

Spektrograficzna metoda oznaczania zanieczyszczeń metalicznych w niobianie litu

Zastosowanie w przemyśle elektronicznym chlorku i węgla litu jako surowców wyjściowych do produkcji niobianu litu spowodowało potrzebę oznaczania w tych materiałach zanieczyszczeń metalicznych Fe, Mg, Ca, Al, Cu, Mn na poziomie 10^{-3} - 10^{-4} %.

Literatura fachowa w kwestii oznaczania zanieczyszczeń metalicznych w związkach litu jest uboga.

Niski potencjał jonizacji litu - 5,39eV powoduje z jednej strony niesprzyjające warunki wzbudzenia zanieczyszczeń o wyższych wartościach potencjałów jonizacji, z drugiej strony, silne tło ciągłe, powstałe na skutek szybkiego parowania i niepełnej dysocjacji cząsteczek. W tym układzie spektrograficzne oznaczanie zanieczyszczeń śladowych w związkach litu stanowi trudny problem analityczny.

Autorzy nielicznych prac związanych z analizą związków litu w różny sposób starają się eliminować ten niekorzystny wpływ głównego składnika. Przy analizie związków litu w celu usunięcia wpływu składu próbki na intensywność linii zanieczyszczeń można zastosować dodatek buforów lub odpowiednich odczynników chemicznych, przeprowadzając próbkę w inną trwalszą postać [2 - 6]. Dodatek różnych substancji do próbki np. SiO_2 , C, teflon, AgCl, Ba, zmienia charakterystykę plazmy, a także kolejność parowania i warunki wzbudzenia pierwiastków. Na skutek reakcji chemicznych między oznaczanymi pierwiastkami i substancją dodaną do próbki, pierwiastki wchodzi do przestrzeni łuku w postaci innego związku chemicznego o innej temperaturze wrzenia i innej prężności par, dogodniejszej do analizy.

Zawartość litu w próbce ma istotny wpływ na intensywność linii spektralnych zanieczyszczeń oraz tła [3, 4]. Natomiast wpływu anionów, z wyjątkiem chlorków, fluorków i jodków, nie obserwuje się.

Innym ze sposobów eliminacji wpływu składnika podstawowego na charakter wzbudzenia i intensywność linii oznaczanych zanieczyszczeń oraz tła jest oddzielenie zanieczyszczeń od matrycy na drodze ekstrakcji [7, 8]. Jest on niewątpliwie bardzo kłopotliwy i ryzykowny ze względu na możliwość strat i dodatkowych zanieczyszczeń, dlatego też - rzadko stosowany.

W oparciu o dostępną literaturę przeprowadzono własne badania w celu ustalenia optymalnej w danych warunkach laboratoryjnych metody spektralnej analizy Li_2CO_3 i LiCl .

Biorąc pod uwagę własności fizykochemiczne obu związków, przebadano różne warunki wzbudzenia z udziałem różnego typu elektrod.

Zastosowano dodatek do próbki wielu odczynników chemicznych w celu dokonania wyboru najkorzystniejszego buforu spektralnego. Dodawano: C, NaF, teflon, SiO_2 , AsCl_3 , CuCl , NaCl , SnCl_2 .

Ustalono, że na skutek zachodzących w elektrodzie reakcji chemicznych przy stosowaniu różnych dodatków zmienia się temperatura wrzenia poszczególnych pierwiastków i czułość ich oznaczenia. Zalecane przez Judelewicza i współpracowników [3, 4] metody fluorowania w elektrodzie i przeprowadzania związku litu w trwałe krzemiany nie dały oczekiwanych rezultatów. Dodatek mieszaniny teflonu i węgla do próbki powoduje obniżenie czułości oznaczenia takich pierwiastków jak Fe i Al. Również dodatek SiO_2 nie powoduje widocznej poprawy w oznaczalności zanieczyszczeń. Stosowanie przez nas pozostałych w/w (oprócz C) odczynników chemicznych w charakterze buforów nie potwierdza efektów analitycznych prezentowanych w literaturze. Jedynie proszek grafitowy okazał się tym buforem, który dodany do próbki w postaci węglanu litu, stwarzał najkorzystniejsze warunki analizy LiCl i Li_2CO_3 przy zastosowaniu łuku prądu stałego. Z tego też względu chlorek litu przeprowadzano w węglan i w takiej postaci analizowano.

Wybrana przez nas metoda daje możliwość oznaczenia zanieczyszczeń w wymaganym zakresie stężeń. Oddzielanie zanieczyszczeń od podłoża uznaliśmy za niecelowe ze względu na wystarczający zakres oznaczania wybraną przez nas metodą i zbyt małe efekty przy bardzo skomplikowanym procesie oddzielania litu od zanieczyszczeń.

CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA

Sposób postępowania

Do analizy węglanu i chlorku litu zastosowano wzorce na osnowie Li_2CO_3 , zmieszanego z proszkiem grafitowym w stosunku 1+1.

