

## Spektrograficzna analiza tlenku glinu do produkcji ceramiki wysokoalundowej

Wzrost zapotrzebowania na wysokotemperaturowe dielektryki spowodował wzrost intensywności badań nad ulepszeniem ceramiki. Jedną z metod podniesienia jakości ceramiki jest stosowanie surowca odpowiedniej czystości.

W związku z prowadzonymi w ONPMP pracami nad zastąpieniem surowca importowanego krajowym tlenkiem glinu zaistniała konieczność określenia w alundum takich pierwiastków, jak krzem, żelazo, tytan, sód, wapń i magnez. Obecność tych pierwiastków w zasadniczy sposób wpływa na własności elektryczne ceramiki wysokoalundowej, która znajduje zastosowanie przede wszystkim w przemyśle elektronicznym.

Przedmiotem pracy jest spektrograficzna metoda oznaczania zawartości  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{MgO}$  w alundum w zakresie stężeń  $10^{-1}$  -  $10^{-3}\%$ . Powinna ona umożliwić analityczną kontrolę alundum stanowiącego surowiec wyjściowy do produkcji ceramiki wysokoalundowej.

Badając możliwości oznaczania zanieczyszczeń w tlenku glinu zapoznano się z szeregiem dostępnych prac [1-18]. D. Conrad [12] oznaczała w alundum  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$  w zakresie stężeń 0,1-0,01%. Próbkę mieszało z tlenkiem germanu jako buforem i proszkiem grafitowym w stosunku 7:15:15.

W roku 1966 w PIE opracowano metodę oznaczania sodu i potasu w alundum stosowanym jako warstwa izolacyjna w grzejnikach lamp elektronowych [1]. Jackson [10] w alundum oznacza na kwantometrze sód, po wydzieleniu go przez ogrzewanie tlenku glinu z kwasem solnym w zatopionej rurze szklanej w temperaturze  $200^\circ\text{C}$ . Owens [13] stapia alundum z mieszaniną węglanu i boraksu, całość rozpuszcza w kwasie solnym i oznacza Cr, Co, Fe, Mn, V i Ni w otrzymanym roztworze techniką graphite-spark. Precyzja metody przy zawartości 0,01% dla Mn i Ni wynosi do 10%, natomiast dla Fe, V i Cr wynosi do 25%. W.A. Battison [6] oznacza 19 pierwiastków w tlenku glinu wysokiej czystości w zakresie stężeń 1-50 ppm. W pracy [7] próbki i wzorce miesza się z proszkiem grafitowym zawierającym węglan litu i wzbudza w łuku prądu stałego o natężeniu 12 A. Błąd oznaczania dla krzemu wynosi 10%, a dla magnezu i tytanu - 25%. B. Strzyżewska [2] oznacza mikrośladowe ilości Fe, Si, Pb, Mg, Cu, Cd i In w tlenku glinu wysokiej czystości, stosowanym do produkcji monokryształów rubinu. Zanieczyszczenia oddestylowuje się z trudno lotnego podłoża, stosując 2% chlorek sodu jako nośnik.

Z pozostałych prac na uwagę zasługują badania P.E. Lemieux [11], który poprawia fizyczne własności alundum przez spiekanie go z fluorkiem glinu w temperaturze  $1050^\circ\text{C}$ . Tak przygotowany produkt, składający się przede wszystkim z  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  w postaci monokryształów o wielkości ziarna kilku mikronów, poddaje on analizie na kwantometrze. Korzystny wpływ spiekania na jednorodność materiału autor ilustruje licznymi przykładami.

Analiza spektrograficzna tlenku glinu jest zagadnieniem złożonym między innymi i dlatego, że tlenek glinu występuje w kilku odmianach krystalicznych. Najczęściej są to fazy  $\gamma$  i  $\alpha$ . Ponieważ w analizie spektrograficznej sposób wzbudzania pierwiastków zależy od składnika podstawowego, jego formy krystalicznej i od tego, w jakiej postaci chemicznej te pierwiastki występują, najkorzystniej byłoby opracować metodę oznaczania ich z roztworu. Próby tego rodzaju prowadzone w latach 1965-1966 [1] nie dały pozytywnych wyników /w odniesieniu do sodu/.

