

空心阴极光谱法分析铁镍基高温合金杂质

Determination of Impurities in Fe-Ni Matrix High
Temperature Alloy by Hollow Cathode Discharge
Atomic Emission Spectrometry

王宝如 (北京航空材料研究院, 北京 100095)

WANG Bao-ru (Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

[摘要] 采用 HCD-1 型空心阴极光源作为发射光谱的激发光源, 以一套 K3 镍合金基标准做工作曲线来分析铁镍基高温合金中的微量杂质元素砷, 碲, 铋, 铅, 锡, 铟, 铊和银。该方法简便快速, 并具有较低的检出限, 较好的准确度和精密度。

[关键词] HCD-1 型空心阴极光源; K3 镍基标准; 铁镍基高温合金; 杂质

[中图分类号] O641·132 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4381 (1999) 08-0041-03

Abstract: Trace impurity elements As, Te, Sb, Pb, Sn, Bi, Ag, Tl in the Fe-Ni matrix high temperature alloy are determined by HCD-1 hollow cathode discharge source with a set of K3 nickel matrix alloy standards used as calibration curve. The results show that the method is fast and convenient, and possesses relative low detection limits and good accuracy and precision.

Key words: HCD-1 hollow cathode discharge source; K3 nickel matrix alloy standard; Fe-Ni matrix high temperature alloy; impurities

空心阴极光源光谱分析的显著优点是检出限低, 可以用金属固体样品直接激发分析, 样品不需化学处理, 不易污染, 分析成本低, 操作简便。同时在分析时可以将由于合金基体的不同所造成的影响减少到最低限度。但是, 目前国内高温合金杂质商品标准的品种不全, 成分不够理想。为了解决这一问题, 本文介绍了在自制的 HCD-1 型空心阴极光源上, 采用 K3 (各杂质元素的含量范围一般为 0.0000X% ~ 0.00X%) 镍基合金杂质标准分析铁镍基高温合金杂质砷, 碲, 铋, 铅, 锡, 铟, 铊和银的方法, 并通过试验确定了最佳分析条件。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

PGS-2 平面光栅摄谱仪: 光栅刻痕 650 条/mm; 闪烁波长 300.0nm; 光栅转角 5.23°; 狭缝宽度 14μm; 三透镜照明系统。

HCD-1 型空心阴极光源: 脉冲加直流组合供电电

路; 卧式动态平衡玻璃空心阴极灯。

工作条件: 放电时氩气的工作压力为 200Pa。

放电电流和曝光时间: 200mA, 30s + 400mA, 30s + 500mA, 180s。

电极尺寸: 内孔 $\phi_3\text{mm} \times 28\text{mm}$ (孔深) $\times \phi_6\text{mm}$ (外径) $\times 41\text{mm}$ (总长)。

1.2 标准与样品

标准为一套北京航空材料研究院研制的 K3 镍基高温合金杂质标样。样品为铁镍铬基高温合金。分析时标准称两个平行样, 样品称三个平行样。称样量均为 50mg。

1.3 分析元素谱线波长

合金中要测定的各杂质元素的谱线波长见表 1。

1.4 实验方法

将 40 ~ 60 目 K3 镍基标准和铁镍铬基高温合金样品分别按顺序用 HCD-1 型空心阴极光源激发曝光。并由 PGS-2 光栅摄仪对杂质谱线摄谱照相, 最后用测微光度计进行测量并计算结果。计算各元素含量的工作曲线 P-LogC 用 K3 镍基标准制作。

表 1 分析元素的谱线波长

Table 1 Wavelength of analytic elements

| 元素 | 波长/nm | 元素 | 波长/nm |
|----|-------|----|-------|
| As | 234.9 | Te | 238.5 |
| Sb | 259.8 | Pb | 283.3 |
| Sn | 286.3 | Bi | 306.7 |
| Tl | 276.7 | Ag | 328.0 |

2 结果与讨论

2.1 空心阴极的温度

放电电流与电极温度的关系见图 1。由图可见，随放电电流的增加电极的温度升高，载气压力升高则电极的温度降低。通过试验观察证明，在载气压力为 200Pa 的真空条件下，电流从 0~500mA 依次叠加放电 4min，样品熔融得很好，低熔点元素能有效地蒸发出来。

