

物理译丛

燕发法光谱分析文集

科学出版社

-53

7

物理译丛

蒸发法光谱分析文集

关景素 张正南 译

科学出版社

1961

內 容 簡 介

蒸发法光谱分析是近年来在苏联发展起来的先进技术之一，它已在实践中被证明为一卓有成效的方法，并被广泛用来测定许多材料中的一系列微量杂质。这个方法具有一系列的优点，如灵敏度高，再现性好，等等。在用于分析重金属及纯半导体材料时，其优点尤为显著。

苏联自 1956 年以来，曾在各有关杂志上发表了一系列介绍这一方法的论文。本文集就是系统地选译这些论文而编成的。

本文集译自“分析化学”、“光学与光谱学”及“工厂实验室”等三个杂志，包括论文 11 篇。这些论文全面地讨论了蒸发法光谱分析的原理、仪器、操作规程及优缺点，并报导了在测定某些材料中的杂质时所得到的结果。

本书可供各科学研究单位、学校、厂矿的光谱学工作者阅读。

物 理 译 丛

蒸发法光谱分析文集

关景素 张正南 译

科学出版社出版 (北京朝阳门大街 117 号)

北京市书刊出版业营业许可出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总经售

1961 年 10 月第 一 版

1961 年 10 月第一次印刷

(京) 0001—7,300

书号：2390 字数：33,000

开本：850×1168 1/32

印张：3 1/8 插页：5

定价：0.64 元

目 录

蒸发法及其在测定铀中硼与其他一些杂质上的应用.....	(1)
在真空中蒸发杂质的方法的原理及其某些应用.....	(17)
用真空蒸发法测定钍和铀的化合物中的杂质.....	(31)
杂质冷凝度的测定.....	(40)
用真空蒸发法分析钍.....	(55)
蒸发法在铜和镍的纯度分析上的应用.....	(62)
应用真空蒸发法进行高纯度锌的光谱分析.....	(71)
八氧化三铀中铈、镨、钕、镱、金、铟和铅的测定.....	(78)
蒸发法光谱分析.....	(81)
铀中杂质铈、镨、钕、铅和铟的光谱测定.....	(98)
铈的分析.....	(101)

蒸发法及其在测定铀中硼与 其他一些杂质上的应用*

曼捷利斯塔姆(С. Л. Манделъштам)

謝明諾夫(Н. Н. Семенов) 图罗夫采娃(З. М. Туровцева)

(莫斯科苏联科学院列别捷夫物理研究所)

引 言

利用重金属时,对这些金属的纯度(对一系列杂质而言)提出了很高的要求。许多元素的含量不应超过 10^{-5} — $10^{-4}\%$ 。用化学方法分析这种浓度范围内的杂质是非常艰巨而费时的,并要求使用大量经过特殊纯化过的试剂。制备这些试剂也是一个复杂而艰巨的任务。因此,采用光谱分析法来进行这些测定是十分自然的。但是在这种情况下,解决这个问题也碰到了非常严重的困难。在 10^{-5} — $10^{-4}\%$ 数量级的浓度范围内进行定量光谱分析问题直到最近尚未得到解决。重元素中尤其是铀中的杂质的光谱分析测定,有着许多附加的特殊困难。铀系元素原子内参加光学跃迁的 $5f$, $6d$ 和 $7s$ 电子的结合能具有非常相近的数值,这些元素的电离电位低,容易生成氧化物。这就使得这些元素在紫外区域和可见区域的光谱变得非常复杂。它们形成了几乎是连续的、十分密集的谱线,这些线处在大概是由氧化物的固体粒子辐射所产生的很强的连续光谱上。

由于重金属光谱的这些特点,使得用一般光谱分析方法无法

* 本文译自 *Ж. Анал. Хи* 11, № 1, 9 (1956)。此方法的简要说明曾在日内瓦科学会议上报告过(参阅“生产铀的物理化学检查方法”一文,维诺格拉多夫(А. П. Виноградов), 1955年)。

