

Antonina HORECKA, Tadeusz PUKAS
Instytut Chemii i Technologii
Nieorganicznej

SPKTRGRAFICZNE OZNACZANIE ŚLADOWYCH ZANIECZYSZCZEŃ
W TLENKU MAGNEZU WYSOKIEJ CZYSTOŚCI

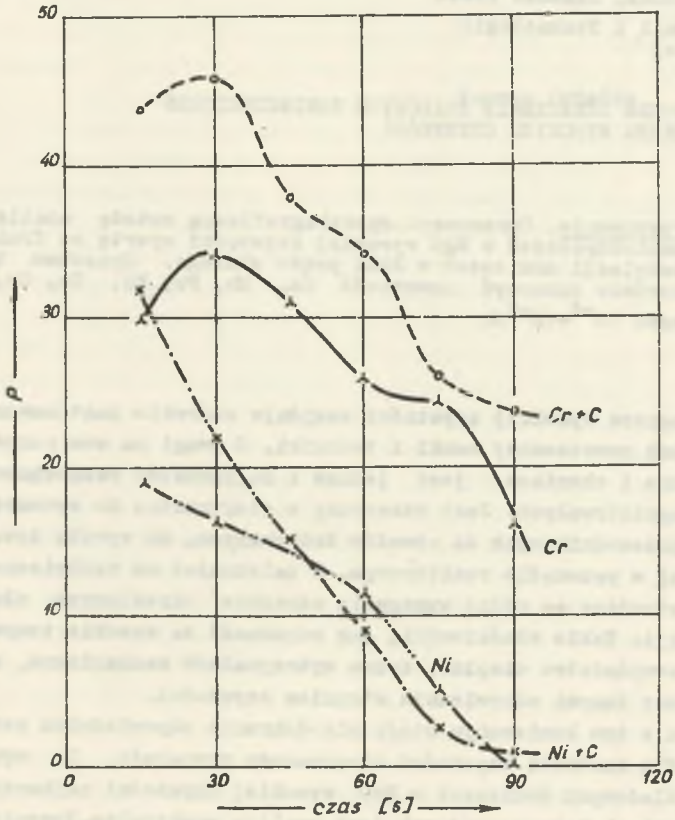
Streszczenie. Opracowano spektrograficzną metodę analizy śladowych zanieczyszczeń w MgO wysokiej czystości opartą na frakcjonowanej destylacji domieszek w łuku prądu stałego. Sposobem tym można równocześnie oznaczyć zawartość Ca, Mn, Fe, Ni, Co, Cr, Pb, Ag, Cu rzędu 10^{-4} - 10^{-5} %.

Tlenek magnezu wysokiej czystości znajduje szerokie zastosowanie w różnych gałęziach nowoczesnej nauki i techniki. Z uwagi na swe cenne właściwości fizyczne i chemiczne jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych materiałów ogniotrwałych. Jest stosowany w elektronice do wytwarzania urządzeń półprzewodnikowych do obwodów drukowanych, do wyrobu tzw. ceramiki specjalnej w przemyśle reaktorowym. W zależności od technicznego przeznaczenia, stawiane są różne wymagania odnośnie określonych właściwości tej substancji. Takie właściwości, jak odporność na wysokie temperatury i korozję, przewodnictwo cieplne, dobra wytrzymałość mechaniczna, uwarunkowane są między innymi odpowiednim stopniem czystości.

