

**INSTYTUT  
TECHNOLOGII  
MATERIAŁÓW  
ELEKTRONICZNYCH**

# **PRACE ITME**

**ANALIZA WOLFRAMU I TANTALU  
ZA POMOCĄ SPEKTROGRAFU MASOWEGO  
ZE WZBUDZENIEM ISKROWYM**

1979

<http://rcin.org.pl>

Zeszyt 1



**INSTYTUT TECHNOLOGII  
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

**Jacek BUKOWSKI  
Wiesława DĘBSKA  
Wanda MUSIOWSKA  
Wojciech VIETH**

**ANALIZA WOLFRAMU I TANTALU  
ZA POMOCĄ SPEKTROGRAFU MASOWEGO  
ZE WZBUDZENIEM ISKROWYM**

## **KOLEGIUM REDAKCYJNE**

**Redaktor Naczelny: Bolesław JAKOWLEW**  
**Z-ca Redaktora Naczelnego: Paweł DRZEWIECKI**

### **Redaktorzy Działowi:**

**Jan BEKISZ**  
**Bohdan CISZEWSKI**  
**Zenon HORUBAŁA**  
**Andrzej HRUBAN**  
**Czesław JAWORSKI**  
**Edward SZABELSKI**  
**Andrzej TACZANOWSKI**  
**Władysław WŁOSIŃSKI**

**Sekretarz Redakcji: Krystyna GÓRSKA**

**Adres Redakcji:**  
**ul. Konstruktorska 6, 02-673 Warszawa**  
**tel. 43-74-61, 43-54-24**

## 1. WSTĘP

Wolfram i tantal stosowane są w różnych działach przemysłu elektronicznego. Wolfram stosuje się między innymi do wyrobu wsporników elektrod oraz katod w kinoskopach i lampach elektronowych, złącz próżniuszczelnych w lampach nadawczych dużej mocy, antykatod rentgenowskich, wysokoprądowych elementów stykowych podkładek dylatacyjnych tyrystorów. Prócz tego używa się go do nie zużywających się elektrod spawalniczych, elektrod do świec zapłonowych, elementów grzewczych pieców elektrycznych, żyroskopów oraz osłon promieniotwórczych. Tantal jest stosowany w produkcji kondensatorów elektrolitycznych, tyrystorów i lamp elektronowych. Jest on ponadto używany jako getter a także do wyrobu tygli, dysz, elementów aparatury technologicznej narażonych na korozję oraz narzędzi chirurgicznych i w ortopedii.

Każde z powyższych zastosowań wymaga użycia materiałów o odpowiedniej czystości. Cba metale jako pierwiastki wysokotopliwe są stosunkowo trudne do analizy. Jedną z uniwersalnych metod oznaczania zanieczyszczeń w próbkach stałych jest spektrografia masowa ze wzbudzeniem iskrowym [1 - 5]. Niniejsza praca dotyczy wykorzystania tej techniki do analizy jakościowej i ilościowej wolframu i tantalu. Zawiera ona, oprócz omówienia ogólnych zasad procedury analitycznej, przykładowe spisy linii izotopowych powstających na płytach fotograficznych ekspozycyjnych wolframem i tantalem oraz przykłady analiz, ocenę statystyczną wyników i granice wykrywalności dowolnych zanieczyszczeń w obu materiałach.

## 2. OTRZYMYWANIE WIDMA MASCWEGO NA PŁYTACH FOTOGRAFICZNYCH

### 2.1. Aparatura

Do analiz używany był spektrograf mas JMS-01 B/M produkcji japońskiej firmy JEOL. Jest to przyrząd o dwukrotnym ogniskowaniu typu Mattaucha-Herzoga z iskrowym źródłem jonów.

Pomiędzy elektrody z analizowanego materiału przykładane jest napięcie przemienne o częstotliwości 1 MHz w postaci impulsów o długości kilkudziesięciu mikrosekund i regulowanej powtarzalności 10 Hz - 10 kHz. W wyniku następuje wyładowanie próżniowe powodujące odparowanie, atomizację i jonizację wszystkich składników próbek. Powstałe jony, po przejściu przez elektrostacyjny analizator energii, wchodzi do magnetycznego analizatora pędu, w którym następuje rozdział strumienia jonów na poszczególne wiązki izotopowe. Szczegółowy opis zasady działania spektrografu i ogólny opis przeprowadzania analizy podano w pracy [6].

Rozdzielone przestrzennie wiązki izotopowe padają na płytę fotograficzną powodując powstanie linii, których położenie określa rodzaj jonów, zaś zaciemnienie - ich liczbę. W celu otrzymania krzywej charakterystycznej emulsji płytę ekspozycyjną się kilkunastokrotnie różnymi ładunkami całkowitymi. Po wywołaniu płyty transmiancje linii mierzy się za pomocą densytometru JMD-BD-1. Przy założeniu, że skład plazmy odpowiada składowi analizowanego materiału można oznaczyć zawartość

ci poszczególnych zanieczyszczeń w próbkach. Cbliczenia końcowe i pomocnicze wykonywano za pomocą minikomputera JEC-6.

## 2.2. Przygotowanie próbek

Sposób przygotowania próbek zależy od natury fizycznej materiału analizowanego. Inaczej przygotowuje się próbki z materiału litego, a inaczej z proszku. Cienniej też postępuje się przygotowując do analizy cienkie warstwy [7].

### 2.2.1. Przygotowanie próbek z materiału litego

Jeśli materiał do analizy pochodzi z laboratorium prowadzącego topienie strefowe, można już w aparaturze uzyskać przez umiejętny dobór warunków topienia cienką laseczkę, z której po prostu odłamuje się elektrody. Niepotrzebne jest wówczas jakiegokolwiek oczyszczanie powierzchni. Jeśli jednak takie sprzyjające okoliczności nie zachodzą, wycina się elektrody narzędziami o ostrzach widiowych lub diamentowych. Typowe wymiary elektrody wynoszą  $20 \times 2 \times 2$  mm<sup>3</sup>. Po takiej operacji konieczne jest staranne oczyszczenie powierzchni. Składa się ono z kilku operacji:

- oczyszczenie mechaniczne - szlifowanie i polerowanie do uzyskania równej powierzchni,
- elektropolerowanie zdejmujące grubą warstwę powierzchniową wraz z zanieczyszczeniami pozostałymi po obróbce mechanicznej,
- trawienie powierzchni elektropolerowanej w mieszaninie stężonych kwasów /HNO<sub>3</sub>:HF = 1:3/, usuwające zanieczyszczenia wydzielone na powierzchni w trakcie elektropolerowania,
- płukanie w wodzie dejonizowanej,
- suszenie pod promiennikiem podczerwieni.

Samo trawienie wolframu i tantalu w mieszaninie kwasów nie wystarcza ze względu na odporność chemiczną tych materiałów - nawet długotrwałe trawienie nie powoduje zdjęcia dostatecznie grubej warstwy powierzchniowej [7]. Do trawienia po elektropolerowaniu należy użyć kwasów wysokiej czystości. Wszystkie operacje muszą być wykonywane w naczyniach z teflonu lub polietylenu. Również szczypce, którymi chwyta się oczyszczone próbki, muszą być pokryte tymi materiałami.

### 2.2.2. Przygotowanie próbek proszkowych

Proszek wolframowy lub tantalowy miesza się z grafitem spektralnie czystym albo z czystym proszkiem złota lub srebra w stosunku: 1 część proszku wolframowego na 1 ÷ 5 części proszku łączącego. Mieszaninę ujednorodnia się w moździerzu przez około dwie godziny, a następnie prasuje w matrycy stalowej wyłożonej teflonem lub w specjalnej osłonie z polietylenu pod ciśnieniem 1000 ÷ 2000 atm. Jeśli prasowanie przeprowadza się w matrycach stalowych bez warstwy ochronnej, należy wypraskę oczyścić nożem tantalowym lub poddać obróbce nożem diamentowym. Na koniec próbkę przełamuje się w środku i umocowuje w źródle jonów spektrometru w taki sposób, aby wyładowanie następowało między powierzchniami świeżego przełomu. Wypraski można również wykonać z czystego proszku /bez łącznika w rodzaju grafitu/, ale trzeba je koniecznie wzmocnić przez spieknięcie w wysokiej temperaturze. Nie spieczone wypraski są tak kruche i mechanicznie niestabilne, że nie można ich umocować w uchwytach. Zrozumiałe jest jednak, że spieknięcie może spowodować znaczny błąd oznaczania pierwiastków lotnych.

Próbki z materiału litego i sprasowane z proszków trzeba /pomimo starannego obchodzenia się z nimi w czasie przygotowywania/ poddawać ostatecznemu oczyszczeniu "przediskrając" je w spektrometrze przed wykonaniem właściwych ekspozycji.

### 2.2.3. Przygotowanie cienkich warstw powierzchniowych

Cienkie warstwy powierzchniowe nakłada się w taki sam sposób jak w normalnej technologii. Podłoże musi cechować wysoka czystość - może to być grafit spektralnie nie czysty lub krzem półprzewodnikowy. Trzeba tu zwrócić szczególną uwagę na czystość operacji uzyskiwania warstwy, gdyż niemożliwa jest jakakolwiek obróbka mechaniczna lub chemiczna próbek tego rodzaju. Oczyszczanie próbek przez przediskrzanie także jest niewłaściwe.

Wszystkie próbki trzeba chronić przed przypadkowym, wtórnym zanieczyszczeniem. Próbki mogą być dotykane tylko szczypcami wyłożonymi teflonem lub polietylenem, zaś przechowywać je należy w boksach bezpyłowych.

### 2.3. Parametry pracy spektrografu i wywoływania płyt fotograficznych

Przed eksponowaniem płyt wewnątrz źródła jonów oczyszczono starannie papierem ściernym. Elementy szczelin wytrawiono w wodzie królewskiej i wypłukano w wodzie dejonizowanej, a następnie źródło i cały spektrograf wygrzewano przez 8 godzin w temperaturze 150°C. Parametry pracy spektrografu podane są w tabeli 1.

Tabela 1

#### OPTYMALNE PARAMETRY PRACY SPEKTROGRAFU

1	Napięcie anodowe tyratronu	5 kV
2	Częstotliwość impulsów	10 kHz
3	Szerokość impulsu	20 $\mu$ s
4	Napięcie przyspieszające jony	25 kV
5	Natężenie prądu wzbudzającego pole magnetyczne	4,4 A
6	Napięcie w analizatorze elektrostatycznym	2,5 kV
7	Szerokość szczeliny głównej	30 $\mu$ m
8	Szerokość szczeliny $\alpha$	0,2 mm
9	Szerokość szczeliny $\beta$	0,4 mm
10	Przediskrzanie do ładunku	10 <sup>-8</sup> C

Do detekcji jonów zostały użyte płyty Ilford G2. Każda płyta została poddana dwudziestokilkakrotnej ekspozycji. Ładunek maksymalny wynosił 1·10<sup>-7</sup>C, następnie zmniejszały się regularnie wg schematu: 3·10<sup>-8</sup>C, 1·10<sup>-8</sup>C, 3·10<sup>-9</sup>C... 3·10<sup>-13</sup>C. Zastosowano następujące warunki wywoływania płyt fotograficznych:

- skład wywoływacza:

woda	1500 ml
metol	3,4 g
siarczyn sodowy bezwodny	108,0 g
hydrochinon	13,2 g
węglan sodu bezwodny	72,0 g
bromek potasu	6,0 g

/Temperatura wody nie powinna przekraczać 50°C. W trakcie rozpuszczania należy zachować podaną kolejność dodawania składników/

- czas wywoływania 2,5 min
- temperatura wywoływania 20°C  $\pm$ 0,5°C
- skład utrwalcacza:

woda	1500 ml
------	---------

tiosiarczyn sodowy	455 g
pirosiarczyn sodowy	50 g
- czas utrwalania	około 6 min
- temperatura utrwalania	20°C

### 3. ANALIZA JAKOŚCIOWA

Na płytach eksponowanych wolframem lub tantalem pojawiają się linie izotopowe pochodzące od pojedynczo i wielokrotnie naładowanych jonów jednoatomowych, linie jonów wieloatomowych i kompleksowych, linie powstające na skutek zmiany ładunku jonów w obszarze analizatorów oraz linie pochodzące z gazu resztkowego /powietrza i par oleju/ w aparaturze. Przeciętnie na jednej ekspozycji o ładunku całkowitym  $10^{-7}C$  znajduje się 300 ± 500 linii, tym więcej im bardziej zanieczyszczona jest próbka. Przy zdolności rozdzielczej spektrografu powyżej 2000 koincydencje są stosunkowo rzadkie.

Analizę jakościową przeprowadza się zaczynając od dużych mas. Notuje się systematycznie wszystkie linie dokonując przyporządkowania danym liniom wartości stosunków masa/ładunek oraz rozpoznając rodzaje jonów powodujących powstanie linii. W niektórych przypadkach, gdy analiza jest szczególnie trudna, mierzy się odległość pomiędzy liniami za pomocą komparatora, a następnie oblicza ich masy stosując wzory podane w pracy [6]. Z uzyskanych w ten sposób zestawów /np. tabela 10/ wybiera się linie przydatne do fotometrywania.

### 4. ANALIZA ILOŚCIOWA I PRECYZJA OZNACZEŃ

Analiza ilościowa widma masowego opiera się na wykorzystaniu sygnału analitycznego - zacierzenia linii B % lub jej przepuszczalności /transmitancji/  
 $T = 100 - B / \%$ , a następnie przeliczeniu tej wartości na gęstość jonów. Zacierzenie linii jest bowiem proporcjonalne do logarytmu liczby jonów padających na powierzchnię płyty. Krzywą charakterystyczną jonoczułej emulsji Q2 jest wykres funkcji  $F/T = f / \lg Q$ , gdzie  $F/T$  jest dowolną funkcją transmitancji, a  $Q$  - całkowitym ładunkiem jonów  $Q = AE$ , gdzie  $E$  - ekspozycja jonowa,  $A$  - abundancja/.

Po założeniu, że liczba jonów danego rodzaju wytworzonych w czasie iskrzenia jest wprost proporcjonalna do liczby odpowiednich atomów znajdujących się welektrodach oraz, że rozkład jonów pomiędzy poszczególne stopnie jonizacji jest dla wszystkich pierwiastków danej substancji podobny, można, porównując transmitancję linii substancji macierzystej /składnika głównego/ z transmitancją linii zanieczyszczeń, określić stosunek liczby jonów /atomów/ pierwiastka zanieczyszczenia do liczby jonów /atomów/ składnika głównego, a więc stężenie atomowe zanieczyszczeń. Porównania takiego dokonuje się metodą densytometryczną.

Obliczenia są wykonywane za pomocą maszyny cyfrowej /minikomputera/ JEC-6. Program obliczeniowy służący do analizy ilościowej płyty został przedstawiony w pracy [8]. Zastosowano w nim funkcję przetworzenia transmitancji  $F/T$ , zaproponowaną przez Franzena, Schuya i Maurera [9] i uzupełnioną w naszym laboratorium [8].

$$F/T = \lg \left\{ \left[ \frac{100 - T_s}{T - T_s} \right]^{\frac{1}{V}} - 1 \right\} + \frac{C}{100} \left\{ \left[ \frac{100 - T_s}{T - T_s} \right]^{\frac{1}{V}} - 1 \right\} \quad /1/$$

gdzie:  $T$  - transmitancja linii w %



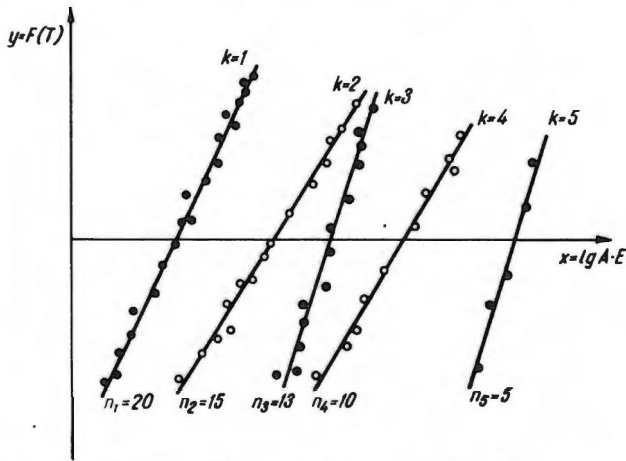
$T_s$  - transmitancja nasycenia w % /0 ÷ 9/

$V$  - szerokość rozkładu statystycznego średnic ziaren AgBr w emulsji /0,5 ÷ 20/

$C$  - parametr empiryczny /0 ÷ 7/.

Zależność tej funkcji transmitancji  $F/T/$  od logarytmu ładunku jonów jest w przybliżeniu linią prostą.

Przykładowy przebieg takich prostych dla kilku różnych pierwiastków zawartych w analizowanym materiale /np. w wolframie/ zamieszczony jest na rysunku 1.



Rys. 1. Przykładowe wykresy zależności  $F/T/ = \lg AE$  dla różnych pierwiastków

Tabela danych programu zawiera wszystkie informacje o pierwiastkach potrzebne do obliczeń: symbol, liczbę atomową, liczbę izotopów, ciepło sublimacji, przekrój czynny atomu na zderzenie z elektronami, potencjały jonizacji, masy atomowe poszczególnych izotopów oraz ich abudancję.

