

金屬鋯中雜質的光譜分析^{*†}

曹思啓 沈孔軒

(中国科学院冶金陶瓷研究所)

提 要

在實驗中对輔助物質进行了比較与選擇,用氧化物及氯化物作为輔助物質,以研究兩者对鋯中雜質元素譜綫强度的影响,及其蒸发速度的影响;在工作中以氟化鈉及稀硝酸溶解試样,共分析其中的十一个雜質元素,含量的測定范围,除鉛外,为 0.3—0.001%。

一. 前 言

鋯是一个高熔点(1900°C)的金屬,它常用作为高温材料及原子能材料。它是一个难揮发的金屬,在碳弧中元素揮发順序是在末端,它能溶解碳,与碳成为难揮发的碳化鋯^[1],因而阻撓了鋯在电弧中的揮发;鋯的这种难揮发特性的一部分原因,也是由于鋯在电弧中形成氧化鋯(ZrO_2 , 它的熔融温度为 2700°C)所致^[2,3]。

对于难熔融的氧化物中雜質的測定加入适当的輔助物質是必要的。Н. Ф. Захария, Н. А. Фура, И. А. Лидерман 和 E. J. Spitzer, D. D. Smith 等曾建議应用氯化銀^[4,6],使雜質形成氯化物,从而提高雜質的揮发速度,盖氯化銀由于具有高离解压的特征,有高的沸点(1550°C),因而它能使大部分的雜質同时鹵化,形成更易揮发的氯化物的化学反应。故而他們認为用氯化銀在測定难熔融和难揮发金屬氧化物中雜質时,作为氯化剂的輔助物質較为适宜。而 Г. Крюгер, Р. Р. Швангирадзе 和 Т. А. Мозговая 等則建議用焦性磷酸鈉作为輔助物質^[6]。

二. 輔助物質的選擇

根据 А. К. Руссов 的原理:元素的蒸发順序和速度与它們的化合物的化学式有关,并与蒸发时所产生的化学反应有关^[1]。我們为了研究不同的化学試剂对金屬鋯中雜質的蒸发速度和分析綫的强度的影响,所加入的輔助物質曾以不同試剂的氧化物和氯化物分別加入;同时也選擇了数种同一元素的氧化物和氯化物,以研究它們对被分析的雜質的蒸发情况和分析綫强度的不同影响。

我們加入的輔助物質有氯化銀($AgCl$),氧化銀(Ag_2O),氯化鈉($NaCl$),氧化鈉(Na_2O),氯化銅(Cu_2Cl_2),氧化銅(Cu_2O),氧化鋁(Al_2O_3),焦性磷酸鈉(NaH_2PO_4)和氧化鉛(Pb_2O_3)等,它們与試样及碳粉的比例为 1:10:9;另外又准备了不加化学試剂仅加碳粉的試样,它与試样的比例为 1:1,以作为和加入其他輔助物質的比較。

* 1959年1月31日收到。

† 此文曾在 1958 年 11 月間于北京举行的全国光譜学會議中宣讀。

据 L. H. Ahrens 說：在样品中加入碳粉后，一般可以緩和大多数元素之間的选择揮发的差異，因而也使元素的蒸发高峯变为平坦，然而加入碳粉的方法对鋇来講則作用不大^[3]。不过从我們以上十个合成試样的蒸发情况看来，只加入碳粉的鋇及其中雜質的蒸发曲綫要比加入其他輔助物質的蒸发曲綫要平坦得多，它只在燃弧 25 秒后有一曲綫谷，自 40 秒后則曲綫十分平坦；而加入其他輔助物質的蒸发曲綫則不如其平坦而有較多的曲綫峯谷。当观察在輔助物質为同一元素的氯化物及氧化物的鋇及其雜質的蒸发情况时，我們可以看到用氧化物作为輔助物質时，譜綫总的强度有所增加，这应该認為主要是依靠电弧温度的稳定和元素激发最有利的条件相适应程度的关系，从而提高了分析的灵敏度。然而，当輔助物質是氯化物状态时，則一般譜綫的强度有所减弱(图 1, 图 2)以氯化鈉作为輔助物質的譜綫强度則减弱更甚，除因其为氯化物的原因外，尚由于鈉之存在而使电弧温度降低更甚。在以氯化物作为輔助物質的另一現象，是由于氯化物的鹵化反应而加速了雜質的蒸发速度，从我們的实验中看来，在鹵化反应的情况下，某一些元素(如鉻、錳等)甚至在燃弧十秒后，不再有譜綫出現；而以氧化物作为輔助物質时，則在燃弧后三分鐘左右仍有譜綫出現；不过，如以氯化銀为輔助物質时，則絕大多数元素的譜綫强度并无显著的

