

高纯四氯化锗测试样品的采集和制备方法研究

普世坤 林作亮 吴王昌 李正美 罗国利 王仙琴

(云南临沧鑫圆锗业股份有限公司, 昆明 650503)

摘要 针对光纤级高纯四氯化锗(99.999999%)中痕量含氢杂质吸收峰红外透过率检测(FTIR)用试样的采集,以及痕量金属杂质的电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定用试样的制备方法进行了系统研究。设计开发了用于检测痕量含氢杂质吸收峰红外透过率的样品采集实验装置,实现了含氢杂质(如—OH、—CH、HCl等)吸收峰的红外透过率在线连续测试,试样采集过程全密闭进行,避免了采样过程的二次污染,采样过程流程简短,操作简便;实验优选了在制备 ICP-MS 法测定痕量金属杂质用的试样过程中消除四氯化锗基体干扰、防止砷等易挥发杂质损失以及防止样品处理过程污染试样的制样方法,实现了试样制备过程二次污染源的有效控制,制样过程试剂消耗量少,制备时间短,待测元素无损失。

关键词 光纤用四氯化锗;痕量杂质;傅氏转换红外线光谱法;ICP-MS;检测;采样;制备

中图分类号: O652.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2020)01-0016-04

Study on Sampling and Preparation of High Pure Germanium Tetrachloride Test Samples

PU Shikun, LIN Zuoliang, WU Wangchang, LI Zhengmei, LUO Guoli, WANG Xianqin

(Yunnan Lincang Xinyuan Germanium Industry Co., Ltd., Kunming, Yunnan 650503, China)

Abstract In this paper, the sample collection for trace hydrogen impurity absorption peak infrared transmittance (FTIR) of high purity tetrachloride germanium (99.999999%) and the preparation of sample for determination of trace metal impurity by ICP-MS are studied systematically. A testing device of samples for detecting the infrared transmittance of absorption peak of trace hydrogen impurity was designed and developed, which implements the infrared absorption peak transmittance online continuous testing of hydrogen impurity (e. g. —OH, —CH, HCl, etc.). The sample collection process is fully airtight, to avoid the secondary pollution insampling process. In addition, this process is brief and easy to operate. The method of sample preparation for ICP-MS determination of trace metal impurities was optimized, which can eliminate the interference of germanium tetrachloride matrix, prevent the loss of volatile impurities such as arsenic and prevent the contamination of samples in the process of sample treatment. The effective control of secondary pollution source in sample preparation process is realized, meanwhile, less reagent consumption, shorter preparation time and no loss of elements to be measured during sample preparation process.

Keywords germanium tetrachloride for optical fibers; trace impurity; FTIR; ICP-MS; detection; sampling; preparation

收稿日期: 2019-07-01 **修回日期:** 2019-10-09

作者简介: 普世坤,男,正高级工程师,主要从事锗等稀有金属提取新工艺技术开发,锗新型功能材料制备,锗等有色金属分析测试方法研究。E-mail:3289776926@qq.com

本文引用格式: 普世坤,林作亮,吴王昌,等. 高纯四氯化锗测试样品的采集和制备方法研究[J]. 中国无机分析化学, 2020,10(1):16-19.

PU Shikun, LIN Zuoliang, WU Wangchang, et al. Study on Sampling and Preparation of High Pure Germanium Tetrachloride Test Samples[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020,10(1):16-19.

引言

锗是稀缺战略资源,是国防、通讯及新能源领域不可替代的关键材料,国家已列入战略储备。我国锗资源储量约 3 500 t,占世界 40.7%,居第二位,锗年产量约 120 t,占世界 70%,居第一位。光纤是光通讯科技与产业的基础,高纯度四氯化锗是高品级石英系光纤不可缺少的关键原料,它作为石英系光纤中的主要掺杂剂,旨在提高光纤的折射指数、降低光损耗,进而提高光纤的传输距离^[1]。

四氯化锗在光纤中的分布和含量决定了光纤的关键性能指标,所以其本身的纯度直接影响光纤的品质^[2-3]。四氯化锗为无色油状液体,空气中发烟,遇水会立即发生分解,对金属有比较强烈的腐蚀作用。光纤用四氯化锗的质量主要决定于两大类杂质含量,一类是金属杂质,常规检测的元素有 Fe、Co、Ni、Mn、Cr、Cu 等;另一类是其中含氢杂质含量,主要有:—OH、—CH、HCl 等。两大类杂质的存在均将造成光传输损耗,包括吸收损耗和色散损耗。