Dla każdej mierzonej płyty za pomocą dalekopisu wpisuje się wartości kolejnych ekspozycji  $E$  /w kulombach/ oraz założone wartości  $T_s$ ,  $V$ ,  $C$  i tzw.  $B$  początkowego  $B_p \cdot B_p$  jest typowym współczynnikiem kierunkowym prostych podanych na rysunku 1. Zawiera się on na ogół w przedziale  $0,6 \div 1,2$ , zależnie od punktów doświadczalnych oraz przyjętych wartości parametrów  $T_s$ ,  $V$  i  $C$ . Następnie, po kolei dla każdego pierwiastka, wpisuje się liczbę atomową, numery izotopów wziętych do pomiarów oraz numery ekspozycji i odpowiadające im wartości transmitancji mierzone za pomocą fotometru. Z danych tych maszyna określa parametry wyznaczające położenie prostej:

$$y = a + bx \quad /2/$$

dla zbioru punktów  $x_i = F/T/$ ,  $y_i = \lg A \cdot E$  dla każdego pierwiastka  $k$ . W równaniu 2  $a$  oznacza punkt przecięcia prostej z osią  $x$ , zaś  $b$  jest współczynnikiem kierunkowym równym tangensowi kąta nachylenia prostej względem osi  $x$ , jak na rysunku 2.

Do wyznaczenia zależności  $F/T/ = a + b \lg AE$  zastosowano procedurę regresji prostoliniowej z wagami punktów. Parametr  $b_k$  danego pierwiastka  $k$  można określić ze wzoru:

$$b_k = \frac{\text{cov } xy_k}{\text{var } x_k} \quad /3/$$

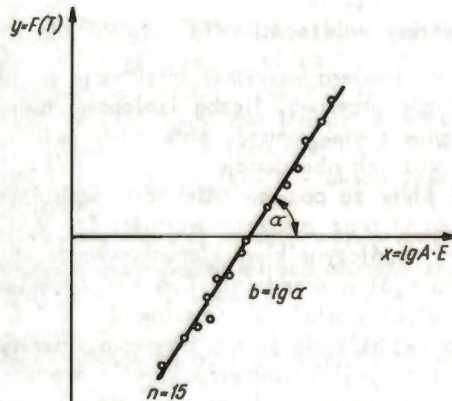
zaś parametr  $a_k$  z zależności:

$$a_k = \bar{y}_k - b\bar{x}_k \quad /4/$$

gdzie:  $\bar{x}_k$  i  $\bar{y}_k$  są średnimi ważonymi zmiennych  $x_i$  i  $y_i$  dla danego pierwiastka  $k$ .

$$\bar{x}_k = \frac{\sum_{i=1}^{n_k} w_i x_i}{\sum_{i=1}^{n_k} w_i} \quad /5/$$

$$\bar{y}_k = \frac{\sum_{i=1}^{n_k} w_i y_i}{\sum_{i=1}^{n_k} w_i} \quad /6/$$



Rys. 2. Wykres zależności  $F/T/ = \lg AE$

Aby określić parametry prostej dla pierwiastka  $k$  maszyna liczy  $\bar{x}_k$  i  $\bar{y}_k$ , a następnie  $\text{var } x_k$ ,  $\text{var } y_k$ ,  $\text{cov } xy_k$  według wzorów:

$$\text{var } x_k = \frac{\sum_{i=1}^{n_k} w_i / x_i - \bar{x}_k / 2}{n_k - 1} \quad /7/$$

$$\text{var } y_k = \frac{\sum_{i=1}^{n_k} w_i / y_i - \bar{y}_k / 2}{n_k - 1} \quad /8/$$

$$\text{cov } xy_k = \frac{\sum_{i=1}^{n_k} w_i / x_i - \bar{x}_k / y_i - \bar{y}_k / 2}{n_k - 1} \quad /9/$$

które podstawia się do wzorów 3 i 4.

Wagi punktów  $w_i$  określane są jako odwrotności wariancji funkcji przetworzenia transmitancji  $F/T$ :

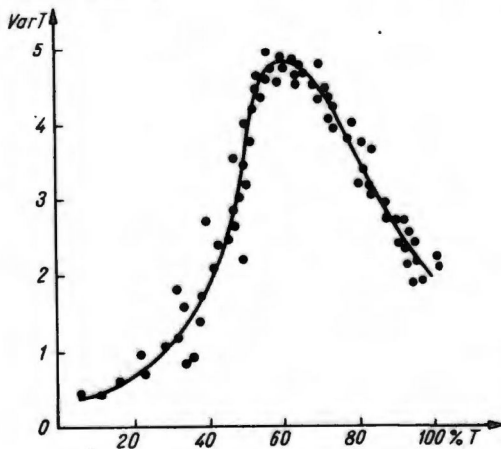
$$w_i = \frac{1}{s_i^2 / F} \quad /10/$$

przy czym:

$$s_i^2 / F = \left[ \frac{dF/T}{dT} \right]^2 s_i^2 / T \quad /11/$$

gdzie:  $s_i^2 / T = \text{var } T_i$  jest wariancją transmitancji zmierzoną dla danej wartości transmitancji.

Tabela wartości wariancji transmitancji dla całego zakresu transmitancji  $1 \div 100\%$  jest wprowadzona do tabeli danych programu. Zależność ta została określona doświadczalnie na drodze pomiarów transmitancji linii izotopowych powstałych na płycie eksponowanej 30 razy tym samym ładunkiem. Dla wybranych 138 linii o określonej transmitancji uzyskano po 30 pomiarów, a wyniki obliczeń statystycznych posłużyły do określenia zależności  $\text{var } T = f/T$ . Podajemy ją niżej w formie tabeli 2, a także pod postacią wykresu na rysunku 3.



Rys. 3. Zależność wariancji transmitancji od transmitancji

## WARTOŚCI WARIANCJI TRANSMITANCJI W FUNKCJI TRANSMITANCJI

T %	var T	T %	var T	T %	var T
1	0,19	34	1,06	67	4,54
2	0,20	35	1,15	68	4,46
3	0,21	36	1,23	69	4,40
4	0,23	37	1,33	70	4,35
5	0,23	38	1,41	71	4,27
6	0,24	39	1,53	72	4,16
7	0,25	40	1,63	73	4,08
8	0,27	41	1,75	74	4,04
9	0,28	42	1,90	75	3,95
10	0,30	43	2,03	76	3,86
11	0,30	44	2,19	77	3,87
12	0,32	45	2,40	78	3,65
13	0,34	46	2,50	79	3,60
14	0,36	47	2,64	80	3,50
15	0,38	48	2,80	81	3,40
16	0,40	49	2,95	82	3,30
17	0,41	50	3,18	83	3,24
18	0,43	51	3,35	84	3,13
19	0,46	52	3,50	85	3,06
20	0,49	53	3,65	86	2,95
21	0,51	54	3,84	87	2,85
22	0,53	55	4,04	88	2,80
23	0,57	56	4,22	89	2,70
24	0,60	57	4,44	90	2,60
25	0,63	58	4,49	91	2,50
26	0,67	59	4,76	92	2,40
27	0,71	60	4,80	93	2,32
28	0,75	61	4,81	94	2,25
29	0,80	62	4,80	95	2,18
30	0,85	63	4,76	96	2,10
31	0,90	64	4,70	97	2,00
32	0,95	65	4,65	98	1,94
33	1,00	66	4,60	99	1,88

Po obliczeniu parametrów prostej regresji maszyna dodatkowo oblicza współczynnik indeterminacji  $1 - r^2 / \sqrt{\%}$ . Symbol  $r$  oznacza współczynnik korelacji, którego kwadrat jest tzw. współczynnikiem determinacji określonym wzorem:

$$r^2 = \frac{(\text{cov } xy)^2}{\text{var } x \text{ var } y} \quad 100\% \quad /12/$$

Współczynnik indeterminacji jest miarą niedopasowania punktów do linii prostej. Stanowi on dla analityka, informację o precyzji oznaczania pierwiastka  $k$  z danej płyty fotograficznej.

W programie obliczeniowym uwzględniona też została cenzura /odrzućanie/ punktów odległych. Maszyna oblicza w tym celu wariancję punktów doświadczalnych względem linii regresji:

$$\text{var } \hat{y}_k = \frac{\sum_{i=1}^{n_k} w_i / y_i - a_k - b_k x_i / 2}{n_k - 2} \quad /13/$$

dla wszystkich  $n_k$  punktów oraz ponownie bez najodleglejszego np. l-tego, dla którego wyrażenie  $y_l - a_k - b_k x_l$  jest największe. Zastosowano test F-Snedecora dla porównania dwóch wariancji  $\text{var } \hat{y}$  dla  $n_k$  oraz  $n_k - 1$  punktów. Jeśli wariancje te różnią się statystycznie /przy założonym prawdopodobieństwie  $1 - \alpha = 0,9/$  wtedy punkt l-ty jest odrzucany, a procedurę powtarza się dla następnego najodleglejszego punktu, aż do momentu gdy dwie porównywane wariancje przestają się różnić.

Po wykonaniu powyższych obliczeń maszyna "zapamiętuje" dla każdego pierwiastka k:

$$\bar{x}_k, \bar{y}_k, b_k, n_k \text{ oraz } \text{var } b_k$$

gdzie:

$$\text{var } b_k = \frac{\text{var } \bar{y}_k}{\sum_{i=1}^{n_k} w_i / x_i - \bar{x}_k / 2} \quad /14/$$

W następnym etapie obliczana jest średnia wartość współczynników regresji  $\bar{b}$ , narzucana w dalszych obliczeniach wszystkim m pierwiastkom:

$$\bar{b} = \frac{\sum_{k=1}^m b_k \cdot \frac{1}{\text{var } b_k}}{\sum_{k=1}^m \frac{1}{\text{var } b_k}} \quad /15/$$

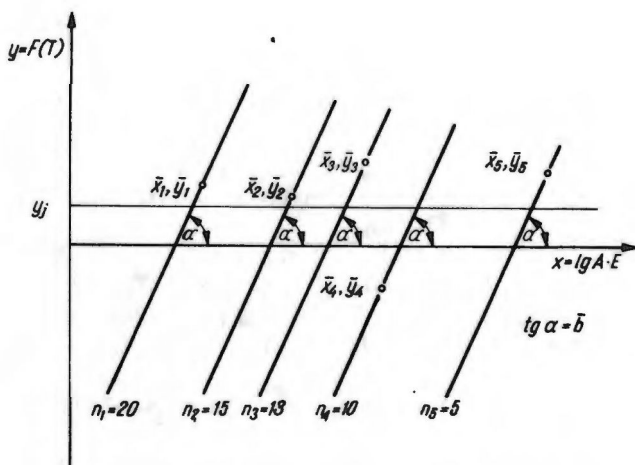
Wartości  $\bar{b}$  oraz zbiór punktów  $\sqrt{x}_k, \bar{y}_k/$  wyznaczają rodzinę prostych równoległych jak na rysunku 4.

Dla wszystkich m pierwiastków oblicza się następnie wartości  $\lg A \cdot E/k$  w punktach przecięcia tych prostych z linią  $y=y_i$ , gdzie:

$$y_i = \frac{\sum_{k=1}^m \bar{y}_k n_k}{\sum_{k=1}^m n_k} \quad /16/$$

Jak widać z powyższego wzoru  $y_i$  jest średnią ważoną wszystkich wartości  $\bar{y}_k$ , dla których wagami są liczby punktów pomiarowych każdej serii k.

W ostatniej fazie obliczeń maszyna odlogarytmowuje obliczone wartości odciętych, a następnie wykorzystuje je do obliczenia stężenia atomowego pierwiastków wg wzoru:



Rys. 4. Proste równoległe  $F/T = \lg AE$  wyznaczone przez  $\bar{b}$  oraz punkty  $\bar{x}_k, \bar{y}_k$

$$c/\frac{z}{s}/ = \frac{A E/s}{A E/z} \cdot \frac{1}{RSF/\frac{z}{s}/} \cdot 10^6 \text{ ppm at} \quad /17/$$

gdzie indeks s oznacza standard wewnętrzny, zaś z zanieczyszczenie. Przeliczenia stężenia atomowego na wagowe można dokonać posługując się wzorem:

$$c / \text{ppm wag.} / = c / \text{ppm at.} / \frac{M_z}{M_{\text{skł.gł.}}} \quad /18/$$

w którym  $M_z$  jest masą atomową danego zanieczyszczenia, zaś  $M_{\text{skł.gł.}}$  jest masą atomową odpowiednio wolframu lub tantalu. Wzór 18 jest słuszny przy założeniu, że wolfram lub tantal stanowią praktycznie 100% próbki. Błąd obliczenia, jaki powstaje w wyniku tego założenia, jest do pominięcia, jeśli ilość zanieczyszczeń w materiale jest na poziomie  $10^{-2}\%$  lub mniejszym.

Wielkość  $RSF/\frac{z}{s}/$  we wzorze 17 jest względnym czynnikiem czułości dla pierwiastków z oraz s znanym z doświadczenia lub obliczonym teoretycznie według wzoru:

$$RSF/\frac{z}{s}/ = \left[ \frac{\Delta H_s}{\Delta H_z} \right]^p \left[ \frac{Q_z}{Q_s} \right]^q \left[ \frac{\phi_s}{\phi_z} \right]^r \left[ \frac{M_s}{M_z} \right]^t \quad /19/$$

- gdzie:  $\Delta H$  - entalpia sublimacji  
 $Q$  - przekrój czynny  
 $\phi$  - potencjał jonizacji  
 $M$  - masa jonu  
 $p, q, r, t$  - wykładniki potęg określone empirycznie.

Doświadczalne czynniki RSF dla określonego materiału i danego spektrometru określić można analizując próbki wzorcowe, przy czym:

$$RSF / \frac{z}{s} / = \frac{\text{stężenie zmierzone pierwiastka z}}{\text{stężenie pierwiastka z we wzorcu /wg atestu/}} \quad /20/$$

Ponieważ w naszym laboratorium nie mamy wzorców wolframu i tantalu o gwarantowanej jednorodności i wiarygodnych atestach, czynniki RSF zostały obliczone dla obu materiałów teoretycznie ze wzoru 19, przy czym wartości wykładników potęg przyjęto wg Vidala i współpracowników [10] jako  $p=q=t=1$  i  $r=4$ . Pomimo stosowania tak obliczonych poprawek, trzeba liczyć się z błędem systematycznym oznaczeń, sięgającym 100 - 200% wartości mierzonej. Z tego względu spektrografię masową należy traktować jako metodę półilościową, przydatną przede wszystkim do analiz porównawczych.

Błąd przypadkowy oznaczeń można oszacować wykonując sukcesywnie kilka analiz tej samej próbki i obliczając odchylenie standardowe s:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n /c_i - \bar{c}/^2}{n - 1}} \quad /21/$$

lub względne odchylenie standardowe RSD:

$$RSD = \frac{s}{\bar{c}} \quad /22/$$

gdzie:  $c_i$  - wyniki kolejnych oznaczeń danego pierwiastka

$\bar{c}$  - średnia arytmetyczna serii oznaczeń

n - liczba pomiarów.

Na obliczone odchylenie standardowe danego zanieczyszczenia składają się dwa błędy: wariancja  $s_{\text{met.}}^2$  związana z samą spektrografią masową jako metodą analityczną oraz wariancja  $s_{\text{zan.}}^2$  charakteryzująca jednorodność rozmieszczenia oznaczanego pierwiastka w analizowanym materiale. Stąd s można przedstawić jako:

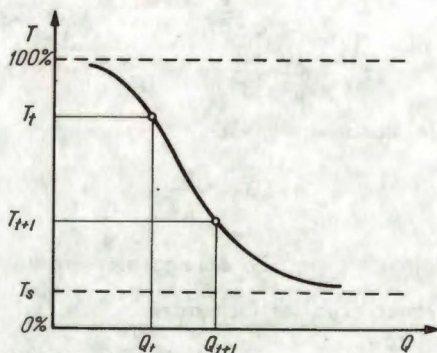
$$s = \sqrt{s_{\text{met.}}^2 + s_{\text{zan.}}^2} \quad /23/$$

W oparciu o wielokrotnie przeprowadzane w naszym laboratorium pomiary tego rodzaju, możemy wnioskować, że względne odchylenie standardowe związane z samą metodą  $RSD_{\text{met.}}$  wynosi około 0,1. Stąd miarą jednorodności rozmieszczenia danego zanieczyszczenia w analizowanej próbce może być wielkość  $RSD_{\text{zan.}}$  zgodnie ze wzorem:

$$RSD_{\text{zan.}} = \frac{\sqrt{s^2 - \frac{\bar{c}^2}{100}}}{\bar{c}} \quad /24/$$

## 5. GRANICA WYKRYWALNOŚCI

W literaturze specjalistycznej znajdują się liczne prace związane z "wykrywalnością", "gwarancją czystości" lub np. "graniczną detekcją" zanieczyszczeń śladowych za pomocą różnych metod analitycznych [np. 12 ÷ 15]. Na podstawie tych prac, a także wyników licznych pomiarów przeprowadzonych w ITME została opracowana nowa definicja granicy wykrywalności, przystosowana do spektrografii masowej [1]. Opiera się ona na określeniu takiego sygnału o minimalnej wielkości, który może być zmierzony ze z góry założonym prawdopodobieństwem na tle o danej wartości. Mierzonym sygnałem znajdującym się na płycie fotograficznej jest transmitancja  $T_{t+1}$  linii izotopowej w tle. Wykres krzywej charakterystycznej emulsji, przedstawiający graficznie zależność między sygnałem  $T$  a logarytmem ładunku jonów  $\lg Q = \lg AE$  podany jest na rysunku 5. Zaznaczono na nim wartości transmitancji  $T_t$  tła i transmitancji  $T_{t+1}$  linii na tle oraz odpowiadające im ładunki  $Q_t$  oraz  $Q_{t+1}$ . Ten ostatni ładunek jest równy ładunkowi  $Q_{\min} = AE_{\min}$ , występującemu w podanym dalej wzorze na granicę wykrywalności.



Rys. 5. Krzywa charakterystyczna jonoczułej emulsji

Zgodnie z procedurą zastosowaną w programie obliczeniowym analizy ilościowej płyty, zależność transmitancji  $T$  od logarytmu ładunku można, stosując funkcję przetworzenia  $F/T$ , przedstawić w postaci linii prostej. Po dokonaniu tej operacji wykres przedstawiony na rysunku 5 zmienia się w wykres jak na rysunku 6.

