

科学技术简报和经验交流

在交流电弧中利用分馏法对金属铝中 微量杂质的光谱定量分析*

唐 福 海

现代科学技术,特别是半导体、原子能技术的发展,对金属材料等的纯度的要求愈来愈高,对这些高纯度材料中的杂质的测定,光谱分析乃是主要方法之一。但是要想满足这种越来越高的要求,光谱分析工作者的首要任务就是寻求各种有效的途径来不断的提高分析的灵敏度和准确度。近十余年来国际上在解决提高灵敏度和准确度的问题上进行了不少的工作,同时也获得了若干明显的成就^[1,2]。但是到目前为止,可以说还未能充分地发挥出光谱分析方法所固有的潜力。

在现阶段,进行超纯度材料的光谱分析,所采用的主要方法有载体分馏法^[3]、物理浓缩蒸发法^[4]和空心阴极法^[5]等。这些方法虽然也满足了一定程度的要求,但并未臻于完善,仍有待于深入研究。现本文对于载体分馏法进行了若干实验工作,以期进一步扩大它的应用范围。

载体分馏法早在 1946 年由 B. F. Scribner 等成功地用来测定氧化铈中 33 种较铈更易挥发的元素的含量,他们所用的载体为 Ga_2O_3 。近来 A. H. Зайдель 等^[6]曾重复了 B. F. Scribner 等的实验,并同样获得了满意的结果。实验证明,载体分馏法对某些元素的灵敏度的提高是很显著的。过去在载体分馏法的分析中,各作者都是采用直流电弧来进行激发,也就是说,灵敏度的提高是与直流电弧的性能相联系着的。但是在本项工作中,证明在交流电弧中,应用此方法也同样获得明显的结果。在我们测定纯铝的微量杂质铜、铁、锰、镁等元素含量的工作中,用 ПС-39 型交流弧光发生器代替直流电弧,灵敏度获得了显著的提高,准确度也较好。

(1) 实验中的主要设备为苏联制 ИСП-22 型水晶摄谱仪和 ПС-39 型交流电弧发生器。在进行纯铝中杂质含量的测定时,因为我们采用的标准试样是用光谱纯的 Al_2O_3 作基体,为了使标准试样与分析试样一致,将纯铝也处理成为 Al_2O_3 。在配制试样的过程中,首先将已选择好的内标 NiO 、 SnO 一定的量分别加入到标准试样及分析试样 Al_2O_3 中,并将其混合研磨均匀。然后在作为标准试样的基体的 Al_2O_3 中按一定比例的铜、铁、锰、镁的氧化物配成为 5%、1%、0.5%…… $5 \times 10^{-5}\%$ 的一系列的标准试样。在作为标准试样的 Al_2O_3 中含有极微量的杂质镁(见后面的讨论)。

* 1961 年 6 月 5 日收到。

在将金属铝经化学处理成为 Al_2O_3 的主要过程如下: 首先将金属铝溶于稀 HNO_3 中, 使之变为 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 加热后获得 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的白色固体。然后放入高温电炉内加热至 800°C , 以保证 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 全部分解成白色粉末状的 Al_2O_3 。在处理过程中保证没有新的杂质掺加进去, 这样, Al_2O_3 中的杂质即为原来金属铝中的杂质, 经过一般光谱分析后知道金属铝中含有四种杂质元素, 从每种杂质元素谱线黑度的情况看, 镁线黑度较强; 而铜、铁、锰谱线的黑度出现得非常弱, 不能进行准确的定量分析。

为了提高这些杂质的分析灵敏度, 首先进行了选择载体的实验。以化学试剂纯的 NiO 、 AgCl 、 Li_2CO_3 、 Cr_2O_3 、 Na_2CO_3 和炭粉分别作为载体, 经多次实验证明, 分别以 10% 到 20% 的 NiO 、 AgCl 、 Li_2CO_3 、 Cr_2O_3 为载体时, 杂质元素的谱线黑度并没有什么改变; 相反的, 因 Ni 、 Cr 的谱线较多, 因而引起背景的加深。但是加入 20% 的 Na_2CO_3 和炭粉时, 都能使杂质元素的谱线的黑度有显著的提高。此外加入 Na_2CO_3 时并能使弧焰稳定, 背景减弱, 谱线清晰。加入炭粉时虽然谱线黑度有所提高, 但背景加深对分析工作不利。因此在我们的工作中, 最后选定 20% 的 Na_2CO_3 作为载体是最合适的。

