

八氧化三铀中硅之光谱载带测定法

顾国英 张仲生 高炳华

本工作采用光谱载带法分析 U_3O_8 中的 Si 含量。在 ИСП-28 中型谱仪上工作, 激发光源为直流电弧。工作中就分馏效应、工作曲线、再现性和实际样品分析数据四个方面比较了 $AgCl$, Ga_2O_3 和 NaF 三种载体; 考察了 $Si\ 2435.16\ \text{\AA}$, $2506.90\ \text{\AA}$ 和 $2881.58\ \text{\AA}$ 三条谱线。实验数据说明: 采用 50:1 (样品:载体) 的 NaF 载体量, 选用 $2435.16\ \text{\AA}$ 作分析线来测定 U_3O_8 中的 Si 含量能得到满意的分析结果。

一、引言

关于用光谱载带法分析铀中硅的文献甚少。斯克里布纳 (B. Scribner) 等^[1]曾用 2% 的 Ga_2O_3 作载体, 测定了 U_3O_8 中 33 个杂质元素, 其中包括 Si, 分析线选用 $2506.90\ \text{\AA}$, $2514.33\ \text{\AA}$, $2516.12\ \text{\AA}$ 和 $2881.58\ \text{\AA}$ 。代 (R. A. Day)^[2]曾对载带法在实际应用中所存在的问题作了总结。他指出, Si, Ti, Al 等元素的分析结果往往是不好的。最近, 金 (H. G. King) 等^[3]为了解决 $AgCl$ 载体在分析 Si, Al 等难挥发的元素时所遇到的困难, 改用了 $AgCl-AgF$ 混合载体, 使分析范围的上限有所提高, 但 Si 的分析再现性仍然很差。

本工作的目的是: 寻找对 Si 更为合适的载体, 并对其谱线进行考察, 以选择合适的分析线。

常见的硅化物不易挥发。Si 的低沸点化合物有 SiF_4 , $SiCl_4$ 和 SiH_4 , 热稳定性以 SiF_4 最好。因此希望用氟化物载体使 Si 以 SiF_4 的形态从样品中挥发出来。布劳登斯廷 (M. Braudenstein) 的工作^[4]对我们也有启发, 他曾用 NaF 作载体分析过石墨中的硼, NaF 使硼以 BF_3 挥发出来, 分析灵敏度十分高。他还指出, 利用 NaF 载体还可以分析石墨中的 Si。据上所述, 我们决定试用 NaF 载体来测定 U_3O_8 中的硅含量。同时, 对常用载体 $AgCl$ 和 Ga_2O_3 分析 Si 的效果进行了比较。

文献中常用 Si 之分析线为 $2506.90\ \text{\AA}$ 和 $2881.58\ \text{\AA}$, 二者均属自吸线。我们考虑到, 当硅含量稍高时, 这些谱线的工作曲线之斜率可能很低, 因此工作中还选择了 $Si\ 2435.16\ \text{\AA}$ 与上述谱线作了比较。

二、实验条件

扎伊杰利 (A. H. Зайдель)^[5] 建议分析 Si 时在铂金容器中研磨样品, 因为玛瑙有可能

表 1 实验条件

摄谱仪	激 发 光 源						电 压
ИСП-28 中型谱仪	直流电弧, 用 ABR-3 之引燃装置进行点燃, 用 NaF 作载体, 所采用之电流为 7 安培; 用 Ga_2O_3 和 $AgCl$ 作载体, 所采用之电流为 9 安培						275 伏特
极 矩	狭 缝	照明系统	电 极 材 料	显影液	显影时间	显影温度	感 光 板
2.5 毫米	15 微米	三透镜中间成象	国产灯塔牌碳电极, 电极形状见图 1	Д-19	3 分钟	$20 \pm 2^\circ C$	$2435.16\ \text{\AA}$ } ТИП III, $2506.90\ \text{\AA}$ } ГОСТ 4. $2881.58\ \text{\AA}$ } ТИП I, ГОСТ 1.

