

# 磷酸盐激光玻璃中的铂污染

蒋仕彬 蒋亚丝 卓敦水

(中国科学院上海光机所, 201800)

**摘要:** 与硅酸盐激光玻璃不同, 玻璃液对铂坩埚的作用是磷酸盐激光玻璃中的铂的主要来源。本文报道了确定铂和氧反应进入玻璃的制约过程, 测定了各种熔制条件对玻璃中铂浓度的影响。

**关键词:** 激光玻璃, 铂污染

## Platinum pollution in phosphate laser glasses

*Jiang Shibin, Jiang Yasi, Zhuo Dunshui*

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai)

**Abstract:** Differing from silicate laser glass, the main source of platinum in phosphate laser glass is the dissolution of platinum. The dominant step for the reaction of platinum with oxygen and the effect of melting conditions on platinum concentration in glass were determined.

**Key words:** laser glass, platinum pollution

本工作以用于我国激光核聚变装置的  $N_{21}$  型国产激光玻璃为研究对象, 对磷酸盐激光玻璃熔制过程中铂的主要产生来源进行了分析, 研究了各种工艺条件对铂浓度的影响, 以便从工艺上采取措施, 实现在铂坩埚中制造“无铂”磷酸盐激光玻璃。

### 一、实 验

将石英坩埚熔制的, 不受污染的  $N_{21}$  玻璃熟料置入铂坩埚中于不同温度、时间、流动状态、气氛下再次处理, 观察玻璃中铂浓度的变化。除特殊说明外, 实验均在  $N_{21}$  玻璃实际生产熔化温度  $1300^{\circ}\text{C}$  下进行。

采用 DDO (双十二烷基二硫代乙二酰二胺) 比色法测定  $\text{Pt}^{n+}$  浓度。先用  $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、王水将  $0.2\sim 0.5\text{g}$  玻璃粉末试样溶解, 接着用  $\text{SnCl}_2$  将  $\text{Pt}^{4+}$  还原为  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  同 DDO 生成红色不溶性螯合物, 用三氯甲烷萃取, 以三氯甲烷为参比液在分光光度计上测定波长  $515\text{nm}$  处的光密度, 最后根据标准曲线计算玻璃中的  $\text{Pt}^{n+}$  浓度。分析误差不大于  $10\%$ 。

## 二、实验结果与讨论

### 2.1 铂的产生来源

普遍认为铂坩埚熔制玻璃时,玻璃液中的铂主要来自:(1)气氛中的氧和铂反应生成氧化铂后转移入玻璃液中,即气相转移;(2)玻璃液中的氧对铂坩埚的作用。硅酸盐玻璃中铂的来源一般认为主要是气相转移<sup>[1]</sup>,磷酸盐玻璃由于在组成方面和硅酸盐玻璃的差异,玻璃液对铂的作用较强。最近几年 Hoya 公司和 Schott 公司都发现磷酸盐玻璃中铂的浓度显著大于硅酸盐玻璃<sup>[2]</sup>,这表明玻璃液对铂的氧化作用可能是磷酸盐玻璃中铂的主要来源。作者对磷酸盐玻璃中铂的主要来源进行了分析,定量地确定了所占的比例。

将盛有 20g 无铂玻璃熟料、横截面积为  $9.6\text{cm}^2$ 、高 3cm 的刚玉坩埚放入直径 5cm、高 5cm 的空铂坩埚中保持 4.5h,在空气和氧气表面气氛下,玻璃中的  $\text{Pt}^{n+}$  浓度分别为 10~12 ppm 和 36~44 ppm。通过换算可知,在空气和氧气气氛中刚玉坩埚中玻璃液面的  $\text{Pt}^{n+}$  接收速率分别为  $5.1\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$  和  $18.4\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$  左右。

150g 无铂玻璃熟料在直径 5cm、高 5cm 的铂坩埚中熔制 4.5h,通氧鼓泡 3h,玻璃中的  $\text{Pt}^{n+}$  浓度为 90~100 ppm。由前面的计算结果可知,此实验条件下玻璃液面的  $\text{Pt}^{n+}$  接收速率小于  $18.4\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$ ,因此通过计算可知,由气相转移进入玻璃的  $\text{Pt}^{n+}$  的浓度不大于 11 ppm。仅占玻璃液中总  $\text{Pt}^{n+}$  浓度的 11~12%。相似的实验表明,在空气气氛中,由气相转移进入玻璃的铂仅占总铂浓度的 7~8%。

