

# Spektrograficzne oznaczanie fluoru w karbidzie\*)

J. Czakow i T. Pukas

Katedra Chemii Nieorganicznej Pol. Śląskiej  
Laboratorium Spektrograficzne FOCh, Gliwice

*Przeprowadzono próby spektrograficznego oznaczania fluoru w karbidzie uproszczoną metodą wewnętrznego standardu w wymaganym zakresie od 1‰ do 4‰ CaF<sub>2</sub>. Wzorce i próbki analityczne sporządzano w formie pastylek. Stosowano łuk prądu zmiennego zmodyfikowanego generatora Swientickiego. Uzyskano mikrofotogramy stosując sprzężenie mikrofotometru z polarografem.*

Proces technologiczny otrzymywania karbidu i azotniaku wymaga szybkiej metody oznaczania fluoru. Klasyczne metody oznaczania fluoru są bardzo czasochłonne. Szybsze jest kolorymetryczne oznaczanie fluoru<sup>1)</sup>, który powinien występować w postaci jonów fluorkowych lub fluorowodoru. Z tego względu należy próbkę stapiać lub oddestylowywać H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.

Metoda spektrofotometryczna opisana przez J. M. Ickena<sup>2)</sup> oparta jest na rozkładzie kompleksu alizaryno — torowego, wymaga ona też fluoru w postaci jonów dla związania go z jonami toru.

A. S. Emielianow<sup>3)</sup> oznaczał fluorek wapniowy w kriolicie (zakres zawartości 2 — 8‰) metodą spektrograficzną pośred-

nią przez oznaczanie zawartości procentowej Ca przy użyciu linii sodu jako standardu wewnętrznego. Oznaczany wapń przeliczał na fluorek wapniowy.

J. Papish<sup>4)</sup> w swojej pracy nad spektroskopowym sposobem wykrywania fluoru wykorzystał charakterystyczne pasmo CaF pojawiające się w widmie nawet przy bardzo małych ilościach fluorku i w obecności wapnia w próbce. Jeśli próbka nie zawierała wapnia, mieszał ją z węglanem wapniowym wolnym od fluoru.

W naszej metodzie wykorzystano zależność zmiany natężenia czoła pasma CaF  $\lambda = 5291 \text{ \AA}$  od stężenia fluoru w próbce. Jako standard wewnętrzny zastosowano wapń.

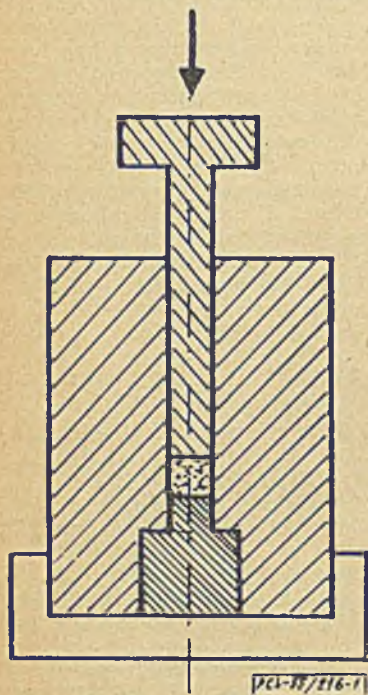
\*) Temat pracy podał prof. dr E. Błasiak

Próbki wzorcowe sporządzano z karbidu nie zawierającego spektralnie wykrywalnego fluoru o przybliżonym średnim składzie:

CaC <sub>2</sub> — 74,13%	SiO <sub>2</sub> — 2,63%	CaS — 0,9%
CaCN <sub>2</sub> — 1%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 2,84%	CaSO <sub>4</sub> — ślady
C — 1,61%	MgO — 0,03%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> — ślady
CaO — 15,17%	CaCO <sub>3</sub> — 1,9%	