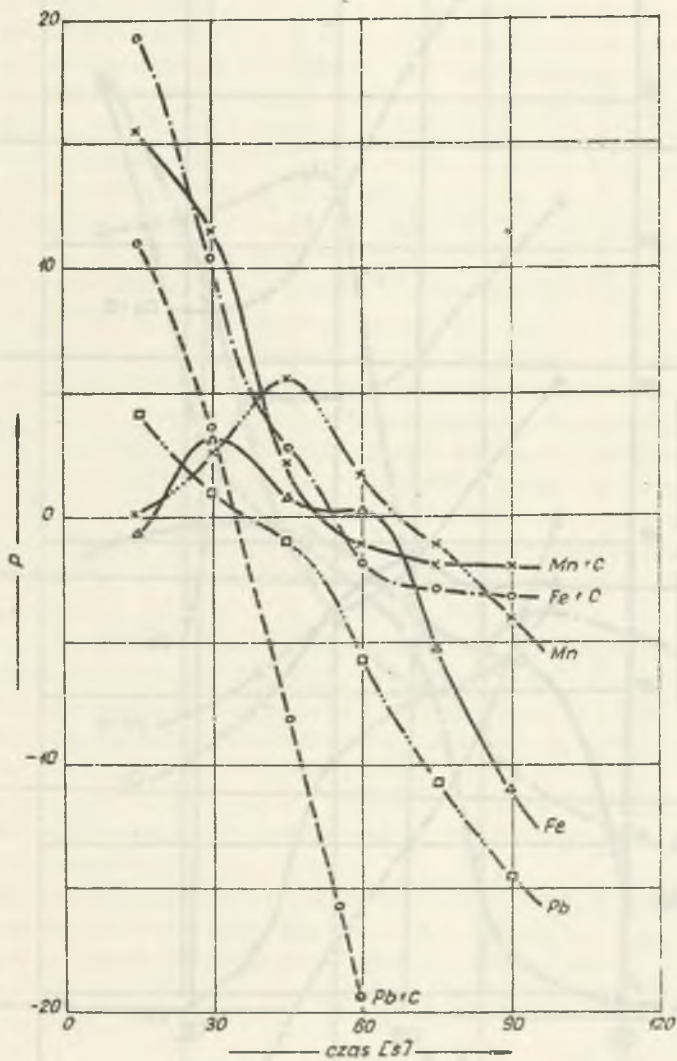
W związku z tym koniecznym staje się dobranie odpowiednich metod analitycznych dla kontroli czystości stosowanego preparatu. Do wyznaczenia zawartości śladowych domieszek w MgO wysokiej czystości najbardziej przydatna w warunkach laboratoryjnych jest analiza spektralna. Pozwala ona bowiem na jednoczesne oznaczenie szeregu pierwiastków z dostateczną czułością rzędu $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ % [1,2,3,4].

1. Część doświadczalna

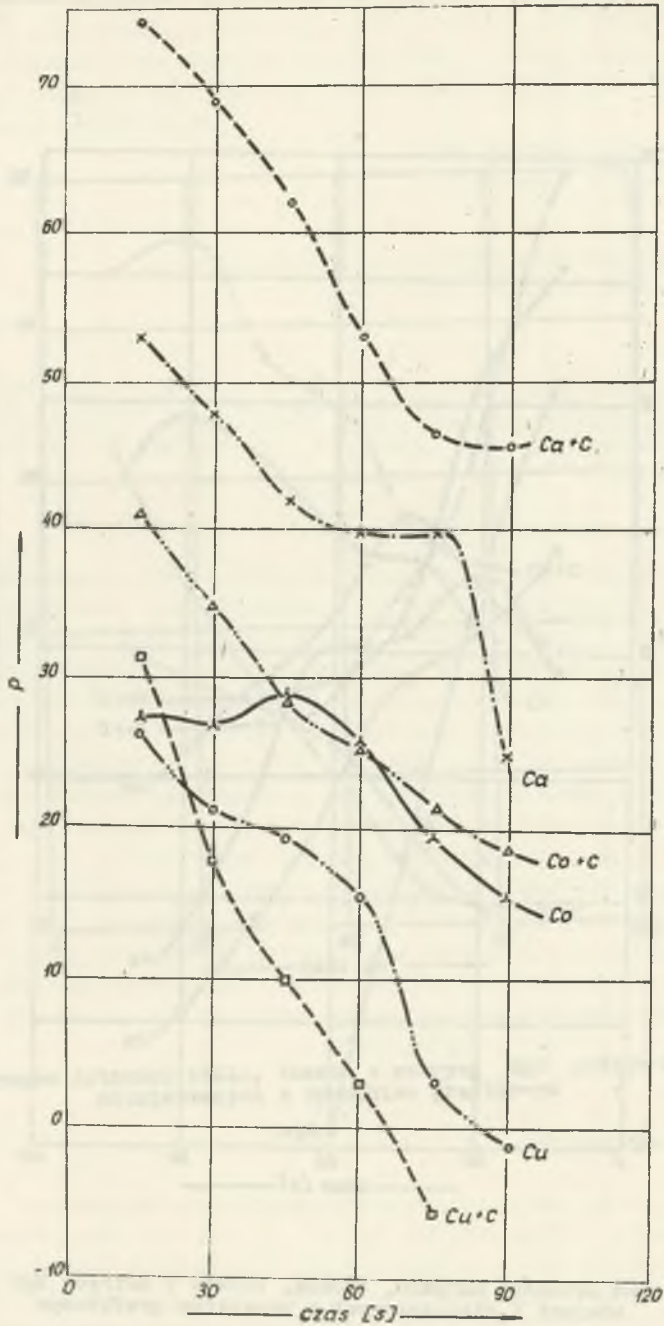
W naszej pracy zaproponowano prosty sposób bez zagęszczania spektralnego oznaczenia Ca, Mn, Fe, Ni, Co, Cr, Pb, Ag, Cu w MgO i związkach magnezu. Zastosowano metodę frakcjonowanej destylacji domieszek z MgO w łuku prądu stałego. Tlenek magnezu z powodu swej wysokiej temperatury topnienia (2800°C) i wrzenia (2825°C) należy do związków trudno destylujących w łuku elektrycznym.