Zmiana  $\Delta T$  transmitancji odpowiadająca linii, którą można zauważyć na danym tle, równa jest:

$$\Delta T = T_t - T_{t+1} \quad /25/$$

Przyrost  $\Delta T$  musi być z jednej strony dostatecznie duży, aby przypadkowe wahania tła /szum/ nie były uznane za linię, ale z drugiej strony dostatecznie mały, aby właściwego sygnału pierwiastka nie uznać za szum. Tak więc  $\Delta T$  musi stanowić jakąś statystycznie wybraną wielokrotność błędu  $s$  pomiaru transmitancji  $T_t$  tła oraz transmitancji  $T_{t+1}$  linii w tle:

$$\Delta T = k \cdot s \quad /26/$$

Jako miarę błędu znalezienia linii w tle przyjęto pierwiastek z sumy wariancji transmitancji tła linii na tle:



$$s = \sqrt{2s_{T_{t+1}}^2 + s_{T_t}^2} \quad /27/$$

stąd:

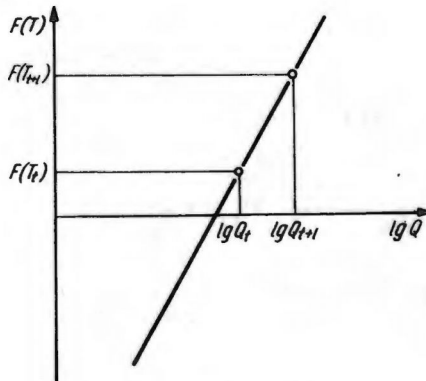
$$\Delta T = k \sqrt{2s_{T_{t+1}}^2 + s_{T_t}^2} \quad /28/$$

Z porównania wzorów 20 i 23 wynika:

$$T_t - T_{t+1} = k \sqrt{2s_{T_{t+1}}^2 + s_{T_t}^2} \quad /29/$$

czyli:

$$T_{t+1} = T_t - k \sqrt{2s_{T_{t+1}}^2 + s_{T_t}^2} \quad /30/$$



Rys. 6. Przetworzona krzywa charakterystyczna jonoczułej emulsji

Tak więc transmitancja linii już dostrzegalnej w szumie otaczającego ją tła równa jest transmitancji tła pomniejszonej o  $k$ -tą wielokrotność odchylenia standardowego  $s$ .

W rozważaniach statystycznych, zmierzających do określenia współczynnika  $k$  zakłada się w literaturze pewne wartości prawdopodobieństw:

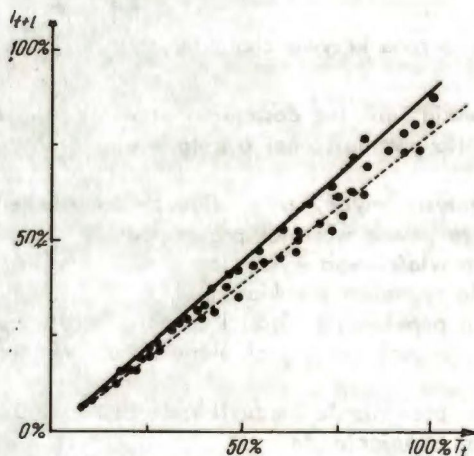
- prawdopodobieństwo właściwego wykrycia, tzn. wykrycia sygnału pierwiastka, gdy jest on rzeczywiście sygnałem pierwiastka,
- prawdopodobieństwo popełnienia błędu I rodzaju, czyli tzw. "fałszywego" wykrycia, tzn. uznania sygnału za sygnał pierwiastka, gdy jest on tylko wahnięciem tła,
- prawdopodobieństwo popełnienia błędu II rodzaju, tzn. uznanie prawidłowego sygnału pierwiastka za wahnięcie tła.

Liteanu i Riča [12], założywszy prawdopodobieństwo właściwego wykrycia równe 0,998, prawdopodobieństwo popełnienia błędu I rodzaju równe 0,002 oraz II rodzaju równe 0,001, otrzymali wartość współczynnika  $k$  równą 6. Taką samą wartość podają Svoboda i Gerbatsch [14]. Kaiser [13] zaproponował współczynnik  $k=3$ , a nawet

$k=2$ , przyznając jednak tym współczynnikom niższy poziom prawdopodobieństwa. Zauważył on, że według teorematu Czebyszewa, stosując  $K=3$  można oczekiwać iedy nie prawdopodobieństwa około 89%, a stosując do obliczeń  $k=2$  około 75%. Kaiser uzależnia przyjęcie takiej, a nie innej wartości  $k$  od konkretnych warunków analitycznych. Cóż jednak rzecz biorąc, sugeruje wartość  $k=3$  jako najbardziej sensowną, wiążąc z nią prawdopodobieństwo 95%.

Rozważania statystyczne prowadzone we wspomnianych wyżej pracach dotyczą decyzji wyboru sygnałów pochodzących z wykresu mikrofotometrycznego płyty, zapisanego na papierze rejestratora. W naszym laboratorium linie od tła odróżnia się bezpośrednio z płyty fotograficznej, obserwując jej powiększony obraz na matówce rzutnika mikrofotometru. Powiększony obraz linii ma charakterystyczny prostokątny kształt, który pozwala na odróżnienie od tła nawet bardzo nieznacznych zaciemnień linii widmowych. Na wykresie mikrofotometrycznym linie o takim słabym zaciemnieniu mogą całkiem zginąć w szumie tła. Tak więc możliwość popełnienia błędu II rodzaju /zgrubienie sygnału w szumie/ jest w przypadku procedury stosowanej w ITME mniejsze, niż w innych ośrodkach. Także prawdopodobieństwo popełnienia błędu I rodzaju /fałszywego wykrycia/ jest, ze względu na wspomniany kształt linii, prawie niemożliwe. Lepsza wykrywalność linii na płycie w porównaniu z wykrywalnością na wykresie sugeruje oczywiście lepszą wykrywalność zanieczyszczeń, a co za tym idzie mniejszy współczynnik  $k$ . Został on określony przez nas doświadczalnie.

Na losowo wybranych płytach zmierzono pary wartości:  $T_{t+1}$  /transmitancja linii na tle o danej wartości/ oraz  $T_t$  /transmitancja otaczającego linię tła/ dla 60 bardzo słabych, ale już dostrzegalnych linii. Pomiary przeprowadzono dla różnych wartości tła. Uzyskane wyniki naniesione zostały na wykres w układzie współrzędnych  $T_{t+1}$ ,  $T_t$ . Następnie przyjmując  $k=2$ ,  $k=3$ ,  $k=4$  itd. wykreślono proste, odpowiadające zależności ze wzoru 30 dla całego zakresu transmitancji tła. Wyniki przedstawia rysunek 7.



Rys. 7. Porównanie zależności  $T_{t+1} = t/\Gamma$  /kropki/ wyznaczonej doświadczalnie /kropki/ i obliczonej wg wzoru 30 /proste dla  $k=2$  i  $k=3$ /

Jak widać z powyższego rysunku prosta dla  $k=2$  ogranicza od lewej strony wszystkie punkty doświadczalne, co oznacza, że przyjmując  $k=2$  właściwie oceniamy najmniejszy przyrost  $\Delta T$ , obserwowany przez nas jako sygnał.

Mniejszej różnicy między interesującymi transmitancjami  $T_t$  i  $T_{t+1}$  już nie obserwujemy. Przyjęcie  $k=3$  spowodowałoby niepotrzebne podwyższenie granicy wykrywalności, ponieważ, jak wynika z rysunku 7 przynajmniej połowa punktów doświadczalnych, a więc słabych linii izotopowych o zmierzonej transmitancji, zostałyby uznane za szum tła.

Wyniki obliczeń  $T_{t+1}$  dla całego zakresu  $T_t$  i dla różnych  $k$ , które posłużyły do sporządzenia wykresów na rysunku 7, zostały zestawione w tabeli 3.

Program obliczeniowy maszyny cyfrowej [11] zawiera również w tabeli danych wartości  $s = f/T$  odchylenia standardowego pomiarów transmitancji. Wartości te, jak opisano poprzednio, zostały uzyskane na drodze doświadczalnej. Służą one do obliczenia czynnika  $s_{T_{t+1}}^2 + s_{T_t}^2$  w równaniu 30. Do obliczeń zastosowano metodę

iteracyjną ze względu na występowanie transmitancji  $T_{t+1}$  linii w tle po obu stronach równania 30. Za pomocą tego równania można obliczyć transmitancję najmniejszego dostrzegalnego i dającego się zmierzyć sygnału każdego pierwiastka, jeśli znana jest wartość  $T_t$  transmitancji tła otaczającego linię pomiarową tego pierwiastka. Wartości transmitancji tła dla poszczególnych interesujących nas miejsc płyty fotograficznej odczytuje się z wykresu mikrofotometrycznego, który został załączony jako rysunek 8.

Do ostatecznego obliczenia granicy wykrywalności zanieczyszczenia  $k$  w wolfranie należy:

- znaleźć wartość  $Q_{\min}$  najmniejszego ładunku potrzebnego do powstania linii o transmitancji  $T_{t+1}$  z zależności funkcyjnej  $F/T = a + b \lg Q$ , jak w równaniu 2,
- podstawić otrzymane wartości do wzoru:

$$Gw = \frac{Q_{\min}}{Q_{\max}} \cdot \frac{1}{RSF} \cdot 10^6 \text{ ppm at} \quad /31/$$

gdzie  $Gw$  jest granicą wykrywalności danego pierwiastka obliczoną dla określonej płyty fotograficznej,

$Q_{\max}$  jest maksymalną ekspozycją na płycie fotograficznej, np.  $Q_{\max} = 10^{-6}C$ ,

$Q_{\min}$  jest najmniejszym ładunkiem, który powoduje powstanie nadającej się do sfotometrowania linii izotopowej na tle, np.  $Q_{\min} = 2 \times 10^{-15}C$ .

Wszystkie powyższe obliczenia wykonuje maszyna cyfrowa zgodnie z ułożonym w naszym laboratorium programem "Obliczanie granicy wykrywalności" [11]. Pozwala on na szybkie obliczenie granicy wykrywalności wszystkich zanieczyszczeń w dowolnej matrycy.

## TRANSMITANCJA LINII NA TLE

Tło	k=1	k=2	k=3	k=4	Tło	k=1	k=2	k=3	k=4
100	98.1	96.1	94.0	91.8	49	46.7	44.5	42.4	40.4
99	97.0	95.0	92.9	90.7	48	45.7	43.6	41.5	39.6
98	96.0	93.9	91.8	89.5	47	44.8	42.7	40.7	38.8
97	95.0	92.9	90.6	88.3	46	43.9	41.8	39.9	38.1
96	93.9	91.8	89.5	87.1	45	42.9	41.0	39.1	37.3
95	92.9	90.7	88.4	86.0	44	42.0	40.1	38.3	36.5
94	91.9	89.6	87.3	84.8	43	41.1	39.2	37.5	35.8
93	90.8	88.5	86.2	83.7	42	40.1	38.4	36.6	35.0
92	89.8	87.4	85.0	82.5	41	39.2	37.5	35.8	34.3
91	88.7	86.4	83.9	81.4	40	38.3	36.6	35.0	33.5
90	87.7	85.3	82.8	80.2	39	37.3	35.7	34.2	32.7
89	86.6	84.2	81.7	79.0	38	36.4	34.8	33.3	31.9
88	85.6	83.1	80.5	77.9	37	35.4	33.9	32.5	31.0
87	84.6	82.1	79.4	76.8	36	34.5	33.0	31.6	30.2
86	83.5	81.0	78.3	75.6	35	33.5	32.1	30.7	29.4
85	82.5	79.9	77.2	74.4	34	32.6	31.2	29.9	28.6
84	81.5	78.8	76.1	73.3	33	31.6	30.3	29.0	27.7
83	80.4	77.8	75.0	72.2	32	30.7	29.4	28.1	26.9
82	79.4	76.7	73.9	71.1	31	29.7	28.4	27.2	26.0
81	78.4	75.6	72.8	69.9	30	28.7	27.5	26.3	25.1
80	77.3	74.5	71.7	68.8	29	27.8	26.6	25.4	24.3
79	76.3	73.5	70.6	67.7	28	26.8	25.6	24.5	23.4
78	75.3	72.4	69.5	66.6	27	25.8	24.7	23.6	22.5
77	74.2	71.4	68.4	65.4	26	24.9	23.8	22.7	21.6
76	73.2	70.3	67.3	64.3	25	23.9	22.8	21.8	20.7
75	72.2	69.2	66.3	63.2	24	22.9	21.9	20.9	19.8
74	71.1	68.2	65.2	62.1	23	22.0	20.9	19.9	19.0
73	70.1	67.1	64.1	61.1	22	21.0	20.0	19.0	18.1
72	69.1	66.1	63.1	60.0	21	20.0	19.0	18.1	17.2
71	68.1	65.0	62.0	59.0	20	19.0	18.1	17.2	16.2
70	67.0	64.0	60.9	58.0	19	18.1	17.1	16.2	15.3
69	66.0	63.0	59.9	57.1	18	17.1	16.2	15.3	14.4
68	65.0	61.9	58.9	56.2	17	16.1	15.2	14.4	13.5
67	64.0	60.9	57.9	55.3	16	15.1	14.3	13.4	12.6
66	63.0	59.9	57.0	54.4	15	14.1	13.3	12.5	11.7
65	61.9	58.9	56.1	53.4	14	13.2	12.4	11.6	10.8
64	60.9	57.9	55.2	52.5	13	12.2	11.4	10.6	9.8
63	59.9	57.0	54.2	51.6	12	11.2	10.4	9.7	8.9
62	58.9	56.0	53.3	50.6	11	10.2	9.5	8.7	8.0
61	57.9	55.1	52.3	49.7	10	9.2	8.5	7.8	7.0
60	57.0	54.1	51.4	48.9	9	8.3	7.5	6.8	6.1
59	56.0	53.2	50.5	48.0	8	7.3	6.6	5.9	5.2
58	55.1	52.3	49.7	47.2	7	6.3	5.6	4.9	4.2
57	54.1	51.4	48.9	46.4	6	5.3	4.6	4.0	3.3
56	53.2	50.6	48.1	45.7	5	4.3	3.7	3.0	2.4
55	52.3	49.7	47.2	44.9	4	3.3	2.7	2.0	1.4
54	51.3	48.8	46.4	44.1	3	2.4	1.7	1.1	0.7
53	50.4	48.0	45.6	43.4	2	1.4	0.8	0.4	-
52	49.5	47.1	44.7	42.6	1	0.5	0.1	-	-
51	48.5	46.2	43.9	41.8					
50	47.6	45.3	43.1	41.1					

## 6. ANALIZA PRÓBEK WOLFRAMOWYCH

### 6.1. Własności wolframu

Wolfram jest pierwiastkiem metalicznym, stalowoszarzym. W stanie rodzimym nie występuje. Jest on mieszaniną pięciu izotopów trwałych:

$^{180}\text{W}$	/0,135%/
$^{182}\text{W}$	/26,41%/
$^{183}\text{W}$	/14,40%/
$^{184}\text{W}$	/30,64%/
$^{186}\text{W}$	/28,41%/

Średnia liczba masowa wolframu - 183,85

Liczba atomowa - 74

Konfiguracja elektronów zewnętrznych -  $5d^4 6s^2$

Wartościowości - I, III, IV, V, VI

Położenie w układzie okresowym - W jest pierwiastkiem przejściowym, kończy rodzinę VIB /chromowce/ [17].

Wolfram oraz tantal, wykazują dość szczególne zachowanie w procesie analizy metodą spektrografii masowej tak, jak szczególne są własności fizyczne i chemiczne odróżniające metale wysokotopliwe od innych. Tabela 4 zawiera zestaw niektórych danych fizycznych wolframu [16, 17].

Duża twardość i kruchość przy małej wytrzymałości mechanicznej wolframu sprawiają wiele kłopotu podczas przygotowywania elektrod. Niektóre własności termodynamiczne wolframu mają wyraźny wpływ na proces iskrzenia elektrod. Pewne wnioski na temat tego procesu mogą być wyciągnięte już z samego porównania wydajności jonowej i wymienionych w tabeli 4 danych termodynamicznych wolframu oraz analogicznych własności innych metali np. Al, Fe czy Cu [7]. Takie porównawcze zestawienie podane jest w tabeli 5.

Z zestawienia tego widać wyraźnie, że własności wolframu muszą rzutować na przebieg procesu wyładowania próżniowego. Jakkolwiek różnica wydajności jonowej wolframu w porównaniu z wydajnością jonową Al, Fe czy Cu jest nieznaczna /wiersz 1, tabeli 5/, to prąd jonowy dla wolframu /przy jednakowej geometrii elektrod i jednakowych parametrach wzbudzenia/ jest w sposób znaczący mniejszy /tabela 5, wiersz 2/. Ponadto widać wyraźną różnicę w odparowalności wolframu i trzech porównywanych pierwiastków. Dla uzyskania takiego samego ciśnienia pary potrzebna jest dla wolframu znacznie większa energia. Te szczególne właściwości wolframu powodują znaczne przedłużenie czasu ekspozycji widma wolframowego. Wyższy prąd jonowy, a co za tym idzie skrócenie czasu ekspozycji, można uzyskać przez zahamowanie odpływu ciepła w głąb próbki. Zatem im cieńsza elektroda, tym silniej jest nagrzewana i tym korzystniejszy jest proces wytwarzania jonów. Jednak ze względu na kruchość i łamliwość wolframu uzyskanie cienkich elektrod jest utrudnione [7].

Własności chemiczne wolframu także wyróżniają go spośród innych metali. Jest on bardzo odporny chemicznie - na zimno rozpuszcza się tylko w mieszaninie stężonych kwasów  $\text{HF} + \text{HNO}_3$ . Ta odporność chemiczna, będąca oczywistą zaletą materiału, stanowi utrudnienie w procesie przygotowania próbek do analizy.