研究表明,要实现光纤的吸收损耗小于 1 dB/km,光纤中金属杂质元素的含量必须小于 1 ng/g;由于—OH 等含氢杂质在红外光谱中有比较强烈的吸收,对光纤的吸收损耗影响非常大,如当光纤中—OH 的含量为 0.1 mg/g 时,在 1.39 μm 处的光纤吸收损耗将达到 55 dB/km。现代光纤对损耗的要求已经达到小于 0.05 dB/km(1.39 μm),因此,必须研制相应的取样、制样和分析方法以达到和满足四氯化锗材料纯度的测试要求。一般采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定其中金属元素、红外光谱法测定—OH、—CH 和 HCl 等含氢杂质,检出限完全能够满足光纤用高纯四氯化锗品质要求。

四氯化锗遇水会立即发生水解给样品制备带来一定困难,通过实验我们建立了在 100 级的超净工作台上在氮气或氩气气氛下减压分离基体四氯化锗后再溶解杂质元素的样品制备方法,经过加标回收实验,能够获得很好的回收率^[4]。

在含氢杂质测定过程中,必须在无氧无水条件下进行,红外吸收池不能为金属,且最好能够在红外光谱仪附近取样测定,为此我们设计制作了一套聚四氟乙烯吸收池,并且能根据测定的需要自如地变化吸收池的长度,以获得最佳的测定条件。由于采用基体分离技术,可以充分发挥 ICP-MS 法检出限低的优势^[5-6],同时可以有效避免记忆效应,提高样品分析速度。方法中 ICP-MS 法测定 Cr、Mn、Fe、

Co、Ni、Cu 等过渡元素的检出限均≤0.1 ng/g。红外光谱测定含氢杂质—OH、—CH 和 HCl 等的检出限可达 0.1 μg/g。

1 实验部分

1.1 含氢杂质红外透过率检测的取样和制样

1.1.1 取样

高纯四氯化锗中含氢杂质—OH、—CH、HCl 在 3 610、2 970~2 925、2 860~2 860 cm⁻¹ 波数产生吸收峰,吸收峰透过率的高低与杂质的含量成反比,通过测量其透过率间接地表征光纤用四氯化锗的质量。

现有四氯化锗红外检测仪所配套使用的样品池为不锈钢整体制造,样品池两头采用树脂胶将锗片黏在不锈钢孔内,外面再用不锈钢螺帽压紧,其进出口阀门均采用不锈钢阀门。该种样品池存在以下几个缺点:1)样品池作为对红外检测使用,树脂胶使用不均匀,会对检测的四氯化锗的吸收峰或红外透过率有一定的影响;2)内部孔径太小,影响产品检测透过率,检测出空样品池红外透过率为 90%,对产品的检测结果有一定的偏差;3)大部分材质为不锈钢材质,检测使用的物质为高纯四氯化锗,四氯化锗腐蚀性强,不锈钢会影响高纯四氯化锗的质量。鉴于此,重新开发设计了一种新型的四氯化锗红外检测用样品池,如图 1 所示,该样品池包括池体、氟橡胶垫片以及球阀,池体通体用四氟乙烯制作,池体的内孔直径为 33 mm,氟橡胶垫为四块,分成两组设置在池体两端,每端设置有两块氟橡胶垫;在池体两端各设置一个聚偏氟乙烯制成的球阀。

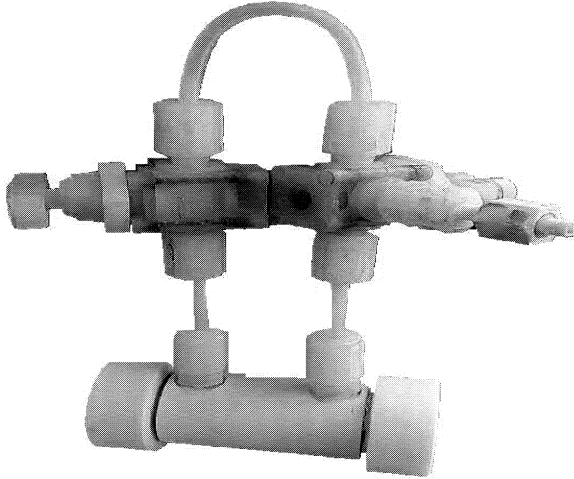


图 1 四氯化锗红外检测用样品池

Figure 1 Sample pool for infrared detection of germanium tetrachloride.

