

0657-12368

96984

发射光谱化学分析

[匈]D.Sc.蒂博尔托罗克 等著

黄存礼 译 唐嗣霖 校

中南工业大学出版社

一九八七年五月

发射光谱化学分析

[匈] D.Sc. 蒂博尔托罗克 等著

黄存礼 译

唐嗣霖 校

中南工业大学出版社

湖南 长沙

1987年5月

内 容 提 要

本书系统论述取样和样品制备的基本原理及影响谱线强度比的激发作用；同时包括摄谱、光谱直读和看谱镜分析及结果的误差计算。书末附有光谱分析所需的各种数据表及定量方法的细则和说明、换算表和数值举例。每章末附有参考文献。

本书可供从事光谱分析人员实际使用，并可供大专院校师生参考。

EMISSION

SPECTROCHEMICAL ANALYSIS

Tibor Török D.Sc.

József Mika D.Sc.

Ernö Gegus C.Sc.

Akadémiai Kiadó, Budapest

1978

* * *

发 射 光 谱 化 学 分 析

[匈]D.Sc.蒂博尔托罗克等教授编著

黄存礼 译 唐嗣霖 校

*

中南工业大学出版社出版发行

湘潭大学教务处印刷厂印刷

*

开本：787×1092 1/16 印张：26 字数：616千字

1987年4月第一版 1987年4月第一次印刷

印数0001—3000册

*

ISBN 7-81020-041-0/O·007

统一书号：13442·009 定价：6.20元

前 言

本书力求包括有关化学光谱分析实践中的所有方面。系统论述取样和样品制备的基本原理及影响谱线强度比的激发作用；同时包括摄谱，光谱直读和看谱镜分析及结果的误差计算。这里，采用某些与我们以前工作有关的作法，因为在《发射光谱分析基础，London 1973》一书中已经讨论过理论与实践的关系。本书的方向是帮助读者选择最合适的设备、工具和仪器。书末附有光谱分析所需的各种数据表及定量方法的细则和说明、换算表和数值举例。

每章末附有参考文献，能使读者找到详细资料——虽然不算全面。

作 者

译 序

本书是匈牙利D.Sc.蒂博尔托罗克等教授编著的，1978年出版。是目前对“发射光谱化学分析”论述比较全面的一本专著。它几乎总结了发射光谱化学分析应用中的所有方面。图文并茂，文献丰富，实用性强。对从事和研究这方面工作的人员大有裨益，故译出供参考。

翻译时对原著第九章作了少量删节，例如光谱定性波长表等，考虑到这些数据可从很多手册上查到，以便节省篇幅。

唐嗣霖付教授不顾疾病缠身，仍对本书做了仔细的校正。译者不甚感激之至。

由于译者水平有限，书中肯定存在不少错误和欠妥之处，敬请读者予以批评指正。

译者衷心感谢他的夫人黄美华同志，她为誊写本译稿付出了艰巨的劳动。

译 者

1986年春节于湘潭大学

目 录

1. 导论	(1)
2. 试样的制备	(3)
2.1 一般概况	(3)
2.2 金属和合金的取样及制备	(3)
2.2.1 总论	2.2.2 半成品和成品分析的取样
2.2.3 碎屑的取样, 分析用碎屑、粉末状金属和少量样品的制备	2.2.4 铸件样品的取样和制备
2.2.5 接触取样	2.2.6 参比样品, 标准样品, 控制和调节样品
2.2.7 高纯金属的制备问题, 痕量元素的富集, 夹杂物的分离	
2.3 绝缘固体物质的制备和取样	(18)
2.3.1 一般概况	2.3.2 试样的粉碎及均匀, 附加物
2.3.3 压片(制丸)	2.3.4 分解熔融
2.3.5 用酸或碱分解, 溶解	2.3.6 痕量元素的物理富集法
2.3.7 光谱分析中固态有机物的制备	2.3.8 高纯绝缘体和放射性物质的特殊问题
2.3.9 参比样品, 标准样品, 参考物质	
2.4 溶液和液态物质的取样及制备	(31)
2.4.1 一般概况	2.4.2 溶液中痕量元素的化学富集法
2.4.3 非水溶液和液态有机物质的制备	2.4.4 液态参比样品的制备, 参比物质, 附加物
2.5 气体的制备和取样	(45)
2.5.1 总论	2.5.2 气体的物理及化学制备法
2.5.3 内标, 标样	
3. 辐射源	(47)
3.1 总论	(47)
3.2 用于研究金属样品的辐射源	(47)
3.2.1 逐点法	3.2.2 点面法
3.2.3 少量金属样品的蒸发	3.2.4 旋转金属样品
3.2.5 气流和外部磁场对放电的稳定作用	3.2.6 低压气体中的放电
3.2.7 中间标准法	3.2.8 熔融金属电极法
3.2.9 局部显微光谱分析	
3.3 用于研究固态绝缘体的辐射源	(71)
3.3.1 粉末样品在辅助电极穴内蒸发	3.3.2 坯块的激发
3.3.3 利用辅助工具稳定弧	3.3.4 利用特殊装置进行选择性的蒸发
3.3.5 连续把粉末试样引进放电隙	3.3.6 连续把粉末试样喷进放电隙
3.3.7 固体颗粒气溶胶的产生和注进放电隙	3.3.8 几乎不可激发元素的研究
3.3.9 激光显微光谱分析, 生物样品的研究	