測定重金屬中的雜質，不管其靈敏度有多麼高；因此，就需要有一種在原理上是新的分析方法¹⁾。

經過長期的准备工作，我們証實了，由於鈾光譜存在着上述的特點，為了獲得測定雜質時所需的靈敏度，必須保證：

1) 完全消除或者根本地減弱鈾綫的光譜；2) 消除或者大大地減弱連續光譜；3) 當分析時有可能使用比一般的分析方法多得多的試樣；4) 消除電極雜質的影響。在這些研究的过程中，我們擬定了一個新方法的原理，這個方法稱為“蒸發法”，下面要對它作一簡單的介紹。這個方法的基本原理是札依杰里 (А. Н. Зайдель)，卡里捷耶夫斯基 (Н. И. Калитеевский)，利比斯 (А. В. Липис) 和恰依卡 (М. П. Чайка) 同時獨立地發展本方法真空方案的基礎。

在我們工作的过程中，我們開始了解到斯科利布聶爾 (Скрибнер) 和木林 (Муллин)^[2] 的著作，在這個著作中闡明了高靈敏度的測定鈾中 33 種元素的方法。

方法的原理

方法的三個基本原理是：1) 試樣的蒸發和光譜的激發過程分別進行；2) 需進行分析的雜質與試樣的基體元素分離；3) 進行所要測定的雜質的積累。

把被研究的試樣放在小炭杯中，通電流加熱至一定溫度，使試樣中的雜質蒸發出來。這些雜質的蒸氣冷凝在放在小炭杯洞附近的炭或金屬制的專門的接受器表面上。蒸發完畢後，帶有冷凝物的接受器就作為電弧或火花的一個電極，激發出的光譜和平常一樣是用攝譜儀記錄的。

這個方法能夠得到下列結果：

1. 能夠控制試樣的分餾蒸發過程。選擇小杯加熱的溫度，可以保證這樣的蒸發狀況，即在蒸發過程中只是具有比基體的揮發

1) 在文獻[1]中列舉了用普通方法(火花直接作用於金屬電極)分析鈾所得到的結果。分析靈敏度果然比所需的小千分之一至萬分之一。

性大的杂质蒸发出来。这就可以保证从光谱中几乎完全消除基体元素的谱线。

大家都知道,试样蒸发的调节在光谱分析时使用得相当广泛,这里可以指出一些方法,例如,把试样放到炭电极的不同深度的洞中,选择电极形状以调节把热转移给试样的条件,改变电弧的电流强度等等,我们所使用的方法可以使这个过程进行得更为细致,再现性更好。

2. 分析时可以使用更多的试样,从而提高分析的灵敏度。具体地说,我们使用了近2克的试样,当利用一般方法燃烧试样时,多于数毫克的试样大部分不能有效地燃烧。在采用一般方法燃烧试样时,试样称量的增加照例会增加燃烧时间,这就使得背景强度也相应地增大,因而不能使分析灵敏度提高。在采用蒸发法时,冷凝物质层即使在试样称量很大时也还是如此之薄,仅需几秒钟便可燃尽,因而不会出现显著的背景。使用大量的试样进行工作也可使试样的分析结果平均化。

3. 选择光谱激发源及激发条件,可以得到每个元素光谱激发的最佳条件。例如,在分析难激发的杂质时,可以使用火花。在一般的方法中是不采用火花的,因为火花不能使电极加热到足以使试样强烈地蒸发,并会生成很大的背景。但在用火花处理很薄的冷凝物质层时,火花的这两个缺点都没有影响。

4. 最后,这个方法在很大程度上能够避免由于缺乏不含待测杂质的电极材料所引起的困难。用蒸发法时,装试样的杯子加热到比电弧的阳极或阴极斑点低得多的温度,因此从小杯材料蒸发出来的杂质比在直接用炭作电极时少得多,特别是在测定硼时更为重要(见下文)。

蒸发法中所使用的各种元件在文献中有所描述。浦列也斯(Пре́йсс)用单独的加热器加热试样,利用试样的分馏蒸发,在测定一系列元素时得到很高的灵敏度^[3]。

在斯科利布聶尔和木林的著作中也实现了试样分馏蒸发原理,这是通过选择电极形状和电弧燃烧条件,并加入专门的“载体”

