

金屬量測量樣品 快速全燃燒法

П. А. 斯捷潘諾夫 著

地質出版社

本書系根據蘇聯中亞細亞物理探礦托拉斯光譜室斯捷潘諾夫的打字稿“Методика полного скоростного сжигания проб металлотрической съёмки”翻譯而成。內容介紹了用階梯扇板進行大量金屬量測量樣品光譜分析的新方法。由地質部礦物原料研究所蔣鉄珊、陳隆茂二位同志譯出。

金屬量測量樣品快速全燃燒法

著者：П. А. 斯 捷 潘 諾 夫

譯者：蔣 鉄 珊 陳 隆 茂

出版者：地 質 出 版 社

北京宣武門外永光寺西街3號

北京市發行出版業圖書可證出字第050號

發行者：新 華 書 店

印刷者：北 京 市 印 刷 一 廠

北京西便門南大街乙1號

印數(京)1—3,300冊 1958年12月北京第1版

開本31°×43° $\frac{1}{2}$ 1958年12月第1次印刷

字數22,000 印張1 插頁1

定價(10) 0.19 元

金屬量測量樣品 快速全燃燒法

П. А. 斯捷潘諾夫 著

地質出版社

金屬量測量樣品快速全燃燒法

П. А. 斯捷潘諾夫著

蔣鉄珊 陈隆茂 合譯

地質出版社

1958·北京

目 录

I. 样品快速燃烧的原理与摄谱	5
II. 快速全燃烧法的技术操作	11
1. 阶梯扇板, 安装阶梯扇板在摄谱上应用它进行工 作	11
2. 特制光阑与它的机械转动	20
3. 移动像盒的附件	25
4. 脚踏式开关	25
5. 车电极的刮刀	26
6. 电阻的说明	26
7. 电阻的接法	28
8. 照明的装置	29

4

目前所应用的金属量测量样品的快速光谱分析方法已不能满足金属量测量的要求。

在过去应用的方法里，一方面被分析元素的数目受到限制，另一方面测定难挥发元素的灵敏度不高，属于这种元素的有数目相当多的稀有与分散元素，如 Ce、Ta、Nb、Y、以及灵敏度不高的一系列其他元素，(Zn、Sb等)。

为了扩大应用金属量测量的可能性与提高它在地质勘探方面的效用，有必要制定能分析许多种元素(Li、Be、B、F、P、Ti、V、Cs、Mn、Sn、Ba、Ce、Y、W、Hg、Pb、Bi、U、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、As、Sr、Zr、Nb、Ta、Mo、Ag、Sb)的金属量测量样品高灵敏度的光谱分析方法。

在任何一种综合的方法中，元素的蒸发速度都决定于它们的挥发性(蒸发温度、激发电位)。

有关元素挥发性的范围非常宽广，除了难挥发元素(沸点由 2000° 到 4000°C) 之外，相当数目的元素沸点是 2000° — 1500°C 。

最后，某些元素在低于 1000°C 的温度下也能剧烈地蒸发。

在易挥发部分蒸发之后很显然为了进行难挥发元素的分析需要较高的电极温度并将全部样品进行挥发。与此相反为了更灵敏的测定较易挥发的元素时电极温度只能稍微超过相应元素的沸点，因为当温度不太高时，蒸发进行得很快将引起这些元素分析线的强度急剧下降。

因此，制定高灵敏度光谱分析方法首先关联着确定样品燃烧方法，也就是按元素各自性质的不同保证最有利的蒸发

条件与激发光谱的条件。在已知全分析方法中(M. M. 克列尔 1954 年) 测定难挥发元素具有足够高的灵敏度。而在测定某些易挥发元素(Zn, Sb 等) 时灵敏度反而低。此外, 在上述方法中, 曝光时间到 5 分钟, 这就使得它很难应用于金属量测量的大量分析。

我们的任务就是改变全分析的方法, 使其适于金属量测量的要求, 也正是: 完全保持全分析的方法中对于难挥发元素的灵敏度, 提高易挥发元素的灵敏度, 并缩短样品燃烧时间至 3—4 倍。

新的方法应该满足高度生产率与简化工作的实际要求。对大量生产工作, 这种技术装备应该便于操作。

这个新方法乃是与使用特殊阶梯扇板与特制光谱进行摄谱及释谱相配合的特殊燃烧样品方法。

下面叙述燃烧样品与摄谱的新方法, 在生产条件下进行大量样品分析工作所需要的全部附件及实际操作均有详细叙述, 并附有照片及图。

全部材料分为两部分:

第一部分叙述样品燃烧方法的基本原理, 各种不同的摄谱步骤, 以及图解。

第二部分叙述在生产的条件下, 这个方法的实际技术操作过程。

I. 样品快速燃烧的原理与摄谱

能够分析 40—50 种元素已知的全分析方法中, 许多元素分析的灵敏度高于已得到的一般金属量测量样品快速分析方法的灵敏度, 这就表明了制定金属量测量样品的新分析方法

法是首要任务。这种方法所能分析的元素范围并不少于一般全分析的方法。对分析难挥发元素也不低于全分析的灵敏度，同时又能满足高生产率的要求。

在一般全分析方法中蒸发和激发的特点是下面几个条件：

在第一分钟电流 10A，一分钟以后电流增加至 20—25A，下面炭电极是 3 毫米深，（孔穴的直径 3 毫米），连续曝光到样品完全蒸发，炭电极烧完需 5—7 分钟。

以上这些条件保证了样品全部燃烧和在曝光开始时对易挥发元素的慢速蒸发。

为了能灵敏的测定难挥发的元素，样品必须完全烧完，但对易挥发元素的测定，慢速蒸发在开始曝光时非常重要。

在本方法里蒸发和激发的特点是下面几个条件。

全部曝光期间电流 25A。

曝光时间，对易挥发元素—25 秒。

对难挥发元素——1 分 35 秒。

总曝光时间为 2 分钟。

电极形状：下电极——电极孔中有一小柱。

上电极——尖形电极。

样品称量：30 毫克。

在点弧前必须预先准确的装好电极的位置。

这样样品蒸发的有利条件确定了就能缩短曝光时间 3—3.5 倍。

增加电流强度减少样品称量，减少电极孔壁的厚度和深度，对缩短曝光时间就能有保证。

被分析物质称量的大量减少，可能也增加或然误差的可能性，这种误差与样品偶然不均匀有关，因而减低了易挥发

元素的灵敏度，灵敏度的降低也可能由于当称量不大时熔融物温度显著提高所造成。

考虑到上述原因，和进行了大量的试验，本法确定称量为30毫克来代替40—50毫克更为适当。

称量为30毫克的样品放在直径为4.5毫米深为1.8毫米炭电极孔穴里，炭电极孔中间有一小柱，厚度约为1毫米，小柱高出电极外缘为1.0毫米（见图1）。

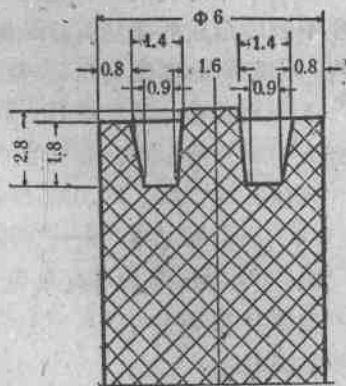


圖 1

这种电极形式配合着尖形上电极，能促进弧焰稳定更便于样品蒸发，同时也防止在样品点弧与弧烧时间发生喷溅现象。

为了提高电极的机械强度，电极壁的厚度与中间小柱愈向底部小柱直径宽度应该有适当的增加。

其他各种电极的制备也同样应用特殊的刮刀，操作手续非常简单。

当用25A大电流进行工作时预先定好电极位置有着特别重要的意义，这样就能保证曝光刚开始时弧焰正好完全对准摄谱仪狭缝。

在前十秒钟弧焰正好对准狭缝，对分析Pb、Zn、Cd、Sb、As，以及其他易挥发元素有决定意义。预先定好电极位置就可以使摄谱者在前25秒钟的摄谱过程中免去过分紧张地调节电极位置。

