

純銻中雜質含量的光譜定量分析^{*†}

復旦大學物理系光學教研組

提 要

本文討論用光譜定量分析方法來測定 99.99% 純銻中各種雜質的含量。金屬銻磨成粉狀試樣，滲入定量的待測金屬鹽後，再經逐次沖淡以制備一組標準試樣。各個試樣分別填在若干碳棒的小孔中，用蔡司 Qu-24 中型石英攝譜儀攝譜；每種試樣及標準試樣各攝五次於同一譜片上，利用滲入雜質法計算結果。最佳的激發光源為使用最長的曝光時間及間歇時間的間歇電弧。分析綫對則按照通常方法選定。

對鈣、硅、鎂、銅、鐵、鋁及鉛等七種元素得到滿意的分析結果，雜質含量範圍為 10^{-5} — 10^{-6} 。在粗略的估計下，實驗誤差不超過 30—50%。

銻是我國的豐產礦物，產量及儲藏量都佔世界的第一位。而同時純的金屬銻又是一種重要的半導體材料，所以銻金屬的純制不僅在工業生產及科學研究上有其一定意義，而且在我國特別顯得重要。

在銻金屬的純制中，用化學方法分析其雜質含量時，無論在分析速度和人力耗費上都不能滿足要求，過去曾用過光譜分析方法進行過純銻的分析^[1,2,3]，但工作不多。本工作即就含量高於 99.99% 的純銻中，對所含的各種金屬雜質——包括鈣、硅、鎂、銅、鐵、鋁、鉛等的含量，進行光譜分析，獲得滿意的結果。

試料中各種雜質的成分總和小於 0.01%，事實上若干元素的含量遠較此數為小，同時試料本身就是我們所能獲得的最純的基體，因此我們在工作中的原則就是考慮如何增強譜綫的靈敏度及試料不被沾污，並採用滲入雜質法^[4] 配製標準試料和處理數據。

試料及電極的處理

為了避免將外界的雜質引入試料中，我們在把金屬純銻制成試料及標準試樣的过程中，儘量減少與其他物品相接觸。採用的步驟是首先將金屬銻塊包在清潔的麻布中，用鐵錘敲成碎粒，然後將碎粒置於瑪瑙研鉢中，經過一小時的研磨，將它磨成很細的銻粉。將用上述方法磨出的銻粉與用兩塊純銻直接互磨成的細粉攝成光譜比較，雜質譜綫未顯出任何影響。

我們的標準試料是將一定量的待測金屬鹽的細粉滲入一定量依上法磨好的純銻粉中，在瑪瑙研鉢中研磨並攪拌均勻，共約 10—15 分鐘。由於滲入的雜質數量一般僅為純銻粉的 10^{-4} — 10^{-6} ，在分析天平能夠準確地秤量雜質情況下所需用的純銻粉數量常需數

* 1959 年 2 月 2 日收到。

† 此文曾在 1958 年 11 月間於北京舉行的全國光譜學會議中宣讀。

百克或更多,因而使用逐次冲淡法比较实际。第一次仅将纯镉粉中渗入约1%的杂质元素,然后再取出少许这种混合试料渗入约十倍重量纯镉粉中,重复三、四次后,即可得到含量合于标准试料要求的增量,然后再依预先安排的增量数配成各个标准试料。依我们的经验,配制一套四个标准试料,每个重量为2g时,约需纯镉粉12—15g,一个工作者工作约需时间4—6小时。

标准试料中渗入杂质增量的范围与分析结果的优劣有一定影响,增量范围必须与试料中杂质的含量同数量级。在我们的工作中,一般采用四个依增量为数学级数的标准试料,并使其范围尽量靠近杂质含量的50—200%;例如镁在纯镉中的含量约为0.0002%,则我们备制的四个增量为0.0001%,0.0002%,0.0003%及0.0004%。

上海电池厂出品的光谱纯碳电极(直径为6mm,上电极长3cm,下电极长2cm),经过直流电弧12安倍,预烧15秒后,在与定量分析相同的激发条件下摄谱测量,发现无待测元素的谱线出现。实际工作时,这些电极必须在预烧前磨制成使用的情况,即上电极的一端磨成45°的圆锥体,尖端略加磨平,下电极则磨成一个较碳电极略细、深约2mm的圆孔。在工作后期曾发现,上端磨成直径约2mm、长约6mm的圆柱体时激发条件似乎更加稳定,但我们的工作中绝大部分仍是使用圆锥体形状的上电极。