3.4	用于研究绝缘液体和溶液的辐射源	(96)
3.4.1	溶液残渣技术	
3.4.2	真空杯法	
3.4.3	多孔杯法	
3.4.4	旋转盘法	
3.4.5	喷雾法	
3.4.6	稳定弧、等离子流和高频等离子体焰 炬的溶液输进法	
3.5	研究气体用辐射源	(115)
3.5.1	概要	
3.5.2	测定放电管中气体混合物的基本组成	
3.5.3	金属中气体含量的测定	
3.5.4	气体中金属含量的测定	
4.	影响谱线强度的因素	(120)
4.1	一般概况	(120)
4.2	浓度和谱线强度比的相应关系	(120)
4.3	激发条件的作用	(122)
4.3.1	激发电气参数的影响	
4.3.2	激发持续时间的影响	
4.3.3	分析间隙几何形状的影响	
4.3.4	外磁场在直流电弧激发中的作用	
4.4	试样相变化的影响	(136)
4.4.1	试样物理状态的作用	
4.4.2	元素间的影响	
4.4.3	缓冲作用	
4.4.4	载体效应	
4.4.5	扩散作用	
4.4.6	试样化学特性的作用	
4.5	分析光源周围气氛的作用	(158)
4.6	外来辐射和吸收的影响	(165)
4.6.1	总论	
4.6.2	背景辐射	
4.6.3	谱线的重叠	
4.6.4	外来杂质的辐射	
4.6.5	自吸	
4.7	等离子体辐射在空间和时间上的分布	(170)
4.7.1	总论	
4.7.2	辐射的空间分布	
4.7.3	辐射的时间分布	
4.8	内标、标准试样和分析线对的选择	(175)
4.8.1	一般概况	
4.8.2	内标	
4.8.3	标准试样	
4.8.4	分析线对	
5.	摄谱分析	(179)
5.1	导论	(179)
5.1.1	原理、分类和技术的重要性	
5.1.2	光谱底板和胶片	
5.1.3	光谱底板和胶片的显影	
5.1.4	照相乳剂的定影、漂洗和干燥	
5.1.5	谱板和胶片的快速处理	
5.2	元素摄谱测量	(187)
5.2.1	方法基础	
5.2.2	元素一般测定的光谱制备	
5.2.3	光谱定性测量	
5.2.4	痕量元素的测定	
5.2.5	检测限	
5.3	半定量分析	(204)
5.3.1	方法概要	
5.3.2	比较光谱法	
5.3.3	持久线法	
5.3.4	均称线对法	

5.3.5 黑度匹配法(isomelan)	5.3.6 哈维(Harvey)法
5.3.7 稀释和完全蒸发法	5.3.8 对数扇形法
5.3.9 谱线宽度测量法	5.3.10 有效谱线宽法
5.4 各种定量测量方法	(223)
5.4.1 一般概述	5.4.2 参比试样法
5.4.3 一般分析曲线法	5.4.4 调节试样法
5.4.5 加入法	5.4.6 加入稀释法
5.4.7 稀释, 加入稀释法	5.4.8 均衡和不均衡补偿法
5.5 定量测定的基本操作	(243)
5.5.1 概述	5.5.2 光度测量
5.5.3 乳剂校正基础	5.5.4 强度校正特性曲线对
5.5.5 P—换算的实践技术	5.5.6 I—换算的实际应用
5.5.7 背景校正	5.5.8 干扰线校正
5.5.9 空白校正	5.5.10 由相对浓度 C'_x 计算浓度 C_x
5.6 测量仪器	(267)
5.6.1 概论	5.6.2 详细测量用仪器
5.6.3 全计算盘和计算尺	5.6.4 谱图自动测量
5.7 光谱分析技术指南	(288)
5.7.1 概论	5.7.2 钢分析
5.7.3 铝合金分析	5.7.4 铜合金分析
5.7.5 铝合金分析	5.7.6 镁合金分析
5.7.7 锌合金分析	5.7.8 绝缘物分析
5.7.9 新型方法的发展	
5.8 光谱实验室的配置、工作安 排和经济制度	(296)
5.8.1 仪器和辅助工具的选择	5.8.2 试验室设置
5.8.3 试验室工作安排	5.8.4 试验室安全
5.8.5 经济核算	
6. 光谱直读分析	(303)
6.1 方法术语和发展	(303)
6.2 光谱直读分析基础	(304)
6.3 光谱直读仪器原理	(305)
6.3.1 仪器分类	6.3.2 强度测量匹配器
6.3.3 扫描光谱仪	6.3.4 固定出口狭缝的多通道光谱仪
6.3.5 特殊直读装置	
6.4 光谱直读计算	(316)
6.4.1 总论	6.4.2 强度比测量的基本计算原理
6.4.3 相互内标校正(参比元素)	6.4.4 强度比多通道测量法
6.4.5 电子模拟计算机多通道测量装置原理	6.4.6 数字计算机测量法
6.4.7 对数强度比测量基本原理	
6.5 最佳实验条件选择和分析方法应用	(335)
6.5.1 一般概况	6.5.2 分析线对的选择
6.5.3 金属分析	6.5.4 绝缘体和其他非金属材料的分析