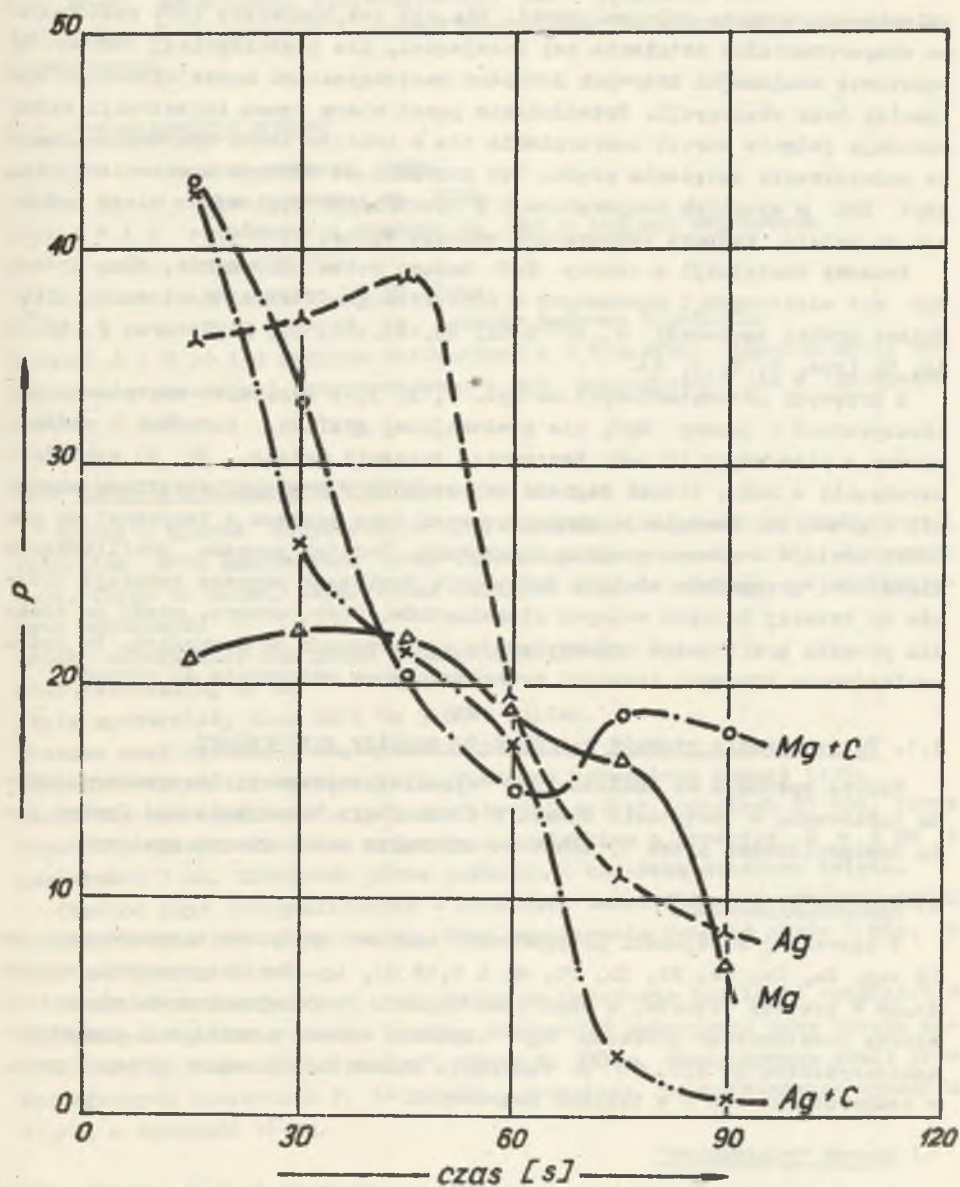
Rys. 1. Krzywe lotności niklu, chromu z matrycy MgO próbek mieszanych i niemieszanych z proszkiem grafitowym