表 1 中列出未加入载体时与加入 20% 的 Na_2CO_3 作为载体时试样中的铜、铁、锰相应的谱线的黑度的变化情况。

表 1 载体 Na_2CO_3 对 Mn 、 Fe 、 Cu 的谱线黑度之影响

元素的分析线	$\text{Mn}2798.0 \text{ \AA}$		$\text{Fe}3020.6 \text{ \AA}$		$\text{Cu}3274.0 \text{ \AA}$	
杂质含量 (毫克)	谱线黑度 S		谱线黑度 S		谱线黑度 S	
	未加 Na_2CO_3	加入 20% Na_2CO_3	未加 Na_2CO_3	加入 20% Na_2CO_3	未加 Na_2CO_3	加入 20% Na_2CO_3
10^{-2}	—	—	0.97	1.72	1.28	1.70
10^{-3}	—	—	0.56	1.36	0.94	1.30
10^{-4}	0.74	1.71	0.25	0.72	0.60	0.88
10^{-5}	0.25	1.01	0.13	0.37	0.32	0.46
10^{-6}	极弱	0.63	极弱	0.35	0.23	0.28
10^{-7}	0	0.57	0	0.21	极弱	0.25

从这表中可看出, 我们所选择的载体大大的提高了有关各元素的谱线黑度。

(2) 选择适当的内标是提高光谱分析准确度的重要因素之一。它的优点在于能在一定程度上消除电弧燃烧过程中难以控制的各种因素的变化所带来的影响。这些因素, 有的影响光源中谱线发射的强度, 有的则影响辐射强度的测量的准确性。因此寻找适当的内标在光谱定量分析中是很重要的一环。根据实验结果, 我们选择了 NiO 做为测定铜、铁、镁的内标, SnO 做为测定锰的内标。所选用的分析线对的蒸发曲线表示在图 1, 2, 3 与 4 中。

从蒸发曲线的实验过程中, 我们确定了下列主要的摄谱条件: (i) 适宜的曝光时间, 在摄铜的谱线时, 曝光时间为自燃弧开始后的 30 秒至 90 秒, 共 60 秒。对铁、锰、镁等的曝光时间自燃弧开始各为 80、90、60 秒。(ii) 适当的电极形状, 上电极均采用圆锥形, 下电极孔径均为 2 毫米, 孔的深度除在分析锰时为 3 毫米外, 对于测定铜、铁、镁, 孔径均为 4 毫米。(iii) 所确定的分析线对为下列:

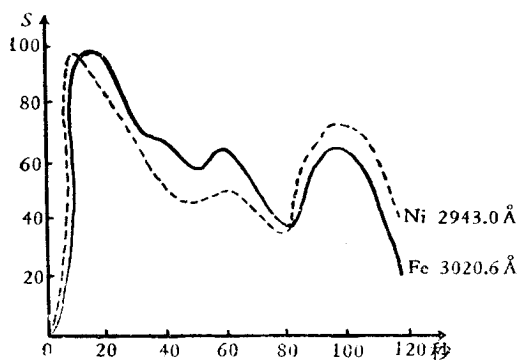


图1 下电极孔径2毫米,孔深4毫米,
Fe3020.6 Å/Ni2943.9 Å的蒸发曲线

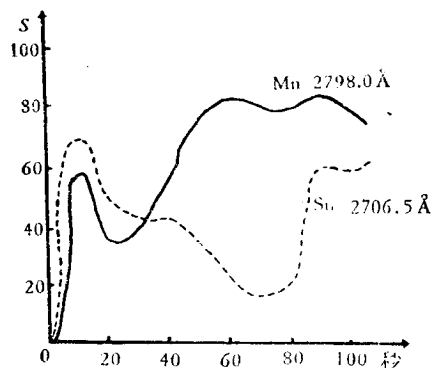


图2 下电极孔径2毫米,孔深3毫米,
Mn2798.0 Å/Sn2706.5 Å的蒸发曲线

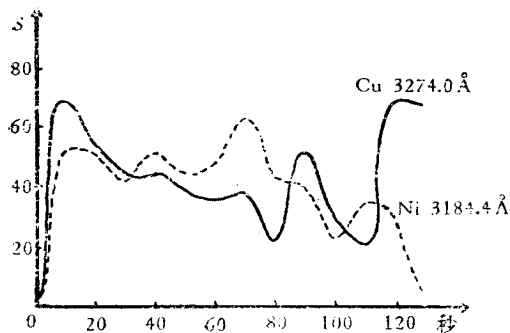


图3 下电极孔径2毫米,孔深4毫米,小孔试样上面
盖炭粉1毫米,Cu3274.0 Å/Ni3184.4 Å的蒸发曲线

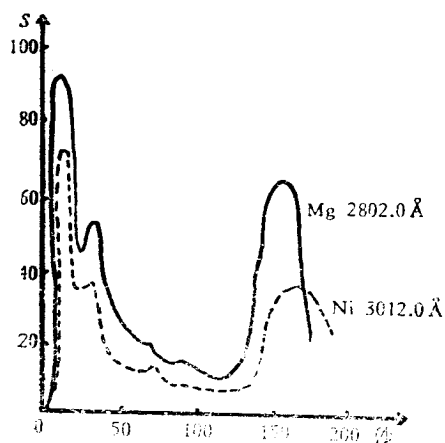


图4 下电极孔径2毫米,孔深4毫米,
Mg2802.0 Å/Ni3012.0 Å的蒸发曲线

Cu I 3274.0 Å/Ni I 3184.3 Å, Fe I 3020.6 Å/Ni I 2943.9 Å

Mg II 2802.7 Å/Ni I 3012.0 Å, Mn2798.0 Å/Sn2706.5 Å

用以上的分析线对所绘制的工作曲线如图5,6,7与8. 曲线的最高含量范围为0.1%—0.05%, 最低含量范围为0.001%—0.00005%. 其中图8为用一般光谱分析法所

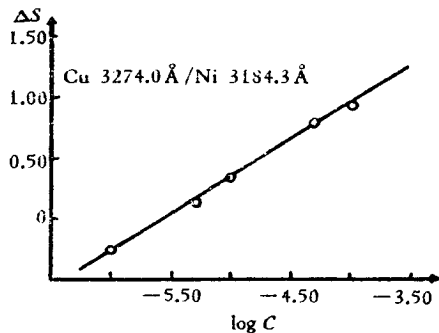


图5 载体分馏法测定铜的工作曲线

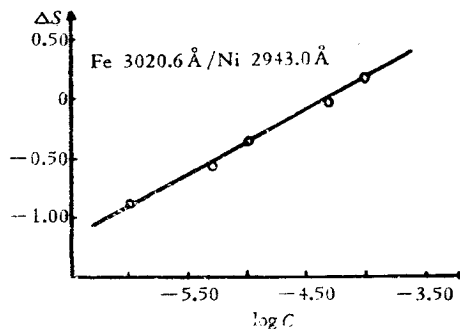


图6 载体分馏法测定铁的工作曲线

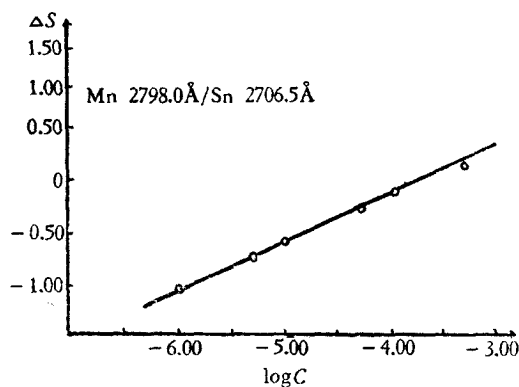


图7 载体分馏法测定锰的工作曲线

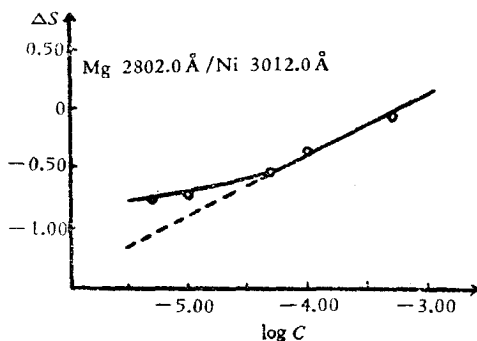


图8 用一般光谱分析法测定镁的工作曲线

得到的测定 Mg 的工作曲线,在这图中曲线下部两点(含量 0.001% 与 0.0005%)的黑度变化很小。改用 W 标尺测量时,工作曲线如图 9。在图 9 中看出,上述的两点的黑度之差虽较在图 8 中用 S 标尺所得到的为大,但仍不能与其他的点子联成一条直线。