而达到的。然而,在这个方法中试样蒸发和光谱激发以及杂质积累这几个部分都没有分开,也没有消除电极杂质的影响。特别是由于这个原因,我们在用这个方法测定硼时未能保证所需要的灵敏度。

在弗列得(Фред),那赫特里布(Нахтриб)和托姆肯斯(Томкинс)^[4]的方法中很多元素的分析都达到了极高的灵敏度,在这个方法中试样转化成溶液,将大量溶液放在电极上蒸发,生成冷凝物质薄层,然后在火花中燃烧。

最后,在罗乌兹(Роуз)^[5]和绍乌(Шоу),德热波舒(Джепсуу)及阿连斯(Аренс)^[6]的工作中,试样蒸发和光谱激发也是分开的,没有试样积累的部分¹⁾。

方法的实际应用

上述蒸发法的原理实际上是以下述方法来实现的。

从所要研究的金属试样或它的化合物中选出几克重的平均试样。把这个试样转化成挥发性尽可能小的化合物——一般是用煅

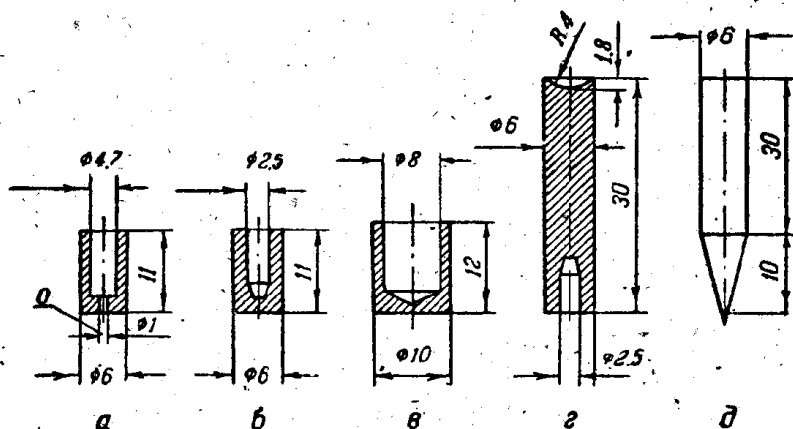


图1 石墨小杯和电极的形状及尺寸

- 1) 在我们工作的第一阶段,也用专门加热器对装有试样的小杯单独进行加热,而光谱激发用放在杯上的水平电极间的电弧进行。但结果的再现性不好,也没有达到需要的灵敏度。

烧的方法轉化成氧化物。然后,將試样很好地研磨,取出称量,所称的重量取决于任务的条件,可能是几毫克到几克。称量放入用于蒸发試样的石墨杯內。我們用于測定硼的杯子如图 1a 所示。

在装满試样以后,小杯用軟石墨做的小盖盖上,翻轉过来,从“0”孔中蒸发。为了便于把試样放入杯中,使用图 2 所示的设备。小杯插在孔 1 內,用螺旋 2 固定。試样由漏斗 5 倒入。針 4 用于使試样成一沟,以使試样易于蒸发。斯科利布聶尔和木林曾使用过类似的沟,它在我們的条件下是极其有用的。在測定其他元素时,我們也采用过沒有盖子的和尺寸不同的小杯(图 1б, в)。

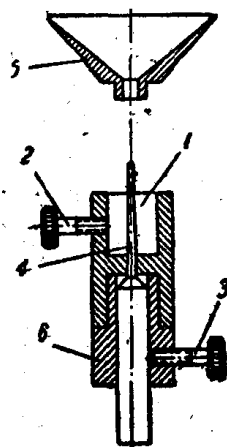


图 2 用来把試样放入石墨小杯中的设备。

試样的蒸发用專門的蒸发器来进行。曾經設計过几种蒸发器模型,图 3 表示了 HC-3 型蒸发器。蒸发器由金属板的底座 1,两个支架 2,石墨刷 3 和有支架 10 的支柱 4 組成。石墨刷的支架 2 同时作冷却器用;它們用橡皮管連接到水管上,水經過管子流过。支架当中有一个是活动的,可用把手 5 移向一边。装有試样的小杯 6 放在石墨刷的中間。石墨刷用彈簧 7 均匀地压紧,并以螺旋 8 来校正(活动的刷可在不大的范围内繞水平軸 9 搖动)。

