

# 蒸发法光谱分析核纯八氧化三铀 中的硼、镉、铁、锰\*

鄧 勃 辛仁軒 徐志固 党广悦

(清华大学)

## 引 言

一般认为,在用于反应堆中的核纯铀化合物中,慢中子俘获截面大的元素(如 B, Cd, 希土等),其相对含量不应超过  $10^{-6}$ — $10^{-5}\%$ ,慢中子俘获截面较小的元素(如 Fe, Al, Si, P 等),其相对含量也不应超过  $10^{-4}$ — $10^{-3}\%$ <sup>[1,2]</sup>。实践证明,发射光谱法是测定核纯材料中微量杂质最有效的方法之一。在光谱法中,除了载体蒸馏法<sup>[3,4]</sup>、化学光谱法<sup>[5]</sup>已较成功地用来测定铀化合物中的微量杂质之外,1947 年前后为苏联学者曼杰里什达姆(C. Л. Мандельштам)等所创立的蒸发法也是目前应用最广泛的测定铀化合物中微量杂质的有效方法之一<sup>[6]</sup>。

苏联学者对蒸发法进行过系统的研究<sup>[6-9]</sup>,1958 年,里比斯(Л. В. Липис)对蒸发法做了综述<sup>[10]</sup>。蒸发法是以基体和被测杂质的某种形式化合物之间在一定温度下挥发性的差别作为基础的。蒸发法光谱分析可归结为三个基本过程:(i) 通过分馏蒸发将几乎所有的待测定杂质全部或其确定的一部分由试样基体中分离出来;(ii) 蒸发出来的杂质冷凝在辅助电极的端面上;(iii) 将冷凝物在适当的光源中激发杂质光谱。蒸发法光谱分析以完全分开基体中微量杂质的蒸发分离、浓集过程与微量杂质浓集物的光谱激发过程为其基本特征,并因此为其带来了一系列优点,而这些优点恰恰是载体蒸馏法和化学光谱法往往不具有或不完全具有的<sup>[6]</sup>。现在,蒸发法已在高纯材料的纯度分析方面得到了极为广泛的应用<sup>[11-20]</sup>。本文的任务就是研究核纯  $U_3O_8$  基体的制备方法,探求国产光谱纯炭电极在蒸发法光谱分析中用做蒸发坩埚的可能性,研究并选出对  $U_3O_8$  中微量杂质合适的蒸发条件和激发条件。

## 实 验 部 分

### $U_3O_8$ 基体的制备和标准试样的配制

**基体制备** 获得高纯度的基体是应用蒸发法光谱分析的关键问题之一, $U_3O_8$  基体的纯度<sup>1)</sup>对核纯铀化合物中微量杂质的测定灵敏度有着直接的影响。

一般说来,解决基体问题有四个办法:(1)用化学方法制备基体;(2)用高温蒸发法除去杂质来制备基体<sup>[13]</sup>;(3)代用基体的方法,即用另一种便宜的且易得到的元素的相应高纯化合物来代替真实基体<sup>[14]</sup>;(4)不用标准试样,直接用光谱增量法建立工作曲线<sup>[6,13,14]</sup>。与其他三种方法相比较,化学制备基体法优点较多,在我们具体条件下,选择了用化学方法来制备基体。在铀化合物的精制方法中,磷酸三丁酯萃取法具有很多优点:分配系数高;选择性好;操作迅速;安全等等。过氧化氢沉淀法对清除铀化合物中有害杂质 B, Be 和 Co 是很有效的<sup>[21]</sup>。我们采用了一次磷酸三丁酯萃取和二次过氧化氢沉淀相结合的精制方法。

\* 参加本工作的还有六〇级、六二级、六三级部分毕业生。

1) 基体是指用来配制标准试样用的主要成分(在我们的情况下,即为  $U_3O_8$ ),其中待测杂质含量应低于核纯度所允许的该元素最高含量,即 B, Cd <  $10^{-6}$ — $10^{-5}\%$ , Mn, Fe <  $10^{-4}$ — $10^{-3}\%$ , 等等。

精制操作如下:将含铀量约为35%的重铀酸钠溶解于1:1的一级硝酸中,调节酸度为2N,保持相比:有机相/水相=1/2。用30%的磷酸三丁酯煤油溶液进行三级逆流萃取。用无离子水洗滌和反萃取,调节反萃取液的pH=1.2—2.0,加热到50℃。在不断搅拌下滴加过氧化氢进行沉淀,过氧化氢浓度约为10—30%。沉淀过滤后,重新用硝酸溶解,进行第二次过氧化氢沉淀。沉淀条件除酸度保持为0.4N之外,其他条件和第一次过氧化氢沉淀时相同。沉淀用0.1N硝酸洗滌,烘干,在馬弗炉中于800℃下煅烧为八氧化三铀。我們所用的试剂預先用光谱法定性检查,所用的水是用二次蒸餾水經石英蒸餾器重蒸餾过的,用水純度計进行检查。萃取和沉淀操作在有机玻璃和石英器皿中进行。应该指出,保持工作环境的清洁,保证试剂的純度,避免容器的沾污,对制得的八氧化三铀基体的純度有直接的影响。

基体中杂质含量用光谱增量法测定。光谱增量法的原理在文献中已有叙述<sup>[22,23]</sup>,它在蒸发法光谱分析中也早已应用<sup>[6,13]</sup>。