## WŁASNOŚCI FIZYCZNE WOLFRAMU

Lp.	Własność fizyczna	Jednostka		Wartość liczbową	
		tradycyjna	wg SI	w jednostkach tradycyjnych	w jednostkach SI
1	Temp. topnienia	$^{\circ}\text{C}$	K	3410	3683
2	Temp. wrzenia	$^{\circ}\text{C}$	K	5183	5456
3	Sieć przestrzenna			sześcienna, przestrzenie centryczna, parametr sieci: $3,158 \text{ \AA}$	
4	Gęstość	$\text{g/cm}^3$	$\text{kg/cm}^3$		
	spiekany			$10,0 \div 17,8$	$10\ 000 \div 17\ 880$
	młotkowany			$17,5 \div 19,0$	$17\ 500 \div 19\ 000$
	ciągniony			$19,0 \div 19,3$	$19\ 000 \div 19\ 300$
5	Przewodnictwo ciepłe	$\text{cal/cm} \cdot \text{s} \cdot ^{\circ}\text{C}$	W/m·deg		
	przy $20^{\circ}\text{C}$			0,40	167
	przy $827^{\circ}\text{C}$			0,28	117
	przy $1727^{\circ}\text{C}$			0,24	100
6	Ciepło właściwe dla	$\text{cal/g} \cdot ^{\circ}\text{C}$	J/kg·deg		
	$20 \div 100^{\circ}\text{C}$			$3,4 \cdot 10^{-2}$	142
	$1000^{\circ}\text{C}$			$3,6 \cdot 10^{-2}$	153
	$2000^{\circ}\text{C}$			$4,7 \cdot 10^{-2}$	196
7	Ciepło topnienia	cal/g	J/kg	ok. 60	ok. $2,5 \cdot 10^5$
8	Ciepło parowania	cal/g	J/kg	ok. 1150	ok. $4,8 \cdot 10^6$
9	Oporność właściwa	$\Omega \cdot \text{cm}$	$\Omega \cdot \text{m}$		
	przy $20^{\circ}\text{C}$			$5,5 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$
	przy $1200^{\circ}\text{C}$			$4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$
	przy $2400^{\circ}\text{C}$			$8,5 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-7}$
10	Twardość Brinella	$\text{kG/mm}^2$	$\text{N/m}^2$	$200 \div 300$	$2 \cdot 10^9 \div 3 \cdot 10^9$
11	Wytrzymałość na rozciąganie	$\text{kG/mm}^2$	$\text{N/m}^2$		
	spiekany			$8 \div 13$	$7,8 \cdot 10^7 \div 1,2 \cdot 10^8$
	ciągniony			$180 \div 400$	$1,7 \cdot 10^9 \div 3,9 \cdot 10^9$
12	Granica plastyczności drutu wyżarzonego	$\text{kG/mm}^2$	$\text{N/m}^2$		
				$71,4 \div 82,6$	$7 \cdot 10^8 \div 8 \cdot 10^8$
13	Potencjały jonizacji	eV	J		
	I			7,98	$1,3 \cdot 10^{-18}$
	II			17,7	$2,8 \cdot 10^{-18}$
	III			24,0	$3,8 \cdot 10^{-18}$
	IV			35,0	$5,6 \cdot 10^{-18}$

WYDAJNOŚĆ JONOWA I DANE TERMODYNAMICZNE  
Al, Fe, Cu i W

Lp.	Pierwiastek	Al	Fe	Cu	W
1	Wydajność jonowa w $\frac{\text{Atom}}{\text{jon}} \cdot 10^{-7}$	1,7	1,8	1,5	0,7
2	Średni prąd jonowy w $\text{A} \cdot 10^{10} /$	2...4	0,5...1	2...4	0,1...0,2
3	Temperatura topnienia w $^{\circ}\text{C} /$	660	1535	1083	3410
4	Temperatura wrzenia w $^{\circ}\text{C} /$	2467	3000	2595	5927
5	Temperatura potrzebna do uzyskania ciśnienia pary $10^{-5} \text{ Tr}$ w $^{\circ}\text{C} /$	824	1094	946	2554

Z tlenem wolfram na zimno nie reaguje, ale już w temperaturze  $400\div 500^{\circ}\text{C}$  zaczyna się proces silnego utleniania. Tworzą się wtedy tlenki typu  $\text{W}\text{O}_2$ ,  $\text{W}\text{O}_3$ ;  $\text{W}_4\text{O}_{11}$

[16]. Również z wodorem i azotem wolfram nie reaguje w temperaturze pokojowej, ale już w temperaturze  $2300^{\circ}\text{C}$  tworzą się azotki, a w temperaturze topnienia wolframu - wodorki. Węgiel, tlenek węgla i dwutlenek węgla reagują w wysokiej temperaturze z wolframem tworząc w całej jego objętości węgliki o różnym składzie stechiometrycznym, odpowiedzialne za ogólnie znaną kruchość tego materiału. Gazy związane z wolframem chemisorpcyjnie /warstwa gazów powstająca na powierzchni elektrod w czasie przygotowywania próbki oraz już w źródle jonów pod wpływem gazów resztkowych/ mają zatem w warunkach wyładowania iskrowego możliwość reakcji z wolframem. Relatywnie wysokie wartości ciepła tworzenia tlenku, azotku i wodorku wolframu /np. molowa entalpia standardowa  $\Delta H_{298}^{\circ}$  równa jest:

$$\begin{aligned}
 & - 570 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \text{dla } \text{W}\text{O}_2 \\
 & - 840 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \text{dla } \text{W}\text{O}_3 \\
 & - 1413 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \text{dla } \text{W}_2\text{C}_5 /
 \end{aligned}$$

skłaniają je do tworzenia się w najgorętszej, powierzchniowej warstwie elektrod. Taka właśnie lokalizacja związków wolframu znacznie podnosi pracę wyjścia próbki, co ma swoje konsekwencje w postaci zakłóceń ilościowej analizy widma. Np. niespodziewanie wysoki jest iloraz pojedynczo do dwukrotnie naładowanych jonów metali alkalicznych. Należy jeszcze dodać, że związki wolframu z tlenem, węglem, azotem i wodorem mogą mieć charakter kompleksów typu  $\text{W}_k\text{H}_l^+$ ,  $\text{W}_m\text{C}_n^+$ ,  $\text{W}_o\text{N}_p^+$ ,  $\text{W}_q\text{O}_r^+$ ,  $\text{W}_s\text{O}_t\text{H}_n^+$ .

Wysoka stabilność tych kompleksów jest przyczyną ich względnie dużego udziału w wyładowaniu próżniowym i wzbogacaniu widma wolframu w linie im odpowiadające [7]. W temperaturze powyżej 1400°C wolfram może również reagować z krzemem  $\text{W}_5\text{Si}_3$  i  $\text{WSi}_2$  oraz z borem  $\text{W}_2\text{B}$ ,  $\text{WB}$ ,  $\text{WB}_2$ ,  $\text{W}_2\text{B}_5$ . W razie dużego stężenia tych dwóch pierwiastków w próbce wolframowej można liczyć się ze znalezieniem w widmie linii borków i krzemków wolframu. W dotychczasowej naszej praktyce linii tych jednak nie spotkaliśmy.

## 6.2. Analiza jakościowa widma wolframu

Analiza jakościowa polega na identyfikacji linii widmowych ułożonych na płycie fotograficznej w porządku rosnących ilorazów  $\frac{m}{n \cdot e}$ . Z położenia linii na płycie określa się wartość  $m_i/n \cdot e$  pierwiastka "i", a stąd już bezpośrednio " $m_i$ " /znając krotność ładunku jonu "n"/. Dokładny opis procesu analizy jakościowej zamieszczony jest w opracowaniu [6].

Płyta obejmuje zakres mas atomowych od  $6 \div 240$ , stąd znajdują się na niej serie linii izotopowych wolframu o ładunkach od 1+ do 14+. Linie jonów o wyższych stopniach jonizacji niż 14+ są zbyt słabe i giną w tle. Tabela 6 zawiera wartości

$M = \frac{m}{n \cdot e}$  dla obserwowanych na płycie głównych linii wolframowych.

Tabela 6

### GŁÓWNE LINIE WIDMA WOLFRAMU

Stopień jonizacji	$^{186}\text{W}/28,41\%$	$^{184}\text{W}/30,64\%$	$^{183}\text{W}/14,40\%$	$^{182}\text{W}/26,41\%$	$^{180}\text{W}/0,135\%$
1+	185,9543	183,9509	182,9502	181,9482	179,9469
2+	92,9772	91,9755	91,4751	90,9741	89,9735
3+	61,9848	61,3170	60,9834	60,6494	59,9823
4+	46,4886	45,9877	45,7376	45,4871	44,9867
5+	37,1909	36,7902	36,5902	36,3897	35,9894
6+	30,9924	30,6585	30,4917	30,3247	29,9912
7+	26,5649	26,2787	26,1357	25,9926	25,7067
8+	23,2443	22,9939	22,8688	22,7435	22,4934
9+	20,6616	20,4390	20,3278	20,2165	19,9941
10+	18,5954	18,3951	18,2950	18,1948	17,9947
11+	16,9049	16,7228	16,6318	16,5407	16,3588
12+	15,4962	15,3292	15,2459	15,1624	14,9956
13+	14,3042	14,1501	14,0731	13,9960	13,8420
14+	13,2825	13,1394	13,0678	12,9963	12,8533

Oprócz głównych linii wolframowych w widmie pojawiają się także linie wywołane przez jony kompleksowe wolframu /por. pkt 6.1 - własności wolframu/ oraz przez jony, których ładunek uległ zmianie w obszarze analizatorów, czyli tzw. linie Astona [6]. Tabela 7 zawiera zestawienie wzorów i mas cząsteczkowych związków kompleksowych wolframu w zakresie mas atomowych  $6 \div 240$ .



## WZORY I MASY CZĄSTECZKOWE JONÓW KOMPLEKSOWYCH WOLFRAMU

Lp.	Wzory jonów	Masy cząsteczkowe /przybliżone/
1	$^{182}_{\text{W}}^{12}\text{C}^{2+} \dots ^{186}_{\text{W}}^{12}\text{C}^{2+}$	97; 97,5; 98; 99
2	$^{182}_{\text{W}}^{14}\text{N}^{2+} \dots ^{186}_{\text{W}}^{14}\text{N}^{2+}$	98; 98,5; 99; 100
3	$^{182}_{\text{W}}^{16}\text{O}^{2+} \dots ^{186}_{\text{W}}^{16}\text{O}^{2+}$	99, 99,5; 100; 101
4	$^{182}_{\text{W}}^{16}\text{O}^1\text{H}^{2+} \dots ^{186}_{\text{W}}^{16}\text{O}^1\text{H}^{2+}$	99,5; 100; 100,5; 101,5
5	$^{182}_{\text{W}}^1\text{H}^+ \dots ^{186}_{\text{W}}^1\text{H}^+$	183; 184; 185; 187
6	$^{182}_{\text{W}}^{12}\text{C}^+ \dots ^{186}_{\text{W}}^{12}\text{C}^+$	194; 195; 196; 198
7	$^{182}_{\text{W}}^{14}\text{N}^+ \dots ^{186}_{\text{W}}^{14}\text{N}^+$	196; 197; 198; 200
8	$^{182}_{\text{W}}^{16}\text{O}^+ \dots ^{186}_{\text{W}}^{16}\text{C}^+$	198; 199; 200; 202
9	$^{182}_{\text{W}}^{16}\text{O}^1\text{H}^+ \dots ^{186}_{\text{W}}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	199; 200; 201; 203
10	$^{182}_{\text{W}}^{12}\text{C}_2^+ \dots ^{186}_{\text{W}}^{12}\text{C}_2^+$	206; 207; 208; 209
11	$^{182}_{\text{W}}^{14}\text{N}_2^+ \dots ^{186}_{\text{W}}^{14}\text{N}_2^+$	210; 211; 212; 214
12	$^{182}_{\text{W}}^{16}\text{O}_2^+ \dots ^{186}_{\text{W}}^{16}\text{O}_2^+$	214; 215; 216; 218
13	$^{182}_{\text{W}}^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+ \dots ^{186}_{\text{W}}^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$	215; 216; 217; 219
14	$^{182}_{\text{W}}^{12}\text{C}_3^+ \dots ^{186}_{\text{W}}^{12}\text{C}_3^+$	218; 219; 220; 222
15	$^{182}_{\text{W}}^{14}\text{N}_3^+ \dots ^{186}_{\text{W}}^{14}\text{N}_3^+$	224; 225; 226; 228
16	$^{182}_{\text{W}}^{16}\text{O}_3^+ \dots ^{186}_{\text{W}}^{16}\text{O}_3^+$	230; 231; 232; 234

Nie są tu zamieszczone kompleksy pochodzące od  $^{180}\text{W}$ , gdyż ze względu na małą abundancję tego izotopu /0,135%/ jego kompleksy nie są widoczne na płycie fotograficznej. W tabeli 8 zestawiono linie Astona pojawiające się na płytach jonoczułych eksponowanych wolframem.

## ZESTAWIENIE LINII ASTONA DLA WOLFBRAMU

Zmiana ładunku	Wartość $\frac{m}{e}$
$180_{W6} \rightarrow 5$	43,1673
$182_{W6} \rightarrow 5$	43,6676
$183_{W6} \rightarrow 5$	43,9081
$184_{W6} \rightarrow 5$	44,1482
$186_{W6} \rightarrow 5$	44,6290
$180_{W5} \rightarrow 4$	56,2334
$182_{W5} \rightarrow 4$	56,8588
$183_{W5} \rightarrow 4$	57,1720
$184_{W5} \rightarrow 4$	57,4847
$186_{W5} \rightarrow 4$	58,1107
$180_{W4} \rightarrow 3$	79,9764
$182_{W4} \rightarrow 3$	80,8659
$183_{W4} \rightarrow 3$	81,3112
$184_{W4} \rightarrow 3$	81,7560
$186_{W4} \rightarrow 3$	82,6464
$180_{W5} \rightarrow 3$	99,9705
$182_{W5} \rightarrow 3$	101,0824
$183_{W5} \rightarrow 3$	101,6390
$184_{W5} \rightarrow 3$	102,1950
$186_{W5} \rightarrow 3$	103,3080
$180_{W3} \rightarrow 2$	134,9602
$182_{W3} \rightarrow 2$	136,4612
$183_{W3} \rightarrow 2$	137,2127
$184_{W3} \rightarrow 2$	137,9632
$184_{W3} \rightarrow 2$	139,4658

Widmo izotopowe wolframu jest na tyle bogate, że w kilku przypadkach następuje koincydencja linii składnika głównego z liniami pierwiastków zanieczyszczeń, utrudniająca lub nawet uniemożliwiająca ich oznaczenie. W tabeli 9 zostały zebrane linie koincydencyjne wolframu wraz z liniami izotopów, których nie można wykorzystać do analizy ilościowej, przy zdolności rozdzielczej spektrometru JMS-01 BM R = 2000.

## LINIE KOINCYDENCYJNE WOLFRAMU

Lp.	Linia izotopowa	Jon i	$\frac{m_i}{n_i \cdot e}$	$\frac{m_i}{n_i \cdot e}$	Jon j
1	23	$^{184}_{W}^{8+}$	22,9939	22,9898	$^{23}_{Na}^{+}$
2	93	$^{186}_{W}^{2+}$	92,9772	92,9060	$^{93}_{Nb}^{+}$
3	181	$^{180}_{W}^{1H^{+}}$	180,9547	180,9480	$^{181}_{Ta}^{+}$
4	187	$^{186}_{W}^{1H^{+}}$	186,9621	186,9560	$^{187}_{Re}^{+}$
5	195	$^{183}_{W}^{12C^{+}}$	194,9502	194,9648	$^{195}_{Pt}^{+}$
6		$^{182}_{W}^{12C^{1H^{+}}}$	194,9560		
6	197	$^{183}_{W}^{14N^{+}}$	196,9333	196,9606	$^{197}_{Au}^{+}$
		$^{182}_{W}^{14N^{1H^{+}}}$	196,9513		
		$^{184}_{W}^{12C^{1H^{+}}}$	196,9587		
7	202	$^{186}_{W}^{16C^{+}}$	201,9492	201,9706	$^{202}_{Hg}^{+}$
8	208	$^{184}_{W}^{12C_2^{+}}$	207,9506	207,9766	$^{208}_{Pb}^{+}$
9	209	$^{184}_{W}^{12C_2^{1H^{+}}}$	208,9587	208,9804	$^{209}_{Bi}^{+}$
10	232	$^{184}_{W}^{16O_3^{+}}$	321,9356	322,0382	$^{232}_{Th}^{+}$
		$^{183}_{W}^{16C_3^{1H^{+}}}$	231,9427		

Ponieważ sód, niob, złoto, bizmut, tor są pierwiastkami jednoizotopowymi, nie można oznaczyć ich zawartości z linii jonów jednododatnich. Korzystanie z jonów dwu- lub trójdotatnich pogarsza dość istotnie granicę wykrywalności. Oprócz wymienionych powyżej pięciu pierwiastków nie można także oznaczać pierwiastków gazowych /tlen, wodor, azot oraz gazów szlachetnych/, a także węgla występującego w gazach resztkowych spektrografu. Oznaczanie tantalu jest obarczone znacznym błędem lub także w ogóle niemożliwe, gdyż z materiału tego wykonane są elementy źródła jonów /uchwyty elektrod i szczelina przyspieszająca/.

W tabeli 10 podany jest pełny zestaw linii izotopowych, które wystąpiły na płycie fotograficznej nr 1 naświetlonej próbką wolframu nr 1. Jest to przykładowy wykaz linii i tylko tak może być on traktowany. Każda płyta z widmem masowym stanowi bowiem odrębne indywidualne, nawet jeśli jest naświetlana tą samą próbką.

