 分析方法請參閱本書于修身等所写的“鎳的光譜定量分析法”——譯者註。

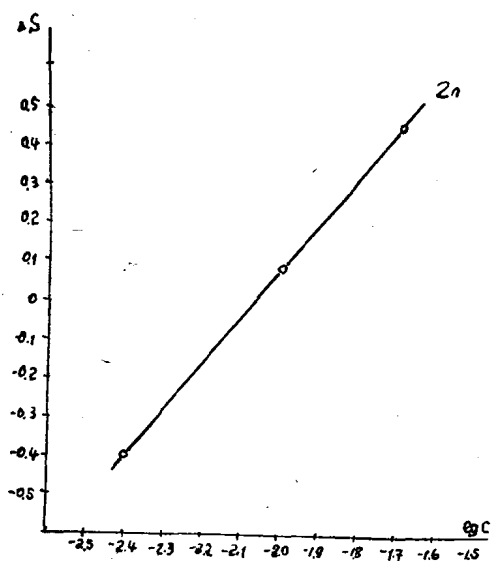


圖 4 鎘中分析鋅的工作曲綫

按合成溶液 (синтетический раствор) 对其进行光譜分析的方法已有著作〔3〕,可是当标准样品的供給存在困难时,这个用光譜試驗室自己的力量制备标准样品的方法是值得大量推广。

因此,我們採用的光譜分析溶液法就具有独立的意义。下面引証一般的条件和在鎘盐溶液中Ca、Al、W测定的一部分方法。

〔1〕溶液的制备 在以溶液法进行鎘的光譜分析时,用硝酸鎘盐的合成溶液为“标准”,这种溶液是将純的金属鎘(純度为99.99%的鎘 溶解在硝酸中(1克鎘——10毫升1:1的 HNO_3)取得。

曾利用一个样品 (Zn 0.02%) 照像25次来检查方法的再现性。

单次测量的相对均方誤差为 $\pm 8\%$ 。

三、鎘标准样品內鈣、鎢、鋁含量的光譜分析溶液法

关于用試样变成溶液的方法制备标准样品和