有时,当不需要准确地知道基体中杂质含量时,我們也采用直接比較黑度的半定量法来检查基体純度,以确定基体中杂质含量的数量級范围。直接比較黑度法是这样进行的:从待检查的基体中,取A,B两份試样,在B試样中加入已知量 $C_B$ (它通常是接近純度所允許的量)的待测定杂质,先在蒸发仪上于800℃下加热30秒,将加进去的杂质轉为氧化物。随后A,B两試样均在最合适的蒸发条件下进行蒸发和冷凝,然后在同一譜板上于相同条件下摄取A,B两試样冷凝物的光谱,测量二者同一光谱綫的黑度。由黑度和浓度之間的基本关系式: $S = m \log C + k$ 可引出A,B两試样类似的关系式 $S_A = m \log C_x + k$ 和 $S_B = m \log (C_x + C_B) + k$ ,則黑度差 $\Delta S = S_B - S_A = m \log \left( 1 + \frac{C_B}{C_x} \right)$ ,其中 $m$ 为工作曲綫的斜率, $k$ 为和乳剂及激发条件有关的常数。当 $C_x = 10C_B$ 时, $\Delta S = 0.04m$ ;当 $C_x = C_B$ 时, $\Delta S = 0.30m$ ;当 $C_x = \frac{1}{10}C_B$

时, $\Delta S \approx 1.0m$ ,只要 $m$ 已知,我們就可以由測得的A,B两試样光谱中的同一譜綫的黑度差,近似地估計基体中杂质的含量。例如,当測得的 $S_A$ 和 $S_B$ 二者很相近时,表示基体中杂质含量比加入到基体中去的已知量 $C_B$ 高約10倍;当測得的 $\Delta S = 0.3m$ 时,表示基体中杂质含量和加入到基体中去的已知量处于同一数量級;当測得的 $\Delta S = 1m$ 时,表示基体中杂质含量比所加入到基体中去的已知量約低一个数量級。这样就可以大致地确定基体中杂质含量的数量級,能初步决定該基体能否用于实际工作中。如果工作需要准确知道基体中的杂质含量,待将来用該基体制做工作曲綫时,再順便用光谱增量法从工作曲綫上求出基体中杂质的准确含量。如果斜率 $m$ 不知道,也可以根据譜板乳剂特性曲綫的反衬度 $\gamma$ 求出,因为 $m$ 实际上等于反衬度和譜綫自吸收系数 $b$ 的乘积,即 $m = \gamma \cdot b$ 。在低浓度下,通常可取 $b \approx 1$ ,于是 $m \approx \gamma$ ,而 $\gamma$ 很容易从譜板的乳剂特性曲綫求得。当A,B两試样光谱中同一譜綫的黑度值分別处于乳剂曝光不足和曝光正常部分时,应将黑度值換为强度值,直接比較A,B两試样同一光谱綫的强度值 $I_A$ 和 $I_B$ 来确定基体中杂质的含量范围。因为 $\log \frac{I_B}{I_A} = b \log \left( 1 + \frac{C_B}{C_x} \right)$ ,在取 $b \approx 1$ 时,則有 $I_B/I_A = 1 + \frac{C_B}{C_x}$ 。由这关系式和測得的 $I_A, I_B$ 及加入到基体中去的已知量 $C_B$ ,可以很方便地估計出基体中杂质含量 $C_x$ 值。应该指出,所謂直接比較黑度法在本質上和光谱增量法并无什么区别,但在应用上,直接比較黑度法比較簡便。此外,也应该注意到,直接比較黑度法是一个半定量方法,它不能代替光谱增量法。

表1中列出了用光谱增量法测定基体中杂质含量的結果。

由表1中的数据看出,制得的基体 $U_3O_8$ 的純度已达到了配制标准試样用的基体所要求的

純度。

表 1 基体  $U_3O_8$  中的杂质含量

杂 质 含 量, %			
Cd	B	Fe	Mn
$1.78 \times 10^{-6}$	$1.40 \times 10^{-6}$	—	—
$1.90 \times 10^{-6}$	$4.50 \times 10^{-6}$	$1.10 \times 10^{-4}$	$2.50 \times 10^{-5}$
$2.0 \times 10^{-6}$	$5.0 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-4}$	$5.0 \times 10^{-5}$

**标准试样的配制方法** 文献中已有明确叙述<sup>[8]</sup>,在通用的三种方法(沉淀法、浸湿法和氧化物机械混合法)中,我们采用了用杂质溶液浸湿  $U_3O_8$  的方法。在配制标准试样时,有一种情况是必须注意的。当同时加入到基体中去的杂质数目足够多和所包括的浓度范围足够大时,采用连续冲稀法由高杂质浓度的原始标准试样来配制不同浓度阶的低杂质浓度的标准试样是不合适的。因为这时同一组标准试样中不同号标准试样内杂质总量相差很大,这种情况会对杂质冷凝层和以后冷凝层的光谱激发产生不利的影晌,导致杂质测定灵敏度和再现性的降低。在这种情况下,采用各杂质高低浓度相互搭配的方法代替连续冲稀法,来配制同一组标准试样中不同杂质浓度阶的各号标准试样要更合适些。这样使得各号标准试样中杂质总量更能相互接近,从而保证了由各号标准试样中蒸发所得到的杂质冷凝层的机械强度的一致性。