在支架 10 中放置用于冷凝蒸发产物的接受器,接受器的垂直移动是用螺旋 11 来进行的,接受器也可在两个互相垂直的水平方向移动。根据具体任务的不同,接受器可用石墨或銅制成。測定硼时,我們采用石墨制的接受器,其尺寸及形状如图 1r 所示。用銅作的接受器具有同样的尺寸,其端面是一个平面。接受器借助支架小錐度的摩擦力固定在支架上。在用銅接受器工作时,采用水冷却。

在石墨刷的支架上接有功率为 5 千瓦的降压变压器的低压繞組(10 伏),为調节小杯的加热温度,在变压器初級綫路上装一自

耦变压器。

加热温度用带有消失灯絲的光学高温計来控制。为使高温計离蒸发器不致太远,用一放在蒸发器后数十厘米处的平面鏡,在高温計中观察小杯的表面。高温計預先調到蒸发所需的温度,工作人員将杯之温度調到高温計的灯絲消失为止。在調高温計时,要校正因反射所产生的損失。为了控制蒸发温度,也采用过带检流計的光电管,但是,由于在这种情况下难于控制杯的加热的均匀度,所得的結果較坏。

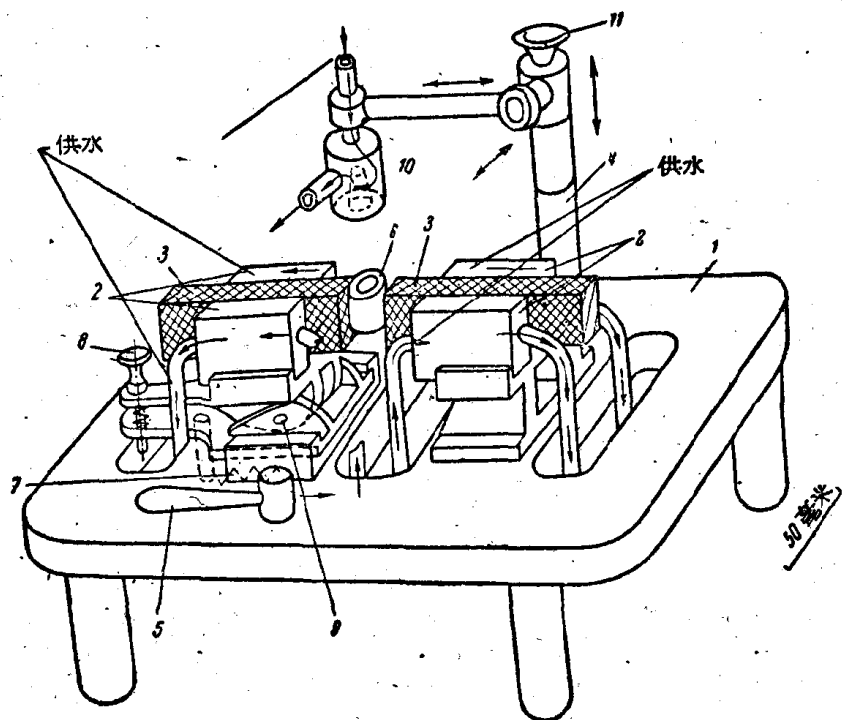


图3 IC-3 蒸发器

为了制得合乎标准和方便起见,石墨杯、冷凝用的接受器和其他石墨零件是用专用小車床来制造的。曾設計过几种車床,MC-3型車床示于图4¹⁾。車床有一金属板基座1,在金属板基座上固定