W związku z tym, że chlorek litu posiada bardzo dobrą rozpuszczalność w wodzie, - jest higroskopijny (rozp. LiCl w H_2O w 20°C wynosi 78,5 g/100 ml,

w 100°C - 1,27,5 g/100 ml) wynikają zasadnicze trudności w przygotowaniu wzorców spektralnych na jego podłożu. Próbkę chlorku litu przeprowadzano więc w trudniej rozpuszczalny węglan litu (rozp. Li_2CO_3 w H_2O w temp. 20°C - 1,33 g/100 ml, w temp. 100°C - 0,73 g/100 ml), co umożliwiło przygotowanie wzorców bez wyżej wymienionych problemów i równocześnie dla obu badanych związków na jednym podłożu.

Chlorek litu można przeprowadzić w węglan litu przez:

1. ostrożne dodawanie nasyconego roztworu węglanu sodu do stężonego roztworu LiCl ,
2. wytrącanie na gorąco ze stężonego wodnego roztworu LiCl roztworem węglanu amonu zalkalizowanym amoniakiem,
3. przepuszczenie przez stężony, zalkalizowany amoniakiem roztwór LiCl , strumienia dwutlenku węgla.

Zastosowano wszystkie trzy sposoby wytrącania, jednak ze względu na zawartość sodu w odczynniku strącającym z punktu 1 zrezygnowano.

Wytrącanie przeprowadzono przy użyciu węglanu amonu obojętnego i CO_2 . W przypadku stosowania węglanu amonu, w celu zapewnienia maksymalnego strącenia węglanu litu, ilość odczynnika strącającego obliczoną z równania, powiększono o 50% (do próbki 1 g LiCl rozpuszczonej w 3 ml H_2O dodano roztwór 1 g węglanu amonu oboj. w 8 ml H_2O + 8 ml 25% sp. cz. amoniaku). Po wytrąceniu próbkę odparowywano do sucha i prażono przez 2 godziny w 350 - 400°C, w celu rozłożenia powstałego równocześnie z Li_2CO_3 chlorku amonu i usunięcia amoniaku. Próbkę mieszano z grafitem i poddawano analizie spektralnej, stosując warunki jak dla węglanu litu.

Do wytrącenia Li_2CO_3 przy użyciu CO_2 jako odczynnika strącającego, zastosowano roztwór 1 g LiCl w 3 ml H_2O , zalkalizowany 8 ml 25% amoniaku. Nasycanie przeprowadzono przez 3,5 godziny przy przepływie 15 l CO_2 /godz.

Dalszy tok postępowania - jak przy stosowaniu węglanu amonu.

Wzorce

Z powodu braku gotowych wzorców, wykonano wzorce syntetyczne. Jako materiał do przygotowania wzorców posłużył węglan litu spektralnie czysty. Wychodząc z tlenków i węglanów oznaczanych pierwiastków wykonano mieszaninę wyjściową, zawierającą po 1% Ca, Fe, Mg, Al, Mn, Cu. Rozcieńczając ją węglanem litu otrzymano serię wzorców o stężeniu w %: 0,1; 0,3; 0,03; 0,01; 0,003; 0,001; 0,0003 i 0,0001. Następnie do każdego wzorca dodano proszek grafitowy w stosunku 1+1. Całość dokładnie wymieszano w moździerzu agatowym.

Analiza spektrograficzna

W pracy zastosowano spektrograf siatkowy PGS-2 z trójstopniowym osłabia-czem platynowym. Jako źródło wzbudzenia zastosowano łuk prądu stałego. Widmo rejestrowano na płytach 34B50 firmy Gevaert.

Warunki wykonania analizy:

- szerokość szczeliny spektrografu - 15 μm
- wzbudzenie - łuk prądu stałego $i = 10 \text{ A}$
- odległość elektrod - 3 mm
- czas naświetlania - 40 sec
- elektrody - węglowe RWOO $\phi 6 \text{ mm}$
dolna: krater $\phi 4 \times 4 \text{ mm}$
górna: stożek
- odważka - 20 mg
- warunki wywoływania - standardowe, stosowane w laboratorium

Linie analityczne:

Fe - 248,3 nm

Mg - 277,9 nm

Al - 308,2 nm

Ca - 317,9 nm

Cu - 327,4 nm

Mn - 280,1 nm

a/ analiza Li_2CO_3 - przy oznaczaniu Ca stosowano tło jako standard wewnętrzny

b/ analiza LiCl - przy oznaczaniu Mg, Al, Ca, Mn stosowano tło jako standard wewnętrzny.

Sprawdzenie powtarzalności metody

Sprawdzenie metody i ustalenie błędu wykonano metodą dodatków.

Do węglanu litu sp. cz. i chlorku litu cz. d. a (nie posiadano LiCl wyższej czystości) wprowadzano oznaczane pierwiastki na poziomie: $2,5 \cdot 10^{-3}\%$ w przypadku Fe, Mg, Al, Cu, Mn oraz $2,0 \cdot 10^{-2}\%$ w przypadku Ca. Równolegle prowadzono analizę Li_2CO_3 i LiCl bez domieszkowania. Zanieczyszczenia w nich traktowano jako ślepą próbę i odejmowano od wartości zanieczyszczeń w próbkach domieszkowanych.

