

Spektrograficzna metoda oznaczania zanieczyszczeń metalicznych w niobianie litu

Dynamiczny rozwój elektroniki wymaga materiałów o kontrolowanej czystości. Jednym z tych materiałów jest niobian litu LiNbO_3 , który ze względu na swoje rzadkie własności ferro- i piezoelektryczne oraz elektrooptyczne znajduje szerokie zastosowanie między innymi w rezonatorach laserowych i liniach opóźniających maszyn matematycznych. Na wyżej wymienione własności niobianu litu duży wpływ mają metale zawarte w materiale jako zanieczyszczenia, bądź też, jako celowo wprowadzone domieszki.

W związku z prowadzonymi przez Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych pracami nad otrzymaniem monokryształów niobianu litu zaistniała konieczność ilościowego oznaczenia w nim takich pierwiastków jak: Nd, Cr, Mo, Fe, V, Pt, Pd, Au, Al w zakresie stężeń $n \cdot 10^{-3}$ - 1%.

W dostępnej literaturze fachowej niewiele jest prac na temat spektrograficznej analizy zanieczyszczeń metalicznych w niobianie litu [7 - 9]. Wszystkie one bazują na wcześniej opracowanych spektrograficznych metodach oznaczania zanieczyszczeń metalicznych w niobie i jego tlenku Nb_2O_5 [1 - 6].

Zakładano [7 - 9], że warunki otrzymania przydatnych do analizy widm niobianów litu, rubidu i potasu oraz tlenku niobu Nb_2O_5 powinny być podobne.

Spektrograficzna analiza niobianu litu jest zagadnieniem trudnym szczególnie ze względu na bardzo złożony charakter widma jakie uzyskuje się podczas wzbudzenia próbki. W przypadku oznaczania w niobianie litu takich pierwiastków jak: Nd, Fe, Cr, Mo w ilościach domieszkowych, do bardzo bogatego już w linie widma niobu (w zakresie 200,0 nm - 800,0 nm posiada on 3218 linii) dochodzą bardzo bogate widma wspomnianych pierwiastków. I tak np. widmo Nd w zakresie 226,5 - 760,0 nm składa się z 2997 linii.

Przy tak ogromnej liczbie linii nieuniknionym zjawiskiem jest koincydencja linii różnych pierwiastków. Często nawet stosowanie trudno dostępnych spektrografów

o dużej dyspersji nie rozwiązuje całkowicie tego problemu, choć w znacznej mierze upraszcza zagadnienie. Dlatego też, jednym z głównych, choć częściowych rozwiązań, w bezpośredniej analizie spektralnej niobianu litu winno być osłabienie widma pierwiastka podstawowego tj. niobu. Taki kierunek działań przyjęto w niniejszej pracy. Z tego też względu zastosowano metodę wykorzystującą selektywną destylację zanieczyszczeń z próbki wzbudzonej w łuku prądu stałego.

W związku z powyższym, postanowiono wstępnie określić:

1. właściwy nośnik i jego optymalną zawartość w analizowanej próbce,
2. bufor i jego optymalną ilość,
3. optymalny w danych warunkach czas ekspozycji.

CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA

Wstępne prace doświadczalne

Celem stabilizacji temperatury łuku oraz redukcji silnego tła w rejestrowanym widmie, do badanej próbki dodawano bufor w postaci proszku grafitowego oraz nośnik w postaci NaCl.

Z trzech przebadanych nośników: NaCl, KCl i KBr, chlorek sodu wykazał najkorzystniejszy wpływ na intensywność linii oznaczanych pierwiastków. Jednocześnie stwierdzono, że intensywność linii poszczególnych pierwiastków zmienia się w zależności od procentowej zawartości chlorku sodu w próbce i dla większości pierwiastków (Nd, Pt, V, Au, Fe, Mo) optymalna zawartość NaCl wynosi 3% (rys. 1).