为了进一步研究玻璃液对铂的作用,将表面积为  $177\text{cm}^2$  的铂坩埚浸入装有 815g 玻璃熟料的刚玉坩埚中熔制 4.5h,玻璃中的  $\text{Pt}^{n+}$  浓度为 4.8 ppm,换算为单位铂坩埚表面所产生的  $\text{Pt}^{n+}$  的速率,其值为  $4.9\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$ 。同样实验条件下,用石英管插入玻璃液中进行鼓氧, $\text{Pt}^{n+}$  浓度为 25.6 ppm,单位铂坩埚表面产生  $\text{Pt}^{n+}$  的速率为  $26.1\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$ 。氧气鼓泡引起玻璃中氧分压增加,大大加速了玻璃中的氧和  $\text{Pt}^0$  的反应,玻璃中的  $\text{Pt}^{n+}$  显著增加。激光玻璃实际生产熔炼中,接受铂气相转移的玻璃液面面积仅为铂坩埚和玻璃液接触面积的五分之一,然而两者单位面积产生  $\text{Pt}^{n+}$  的速率可以认为相近,因此对磷酸盐激光玻璃而言,无论是小坩埚熔制还是大坩埚实际生产中,玻璃液对铂坩埚的作用是铂的主要来源。

### 2.2 玻璃液流动状态对铂浓度的影响

玻璃液中的氧和铂坩埚反应生成  $\text{Pt}^{n+}$  离子的过程包括 (1) 氧通过边界层传递到铂坩埚表面, (2) 氧和  $\text{Pt}^0$  反应生成  $\text{Pt}^{n+}$ , (3)  $\text{Pt}^{n+}$  通过边界层传递到玻璃液中三个部分。(1) 和 (3) 都取决于通过边界层的质量传递,和玻璃液的流动状态有密切的关系, (2) 和流动状态无关,因此可通过改变玻璃液的流动状态来确定玻璃液中的氧和铂反应生成  $\text{Pt}^{n+}$  的过程中影响反应的主要过程。为此测定了空气气氛中,不同熔制温度和不同搅拌速度下,150g 玻璃在直径为 5cm 的  $100\text{cm}^3$  的铂坩埚中熔制 4.5h 后玻璃试样的  $\text{Pt}^{n+}$  浓度。表 1 列出了实验结果。由表可以看出,熔制温度较低时,搅拌的试样的  $\text{Pt}^{n+}$  浓度接近不搅拌的两倍,随着熔制温度的提高,两者的相对差别减小。这是因为熔制温度较低时,玻璃的粘度较大,边界层较厚,反应物和生成物通过边界层的传递速度较小,质量传递对整个过程起着主要作用,叶浆的搅拌减薄了边界层厚度,加快了反应速度,因此搅拌试样和不搅拌试样的  $\text{Pt}^{n+}$  浓度相对差别较大;随着熔制

Table 1 Pt<sup>n+</sup> concentration of glasses melted under different conditions

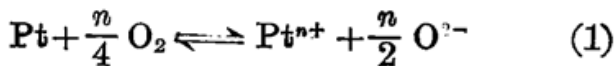
Melt Conditions	Pt <sup>n+</sup> Concentration (ppm)
1000°C (Stirless)	6.7
1000°C (Stirring)	13
1100°C (Stirless)	15
1100°C (Stirring)	29
1200°C (Stirless)	32
1200°C (Stirring)	41
1300°C (Stirless)	45
1300°C (Stirring)	50

温度的提高, 玻璃粘度减小、热运动加剧、边界层减薄, 搅拌对质量传递的影响降低, 两者的 Pt<sup>n+</sup> 浓度相对差别减小。以上所述表明, 熔制温度较低时, 氧和 Pt<sup>n+</sup> 通过边界层的质量传递速度对整个过程起着主要作用, 而熔制温度较高时, 氧和铂坩埚的反应速度起主要作用。