在取样前,先用 99.99999% 的高纯氮气(N_2)吹洗取样罐 20 min,同时,取样过程用浓 H_2SO_4 干燥四氯化锆和分散其中的有机官能团。取样前四氯化锆取样瓶用高纯氮气吹洗 20 min,同时用精馏瓶内的四氯化锆吹洗取样管道 3~4 次,将待取样品压入石英鼓泡瓶中,通高纯氮气 30 min,期间需要控制好氮气流量,以鼓泡瓶内产生连续的气泡为宜,最后再移至取样罐内,取样过程中确保四氯化锆和取样管道不能和空气接触。

1.1.2 制样与检测

放入待检测的四氯化锆时,将四氯化锆分别放在池体两端的两块氟橡胶垫之间,利用两块氟橡胶垫将四氯化锆夹紧使用,检测完毕后,只需取下池体两端最外层的氟橡胶垫即可拿下四氯化锆进行清洁,检测完的四氯化锆可回收使用。

四氯化锆红外透过率测试过程需在万级洁净实验室内进行,对温度湿度有严格控制要求。测量环境相对湿度不大于 30%,测量环境温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。样品池、管道和所有用具在使用前应进行洁净和干燥处理。

1.2 痕量金属杂质 ICP-MS 法检测的取样和制样

使用取样瓶取样时,应隔绝空气,用高纯氮气吹洗试样 30 min 后转移至取样瓶中,试样以灌满取样瓶为止。在此过程中需全程密封,杜绝泄露,然后送入 ICP-MS 检测样品制备室打开瓶盖,按要求取样进行制样。取样过程全程隔绝空气,防止空气污染样品,制样二次取样过程在百级洁净操作台进行。

1.2.1 制样设备与试剂

ICP-MS 样品制备装置如图 2 所示,主要包括三部分 1)电加热板:加热装有样品的烧杯;2)红外加热灯:辅助加热,保证温度上下均匀性;3)石英玻璃罩:制样过程中,防止外界产生污染。

试剂主要包括:去离子水,电导率不大于 $6.67 \times 10^{-2} \mu\text{S}/\text{cm}$,盐酸(BV 三级),硝酸(BV 三级),硫酸(BV 三级),高纯 N_2 (99.99999%)。

1.2.2 制样与检测

在制样过程中,先后抽取 6 mL 盐酸、2 mL 硝酸于 100 mL 石英烧杯中,轻轻摇匀,然后抽取 2.0~5.0 mL 高纯 GeCl_4 样品加入其中,轻轻摇匀静置 5 min。盖上表皿,在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下开始挥发溶样,10 min 后升温至 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$;在此期间,每 10 min 轻轻摇晃杯底以提升样品的氧化挥发效率,样品溶解 40 min 后调高温度至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,在溶样进行至 60~90 min 时,留意观察表皿及杯壁有无水解现象发生。

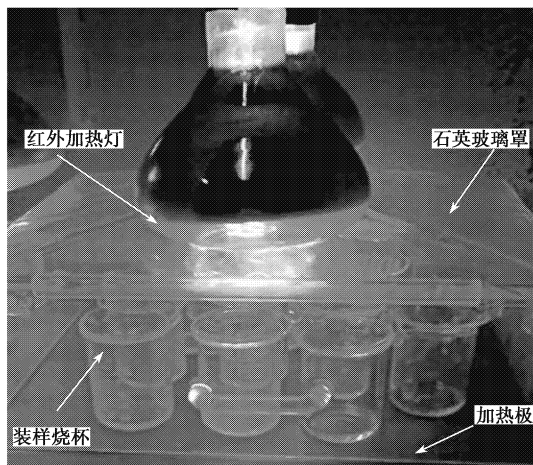


图 2 ICP-MS 制样过程装置图

Figure 2 Device diagram of ICP-MS sample preparation process.

稍移开表皿,先加 1.0 mL 电子纯浓硝酸后轻轻摇匀,再加 3.0 mL 电子纯浓盐酸,轻轻摇匀;补酸后,在温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下继续溶样 30 min,将温度上调至 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 继续溶样至样品挥发完全且表皿及杯壁清亮时取下表皿,继续加热溶液挥发至近干;取下趁热沿杯壁加入 1.0 mL 电子纯浓硝酸,继续加热挥发溶液至近干(约 0.2 mL),取下冷却后加入 0.5 mL 电子纯硝酸(1+1);并转移至事先已准确加有 0.1 mL 铋内标的 10 mL 容量瓶中,用超纯水稀释至刻度,摇匀待测。

2 分析与讨论

2.1 氮气吹洗置换取样罐对四氯化锆透过率的影响

实验研究表明,取样前,对取样罐进行氮气吹洗和没有进行氮气吹洗置换部分波段的透过率是不一样的,测试结果如表 1 所示,分析可知,氮气吹洗置换后的透过率要好于未进行氮气置换的透过率,所以为保证取样罐具有良好的背景,必须进行氮气吹洗置换,吹洗置换时间为 20 min。

2.2 As 元素痕量检测的影响因素

光纤级高纯四氯化锆痕量金属杂质元素检测中,主要检测的金属杂质包括:Mg、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、In、Pb、As 等元素,其中,As 元素的检测影响因素和对四氯化锆性能的影响尤为突出。研究表明,As 元素痕量检测的主要影响因素包括:硝酸用量、王水添加量以及制样方式等。