Na podstawie tych prac [1] oraz danych literatury [2, 4, 11, 14] opracowano sposób bezpośredniej spektrograficznej analizy  $Al_2O_3$  polegający na wykorzystaniu procesów selektywnej destylacji nośnikowej próbki z elektrody przy wzbudzaniu jej w łuku prądu stałego. Ten sposób postępowania umożliwia oznaczanie zawartości  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $TiO_2$ ,  $Na_2O$  i  $MgO$  w tlenku glinu różnych modyfikacji w zakresie stężeń 0,3 - 0,001%.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Metoda postępowania

Próbki tlenku glinu umieszczano w łdeczkach kwarcowych i prażono je w piecu laboratoryjnym w temperaturze  $1000^{\circ}C$  w ciągu 0,5 godz. w celu przeprowadzenia  $Al_2O_3$  w odmianę  $\alpha$ . Następnie do próbek dodawano proszku grafitowego w stosunku 1:1, niklu w ilości 2% /standard wewnętrzny/ i całość mieszano z chlorkiem potasu tak, aby próbka zawierała 4% KCl. Po dokładnym wymieszaniu próbkę poddawano analizie spektralnej w łuku prądu stałego.

### Wzorce

Z powodu braku gotowych wzorców wykonano wzorce syntetyczne. Poglądy wyrażane w literaturze na temat możliwości zastosowania w analizie spektralnej syntetycznych wzorców tlenku glinu są podzielone. Jedni autorzy [15, 16] stosują tylko wzorce naturalne analizowane metodami chemicznymi, inni zaś [11, 12, 17] - wzorce syntetyczne przygotowane w różny sposób.

Jako materiał wyjściowy do przygotowania wzorców posłużył tlenek glinu spektralnie czysty produkcji Johnson Matthey. Z tlenków oznaczanych pierwiastków wykonano mieszaninę wyjściową zawierającą po 3%  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $MgO$ , i po 1%  $CoO$  i  $TiO_2$ . Rozcieńczając wzorec wyjściowy tlenkiem glinu otrzymano serię wzorców o następującym składzie w % /tablica 1/.

Tablica 1

Tlenek	Wzorec 1	Wzorec 2	Wzorec 3	Wzorec 4	Wzorec 5
	[ % ]				
$Fe_2O_3$	0,3	0,09	0,03	0,009	0,003
$SiO_2$	0,3	0,09	0,03	0,009	0,003
$Na_2O$	0,3	0,09	0,03	0,009	0,003
$MgO$	0,3	0,09	0,03	0,009	0,003
$TiO_2$	0,1	0,03	0,01	0,003	0,001
$CaO$	0,1	0,03	0,01	0,003	0,001

Otrzymane w ten sposób próbki wzorcowe poddano prażeniu w piecu laboratoryjnym w temperaturze 1000°C w ciągu 0,5 godz. w celu przeprowadzenia tlenku glinu w odmianę  $\alpha$ . Następnie do każdego wzorca dodano proszku węglowego w stosunku 1:1, proszku niklu w ilości 1% /standard wewnętrzny/ i 4% chlorku potasu jako nośnika. Całość dokładnie wymieszano w moździerzu agatowym.

## ANALIZA SPEKTROGRAFICZNA

Do analizy zastosowano spektrograf siatkowy PGS-2 z trójstopniowym osłabiaczem platynowym. Jako źródło wzbudzenia użyto łuku prądu stałego. Pomiarów fotometrycznych przeprowadzono na mikrofotometrze Zeissa typu G-11. Widmo rejestrowano na płytach WU-1 firmy ORWO.

Optymalne warunki wykonania analizy:

szerokość szczeliny spektrografu  
wzbudzenie  
odległość elektrod  
naświetlanie  
elektrody

12 nm,  
łuk prądu stałego  $i=10A$ ,  
2 mm,  
40 s,  
węglowe RWO  $\varnothing 6$  mm  
dolna: w kształcie krateru,  
górną: w kształcie stożka,  
20 mg,  
standardowe, stosowane w labora-  
torium,

odważka  
warunki wywoływania

linie analityczne

Si - 243,5 nm

Fe - 248,3 nm

Na - 330,2 nm

Mg - 277,9 nm

Ti - 337,2 nm

Ca - 317,9 nm

Ni - 336,7 nm

Sprawdzenie powtarzalności metody

Sprawdzenia metody i ustalenia błędów dokonano metodą dodatków przy użyciu tlenku glinu spektralnie czystego.