#### 在蒸发法光谱分析中,用国产光谱纯炭电极做蒸发坩埚的可能性的研究

在蒸发法光谱分析中,蒸发坩埚消耗量很大,而坩埚材料的纯度对测定核纯产品中的杂质的灵敏度有直接的影响。因此,我们对国产灯塔牌光谱纯炭电极在蒸发法光谱分析中用做蒸发坩埚的问题进行了若干的研究。

为了对国产电极和常用的进口石墨材料进行比较,首先,我们对它们的组成进行了定性鉴定,结果列于表 2 中。

表 2 电极材料的鉴定结果\*

杂质情况	元素												
	B	Cd	Fe	Mn	Si	Al	Co	Ni	La	Sm	Eu	Gd	
电极材料													
电解铜电极	x	x	✓	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
进口核纯石墨电极	痕迹	x	✓	✓	✓	x	x	x	x	x	x	x	x
国产光谱纯炭电极	✓	x	✓	✓	✓	x	x	x	x	x	x	x	x

\* ✓表示存在; x表示不存在。

由表 2 中可以看到,与进口石墨材料相比较,国产光谱纯炭电极含有较多量的硼。除此之外,就已检查过的元素而论,国产炭电极的杂质组成情况和核纯进口石墨材料的情况基本上是一样的。这就表明,用国产光谱纯炭电极做蒸发坩埚是有可能的。

为了确定炭电极中 B 和 Fe 对测定核纯产品中相应元素的定量影响,我们进一步测定了炭电极中硼和铁的有效含量。所谓硼(或铁)的有效含量系指在所选定的蒸发条件下能被蒸发出来并冷凝在铜冷凝电极上,从而对测定产生有效影响的那部分硼(或铁)的含量,它用对于铀量的相对百分含量来表示。

有效硼(或铁)含量的测定方法如下:取三个炭蒸发坩埚,编号为 I, II, III。在 I 中不加入任何物质,为空坩埚;在 II 中加入了 50 毫克八氧化三铀基体;在 III 中除加入了 50 毫克基体之外,还加入了  $1.5 \times 10^{-6}\%$  的硼(或  $7.81 \times 10^{-5}\%$  的铁),所加入的杂质量是相对于加入的基体量

而言的。然后,在选定的最佳实验条件下,将三个坩埚分别进行蒸发、冷凝和激发,并记录在同一光谱谱片上,测量这三种情况下 B 2497.73 (或 Fe 2599.40) 的黑度,并换算为光强和扣除背景,最后得到相应谱线的光强。据此并根据洛马金公式可以计算出硼(或铁)的有效含量。为了与工作曲线的条件一致,光谱是用两个冷凝电极在谱片的同一位置上重迭曝光得到的。实验结果列于表 3 中。

表 3 有效硼和铁的测定结果

测得光强 谱线(λ)	编号	I	II	III	有效含量, %
		空炭坩埚	空炭坩埚加入基体	空炭坩埚加入基体, 已知量杂质	
B 2497.73		7.84	15.13	22.79	$4.4 \times 10^{-6}$
Fe 2599.40		5.25	12.0	31.6	$2.1 \times 10^{-5}$

现以有效硼含量的计算为例来说明有效含量的计算方法。设炭坩埚中有效硼含量为  $x \times 10^{-6}\%$ , 基体中含硼量为  $y \times 10^{-6}\%$ , 在基体中加入的已知硼量为  $1.5 \times 10^{-6}\%$ , 根据洛马金公式可相应地列出三个方程式:

$$7.84 = a[x \times 10^{-6}\%]^b, \tag{1}$$

$$15.13 = a[(x + y) \times 10^{-6}\%]^b, \tag{2}$$

$$22.79 = a[(x + y + 1.5) \times 10^{-6}\%]^b. \tag{3}$$

在硼含量很小时, 可取  $b \approx 1$ , 解联立方程, 即可求出  $x = 1.53$ , 即炭坩埚中有效硼含量为  $1.53 \times 10^{-6}\%$ 。用相同的方法求出炭坩埚中有效铁含量为  $2.1 \times 10^{-5}\%$ 。由所求得的结果可以看出, 炭坩埚中有效硼含量和有效铁含量分别低于核纯材料中硼和铁所允许的最高含量, 也就是说, 从纯度上考虑, 国产光谱纯炭电极在蒸发法光谱分析中可用做蒸发坩埚。

应该指出, 在测定炭坩埚中杂质的有效含量时, 炭坩埚未加任何预处理。显然, 所求出的杂质有效含量还包括了坩埚加工过程中可能引入的沾污。由此可以看出, 炭坩埚中实际有效硼含量和有效铁含量还要低于前面所求得的数量。

为了减小炭坩埚中杂质对测定结果的不利影响, 我们对炭电极中杂质的清除方法进行了一些试验。试验结果表明, 不论用 6N 盐酸或硝酸处理 12 小时, 或者在蒸发仪上于  $1000^\circ\text{C}$  下处理 30 秒, 都不能完全除去炭电极中的硼, 而只能除去电极表面层的硼, 也就是说能降低炭电极中有效硼含量。

考虑到炭坩埚的机械强度小, 在电弧中烧损速度快, 为了使炭坩埚在经过预处理(在  $1600^\circ\text{C}$  蒸发 30 秒)后, 在以后的蒸发过程中仍能保持必要的强度, 我们将炭坩埚的壁厚度和装样孔的深度比石墨坩埚增加了些。实验中用炭坩埚及激发电极的形状表示在图 1 中。