但是用相当高的电流进行工作时，全部称量及炭电极壁的完全燃烧形成的强烈背景减低了上述易挥发元素测定的灵敏度，因而有必要把易挥发与难挥发元素分别摄谱。

由于元素在电弧里有部分蒸发现象因此易挥发元素与难挥发元素的分别摄谱是有可能的。

例如：Zn、Cd、Sb、As 在前 5—10 秒期间挥发。

Pb、Ca、Sn 在前 15—20 秒期间挥发。

Ni、Cr、Mo 等大部分在 20—25 秒以后期间蒸发。

难挥发元素 Be、Ba、Th、Nb、Ta、Zr 在 30—40 秒期间开始蒸发。

借助特制光阑可以实现分别摄谱手续，把特制光阑放在光谱仪狭缝前第三透镜套子上的光阑槽里，使用特制光阑有可能分别拍摄样品易挥发与难挥发部分以及通过阶梯旋转扇板拍摄全辐射部分。

此外，对样品部分蒸发的分别摄谱易于进行定性释谱工作，而这种译谱工作当作 30—40 种元素分析时是比较繁重的。

知道上述元素蒸发和激发的特点，以及观察在光谱中易挥发或难挥发部分谱线的出现情况（或是观察谱线的强度比）可以大体地判断出这条谱线是属于那个元素的。

那些易挥发元素（Cd、Pb、Zn 等等）在光谱图的上面部分有谱线，而在难挥发的中间部分谱线中断，在下面完全曝光的部分，这些谱线的特点是出现一定数目的阶梯，所有难挥发元素的光谱（Be、Th、Zn 等等）的谱线当在上部分不出现时会在光谱图的中间和下面部分出现。

分别摄谱大大的提高了分析易挥发元素的灵敏度，在光谱图的上面部分比一般未被减弱的光谱稍为明亮一些。由于

不存在样品与炭电极壁完全烧尽所引起的强烈背景，所以出现在光谱图上面部分的谱线强度比在全辐射谱带里看到的谱线强度要低 2—3 倍。摄谱和释谱是按阶梯减弱法来进行的，因此利用旋转扇板和特制谱是这个方法的主要基础。

样品易挥发部分与难挥发部分的分别摄谱与以前所知道的摄谱与释谱方法的改变并不太大，而改变的地方是：无论样品中易挥发部分和难挥发部分均可由第一阶梯起计算出现的阶梯数目来进行分析工作。

标准样品摄谱工作以及制备释谱用的谱应该注意以下几件事。

由通过六阶梯的组成圆盘所得的全辐射光谱，与以前由一般的阶梯减光方法所得到的光谱相似。工作顺序和谱的制备均系原来的方式。

相当样品易挥发及难挥发部分的第一个阶梯光谱线的定量估计是按照谱内强度来进行的。（假若谱线不再向第二阶梯延续）。

分析任何一个元素的灵敏度及结果的重复性与一般光谱半定量全分析的相应灵敏度来比较，没有任何降低，而在某些情况下灵敏度比一般方法高。

灵敏度比较表

编号	元 素	一般全分析法	快速全分析法	非全分析法
1	钼	0.03	0.02	1.0
2	铍	0.003	0.0001	0.0001
3	钒	0.001	0.001	0.001
4	铋	0.001	0.0001	0.0001

續表

編號	元 素	一般全分析法	快速全分析法	非全分析法
5	鎢	0.01	0.005	0.01
6	鉬	0.001	0.001	0.002
7	鎳	0.003	0.005	0.01
8	鉀	1.0	0.2	—
9	鈷	0.003	0.001	0.001
10	錳	0.001	0.001	0.001
11	銅	0.0001	0.0001	0.0001
12	鋁	0.001	0.001	0.001
13	砷	0.01	0.01	0.04
14	鎘	0.001	0.001	0.002
15	銻	0.003	0.002	0.01
16	錫	0.001	0.001	0.001
17	銻	0.001	0.001	—
18	鉛	0.003	0.001	0.001
19	銀	0.0001	0.0001	0.0001
20	銻	0.03	0.02	0.02
21	銻	0.01	0.005	0.02
22	銻	0.03	0.01	0.01
23	鉍	0.003	0.01	0.1
24	鈦	0.001	0.001	0.001
25	鈦	0.01	0.01	—
26	鈦	0.1	0.05	—
27	鈦	0.1	0.1	0.5
28	鎳	0.01	0.001	0.001
29	鈦	0.1	0.05	0.08
30	銻	0.01	0.005	0.02
31	銻	0.001	0.001	0.1