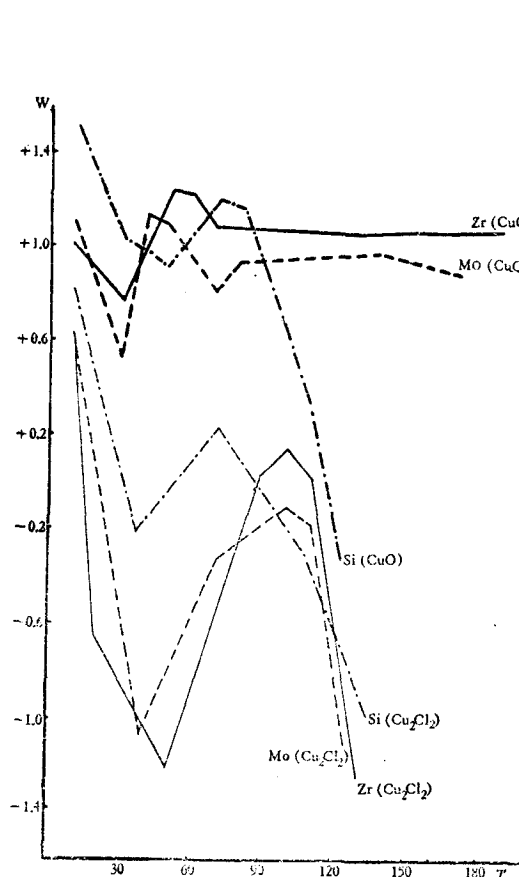


图 1 鋇, 鉍和硅在以氧化銅及氯化銅为輔助物質时, 其譜綫强度的变动情况

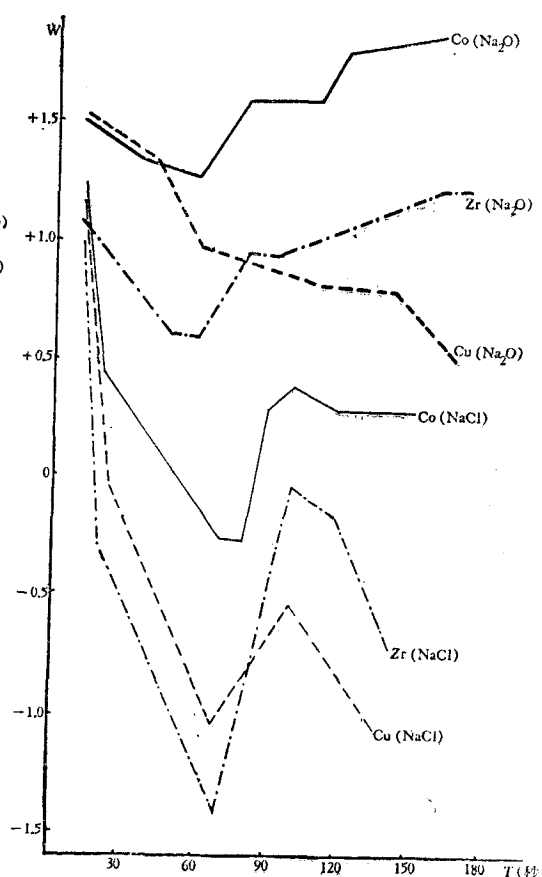


图 2 鋇, 鉍和銅在以氧化鈉及氯化鈉为輔助物質时, 其譜綫强度的变动情况

減弱(圖3)。其某些元素(如鉻、錳)的譜綫在燃弧後的出現情況,也不同于其他的氯化物,而在燃弧很久後仍然出現,這是由於氯化銀具有高離解壓的特徵而形成大部分雜質元素同時氯化最適宜的條件的緣故。