为了更确切地证明国产光谱纯炭电极在蒸发法光谱分析中的可用性, 我们分别用国产光谱纯炭电极和进口核纯石墨做蒸发坩埚制作了硼、铜、铁、锰的工作曲线(参见图 8—

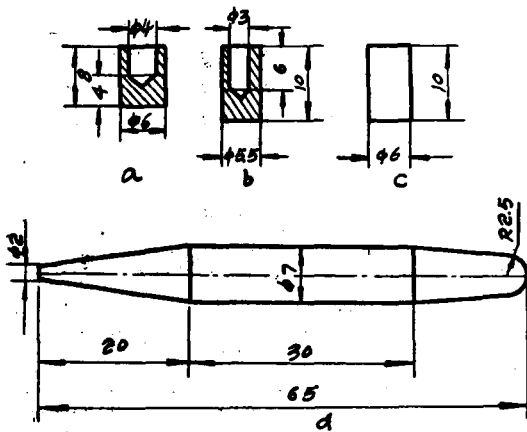


图 1 坩埚及激发电极形状  
a—石墨坩埚形状;  
b—炭坩埚形状;  
c—钢冷凝电极形状;  
d—激发上电极形状。

11), 对所有被测定元素而言, 用两种坩埚材料所得到的工作曲线基本上是一致的, 这也证明了用国产灯塔牌光谱纯炭电极做蒸发法光谱分析中的蒸发坩埚是可以的。

由上述种种研究结果可以做出结论: 国产光谱纯炭电极经过简单的预蒸发处理和将坩埚形状做适当改进之后, 能用做蒸发法光谱分析中的蒸发坩埚。

### 杂质蒸发条件和杂质冷凝层光谱激发条件的研究

在蒸发法光谱分析中, 杂质冷凝率和得到的杂质冷凝层的性能, 直接影响到测定杂质的灵敏度和准确度。杂质冷凝率的研究表明, 在一系列影响杂质冷凝率的因素中, 温度测量和控制具有首要的意义。文献指出, 在测定 Ni 时, 与蒸发过程相联系的总误差为  $\pm 13\%$ , 而由于温度测量和控制而引起的误差就占  $\pm 12\%$ <sup>[8,10]</sup>。关于蒸发温度和蒸发时间的选择原则和选择方法, 在文献中已有叙述<sup>[8]</sup>。文献也指出, 在选择好合适的蒸发条件之后, 蒸发法光谱分析的灵敏度主要取决于在某光源中测定杂质的绝对灵敏度, 而后者又取决于杂质光谱线强度与谱线附近的背景强度之比。激发杂质冷凝层光谱既可采用电弧光源<sup>[6]</sup>, 也可以采用火花光源, 而采用铜极火花法者居多<sup>[7,12,13,15,16]</sup>。只要蒸发所得到的杂质冷凝层足够坚固, 不论采用电弧光源, 还是采用火花光源, 对多数元素都可以达到很高的灵敏度。

实验是在苏联 IC-3 型蒸发仪上进行的<sup>[6]</sup>, 用光学高温计测量蒸发坩埚表面中间的温度。用 Q-24 型水晶摄谱仪摄谱。研究方法是采用光谱学方法, 即研究杂质光谱线强度和光谱线附近的背景强度随被研究参数而变化的关系, 由这变化中找出相对的合适的实验条件。这种研究方法无疑是可行的, 因为光谱分析的灵敏度和再现性取决于光谱线强度与背景强度的比值的大小及其稳定性。

我们主要研究蒸发时间、蒸发温度、曝光时间和激发电弧电流强度等因素的影响。得到的实验结果列入表 4, 5 和图 2—7 中。

表 4 杂质相对冷凝率\*与蒸发时间的关系

相对冷凝率 蒸发时间, 秒	45	90	120	150	180
杂质谱线					
Cd II 2265.02	79	93	93	100	79
B I 2496.78	78	100	82	80	90
Mn II 2593.73	100	99	84	83	86
Fe II 2395.63	100	100	98	83	86

\* 相对冷凝率即该条件下的谱线强度与该谱线最大强度值之比(均已扣除背景)。

实验条件: 蒸发温度 1800°C, 升温时间 30 秒, 试样量 40 毫克, 杂质含量 B  $10^{-4}\%$ , Cd  $2 \times 10^{-4}\%$ , Mn  $10^{-3}\%$ , Fe  $2 \times 10^{-4}\%$ 。

表 5 杂质相对冷凝率与蒸发温度的关系

相对冷凝率 蒸发温度, °C	1400	1600	1700	1800	1900	2000
杂质谱线						
Cd II 2265.02	23	55	67	85	82	100
B I 2496.78	50	61	75	100	85	—
Mn II 2593.73	30	46	53	91	100	76
Fe II 2395.63	—	65	80	100	98	87

实验条件: 升温时间 30 秒, 蒸发时间 90 秒, 试样量 50 毫克, 杂质含量 B  $4.9 \times 10^{-5}\%$ , Cd  $8.4 \times 10^{-5}\%$ , Fe  $9.8 \times 10^{-5}\%$ , Mn  $4.9 \times 10^{-4}\%$ 。

