

2. Pomierzono głębokości warstwy uszkodzonej płytek po operacji cięcia i szlifowania, co pozwala określić technologiczne parametry tych operacji.
3. W trakcie badań nad szlifowaniem i polerowaniem płytek obserwowano występowanie zjawiska anizotropii własności mechanicznych i chemicznych w kierunkach $\langle 111 \rangle$. Ustalono, że szybkości szlifowania i polerowania płytek w zależności od orientacji układają się następująco:
$$V_{/111/A} > V_{/100/} > V_{/111/B}$$

Teresa Joanna CHRUSCIŃSKA
Zakład Analiz Chemicznych
Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych

Oznaczanie sodu i potasu w tlenkowych związkach rutenu metodą płomieniowej emisyjnej spektrometrii atomowej

Zastosowanie w przemyśle elektronicznym tlenkowych związków rutenu jako surowców do produkcji past rezystywnych spowodowało potrzebę oznaczania pierwiastków alkalicznych, których zawartości rzędu $10^{-2}\%$ w istotny sposób wpływają na przewodność materiału.

W dostępnej literaturze analitycznej natrafiono na metody oznaczania zanieczyszczeń śladowych jedynie w metalicznym rutenie. Przedmiotem niniejszej pracy jest analiza śladowa tlenkowych związków rutenu na zawartość sodu i potasu.

Wybór metody analitycznej, posługującej się techniką ekstrakcji próbek stałych kwasem solnym o składzie azeotropu, wynika z dużej odporności chemicznej tlenkowych związków rutenu, które nie rozpuszczają się w kwasach i mogą być przeprowadzone do roztworu tylko przez stapianie z wodorotlenkami metali alkalicznych i utleniaczami [1-5].

Podstawowy surowiec do produkcji past - dwutlenek rutenu otrzymywany przez wyprażanie uwodnionego RuO_2 może zawierać znaczne ilości zanie-

czyszczeń okludowanych w procesie osadzania hydratu [1]. Dlatego też, aby potwierdzić słuszność stosowanej techniki ekstrakcji, przeprowadzono ługowanie materiału po zniszczeniu tlenkowej sieci krystalicznej, wykorzystując łatwość redukcji tlenku rutenu wodorem [2-5].

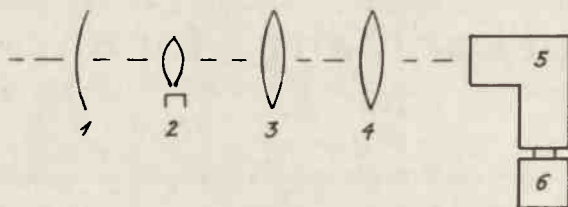
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki i roztwory:

- kwas solny oczyszczony metodą destylacji izopiesticznej, roztwór 6M,
- sączi twarde TGL 9935 f-my VEB Spezialpapier - fabrik Niederschlag,
- acetylen A,
- roztwory wzorcowe sodu i potasu o stężeniach 1000 i 10 $\mu\text{g/ml}$ /przygotowane przez rozpuszczenie w wodzie chlorków sodu i potasu o czystości cz.d.a./.

Aparatura

- Spektrometr - przyrząd powstały przez połączenie układu rozpylania oraz części układu optycznego fotometru płomieniowego Zeissa Model III z układem rozszczepiającym spektrografu ISP-51, wyposażonym w przystawkę FEP-1 i rejestrator PS1-02 /rys. 1/.



Rys. 1. Schemat układu optycznego spektrometru: 1 - zwierciadło wklęsłe, 2 - palnik, 3, 4 - soczewki, 5 - układ rozszczepiający spektrografu ISP-51, 6 - przystawka fotoelektryczna FEP-1

Palnik zamocowano na szynie spektrografu tak, aby oś optyczna układu przebiegała powyżej wewnętrznych stożków płomienia. Cała długość drogi optycznej została osłonięta, aby wyeliminować wpływ zewnętrznych źródeł światła na wielkość mierzonego sygnału.