Rys. 2. Krzywe lotności manganu, żelaza, ołowiu z matrycy MgO próbek mieszanym i niemieszanym z proszkiem grafitowym



Rys. 3. Krzywe lotności wapnia, kobaltu, miedzi z matrycy MgO próbek mieszaných i niemieszanych z proszkiem grafitowym



Rys. 4. Krzywe lotności srebra, magnezu z matrycy MgO próbek mieszanych i niemieszanych z proszkiem grafitowym

Dla danych warunków wzbudzenia, kolejność destylacji zanieczyszczeń zmienia się wraz ze składem próbki. Dlatego też, konieczne jest każdorazowe eksperymentalne ustalenie tej kolejności, dla poszczególnej osnowy. Na podstawie znajomości krzywych lotności zanieczyszczeń można wyznaczyć optymalny czas ekspozycji. Przedłużanie ponad miarę czasu rejestracji widma powoduje jedynie wzrost zaczernienia tła w pobliżu linii spektralnej. Znaczne podwyższenie natężenia prądu, też prowadzi do wzrostu zaczernienia tła, gdyż MgO w wysokich temperaturach w elektrodach węglowych ulega redukcji do metalu, którego temperatura wrzenia wynosi 1110°C .

Procesy destylacji z osnowy MgO badano celem porównania dla próbek MgO nie mieszanych i mieszanych z proszkiem grafitowym w stosunku 1:1. Badane próbki zawierały $4 \cdot 10^{-3}\%$ Ca, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, Pb oraz $4 \cdot 10^{-4}\%$ Ag, Cu (rys. 1, 2, 3, 4).

Z krzywych przedstawionych na rys. 1, 2, 3, 4 wynika, że destylacja zanieczyszczeń z osnowy MgO, nie zawierającej grafitu, zachodzi w głównej mierze w pierwszych 60 sek. Następnie, znacznie maleje. Po 45 sekundach wzbudzenia w łuku, tlenek magnezu umieszczony w kraterku elektrody stapia się w granulkę. Destylacja zanieczyszczeń oraz magnezu z tworzącej się granulki zostaje w pewnym stopniu zahamowana. Dodatek proszku grafitowego w większości przypadków ułatwia destylację domieszek poprzez redukcję tlenków do łatwiej lotnych wolnych pierwiastków. Ołów, srebro, miedź po dodaniu proszku grafitowego wydestylowują w pierwszych 30 sekundach. Po przeanalizowaniu krzywych lotności wyznaczono czas wzbudzenia 48 sekund.

1.1. Przygotowanie wzorców i próbek do analizy spektralnej

Wzorce wykonano na podłożu MgO wysokiej czystości, otrzymanego metodą opracowaną w Instytucie Chemii i Technologii Nieorganicznej. Osnowa była homogenizowana przez 15 minutowe ucieranie w moździerz agatowym.

a) Wzorce "Proszkowe"

W pierwszej kolejności przygotowano wzorec wyjściowy o zawartości po 1% wag. Ca, Cr, Fe, Ni, Co, Pb, Mn i 0,1% Cu, Ag. Zanieczyszczenia wprowadzano w postaci tlenków, a wapń jako węglan. Po kolejnych rozcieńczeniach wzorca podstawowego podłożem MgO uzyskano wzorce o mniejszej zawartości zanieczyszczeń do $2,5 \cdot 10^{-5}\%$. Wszystkie wzorce kalcynowano przez 2 godz. w temperaturze 700°C w tyglach kwarcowych.

b) Wzorce "roztworowe"

Dla uzyskania poszczególnych wzorców wprowadzano do 2 g osnowy odpowiednie ilości roztworów wzorcowych: Ca^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ag^{+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} o stężeniu $1 \mu\text{g/ml}$ lub $10 \mu\text{g/ml}$. Dodawano $0,5 \text{ cm}^3$ stęż. HNO_3 spektr. czystego i ostrożnie odparowywano do sucha. Po wysuszeniu w 105°C przez 3 godz. prażono 2 godz. w temp. 700°C . Otrzymano wzorce o ta-

kiej samej zawartości zanieczyszczeń jak w przypadku wzorców "proszkowych". Wzorce "proszkowe" i wzorce "roztworowe" po wyprażeniu ponownie homogenizowano.

1.2. Przygotowanie próbek

Próbka W - azotan magnezu, czda.

Próbka C - azotan magnezu, cz. POCh.

Próbki W i C odwadniano i prażono do MgO w tyglach kwarcowych (t = 2 godz., temp. 700°C).

Próbka A - magnez wióry 99,8% Fluka.