由表4和5中的结果看出,在炭蒸发坩埚和铜冷凝电极的距离约为2毫米时,在30秒内将炭坩埚升温到1800℃,并在1800℃保温90秒是最适宜的蒸发条件。进一步提高蒸发温度或延长蒸发时间都不能导致相对冷凝率的相应增加。

由图2—7可以看出,曝光时间超过15秒之后,谱线强度随曝光时间的增加而增加甚小,而背景强度随曝光时间的增加而增加较快。硼、镉谱线在电流为10安培时达到最大值,而铁、锰谱线强度随电弧电流的增加而单调地上升,背景强度在所有情况下都随电弧电流的增加而增加。考虑到测定硼、镉的重要性,选取电弧电流10安培和曝光时间15秒作为以后工作的条件是适宜的。

### 工作曲线的制作和试样分析

根据上面的研究结果拟定了分析的具体操作程序,建立了工作曲线,并分析了实际试样。具体操作程序如下:用合格的八氧化三铀基体按浸湿法并以待测定杂质高低浓度相互搭配的

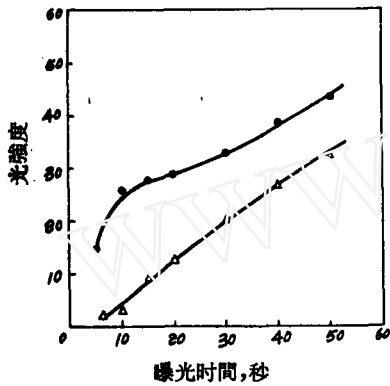


图2 Cd 2288.02 强度和背景强度与曝光时间的关系  
●——分析线强度;  
△——背景强度。

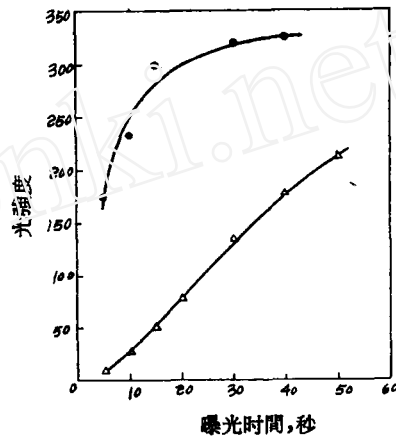


图3 B 2496.78 强度和背景强度与曝光时间的关系  
●——分析线强度;  
△——背景强度。

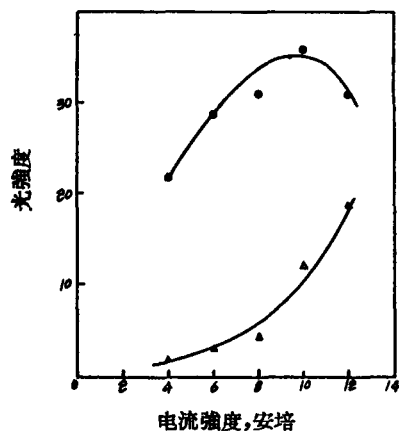


图4 Cd 2288.02 强度和背景强度与电弧电流的关系  
●——分析线强度; △——背景强度。

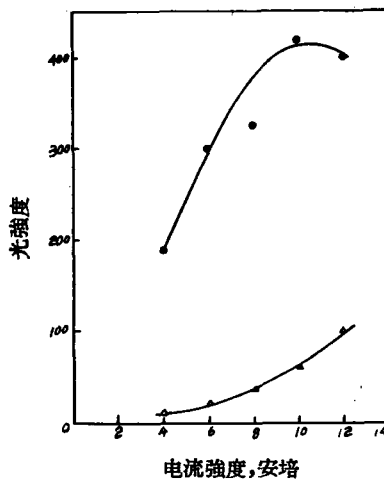


图5 B 2496.78 强度和背景强度与电弧电流的关系  
●——分析线强度; △——背景强度。

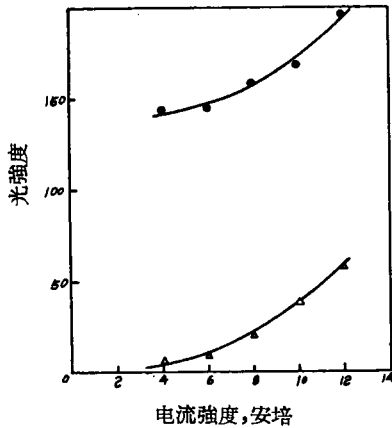


图 6 Fe 2382.0 强度和背景强度与电弧电流的关系  
●——分析线强度; △——背景强度。

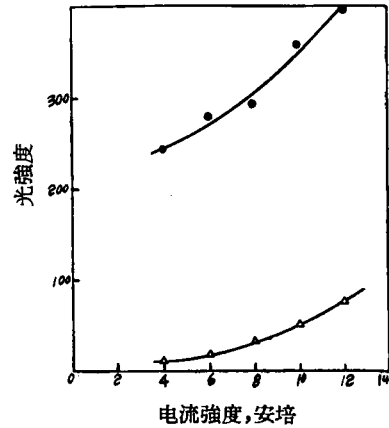


图 7 Mn 2605.69 强度和背景强度与电弧电流的关系  
●——分析线强度; △——背景强度。

方式配制标准试样。取已配好的标准试样 50 毫克,放入如图 1b 所示的炭坩埚中(坩埚预先在蒸发仪上于 1600℃下加热 30 秒),调节坩埚和铜冷电极的距离约为 1.5—2 毫米,于 30 秒内将坩埚升温到 1800℃,并在此温度下保温一分半钟,被蒸发出来的杂质冷凝收集在铜冷电极(图 1c)的端面上。将带有杂质冷凝层的铜电极在交流电弧中激发被测杂质的光谱,摄谱条件见表 6。