当下列全套附件齐备时，这种技术操作即可实现：阶梯扇板、特制光闌、轉动相盒的机械裝置、脚踏式开关、車炭

电極用的刮刀、照明幕、25A 电阻。

II. 快速全燃烧法的技术操作

1. 阶梯扇板，安裝阶梯扇板在摄影仪上应用它进行工作

旋轉阶梯減光器是实现阶梯減光方法的技术基础，扇板的圓盤上有高度为 0.1 毫米的七个阶梯，切割的角度是这样选择的，即强度每被減弱十分之一（也就是透过率对数改变一个單位）分成三級，彼此之間透过率的对数相差为 0.33

下面表里是上述扇板的一些数据

阶梯 順序号	透过率的对数	透过率的 %	扇板的切割角度
1	2.00	1.00	360
2	1.66	46.4	167
3	1.33	21.5	78
4	1.00	10.0	36
5	0.66	4.6	17
6	0.33	2.1	7.8
7	0.00	1.0	3.6
8	1.66	0.46	1.7

扇板的圓盤如圖 2 所示。

扇板的圓盤安裝在小軸上，小軸要安裝在消除振動用的特制軸承里面。全部裝置固定在狹縫前面軌道上的附加支架上，細橡皮管联在馬达与阶梯減光板小軸之間（細橡皮管可用一般用的电綫抽去中間的銅絲），用它来实现动力的傳

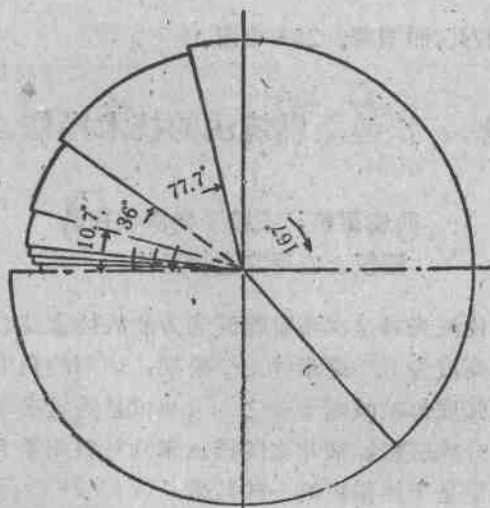


圖 2

透。在这套裝置里应用小功率每分鐘轉數為 500—800 轉的馬達。

在照完每一次光譜以后不必立即關閉馬達开关，因为这样会增加攝譜時間的間隔，因而不能緊張地和可靠地进行工作。最好在較長的工作時間后再關閉馬達。

在裝置的上面部分將軸承与小馬達固定起来，軸承固定在圓筒中，軸承在圓筒中的位置从縱断面方向看去不是对称放置的，而是尽可能的往后放，使得扇板的支架尽可能的靠近狹縫前攝譜儀的外壳。这样，扇板的支架就不会妨碍中間的透鏡的安裝（在使用三透鏡系統攝譜時）。

扇板架有兩種形式，在使用第一种形式的扇板架子時以轉動在支柱上的螺絲来准确确定扇板的高度，很明显只有在上方的螺絲扣超出了支撐扇板架子支柱上的粗大螺紋的時

候，扇板架子才可能做較大的上下移动。

螺絲上面的制动螺絲应适当的松一点，以使螺絲能够旋轉自如，但不能使整个架子搖动，这样的螺絲仅能逐渐升降（当旋轉 1 厘米时升高約 0.05 毫米）。

調动架子前部被螺絲固定住的支架中心軸可以使得扇板沿着垂直与左右方向作相当大的調动。

使用第二种形式的扇板时，能精确地在垂直方向調节上，用这个在前軸上的螺絲来使扇板上升与下降。

旋轉螺絲前应先局部的轉松制动螺絲。

如果圓盤的軸（即圓盤最高点）准确的对准狭縫，則在圓盤上面通过的光將是最少。特別是在安裝上述第一种形式的扇板时，更應該注意这种情况，当圓盤軸發生偏轉时在繼續升高扇板以前，每次都应使軸恢复它正对着狭縫的中心位置。

同时还可以利用第一阶梯高度的改变来做第一阶梯的高度的最后矯正。这种高度改变与軸的位置对称有关。为了使得扇形板軸正好在对称位置上，可以沿着扇板主軸的外壳往任一方向輕輕敲动。