摄谱前将试料装于下电极的圆孔中,并尽量压紧。每个电极所装试料的重量约为1mg,但实际工作中仅凭借经验,未加称量。

摄 谱 过 程

在选择激发光源时,我们同时考虑光源的灵敏度及稳定度。对直流电弧、交流电弧及间歇电弧进行一系列的试验与比较,直流电弧的稳定度很难达到定量分析的要求。交流电弧对若干元素(特别是铝、铁)虽较间歇电弧为灵敏,但激发时常常发生试料溅散的情况,而且导致电流强度改变,这样摄谱的结果时常有很大的差异,因而获得结果的重复性很差。稳定是间歇电弧的最大优点,同时除去对少数的元素(如铝、铅)在含量很少时灵敏度感到不足外,大部分元素的谱线均能到达一定的黑度,测量上毫无困难,因而本工作中采取间歇电弧光源。但无论如何,交流电弧仍值得保留以提高灵敏度来分析纯度更高镉金属的杂质。

我们使用的间歇电弧的蔡司厂ABR-3型,激发条件为每二秒曝光一次,曝光时间为1/5秒,曝光次数依照分析元素不同而决定,分别为10次,20次,30次或40次。换言之,就是选择曝光及间歇时间均为最长,这样一方面可以减少曝光次数,不致使摄谱时间加长;又能有充分时间令每次放电后遗留在弧隙间的电离气体扩散及复合,不会影响到第二次放电的激发。事实上,实验结果也证实当间歇时间愈长时,光源愈具有优良的重复性。电流一般采用6安倍,以保证同时具有较好的灵敏度与微弱的背景;个别元素(铁)的分析中我们采用了8安倍来获得更好的灵敏度,但背景已开始变得明显了。极距采用2或3mm,极距的微小改变相当影响内标线对间的强度比,应加以严格的控制。

当间歇电弧第一次激发时,电极孔中的粉状试料仍时常有轻微的溅射,但以后试料即熔融呈圆珠状固体,除去个别情况外,一般不再有溅射发生。因此在摄谱时略去第一次的激发,而从第二次激发开始曝光,使摄谱的重复性更稳定。

摄谱仪为 Qu-24 型,应用其附件三透镜系统进行对光。曾使用过 Agfa Bleu-Rapid Agfa Ultraviolet 及 Ilford Ordinary 等三种干板,未发现它对结果的明显影响。应用 D-11 显影液及 F-5 定影液在严格控制的条件下进行冲片。蔡司厂出品的快速式微光度计的 W 标尺及一个三阶(100%, 50%, 10%)减光板用来测量黑度及计算 γ 值。

計 算 及 結 果

由于分析試料的純度很高,各杂质含量总和小于 0.01%,因此各杂质(包括增量后标准試料的杂质)的分析谱綫可以选择其共振谱綫,并忽略自吸的影响,故羅馬金公式可以簡化为

$$R = AC,$$

式中 R 为内标綫对的光强比, C 为試料中待测元素的濃度。設試料中杂质含量为 C_x , 各标准試料的增量为 $C_1, C_2, \dots, C_n$ 测出的相应光强比为 $R_0, R_1, R_2, \dots, R_n$ 。若以增量 C 为横坐标(令未增量試料为 0), 相应的 R 为縱坐标, 則各 (C_i, R_i) 点可联为直綫, 这直綫經延長后与 x 軸相交于 $P(-C_x, 0)$, 則可得到試料中待测杂质元素的含量 C_x 。

我們的工作主要是对某一待测元素在一定条件下分別进行測量的, 下面是我們选定的分析下列各元素的分析条件(前文中已介紹过的共同条件从略)。

表 1 測定各种杂质的激发条件

待 测 元 素	极 距	曝 光 次 数	外 加 内 标	内 标 綫 对
鈣 (Ca)	3 mm	10	0.025% Cu	Ca 4226/Cr 4254
硅 (Si)	2 mm	20	—	Si 2516/Sb 2510
鎂 (Mg)	3 mm	20	—	Mg 2795/Sb 2858
鉄 (Fe)	2 mm	30	—	Fe 3020/Sb 2858
銅 (Cu)	3 mm	20	0.5% Na	Cu 3247/Na 3303
鉛 (Pb)	2 mm	40	—	Pb 2833/Sb 2858
鋁 (Al)	2 mm	40	—	Al 3082/Sb 2858