Wyniki oznaczania wraz z oceną statystyczną przedstawiono w tablicach: 2 - 7.

### Powtarzalność metody dla CaO

Tablica 2

Wprowadzono %	Znaleziono %	Błąd %	Sredni błąd %	Analiza statystyczna
1	2	3	4	5
0,030	0,0293	-2,3	4,6	$\bar{x} = 0,0298$ $v = 2,9 \cdot 10^{-3}$ $s = 1,7 \cdot 10^{-3}$
0,030	0,0300	0		
0,030	0,0328	9,3		
0,030	0,0293	-2,3		
0,030	0,0286	-4,7		
0,030	0,0314	4,7		

1	2	3	4	5
0,030	0,0286	-4,7		$s_r = 5,7 \cdot 10^{-2}$
0,030	0,0279	-7		
0,030	0,0286	-4,6		
0,030	0,0300	0		
0,030	0,0279	-7		
0,030	0,0328	9,3		

średnia arytmetyczna

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

wariancja

$$v = s^2$$

odchylenie standardowe

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

względne odchylenie

$$\text{standardowe } s_r = \frac{s}{\bar{x}}$$

Powtarzalność metody dla MgO

Tablica 3

Wprowadzono %	Znaleziono %	Błąd %	Średni błąd %	Analiza statystyczna
0,030	0,0306	2	6,2	$\bar{x} = 0,0290$ $v = 3,5 \cdot 10^{-6}$ $s = 1,8 \cdot 10^{-3}$ $s_r = 6,4 \cdot 10^{-2}$
0,030	0,0330	10		
0,030	0,0312	4		
0,030	0,0307	2,3		
0,030	0,0289	-3,7		
0,030	0,0277	-7,6		
0,030	0,0283	-5,6		
0,030	0,0277	-7,6		
0,030	0,0277	-7,6		
0,030	0,0271	-9,6		
0,030	0,0277	-7,6		
0,030	0,0277	-7,6		

Powtarzalność metody dla SiO<sub>2</sub>

Tablica 4

Wprowadzono %	Znaleziono %	Błąd %	Średni błąd %	Analiza statystyczna
0,030	0,0320	6,6	5,6	$\bar{x} = 0,0313$ $v = 2,3 \cdot 10^{-6}$ $s = 1,5 \cdot 10^{-3}$ $s_r = 4,8 \cdot 10^{-2}$
0,030	0,0320	6,6		
0,030	0,0330	10		
0,030	0,0313	4,3		
0,030	0,0313	4,3		
0,030	0,0290	-3,3		
0,030	0,0294	-2		
0,030	0,0299	-0,3		
0,030	0,0329	7,3		
0,030	0,0336	12		

Powtarzalność metody dla Na<sub>2</sub>O

Tablica 5

Wprowadzono %	Znaleziono %	Błąd %	Średni błąd %	Analiza statystyczna
0,030	0,0297	-1	4,7	$\bar{x} = 0,0296$ $v = 3,3 \cdot 10^{-6}$ $s = 1,8 \cdot 10^{-3}$ $s_r = 6,1 \cdot 10^{-2}$
0,030	0,0297	-1		
0,030	0,0311	3,6		
0,030	0,0274	-8,6		
0,030	0,0282	-6		
0,030	0,0268	-10,6		
0,030	0,0282	-6		
0,030	0,0297	-1		
0,030	0,0319	6,3		
0,030	0,0297	-1		
0,030	0,0304	1,3		
0,030	0,0331	10,3		

Powtarzalność metody dla TiO<sub>2</sub>

Tablica 6

Wprowadzono %	Znaleziono %	Błąd %	Średni błąd %	Analiza statystyczna
0,030	0,0294	-2	8,7	$\bar{x} = 0,0295$ $v = 1,1 \cdot 10^{-5}$ $s = 3,3 \cdot 10^{-3}$ $s_r = 1,1 \cdot 10^{-1}$
0,030	0,0276	-8		
0,030	0,0288	-3		
0,030	0,0258	-14		
0,030	0,0318	6		
0,030	0,0288	-3		
0,030	0,0264	-12		
0,030	0,0276	-8		
0,030	0,0324	8		
0,030	0,0370	23		