Próbka B - magnez proszek, cz, Zakłady Cynkowe Trzebinia.

Naważki A i B po 1 g magnezu roztworzano w 2 M spektr. czystym HNO₃, odparowywano do sucha i przeprowadzano w MgO analogicznie jak w przypadku próbek W i C.

1.3. Warunki analizy spektralnej

Próbki i wzorce bezpośrednio lub zmieszane z proszkiem grafitowym i chlorkiem sodu analizowano przy użyciu spektrografu średniej dyspersji Q-24, firmy C. Zeiss, Jena. Widma badanych tlenków uzyskano w następujących warunkach:

Źródło wzbudzenia; łuk prądu stałego o natężeniu 8 A.

Czas wzbudzenia, 48 s.

Płyty spektralne, Blau Hart Wu 3 ORWO Wolfen.

Przerwa analityczna, 3 mm, wysokość przesłony 5 mm.

Szerokość szczeliny spektrografu, 0,015 mm, przesłona kamery 1:15.

Elektrody sporządzano z prętów grafitowych spektr. czystych SU 104, firmy Topolcany. Elektroda dolna pałeczka z kraterkiem o średnicy $\varnothing = 4$ mm i głębokości 3 mm. Elektroda górna pałeczka z końcówką stożkowo ściętą.

Obrobka płyt fotograficznych - stosowano dwuczęściowy wywoływacz hydrochinonowy oraz utrwalacz kwaśny. Czas wywoływania wynosił około 1 min, a czas utrwalania 10 min.

Obecność zanieczyszczeń stwierdzono na podstawie ich linii ostatnich w otrzymanych spektrogramach. Pomiaru zaczernień wykonywano przy użyciu mikrofotometru "Schnellphotometer", firmy C. Zeiss, Jena. Używano skali przekształconych zaczernień P. Szerokość szczeliny mikrofotometru wynosiła 15 μ m, a wysokość 16 mm.

2. Wpływ sposobu przygotowania wzorców do analizy na intensywność linii spektralnych

Do analizy tlenków magnezu używano wzorców przygotowanych w różny sposób. Interesującym było więc prześledzenie wpływu i warunków przygotowania wzorców, prażenia, dodatków grafitu i chlorku sodu na zmianę intensywności linii spektralnych.

ności linii spektralnych. W tym celu na kliszy Blau Hart zarejestrowano trzykrotnie w standardowych warunkach widma próbek MgO. Badany tlenek zawierał po 10 ppm Ca, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Pb i po 1 ppm Ag, Cu. Aby ustalić wpływ dodatków buforujących próbki MgO mieszano przez 15 minutowe ucieranie ze spektr. czystym proszkiem grafitowym RWA, firmy Ringsdorf, w stosunku wagowym 1:1 oraz 4% wag. spektr. czystego NaCl firmy Johnson Matthey. Uzyskane wartości zaczernień przedstawiono w tablicy 1.

Stwierdzono, że prażenie nie wpływa istotnie na zmianę intensywności zaczernienia linii spektralnych. Przeprowadzenie kalcynacji pozwala jednak na ujednoczenie składu fazowego próbki. Jest to jednym z warunków uzyskania dostatecznie powtarzalnych wyników.

Nie zaobserwowano różnicy między wzorcami "roztworowymi" i "proszkowymi". Mieszanie MgO z proszkiem grafitowym i NaCl powoduje wzrost zaczernienia linii spektralnych. Jednak nie jest on tak duży, jak należało przypuszczać, po dodaniu buforu spektralnego. Widocznie wzrost ten jest niwelowany na skutek rozcieńczenia osnowy wprowadzonymi dodatkami. Wyraźny wzrost obserwuje się tylko dla linii wapnia. Na podstawie uzyskanych wyników dc oznaczeń wybrano wzorce "proszkowe" prażone i mieszane z proszkiem grafitowym w stosunku 1:1. Tylko przy oznaczaniu wapnia posługiwano się wzorcami "proszkowymi" bez dodatku grafitu, gdyż mimo wyraźnego wzrostu zaczernienia linii dla próbek mieszanych z grafitem obserwuje się znacznie większe rozrzuty między poszczególnymi oznaczeniami, niż w przypadku próbek nie mieszanych z proszkiem grafitowym.