1) 耶麦利揚諾夫(Д. В. Емельянов)和巴巴耶夫(В. Ф. Бабаев)两位工程师参加了設計蒸发器和車床的工作。

有車頭 2, 座架 3 和罩子 4。車頭用一個小馬達 7 通過傳動帶來轉動。在座架 3 上放有可替換鼓輪 5, 在車頭內放有帶不同夾具

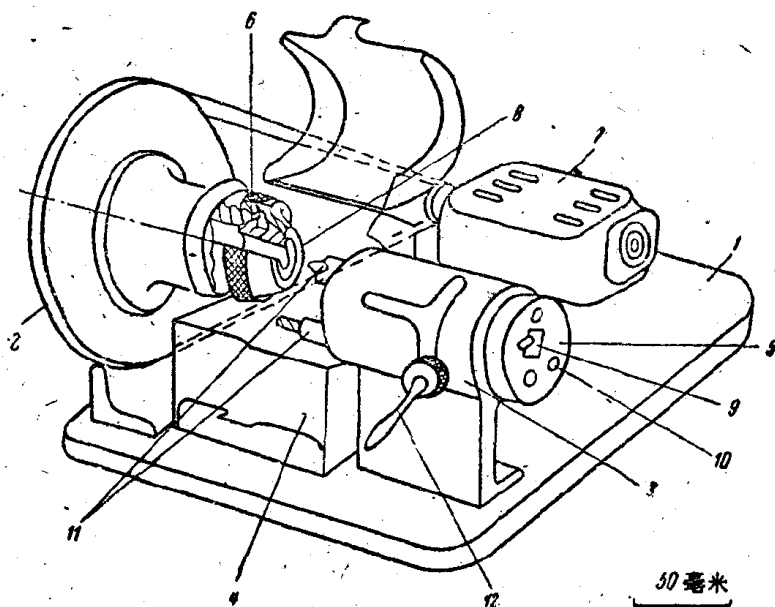


图 4 制造石墨小杯和电极的 MC-3 型车床

8 的卡盘 6。石墨零件的加工是用一套刀具和钻头来进行, 零件的切削则用铣刀来进行。所有石墨零件都用 10.5×10.5 毫米的半制品制造。半制品先通过鼓轮中的方孔 9, 再用夹在卡盘 6 中的



图 5 一套钻头

銑刀將其車成所需的直徑。然後用銑刀切成零件，每個零件用插在孔 10 中的鉗頭 11 來加工。鉗頭用手柄 12 來移動。某些鉗頭示於圖 5。石墨粉用除塵器除去。

為了得到光譜，冷凝產物在電弧或火花中燃燒。放電形式及其參數的選擇，決定於具體任務的條件（待測元素的最靈敏綫屬於中性的或者游離的原子，凝聚狀況，等等）。

帶有冷凝物的接受器放在電極架上作為下電極。在使用石墨接受器時，為便於工作起見，石墨接受器插在夾於電極架上的尖的炭棒上。採用石墨棒或銅棒作為第二個電極。石墨棒的形狀和尺寸示於圖 1A。

攝譜和光譜圖的處理是使用標準儀器用一般方法進行的。用上述方法我們曾制定了一系列測定鈾和其他金屬內的雜質的方法。下面將敘述鈾內硼、銅、鐵、鎳和鈾的測定。

硼 的 測 定

分析了八氧化三鈾 (U_3O_8)。在分析金屬鈾時，把它在爐子中在 800°C 的溫度下燒二小時，使金屬鈾轉化成八氧化三鈾。

從被分析的部分中，用四分法取出 5.5—6 克試樣，該試樣用石英坩堝在馬弗爐內在 800°C 的溫度下燒 30 分鐘。從這個試樣中稱出 5 克，加入 150 毫克“載體”。試樣與載體的混合物在瑪瑙研鉢內仔細研磨 15 分鐘。在試樣中加入“載體”的辦法在斯克利布聶爾和木林的著作中已提到，並且在我們的條件下也很有效：光譜中硼及其他雜質的譜綫強度在加入小量的某些元素時大大增強。我們試驗了用下列鹽類作為這樣的載體： AgCl ， Cr_2O_3 ， $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ， $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ， CaCl_2 ， CuNO_3 ， AgNO_3 ， Ag_2O ， NaCl ， KCl ， $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ， $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ ， SnCl_2 ， $\text{Ga}_2(\text{NO}_3)_3$ ， $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ ， Ga_2O_3 ， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