6.6	光谱直读法和摄谱法比较	(339)
6.7	光谱直读实验室的设置	(342)
6.7.1	仪器和辅助设备的选择	
6.7.2	实验室设置	
6.7.3	工作安排	
6.7.4	实验室经济核算	
7.	目视看谱镜分析	(346)
7.1	方法的概要、特点和应用范围	(346)
7.2	试样的取样和预处理	(347)
7.3	激发	(348)
7.4	看谱镜	(350)
7.4.1	一般特性	
7.4.2	简单看谱镜	
7.4.3	强度测量看谱镜	
7.4.4	手提式看谱镜	
7.4.5	联合看谱镜	
7.5	测量方法原理	(360)
7.5.1	一般概况	
7.5.2	分析线的选择	
7.5.3	比较光谱法	
7.5.4	持久线法	
7.5.5	精密计时法	
7.5.6	对应线对法	
7.5.7	强度比测量算法	
7.6	看谱镜分析技术	(365)
7.6.1	一般摘要	
7.6.2	钢铁分析	
7.6.3	铝合金分析	
7.6.4	铜合金分析	
7.6.5	其它金属合金和绝缘体分析, 新型方法的发展	
7.7	看谱镜实验室的配备、设置、工作安排、劳动保护和经济核算	(369)
7.7.1	实验室的配备和设置	
7.7.2	工作安排和劳动保护	
7.7.3	看谱镜实验室的经济核算	
8.	测量结果的计算	(373)
8.1	误差计算基础	(373)
8.1.1	平均值和偶然误差	
8.1.2	误差分布和置信区间	
8.1.3	外围测定结果的统计处理	
8.1.4	两个平均值的比较	
8.1.5	几列平行测量所得平均值的比较	
8.1.6	误差的传播规律	
8.1.7	系统误差	
8.1.8	从所测定的点画出最可几直线	
8.2	误差计算在定量光谱分析领域的应用	(382)
8.2.1	定量光谱分析结果的数学统计运算	
8.2.2	离散图	
8.2.3	利用离散图选择分析线对	
8.2.4	均匀性研究	
9.	表	(392)
9.1	定量光谱分析数据表	(392)
9.2	目视看谱镜分析数据表	(401)
9.3	测量结果的误差计算表	(406)

1. 导 论

发射光谱化学分析的实际目的是对试验中实质上要求分析的元素进行定性和半定量或准确定量的测量。物质按照它们的物理状态，电导和无机或有机性质可分为如下几组：

1. 固态导体，例如高纯或商品纯金属和各种铁，钢及其它金属合金（冶金产品）。
2. 固态和实际上的非导体物质，例如土壤、岩石、矿石、矿物（地质样品），无机化学工业的原材料、半成品和成品（无机化学工业、建筑材料工业、玻璃工业、陶器工业，半导体工业等的工业材料）。
3. 主要是有机性质的固体，绝缘体物质，例如：植物、动物和人类起源的物质（生物物质、食品工业产品）、和有机化工厂、纸厂、制药厂的产品，等等。
4. 无机性质（即化学工业）和有机性质（即生物物质，石油工业产物）的液态物质。
5. 气态物质（例如：空气、天然气、工业气体、等等）。
6. 不能归类于1至5组的特殊物质。

一般可以检验任一种物质，主要涉及物质的金属成份和为了某种特殊目的（即质量检验、生产工艺、医学目的、工业保健、考古学、法检、宇宙研究等）。

光谱化学分析法一般都是简单、快速、容易机械化和自动化的方法，因此它适用于日常的系列分析。单个元素的检测限包括一些非金属，如果采用特殊处理，是极低的，因此，该方法适用于痕量分析。分析时仅需少量样品，所以该试验实际上是无损的（除了少量的样品被利用外）。

光谱化学分析所达到的准确度通常可满足一般痕量分析的实际要求，而在其它情况中也一样，除了高浓度的主要组份之外。方法操作的成本低，而最初的投资相当高。但是由于方法的高生产力和对材料及劳动力的低要求，前者可采取分期付款。