W celu przystosowania układu optycznego do oznaczania potasu pryzmaty spektrografu ISP-51 przesunięto tak, aby linia K 769,9 nm znalazła się w obszarze szczeliny wyjściowej. Zakres czułości spektralnej układu detekcji został rozszerzony do 1100 nm przez przebudowę komory fotopowielacza w sposób umożliwiający umieszczenie dwóch fotopowielaczy FEU-17 i FEU-22. Fotopowielacze zasilano z zasilacza wysokiego napięcia typu ZWN-2.5 firmy Polon.

Zmniejszenie szumów układu elektronicznego osiągnięto przez zastosowanie filtra o dużej stałej czasowej.

Szumy płomienia, wywołane krótkimi błyskami pojawiającymi się na obrzeżu palnika wskutek wzbudzenia w temperaturze płomienia stałych zanieczyszczeń powietrza, zostały wyeliminowane dzięki odizolowaniu płomienia od otaczającej atmosfery. Osłonę stanowił strumień powietrza /przepływający przez rurę kwarcową umieszczoną wokół palnika /o prędkości przepływu równej prędkości przepływu gazów doprowadzanych do palnika.

Niestabilność płomienia /spowodowaną wahaniami ciśnienia w układzie rozpylającym i doprowadzającym roztwór do palnika/ zmniejszono przez zamknięcie otworu na kolanku odprowadzającym roztwór z komory rozpylania i zwiększenie wysokości słupa spływającej cieczy, który stanowi hydrauliczne zamknięcie komory.

- Wirówka typu WL-15.

- Aparatura do redukcji w strumieniu wodoru /rys. 2/.

Ustalenie warunków oznaczania

W celu ustalenia optymalnych warunków przygotowania próbki sprawdzono zależność znalezionej wartości stężenia oznaczonego pierwiastka od czasu homogenizacji próbki, mocy kwasu stosowanego do ługowania próbek, temperatury oraz czasu ekstrakcji.

Zależność znalezionej zawartości oznaczanych pierwiastków w próbce od czasu homogenizacji próbki w moździerzu agatowym badano wykonując cztery oznaczenia w każdej serii próbek różniących się czasem homogenizacji /0,5; 1; 1,5; 2 godz./.

Stwierdzono, że półgodzinne ucieranie próbki jest wystarczające do ujednorodnienia materiału /wyniki oznaczeń są zgodne w granicach błędu pomiaru/.

Stężenie roztworu kwasu solnego używanego do ługowania próbek nie ma wpływu na wynik oznaczenia w badanym przedziale stężeń kwasu; wartości uzyskane w przypadku ługowania 6M HCl /6 próbek/ i 0,25 M HCl /6 próbek/ są zgodne w granicach błędu.

Podwyższenie temperatury ekstrakcji od 70°C do 90°C nie zmienia wyniku analizy.

Wydłużenie czasu ekstrakcji od 1 godz. do 2 godz. nie prowadzi do zwiększenia wartości oznaczanych stężeń.

W pierwszych doświadczeniach, w celu oddzielenia materiału próbki /po ługowaniu/, stosowano sączenie przez twardy sączonek bibułowy. Po przeprowadzeniu serii oznaczeń okazało się konieczne zastąpienie sączenia przez wirowanie próbek, ponieważ sączenie powodowało wzrost "ślepej próby" o kilkadziesiąt ppm /w przeliczeniu na próbkę/, mimo uprzedniego przemywania sączoneka analizowanym roztworem.

Wirowanie roztworów próbek z prędkością 10000 obrotów na minutę, chociaż nie zapewnia całkowitego oddzielenia substancji stałej, to jednak z uwagi na stosunkowo niską wartość "ślepej próby" /2 ppm Na, 3 ppm K/ jest jedynym możliwym sposobem oddzielania osadu.

Warunki pracy spektrometru ustalono tak, aby zapewnić największą czułość oznaczania.