使样品沾污 Si。我们在工作中发现：以 NaF 作载体，在玛瑙乳钵中配制样品时，硅有沾污。故以 NaF 作载体的样品均在铂金器皿内磨制。

实验条件列入表 1 中。标准样品中 Si 之加入量见表 2。

表 2 标准样品中 Si 之加入量

编 号	N ₀	N ₁	N ₂	N ₃	N ₄	N ₅	N ₆
Si 含量*, %	0	2 × 10 ⁻³	5 × 10 ⁻³	1 × 10 ⁻²	2 × 10 ⁻²	5 × 10 ⁻²	1 × 10 ⁻¹

* 各个样品中 Si 之真实浓度还需加入基体中原有的含硅量，本工作所用基体中硅含量为 2.6 × 10⁻³%。

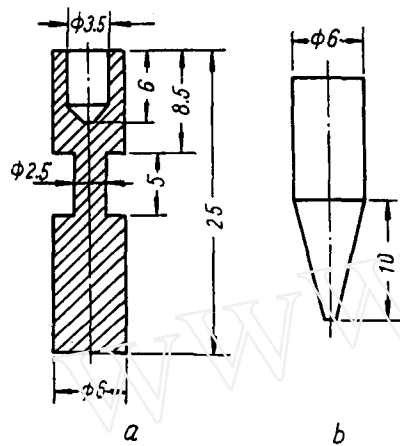


图 1 电极形状
a——下电极； b——上电极。

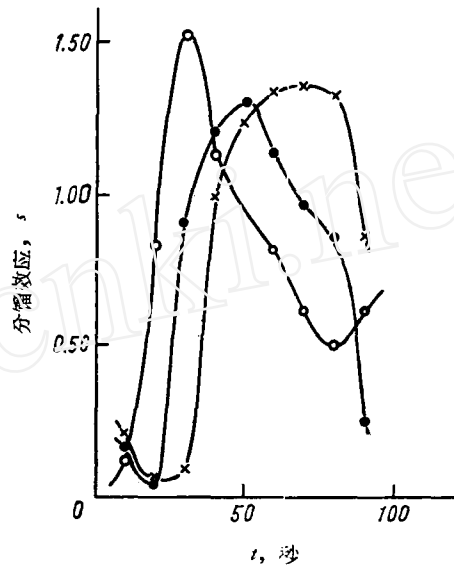


图 2 不同 AgCl 载体量的燃烧曲线
○——载体量为 20:1； ●——载体量为 10:1；
×——载体量为 5:1。 Si 浓度为 1 × 10⁻²%。

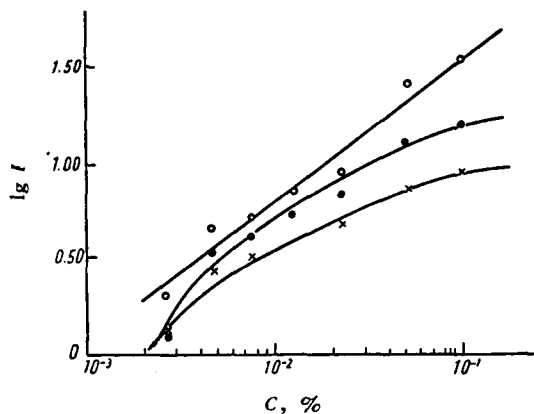


图 3 20:1 AgCl 载体用量下 Si 之工作曲线
○——2435.16 Å； ×——2506.90 Å；
●——2881.58 Å。

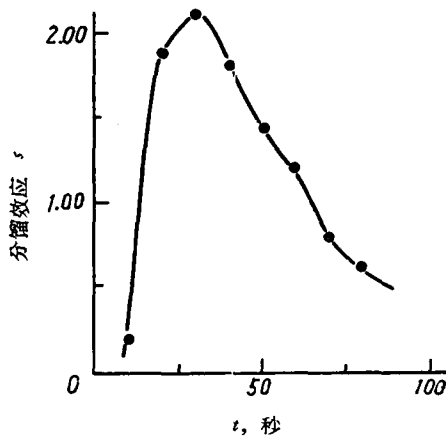


图 4 50:1 Ga₂C₃ 载体量的燃烧曲线
Si 含量为 1 × 10⁻¹%。

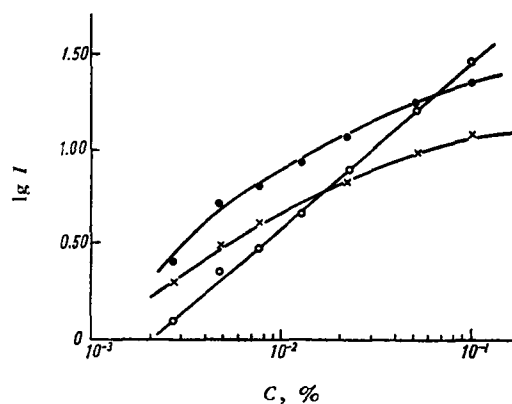


图 5 Ga_2O_3 作载体时 Si 之工作曲线
 ○—2435.16 Å; ×—2506.90 Å; ●—2881.58 Å.

三、AgCl 载体

不同 AgCl 载体量的燃烧曲线示于图 2, 燃烧曲线的重复性很差。从分馏效应看来, 20:1 (样品:载体)的载体用量较好。我们作了该载体量下的工作曲线, 曝光时间选用 60 秒, 结果见图 3。由图 3 可见, 工作曲线上各点的直线性很差, 分析线为 2506.90 Å 和 2881.58 Å 的工作曲线的斜率很低, Si 2435.16 Å 的斜率较高, 但仍然不高。工作的再现性也很差, 单次测量的标准偏差大于 30%。