在燃弧後,我們也曾觀察了電弧的穩定度。以上述比例合成的諸輔助物質中,以焦性磷酸鈉為輔助物質時,電弧最為穩定,其次是氧化鋅;其他的電弧均不甚穩定,而致電流強度的起伏變化較大。在以氯化銀為輔助物質的實驗中,我們曾加入不同含量的氯化銀,以觀察電弧穩定情況。實驗的結果:電弧的穩定度是依氯化銀含量之增加而增長其穩定的時間。加入10%的氯化銀(與碳粉重量之比)時,電弧在燃弧後30秒內十分穩定;如加入50%的氯化銀時,穩定時間可以增長至80秒,過後則較不穩定。至於譜綫的背景,如預燃10秒後再攝譜,其所得的譜綫背景極微;但如沒有預燃,則背景較深,如用焦性磷酸鈉

時,其背景較用氯化銀時稍好。同時,對雜質含量的靈敏度而言,也較用氯化銀時提高不少。為此,在測定金屬鉛中雜質時,我們選擇了焦性磷酸鈉作為輔助物質。

三. 試樣的製備和標準試樣的製備

金屬鉛較難溶解於一般的酸中,然而它在氫氟酸中或含有氫氟酸的其他酸中,則溶解很快。故而在溶解金屬鉛時,尤其需要分析硅時,則不能用玻璃或石英的器皿,而應該用鉛器皿或其他器皿,如塑料器皿。(可毋庸加熱,或在溫水中加熱。)

我們是在鉛蒸發皿中溶解試樣,先加入氫化鈉的溶液,然後加入稀硝酸,待試樣完全溶解後,蒸干(可在紅外線燈下烘乾)。焙燒(約 700°C 左右)驅除剩餘的氧化氮,而成為氧化鉛的試樣,然後用括刀括下,加入等量的含有20%焦性磷酸鈉的碳粉,研均勻後備用。

標準試樣的製備系用氧氯化鉛經焙燒驅除氯,使成為氧化鉛(如有高純度的氧化鉛,則可以不用氧氯化鉛)。然後將欲分析的元素標準溶液按所擬測定含量的範圍加入氧化鉛中,在紅外線燈下烘乾,焙燒,再按1:1的比例加入含有20%焦性磷酸鈉的碳粉,研均勻。

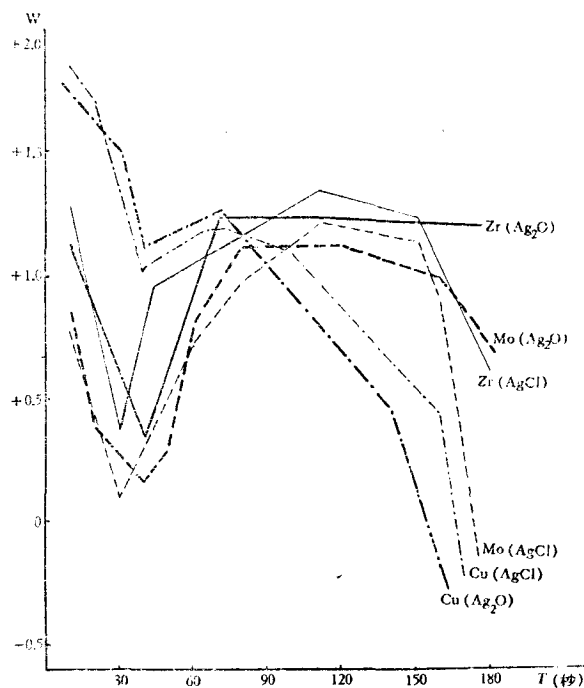


圖3 鉛、鉬和銅在氧化銀及氯化銀為輔助物質時,其譜綫強度之情況

四. 分析綫对及其含量測定範圍

Mg II 2795.5—Zr II 2814.9	0.1—0.001%	Si I 2516.1 —Zr I 2875.98	0.3—0.003%
Mg II 2795.5—Zr II 2844.6	0.1—0.001%	Mo I 3170.4 —Zr I 2875.98	0.1—0.001%
Mn 2801.06—Zr II 2752.98	0.1—0.001%	Mo I 3193.97—Zr I 2875.98	0.1—0.001%
Al I 3082.2—Zr I 2875.98	0.1—0.003%	Cu I 3247.5 —Zr I 2875.98	0.1—0.001%
Fe I 2973.2—Zr I 2875.98	0.3—0.003%	Cr I 3017.6 —Zr I 2875.98	0.1—0.003%
Ti II 3349.4—Zr II 2844.6	0.1—0.03 %	Co I 3443.6 —Zr I 2875.98	0.1—0.001%
Si I 2881.6—Zr I 2875.98	0.3—0.003%	Hf II 2641.4 —Zr II 2643.4	0.8—0.03 %