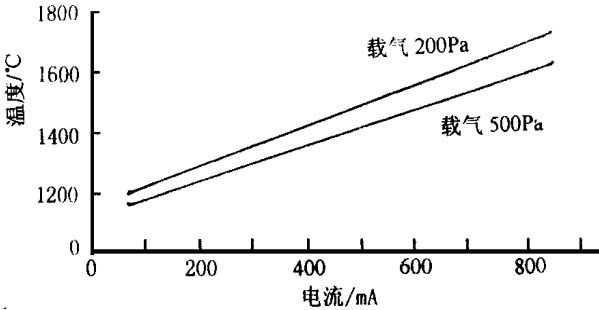


图 1 放电电流与电极温度的关系

Fig 1 Relationship between discharge current and cathode electrode temperature

2.2 杂质元素的蒸发行为

杂质元素在空心阴极中的蒸发遵循小孔电极分馏

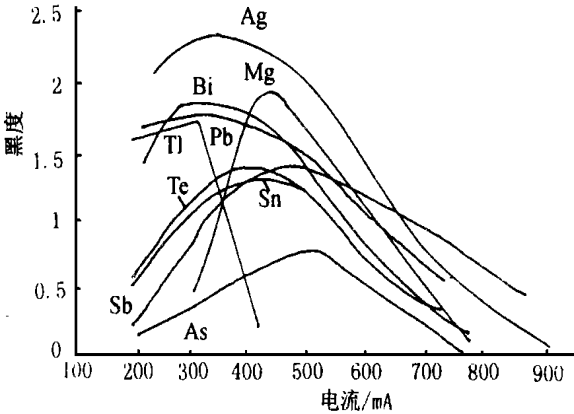


图 2 杂质元素的蒸发曲线

Fig 2 Vaporization curves of impurity elements

效应规律，各元素按沸点顺序蒸发。蒸发曲线见图 2。

从图中可以看出，所有杂质元素的谱线黑度随着电流的增加而增加，并在 500mA 以前其黑度值均已达到最大。这说明在 500mA 时空心型阴极的温度足以使杂质元素尽可能多地被蒸发出来并得到有效的激发。如果再增大电流只能使中等熔点元素铁、镍等谱线黑度加大。所以最大曝光电流选在不大于 600mA 为宜。

2.3 载气压力与谱线黑度的关系

载气压力的大小对放电时空心阴极的温度及对元素的激发行为产生影响，也直接影响到谱线的强度及元素的检出限。砷、锑等元素的谱线黑度随载气压力的减小而增长，铋、铊、银等元素则与之相反，载气压力越大谱线越黑。本试验把载气压力选为 200Pa。

2.4 曝光电流和曝光时间的选择

试验操作证明，当放电电流过大时，容易出现放电不稳，并使铁镍铬等元素的谱线黑度增大，影响分析数据的准确度和精密度。而曝光时间过长，则使分析操作时间拖长。所以本试验曝光时间和曝光电流选为 200mA，30s；400mA，30s；500mA，180s。

2.5 用镍基高温合金 K3 杂质标样分析铁镍基高温合金的可行性

根据不同基体合金的空心阴极放电的伏-安特性曲线（图 3）的研究和基体对分析结果的影响试验，用镍基 K3 杂质标准在空心阴极光源上分析铁镍基高温合金，基体的影响可以忽略不计。表 2 列出空心阴极法与其它方法分析结果的对照。

表明用 K3 镍基高温合金杂质标准分析铁镍基高温合金中的杂质是可行的。

2.6 杂质元素的检出限和分析范围

通过试验确定了空心阴极法测定铁镍基高温合金杂质的检出限和分析范围，见表 3。

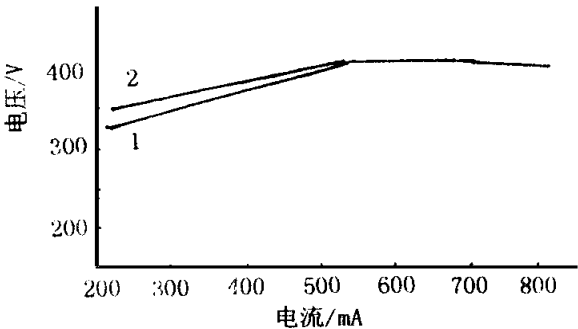


图 3 伏-安特性曲线

1- K3 镍基杂质标准；2- 铁镍基样品

Fig. 3 V-A Characteristic curve

1- impurities standard；2- sample of Fe-Ni alloy

表 2 不同方法分析结果对照 (%)