3. Wyznaczanie zawartości poszczególnych domieszek. krzywe analityczne

Poszczególne wzorce i próbki po zmieszaniu z proszkiem grafitowym, wzbudzano trzykrotnie w wyżej podanych warunkach. Stężenie zanieczyszczeń oznaczano sporządzając wykres zależności

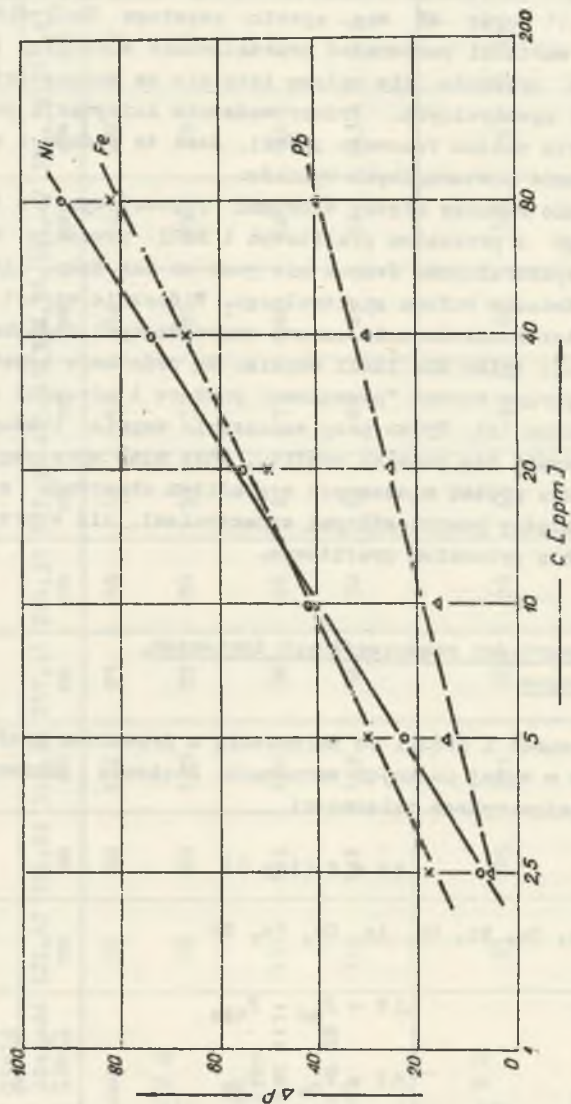
$$\Delta P = f(\log C)$$

przy czym dla Mn, Co, Ni, Cu, Ag, Cr, Fe, Pb

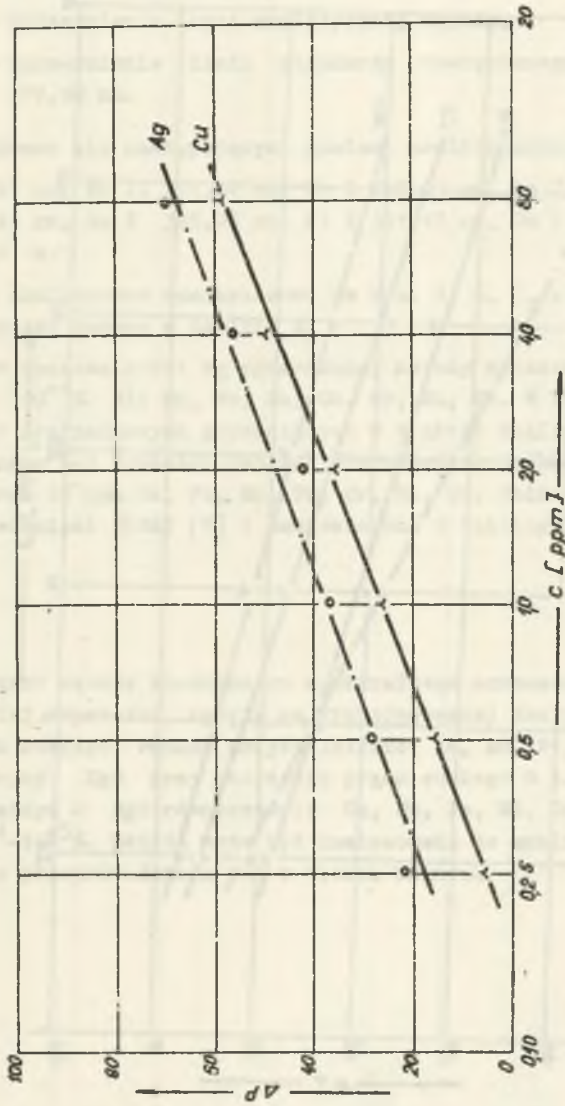
$$\Delta P = P_{Me} - P_{t\lambda}$$

dla Ca

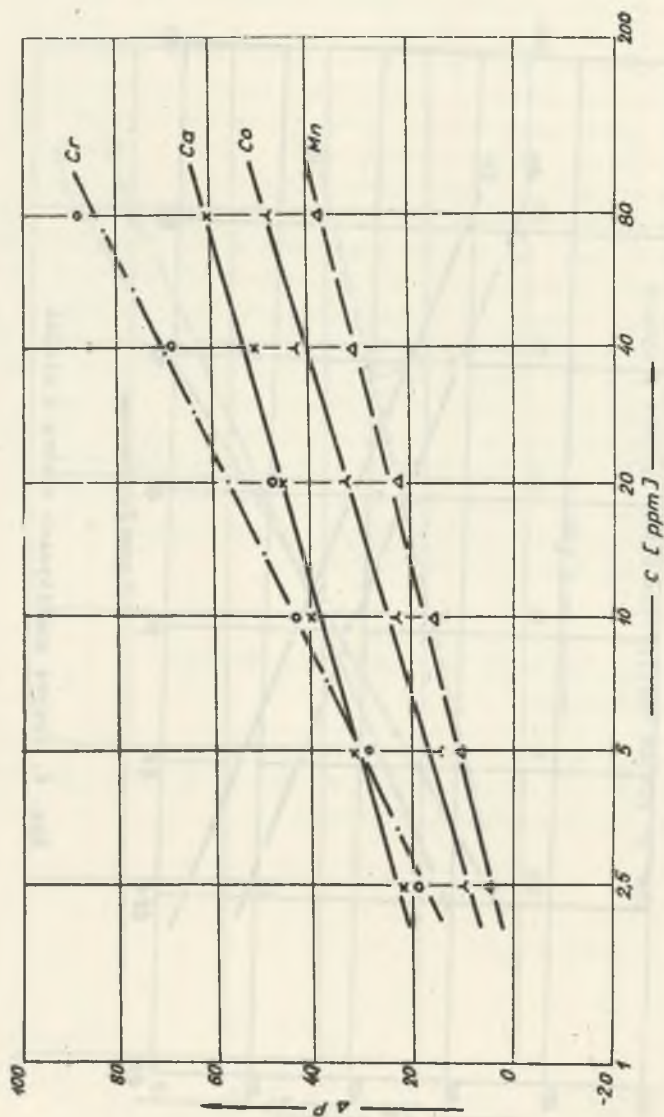
$$\Delta P = P_{Ca} - P_{Mg}$$



Rys. 5. Krzywe analityczne niklu, żelaza i ołowiu



Rys. 6. Krzywe analityczne srebra i miedzi



Rys. 7. Krzywe analityczne wapnia, manganu, chromu, kobaltu

- C - stężenie domieszki,
 P_{Me} - zaczerpnienie linii analizowanego pierwiastka,
 $P_{tła}$ - zaczerpnienie tła w pobliżu mierzonej linii, przyjmowane jako standard wewnętrzny,