實驗表明，每種載體所要求的蒸發溫度不一樣，並且對試樣中所含的各種元素所起的影響也不同。同時也確定了，如果試樣中含有多量易揮發的雜質（如鹼金屬），那麼，它們的作用如載體一

样,会引起硼线强度的增强。

我們利用了由光谱純的氧化鎳和八氧化三鈾以 1:12 的比例組成的混合物作为载体,八氧化三鈾中含硼量不超过 $1-2 \cdot 10^{-5}\%$ (斯克利布聶尔和木林也用氧化鎳作为载体,其量为 2%)。我們也曾进行过这样的实验,即不把鎳放在待蒸发的試样中,而是用噴霧器将它噴于冷凝用的接受器的表面上。結果观察到硼线的增强,但作用不稳定。

从带有载体的制备好的試样混合物中取出 250 毫克称量。为了加速分析的过程,我們沒有对每个試样进行称量,而是按体积將試样放入小杯內。已經确定,在严格保持小杯的尺寸和应用图 2 所示的装样工具时,試样的标准装样所給出的試样重量的再现性是良好的(重 250 毫克时,最大偏差不大于 ± 10 毫克,即 $\pm 4\%$)。

我們选择了最佳的蒸发条件:在 20 秒內把小杯加热到 1800°C ,并使小杯在这温度下保持 20 秒,这种条件所得的結果最好。

曾經專門地研究了选择冷凝用接受器表面形状的問題。結果証明,如果使其表面略呈凹状(如图 1г 所示),所得分析結果的再现性最好。这能够保証在用直流电弧处理該表面时,冷凝物燃烧得最为完全。对于电弧的第二个电极,图 1д 所示的形状最佳。带有試样冷凝物的接受器作为电弧的阳极。

进行分析时采用四个标准試样,一个是專門选定的基体,三个是在基体中加入硼而合成的。硼以硼酸溶液的形式加入。制备的标准試样中含硼量是: 1) $c = c_0$, 2) $c = c_0 + 1 \times 10^{-5}\% \text{ B}$, 3) $c = c_0 + 3 \times 10^{-5}\% \text{ B}$, 4) $c = c_0 + 1 \times 10^{-4}\% \text{ B}$, c_0 是制备标准試样的基体内硼的初始含量,它先用多次化学分析方法进行測定,而后再直接用光谱法測定。每个标准試样內都加入适当数量的载体。

已經确定,分析八氧化三鈾試样和分析如上面所述轉化成八氧化三鈾的金属鈾試样时,要求用以相应基体制备的不同标准試样。曲线間的位移达到硼含量的百分之几十。我們曾试图以預先处理試样的方法使两个曲线接近。采用过各种处理方法,然而,虽

然两种試样的結構在外表上相近,校正曲綫仍产生位移。后来,巴达舍娃(Е. Е. Баташева)发现,如果将硼以結晶的硼酸的形式加入标准試样中,則曲綫相互重合。

在摄譜时采用 ИСП-22 型摄譜仪。电弧的电流强度为 10 安,曝光时间为 6 秒。每个試样摄譜三次(此时,上电极不换)。在每个感光板上所有 4 个标准試样都摄譜三次。光譜图的处理用普通方法进行。測量 B 2497.73 埃譜綫的光度。