四、 Ga_2O_3 载体

根据文献[1]的报导, 载体用量选用 50:1。其燃烧曲线如图 4 所示。曝光时间选用 60 秒。工作曲线如图 5 所示。由图可见, Si 2435.16 Å 之工作曲线最佳, 2506.90 Å 和 2881.58 Å 的工作曲线呈弧状。分析再现性较好, 当 Si 的浓度为 $1 \times 10^{-2}\%$ 时, 单次测量的标准偏差为 16%。

我们以 50:1 的 Ga_2O_3 载体量分析了两个实际样品, 结果列入表 3。由表 3 可见, 光谱分析数据有偏低的趋势。

表 3 Ga_2O_3 作载体时样品的分析数据

样 品 号	化学数据, %	光谱数据, %
1	8.4×10^{-3}	3.8×10^{-3}
2	1.84×10^{-3}	1.26×10^{-3}

其他元素对 Si 之谱线强度的影响, 我们作了 Fe, W, Ni, Ca 等元素对谱线黑度的影响实验。实验结果表明: 当这些元素含量为 $10^{-2}\%$ 数量级时, 对分析结果没有影响。

五、NaF 载体

实验中选用了三种载体量 50:1, 25:1 和 12.5:1 进行研究。其燃烧曲线示于图 6。载体量愈大, 分馏效应愈好。曝光时间都选用 50 秒。不同载体量的工作曲线如图 7 所示。由图可见, 50:1 的载体量最好, 工作曲线斜率最高。2435.16 Å 是三条线中最好的分析线, 载体用量为 50:1 和 25:1 时工作曲线均为直线, 唯在 12.5:1 的载体量下 Si 2435.16 Å 的工作曲线在高浓时稍弯。其他两分析线之工作曲线都不好, 既弯曲, 斜率又低。

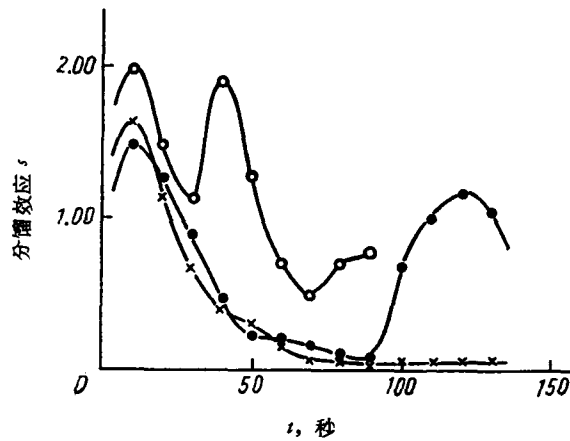


图6 不同NaF载体量的燃烧曲线

○—载体量为50:1; ●—载体量为25:1; ×—载体量为12.5:1. Si含量为 $1 \times 10^{-1}\%$.