 P_{Ca} - zaczerpnienie linii analitycznej wapnia,
 P_{Mg} - zaczerpnienie linii standardu wewnętrznego - linii magnezu 307,40 nm.

Posługiwano się następującymi liniami analitycznymi:

Ca I 422,67 nm, Mn II 257,61 nm, Fe I 248,33 nm, Co I 345,35 nm,
Cr I 425,43 nm, Ag I 328,06 nm, Ni I 341,47 nm, Cu I 327,39 nm,
Pb I 261,41 n.

Krzywe analityczne zamieszczono na rys. 5, 6, 7, a uzyskane zawartości zanieczyszczeń podano w tabelicy 2.

Granice oznaczalności wg opracowanej metody wynoszą $1 \cdot 10^{-5}\%$ dla Cu, Ag oraz $1 \cdot 10^{-4}\%$ dla Mn, Fe, Ca, Co, Cr, Ni, Pb. W celu ustalenia rozmiarów błędów przypadkowych popełnianych w trakcie analizy wg opracowanej metody wykonano 6-9 oznaczeń każdego pierwiastka. Próbka zawierała po 1 ppm Ag i Cu oraz 10 ppm Ca, Fe, Mn, Pb, Cr, Ni, Co. Obliczenia wykonano zgodnie z zaleceniami IUPAC [5] i zamieszczono w tabelicy 3.