Table 2 Comparison of results of different analytic methods (%)

| 元素 | 空心阴极法 | 原子吸收-石墨炉法 | 原子荧光法 |
|----|----------|-----------|---------|
| As | 0.0012 | 0.00091 | 0.0012 |
| Te | 0.00026 | 0.00033 | 0.00036 |
| Sb | 0.00070 | 0.00073 | 0.00064 |
| Pb | 0.00045 | 0.00046 | 0.00056 |
| Sn | 0.0011 | 0.0011 | 0.0012 |
| Bi | 0.00012 | 0.00016 | 0.00012 |
| Ag | 0.00016 | 0.00021 | 0.00022 |
| Tl | 0.000083 | 0.000093 | |

表 3 杂质元素的检出限和分析范围

Table 3 Determination limits and analytic ranges of impurities

| 杂质元素 | 波长/nm | 检出限/% | 分析范围/% |
|------|-------|----------|-------------------|
| As | 234.9 | 0.0002 | 0.0005 ~ 0.0098 |
| Te | 238.5 | 0.000025 | 0.00005 ~ 0.0050 |
| Sb | 259.8 | 0.00008 | 0.0002 ~ 0.0050 |
| Pb | 283.3 | 0.00002 | 0.00008 ~ 0.0030 |
| Sn | 286.3 | 0.00007 | 0.0002 ~ 0.0040 |
| Bi | 306.7 | 0.000008 | 0.00002 ~ 0.0006 |
| Ag | 328.0 | 0.000002 | 0.00001 ~ 0.00056 |
| Tl | 276.7 | 0.000005 | 0.00002 ~ 0.00084 |

2.7 样品分析、准确度和精密度

按已确定的工作条件,用 K3 杂质标准作工作曲线,测定了一种已知各杂质元素含量值的铁镍基合金样品。测定结果及准确度和精密度列于表 4。

表 4 测定的准确度和精密度 (n= 9)

Table 5 Accuracy and precision of determination results (n= 9)

| 元素 | 合成值/% | 分析值/% | S/% | RSD |
|----|----------|----------|----------|------|
| As | 0.0045 | 0.0043 | 0.00029 | 6.7 |
| Te | 0.00013 | 0.00014 | 0.000021 | 15.3 |
| Sb | 0.00060 | 0.00058 | 0.000065 | 11.2 |
| Pb | 0.00013 | 0.00014 | 0.000022 | 15.9 |
| Sn | 0.0018 | 0.0017 | 0.00020 | 11.6 |
| Bi | 0.00002 | 0.000018 | 0.000002 | 12.2 |
| Ag | 0.000092 | 0.000095 | 0.000008 | 8.5 |
| Tl | 0.00065 | 0.00061 | 0.000058 | 9.4 |

3 结论

(1) 用空心阴极光谱法分析铁镍基高温合金中的微量低熔点杂质元素砷、碲、锑、铅、锡、银、铊等具有较低的检出限及较高的分析准确度和精密度。

(2) 只要选择适当的放电条件,用镍基高温合金 K3 杂质标准做工作曲线,分析铁镍基高温合金中低熔点杂质元素,同样能够获得准确的分析结果。

(3) 空心阴极光源采用金属样品直接激发法,样品不需经过化学处理,并且可以同时测定多个杂质元素,效率高,非常适于配合科研生产做日常分析。

[作者简介] 王宝如 (1939-),男,天津市人,高级工程师,从事原子发射光谱分析。联系地址:北京 81 信箱 19 分箱 (100095)

* * * * *

(上接第 23 页)

[4] Lagow R.J., Margrave J.L. Chem. and Eng. News, 1970, Jun, 12, 4: 40.

[5] Imoto H., Nakajima T. Watanabe N., A study on anode effect in KF · 2HF system· Bull. Chem. Soc. Japan. [J], 1975, 48 (5): 1633 ~ 1634.

[6] 卢涌泉, 邓振华. 实用红外光谱分析 [M] . 北京: 电子工业出版社, 1977, 178.

[7] Nakajima T., Watanabe N. Graphite Fluoride: a new material. Chemtech. [J], 1990, 7: 426 ~ 430.

[8] Mllouk T., Barlett N. Reversible intrcalation of graphite by fluorine: a newbifluoride, C₁₂HF₂, and graphite fluorides, CF_x (2< x< 5) . J. Chem. Soc. Commun. [J], 1983, 103 ~ 105.

[9] Kita Y., WatanabeN., Fuji Y. Chemical composition and crystal of graphite fluoride. J. Amer. Chem. [J], 1974, 12: 1268 ~ 1273.

[10] 杨南如. 无机非金属材料测试方法 [M] . 武汉: 武汉大学出版社, 1990, 237.

[作者简介] 征茂平 (1970-),男,江苏扬州人,博士,现从事氟化石墨的制备及有机/无机纳米复合材料的研究。联系地址:上海交通大学复合材料研究所 (200030)