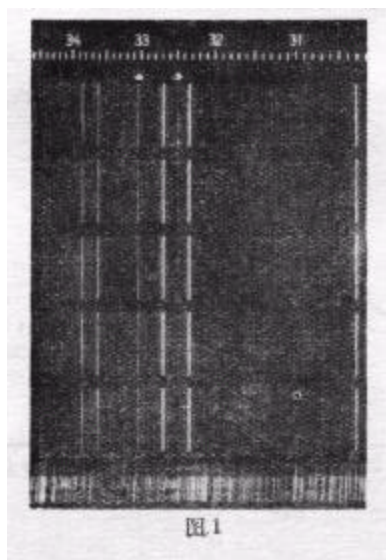


图 1

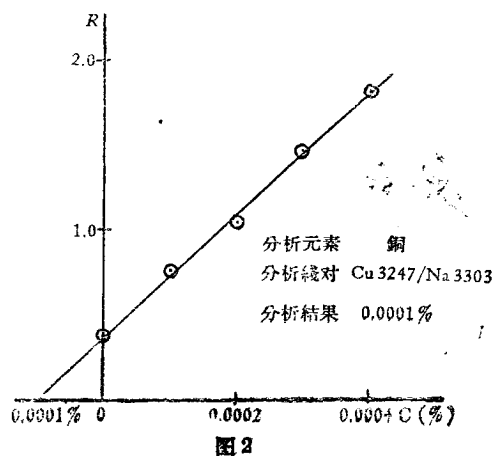


图 2

至于计算过程及繪制定标曲线及測定結果現取銅为例。于表 2 及图 1, 2 中可以看出, 每个試料和标准試料均攝譜五次。由三阶感光板数据得到 $\gamma=1.19$ 。

表 2 杂质銅含量的計算过程

C (增量)	$W(\text{Cu3247})$ 平均	$W(\text{Na3303})$ 平均	ΔW	$\frac{\Delta W}{\gamma}/100$	$\log R$	R
分析試料	48.5	99.8	-51.3	-0.431	1.569	0.371
0.0001%	80.2	97.2	-15.2	-0.128	1.872	0.745
0.0002%	100.8	99.5	1.3	0.011	0.001	1.026
0.0003%	115.1	95.7	19.4	0.163	0.163	1.456
0.0004%	121.4	90.5	30.9	0.260	0.260	1.820