Linia	Widmo	Widmo	Widmo	Widmo	Widmo	Widmo	Widmo	Widmo	Widmo
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
91	92	93	94	95	96	97	98	99	100

ZESTAWIENIE LINII WYSTĘPUJĄCYCH NA PŁYTCIE NASWIETLONEJ PROBKĄ  
WOLFRAMU NR 1

Lp.	$M_A^{n+}$	Jon $A^{n+}$	Abundancja
1	2	3	4
1	6,502	$C^{2+}$	1,107
2	7,001	$N^{2+}$	99,6337
3	7,500	$N^{2+}$	0,3663
4	7,793	$K^{5+}$	93,1
5	7,997	$O^{2+}$	99,759
6	8,499	$S^{4+}/O^{2+}$	4,22/0,03
7	8,994	$Al^{3+}$	100
8	9,323	$Fe^{6+}/Si^{3+}$	91,66/92,21
9	9,741	$K^{4+}$	93,1
10	9,991	$Ca^{4+}$	96,97
11	10,013	$B^{1+}$	19,61
12	10,240	$K^{4+}$	6,88
13	10,388	$Cr^{5+}$	83,76
14	10,488	$Cu^{6+}$	69,09
15	10,657	$S^{3+}$	95,0
16	10,821	$Cu^{6+}$	30,91
17	11,009	$B^{1+}$	80,39
18	11,187	$Fe^{5+}$	91,66
19	11,322	$S^{3+}$	4,22
20	11,495	$Na^{2+}$	100
21	11,656	$Cl^{3+}$	75,77
22	11,992	$Mg^{2+}$	78,7
23	12,000	$C^{1+}$	98,893
24	12,129	$W^{15+}$	26,41
25	12,263	$W^{15+}$	30,64
26	12,493	$Mg^{2+}$	10,13
27	12,586	$Cu^{5+}$	69,09
28	12,736	$V^{4+}$	99,76
29	12,987	$Cr^{4+}/Cu^{5+}/K^{3+}/$ $Mg^{3+}/W^{14+}$	83,76/30,91/93,1/ 11,17/26,41

1	2	3	4
30	13,005	$C^{1+}/CH^+$	1,107
31	13,068	$W^{14+}$	14,4
32	13,139	$W^{14+}$	30,64
33	13,282	$W^{14+}$	28,41
34	13,321	$Ca^{3+}$	96,97
35	13,485	$Cr^{4+}/Fe^{4+}/Al^{2+}$	2,38/5,82/100
36	13,654	$K^{3+}$	6,88
37	13,986	$Fe^{4+}/Si^{2+}$	91,66/92,21
38	13,996	$W^{13+}$	26,41
39	14,003	$N^{1+}$	99,634
40	14,015	$CH_2^+$	
41	14,073	$W^{13+}$	14,4
42	14,150	$W^{13+}$	30,64
43	14,234	$Fe^{4+}$	2,19
44	14,304	$W^{13+}$	28,41
45	14,652	$Ca^{3+}$	2,06
46	14,985	$Zr^{6+}/Si^{2+}$	51,46/3,09
47	15,000	$N^{15+}$	0,3663
48	15,011	$NH^+$	
49	15,023	$CH_3^+$	
50	15,162	$W^{12+}$	26,41
51	15,246	$W^{12+}$	14,4
52	15,318	$Mo^{6+}$	15,84
53	15,329	$W^{12+}$	30,64
54	15,487	$P^{2+}$	100
55	15,496	$W^{12+}$	28,41
56	15,651	$Mo^{6+}$	9,04
57	15,732	$Cu^{4+}$	69,09
58	15,817	$Mo^{6+}$	15,72
59	15,984	$Mo^{6+}$	16,53
60	15,995	$O^{1+}$	99,76

1	2	3	4
61	16,019	$\text{NH}_2^+$	
62	16,031	$\text{CH}_4^+$	
63	16,151	$\text{Mo}^{6+}$	9,46
64	16,232	$\text{Cu}^{4+}$	30,91
65	16,317	$\text{Mo}^{6+}$	23,78
66	16,486	$\text{S}^{2+}$	0,76
67	16,541	$\text{W}^{11+}$	26,41
68	16,632	$\text{W}^{11+}$	14,4
69	16,650	$\text{Cr}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$	4,31/9,63
70	16,723	$\text{W}^{11+}$	30,64
71	16,905	$\text{W}^{11+}$	28,41
72	16,981	$\text{V}^{3+}/\text{S}^{2+}$	99,76/4,22
73	17,003	$\text{HO}^+$	
74	17,026	$\text{NH}_3^+$	
75	17,034	?	
76	17,313	$\text{Cr}^{3+}$	83,76
77	17,484	$\text{Cl}^{2+}$	75,77
78	17,647	$\text{Cr}^{3+}$	9,55
79	17,979	$\text{Cr}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$	2,38/5,82
80	17,999	$\text{C}^+$	0,204
81	18,011	$\text{H}_2\text{O}^+$	
82	18,034	$\text{NH}_4^+$	
83	18,195	$\text{W}^{10+}$	26,41
84	18,295	$\text{W}^{10+}$	14,4
85	18,381	$\text{Mo}^{5+}$	15,84
86	18,395	$\text{W}^{10+}$	30,64
87	18,483	$\text{Cl}^{2+}$	24,23
88	18,595	$\text{W}^{10+}$	28,41
89	18,645	$\text{Fe}^{3+}$	91,66
90	18,781	$\text{Mo}^{5+}$	9,04

1	2	3	4
91	18,981	Fe <sup>3+</sup> /Mo <sup>5+</sup>	2,19/15,72
92	18,998	F <sup>+</sup>	100
93	19,007	HO <sup>+</sup>	
94	19,018	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> /?/	
95	19,181	Mo <sup>5+</sup>	16,53
96	19,312	Fe <sup>3+</sup> /Ni <sup>3+</sup>	0,33/67,85
97	19,381	Mo <sup>5+</sup>	9,46
98	19,482	K <sup>2+</sup>	93,1
99	19,581	Mo <sup>5+</sup>	23,78
100	19,981	Ca <sup>2+</sup>	96,97
101	19,993	W <sup>9+</sup>	0,135
102	20,006	HF <sup>+</sup> /?/	
103	20,216	W <sup>9+</sup>	26,41
104	20,328	W <sup>9+</sup>	14,4
105	20,439	W <sup>9+</sup>	30,64
106	20,481	K <sup>2+</sup>	6,88
107	20,661	W <sup>9+</sup>	28,41
108	20,976	Cu <sup>3+</sup>	69,09
109	21,643	Cu <sup>3+</sup>	30,91
110	21,978	Ca <sup>2+</sup>	2,06
111	21,995	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup> /?/	
112	22,476	Zr <sup>4+</sup>	51,46
113	22,493	W <sup>8+</sup>	0,135
114	22,726	Zr <sup>4+</sup>	11,22
115	22,743	W <sup>8+</sup>	26,41
116	22,869	W <sup>8+</sup>	14,4
117	22,976	Zr <sup>4+</sup> /Mo <sup>4+</sup>	17,11/15,84
118	22,994	Na <sup>+</sup> /W <sup>8+</sup>	100/30,64
119	23,244	W <sup>8+</sup>	28,41
120	23,476	Zr <sup>4+</sup> /Mo <sup>4+</sup>	17,4/9,04
121	23,726	Mo <sup>4+</sup>	15,72



1	2	3	4
122	23,976	Mo <sup>4+</sup>	16,53
123	23,985	Mg <sup>+</sup>	78,7
124	24,000	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	97,798
125	24,226	Mo <sup>4+</sup>	9,46
126	24,476	Mo <sup>4+</sup>	23,78
127	24,977	Mo <sup>4+</sup>	9,63
128	24,986	Mg <sup>+</sup>	10,13
129	25,001	C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	
130	25,472	V <sup>2+</sup>	99,76
131	25,707	W <sup>7+</sup>	0,135
132	25,970	Cr <sup>2+</sup>	83,76
133	25,983	Mg <sup>+</sup>	11,17
134	25,992	W <sup>7+</sup>	26,41
135	26,016	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	
136	26,136	W <sup>7+</sup>	14,4
137	26,279	W <sup>7+</sup>	30,64
138	26,470	Cr <sup>2+</sup>	9,55
139	26,565	W <sup>7+</sup>	28,41
140	26,969	Cr <sup>2+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	2,38/5,82
141	26,981	Al <sup>+</sup>	100
142	27,006	CN <sup>+</sup>	
143	27,023	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	
144	27,469	Mn <sup>2+</sup>	100
145	27,967	Fe <sup>2+</sup>	91,66
146	27,977	Si <sup>+</sup>	92,21
147	27,995	CO <sup>+</sup>	98,7
148	28,006	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	99,2687
149	28,031	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
150	28,468	Fe <sup>2+</sup>	2,19

1	2	3	4
151	28,967	$\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$	0,33/63,85
152	28,976	$\text{Si}^+$	4,7
153	29,003	$\text{CHC}^+$	
154	29,039	$\text{C}_2\text{H}_5^+$	
155	29,466	$\text{Co}^{2+}$	100
156	29,96	$\text{Ni}^{2+}/\text{Zr}^{3+}/\text{Si}^+$	26,23/51,46/3,09
157	29,993	$\text{W}^{6+}$	0,135
158	29,039	$\text{CH}_2\text{O}^+$	
159	30,047	$\text{C}_2\text{H}_6^+$	
160	30,302	$\text{Zr}^{3+}$	11,22
161	30,324	$\text{W}^{6+}$	26,41
162	30,492	$\text{W}^{6+}$	14,4
163	30,635	$\text{Zr}^{3+}/\text{Mo}^{3+}$	17,11/15,84
164	30,658	$\text{W}^{6+}$	30,64
165	30,974	$\text{Ni}^{2+}/\text{P}^+$	3,66/100
166	30,992	$\text{W}^{6+}$	28,41
167	31,018	$\text{CH}_3\text{C}^+$	
168	31,301	$\text{Zr}^{3+}/\text{Mo}^{3+}$	17,4/9,04
169	31,465	$\text{Cu}^{2+}$	69,09
170	31,635	$\text{Mo}^{3+}$	15,72
171	31,970	$\text{Mo}^{3+}/\text{S}^+/\text{Zr}^{3+}$	16,53/95,0/2,80
172	31,990	$\text{C}_2^+$	99,52
173	32,302	$\text{Mo}^{3+}$	9,46
174	32,464	$\text{Cu}^{2+}$	30,91
175	32,635	$\text{Mo}^{3+}$	23,78
176	32,971	$\text{S}^+$	0,76
177	32,994	$\text{C}_2^+$	0,0745
178	33,302	$\text{Mo}^{3+}$	9,63
179	33,968	$\text{S}^+$	4,22
180	34,969	$\text{Cl}^+$	75,77

1	2	3	4
181	35,989	$W^{5+}$	0,135
182	36,389	$W^{5+}$	26,41
183	36,590	$W^{5+}$	14,4
184	36,790	$W^{5+}$	30,64
185	36,966	$Cl^+$	24,23
186	37,008	$C_3H^+$	
187	37,191	$W^{5+}$	26,41
188	38,016	$C_3H_2^+$	
189	38,964	$K^+$	93,1
190	39,023	$C_3H_3^+$	
191	39,963	$Ca^+/K^+$	96,97/0,0118
192	40,031	$C_3H_4^+$	
193	40,962	$K^+$	6,88
194	41,039	$C_3H_5^+$	
195	41,958	$Ca^+$	0,64
196	42,011	$C_2H_2O^+$	
197	42,047	$C_3H_6^+$	
198	42,959	$Ca^+$	0,146
199	43,018	$C_2H_3C^+$	
200	43,055	$C_3H_7^+$	
201	43,667	A $W^{6 \rightarrow 5}$	26,41
202	43,908	A $W^{6 \rightarrow 5}$	14,4
203	43,955	$Ca^+$	2,06
204	43,989	$CC_2^+$	98,9
205	44,063	$C_3H_8^+$	
206	44,148	A $W^{6 \rightarrow 5}$	30,64
207	44,629	A $W^{6 \rightarrow 5}$	28,41
208	44,952	$Zr^{2+}$	51,46

1	2	3	4
209	44,987	$W^{4+}$	0,135
210	45,453	$Zr^{2+}$	11,22
211	45,487	$W^{4+}$	26,41
212	45,737	$W^{4+}$	14,40
213	45,95	$Zr^{2+}/Mo^{2+}$	17,11/15,84
214	45,988	$W^{4+}$	30,64
215	46,489	$W^{4+}$	28,41
216	46,952	$Zr^{2+}/Mo^{2+}$	17,4/9,04
217	47,453	$Mo^{2+}$	15,72
218	47,953	$Zr^{2+}/Mo^{2+}$	2,80/16,53
219	48,453	$Mo^{2+}$	9,46
220	48,953	$Mo^{2+}$	23,78
221	49,949	$Cr^{+}/V^{+}/Mo^{2+}$	5,31/0,24/9,63
222	50,016	$C_4H_2^+$	
223	50,944	$V^+$	99,76
224	51,023	$C_4H_3^+$	
225	51,940	$Cr^+$	83,76
226	52,941	$Cr^+$	9,55
227	53,039	$C_4H_5^+$	
228	53,94	$Cr^+/Fe^+$	2,38/5,82
229	54,047	$C_4H_6^+$	
230	54,938	$Mn^+$	100
231	55,055	$C_4H_7^+$	
232	55,935	$Fe^+$	91,66
233	56,063	$C_4H_8^+$	
234	56,859	A $W^{5 \rightarrow 4}$	26,41
235	56,935	$Fe^+$	2,19
236	57,172	A $W^{5 \rightarrow 4}$	14,40
237	57,484	A $W^{5 \rightarrow 4}$	30,64
238	57,935	$Fe^+/Ni^+$	0,33/67,85

1	2	3	4
239	58,111	A W <sup>5→4</sup>	28,41
240	58,933	Co <sup>+</sup>	100
241	59,931	Ni <sup>+</sup>	26,23
242	59,982	W <sup>3+</sup>	0,135
243	60,316	Ta <sup>3+</sup>	99,99
244	60,649	W <sup>3+</sup>	26,41
245	60,983	W <sup>3+</sup>	14,40
246	61,317	W <sup>3+</sup>	30,64
247	61,985	W <sup>3+</sup>	28,41
248	62,929	Cu <sup>+</sup>	69,09
249	63,928	Ni <sup>+</sup> /Zn <sup>+</sup> /?/	1,08/48, 89/?/
250	64,928	Cu <sup>+</sup>	30,91
251	77,8	?	
252	80,866	A W <sup>4→3</sup>	26,41
253	81,311	A W <sup>4→3</sup>	14,40
254	81,756	A W <sup>4→3</sup>	30,64
255	82,646	A W <sup>4→3</sup>	28,41
256	89,904	Zr <sup>+</sup>	51,46
257	89,973	W <sup>2+</sup>	0,135
258	90,474	Ta <sup>2+</sup>	99,99
259	90,905	Zr <sup>+</sup>	11,22
260	90,974	W <sup>2+</sup>	26,41
261	91,475	W <sup>2+</sup> /WH <sup>2+</sup> /?/	14,40
262	91,905	Zr <sup>+</sup> /Mo <sup>+</sup>	17,11/15,84
263	91,975	W <sup>2+</sup> /WH <sup>2+</sup> /?/	30,64
264	92,476	WH <sup>2+</sup> /?/ Re <sup>2+</sup> /?/	
265	92,977	W <sup>2+</sup>	28,41
266	93,478	WH <sup>2+</sup> /?/	
267	93,904	Mo <sup>+</sup>	9,04
268	94,906	Zr <sup>+</sup> /Mo <sup>+</sup>	17,4/15,72
269	95,904	Zr <sup>+</sup> /Mo <sup>+</sup>	2,8/16,53

1	2	3	4
270	96,906	Mo <sup>+</sup>	9,46
271	96,974	WC <sup>2+</sup>	
272	97,476	WC <sup>2+</sup>	
273	97,905	Mo <sup>+</sup>	23,78
274	97,975	WC <sup>2+</sup>	
275	98,472	TaC <sup>2+</sup>	99,99
276	98,97	WC <sup>2+</sup> /WC <sup>2+</sup>	
277	99,473	WC <sup>2+</sup>	
278	99,907	Mo <sup>+</sup>	9,63
279	100	WC <sup>2+</sup>	
280	101	WO <sup>2+</sup>	
281	107	WC <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	
282	107,5	WO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	
283	108	WC <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	
284	109	WO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	
285	136,46	A W <sup>3</sup> →2	26,41
286	137,21	A W <sup>3</sup> →2	14,4
287	137,96	A W <sup>3</sup> →2	30,64
288	139,46	A W <sup>3</sup> →2	28,41
289	179,947	W <sup>+</sup>	0,135
290	180,949	Ta <sup>+</sup> /WH <sup>+</sup>	99,99
291	181,948	W <sup>+</sup>	26,41
292	182,950	W <sup>+</sup> /WH <sup>+</sup>	14,4
293	183,950	W <sup>+</sup> /WH <sup>+</sup>	30,64
294	185	WH <sup>+</sup> /Re/?/	
295	185,954	W <sup>+</sup>	28,41
296	187	WH <sup>+</sup> /Re/?/	
297	194	WC <sup>+</sup>	
298	195	WC <sup>+</sup>	
299	196	WC <sup>+</sup> /WN <sup>+</sup> ?/	

1	2	3	4
300	197	$TaC^+ / WN^+ ? /$	
301	198	$WO^+ / WC^+ / WN^+ ? /$	
302	199	$WO^+ / WOH^+$	
303	200	$WO^+ / WOH^+ / WN^+ ? /$	
304	201	$WOH^+$	
305	202	$WC^+$	
306	203	$WOH^+$	
307	204	?	
308	205	?	
309	206	$WC_2^+$	
310	207	$WC_2^+ / WC_2H^+$	
311	208	$WC_2^+ / WC_2H^+$	
312	209	$WC_2H^+$	
313	210	$WC_2^+$	
314	211	$WC_2H^+$	
315	212	$WC_2^+ / WCC^+$	
316	213	$TAO_2^+$	
317	214	$WO_2^+ / WCO^+$	
318	215	$WC_2^+ / WO_2H^+$	
319	216	$WC_2^+ / WO_2H^+$	
320	217	$WC_2H^+$	
321	218	$WO_2^+$	
322	219	$WO_2H^+$	
323	220	?	
324	230	$WO_3^+$	
325	231	$WO_3^+ / WO_3H^+$	
326	232	$WC_3^+ / WO_3H^+$	

1	2	3	4
327	233	$WO_3H^+$	
328	234	$WO_3^+$	
329	235	$WO_3H^+$	

Pojawianie się i znikanie pewnych linii widma, a także ewentualne ich koincydencje zależą istotnie od jakości i ilości zanieczyszczeń w materiale, jego jednorodności oraz od warunków pracy spektrografu.