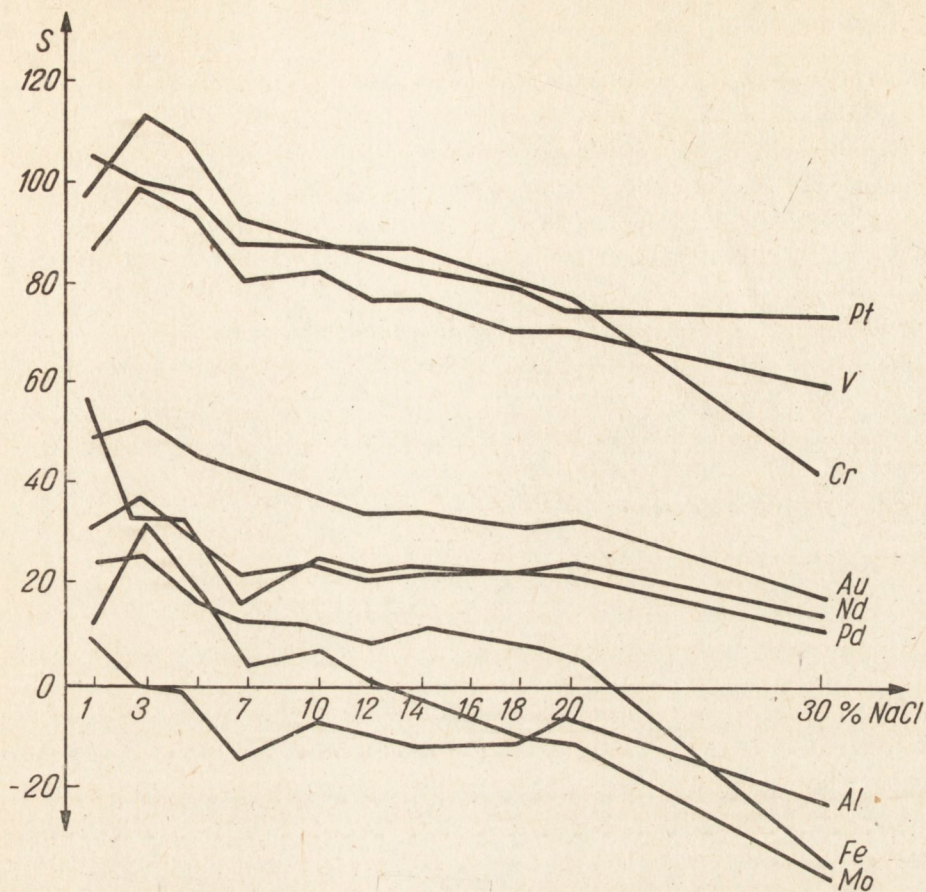
Dla Cr, Pd, Al maksymalna intensywność linii analitycznych przypada poniżej zawartości 3% NaCl w próbce.

Ustalono również najbardziej optymalny, w sensie eliminacji tła, stosunek masy próbki do masy buforu równy (1+1).

Czas ekspozycji ustalono na 80 sekund. Nie jest to najbardziej optymalny w danych warunkach (rys. 2) czas spalania próbki (większość bowiem pierwiastków nie osiąga w nim maksimum zaczernienia), jednak przedłużenie czasu ekspozycji powoduje znaczny wzrost tła przy niewielkim wzroście intensywności linii oznaczanych pierwiastków.

Z rys. 2 i 3 wynika, że temperatura wzbudzenia próbki w danych warunkach jest za niska na utworzenie trudnołotnego węgliku niobu. Niob bowiem w większości przechodził do plazmy najprawdopodobniej w postaci tlenków o zmiennym składzie, niemal jednocześnie z zanieczyszczeniami.

W przedstawionej metodzie nie stosowano niobu jako wewnętrznego standardu. W przypadku Nd, Pd, Pt i Mo w charakterze wewnętrznego standardu stosowano to w pobliżu analitycznych linii tych pierwiastków.

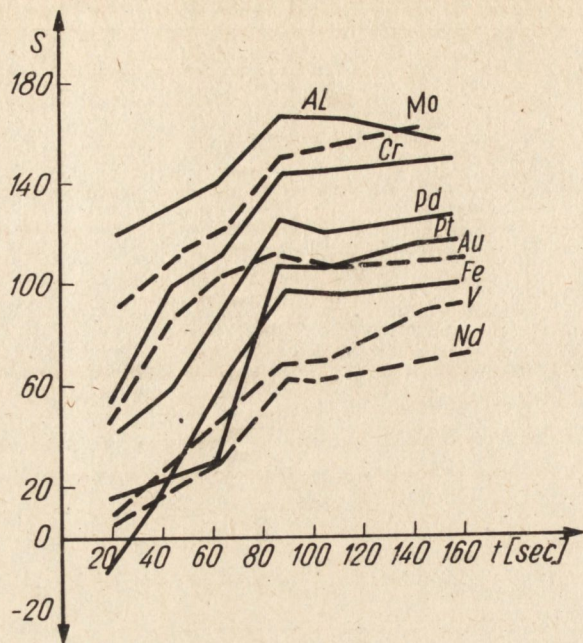


Rys. 1. Zależność zaciemnienia linii zanieczyszczeń od zawartości chlorku sodu w próbce.