因而，发射光谱化学分析不适合于无素的键型测定，即样品中化合物的性质（除了某些特殊情况）。和所有的仪器分析法一样，定量光谱化学分析是基于被试验的样品与一个已知组成的标准（参考）试样做比较试验。

光谱化学分析可认为是最通常应用的仪器分析方法。尽管如此，这个方法不能完全满足实践中产生的各种各样的分析要求。因此，光谱化学分析仅作为因各种目的而适当创立的试验站网中的实验室单元之一。通过合理的协作，各种方法可完美地相互补充和相互促进它们的共同发展。

为了从光谱化学分析技术中选择最适合于给定目的的技术，以及为了由所选择的方法取得可靠的结果，需要足够的理论和实践知识、极大谨慎和既熟练又准确的操作。除了一般的基础理论之外，在系统地研究光谱化学分析的实际基础理论期间，方法的特殊情况必须加以考虑。

就无机和有机的导体或绝缘物质来说，无论是固态、液态还是气态，必须谨慎地进

行取样。由于光谱化学分析检测的高灵敏度，对于通常大量物质的精确化学组成的结论必须是从极小量物质试验得到的分析结果中做出。从分析方面考虑外来污染的可能性也许是有利的。一个合适的物理或化学预处理，即破坏性处理或预先富集，通常可能是非常实际的（第二章）。

为了激发不同物理状态和化学性质的物质需要各种各样的方法。分析的效率可能必然地受所选择的最合适辐射源的影响（第三章）。

即使在其它方面不改变浓度条件，和采用最小心的取样方法，分析线对的强度比显著地受分析时和调整激发过程中所采用的外部物理和化学参数（实验条件）等的影响。为了认识到该方法的整个分析能力，这些因素的实践结论和理论关系方面的知识是最重要的（第四章）。

由样品激发产生的辐射光谱通过摄谱仪，光量计或者看谱镜进行检测。因此，从化学分析方面来说，谱线的检测可以分成三种方法。

利用摄谱进行定性分析时，可以从谱线的波长得出试样中元素种类的结论。在定量测量过程中，一般把谱线的黑度作为谱线强度的一种指示剂，和由此作为样品中所要求的定量组分的指示剂。这些方法分成两种：一种基于使用主观方法。另一种基于使用测量的客观方法。第一种包括半定量分析，而第二种涉及（准确的）定量分析。摄谱光谱分析原理中的知识具有决定性的的重要性（第五章）。

光谱直读法中，谱线的强度一般用光电倍增管和有关的电子测量装置测定。因此，这些永远是定量分析的客观方法（第六章）。虽然这个强度测量的方法需要昂贵和相当精密的设备，但比起摄谱方法来，它更准确更快。

采用目视看谱镜的光谱分析，仪器是比较便宜的，并且分析过程能很快地完成。所以这个方法专门是基于谱线强度测量的主观方法。因此，所得的结果完全是属于半定量性质（第七章）。

为了达到检测和最高灵敏度、重复性和准确度，适当的数学统计计算是需要的（第八章）。

包含各元素和大多数重要化合物的相应物理和光谱常数表，以及计算表和定性及定量分析检测所需的操作规程对光谱分析技术具有很大的帮助（第九章）。

与科学的所有分支类似，光谱分析发展非常快，今天想通过写一本书来与这个发展并驾齐驱，这是不可能的。这个只能通过摘录杂志、简讯或几种杂志上的评论来弥补。由于这书完成时，已观察到一个显著的发展，即在高频电感耦合等离子体光源方面，它在分析应用中得到迅速的推广。虽然它的基础没有变^[1,2]，有关这方面实际应用的叙述（§3.4.6）实质上不完全。因此，关于这个题目的现代信息可以在文献中找到^[3]。

参考文献

1. MIKA, J. and TÖRÖK, T. Analytical Emission Spectroscopy, Fundamentals. Joint edition of Akademiai Kiado, Budapest, and Butterworth, London (1973).
2. KIRCHHOFF, G. and BUNSEN, R. Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. Verl. Fabrik u. Handlung. Wien (1860).
3. I.C.P. Information Newsletter, Periodical up 1975.

2. 试 样 的 制 备

2.1 一 般 概 况

一个试验的可靠性决定于取样和样品的制备。因此,任何试验物质的取样和制备总是必须小心地、严格地按照适合的规程执行。通过对分析试样的正确保管和明确标记可以消除任何污染和干扰。

留心点就会注意到,代表大量物质的试样(即从熔炉、从一大批成品或船运的货物中取来的试样)事实上相当于物质的统计取样^[1,2]。一般地,光源中只蒸发样品的毫克级物质。样品的有效数量通常是至少高于 10^5 (以100g为数量级)。因此,较少量的样品被火花或电弧重复地消耗。所以,如果在辐射源中蒸发样品量的组成(即辐射蒸汽空间)与样品的平均组成相同或者至少是明显地与这个组成相关联,给定样品的平均组成仅可从它的光谱中测定。