### 2.3 熔制温度对铂浓度的影响

不同熔制温度下, 将 150 g 玻璃熟料加入直径为 5 cm 的 100 cm<sup>3</sup> 的铂坩埚中, 半小时后开始通氧鼓泡, 氧气流量为 100 ml/min, 三小时后停止通气, 静置一小时后出炉, 分析 Pt<sup>n+</sup> 含量。图 1 示出了玻璃的熔制温度的倒数和 Pt<sup>n+</sup> 浓度的对数的线性关系。

在上述熔制条件下, 玻璃液中的氧和铂坩埚反应生成 Pt<sup>n+</sup> 的过程中起主要作用的是氧和铂的反应速度。氧和铂反应时存在如下的平衡式:



正反应速度远大于逆反应速度, 按照一般化学反应速度方程可得到

$$\frac{dC_{\text{Pt}^{n+}}^1}{dt} = k_0 e^{-E_0/RT} P_{\text{O}_2}^a \quad (2)$$

其中,  $C_{\text{Pt}^{n+}}^1$  为玻璃液产生的 Pt<sup>n+</sup> 浓度,  $t$  为熔制时间,  $k_0$  为频率因子,  $E_0$  为氧和铂的反应活化能,  $T$  为熔制温度,  $R$  为气体常数,  $a$  为反应级数,  $P_{\text{O}_2}$  为玻璃液中的氧分压。将式 (2) 积分并取对数后可得

$$\ln C_{\text{Pt}^{n+}}^1 = \ln k_1 - \frac{E_0}{RT} \quad (3)$$

式 (3) 中  $k_1$  为常数。在气相中经过相似的推导可得

$$\ln C_{\text{Pt}^{n+}}^2 = \ln k_2 - \frac{E_0}{RT} \quad (4)$$

$C_{\text{Pt}^{n+}}^2$  为通过气相转移进入玻璃的 Pt<sup>n+</sup> 浓度,  $k_2$  为常数, 式 (3)、(4) 相加得

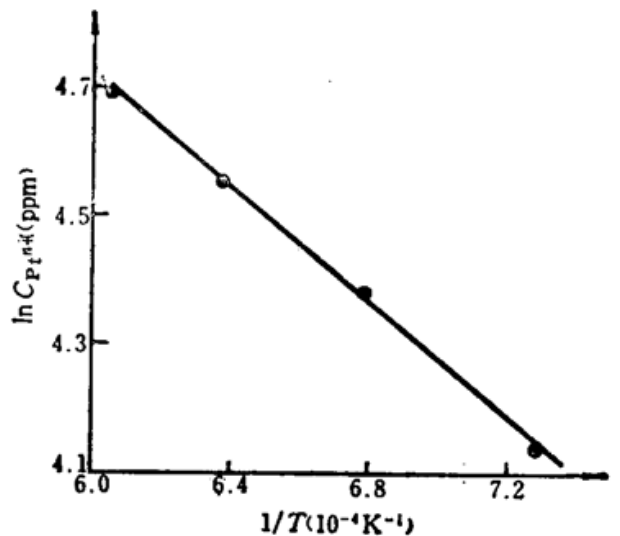


Fig. 1 Relation between the reciprocal of melting temperature and the logarithm of Pt<sup>n+</sup> concentration

$$\ln C_{\text{Pt}^{n+}} = \ln (k_1 + k_2) - \frac{2E_a}{RT} \quad (5)$$

式(5)中  $C_{\text{Pt}^{n+}}$  为玻璃中  $\text{Pt}^{n+}$  的总浓度。式(5)表明玻璃中  $\text{Pt}^{n+}$  浓度的对数和熔制温度的倒数成线性关系,和图1所示的实验结果相附合。