表 1 氮气吹洗置换取样罐对四氯化锗透过率的影响

Table 1 The influence of germanium tetrachloride transmittance for nitrogen purge sampling tank										
波数/cm ⁻¹	3 608±2	2 970~2 925	2 860~2 830	2 336±2	2 272±2	1 820±2	1 595±2	1 421±2	1 173±2	1 060~1 015
透过率/ %(N ₂)	63.27	99.60	99.69	99.73	99.99	99.35	99.14	99.93	99.98	95.85
透过率/ %(无 N ₂)	52.44	24.58	5.74	84.49	99.67	96.12	96.22	99.73	99.88	95.13

当配比中,盐酸量为 6 mL 时,随着硝酸的添加量的增加,光纤级高纯四氯化锗中痕量金属杂质元素检测中检测到 As 元素的含量呈上升趋势,检测结果如表 2 所示,当盐酸的加入量为 2 mL 时,检测到的 As 元素达到最大值。

表 2 不同硝酸用量对 As 元素检测结果的影响

Table 2 Influence of different nitrate dosage on detection results of As element						
HCl/mL	6	6	6	6	6	6
HNO ₃ /mL	0	1	1.5	2	2.5	3
痕量 As/(μg·kg ⁻¹)	0.96	2.03	4.89	7.14	6.83	5.92

同时,实验测试研究表明,随着王水加入量的增加,痕量金属杂质检测到 As 元素的含量也逐渐增加,当王水的加入量高于 8 mL 时,检测到 As 元素含量反而下降,测试结果见表 3。

表 3 不同王水加入量对 As 元素检测结果的影响

Table 3 Influences of different amounts of aqua regia on the detection results of As elements					
添加量/mL	4	5	6	8	10
As 痕量检测结果/(μg·kg ⁻¹)	3.09	4.53	6.27	7.14	6.11

此外,在制样过程中,使用王水制样与直接挥发 GeCl₄ 基体制样相比,检测到的 As 元素含量明显偏高,测试结果如表 4 所示。分析可能原因是:添加王水可以氧化四氯化锗中的金属元素,防止 As 等痕量杂质元素流失;而直接挥发 GeCl₄ 制样,在 GeCl₄ 挥发的同时,会带走部分 As 等痕量杂质元素,导致检测结果偏低。

表 4 制样方式对元素检测结果的影响

Table 4 Influence of sample preparation method on element detection results	
制样方式	As 痕量检测结果/(μg·kg ⁻¹)
添加 8 mL 王水	7.14
直接挥发	4.29

综上分析可得,在光纤级高纯四氯化锗 As 元素痕量检测中,当盐酸为 6 mL 时,硝酸的添加量为 2 mL,检测到的 As 元素达到最大值,在制样过程

中,王水的最优添加量为 8 mL,检测到的 As 元素含量达到 7.14 μg/kg。

3 结论

1)设计开发了用于检测痕量含氢杂质吸收峰红外透过率的样品采集实验装置,采样过程全密闭,过程简短,操作简便,避免了二次污染,实现了含氢杂质吸收峰的红外透过率在线连续测试。

2)优选了在制备 ICP-MS 测定痕量金属杂质用的试样过程中消除四氯化锗基体干扰、防止砷等易挥发杂质损失以及防止样品处理过程污染试样的制样方法,实现了试样制备过程二次污染源的有效控制,制样过程试剂消耗量少,制样时间短,待测元素无损失。

3)本取样、制样、分析方法具有检出限低、操作简便实用等特点,并与进口光纤用四氯化锗测试数据进行比对,测定结果与其吻合,能够满足光纤用四氯化锗纯度分析的要求。

4)本方法的成功应用为光纤级四氯化锗的质量检验提供了可靠的分析试样采集和制备方法,解决了光纤级高纯四氯化锗中痕量含氢杂质吸收峰红外透过率检测及痕量金属杂质测定用试样的采集和制备的关键技术难题,具有广阔的应用前景和显著的经济社会效益。

参考文献

[1]王少龙,雷霆,张玉林,等. 四氯化锗提纯工艺研究进展[J]. 材料导报,2006, 20(7):35-37.
WANG Shaolong, LEI Ting, ZHANG Yulin, et al. Research progress in purification of germanium tetrachloride [J]. Materials Review,2006, 20(7):35-37.
[2]陆跃武. 高纯 GeCl₄ 水解工艺的改进[J]. 广东有色金属学报, 2002, 12(增刊 1):36-38.
LU Yuewu. Improvement of hydrolytic process of high-purity GeCl₄ [J]. Journal of Guangdong Non-ferrous Metals,2002, 12(S1):36-38.