Wykonanie oznaczenia

Analizowane materiały ługowano roztworem HCl, ogrzewając próbkę /0,1g/ z 6M HCl /1 ml/ w wysokim tyglu kwarcowym, pod przykryciem, na grafitowej płycie grzejnej o temperaturze 70°C, w czasie 1 godz. Po ostudzeniu próbkę wraz z roztworem przenoszono do kolby o pojemności 25 ml i dopełniano wodą do kreski. Substancję stałą oddzielano przez odwirowanie /w probówkach polietylenowych/ z prędkością 10 000 obrotów/min. Stężenie sodu i potasu w roztworach próbek wyznaczano za pomocą krzywych wzorcowych, wykreślonych dla zakresu stężeń od 0 do 0,5 ug Na i K/ml w roztworach 0,24 M HCl. W badanym przedziale stężeń oznaczanych pierwiastków krzywe wzorcowe przebiegają liniowo.

Pomiary emisji prowadzono w optymalnych warunkach pracy spektrometru:

- przepływ powietrza przez dyszę rozpylacza - 4,5 l/min /6 jednostek skali rotametu/,
 - przepływ acetyleny - 7,5 jednostek skali rotametu,
 - przepływ powietrza stanowiącego osłonę palnika - 5 l/min
- czas pracy zasilacza przed rozpoczęciem pomiarów - 0,5 godz.;
- czas rozpylania wody przed rozpoczęciem pomiarów - ok. 5 min,
- napięcie pracy fotopowielaczy: FEU - 17 - 700 V /Na/;
- FEU - 22 - 1200 V/K/,
- prędkość przesuwu papieru rejestracyjnego - 1200 mm/godz.,
 - wskazania bębna obrotu monochromatora /w kierunku strzałki/ - odpowiadające maksimum sygnału linii Na 589,6 nm i K 769,9 nm dla jednokowej szerokości szczelin wejściowej i wyjściowej.

Sprawdzenie metody

W celu potwierdzenia, że badane pierwiastki w warunkach oznaczenia są całkowicie ługowane z materiałów tlenkowych, przeprowadzono analizę RuO₂ po uprzedniej redukcji próbki w strumieniu wodoru w temperaturze ciemnoczerwonego żaru.

Próbkę w tyglu kwarcowym umieszczono wewnątrz naczynka ze szlifem, zaopatrzonego w dwa otwory doprowadzające wodór oraz otwór wylotowy /rys. 2/. Wodór /otrzymywany przez redukcję 6M HCl, z dodatkiem CuSO₄, metalicznym cynkiem w formie lasek/ doprowadzono równocześnie do dolne-

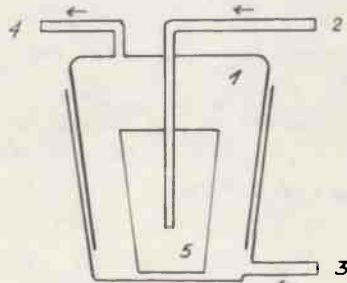
go otworu naczynka oraz otworu w pokrywce, zakończonego rurką Rose. Wodór na końcu rurki zapalano /po uprzednim przepłukaniu argonem całego zestawu do otrzymywania wodoru/ i naczynko przykrywano. Tygiel ogrzewano od spodu płomieniem palnika w czasie 1 minuty od momentu osiągnięcia ciemnoczerwonego zabarwienia próbki, a następnie chłodzono strumieniem wodoru /1 min/. Gaz kierowano przez otwór wylotowy w pokrywce do płuczki napełnionej 0,24 M HCl /10 ml/.

Następnie, z zastosowaniem poprzednio opisanej techniki ekstrakcji, analizowano równolegle próbki RuO₂ nie redukowane i próbki tego samego materiału po redukcji wodorem oraz roztwór z płuczki.

Poniżej zestawiono średnie wyniki serii siedmiu oznaczeń zawartości Na i K. /Określenia Ru i RuO₂ dotyczą odpowiednio próbek redukowanych i nie redukowanych/:

RuO ₂	- 80 ppm Na;	54 ppm K;
Ru	- 53 ppm Na;	40 ppm K;
roztwór	- 26 ppm Na;	16 ppm K.