在特殊情况下,检验的目的不是测定样品的平均组成,而宁可说是样品在指定小范围内的有效(现行)分析(一个晶粒、包裹体、薄层、焊缝等)。局部显微光谱分析法适用于这种类型的任务(§ 3.2.9)。关于技术的选择,决定性的问题是:它的局部分解功率必须相当于所要求检验的体积单元的大小范围。用于这种研究的样品一般是已经加工的产品、切削试样或研磨样品。所选择的样品部位通常没有任何制备就可试验。

参考文献

1. Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium. Vol. 3. Probenahme Verl. Stahleisen, Düsseldorf. Springer Verl., Berlin-Göttingen-Heidelberg (1956).
2. Methods for Emission Spectrochemical Analysis. 5th. edn. American Society for Testing Materials (ASTM). Philadelphia (1968), pp. 67, 72, 82.

2.2 金属和合金的取样及制备

2.2.1 总 论

固态金属和合金因是良导体,在适当的制备后,利用电弧和火花激发就可以直接分析。这唯一的前提是有足够量的试验物质。尺寸太大或太小的样品不适合于直接检验。在这种情况下需要进一步的制备操作。

对于一个简单的半定量试验,为了(便于)放电选样一个平面或稍微弯曲面,或在

试样的表面上利用锉或研磨制成这样的面。再针对一个合适的辅助电极进行激发 (§ 3.2.2)。试验表面以及与电接触地方的腐蚀物、鳞状物、碎裂层必须除去。必须指出：具有不均匀性，如果试验表面必然保留有尖峰或棱角，由于尖峰影响火花工作的稳定性、过热和由此改变蒸发条件。激发之前表面必须小心地用乙醚、乙醇、苯或氯仿擦洗干净。由于萃取某些成份的危险，必须避免用酸或碱清洗试样表面。用一个阻塞的、肮脏的锉和砂轮处理样品时必须小心，以免污染。由操作步骤引起污染的可能性必须永远小心地一再加以预防。如果需要，就必须检查或加以考虑，即用相同的方式处理一个已知的比较样品。试验前不能用手触及清洗过的表面，因它可能被 Ca、Mg、Na 所污染和同样可能被其它污染的元素所污染。

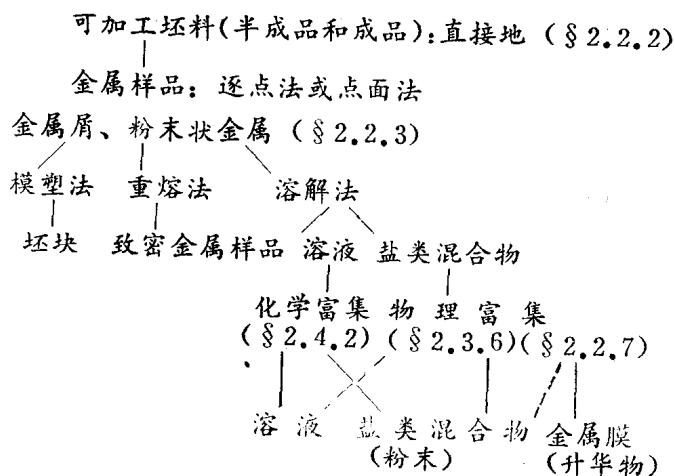
薄板、金属箔可以紧密地卷起来，几段金属线可以缠绕或绕在基体上甚至可卷绕在石墨棒上^[1]，以便制成一个电极，用锉清洁表面之后就可试验。因此，必须考虑到：在小量的样品中，蒸发条件可能发生不可避免的变化。由于这种原因，即使在半定量试验的情况下，最好是切出一小部分这样的样品或由小段（例如钉子）组成的样品，清洗之后把它们放到一个辅助电极上 (§ 3.2.3)。

大块试样的个别特征（例如铜的优秀热导率）可能显著地影响蒸发和可能影响污染物的发射条件。所以从一大体积的一个试样中除去少数碎片或废渣，再让它们同样地从辅助电极上蒸发，例如铜和它的合金，这是合理的，特别是在试验时。在制备锉屑时，污染的危险性最大。因此有效的办法是对每种基本的金属保持单一的锉，而即使在这种情况下，每次使用之前也要用金属丝刷清洗它们。在开始取样时必须除去试验材料的表面层。

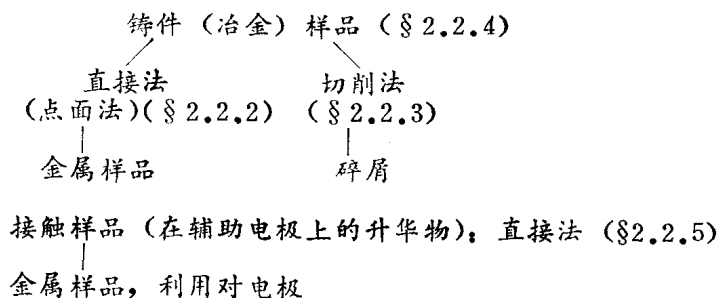
为了从试样中取出碎屑，利用一台特殊的钻机锉屑是一个最好的方法。对于易碎金属和合金，样品可在一块钢板上用一个锤或粉碎机破碎它们，再把碎块研末成小的颗粒。