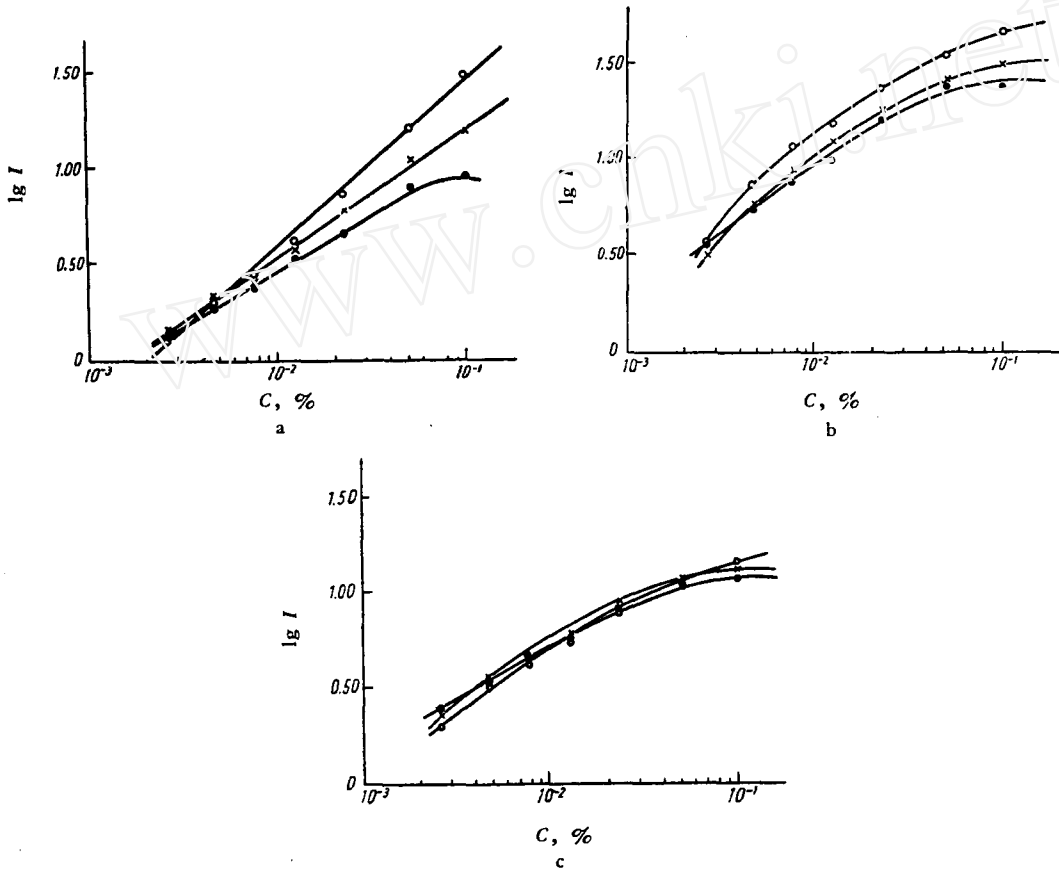


图7 不同NaF载体量时Si的工作曲线

○—载体量为50:1; ×—载体量为25:1; ●—载体量为12.5:1.
a—2435.16 Å; b—2506.90 Å; c—2881.58 Å.