Powtarzalność metody dla Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tablica 7

Wprowadzono %	Znaleziono %	Błąd %	Średni błąd %	Analiza statystyczna
0,030	0,0336	12	6,4	$\bar{x} = 0,0292$ $v = 6,3 \cdot 10^{-6}$ $s = 2,5 \cdot 10^{-3}$ $s_r = 8,5 \cdot 10^{-2}$
0,030	0,0250	-13		
0,030	0,0315	5		
0,030	0,0301	0,3		
0,030	0,0280	-7		
0,030	0,0301	0,3		
0,030	0,0260	-13		
0,030	0,0280	-7		
0,030	0,0301	0,3		

Jak wynika z tablic 2-7, średni błąd oznaczania na poziomie 10 waha się w granicach od 4 do 8% i średnio wynosi 6%.



## OMÓWIENIE WYNIKÓW

Opracowano spektrograficzną metodę oznaczania zawartości  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{MgO}$  w tlenku glinu stanowiącym surowiec wyjściowy do produkcji ceramiki wysokoalundowej. Ustalone warunki pozwalają oznaczyć wyżej wymienione tlenki w zakresach stężeń podanych poniżej w %:

CaO	0,1 - 0,003
$\text{SiO}_2$	0,3 - 0,01
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,3 - 0,003
$\text{TiO}_2$	0,1 - 0,003
$\text{Na}_2\text{O}$	0,3 - 0,003
MgO	0,3 - 0,003

Granica oznaczalności  $\text{SiO}_2$  uwarunkowana jest obecnością krzemu w tlenku glinu stanowiącym materiał wyjściowy do otrzymywania wzorców oraz koniecznością pracy w naczyniach kwarcowych. Prawidłowość opracowanej metody sprawdzono wykonując analizę statystyczną. Średni błąd oznaczania na poziomie  $10^{-2}\%$  waha się w granicach od 4% do 8%. Po wykonaniu dodatkowych wzorców opracowaną metodę można przystosować do oznaczania niższych stężeń badanych pierwiastków.

### Literatura

1. Sokołowska W.: Oznaczanie sodu i potasu w  $\text{Al}_2\text{O}_3$  za pomocą spektrografu szklanego ISP-51. Sprawozdanie z prac badawczych PIE, Warszawa 1966.
2. Strzyżewska B.: Z. Radwan Biul. WAT 1968.
3. Методы анализа веществ высокой чистоты. Изд. НАУКА Москва 1965. с. 299.
4. Tuchołka - Szmoja B.: Chem. Anal. 7, 463, 1962.
5. Певцов Г.А.: Заводская лаборатория II, 1340, 1969
6. Bettison W.A.: J.Br.Ceram.Soc. 2, 1968.
7. Manolin C., Pansulesen M., Tomi B.: Revta Chim. 19, 7, 1968.
8. Тисовская И.Д., Ланевская Л.А.: Заводская лаборатория II, 1347, 1970.
9. Прокопеза А.П.: Материалы X Совещания по спектроскопии т. II. 446.
10. Jackson H.: Analyst 75, 414, 1950.
11. Lemieux P.E.: Appl. Spectroscopy 17, 153, 1963.
12. Conrad D.: Appl. Spectroscopy 2, 84, 1957.
13. Owens E.B.: Appl. Spectroscopy 16, 3, 86, 1962.
14. Schroll E.: XIV Colloq. Spectros. Intern. Debrecen 1967.
15. Smith R.W.: J.Amer. Ceram. Soc. 29, 222, 1946.
16. Штипельная З.В.: Заводская лаборатория 26, 568, 1960.
17. Black R.H., Lemieux P.E.: Anal. Chem. 29, 1141, 1957.
18. Woelcher H: Reinststoffanalytik-2 Internationale Symposium "Reinststoffe in Wissenschaft und Technik" Dresden 245, 1965.