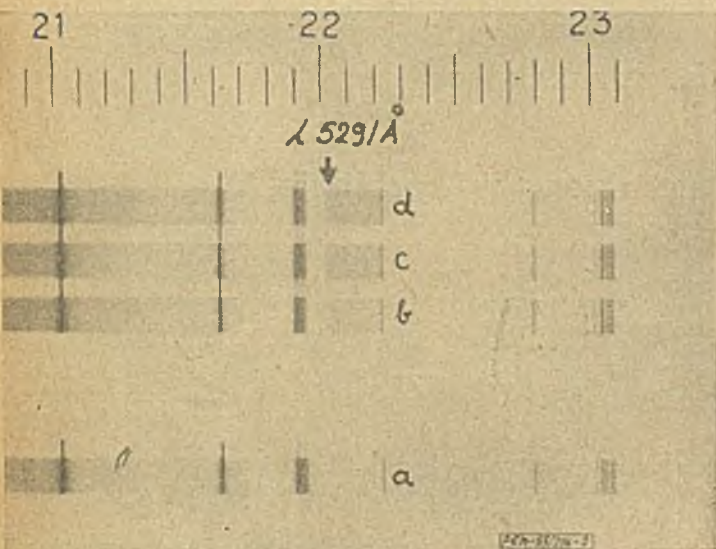
Trudności przeprowadzenia karbidu i fluorku wapniowego do roztworu zdecydowały o wyborze metody sporządzania wzorców i próbek analizowanych w stanie stałym w formie pastylek.

Po wykonaniu szeregu prób przyjęto opisany poniżej sposób sporządzania wzorców. Karbid wolny od fluoru mieszano



Rys. 1

z odważoną odpowiednią ilością czystego CaF<sub>2</sub>. Mieszanki zawierające 1, 2, 3, 4 i 5% CaF<sub>2</sub> ostrożnie gaszono wodą destylowaną, odparowywano i suszono w temperaturze 110°C. Wyszuszoną mieszaninę rozcierano w zmechanizowanym kulowym młynku agatowym a następnie mieszano (w stosunku 1 : 1) ze sproszkowanym grafitem, uzyskanym z krajowych



Rys. 2

elektrod spektralnie czystych. Z mieszaniny tej sporządzono za pomocą specjalnie skonstruowanej prasy pastylki o średnicy 6 mm i wysokości 3 mm, o masie 150 mg. (rys. 1).

Normalna pastylkarka stosowana do bomby kalorymetrycznej psuła się po wykonaniu kilku pastylek. Zaznaczyć należy, że próby bezpośredniego pastylkowania karbidu nie dały rezultatu.

Na drodze doświadczalnej ustalono następujące warunki analizy:

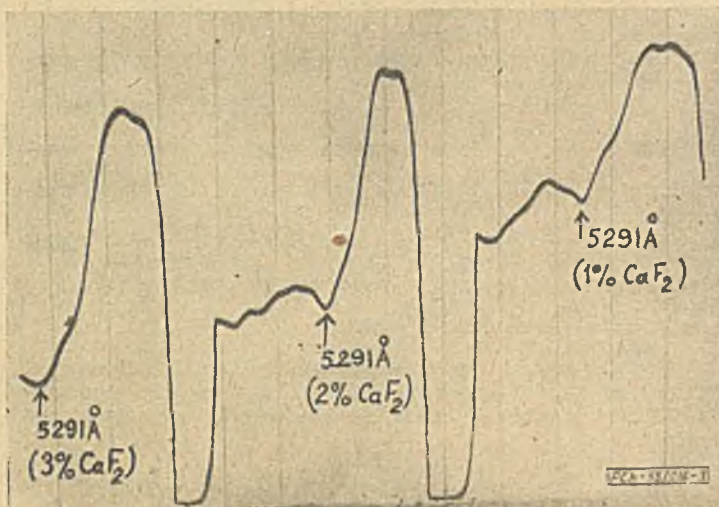
Spektrograf: duży Hilgera E 492 (może być także średniej dyspersji)

Szerokość szczeliny: 0,025 mm

Zakres widma: 3000 — 6000 Å

Oświetlenie szczeliny: normalne (soczewka F 1025 o f = 300 mm) z filtrem dwustopniowym 20%.

Elektrody pomocnicze: elektrody grafitowe spektralnie czyste produkcji FOCh, płasko ścięte. Analizowaną pastylkę kładzie się na dolną elektrodę



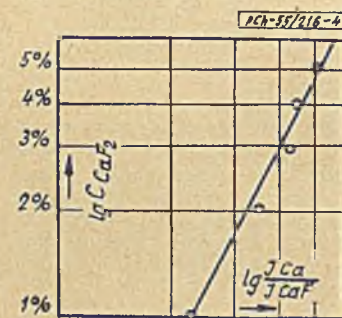
Rys. 3

Źródło wzbudzenia: łuk elektryczny prądu zmiennego 220 V, 15 A generatora Swientickiego z transformatorem 420 W wzgl. tzw. „gorąca iskra” wg schematu Swientickiego<sup>5)</sup>.