Po przeanalizowaniu widma izotopowego i ustaleniu możliwych koincydencji zostały wybrane linie analityczne najbardziej dogodnie do oznaczania zanieczyszczeń w próbkach wolframowych. Pełny zestaw tych linii jest zamieszczony w rozdziale dotyczącym granicy wykrywalności.

### 6.3. Analiza ilościowa wolframu i powtarzalność wyników

Do obliczenia stężenia zanieczyszczeń w wolframie potrzebny był /zgodnie z p. 4/ zestaw względnych czynników czułości  $RSF/\frac{Z}{S}$ , obliczony wg wzoru 19 dla matrycy wolframowej. Odwrotności tych czynników podane są w tabeli 11.

Tabela 11

#### POPRAWKI OZNACZANIA STĘŻEŃ ZA POMOCĄ SPEKTROMETRU MAS W WOLFRAMIE /JONY 1+/

X	1.0		4.0		1.0		F WAG.
	(HX/HY) *	(QY/QX) *	(OX/OY) *	F <sub>I</sub>	(MX/MY) *	F <sub>AT</sub>	
1	2	3	4	5	6	7	8
Li	0.1912	9.4581	0.2081	0,3766	0.0378	0.0142	0.0005
Be	0.3878	10.7789	1.8606	7.7781	0.0490	0.3817	0.0187
B	0.6442	14.1720	1.1681	10.6655	0.0588	0.6278	0.0369
C	0.8424	17.5739	3.9585	58.6084	0.0653	3.8324	0.2504
N	0.0074	20.9830	10.9914	1.7282	0.0762	0.1318	0.0101
O	1.0000	24.3934	8.4709	206.6496	0.0870	17.9955	1.5660
F	1.0000	27.8068	22.6977	631.1904	0.1033	65.2615	6.7438
Na	0.1281	4.9951	0.1719	0.1101	0.1251	0.0138	0.0017
Mg	0.1749	4.3826	0.8419	0.6457	0.1322	0.0854	0.0113
Al	0.3865	4.6722	0.3162	0.5712	0.1468	0.0839	0.0123
Si	0.5322	5.0856	1.0875	2.9438	0.1528	0.4499	0.0687
P	0.3955	5.5546	2.9792	6.5450	0.1685	1.1031	0.1859
S	0.3271	6.0535	2.8374	5.6189	0.1744	0.9803	0.1710
Cl	1.0000	6.5706	7.0648	46.4234	0.1923	8.9297	1.7171
K	0.1061	1.9533	0.0874	0.0182	0.2127	0.0039	0.0008
Ca	0.2100	1.7642	0.3439	0.1275	0.2180	0.0278	0.0061
Sc	0.4077	1.7815	0.4511	0.3278	0.2445	0.0802	0.0196
Ti	0.5587	1.8896	0.5335	0.5633	0.2605	0.1468	0.0383
V	0.6104	2.0349	0.5089	0.6322	0.2771	0.1752	0.0486



1	2	3	4	5	6	7	8
Cr	0.4703	2.5758	0.5162	0.6254	0.2828	0.1769	0.0501
Mn	0.3307	2.3813	0.7523	0.5927	0.2988	0.1772	0.0530
Fe	0.4933	2.5725	0.9460	1.2008	0.3038	0.3648	0.1109
Co	0.5030	2.7729	0.9412	1.3129	0.3206	0.4210	0.1350
Ni	0.5088	2.9815	0.8371	1.2700	0.3193	0.4057	0.1296
Cu	0.3991	4.0237	0.8777	1.4097	0.3457	0.4874	0.1685
Zn	0.1549	3.4209	1.9180	1.0165	0.3556	0.3615	0.1286
Ga	0.3417	3.3451	0.3196	0.3655	0.3792	0.1386	0.0526
Ge	0.4460	3.3956	0.9508	1.4402	0.3948	0.5688	0.2246
As	0.3419	3.5072	2.2838	2.7394	0.4075	1.1165	0.4550
Se	0.2726	3.6533	2.2285	2.2195	0.4295	0.9534	0.4095
Br	1.0000	3.8207	4.8461	18.5170	0.4346	8.0489	3.4982
RbS	0.0971	1.3272	0.0750	0.0097	0.4649	0.0045	0.0021
Sr	0.1938	1.2132	0.2589	0.0609	0.4766	0.0291	0.0139
Y	0.4247	1.1173	0.4086	0.1940	0.4836	0.0938	0.0454
Zr	0.7205	1.1414	0.5398	0.4440	0.4962	0.2204	0.1094
Nb	0.8550	1.2247	0.5525	0.5787	0.5053	0.2925	0.1478
Mo	0.7864	1.3502	0.6267	0.6655	0.5218	0.3474	0.1813
Ru	0.7676	1.6231	0.7252	0.9037	0.5498	0.4969	0.2732
Rh	0.6596	1.7678	0.7637	0.8907	0.5597	0.4986	0.2791
Pd	0.4420	2.7235	1.1873	1.4296	0.5787	0.8275	0.4789
Ag	0.3375	2.0705	0.8115	0.5672	0.5867	0.3328	0.1953
Cd	0.1327	1.9408	1.6115	0.4151	0.6114	0.2539	0.1552
In	0.2874	1.9772	0.2762	0.1570	0.6245	0.0981	0.0613
Sn	0.3573	2.0592	0.7166	0.5273	0.6456	0.3405	0.2199
Sb	0.3107	2.1654	1.3736	0.9244	0.6622	0.6122	0.4055
Te	0.2304	2.2859	1.6251	0.8563	0.6941	0.5944	0.4126
J	1.0000	2.4156	2.9452	7.1154	0.6903	4.9119	3.3905
Cs	0.0925	1.0095	0.0567	0.0053	0.7229	0.0039	0.0029
Ba	0.2068	0.9374	0.1817	0.0353	0.7470	0.0264	0.0198
La	0.5154	0.8476	0.2443	0.1067	0.7556	0.0807	0.0610
Ce	0.4807	0.9509	0.2425	0.1109	0.7622	0.0846	0.0645
Pr	0.4217	0.9574	0.2192	0.0885	0.7664	0.0679	0.0521
Nd	0.3831	0.9636	0.2273	0.0839	0.7846	0.0659	0.0518
Sm	0.2456	0.9756	0.2425	0.0581	0.8178	0.0476	0.0390
Eu	0.2136	0.9813	0.2549	0.0535	0.8266	0.0442	0.0366
Gd	0.4025	0.8754	0.3551	0.1252	0.8553	0.1071	0.0917
Tb	0.4316	0.9922	0.3154	0.1351	0.8699	0.1176	0.1023
Dy	0.3538	0.9974	0.5273	0.1861	0.8839	0.1646	0.1455
Ho	0.3499	1.0025	1.0000	0.3508	0.8971	0.3148	0.2824
Er	0.3736	1.0074	0.5273	0.1985	0.9098	0.1807	0.1644
Tm	0.2914	1.0122	0.2810	0.0829	0.9189	0.0763	0.0701
Yb	0.1982	1.0168	0.3644	0.0735	0.9412	0.0692	0.0652
Lu	0.5094	0.8979	1.0000	0.4575	0.9517	0.4355	0.4145
Hf	0.7210	0.9014	0.5921	0.3849	0.9709	0.3738	0.3629
Ta	0.9262	0.9422	0.9508	0.8299	0.9842	0.8169	0.8041
W	1.0000	1.0000	1.0000	1.0002	1.0000	1.0003	1.0004

1	2	3	4	5	6	7	8
Re	0.9222	1.0674	0.9460	0.9314	1.0128	0.9434	0.9555
Os	0.9287	1.1412	1.2873	1.3644	1.0345	1.4117	1.4605
Ir	0.7924	1.7403	1.6179	2.2313	1.0454	2.3329	2.4389
Pt	0.7582	1.4304	1.6179	1.7549	1.0611	1.8624	1.9763
Au	0.4361	1.5408	1.7820	1.1976	1.0714	1.2832	1.3748
Hg	0.0728	1.4759	2.9183	0.3138	1.0911	0.3425	0.3737
Tl	0.2116	1.5168	0.3428	0.1101	1.1116	0.1224	0.1362
Pb	0.2309	1.5882	0.7455	0.2735	1.1270	0.3083	0.3475
Bi	0.2453	1.6761	0.6953	0.2860	1.1367	0.3252	0.3697
Th	0.6769	0.8452	0.5754	0.3293	1.2621	0.4157	0.5247
U	0.5808	0.7370	0.3370	0.1443	1.2947	0.1869	0.2421

Przykładowe zestawienie wyników oznaczeń ilościowych dla próbki wolframu nr 1 /materiał lity/ zawiera tabela 12. Przeliczenia z ppm atomowych na wagowe dokonano wg wzoru 18.

Tabela 12

## STĘŻENIE ZANIECZYSZCZEŃ W WOLFRAMIE

Próbka nr 1

Lp.	Pierwiastek	ppm at	ppm wag.
1	Mo	90	47
2	Zr	1,1	0,54
3	Cu	180	62
4	Ni	3,7	1,2
5	Co	0,26	0,083
6	Fe	85	26
7	Mn	0,073	0,022
8	Cr	15	4,3
9	V	1,4	0,39
10	Ca	1,9	0,41
11	K	25	5,3
12	Cl	2,0	0,39
13	S	68	12
14	P	2,3	0,36
15	Si	12	1,8
16	Al	5,8	0,85
17	Mg	1,8	0,23
18	F	3,6	0,37
19	B	2,7	0,16

Powtarzalność wyników w spektrografii masowej z iskrowym źródłem jonów można ocenić prawidłowo tylko dla próbki o gwarantowanej jednorodności. Metoda ta zużywa bowiem bardzo niewiele analizowanego materiału, co sprawia, że rozłożenie zanieczyszczeń w objętości elektrod wpływa na precyzję kolejnych oznaczeń. Badana przez nas próbka wolframu nr 1 gwarantowanej jednorodności oczywiście nie miała.

## POWTARZALNOŚĆ WYNIKÓW ANALIZY WOLFRAMU

Lp.	Pier- wias- tek	Stężenie w ppm at z płyty					Srednia arytmetyczna	Odchylenie standardowe	Względne odchylenie standardowe	
		1	2	3	4	5			całkowite	jednostkowe
1	Mo	96	96	82	90	85	90	6,3	0,070	0
2	Zr	1,3	1,0	1,0	1,2	1,1	1,1	0,13	0,12	0,06
3	Cu	270	128	202	150	170	180	55	0,30	0,29
4	Ni	4,5	4,6	2,7	3,8	2,9	3,7	0,88	0,24	0,21
5	Co	0,25	0,32	0,21	0,28	0,22	0,26	0,045	0,17	0,14
6	Fe	100	78	75	80	95	85	11	0,13	0,08
7	Mn	0,12	0,062	0,020	0,068	0,10	0,073	0,038	0,52	0,51
8	Cr	19	15	10	18	12	15	3,8	0,25	0,23
9	V	2,0	1,1	1,0	1,5	1,2	1,4	0,4	0,29	0,26
10	Ca	4,3	0,75	0,25	2,8	1,3	1,9	1,6	0,88	0,84
11	K	32	14	23	30	28	25	7,2	0,28	0,27
12	Cl	3,3	2,5	0,59	0,70	2,8	2,0	1,3	0,65	0,64
13	S	160	36	16	28	100	68	60	0,89	0,87
14	P	3,9	1,0	-	2,9	1,5	2,3	1,3	0,57	0,55
15	Si	26	2,6	-	15	3,8	12	11	0,92	0,91
16	Al	9,3	3,5	2,5	6,5	7,0	5,8	2,8	0,48	0,47
17	Mg	3,7	0,5	0,4	2,8	1,8	1,8	1,4	0,78	0,77
18	F	7,1	5,7	1,2	2,3	1,8	3,6	2,6	0,72	0,71
19	B	6,7	0,52	0,40	3,4	2,7	2,7	2,6	0,96	0,95

Miarą rozrzutu wyników analizy jest względne odchylenie standardowe w serii pomiarów. Pięć płyt eksponowano kolejno nie wyjmując próbek ze źródła jonów. Wyniki pomiarów oraz obliczeń statystycznych podano w tabeli 13. Zawiera ona średnie arytmetyczne, odchylenia standardowe oraz względne odchylenia standardowe.

Względne odchylenie standardowe dla zanieczyszczeń wolframu waha się od 0,07 do 0,94. Podobny /0,1÷1,0/ zakres wykazuje ten parametr dla molibdenu - innego wysokotopliwego metalu badanego przez nas poprzednio. Największy rozrzut wyników otrzymano dla boru i krzemu /odpowiednio 0,94 i 0,92/. Dla połowy wyników względne odchylenie standardowe jest mniejsze niż 0,30. Dotyczy to głównie pierwiastków metalicznych jak np. Mo, Zr, Cu, Ni, Fe itp. W tabeli 13 podane są wartości całkowitego względnego odchylenia standardowego oraz udziału, jaki wnosi do tego odchylenia niejednorodność rozłożenia zanieczyszczeń w próbce. Z tego zestawienia widać wyraźnie, że za stosunkowo duże względne odchylenie standardowe odpowiedzialna jest ta właśnie niejednorodność.

Ogólnie biorąc, powtarzalność wyników oznaczeń dla zanieczyszczeń w wolframie nie odbiega od powtarzalności zaobserwowanej przez nas dla innych materiałów, np. w Pt wynosi ona 0,2÷1,4, w Cd 0,1÷0,8, w Ni 0,1÷0,7 itp.

#### 6.4. Granica wykrywalności zanieczyszczeń w wolframie

Granice wykrywalności  $G_w$  zanieczyszczeń w wolframie można obliczyć, znając transmitancję tła otaczającego linię pomiarową danego zanieczyszczenia /por. p. 5, r-nie 30/. Wartości transmitancji tła odczytane zostały z wykresu mikrofotometrycznego płyty, załączonego jako rysunek 8.

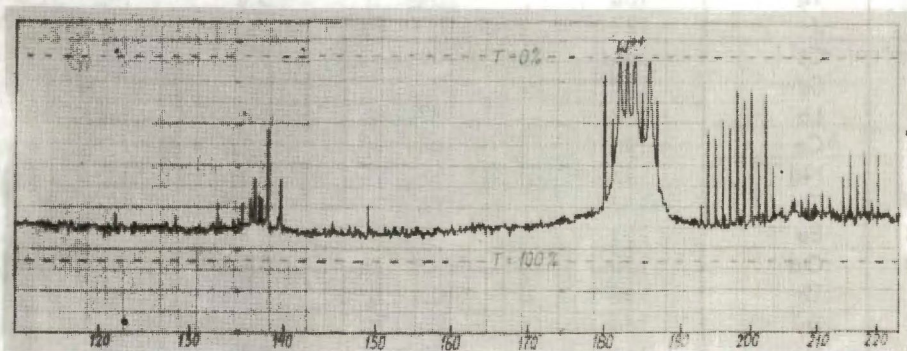
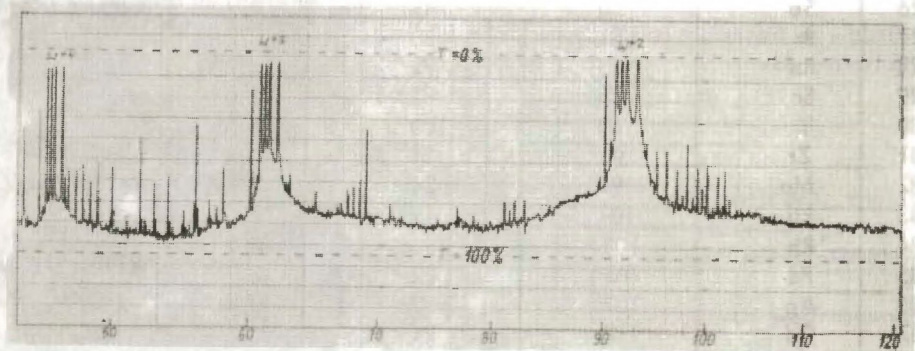
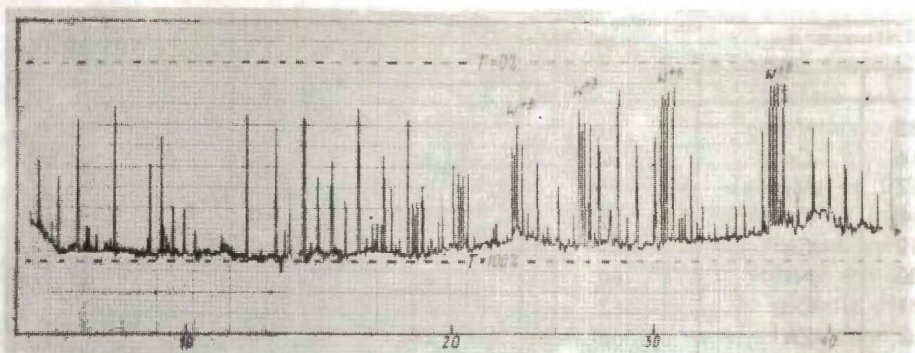
Wyniki obliczeń granicy wykrywalności zanieczyszczeń w próbkach wolframowych zestawione są w tabeli 14.