Sumy średnich wartości stężeń pierwiastków w próbkach po redukcji i w roztworach pochłaniających gazy wylotowe są bliskie zawartościom oznaczanych pierwiastków w próbkach nie redukowanych, co potwierdza przydatność zastosowanej metody ekstrakcji próbek stałych do oznaczania sodu i potasu w badanych materiałach tlenkowych.



Rys. 2. Schemat aparatury do redukcji w strumieniu wodoru: 1 - naczynko kwarcowe ze szlifem, 2,3 - wlot gazu, 4 - wylot gazu, 5 - tygiel kwarcowy

Niższe zawartości Na i K znalezione w próbkach redukowanych wskazują na straty oznaczanych pierwiastków w procesie redukcji tlenku do metalu, spowodowane prawdopodobnie parowaniem metalicznego sodu i potasu w podwyższonej temperaturze / $t_{\text{Na}} = 98^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{wNa}} = 883^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{K}} = 63,5^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{wK}} = 757^{\circ}\text{C}$ /.

W warunkach doświadczenia możliwe jest powstawanie wodorków sodu i potasu w temperaturze ok. 360°C , co jednak nie powinno powodować strat

metali alkalicznych, ponieważ wodoroki reagują z wodą /wprowadzoną w tym przypadku wraz z wodorem/, ulegając rozkładowi na nietlotny wodorotlenek i wodór.

Wyniki i wnioski

Opisaną metodą analizowano próbki dwutlenku rutenu oraz rutenianów ołowiu i bizmutu i uzyskano następujące wyniki:

RuO_2 /nr 1G/ - 68 ppm Na; 41 ppm K,
 RuO_2 /nr 2 / - 7 ppm Na; 12 ppm K;
 RuO_2 /nr 3W/ - 3 ppm Na; 5 ppm K,

$\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ - 6 ppm Na; 11 ppm K,
 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ - 9 ppm Na; 10 ppm K.

Precyzję metody określono na podstawie wyników analizy próbki RuO_2 /nr 2/, zgodnie z zaleceniami IUPAC. Wartość średnia \bar{x} n oznaczeń sodu - 7 ppm; n = 7,
potasu - 12 ppm; n = 8.

Odchylenie standardowe dla Na - 2,1 ppm, dla K - 3,5 ppm.

Względne odchylenie standardowe dla Na - 0,30, dla K - 0,29.

Przedział ufności średniej arytmetycznej $u = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{n}$ na poziomie istotności 0,05

dla Na /4,43 - 9,57/

dla K /8,09 - 16,41/.

Metoda umożliwia oznaczanie w związkach rutenu /dwutlenek rutenu, rutenian ołowiu, rutenian bizmutu/ zawartości sodu i potasu rzędu $10^{-3}\%$.

Wartości odchyłek standardowych: s /dla Na/ - 2,1 ppm, s /dla K/ - 3,5 ppm określone dla stężeń $1 \times 10^{-3}\%$ /10 ppm/ wskazują, że metoda charakteryzuje się precyzją wystarczającą do oznaczania zawartości sodu i potasu rzędu $10^{-3}\%$, gdyż względne odchylenie standardowe maleje wraz ze wzrostem stężenia pierwiastka w próbce. Przykładowo dla średniej wartości stężenia sodu - 46,3 ppm /n=6/ względne odchylenie standardowe s_r osiąga wartość 0,09.

LITERATURA

1. Awtokratowa T.D., Analiticheskaja chimia eliemientow. Rutienij Ru, Izdatielstwo Akademii Nauk SSSR, Moskwa 1962.
2. Mellor J.W.: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Longmas, Green and Co., London 1957.
3. Analiticheskaja chimia eliemientow. Płatinowyje metally Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Izdatielstwo Nauka, Moskwa 1972.
4. Beamish F.E., Van Loon J.C.: Recent Advances in the Analytical Chemistry of the Noble Metals, Pergamon Press 1972.
5. Treatise on Analytical Chemistry Part II. Analytical Chemistry of the Elements. Vol 8, Interscience Publishers 1963, Edited by Kolthoff J.M. and Elving P.J.