#### 2.4 熔制时间对铂浓度的影响

图2中示出了空气气氛下熔制的玻璃的铂浓度随时间的变化。表明玻璃液中的  $\text{Pt}^{n+}$  浓度和时间成线性关系。根据反应速度方程,玻璃液中的  $\text{Pt}^{n+}$  浓度可用下式表达:

$$C_{\text{Pt}^{n+}} = (k'_1 + k'_2)t \quad (6)$$

其中,  $C_{\text{Pt}^{n+}}$  为玻璃中  $\text{Pt}^{n+}$  的浓度,  $k'_1$ 、 $k'_2$  分别为与玻璃液和气相中铂和氧的反应有关的常数,  $t$  为熔制时间。式(6)表明玻璃中  $\text{Pt}^{n+}$  浓度和时间成线性关系。由于实验过程中是表面取样,  $\text{Pt}^{n+}$  的实验分析值大于玻璃液中的平均值,因此图2和文献[1]中一样,直线延长至熔制时间为零时  $\text{Pt}^{n+}$  浓度大于零。

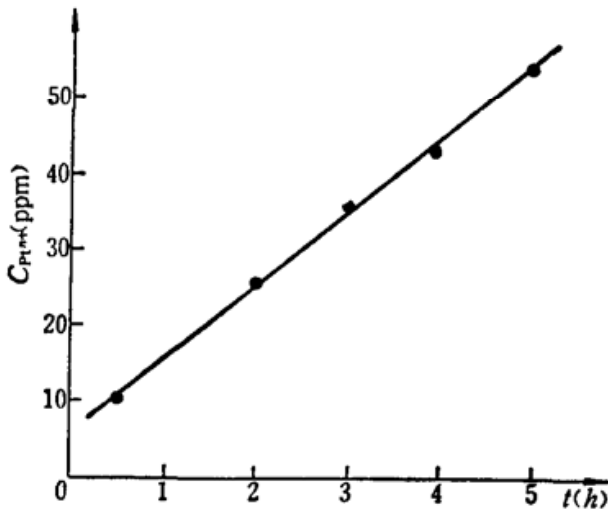


Fig. 2  $\text{Pt}^{n+}$  concentration vs melting time

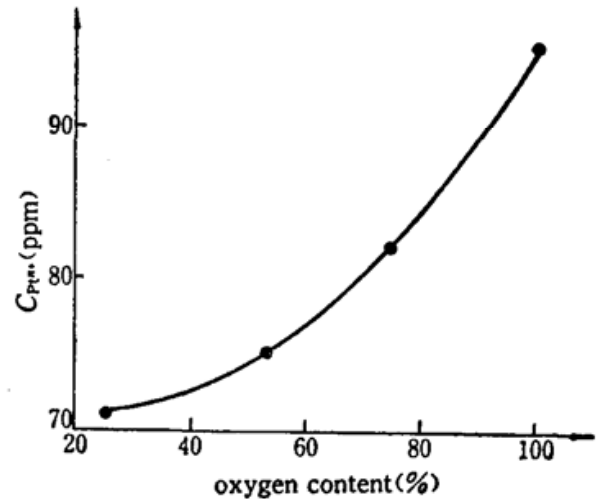


Fig. 3 Relation between the oxygen content of the bubbling gas and the  $\text{Pt}^{n+}$  concentration

#### 2.5 鼓泡气体氧含量对铂浓度的影响

图3表示了熔制温度  $1300^\circ\text{C}$ , 通气量  $100 \text{ ml/min}$ , 改变通气气氛氧含量时玻璃的铂浓度的实验结果。随着通气气氛中氧含量的增加,玻璃液和气相中的氧含量均增加,氧和铂的反应速度增大,从而使玻璃液中的  $\text{Pt}^{n+}$  浓度增加。

总之,从上述分析可得以下结论:

1. 与硅酸盐玻璃中铂的产生机理不同,磷酸盐激光玻璃中的铂除来自于气氛中的氧和铂坩埚作用生成氧化铂后转移入玻璃中以外,玻璃液中的氧和铂作用是铂的主要来源。
2. 熔制温度较低时,氧和  $\text{Pt}^{n+}$  通过边界层的质量传递速度对生成铂的整个过程起主要作用,而熔制温度较高时,氧和铂的反应速度起主要作用。
3. 玻璃中的铂浓度随着熔制温度的提高、熔制时间的延长和气氛中氧分压的增加而增大。

#### 参 考 文 献

- 1 毛锡贵 *et al.* 上海光机所报告集(八),1980, 42
- 2 J. H. Campbell, Laser Program Annual Report 1985, Lawrence Livermore National Laboratory, Livemore, Calif., UCRL-50021-85(1986), 6~17