Przygotowanie próbek: podobnie jak wzorców (patrz wyżej), lecz bez dodatku CaF<sub>2</sub>

Czas naświetlenia: 1 min, bez przedpalenia.

Przed naświetleniem styka się obydwie elektrody z pastylką i przepuszcza prąd elektryczny 220 V, 15 A w ciągu 5 sek,



Rys. 4

wskutek czego pastylka rozżarza się i staje bardziej mechanicznie wytrzymała.

Materiał fotograficzny: klisze krajowe graficzne FP GO 2,2

Odległość między elektrodami: grubość pastylki + 1 mm

Obróbka kliszy: pospieszna, stosowana w laboratoriach ruchowych (wywoływacz szybki, kontrastowy, kąpiel 1 hartująca w alunie chromowopotasowym, utrwalacz kwaśny, suszenie gorącym strumieniem powietrza).

Czas trwania analizy: około 30 minut od chwili otrzymania próbki.

Para analityczna: CaF λ = 5291 Å

Ca λ = 5188,85 Å

Wypróbowany zakres stężenia: 1 — 4% CaF<sub>2</sub>

Błąd pomiarowy: średni błąd pomiarowy wynosi ok. ±5%

Uzyskane wyniki pozwalają sądzić, że obrano właściwą drogę oznaczania fluoru w karbidzie.

Na zdjęciu (rys. 2) widać wyraźną gradację natężenia pasma CaF z wzrostem zawartości fluorku wapnia w próbkach wzorcowych.

Potwierdziły to uzyskane mikrofotogramy oraz pomiary fotometryczne.

Zdjęcie na rys. 3 przedstawia taki mikrofotogram.

Ponieważ nie rozporządzano mikrofotometrem rejestrującym, mikrofotogramy otrzymano drogą sprzężenia fotoogniwa mikrofotometru z galwanometrem polarografu Heyrowskiego (typ.

V30, mod. 1949) wykorzystując jednocześnie jego urządzenie rejestrujące wychylenia galwanometru.

Przy analizach ilościowych, np. w metodzie mikrofoto-metrycznej szerokości linii spektralnych, konieczny jest napęd wózka fotometru z kliszą silnikiem synchronicznym.

Wykres (rys. 4) przedstawia przebieg krzywej wzorcowej w zakresie stężenia 1 — 5%  $\text{CaF}_2$ .

W dalszej pracy przewiduje się wykonanie prób idących w kierunku uproszczenia opisanej metody i zmniejszenia procentu błędu ze zwiększeniem zakresu stężenia  $\text{CaF}_2$ .

Otrzymano 13.V.55

#### Краткое изложение

Проведены пробы спектрографического определения фтора в карбиде по упрощенному методу внутреннего стандарта в требуемых пределах от 1 — 4%  $\text{CaF}_2$ . Эталоны и аналитические образцы составлялись в виде таблеток. Применялась дуга переменного тока модифицированного генератора Свентицкого. Получены микрофотограммы применяя микрофотометр с полярографом.

#### Summary

Experiments on spectrographic determination of fluorine in carbide by simplified method of internal standard in the range of concentrations from 1 to 4% of  $\text{CaF}_2$  have been carried out. Standards and analytical samples have been prepared in the form of tables. The alternating current arc from modified Swienticki's generator has been used. Microphotograms have been obtained by using microphotometer coupled with polarograph.

#### Literatura

1. M. L. Nickols, A. C. Condo, *Anal. Chem.*, **26**, 703 (1954)
2. J. M. Icken, B. M. Blank, *Anal. Chem.*, **25**, 1741 (1953)
3. A. S. Emielianow, *Izv. AN SSSR, Ser. fiz.*, **24**, 598 (1950)
4. J. Papish, L. E. Hoag, W. E. Snec, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **2**, 263 (1930)
5. N. C. Swientickij, *DAN SSSR*, **50**, 189 (1945)
6. G. Harrison, *Wavelength Tables of 100 000 Spectrum Lines*, New York 1939