最后,选用50:1的载体量,以2435.16 Å作分析线,测定了与表3中相同的两个样品中的硅含量,其结果与化学数据基本符合(见表4),没有明显的系统误差。

其他元素对Si之谱线强度的影响也很小,与 Ga_2O_3 载体一样,作了Fe, W, Ni, Ca等元素对谱线黑度的影响实验。实验结果表明:当这些元素含量为 $10^{-2}\%$ 数量级时,对分析结果没

表 4 NaF 作载体时样品的分析数据

样 品 号	化学数据, %	光谱数据, %
1	8.4×10^{-3}	8.8×10^{-3}
2	1.84×10^{-2}	1.75×10^{-2}

有影响。

六、讨 论

1. 三种载体的比较

就分馏效应来看, NaF 和 Ga_2O_3 载体都很好, 而 NaF 载体使 Si 挥发得更早, AgCl 载体的分馏效应最差, 这与文献[6]列出的氯化次序是符合的。

工作的再现性, 以 NaF 载体最好, AgCl 载体最差, 后者不能用于分析。这一点也反映在燃烧曲线的重复性上, NaF 载体的燃烧曲线十分稳定, 而 AgCl 载体的燃烧曲线每次结果都不一致。

NaF 载体和 Ga_2O_3 载体的最大区别在于分析样品时, 前者未观察到有系统误差, 后者却有明显的系统误差(见表 3 和表 4)。

由其他元素的干扰实验看出, 不论是 Ga_2O_3 载体, 或者是 NaF 载体, 所列举的其他元素对分析结果均无明显的影响。因此, 系统误差的产生可能是由于标准样品与实际分析样品中 Si 的存在形态不一致所引起的。当用 Ga_2O_3 作载体时, 载体不能增加 Si 的蒸发速度, 只能改变物质在火焰中的分布^[7,8], 有利于激发。因此, 当标准样品和分析样品中一旦 Si 的存在形态不同时, 就可能引起蒸发行为的不一致, 分析结果亦随之产生系统误差。当以 NaF 作载体时, 情况就不同了。NaF 与含 Si 化合物起高温化学反应, 产生易挥发的 SiF_4 。因此, Si 的蒸发速度主要决定于化学反应速度。所以, 标准样品和实际分析样品中 Si 的存在形态虽有不同, 亦不致引起明显的系统误差。由此可见, 用 NaF 作载体分析 Si 有可能解决标准样品与分析样品中 Si 存在形态不一致的问题。

综上所述, 选用 50:1 的 NaF 作载体测定 U_3O_8 中的 Si 含量, 可以获得比较满意的结果。

2. 谱线的比较

从 Si 的不同分析线所得之工作曲线可以看出(见图 3, 5, 7), 不论用什么载体, Si 2435.16 Å 的工作曲线的斜率都最高。当 Si 的浓度范围较大时, Si 2506.90 Å 和 2881.58 Å 的工作曲线都是弯曲的, 其直线部分的斜率很低, 这是自吸线的一般规律。因此 Si 2435.16 Å 作分析线更为合适, 而文献上常用的 Si 2506.90 Å 和 2881.58 Å 在 Si 含量较高时并不是理想的分析线。

七、结 论

1. 当 U_3O_8 中 Si 的浓度在 $2 \times 10^{-3}\%$ — $1 \times 10^{-1}\%$ 范围内时, 谱线 2435.16 Å 为最好, 2506.90 Å 和 2881.58 Å 均有自吸现象。

2. AgCl, Ga_2O_3 和 NaF 三种载体中就分馏效应、再现性和实际样品中的分析数据来看, 以 NaF 作载体最好, 载体量为 50:1 (样品:载体), 单次测量的标准偏差约为 15%。

参 考 文 献

- [1] B. Scribner & H. Mullin, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **37**, 379 (1946).
- [2] R. A. Day, SCS-R-54 (1949).
- [3] H. G. King & C. M. Neff, *Appl. Spect.*, **2**, 51 (1963).
- [4] M. Braudenstein, *Mikrochimica Acta*, **5-6**, 935 (1960).
- [5] А. Н. Зайдель и др., *Оптика и Спектр.*, **3**, № 1, 16(1957).
- [6] 张功抒, *化学学报*, **29**, 415(1963).
- [7] Э. Е. Вайнштейн и Ю. И. Беляев, *ЖАХ*, **13**, 388(1958).
- [8] Э. Е. Вайнштейн и др., *ЖАХ*, **14**, 147(1959).

(编辑部收稿日期 1965年2月19日)



www.cnki.net