扇板位置在一定高度确定以后，必須牢固地上紧所有的螺絲，假若此时裝置發生移动則不得不再一次确定扇板位置，同时固定螺絲时还应注意扇板的偏轉。

为了保证譜綫的清晰，扇板尽可能安裝靠近光譜儀的狭縫，在使用老式結構 ИСП-22 型攝譜儀單透鏡时，应切去用来作为支撑刻有十字形頂盖的外緣凸出部分。

当用三透鏡系統时扇板直接安裝在第三透鏡框子的前面。

利用狭縫中央的光欄方孔（它的高度不低于 1.2 毫米）

来安装对数扇板，清除狭缝灰尘时，应先转松轨道架子上的螺丝，并将整个架子向电弧方向移动。在狭缝清除干净以后，将架子放回原位，此时圆盘装置的高度一般不会改变。

为了便于工作和在灵敏度极限上可靠的观察一些元素的弱线（Pb、W、Mo、Sb、As 等）。最好在确定扇板的高度时使第一个阶梯的高度比其余阶梯高度大一倍。

第一个阶梯高度增大一倍，便大大地便利了工作的进行，用比较精确的测量通过扇板第一阶梯与第二阶梯光谱的高度来安装扇板。

通过相盒部分的切口使用带有 10 度标尺的放大镜观测阶梯为 0.1 毫米的扇板圆盘。应该计算到摄谱仪放大率 1.4 倍，第一阶梯的光谱高度应该是 0.28 毫米（放大镜上每一小格是 0.1 毫米）；第二阶梯的高度为 0.14 毫米，两个阶梯合起来总高度为 0.42 毫米。

当熟练一些之后，测量可以得到十分精确的结果，狭缝 10—20 微米，电极的位置准确，用炭电极不用铁电极，这样光谱成线实际上很清晰，光谱亦不闪烁，便于测量光谱通过第一、第二两阶梯的高度。

在放大仪下计算阶梯时，必须利用在白纸上画的特制的分线网，当工作时把它放在放大仪白幕上来计算阶梯，根据摄谱仪放大一点四倍，放大仪放大 20 倍，和上述第一阶梯的尺寸来计算谱线在谱上（特制分线网）的高度。这样当扇板圆盘阶梯高度为 0.1 毫米时，第二阶梯及以下诸阶梯在放大仪白幕上应有的高度为 $0.1 \text{ 毫米} \times 1.4 \times 20 = 2.8 \text{ 毫米}$ ，在特制分线网第一条线与第二条线中间的距离，相当于第一阶梯的线高度等于 5.6 毫米。

为了减少错误，当在纸上确定特制分线网（即线谱）线

間距離時，首先應該在相當所有階梯總高度的兩邊紮穿小孔，然後將這部分成兩大部分（即相當第一階梯的第一部分和其餘諸階梯總高度的第二部分）然後將第二部分再分為個別相當於 0.1 毫米高的階梯。

製造扇板圓盤時，個別階梯高度的某些差別是可以忽略不計算的。因為這方面的缺點能夠得到補償。即標準樣品同樣使用這個特製分綫網作工作，當個別階梯高度有嚴重的高低不平和有必要確定它們的實際高度時，在仔細檢查長波光譜各不同區域的譜帶以後，可以標明階梯間的交界。

最好在一個光譜圖上分布的光譜數目最多。

工作經驗表明，使用六個階梯的扇板可以認為是足夠了，高扇板階梯高度為 0.1 毫米時，六個階梯的光譜高度（第一階梯是 2×0.10 毫米）是 1.00 厘米。

這樣 75 毫米就可以容下 74 條光譜，像盒底下的圓環每轉一整環時可拍攝十次，應在圓環上做十個等距離小洞，在每次移動像板盒時利用定位器來代替原有的四個小洞的圓環。

利用定位器時，可以快速地轉動圓環使像盒升到一定距離而不需特別注意，最好自上而下移動像盒這樣比向反方向移動工作起來更為方便（因像板盒本身有重量）。

在安裝定位器以後，沿着像板上下邊緣地方空余位置應該確定下來還可以利用的地方，並把這些可以利用的空余地方用綫標記下來。

為了易于檢查被分析樣品號碼與相對的像板盒位置是否正確，應採用一種表格，表上註明有光譜次第、號碼與該號相對應的像盒垂直標尺上所指明的讀數。

當使用旋轉階梯扇板進行攝譜時，譜綫的強度由於曝光時間的不同而呈現階梯減弱，每條譜綫在特製分綫網上被分