图 9 曲线所以弯曲的原因,是由于基体 Al_2O_3 中原来含有镁的微量,要寻找高纯净的不含有杂质元素的 Al_2O_3 作为基体来配制标准试样是很困难的。在这种情况下,必须考虑将原 Al_2O_3 基体中的镁含量测定出来。由于镁的含量非常低,化学方法很难进行准确的测定,因此,应用光谱分析的方法中的残余杂质的改正法^[7]来求出这一未知含量。其结果如图 10。图 10 是经过三次校正的,这样得出 Al_2O_3 中原来含有的镁的量为 0.00041%。

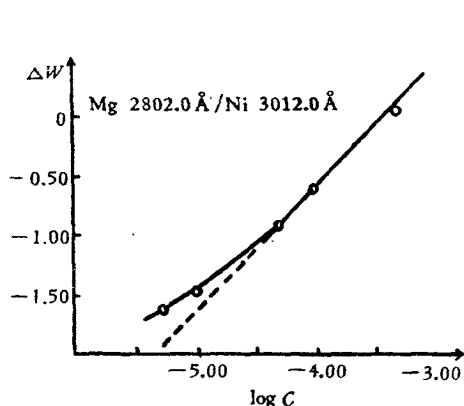


图9 用一般光谱分析法测定镁的工作曲线

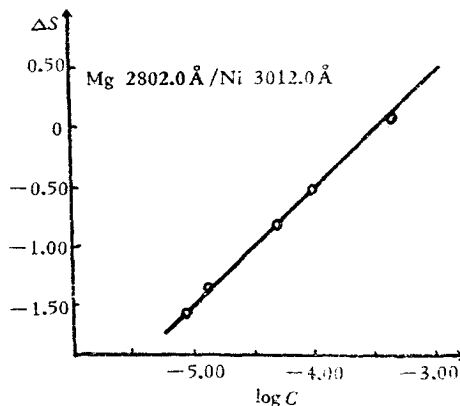


图10 经过三次校正后的工作曲线

(3) 利用我们以上所得到的工作曲线 5, 6, 7 与 10 对于 Al_2O_3 试样作了分析, 分析的结果为 Cu 0.0056%、Fe 0.0025%、Mn 0.00022%、Mg 0.001%。相应的化学分析结果为 Cu 0.0052%、Fe 0.0027%、Mn 0.00026%, 镁尚无化学分析结果。如以化学分析结果为准, 则 Cu 的分析误差为 8%、Fe 为 -7%、Mn 为 -16%。由以上分析结果来看, 在这种微含量元素的测定中, 两者的结果是彼此符合的。至于 Mn 结果相差较大的一事实, 目前尚不能作出结论。一般说来, 含量极微的杂质的化学分析是会带来较大的误差的。

以上所测得的杂质含量, 是在 Al_2O_3 试样中的杂质含量, 要测定金属铝中的杂质含量还须进行简单的换算, 换算结果证明金属铝的纯度为 99.98%.

参 考 文 献

- [1] Л. В. Лиис, *УФН*, **18** (1959), 71.
- [2] Л. Н. Фильюнов, *Зав. лаб.* **25** (1959), 936.
- [3] В. F. Scribner and H. R. Mullin, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **37** (1946), 379.
- [4] Л. В. Лиис, *Зав. лаб.* **24** (1958), 736.
- [5] Ю. И. Коровня, Л. В. Лиис, *Опт. и Спектр.* **5** (1958), 334.
- [6] А. Н. Зайдель, Н. И. Калитеевский, Г. Г. Кунд, Э. Г. Фраткин, *Опт. и Спектр.* **2** (1957), 28.
- [7] В. К. Прокофьев, *金属与合金的光谱分析* (商务印书馆出版, 下册, 1954).