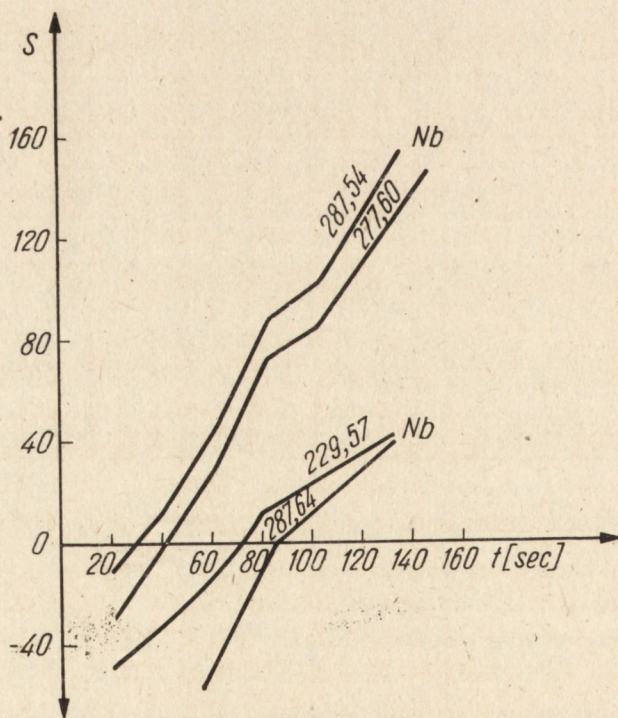
Wprowadzenie poprawki na tło, w przypadku wanadu i żelaza powoduje niekorzystny przebieg krzywej analitycznej w zakresie stężeń 0,05 - 1%. Z tego też względu zaciemnienie linii wanadu i żelaza podawano bez odejmowania tła.

Z powodu braku materiałów w postaci monokryształów niobianu litu odpowiedniej czystości, metodę opracowano w oparciu o syntetyczne próbki niobianu litu otrzymane w laboratorium wg technologii opisanej w pracy [10].

Stwierdzono, że widma monokryształowego niobianu litu i niobianu litu otrzymanego w naszym laboratorium różnią się intensywnością tła, a mianowicie, widmo niobianu w postaci monokryształicznej posiada słabsze tło.



Rys. 2. Zależność zaczernienia linii zanieczyszczeń od czasu ekspozycji



Rys. 3. Zależność zaczernienia linii niobu od czasu ekspozycji.

Metoda postępowania

Próbkę niobianu litu proszkowano w moździerzu agatowym. Następnie dodawano do niej proszek grafitowy w stosunku 1+1 i NaCl w ilości 3% (w odniesieniu do sumarycznej masy niobianu i proszku grafitowego).

Wzorce

Z powodu braku gotowych wzorców, wykonano wzorce syntetyczne. Wycho-
dząc z tlenków oznaczanych metali wykonano wzorzec podstawowy zawierający:
po 4% Nd i Cr,
po 2% Fe, Mo, V,
po 1% Pt, Pd, Au, Al.

Rozcieńczając wzorzec wyjściowy niobianem litu otrzymano serię wzorców o
następującym składzie - tablica 1.

Do każdego z wzorców dodawano proszek grafitowy w stosunku 1+1 i chlorek
sodu w ilości 3%. Każdą z tych mieszanin dokładnie wymieszano w moździerzu
agatowym.

Tablica 1

Zawartość oznaczanych pierwiastków we wzorcach

Nr wzor- ca	Nd	Cr	Mo	Fe	V	Pt	Pd	Au	Al
	%								
I	2,0	2,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5
II	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5	0,25	0,25	0,25	0,25
III	0,3	0,3	0,15	0,15	0,15	0,075	0,075	0,075	0,075
IV	0,1	0,1	0,05	0,05	0,05	0,025	0,025	0,025	0,025
V	0,03	0,03	0,015	0,015	0,015	0,0075	0,0075	0,0075	0,0075
VI	0,01	0,01	0,005	0,005	0,005	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025
VII	0,003	0,003	0,0015	0,0015	0,0015	0,00075	0,00075	0,00075	0,00075
VIII	0,001	0,001	0,0005	0,0005	0,0005	0,00025	0,00025	0,00025	0,00025

Analiza spektrograficzna

W pracy zastosowano spektrograf siatkowy PGS-2 z trójstopniowym osłabia-
czem platynowym.

Jako źródło wzbudzenia zastosowano łuk prądu stałego. Pomiary fotometryczne
przeprowadzono na mikrofotometrze Zeissa model G-II.

Widma rejestrowano na płytkach Agfa-Gevaert - 34B50.