Tabela 14

GRANICE WYKRYWALNOŚCI  $G_w$  /w ppm at/ ZANIECZYSZCZEN  
W WOLFRAMIE

Lp.	Pierwiastek	Linia pomiarowa	Abundancja	Granica wykrywalności $G_w$	Linie jonów wolframu
1	2	3	4	5	6
1	Li	7	93	0,001	
2	Be	9	100	0,03	
3	B	11	80	0,1	
4	F	19	100	0,02	
5	Mg	24	79	0,01	
6	Al	27	100	0,01	
7	Si	28	92	0,06	
8	P	31	100	0,3	
9	S	34	4	5	
10	Cl	35	74	0,06	
11	K	39	93	0,002	
12	Ca	40	97	0,008	
13	Sc	45	100	0,05	
14	Ti	48	74	0,2	

1	2	3	4	5	6
15	V	51	99	0,09	
16	Cr	52	84	0,02	
17	Mn	55	100	0,08	
18	Fe	56	92	0,2	
19	Co	59	100	0,4	
20	Ni	60	26	2	tło od jonów
21	Cu	63	69	1	W <sup>3+</sup> /60; 60,6;
22	Zn	66	28	1	61; 61,3; 62/
23	Ga	69	69	0,2	
24	Ge	74	36	0,9	
25	As	75	100	0,6	
26	Se	80	49	0,4	
27	Br	81	50	0,2	
28	Rb	85	72	0,003	
29	Sr	88	83	0,03	
30	Y	89	100	0,09	
31	Zr	90	51	0,4	
32	Mo	98	24	2	tło od jonów
33	Ru	104	19	2	W <sup>2+</sup> /90; 91;
34	Rh	103	100	0,4	91,5; 92; 93/
35	Pd	105	22	2	
36	Ag	107	52	0,4	
37	Cd	112	24	0,5	
38	In	115	96	0,05	
39	Sn	120	33	0,4	
40	Sb	121	57	0,4	
41	Te	130	34	0,6	
42	J	127	100	0,3	
43	Cs	133	100	0,001	
44	Ba	138	72	0,03	
45	La	139	99	0,09	
46	Ce	140	88	0,02	
47	Nd	142	12	0,05	
48	Sm	152	27	0,03	
49	Eu	153	52	0,02	
50	Gd	158	25	0,08	
51	Tb	159	100	0,02	
52	Dy	164	28	0,08	
53	Ho	165	100	0,1	
54	Er	168	27	0,09	
55	Tm	169	100	0,01	
56	Yb	174	32	0,04	tło od jonów
57	Lu	175	97	0,2	W <sup>1+</sup> /180; 182;
58	Hf	178	27	0,3	183; 184; 186/
59	Cs	190	26	1	
60	Ir	193	63	1	
61	Tl	205	71	0,02	
62	U	238	99	0,01	



Rys. 8. a, b, c Wykres mikrofotometryczny widma wolframu

Granice wykrywalności zanieczyszczeń w wolframie są tego samego rzędu co w innych materiałach i zawierają się na ogół w przedziale 0,001÷1 ppm at. Nieliczne tylko pierwiastki /Pd, Ru, Mo, Ni/ mają wyższą granicę wykrywalności, równą kilku ppm at. Linie pomiarowe tych pierwiastków leżą w sąsiedztwie głównych linii wolframu lub wyjątkowo silnych linii Astona, wywołujących wysokie tło w swoim otoczeniu.

Ponieważ zasadniczym celem naszych opracowań jest możliwość informowania technologów o stopniu czystości metali topionych w próżni i oczyszczanych strefowo /a także proszków i spieków metalicznych/, należy porównać granice wykrywalności z wymaganiami czystości stawianymi tego typu materiałom wolframowym. Nie ma, niestety, krajowych norm czystości dla wolframu. Do zestawienia porównawczego /tabela 15/ użyte zostały dane dotyczące dopuszczalnych stężeń zanieczyszczeń w wolframie wysokiej czystości oferowanym w handlu przez renomowanych producentów /Koch-Light Laboratories Ltd/ lub podawane w literaturze specjalistycznej, np. Vacuum Metallurgy [18].

Tabela 15

ZESTAWIENIE PORÓWNAWCZE GRANICZNYCH STĘŻEŃ ZANIECZYSZCZEN W WOLFRAMIE 3N ORAZ GRANIC WYKRYWALNOŚCI TYCH ZANIECZYSZCZEN METCDĄ SPEKTROGRAFII MASOWEJ

Lp.	Pierwiastek	Stężenia graniczne w ppm wag.			Granica wykrywalności ppm wag.
		Koch-Light proszek	wg lit. [19] proszek	wg lit. [18] top. stref.	
1	As	100	-	0,1	0,2
2	Cu	10	0,1	0,5	0,3
3	Fe	10	17	1	0,06
4	Mg	10	2	1	0,001
5	Mo	100	30	1÷10	0,5
6	Ni	20	11	1	0,6
7	Si	20	5	1÷10	0,001
8	Al	-	26	-	0,001
9	Ti	30	-	-	0,01
10	Ca	-	4	1	0,002
11	Cr	-	6	1	0,006
12	K	-	10	1÷10	0,001
13	Na	-	5	-	-
14	In	-	-	0,05	0,02
15	Ge	-	-	1÷10	0,1
16	Zn	-	-	2	0,4
17	Co	-	-	1÷10	0,1

Jak wynika z powyższej tabeli wszystkie zamieszczone w niej pierwiastki można oznaczyć na poziomie zgodnym z wymaganiami zagranicznych producentów, lub niższym.

## 7. ANALIZA PRÓBEK TANTALOWYCH

### 7.1. Własności tantalu

Tantal jest metalem niebieskoszarym, ciężkim, o silnym połysku. W stanie rodzimym nie występuje.

Jest to pierwiastek o liczbie atomowej 73 i średniej masie atomowej 180,9479. Należy do rodziny dodatkowej wanadowców. Stanowi mieszaninę dwóch izotopów:

$^{180}\text{Ta}$  o abundancji 0,0123%

$^{181}\text{Ta}$  o abundancji 99,9877%

z których  $^{181}\text{Ta}$  jest izotopem trwałym. Budowę atomu tantalu określają dane:  
konfiguracja elektronów zewnętrznych -  $5d^3 6p^2$

promień atomowy - 1,46 Å.

Wartościowości najczęściej przyjmowane przez tantal: II, III, IV i VI. Podstawowe własności fizyczne tantalu zostały zebrane w tabeli 16.

Tabela 16

WŁASNOŚCI FIZYCZNE TANTALU

Lp.	Własność fizyczna	Jednostka		Wartość liczbowa	
		tradycyjna	wg SI	w jednostkach tradycyjnych	w jednostkach SI
1	Temperatura topnienia	°C	K	2996	3269
2	Temperatura wrzenia	°C	K <sub>3</sub>	5300	5573
3	Gęstość /20°C/	g/cm <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	16,6	16600
4	Współczynnik przewodzenia ciepła	cal/cm·s·°C	w/m·deg	0,13	54
5	Ciepło właściwe	cal/g·°C	J/kg·deg	0,034	142
6	Ciepło topnienia	cal/g	J/kg	41,5	1,7·10 <sup>5</sup>
7	Ciepło parowania	cal/g	J/kg	995	4,2·10 <sup>6</sup>
8	Oporność elektryczna właściwa				
	w 0°C	μΩ cm	Ωm	13,6	1,3·10 <sup>-7</sup>
	w 500°C	μΩ cm <sub>2</sub>	Ωm <sub>2</sub>	32	3,2·10 <sup>-7</sup>
9	Twardość wg Brinella	kg/mm <sup>2</sup>	N/m <sup>2</sup>	50	5·10 <sup>8</sup>
10	Wytrzymałość na rozciąganie	kg/mm <sup>2</sup>	N/m <sup>2</sup>	20,6	2·10 <sup>8</sup>
11	Potencjały jonizacji				
	I	eV	J	7,88	1,2·10 <sup>-18</sup>
	II	eV	J	16,2	2,6·10 <sup>-18</sup>
	III	eV	J	22,2	3,5·10 <sup>-18</sup>

Własności mechaniczne nie utrudniają procesu przygotowania próbek. W stanie czystym jest bowiem tantal dość plastyczny. Natomiast wysoka temperatura topnienia i parowania oraz temperatura niezbędna do osiągnięcia potrzebnego w procesie iskrzenia ciśnienia pary /np. p = 10<sup>-5</sup>Tr para tantalu uzyskuje dopiero przy temperaturze 2407°C, podczas gdy np. para żelaza uzyskuje to samo ciśnienie już w temperaturze 1094°C/ - wpływają w sposób istotny na przebieg wyładowania próż-



niowego, analogicznie jak w procesie analizy wolframu. Powodują znaczne przedłużenie czasu ekspozycji widma, mają także znaczny wpływ na tworzenie się jonów kompleksowych tantalum wzobogacających widmo.

Właściwości chemiczne tantalum, a zwłaszcza jego odporność na działanie różnych kwasów, utrudniają nieco oczyszczanie próbek. Tantalum jest odporny na działanie większości kwasów nieorganicznych i organicznych, wody królewskiej, nadtlenu wodoru i mieszaniny chromowej. Natomiast łatwo, nawet na zimno, reaguje z fluorem. Działają na niego także roztwory zawierające jon fluorkowy, dlatego w procesie przygotowania próbek stosuje się w celu oczyszczenia powierzchni mieszaninę trawiącą  $\text{HF}_{\text{conc.}} + \text{HNO}_{3\text{conc.}}$ . W podwyższonej temperaturze /w warunkach otrzymania widma/, tantalum reaguje z pozostałymi fluorowcami, azotem, wodorem, węglem, borem, krzemem, parą wodną, tlenkiem i dwutlenkiem węgla, chlorowodorem, siarkowodorem, bromowodorem.

W warunkach wyładowania próżniowego jedynie węgiel, tlen, wodór i azot mogą odgrywać rolę jako reagenty z tantalum. A ponieważ związki tantalum z tymi reagentami mają charakter stabilnych kompleksów - ich jony wzobogacają widmo masowe tego pierwiastka. Bardzo licznie wśród tych kompleksów reprezentowane są wodorki tantalum. Ma on bowiem szczególną właściwość pochłaniania wodoru; w temperaturze pokojowej - wodoru atomowego, a w podwyższonej /powyżej  $250^{\circ}\text{C}$ / także cząsteczkowego.

## 7.2. Analiza jakościowa widma tantalum

Ogólne wiadomości dotyczące analizy jakościowej widma masowego podane zostały w p. 3 oraz w pracy [6].

Pyta z widmem tantalum obejmuje zakres mas atomowych od 6 do 240. Znaleźć więc można na niej serie linii izotopowych tantalum o ładunkach od 1+ do 17+. Izotop  $^{180}\text{Ta}$ , ze względu na swoją małą abudancję, jest wykrywalny tylko do stopnia jonizacji 7+. Linie jonów o wyższym ładunku giną w tle. Tabela 17 zawiera wartości  $M = \frac{m}{n \cdot e}$  dla obserwowanych na płycie linii izotopowych tantalum.

Oprócz wymienionych w tabeli 17 linii w widmie tantalum pojawiają się również linie jonów kompleksowych tego pierwiastka oraz tzw. linie Astona pochodzące od jonów zmieniających ładunek w obszarze analizatorów. Linie jonów kompleksowych stanowią pewne utrudnienie w analizie jakościowej i ilościowej ze względu na koincydencję z liniami jonów zanieczyszczeń, tym bardziej, że jony kompleksowe mogą mieć również ładunek 2+. I fak np. niemożliwa jest identyfikacja linii  $\text{Au}^+$  / $M=197$ /, a także  $\text{Au}^{2+}$  / $M=98,5$ / i  $\text{Au}^{3+}$  / $M=65,65$ / ponieważ linie te pokrywają się odpowiednio z liniami  $\text{TaC}^+$ ,  $\text{TaC}^{2+}$  i  $\text{TaC}^{3+}$ . Z tego powodu złoto można wykryć w tantalum dopiero przy dużych stężeniach, gdy w widmie występuje linia  $\text{Au}^{4+}$ . Ze względu na małą liczbę izotopów tantalum i niską abudancję  $^{180}\text{Ta}$  udział linii jonów kompleksowych w widmie tantalum jest jednak znacznie mniejszy niż w widmie wolframu. Duża masa atomowa tantalum wyklucza też możliwość rejestracji na płycie linii pochodzących od jonów molekularnych tantalum, jakkolwiek należy się liczyć z wystąpieniem linii  $\text{Ta}_2^{3+}$ . W tabeli 18 podane jest zestawienie wzorów i mas cząsteczkowych związków kompleksowych tantalum w zakresie mas atomowych 6-240.

## GŁÓWNE LINIE WIDMA TANTALU

Stopień jonizacji	$^{181}\text{Ta}$ /99,9877%/	$^{180}\text{Ta}$ /0,0123%/
1+	180,9490	179,9475
2+	90,4740	89,9738
3+	60,3160	59,9825
4+	45,2370	44,9869
5+	36,1896	35,9895
6+	30,1580	29,9913
7+	25,8498	25,7068
8+	22,6186	
9+	20,1054	
10+	18,0949	
11+	16,4499	
12+	15,0790	
13+	13,9191	
14+	12,9249	
15+	12,0632	
16+	11,3093	
17+	10,6440	

Tabela 18

## ZWIĄZKI KC MPLEKSCWE TANTALU

Lp.	Wzory jonów	Przybliżone masy cząsteczkowe
1	$^{181}\text{Ta}^{16}\text{C}^{3+}$	65,6
2	$^{181}\text{Ta}^{12}\text{C}^{2+}$	96,5
3	$^{181}\text{Ta}^{14}\text{N}^{2+}$	97,5
4	$^{181}\text{Ta}^{16}\text{C}^{2+}$	98,5
5	$^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^{2+}$	99
6	$^{181}\text{Ta}^{1}\text{H}^{+}$	182
7	$^{181}\text{Ta}^{12}\text{C}^{+}$	193
8	$^{181}\text{Ta}^{12}\text{C}^{1}\text{H}$	194
9	$^{181}\text{Ta}^{14}\text{N}^{+}$	195
10	$^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}^{+}$	197
11	$^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^{+}$	198
12	$^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^{+}$	198
13	$^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}^{1}\text{H}_2^{+}$	199
14	$^{181}\text{Ta}^{12}\text{C}_2^{+}$	205
15	$^{181}\text{Ta}^{12}\text{C}_2^{1}\text{H}^{+}$	206

Lp.	Wzory jonów	Przybliżone masy cząsteczkowe
16	$^{181}_{\text{Ta}}^{12}\text{C}_2^1\text{H}_2^+$	207
17	$^{181}_{\text{Ta}}^{16}\text{C}_2^+$	213
18	$^{181}_{\text{Ta}}^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$	214
19	$^{181}_{\text{Ta}}^{16}\text{O}_3^+$	229

Podane w tabeli kompleksy zawierają jedynie izotop  $^{181}\text{Ta}$ . Linie jonów kompleksowych z izotopem  $^{180}\text{Ta}$  nie są praktycznie wykrywane na naszych płytach.

Linie Astona pojawiające się na płytach eksponowanych tantalumem podane są w tabeli 19.

Tabela 19

## ZESTAWIENIE LINII ASTONA DLA TANTALU

Lp.	Zmiana ładunku	Wartość $\frac{m}{e}$
1	$^{180}_{\text{Ta}}7 \rightarrow 6$	34,9898
2	$^{181}_{\text{Ta}}7 \rightarrow 6$	35,1843
3	$^{180}_{\text{Ta}}6 \rightarrow 5$	43,1874
4	$^{181}_{\text{Ta}}6 \rightarrow 5$	43,4275
5	$^{180}_{\text{Ta}}5 \rightarrow 4$	56,2336
6	$^{181}_{\text{Ta}}5 \rightarrow 4$	56,5462
7	$^{180}_{\text{Ta}}4 \rightarrow 3$	79,9767
8	$^{181}_{\text{Ta}}4 \rightarrow 3$	80,4213
9	$^{180}_{\text{Ta}}5 \rightarrow 3$	99,9708
10	$^{181}_{\text{Ta}}5 \rightarrow 3$	100,5267
11	$^{180}_{\text{Ta}}3 \rightarrow 2$	134,9606
12	$^{181}_{\text{Ta}}3 \rightarrow 2$	135,7110
13	$^{180}_{\text{Ta}}4 \rightarrow 2$	ok. 180
14	$^{181}_{\text{Ta}}4 \rightarrow 2$	ok. 181
15	$^{180}_{\text{Ta}}5 \rightarrow 2$	ok. 225
16	$^{181}_{\text{Ta}}5 \rightarrow 2$	ok. 226,2

Linie jonów kompleksowych i linie Astona na ogół nie przeszkadzają w analizie widma. W kilku przypadkach występują jednak koincydencje uniemożliwiające oznaczanie pewnych zanieczyszczeń śladowych. Wykaz ich zamieszczony jest w tab. 20.