在冶炼厂里曾试验过执行不用取样的特殊分析，即测定转炉排出气体中碳的含量，或者在出铁(钢)期间，于火花或电弧中利用送气泵转移的金属蒸气进行辅助激发^[2]。但是，由于引起大的温度波动和在校准期间所遇到的困难而目前停止了这个方法的使用。

对于金属和合金光谱分析用的取样和样品制备的综述见下图。分别打印初始物质取样和制备的单个操作将分段叙述，并同样在图下面注明。合金中痕量元素和高纯金属中



的上述污染物，利用物理或化学（溶液）方法富集，而在浓缩分离后予以研究，因它们不可能采用直接发射光谱分析进行测定。由单个制备操作所得到的产物直接在它们的金属表面进行试验或者作为盐类混合物（固态绝缘体）或作为溶液（液态）予以分析。盐类混合物的进一步制备操作（例如粉末、添加剂、富集物、参考样品）将与固态绝缘体（§ 2、3）一起讨论，而溶液的制备操作与液体物质一起（§ 2.4）。很少发生的两个过程间的联系在图中用破折号指示。



参考文献

1. Harvey, C.E. Spectrochemical Procedures. Publ. ARL, Glendale, California(1950), 319pp.
2. Shayevich, A. B., Melnikov, S. I. and DANILEVSKAYA, V. V. Zav. lab., 31, 169(1965).

2.2.2. 半成品和成品分析的取样

为了定量地测定，按照有关的取样规程，试样要从适当量的一般可与比较试样通约的半成品或成品中选取。利用一个中等细度的砂轮（80至100目）或者金刚砂纸（如果不测铝，采用氧化铝磨料；如果不测定硅采用碳化硅磨料）制备一个均匀的试面这是可取的。要求一个类似的均匀的磨光表面，否则工作条件不确定，即物质在一磨光表面的分解一般是非常慢，而光源的发射不能与以另一种方式制备的分析试样的发射相同。

如果产品太大，允许用氧气切割进行预先取样。因此，这最后的样品必须从切块中锯断，要求样品的边缘至少远离氧气切割的地方30mm。最后样品制备的方式必须与其它分析试样和标准试样相同。

卷起的薄金属板表面层在磨之前要用研磨机把它除去。为了直接定量（光谱）分析厚度小于1mm的薄板和金属丝，只有能够防止样品的过热或部分蒸发的方法才是适用的，以避免错误分析。这类型的样品可通过在一个电弧中的全蒸（§ 3.2.3）或者通过提纯、重熔、或者分解样品（§ 2.2.3）进行分析。厚度超过0.2mm的钢板同样可以通过把它固定在一个钢支撑物上进行试验。为了对一指定型产品进行一系列试验，同样可采取特殊的处理^[1]。

如果允许形成成型的样品，即通过从试样中锯或切削（棒或板材、型铁等），逐点法可能是有利的（§ 3.2.1）。用于应力试验形成的和已经用过的样品（即破裂或撕断）在控制处理之后通常可满意地用于光谱分析。必须小心注意这个处理过程的条件、纯度等。两个电极的尖端必须以一种方式成型，以保证试验材料有最满意的蒸发条件，而

辐射源有最小可能的几何干扰 (§4.3.3)。平面的边角必须磨掉。

当完全不可能由试样制备两个电极时,可采用点面法 (§3.2.2)。这个方法具有大量的额外优点。试样的试验面必须以与标准样品相同的方式通过车削、研磨等进行处理。为了车削和研磨样品决不能用润滑剂或冷却剂,所采用的工作速率必须足够慢以防止不利的局部过热、结构的变化或氧化作用。处理过的试样表面应该保护使不受污染(例如指纹)和氧化作用的侵害。

参考文献

1. MORITZ, M. Spektrochemische Betriebsanalyse, 2nd edn. F. Enke Verl Stuttgart(1956), pp.146-7.

2.2.3 碎屑的取样。分析用碎屑、粉末状金属和少量样品的制备

如果不可能由被试验的产品成型为一电极,但允许在某些点通过钻孔、磨碎等方法破坏它,然后把碎屑制备成光谱分析试样。碎屑既可直接地蒸发,也可通过压制或重熔造型成试样,甚至可通过酸或碱制备成溶液进行分析。

如以碎屑形式取样时,必须小心遵守如下预防措施:

1. 只有小心清洗过的、无锈、无鳞状物的表面才可以着手取样。
2. 钻孔、车床加工、刨屑或研磨工具必须有相应于样品性质的硬度和形状。为了避免样品污染切削工具必须小心清洗。如果需要,必须采用硬的金属工具,而样品必须退火。
3. 碎屑必须进行干燥,但要防止样品以过热的速度进行,即绝对避免形成电镀色。
4. 碎屑的厚度仅以不妨碍它们进一步处理为宜:粉碎、称重、制坯或者分解。
5. 为了减少样品可能不均匀,合理的取样是沿样品的中心面分布的各点,取样的深度至少为试样总厚度的 $\frac{2}{3}$ 。为了研究在各个平面中试样组成分布的不均匀性,样品可按层次取出,即通过刨削或铣削。

利用切屑取来的样品,如果需要的话,在光谱分析之前要用一种溶剂(例如乙醚、乙醇、苯或氯仿)清洗干净表面的污染物。在测定痕量铁时,允许用酸短暂地清洗切屑。

如果所需试样量是利用一个直径1-2mm的小麻花钻在一个不可见或不暴露的点钻取,那准确试验物质的量可以尽量减少(例如机械零件,考古物等)。但是,即使在这种情况下,也必须小心,因为试验物质可能有层次结构(表面膜、防腐表面)。

利用深度冷却可以减少取样的污染影响。通过区域重熔产生的高纯金属在液化空气中冷却而用特殊的钻孔工具取屑^[1]。以这种方式取出的粉末状样品中,实际上没有钻具材料的污染现象。

切屑、粉末材料的模塑。粉末冶金的生产物通常经过研磨清洗它们的表面之后,在它们原有状态就可以分析。如果必要,一个切屑的试样棒或成型体可以利用光谱分析的上述方法同样可制成适合形状和大小的试样。

对于由脆性金属或合金生产的以及用其它方法生产的金属粉末,通过压模可以方便

地制成小片或小丸。假如要检验某种金属粉末的粒度大小范围,一般可通过筛分试验,而利用一个玛瑙或刚玉研钵研磨进行调节和调整。至于用还原法生产的粉状贵金属,粒度可小于 0.05mm ^[2],而就粉末状生铁来说通常为 0.2 至 0.5mm 。如果必要,粉末状石墨,细粉状铜 Cu、铝或铁可以作为粘合剂加进去。制团法同样已发展为铸造厂利用光谱法做为灰口生铁的日常分析^[3]。在这个方法中,把一条专为该目的制作的样品铸铁棒击碎和筛分,所得到的碎末与作为粘合剂的石墨粉以 $6:1$ 的比率混合,该混合物以 $4.3\text{吨}/\text{cm}^2$ 的压力压制成直径 30mm 的试样。为了减少由于铁和石墨二者间的浓度差大所引起的困难,混合物用几滴水湿润后进行掺合。因此在使用真空光量计时,这个水份要通过真空干燥从样品中除去,因它干扰在氩气氛中进行的激发。制团法分析生铁样品还不大广泛。如果可能,实验人员喜欢浇铸一个白色断面的均匀试样,以便可以测定碳。

同样有人提议利用碎屑压坯法(制片)进行钢的光谱分析^[4]。把筛分检验过的、粒度为 0.6 和 0.2mm 之间的 1 至 2g 碳钢或低合金钢碎屑在 11 至 $18\text{吨}/\text{厘米}^2$ 的压力下模塑成 6mm 直径的圆柱型压坯。把两个压坯的角角相对,就可进行逐点技术分析。当压坯要用点面法分析时,那它们的平面就用细金刚砂(即 180 号)研磨,不测定铝时可利用刚玉,不测定硅时可用硅碳化物。为了利用真空光量计进行分析,要在 $8\text{吨}/\text{cm}^2$ 的压力下制成 18mm 直径的压坯^[5]。通常利用细度为 80 号的磨石研磨这些压坯时,他们在低压交流火花放电所得到的大多数成份的结果完全与用固体样品同样放电所得到的结果相同。根据以较方便于光谱分析的 30mm 直径压坯所做的实验,可通过增加压力改善重复性,而使结果与用固体样品几乎相同^[6]。但是,超过 $18\text{吨}/\text{cm}^2$ 的压力限度,这技术难度迅速增加。

按照最近的报导^[7], 2 至 3g 钢粉屑,以大约 $12\text{吨}/\text{cm}^2$ 压力模塑在一根重 40g 直径 20mm 和厚 15mm 的铜筒上。铜是一种优良的热导性包扎物,而把钢屑压紧和容易研磨。有些成份(Si、Cr)可利用铸铁样品通用的分析曲线进行分析,而对于其它成份(Ni、Mn)的分析曲线必须采用相同的模塑标准样品进行绘制。