Optymalne warunki wykonania analizy:

- szerokość szczeliny spektrografu - 12 μm
- wzbudzenie - łuk prądu stałego $i = 10 \text{ A}$
- odległość elektrod - 3 mm
- czas naświetlania - 80 sek
- elektrody - węglowe RW00 $\phi 6 \text{ mm}$
dolna - krater 4x4
górna - stożek
- odważka - 25 mg
- warunki wywoływania - standardowe stosowane w laboratorium

Linie analityczne

- Nd - 327,5 nm - tło
- Cr - 283,5 nm lub 302,1 nm
- Mo - 317,0 nm lub 315,8 nm - tło
- Fe - 302,1 nm lub 259,8 nm
- V - 318,3 nm lub 318,5 nm
- Pt - 265,8 nm - tło
- Pd - 324,2 nm lub 340,4 nm - tło
- Au - 242,7 nm
- Al - 266,0 nm

Sprawdzenie powtarzalności metody

Sprawdzenie metody przeprowadzono za pomocą metody dodatków.

Wyniki oznaczenia oraz statystyczną ich ocenę z podaniem średniej arytmetycznej \bar{x} , odchylenia standardowego s , względnego odchylenia standardowego s_r podano w tabelicy 2.

Tablica 2

Powtarzalność i ocena wyników analizy LiNbO_3

Pierwiastek	n	Wprowadzono %	Znaleziono \bar{x} %	s	s_r
Nd	20	0,30	0,31	0,032	0,01
Cr	20	0,020	0,021	0,0019	0,09
Mo	18	0,0220	0,0236	0,0031	0,13
Fe	16	0,0050	0,0052	0,0009	0,17
V	13	0,0050	0,0052	0,0008	0,15
Pt	16	0,020	0,021	0,036	0,11
Pd	19	0,0050	0,0055	0,0005	0,08
Al	16	0,0050	0,0051	0,0004	0,07
Au	15	0,0020	0,0022	0,0003	0,01

n - liczba oznaczeń potrójnych

Omówienie wyników i wnioski

Opracowana bezpośrednia metoda oznaczania zawartości Nd, Cr, Mo, Fe, V, Pt, Pd, Au, Al w niobianie litu umożliwia oznaczenie w/w pierwiastków w zakresie stężeń podanym niżej (%):

Nd - 0,03 ÷ 2

Cr. - 0,003 ÷ 2

Mo - 0,0015 ÷ 1

Fe - 0,0015 ÷ 1

V - 0,0015 ÷ 1

Pt - 0,0075 ÷ 0,5

Pd - 0,00075 ÷ 0,5

Au - 0,00075 ÷ 0,25

Al - 0,00075 ÷ 0,25

Prawidłowość metody sprawdzono wykonując analizę statystyczną wyników. Dolna granica oznaczalności Fe uwarunkowana jest jego obecnością w materiale wyjściowym do otrzymywania wzorców, natomiast Pt - niską jej wykrywalnością w spektralnej analizie emisyjnej.

Ponieważ interpretacja widma niobianu litu i jego zanieczyszczeń, mimo nawet częściowego osłabienia widma niobu, sprawia duże trudności ze względu na bogactwo linii spektralnych, celowym wydaje się zastosowanie dodatkowego wyposażenia (specjalne siatki dyfrakcyjne oraz rozdzielacz widma) zwiększającego rozdzielczość spektrografu PGS-2.

Problematyka ta będzie kontynuowana w pracach laboratoryjnych.

(Tekst dostarczono 16.IX.1981)

LITERATURA

1. Baskin A.A. i inni - Metody opredelenija i analiza redkich elementow, 527, Moskwa (1961).
2. Kucenko J. - Metody opredelenija i analiza redkich elementow, 529, Moskwa (1961).
3. Balenko E.P., Lifszyc W.E. - Zavod. Lab. 31, 6, 690 (1965).
4. Fornwalt D.E., Healy M.K. - Appl. Spectroscopy 13, 2, 38, (1959).
5. Kuznecow N.N., Krauz L.S. - Zh. Anal. Khim. 18, 1090 (1963).
6. Leib R.D., Lykins J.D. - Appl. Spectroscopy 27, 5, 539 (1968).
7. Tarasewicz N.J. i inni - Westnik Moskowskiego Uniwersiteta 3, 113, (1967).
8. Tarasewicz N.J. i inni - Westnik Moskowskiego Uniwersiteta 4, 443 (1972).
9. Nesh D.L. - Appl. Spectroscopy 27, 2, 132 (1973).
10. Kaliszuk K. i inni - Technologia monokryształów cz.2, 194 - prace Ogólnopolskiego Seminarium Technologii Monokryształów - Szkiarska Poręba 1972.