

光譜分析粉末法在电真空材料 分析中的应用和体会^{*†}

李师鵲 王进学 包琴英 于修身

(北京电子管厂中心試驗室)

提 要

簡述了应用光譜分析粉末法分析电真空材料鎳、鎢、銅、氧化鋁內杂质时基本分析条件的选择情况。

有五点体会: (一)鹽类試样灼燒温度的选择与控制; (二)氧化物粉末圓块的制备; (三)激发条件的选择; (四)阴极濃散の利用; (五)粉末法便利于提高分析灵敏度。

我厂生产用材料的外形很不一致:同种材料以不同尺寸的絲、棒、帶、板和粉末等形式存在,化学組成及物理加工过程各異。为了簡化分析方法和解决光譜分析标准样品的配制,將各种形狀的同种材料用一个方法进行分析,从而迅速准确地指导生产,我們采用了光譜分析粉末法,进行純度較高(杂质含量在2—0.001%)的鎳、銅、鎢和氧化鋁等材料內杂质的分析。

光譜分析粉末法的簡要过程:將被分析金屬材料用化学方法溶解成鹽类,蒸干,在通空气的馬弗爐內灼燒成氧化物,有的金屬材料直接在通空气的馬弗爐內灼燒成氧化物,然后加入緩冲剂、粘着剂,內标元素研磨均匀,称取定量的混合物在鋼制压模內压成圓块放在直流电弧的下电极內进行激发攝譜。

在应用这种方法进行分析时,我們有下列五点經驗和体会:

一、試样变成氧化物时,鹽类灼燒温度的选择和控制能影响光譜激发过程中弧燒的稳定性和分析結果的再現性,应顧及下列情况:

表 1

温度, °C	顏 色	粉末硬度	与压模壁的粘度
400	黑 色	增 大 ↓	減 小 ↓
520	灰 黑 色		
640	灰 色		
760	灰 綠 色		
880	黃 綠 色		

1. 在該温度灼燒时,試样中的杂质(尤其易揮发杂质)不应有損失。

2. 为使試样的化学形式一致,必須在相同的温度下灼燒。在实际工作中可由氧化物的顏色观察出来。例如,硝酸鎳在不同温度灼燒时所呈現的顏色如表1所示。

* 1959年1月21日收到。

† 本文曾在1958年11月間于北京举行的全國光譜学会議中宣讀。

灼燒溫度由 400—800°C 時氧化物顏色由黑色變成灰綠色，其化學形式由 Ni_2O_3 轉變成 NiO 。前者在光譜激發過程中弧燒不穩定，分析時採用 NiO 的形式獲得了穩定的弧燒。

二、氧化物粉末圓塊的製備：某些氧化物粉末內聚力很小，須添加粘着劑才能製成圓塊。壓力小時，圓塊在光譜激發過程中產生試樣外濺，壓力太大時則圓塊產生層裂，只有在適宜的壓力下才能保證穩定的光譜激發。試樣重量和圓塊緊密度的一致性是在分析中獲得良好再現性的關鍵問題之一。

圓塊的尺寸及壓力大小如

表 2。

表 2

樣品名稱	重 量 (毫克)	圓塊直徑 (毫米)	圓塊高度 (毫米)	壓 力 (公斤/厘米 ²)
NiO	200	5	2	150
CuO	700	5	7	350
WO ₃	50	2.4	5	100
WO ₃ -ThO ₂	300	5	2	150

三、激發條件的選擇

1. 難熔金屬內易揮發雜質的測定，採用圖 1 (3) 型的電極形狀，這種電極之細頸不易導熱，燃燒過程中弧溫急劇增高，便於應用分譜效應。例如，測定氧化鎢中雜質時，鎢具有複雜的譜綫，其中雜質譜綫被鎢綫干擾，當採用分譜效應時在氧化鎢內摻入了一定比例的碳粉，混合物在高溫度時形成高熔點的碳化鎢，抑制了鎢的光譜的激發，而雜質綫被強烈地激發出來。