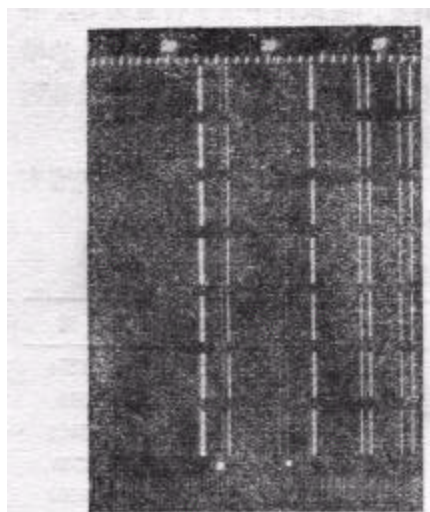


图 3

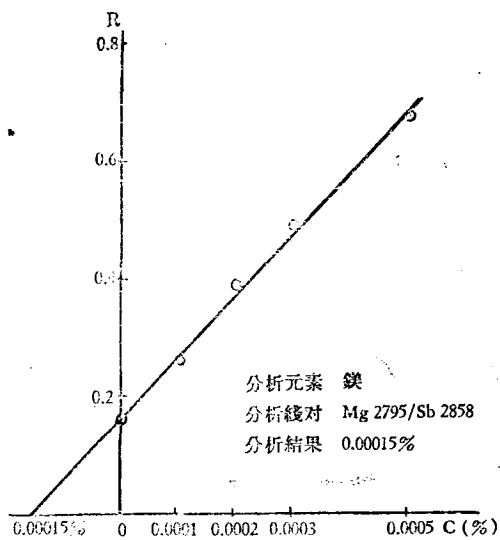


图 4

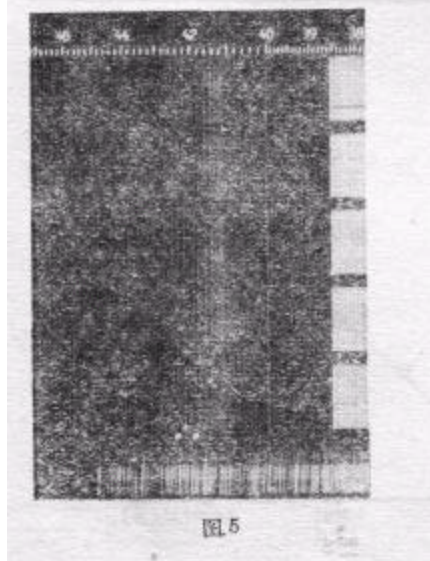


图 5

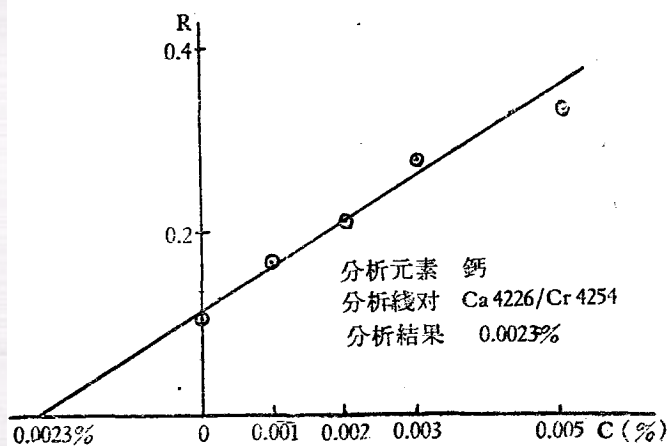


图 6

图 3 到 6 列出用同样方法得到的鎂及鈣的譜片及定标曲綫。至于其他元素攝出的譜片及定标曲綫与上述的三种代表元素大致相同,不再一一的介紹了。

对于中国科学院物理研究所提供的两种試料进行重复次数不多的分析結果,第一种試料中含銅为 0.00010—0.00012%, 含鈣 0.0020—0.0026%, 含硅 0.0009—0.0012%, 含鎂 0.00015—0.00018%, 含鉄 0.00025—0.0004%, 这种試料中含鉛, 鋁含量較少, 未加測量。在另一种含鉛、鋁杂质較多的試料中, 測出含鋁为 0.0030—0.0036%, 含鉛为 0.0050—0.0055%, 依照測量的数据估計, 鋁的灵敏度应用本方法可达 0.0005%, 鉛可达 0.002%。由于重复次数不多, 对誤差只作粗略的估計, 相对誤差不致超过 30—50%。

討 論

本工作的結果可以应用于高純度銻的精制过程中所含的金属杂质含量的測定。对上述各种元素來說, 在精确度和灵敏度上都可达到一定的要求, 但尚有一些不足的地方。

在精制純銻的生产中, 砷是其中重要待測元素之一, 但恰好砷的灵敏綫 U3 2288.12Å 与銻 2288.138Å, U3 2349.84Å 与銻 2349.853Å 相干扰, 一般光谱技术上无法將它們分开, 而特殊光谱方法又不适合分析工作上应用, 至于 U4 2456.53Å 即不能在定性分析中找到。

由于我們的工作是对每个杂质元素分別測定的, 若按同样过程在工業精制上加以使用是很不經濟的, 因而必須对各个元素加以归併。我們曾对这种方法作了一些嘗試, 結果是肯定的。但必須加强配制标准試料前的半定量分析工作, 估計出各杂质元素增量的数量級, 才能对下一步定量分析得到的結果作出保証。

工作中还发现, 在比較同一杂质各次 $R-C$ 定标曲綫时, 虽然获得的杂质含量很相近, 但各次工作中同一含量 C 的光强比 R 的变化很大, 因而引起定标曲綫斜率的变化也很大。这是一个很有趣的問題, 但未加深入考虑。

最后, 对中国科学院物理研究所在本工作中供給分析試料及参考資料表示謝忱。

参 考 文 献

- [1] Азрицкая, О. П., Изв. АН СССР, сер. физ. 4 (1940), 20.
- [2] Согодовник, С. М. и Русанов, А. К., Изв. АН СССР, Сер. физ. 9 (1945), 635.
- [3] Согодовник, С. М., Изв. АН СССР, Сер. физ. 19 (1955), 182.
- [4] Прокофьев, В. К., 金属及合金的光谱定量分析(下册)(中譯本), 第 165 頁.

THE DETERMINATION OF IMPURITIES CONTAINED IN PURE ANTIMONY BY QUANTITATIVE SPECTRAL ANALYSIS

OPTICS DIVISION, DEPARTMENT OF PHYSICS, FU-DAN UNIVERSITY, SHANGHAI

ABSTRACT

A quantitative spectral method is used to determine the various impurities contained in the 99.99% pure antimony. The antimony metal is ground to powder form as sample. A certain amount of chemical salt, one of its component

is the impurity element to be determined, in the form of powder is added to the sample, to secure a series of standards by several times of dilution. All the samples and standards are placed in the respective craters drilled on carbon rods. Each sample is photographed for five times by a Zeiss Qu-24 medium size quartz spectrograph in same spectral plate. The result is obtained by linear interpolation method. The interrupted arc with longest interrupted time and exposure time is found to be a suitable source.

Several impurities, including Ca, Si, Mg, Cu, Fe, Al and Pb are analysed successfully at sensitivities from 10^{-5} to 10^{-6} . The experimental error is only estimated about 30—50%.