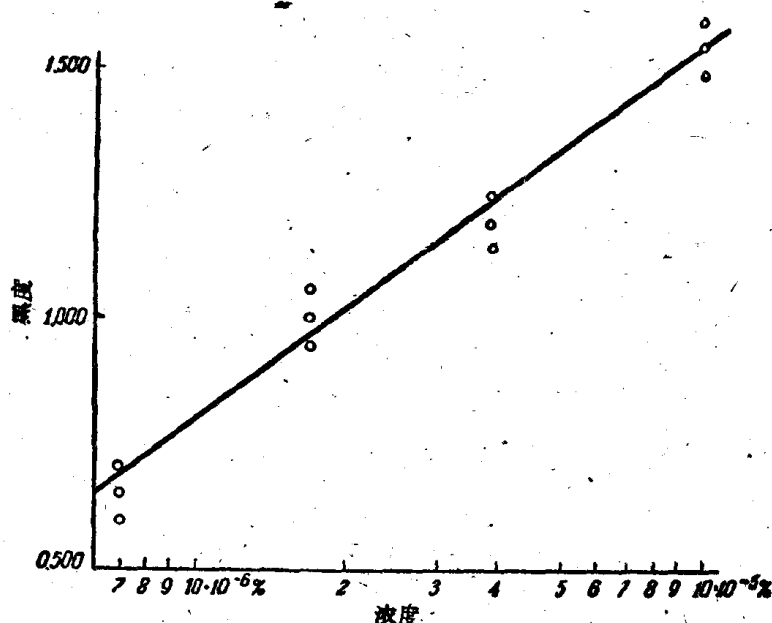


图.6 測定硼的校正曲綫

在图 6 中表示所得到校正曲綫的例子(基体内硼的含量 $c_0 = 7 \times 10^{-6}\%$)。分析精确度(按三个光譜的平均)是所测浓度的 10—15% 左右。为了举例說明,在表中引出了几个样品的化学分析結果和数个感光板的光譜分析結果的数据,按照該样品光譜分析結果的平均值計算出了单次分析的平均算术誤差。在某些情况下还作了重复的常用的化学分析,由表可看出,这样的重复分析通常使两种分析方法的結果趋近一致。

测定铀中硼的结果 (%)

序 号	试样号	化学分 析数据 ($\times 10^{-3}$)	重复的化学 分析数据 ($\times 10^{-3}$)	光 谱 分 析 数 据 ($\times 10^{-3}$), N 条 光 谱										平均 值 ($\times 10^{-3}$)	单 次 分 析 的 平 均 算 术 误 差 (%)			
				131	132	133	135	136	137	138	139	140	141			142	143	
1	120	2.8	3.4	4.8	6.0		5.0	5.5				4.7	5.5	4.0		6.5	5.2	11
2	123	2.7							2.7	2.6			2.4		1.7	1.7	2.2	18
3	126	1.7		1.6	1.7			1.6	2.0				2.4	2.3	1.6	1.4	1.8	17
4	206	1.6	2.2	3.0		4.1		2.7	3.5					3.0		3.5	3.3	12
5	207	1.4	2.2	2.1	3.0	2.8	2.7	2.2	2.6				2.3	2.6		2.5	2.5	10
6	210	1.2						2.6	2.7					2.3	1.8	1.8	2.2	16
7	258	1.1			1.0	1.0	1.2									1.0	1.0	5
8	269	1.1		1.6				1.5	1.7								1.6	6
9	275	1.1						0.7	1.0	0.8			1.3		0.9	1.1	1.0	14
10	416	2.5						2.7	2.7				3.0			2.3	2.7	6
11	131	5.5		5.0	6.0	5.8	6.0										5.7	6
12	161	4.8	2.2							2.4	2.2			3.0	2.4		2.5	10
13	262	3.6	3.1							3.1	3.1			3.4	2.4		3.0	10
14	280	1.8	1.8							0.7	0.9			1.4	1.0		1.0	20

應該指出，表上所列举的数据是在工作开始阶段用这个方法得到的；以后，随着这个方法的改进和实际經驗的获得，测量的精确度大大提高了。光谱方法和化学方法結果的一致性也大大地得到了改善。

由上述可得知，这个方法是以测量硼綫的绝对黑度为基础的。我們也曾往試样內加入各种比較元素，进行了測定相对強度的实验。曾試驗过 Ga, Ag, Cr, 但分析精确度沒有提高。考虑到采用所有工作条件的标准化，能保証获得足够的分析精确度，而加入比較元素会使工作复杂，因此，在这方面沒有进行进一步的实验。