Wnioski

Opracowano metodę ilościowego spektralnego oznaczenia zanieczyszczeń w MgO wysokiej czystości, opartą na frakcjonowanej destylacji domieszek w łuku prądu stałego. Podano krzywe lotności Ca, Mn, Fe, Co, Cr, Ag, Ni, Cu, Pb z matrycy MgO przy natężeniu prądu stałego 8 A. Opracowaną metodę można oznaczyć w MgO równocześnie Ca, Mn, Fe, Ni, Co, Cr, Pb, Ag, Cu, rzędu 10^{-4} - $10^{-5}\%$. Metoda może być zastosowana do analizy różnych związków magnezu po przeprowadzeniu ich w tlenek magnezu.

Tablica 2

Oznaczenie zanieczyszczeń w różnych tlenkach magnezu

P r ó b k a	Zawartość zanieczyszczeń w przeliczeniu na MgO (%)									
	Ca	Mn	Fe	Ag	Pb	Cu	Co	Cr	Ni	
MgO wysokiej czystości otrzymany sposobem opracowanym w Instytucie	$2 \cdot 10^{-4}$	ns	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	ns	ns	ns	ns	ns	
MgO spektr. czysty firmy Johnson Matthey Nr kontrolny s 500 68 D	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	ns	$3,7 \cdot 10^{-4}$	ns	ns	ns	
Azotan magnezu czysta W	$3 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-5}$	ns	ns	$3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	
Azotan magnezu cz C	$\geq 5 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$	ns	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$> 1 \cdot 10^{-2}$	
Magnez wióry 99,8% A	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	ns	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	
Magnez proszek oz B	$6 \cdot 10^{-4}$	$\geq 5 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	ns	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	

Uwaga: ns - nie stwierdzono obecności linii analitycznych pierwiastka.

Tablica 3

Ocena powtarzalności wyników oznaczeń domieszek w MgO wysokiej czystości

	Ca	Mn	Co	Cr	Fe	Ni	Pb	Cu	Ag
Średnia $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x$	10,9	10,4	10,7	10,5	10,8	10,3	10,7	1,02	1,08
Odczylenie standardowe $s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$	2,04	1,52	1,45	1,74	1,33	0,9	1,26	0,155	0,123
Względne odchylenie standardowe $S_r = \frac{s}{\bar{x}}$	0,18	0,14	0,13	0,16	0,12	0,087	0,11	0,15	0,11
Wariancja $V = s^2$	4,15	2,3	2,23	3,04	1,76	0,81	1,56	0,024	0,015
Przedział ufności średniej z trzykrotnego wzbudzenia na poziomie prawdopodobieństwa 95% $U = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{n}$	10,9 ⁺ ±3,27	10,4 ⁺ ±2,08	10,7 ⁺ ±2,38	10,5 ⁺ ±2,78	10,8 ⁺ ±2,12	10,3 ⁺ ±1,44	10,7 ⁺ ±2,02	1,02 ⁺ ±0,245	1,08 ⁺ ±0,19

LITERATURA

- [1] Oda N., Tsunoo S., Idohara M.: J. Electrochem. Soc. Japan. 30, 350 (1962).
- [2] Degtjareva O.F., Sinicya L.G., Proskurjakova A.E.: Ž anal.Chim., 17, 926 (1962).
- [3] Pevcov G.A., Raginskaja L.K., Manova T.G., Krasilščik V.Z.: Zavod. Lab., 35, 1073 (1969).
- [4] Pevcov G.A., Manova T.G., Raginskaja L.K., Babykina N.A.: Metody analiza chimičeskich reaktivov i preparatov. Izd. Chimja, Moskva 16, 86 (1969).
- [5] Information Bulletin International Union of Pure and Applied Chemistry, 26, 39 (1966).

СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ОКСИД
МАГНИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Р е з ю м е

Разработан метод количественного спектрального определения примесей в оксид магния высокой чистоты, основанный на фракционной дистилляции примесей в дугу постоянного тока. Даны кривые летучести определяемых элементов. Разработанный метод позволяет определять одновременно Ca, Mn, Fe, Ni, Co, Cr, Pb, Ag, Cu с чувствительностью $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-5}\%$. Метод может быть применен для анализа различных соединений магния после перевода их в оксид магния.

SPECTROGRAPHIC DETERMINATION OF TRACE AMOUNTS OF IMPURITIES
IN HIGH PURITY MAGNESIUM OXIDE

S u m m a r y

Spectrographic method for determination of trace amounts of impurities in high purity MgO based on fractional distillation of impurities in d.c. arc has been developed.

The volatility curves of the elements determined, obtained under chosen conditions for the excitation source, are given. The method permits the determination of Ca, Mn, Fe, Ni, Co, Cr, Pb, Ag, Cu impurities simultaneously with the sensitivity 10^{-4} – $10^{-5}\%$.