用黑度计测定分析线的黑度,换算为强度后扣去背景,按三标准试样法建立  $\log I - \log C$  工

表 6 摄谱条件

摄谱仪	狭缝	遮光板	光圈	极间距	光源
Q-24 型	10 微米	5 毫米	1/15	使电极间隙在遮光板上的相高恰为 5 毫米	ABR-3 型交流电弧
激发电流	曝光时间	光谱谱板	显影液	显影温度	显影时间
10 安培	2×15秒(两次重迭曝光)	阿克发远紫外板	米多尔-海得洛显影液	18±2℃	3 分

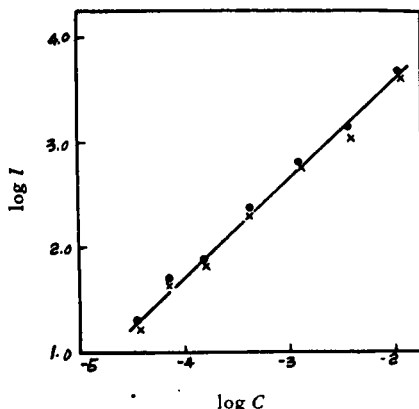


图 8 B 2497.73 工作曲线  
●——炭坩埚; ×——石墨坩埚。

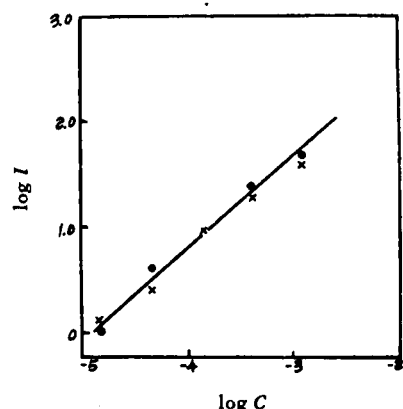


图 9 Cd 2288.02 工作曲线  
●——炭坩埚; ×——石墨坩埚。

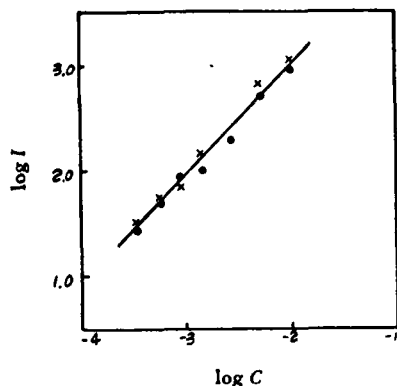


图 10 Fe 2599.40 工作曲线  
x——炭坩埚；●——石墨坩埚。

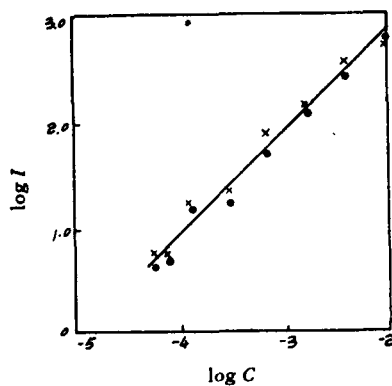


图 11 Mn 2593.73 工作曲线  
x——炭坩埚；●——石墨坩埚。

作曲线(见图 8—11), 其中  $I$  为谱线光强,  $C$  为相对于八氧化三铈基体的重量百分含量。分析未知样品时, 先将样品转为八氧化三铈, 然后按建立工作曲线的同样程序处理, 根据在同一光谱板上所做的工作曲线求出未知样品中待测元素的含量。我们分析了若干氧化物和重铈酸铵样品, 得到了甚为满意的结果。

如果以校正后的工作曲线的下限作为测定灵敏度, 则我们达到的灵敏度分别为: B  $3.5 \times 10^{-3}\%$ ; Cd  $1.5 \times 10^{-3}\%$ ; Fe  $3.3 \times 10^{-4}\%$ ; Mn  $5.7 \times 10^{-3}\%$ 。误差如以算术平均误差表示, 在测定最低浓度处分别为 B  $\pm 10\%$ ; Cd  $\pm 15\%$ ; Fe  $\pm 4\%$ ; Mn  $\pm 14\%$ 。