在这个方法的灵敏度方面（这指可以測定的硼含量的下限），可以指出，我們所試驗过的最小的硼浓度是 $7 \times 10^{-6}\%$ 左右，在这个浓度时，硼綫黑度是 0.65 左右。只要不超出感光板特性曲綫的直綫区域，也可以在黑度更低的情况下工作；也可增加蒸发試样的称量。这使我們可以认为，方法的灵敏度还要高几倍。应当指出，在用光谱分析法測定硼时，主要的困难常常是在于采用各种純化方法，都不可能完全从石墨中除去硼；看来，硼是以碳化硼的形式留在石墨中。碳化硼本身的破坏，需要很高的温度；在一般方法中，以及在斯克利布聶尔和木林方法中，碳化硼的破坏温度在电弧和电极接触的地方会达到，該处温度达到 $3000-3500^{\circ}$ 。在蒸发法中，装試样的石墨杯只加热到 $1800-2000^{\circ}$ ；在这个温度下碳化硼还不能分解，冷凝用的石墨接受器虽然和电弧接触，但是接触時間很短（曝光時間 6 秒），并且电流強度比較小。因此，如实验所表明，在蒸发法中，对石墨的純度可以不提出特別高的要求，并且它的純度也并不限制方法的灵敏度。

銅、鉄、鎳和鈾的測定

这些方法与上述測定硼的方法非常相近，因此，在这里我們只作簡略介紹。

分析銅是根据譜綫 Cu 3247.54 和 3273.96 埃，从浓度 $1 \times 10^{-4}\%$ 开始測定的。在图 7 中表示相应的校正曲綫。如果減少

电弧内铜的蒸气量,曲线斜度还可增加(图8)。这是通过将试样量减少到30毫克,改变小杯的形状(图1,6),并将电弧的电流强度减少到5安而达到的。

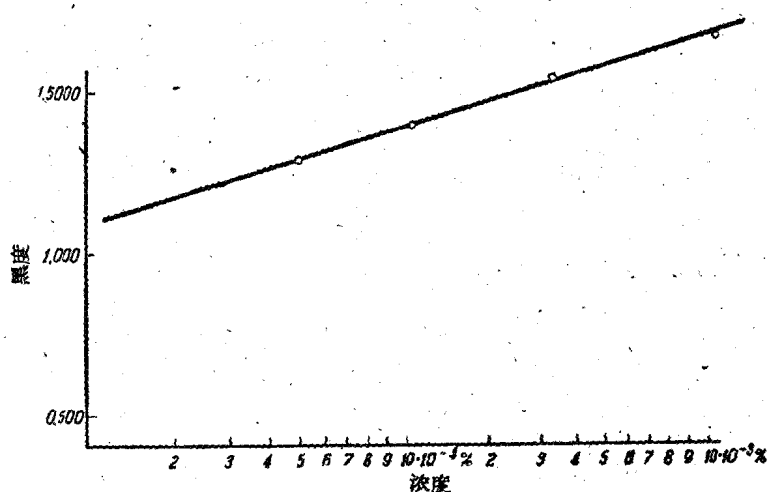


图7 测定铜的校正曲线

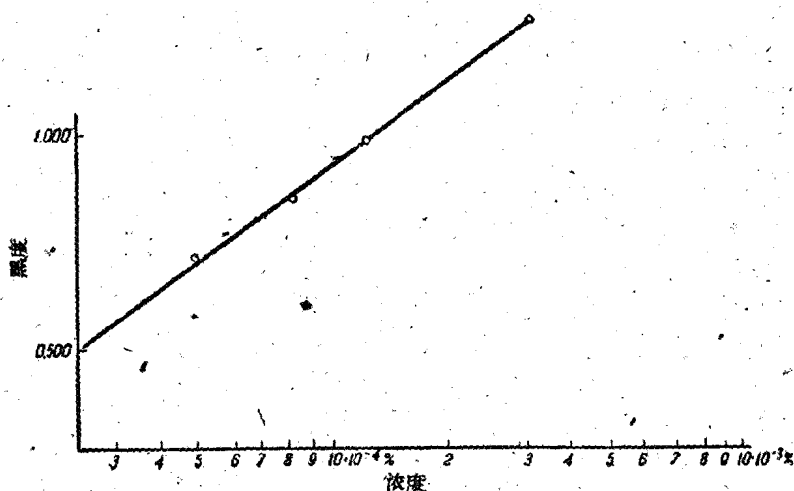


图8 测定铜的校正曲线