五. 仪器及分析条件

在一些文献中測定金屬鋯中的雜質,有用大型攝譜仪,光源有用高压交流弧光,也有用直流弧光,电流强度有高达 16 安培^[6,8,9]的。我們就實驗室中現有光源的設備进行了比較,認為在此一項工作中,交流弧光的穩定性是比較好,为此,我們采用了交流弧光光源。現將我們在實驗中的工作条件分列如下:

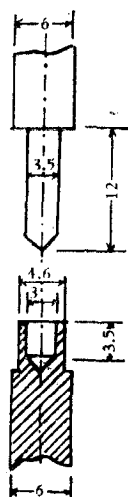


图4 电极的形式及其尺寸
(以毫米計)

- (1) 攝譜仪: ИСП-22 中型石英攝譜仪,三透鏡照明系統
- (2) 光源: ПС-39 型交流弧光改裝后的爱氏綫路
- (3) 狭縫闊度: 25 μ
- (4) 电流强度: 10 安培
- (5) 遮光板: 5 mm
- (6) 极距: 3 mm
- (7) 預燃時間: 无
- (8) 曝光時間: 40 秒
- (9) 电极: 上下电极均为碳电极,其形狀及尺寸(以毫米計)如图 4
- (10) 感光板: Никфи Тип I, Гост 1.2.

六. 討 論

由于鋯鉛兩元素較难分离,故金屬鋯中常有少量鉛存在。为此,在金屬鋯中測定鉛之含量也屬必要。但是以一般情况而言,鉛的絕對灵敏度是很差的,我們曾在标准試样內加入 0.01% 的鉛,其結果鉛的分析綫对的黑度差,与未加入前相同沒有絲毫增加,及至加入 0.03% 的鉛后,黑度差始稍有更变。故在上述含量測定範圍中提到可以測定至 0.03%,然而能測定的最低範圍究为若干,尙有待研究。至于其他元素的含量測定範圍,我們从實驗中的情况看来,似乎还可以測得更低的含量。

参 考 文 献

- [1] Русонов, А. К., Спектральный анализ руд и минералов, стр. 208 (1948).
- [2] Ahrens, L. H., 分光化学分析, 220 頁, 地質出版社 (1956).
- [3] Strock, L. W., A. S. T. M. Bull. No. 109, 37 (1947).
- [4] Захария, П. Ф., Фуга, П. А. и Лендерман, П. А., Зав. Лаб. No. 11, 1303—1306 (1956).

- [5] Spitzer, E. J., Smith, D. D., *Appl. Spectroscopy* **6** (1952), No. 9—11.
[6] Крюгер, Г., Швангерабзе, Р. Р. и Мозговая, Т. А., *Жур. Анал. Хим.* **4**, No.1 (1955), 20—27.
[7] Русонов, А. К., *Спектральный анализ руд и минералов*, стр. 39—62 (1948).
[8] Gordon, N. E. & Jacobs, R. M., *Anal. Chem.* **24**, No. 11 (1953), 1605—1608.
[9] Velmer A. Fassel & Addison M. Howard, *Anal. Chem.*, **25**, No. 5 (1953), 760—763.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В МЕТАЛЕ ЦИРКОНИЯ

ЧАО СЫ-ЧЙ ЧЭНЬ ЛЙ-СЮАНЬ

(Институт металлургии и керамики АН Китая)

РЕЗЮМЕ

Цирконий является трудно-расплавленным металлом, обладающим высокой температурой плавления. В этой статье проводился несколько опытов по влиянию добавки буфера на скорость испарения примесей в цирконии и интенсивность спектральных линий. Цирконий является очень трудно растворимым металлом в кислотах. По-этому в статье мы представляем более пригодный метод для его растворения. С помощью спектрограф средней дисперсии ИСП-22, дуги переменного тока 10 А было анализировано десять элементов, предел определения которых 0.1—0.001%.