Wyniki analizy Li_2CO_3 przedstawiono w tabelicy 1.

Sprawdzając metodę oznaczania zanieczyszczeń w chlorku litu stwierdzono, że jest ona obarczona dużym błędem systematycznym.

Silna higroskopijność LiCl i niecałkowite przejście w Li_2CO_3 spowodowały, że widmo chlorku litu posiadało duże tło.

Wszystkie wyniki były zawyżone, a błąd względny oznaczenia dochodził do kilkuset procent. Wprowadzenie poprawki na tło spowodowało znacznie obniżenie błędu - tablica 2.

Tablica 1

Wyniki spektrograficznej analizy Li_2CO_3

Oznaczany pierwiastek	Liczba pomiarów	Wprowadzono $\times 10^{-3}\%$	Średnio oznaczono $\times 10^{-3}\%$	Średni błąd względny %
Fe	5	2,5	3,0	20
Al	5	2,5	3,0	20
Cu	5	2,5	2,55	2
Mg	5	2,5	3,8	52
Mn	5	2,5	2,8	12
Ca	5	20	19,8	1

Tablica 2

Wyniki analizy LiCl

Oznaczany pierwiastek	Wprowadzono %	Oznaczono			
		Bez poprawki na tło		Z poprawką na tło	
		%	Błąd wzgl.%	%	Błąd wzgl.%
Fe	0,0025	0,0028	12	0,0018	28
Mg	0,0025	0,009	260	0,0044	76
Mg	0,0010	0,0026	160	0,0016	60
Al	0,0025	0,0045	80	0,0031	24
Ca	0,025	nie można oznaczyć		0,025	0
Ca	0,020	nie można oznaczyć		0,028	40
Mn	0,0025	0,0081	224	0,0018	28
Mn	0,0010	0,0034	245	0,0010	0

Wyniki i wnioski

Opracowana spektrograficzna metoda oznaczania w węglanie litu i chlorku litu zawartości Fe, Mg, Al, Ca, Cu i Mn pozwala na oznaczenie wspomnianych zanieczyszczeń w zakresie stężeń podanym niżej:

$$\text{Fe} - 3 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-1}\%$$

$$\text{Mg} - 3 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-1}\%$$

$$\text{Al} - 3 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-1}\%$$

$$\text{Ca} - 1 \cdot 10^{-2} \div 1 \cdot 10^{-1}\%$$

$$\text{Cu} - 1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-2}\%$$

$$\text{Mn} - 1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-1}\%$$

Uzyskane granice oznaczalności mieszczą się w wymaganym zakresie, a także w granicach oznaczeń uzyskanych przez innych autorów innymi technikami np. metodami elektrochemicznymi z możliwością uzyskania niższych granic oznaczalności.

Błąd względny oznaczenia zanieczyszczeń w węglanie litu waha się w granicach 1 - 52%, a w chlorku litu 9 - 76%. Największy błąd (w przypadku Li_2CO_3 - 52% i LiCl - 76%) dotyczy oznaczenia Mg. Duży błąd oznaczenia zanieczyszczeń w chlorku litu spowodowany jest prawdopodobnie specyficznym charakterem tego związku (silna higroskopijność, niski potencjał jonizacji).

Niewątpliwą zaletą opracowanej metody jest możliwość oznaczania zawartości w/w zanieczyszczeń w obu związkach: węglanie i chlorku litu przy użyciu jednego kompletu wzorców, a więc na jednej płycie fotograficznej.

(Tekst dostarczono 5.I.1982)

LITERATURA

1. Beke, Elena - Revta Chim., 25, (2) 155-156 1974, Anal. Abstr., 27, (4) 1827.
2. Zacharija N.F., Lejderman C.A., Sbornik Redkij szczetocznyje elementy, Nowosybirsk 1960, str. 75.
3. Judelewicz J.G., Łazebnaja G.V., Sheldurova G.V., Zavod. Lab., 35, (11) 1336-1340, 1969.
4. Judelewicz J.G., Łazebnaja G.V., Lyanduseva Yu.A., Zb. SOAM ZSRR No 14 (seria chem.) 6, 76, 1968.
5. Ambinder J.S., Zakharija N.F., Zihariewa E.A., - Zb. priłd. Spektrosk., 18, 4, 567-570, 1973.
6. Moszczalenko N.J., Strikałowski W.W., Muzgin W.N. - Ind. Lab. 37, 1378-1379, 1971, Zavod. Lab. - 37, 1079-1080, 1971.
7. Chornikhov Yo.A., Cherliashina T.V., Botkina N.A., Petrova E.J., Zh. Anal. Khim., 21, 714-717, 1966.
8. Wieteska E., Strzyżewska B., Materiały z V Polskiej Konferencji Spektroanalitycznej, Władysławowo 1976.