## 讨 论

### 关于炭坩埚中杂质有效含量的测定方法

文中所提出的测定方法只有在下述两前提成立时才是正确的。因此, 在应用该测定方法时, 应该进行具体的分析。第一个前提, 炭坩埚中某杂质元素的有效含量部分、基体中原有的该杂质元素和新增加到基体中去的该杂质元素三者, 在蒸发性能上是一致的。别良也夫和查杰里用实验证明, 当蒸发温度高于  $1600^\circ\text{C}$  时, 杂质冷凝率与基体性质及杂质加入到基体中去的方法无关<sup>[8]</sup>, 这说明原来在基体中的杂质(不管是否进入到基体晶格中去)和新增加到基体中去的杂质在蒸发性能上是一致的。此外, 按照文中所给定的某杂质“有效含量”的意义就是指在选定的蒸发条件下能蒸发出来并冷凝在冷凝电极端面的杂质含量。显然, 就蒸发性能而论, 它和前二者应是一致的。对于在该条件下, 不能蒸发出的部分就认为是“无效含量”, 在工作中可以不予考虑。第二个前提, 炭坩埚中某杂质的有效含量在一定蒸发条件下是一定的, 它不随加入基体和新增加到基体中去的杂质而改变, 换言之, 就是基体和新增加到基体中去的杂质与炭坩埚之间不应发生改变该杂质有效含量的化学反应。应该指出, 这个前提并不是对所有杂质都是满足的, 对某些杂质是满足的, 而对另一些杂质可能不满足, 应该是有选择性的。我们在实验中用炭蒸发坩埚和石墨蒸发坩埚所得到的 B, Cd, Fe, Mn 四元素的工作曲线的一致性(见图 8—11), 就足以证明在我们的具体条件下基体和新增加到基体中去的杂质对石墨坩埚与对炭坩埚的相互作用(要是有的话)也是一致的。曼杰里什达姆等<sup>[6]</sup>和里比斯<sup>[10]</sup>在其论文中引用的 B, Fe, Ni 等蒸发法光谱分析(用石墨坩埚)和化学分析结果的一致性, 说明在石墨坩埚中, 基体和新增加到基体中去的杂质与蒸发坩埚之间没有影响蒸发法测定结果的化学反应发生。很显然, 这一结论同样也应该适用于炭蒸发坩埚的情况。



由上面的讨论可以看出,文中所提出的测定炭坩埚中杂质“有效含量”的方法在限定的前提下是正确的。“有效含量”这一概念的引入,在很大程度上简化了对所用坩埚材料纯度的检验工作,而且,使我们有可能只要经过简单的测定就可以大致地判断炭坩埚(也包括基体)中对我们感兴趣的杂质元素的含量,以决定它们能否在以后的实验工作中应用。此外,在分析未知样品时,在谱板上所测得的该元素某谱线的黑度,至少也是由蒸发坩埚和未知样品两者中同一元素辐射造成的综合积累结果,由此黑度(或光强)直接换算的杂质含量并不是未知样品的真实含量,只有在有效地扣除蒸发坩埚所引入的杂质量之后,这时求出的杂质含量才代表未知样品该杂质的真实含量。

顺便指出,通常制作工作曲线时所采用的以增量法校正“空白值”的方法,只有在“空白值”不随基体量和增加到基体中去的杂质而改变时才是正确的。也就是说只有在上面所提出的两个前提条件得到满足时才能是正确的。

### 关于各杂质元素的测定灵敏度

目前,我们已经达到的 B, Cd, Fe 等的测定灵敏度,相对于核纯分析要求来说还不很理想,其原因对不同元素有所不同。对镉而言,采用多次重迭曝光可以提高其灵敏度,我们采用四次重迭曝光时,可将其灵敏度提高到  $6 \times 10^{-6}\%$ 。影响硼、铁(特别是硼)的灵敏度的主要原因是“空白值”高,它对工作曲线的形状有重大影响,如果在建立工作曲线时不充分估计到此种影响,增量范围不够大时,即使是高浓度的实验点也仍不能摆脱“空白值”的影响,这时会使工作曲线的斜率远小于 1,从而导致错误的结论,这一点是应该特别注意的。造成“空白值”高的原因有四个:第一,炭坩埚中含有一定量有效硼和铁;第二,所用基体中亦含有少量硼和铁;第三,光谱分析过程中难于避免的沾污;第四,激发铜上电极中亦含有很微量的铁。在这四个因素中,前两个因素是主要的因素。因此,今后提高测定 B 和 Fe 的灵敏度的主要注意力应放在国产炭电极的进一步纯化和提高基体的纯度方面,特别要注意避免在制备基体的过程中一切可能引起的沾污。如果在这两方面有所进展,测定 B 和 Fe 的灵敏度还可在相当大的程度上得到提高。

### 关于第三元素的影响

我们对一般认为对激发光谱影响较大的钠的影响进行过一些试验,发现钠量大于  $10^{-3}\%$  时,使 Co II 2363.8 的黑度有显著增加,而通常这条谱线是用做 Fe, Ni 的内标线。Na 量即使达到  $10^{-1}\%$  时,对 B 2496.8, Ga 2500.2 的黑度也无明显影响; Na 量达到  $10^{-2}\%$  时,对 Cd 2288.0 的黑度亦无明显影响。至于其他元素以及杂质总量的影响,我们还未专门进行研究。但我们认为,这些问题是值得进一步专门研究的。

### 关于选用内标问题

对在蒸发法中是否应用内标问题,意见并不完全一致,多数作者认为应用适当的内标可提高测定准确度,尤其对较难挥发的元素(如 Ni, Cr)的测定更是如此。我们在工作中未使用内标,其原因是通常采用的铀内标的 Co II 2286.16 在电弧激发光源中对 Cd 2288.02 有干扰。

## 结 论

1. 研究了八氧化三铀基体的化学制备方法,制得了合格的八氧化三铀基体。用直接比较黑度法和增量法检查确定,基体中杂质含量低于核纯燃料中该元素的最高允许量,基体中各杂质的含量分别为:  $B < 5 \times 10^{-6}\%$ ;  $Cd < 2 \times 10^{-6}\%$ ;  $Fe < 10^{-4}\%$ ;  $Mn < 5 \times 10^{-5}\%$ 。