在少数实验和比较数值的基础上^[5-8],仍然不可能预告:是具有快速优点的压坯技术将在碎屑型样品的光谱分析中变得更广泛,还是将喜欢重熔技术。目前,后者更可靠。

样品的均化作用——重熔。在实践中可能有这样的情况发生,要试验的样品不够均匀或者与参此样品有一个微观的结构差别。在这种情况下,除了少数例外 (§3.2.9),大多数光谱分析法产生不可靠的结果。因此,通过把试样适当地重熔,特别是金属或合金的熔点不大高的场合,常常可减小这误差源。碎屑、细小产品、铁钉、金属线等可真正地重熔成较方便的固体样,而这是有利的。但必须小心,在重熔时不要使材料的平均组成发生变化,并使样品保持它的细粒均匀的微观结构。这可以采用适合的盐复盖物获得各种类型的材料(例如铝合金在冰晶石复盖物下),或者较通常是在氩气氛中利用一小型感应炉或电阻加热炉或弧炉。重熔后,必须通过各种各样的冷却促进快速的固化作用。就钢来说,合适的冷却速率是 $1800^\circ\text{C}/\text{s}$ ^[8]。采用电弧炉时, $20-50\text{g}$ 重的样片可以由引入的材料(例如由金属线样)在大约一分钟的重熔期内通以 300 至 500A 的低压电弧制成。各种类型的钢,铜和铝合金可以重熔,它们的组成一般没有任何变化。所遭受到的某些损耗仅仅由于基体物质和合金化金属的沸点差的增加所致。例如,重熔时钢中

锰的含量减少大约1—2%，分别就铝或铜合金来说，锌的挥发可能是主要的，至于弧用石墨电极样品中的碳含量可能依次被富集。钨电极较常用。从低沸点成份方面来说，使用低电流电弧有利；与此相反，使用高电流密度可改进搅拌和可获得最好的均匀度。为了改进均匀度^[9]而需要重熔4—5次时，可在较低电流密度下进行重复，即当样品不均匀或者参比试样是由称进组分制备时。在一个实际的氩弧炉中，把15至20个样品放进水冷转台上的一个公共燃烧室^[10]。继重熔后，利用压缩空气操纵一个水冷汽锤而加速冷却和促使样品的适当成型。利用一永久磁铁在水冷阳极板下转动，可改善均匀度，避免局部过热和阻止由于分级挥发造成的损失。通过燃弧和吸气剂(Ti)把凝聚在室壁的金属层析出的氧气量从氩气氛中除去。基于这个原理，研制了一个全自动的、程序控制的重熔装置和处理坯料的研磨机用于光谱研究。

最近同样有人建议用高频熔炼，而离心浇铸成片状样品，利用真空光谱仪进行铁的冶炼试验^[11]。

金属碎屑、粉末金属的熔融。碎屑和粉末状金属样品可以通过与一合适的酸性（或者反过来碱性）溶剂分解而熔融。熔融之前，把碎屑表面污染物除去具有很大的重要性。分解和熔融的操作一般可与日常用的指定合金的湿法化学分析方法相同。因此，从光谱分析方面来说，要特别小心使所用的化学药品正好符合规定量。关于化学药品纯度的介绍在非导体的制备中讨论 (§2.3.5)。

关于试样与酸的分解，除了化学药品的纯度外，必须注意阴离子行为在各种辐射源中的有关差别。对于大多数辐射源来说，从灵敏度和重现性方面考虑，含有氯化物和硝酸盐的溶液最有利；在旋转盘技术中 (§3.4.4) 可以使用含有硫化物和硫酸的介质。在分别有磷酸和高氯酸及它们的盐存在时，检测限一般显著地增加，即灵敏度减小，由于形成难离解的化合物和背景辐射的增加。

在样品的分解和溶液的蒸发期间，溶液污染的危险减少，由于使用硅烧杯和烧瓶代替日常的实验室玻璃器皿。

对于试验中元素或其它干扰元素的可能污染必须经常分别检验熔融金属样品用的酸和碱。至于痕量分析和特别是关于预浓缩过程，所采用的化学药品必须定期地经过一次单独地提纯或者必须测定污染的“空白值”。而结果通过一适当的计算予以校正 (§5.5.9)。溶液的进一步预处理在 §2.4 节讨论。

参考文献

1. HAFKA, F.J. Mikrochim. Acta **1965**, 331.
2. Methods for Emission Spectrochemical Analysis. 5th edn. ASTM, Philadelphia (1968), pp. 549, 554, 569.
3. WILLMER, T. and LIEDTKE, W. Arch. Eisenhüttenw., **35**, 401 (1964).
4. Methods, for Emission Spectrochemical Analysis. 5th edn. ASTM Philadelphia (1968), p. 362.
5. RAMSDEN, W. and SERMIN, D.F., XII. Coll. Spectr. Inter., Exeter. Adam Hilger Ltd., London (1965), p. 489.
6. ECKHARD, S.Z. analyt. Chem., **208**, 241, 401 (1965).
7. MARKOV, J. and FILIPOV, D. (Bulgaria). Papers of the V. Congr. on