2. 難熔金屬內難揮發雜質的測定採用直接激發，不適於採用分譜效應。

3. 在易熔金屬內，雜質測定採用圖 1 (1), (2) 所示的電極形狀，弧燒時在電極表面形成很穩定的球形弧光。

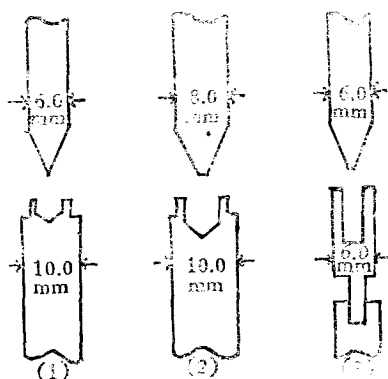


圖 1 鎢分析用 (1) 型，上、下電極為碳棒；
銅分析用 (2) 型電極，上電極為銅棒，下電極為
碳棒；鎢分析用 (3) 型，上、下電極為碳棒

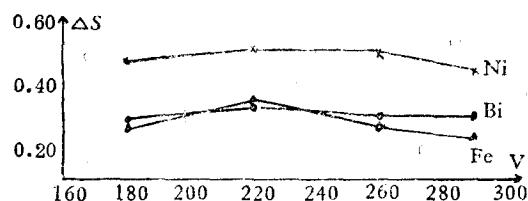


圖 2 Cu 中 Ni, Bi, Fe 的電壓曲綫

4. 在直流電弧中，電壓與電流強度的選擇：電壓從 180—300V 改變時對黑度差 (ΔS) 影響不大 (參看圖 2)。電壓愈高，弧燒愈穩，但太高時，不利於安全操作。

電流強度增大時，弧溫升高，電極間的化學反應劇烈，大量氣體逸出，同時將試樣帶出。例如，氧化鎢內雜質分析，在預燃時為 2 安培，曝光時為 4.5 安培，就是為了避免上述現象之產生。

四、陰極濺散的利用：在氧化銅的分析中，試樣在直流電弧垂直電極的陰極上，下電

极为碳棒,上电极为铜棒,在預燃过程中試样溅至阳极尖端形成熔滴(前 20 秒最为严重).曝光时,弧焰在試样熔珠与上电极溶滴間稳定燃燒如图 3 所示.

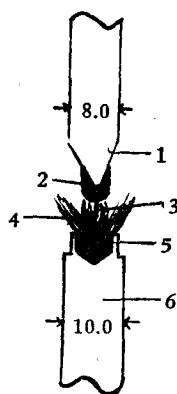


图 3 1—銅电极; 2—熔滴;
3—弧柱中心; 4—弧焰;
5—样品熔珠; 6—碳电极

应用此现象有以下几个优点:

1. 高純度試样分析时,为对电极的选择創造了条件,上电极的純度較分析試样为低时也不会引进分析誤差.

2. 弧燒稳定,分析再現性良好.

3. 由于試样溅至上电极,形成熔滴,增大了蒸汽云的密度,但背景也相应增加.

五. 粉末法便利于提高分析灵敏度:

1. 試样重量在一定范围内增加时,可提高分析灵敏度.

2. 采用分餾效应只需少量的試样即可达到所需的灵敏度.

例如,氧化鎢內杂质分析时,只称取 50 毫克的混合物就可达到要求. 但不易获得良好的分析再現性.

3. 直流电弧本身是較灵敏的光譜激发光源. 該种方法在操作过程中可能將化学試剂內的杂质及空气中的灰尘引进試样;工作人員应特別注意. 又因本法手續較多,不宜于作快速分析.

参 考 文 献

- [1] Никель метод спектрального анализа, ГОСТ 6012—51, группа, В 59.
- [2] Филимонов, Л. Н., *Зав. лаб.* 19, № 5 (1953), 569—579.
- [3] Гегечкори, Н. М., *Зав. лаб.* XXI (1955), 1075—1079.
- [4] 盧云錦等,中国科学院 1955 年分析化学研究报告会会刊(內部資料),1958, 489—499 頁.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ПОРОШКООБРАЗНЫХ ОБРАЗЦОВ К ЭЛЕКТРОВАКУУМНЫМ МАТЕРИАЛАМ

Ли Ши-цюе Ван Цинь-сюе Бао Чинь-ин Юи Сю-шень

(Центральная лаборатория Пекинского радиолампового завода)

РЕЗЮМЕ

Изложено вкратце положение подбора основных условий при анализе примесей в некоторых электровакуумных материалах (никель, вольфрам, медь, окись алюминия) методом спектрального анализа для порошкообразных образцов.

Проверены: 1. Подбор и регулировка температуры прокалки солей для получения порошков; 2. приготовление брикета из порошки окиси; 3. установление условий возбуждения; 4. использование катодной выпрессовки.

Оказывается, что метод с порошкообразными образцами удобен для повышения чувствительности анализа.