2. 提出了炭坩埚中杂质“有效含量”的测定方法,用实验测定了炭坩埚中有效硼和有效铁含量分别为:  $B = 4.4 \times 10^{-6}\%$ ;  $Fe = 2.1 \times 10^{-5}\%$ 。并且证明,国产灯塔牌光谱纯炭电极经过高温预处理和适当地改进坩埚形状之后,可以在蒸发光谱分析中用做蒸发坩埚来分析核纯八氧化三铀中的硼、镉、铁和锰。

3. 研究了同时测定八氧化三铀中 B, Cd, Fe, Mn 的蒸发条件和激发条件。实验证明:在蒸发坩埚与铜冷凝电极距离约为 1.5—2 毫米、试样量为 50 毫克的情况下,蒸发温度为 1800°C,升温时间为半分钟,保温时间为一分半钟是最适宜的蒸发条件。实验结果表明,用交流电弧 10 安培激发杂质冷凝物光谱,其测定灵敏度和准确度均能基本上满足核纯分析的要求。

4. 用已确定的实验条件分析了合成试样和未知试样,获得了甚为满意的结果,如果以校正后的工作曲线下限作为测定灵敏度,则我们达到的灵敏度分别为:  $B 3.5 \times 10^{-5}\%$ ;  $Cd 1.5 \times 10^{-5}\%$ ;  $Fe 3.3 \times 10^{-1}\%$ ;  $Mn 5.7 \times 10^{-5}\%$ 。误差如以算术平均误差表示,在测定最低浓度处分别为:  $B \pm 10\%$ ;  $Cd \pm 15\%$ ;  $Fe \pm 4\%$ ;  $Mn \pm 14\%$ 。

本论文曾在核委化学组北京地区第 22 次学术报告会上报告过,会上有些同志对本工作提出了一些有益的意見和建議。会后,我们参照这些意見和建議又对本文做了修改和补充,并对某些实验结果进行了验证。我们对这些提出过有益意見和建議的同志们表示衷心的感谢。

### 参 考 文 献

- [1] В. В. Шевченко, Б. Н. Судариков, Технология урана, стр. 217, Москва, 1961.
- [2] Ю. В. Яковлев, Заб. лаб., 6, 643 (1962).
- [3] В. F. Scribaer, H. R. Mullin, 原子能译丛, 3, 216 (1962).
- [4] В. К. Прокофьев, Н. С. Свентицкий, К. И. Таганов, Материалы X Совещания по спектроскопии, том II, физ. сб., № 4, стр. 42.
- [5] А. Н. Зайдель, Н. И. Калитеевский, А. Н. Разумовский, 稀土元素(制取、分析、应用), 216 頁.
- [6] С. Л. Мандельштам, Н. Н. Семелов, З. М. Туровцева, 物理译丛: 蒸发法光谱分析文集, 1—16 頁.
- [7] А. Н. Зайдель, Н. И. Калитеевский, Л. В. Липис, М. П. Чайка, Ю. И. Беляев, 物理译丛: 蒸发法光谱分析文集, 17 頁.
- [8] Ю. И. Беляев, А. Н. Зайдель, 同上书, 40 頁.
- [9] А. Н. Зайдель, Н. И. Калитеевский, Г. Г. Кунд, З. Г. Фраткин, 原子能译丛, 8, 730 (1962).
- [10] Л. В. Липис, 物理译丛: 蒸发法光谱分析文集, 81 頁.
- [11] Pszonicki Leon, 化学文摘(分析化学部分), 2, 36 (1962).
- [12] Н. И. Калитеевский, А. А. Липовский, А. Н. Разумовский, П. П. Якимова, 物理译丛: 蒸发法光谱分析文集, 78 頁.
- [13] А. Н. Зайдель, Н. И. Калитеевский, Л. В. Липис, М. П. Чайка, 同上书, 31 頁.
- [14] А. Н. Зайдель, Н. И. Калитеевский, Л. В. Липис, В. М. Тараканов, 同上书, 55 頁.
- [15] Е. И. Захаров, Л. В. Липис, К. И. Петров, 同上书, 98 頁.
- [16] А. Н. Зайдель, Л. В. Липис, К. И. Петров, 同上书, 101 頁.
- [17] А. А. Арипов, Л. М. Иванцов, 同上书, 62 頁.
- [18] Д. М. Шварц, Л. Н. Капорский, 同上书, 71 頁.
- [19] Е. В. Геркен, Л. М. Иванцов, Материалы X совещания по спектроскопии, том II, Физ. Сб., № 4, стр. 32.
- [20] О. Ф. Дегтярева, Н. В. Федяева, М. Ф. Островская, Заб. лаб., 27, № 7, 842 (1961).
- [21] В. В. Шевченко, Б. Н. Судариков, Технология Урана, стр. 219; 236—238, Москва, 1961.
- [22] 吳必度, 化学世界, 2, 77 (1960).
- [23] А. Н. Зайдель, Н. И. Калитеевский, Л. В. Липис, М. П. Чайка, Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов, стр. 32—39, Физматгиз, 1960.

(编辑部收稿日期 1963 年 8 月 8 日)