## LINIE KC INCYDENCYJNE TANTALU

Lp.	Linia izotopowa	Jon i	$\frac{m}{n \cdot e}$		Jon j
			$n_i \cdot e$	$n_j \cdot e$	
1	45	$^{180}\text{Ta}^{4+}$	44,9869	44,9559	$^{45}\text{Sc}^+$
2	198	$^{181}\text{TaOH}^+$	197,9517	197,9675	$^{198}\text{Pt}^+$
3	197	$^{181}\text{TaO}^+$	196,9439	196,9665	$^{197}\text{Au}^+$
4	196	$^{181}\text{TaNH}^+$	195,9598	195,9649	$^{196}\text{Pt}^+$
5	195	$^{181}\text{TaN}^+$	194,9520	194,9648	$^{195}\text{Pt}^+$
6	194	$^{181}\text{TaCH}^+$	193,9568	193,9648	$^{194}\text{Pt}^+$

Jak widać z powyższej tabeli oznaczenie skundu i złota jest w zasadzie niemożliwe. Dwa izotopy platyny, które nie są zakłócone, mają tak małą abundancję  $^{192}\text{Pt} - 0,78\%$  i  $^{190}\text{Pt} - 0,01\%$ , że pierwiastek ten może być wykrywany w tantalu tylko wtedy, gdy jego stężenie jest większe niż 40 ppm.

C oprócz wyżej podanych trzech pierwiastków nie można także oznaczyć pierwiastków gazowych /tlenu, wodoru, azotu i gazów szlachetnych/ oraz węgla, występującego w gazach resztkowych.

W tabeli 21 zestawiono linie izotopowe, które wystąpiły na płycie fotograficznej eksponowanej próbką tantalu nr 1. Jest to przykładowy spis linii pochodzących od próbek tantalu technicznego.

Tabela 21

## ZESTAWIENIE LINII WYSTĘPUJĄCYCH NA PŁYCE NASWIETLONEJ PRÓBKĄ TANTALU TECHNICZNEGO

Lp.	$M_A^{n+}$	Jon $A^{n+}$	Abundancja
1	2	3	4
1	6,994	$\text{Si}^{4+}$	92,21
2	7,001	$\text{N}^{2+}$	99,63
3	7,244	$\text{Si}^{4+}$	4,70
4	7,497	$\text{Si}^{4+}/\text{N}^{2+}$	3,09/0,36
5	7,743	$\text{P}^{4+}$	100
6	7,997	$\text{O}^{2+}$	99,759
7	8,994	$\text{Al}^{3+}$	100
8	9,323	$\text{Fe}^{6+}/\text{Si}^{3+}$	91,66/92,21
9	9,489	$\text{Fe}^{6+}$	2,19
10	9,656	$\text{Ni}^{6+}/\text{Si}^{3+}$	67,85/4,7

1	2	3	4
11	9,741	K <sup>4+</sup>	93,1
12	9,988	Ni <sup>6+</sup> /Ca <sup>4+</sup> /Si <sup>3+</sup>	26,23/96,97/3,09
13	10,013	B <sup>+</sup>	19,61
14	10,322	Ni <sup>6+</sup> /P <sup>3+</sup>	3,66/100
15	10,388	Cr <sup>5+</sup>	83,76
16	10,644	Ta <sup>17+</sup>	99,9877
17	10,657	S <sup>3+</sup>	95
18	10,788	Cr <sup>5+</sup> /Fe <sup>5+</sup>	2,38/5,82
19	11,009	B <sup>+</sup>	80,39
20	11,187	Fe <sup>5+</sup>	91,66
21	11,309	Ta <sup>16+</sup>	99,9877
22	11,38	Fe <sup>5+</sup>	2,19
23	11,495	Na <sup>2+</sup>	100
24	11,587	Ni <sup>5+</sup>	67,85
25	11,656	Cl <sup>3+</sup>	75,77
26	11,992	Mg <sup>2+</sup>	78,70
27	12,000	C <sup>+</sup>	98,893
28	12,063	Ta <sup>15+</sup>	99,9877
29	12,386	Ni <sup>5+</sup>	3,66
30	12,493	Mg <sup>2+</sup>	10,13
31	12,736	V <sup>4+</sup>	99,76
32	12,925	Ta <sup>14+</sup>	99,9877
33	12,986	Cr <sup>4+</sup> /K <sup>3+</sup> /Mg <sup>2+</sup>	83,76/93,1/11,17
34	13,005	C <sup>+</sup> /CH <sup>+</sup>	
35	13,14	?	
36	13,23	Cr <sup>4+</sup>	9,55
37	13,272	Nb <sup>7+</sup>	100
38	13,321	Ca <sup>3+</sup>	96,97
39	13,48	Cr <sup>4+</sup> /Fe <sup>4+</sup> /Al <sup>2+</sup>	2,38/5,82/100
40	13,654	K <sup>3+</sup>	6,88
41	13,919	Ta <sup>13+</sup>	99,9877

1	2	3	4
42	13,98	$\text{Fe}^{4+}/\text{Si}^{2+}$	91,66/92,21
43	14,003	$\text{N}^+$	99,634
44	14,015	$\text{CH}_2^+$	
45	14,234	$\text{Fe}^{4+}$	2,19
46	14,483	$\text{Fe}^{4+}/\text{Ni}^{4+}/\text{Si}^{2+}$	0,33/67,85/4,7
47	14,733	$\text{Co}^{4+}$	100
48	14,985	$\text{Ni}^{4+}/\text{Si}^{2+}$	26,23/3,09
49	15,01	$\text{NH}^+$	
50	15,023	$\text{CH}_3^+$	
51	15,079	$\text{Ta}^{12+}$	99,9877
52	15,233	$\text{Ni}^{4+}$	1,19
53	15,318	$\text{Mo}^{6+}$	15,84
54	15,483	$\text{Ni}^{4+}/\text{Nb}^{6+}/\text{P}^{2+}/\text{?}/$	3,66/100
55	15,651	$\text{Mo}^{6+}$	9,04
56	15,817	$\text{Mo}^{6+}$	15,72
57	15,983	$\text{Ni}^{4+}/\text{Zn}^{4+}/\text{Mo}^{6+}/\text{S}^{2+}$	48,89/16,53/95
58	15,995	$\text{O}^+$	99,759
59	16,151	$\text{Mo}^{6+}$	9,46
60	16,31	$\text{Mo}^{6+}$	23,78
61	16,450	$\text{Ta}^{11+}$	99,9877
62	16,650	$\text{Cr}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$	4,31/9,63
63	16,982	$\text{V}^{3+}/\text{S}^{2+}$	99,76/4,22
64	17,003	$\text{HO}^+$	
65	17,026	$\text{NH}_3^+$	
66	17,313	$\text{Cr}^{3+}$	83,76
67	17,484	$\text{Cl}^{2+}$	75,77
68	17,647	$\text{Cr}^{3+}$	9,55
69	17,980	$\text{Cr}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$	2,38/5,82
70	17,999	$\text{O}^+$	0,204
71	18,010	$\text{H}_2\text{O}^+$	
72	18,095	$\text{Ta}^{10+}$	99,9877

1	2	3	4
73	18,381	Mo <sup>5+</sup>	15,84
74	18,483	Cl <sup>2+</sup>	24,23
75	18,581	Nb <sup>5+</sup>	100
76	18,645	Fe <sup>3+</sup>	91,66
77	18,730	As <sup>4+</sup>	100
78	18,78	Mo <sup>5+</sup>	9,04
79	18,979	Fe <sup>3+</sup> /Mo <sup>5+</sup>	2,19/15,72
80	18,998	F <sup>+</sup> /?/	100
81	19,181	Mo <sup>5+</sup>	16,53
82	19,312	Fe <sup>3+</sup> /Ni <sup>3+</sup>	0,33/67,85
83	19,381	Mo <sup>5+</sup>	9,46
84	19,482	K <sup>2+</sup>	93,10
85	19,581	Mo <sup>5+</sup>	23,78
86	19,64	Co <sup>3+</sup>	100
87	19,978	Ni <sup>3+</sup> /Ca <sup>2+</sup> /Mo <sup>5+</sup>	26,23/96,97/9,63
88	20,105	Ta <sup>9+</sup>	99,9877
89	20,310	Ni <sup>3+</sup>	1,19
90	20,481	K <sup>2+</sup>	8,88
91	20,643	Ni <sup>3+</sup>	3,66
92	20,976	Cu <sup>3+</sup>	69,09
93	21,309	Ni <sup>3+</sup> /Zn <sup>3+</sup> /?/	1,08/48,89
94	21,643	Cu <sup>3+</sup>	30,91
95	21,978	Ca <sup>2+</sup>	2,06
96	22,476	Zr <sup>4+</sup>	51,46
97	22,618	Ta <sup>8+</sup>	99,9877
98	22,976	Mo <sup>4+</sup>	15,84
99	22,989	Na <sup>+</sup>	100
100	23,226	Nb <sup>4+</sup>	100
101	23,476	Mo <sup>4+</sup>	9,04
102	23,726	Mo <sup>4+</sup>	15,72
103	23,976	Mo <sup>4+</sup>	16,53

1	2	3	4
104	23,985	Mg <sup>+</sup>	78,70
105	24,000	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	97,798
106	24,226	Mo <sup>4+</sup>	9,46
107	24,476	Mo <sup>4+</sup>	23,78
108	24,977	Cr <sup>2+</sup> /As <sup>3+</sup> /Mo <sup>4+</sup>	4,31/100/9,63
109	24,986	Mg <sup>+</sup>	10,13
110	25,001	C <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	
111	25,472	V <sup>2+</sup>	99,76
112	25,707	Ta <sup>7+</sup>	0,0123
113	25,850	Ta <sup>7+</sup>	99,9877
114	25,970	Cr <sup>2+</sup>	83,76
115	25,983	Mg <sup>+</sup>	11,17
116	25,992	W <sup>7+</sup>	26,41
117	26,004	CN <sup>+</sup> /C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	
118	26,016	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	
119	26,136	W <sup>7+</sup>	14,40
120	26,279	W <sup>7+</sup>	30,64
121	26,470	Cr <sup>2+</sup>	9,55
122	26,565	W <sup>7+</sup>	28,41
123	26,969	Cr <sup>2+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	2,38/5,82
124	26,981	Al <sup>+</sup>	100
125	27,006	CN <sup>+</sup>	
126	27,023	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	
127	27,469	Mn <sup>2+</sup>	100
128	27,967	Fe <sup>2+</sup>	91,66
129	27,977	Si <sup>+</sup>	92,21
130	27,995	CO <sup>+</sup>	98,7
131	28,006	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	99,687
132	28,031	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
133	28,468	Fe <sup>2+</sup>	2,19



1	2	3	4
134	28,967	$\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$	0,33/63,85
135	28,976	$\text{Si}^+$	4,7
136	29,003	$\text{CHO}^+$	
137	29,039	$\text{C}_2\text{H}_5^+$	
138	29,466	$\text{Co}^{2+}$	100
139	29,475	$\text{Sn}^{4+}$	24,03
140	29,966	$\text{Ni}^{2+}/\text{Zr}^{3+}$	26,23/51,46
141	29,974	$\text{Si}^+, \text{Sn}^{4+}$	3,09/32,85
142	29,991	$\text{Ta}^{6+}$	0,0123
143	29,980	$\text{NC}^+$	
144	30,011	$\text{CH}_2\text{O}^+$	
145	30,047	$\text{C}_2\text{H}_6^+$	
146	30,158	$\text{Ta}^{6+}$	99,9877
147	30,302	$\text{Zr}^{3+}$	11,22
148	30,325	$\text{W}^{6+}$	26,41
149	30,465	$\text{Ni}^{2+}$	1,19
150	30,492	$\text{W}^{6+}$	14,40
151	30,635	$\text{Mo}^{3+}$	15,84
152	30,658	$\text{W}^{6+}$	30,64
153	30,97	$\text{Ni}^{2+}/\text{Nb}^{3+}/\text{P}^+/?/$	3,66/100/100
154	30,992	$\text{W}^{6+}$	28,41
155	31,302	$\text{Mo}^{3+}$	9,04
156	31,465	$\text{Cu}^{2+}$	69,09
157	31,635	$\text{Mo}^{3+}$	15,72
158	31,968	$\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Mo}^{3+}/\text{S}^+$	1,08/48,89/16,53/95
159	31,989	$\text{O}_2^+$	99,518
160	32,302	$\text{Mo}^{3+}$	9,46
161	32,464	$\text{Cu}^{2+}$	30,91
162	32,635	$\text{Mo}^{3+}$	23,78
163	32,971	$\text{S}^+$	0,76

1	2	3	4
164	33,302	Mo <sup>3+</sup>	9,63
165	33,968	S <sup>+</sup>	4,22
166	34,969	Cl <sup>+</sup>	75,77
167	35,977	HCl <sup>+</sup>	75,517
168	35,989	Ta <sup>5+</sup>	0,0123
169	36,000	C <sub>3</sub> <sup>+</sup>	
170	36,189	Ta <sup>5+</sup>	99,9877
171	36,389	W <sup>5+</sup>	26,41
172	36,590	W <sup>5+</sup>	14,40
173	36,790	W <sup>5+</sup>	30,64
174	36,966	Cl <sup>+</sup>	24,23
175	37,008	C <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	
176	37,191	W <sup>5+</sup>	28,41
177	37,461	As <sup>2+</sup>	100
178	37,974	HCl <sup>+</sup>	24,467
179	38,016	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	
180	38,634	Sn <sup>3+</sup>	14,30
181	38,965	K <sup>+</sup> /Sn <sup>3+</sup>	93,1/7,61
182	39,023	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	
183	39,301	Sn <sup>3+</sup>	24,03
184	39,634	Sn <sup>3+</sup>	8,58
185	39,964	Ca <sup>+</sup> /Sn <sup>3+</sup>	96,97/32,85
186	40,031	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
187	40,634	Sn <sup>3+</sup>	4,72
188	40,962	K <sup>+</sup>	6,88
189	41,039	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	
190	41,302	Sn <sup>3+</sup>	5,94
191	41,959	Ca <sup>+</sup>	0,64
192	42,0106	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	

1	2	3	4
193	42,047	$C_3H_6^+$	
194	42,959	$Ca^+$	0,146
195	43,018	$C_2H_3O^+$	
196	43,055	$C_3H_7^+$	
197	43,427	$A Ta^6 \rightarrow 5$	99,9877
198	43,955	$Ca^+$	2,06
199	43,989	$CC_2^+$	98,9
200	44,063	$C_3H_8^+$	
201	44,453	$Y^{2+}$	100
202	44,952	$Zr^{2+}$	51,46
203	44,987	$Ta^{4+}$	0,0123
204	45,237	$Ta^{4+}$	99,9877
205	45,487	$W^{4+}$	26,41
206	45,737	$W^{4+}$	14,4
207	45,953	$Mo^{2+}$	15,84
208	45,988	$W^{4+}$	30,64
209	46,453	$Nb^{2+}$	100
210	46,488	$W^{4+}$	28,41
211	46,952	$Mo^{2+}$	9,04
212	47,453	$Mo^{2+}$	15,72
213	47,953	$Mo^{2+}$	16,53
214	48,453	$Mo^{2+}$	9,46
215	48,953	$Mo^{2+}$	23,78
216	49,008	$C_4H^+$	
217	49,949	$Cr^+ / V^+ / Mo^{2+}$	5,31/0,24/9,63
218	50,016	$C_4H_2^+$	
219	50,944	$V^+$	99,76
220	51,023	$C_4H_3^+$	
221	51,940	$Cr^+$	83,76

1	2	3	4
222	52,031	$C_4H_4^+$	
223	52,45	?	
224	52,941	$Cr^+$	9,55
225	53,039	$C_4H_5^+$	
226	53,94	$Cr^+/Fe^+$	2,38/5,82
227	54,047	$C_4H_6^+$	
228	54,938	$Mn^+$	100
229	55,055	$C_4H_7^+$	
230	55,935	$Fe^+$	91,66
231	56,063	$C_4H_8^+$	
232	56,546	$A Ta^5 \rightarrow 4$	99,9877
233	56,935	$Fe^+$	2,19
234	57,070	$C_4H_9^+$	
235	57,935	$Fe^+/Ni^+$	0,33/67,85
236	57,951	$Sn^{2+}$	14,3
237	58,451	$Sn^{2+}$	7,61
238	58,933	$Co^+$	100
239	58,951	$Sn^{2+}$	24,03
240	59,452	$Sn^{2+}$	8,58
241	59,931	$Ni^+$	26,23
242	59,951	$Sn^{2+}$	32,85
243	59,982	$Ta^{3+}$	0,0123
244	60,316	$Ta^{3+}$	99,9877
245	60,649	$W^{3+}$	26,41
246	60,931	$Ni^+/Sn^{+2}$	1,19/4,72
247	60,983	$W^{3+}$	14,40
248	61,317	$W^{3+}$	30,64
249	61,928	$Ni^+$	3,66
250	61,953	$Sn^{2+}$	5,94
251	61,985	$W^{3+}$	28,41

1	2	3	4
252	62,929	Cu <sup>+</sup>	69,09
253	63,926	Ni <sup>+</sup> /Zn <sup>+</sup>	1,08/48,89
254	64,928	Cu <sup>+</sup>	30,91
255	65,65	TaC <sup>3+</sup>	99,9877
256	65,926	Zn <sup>+</sup>	27,01
257	67,925	Zn <sup>+</sup>	18,57
258	68,952	Ba <sup>2+</sup>	71,66
259	74,921	As <sup>+</sup>	100
260	76	} węglowodory	
261	77		
262	78		
263	79		
264	80,421	A Ta <sup>4→3</sup>	..
265	88,905	Y <sup>+</sup>	100
266	89,904	Zr <sup>+</sup>	51,46
267	89,974	W <sup>2+</sup> /Ta <sup>2+</sup>	0,135/0,0123
268	90,474	Ta <sup>2+</sup>	99,9877
269	90,974	W <sup>2+</sup>	26,41
270	91,475	W <sup>2+</sup>	14,4
271	91,905	Zr <sup>+</sup> /Mo <sup>+</sup>	17,11/15,84
272	92,975	W <sup>2+</sup>	30,64
273	92,906	Nb <sup>+</sup>	100
274	92,977	W <sup>2+</sup>	28,41
275	93,904	Mo <sup>+</sup>	9,04
276	94,906	Mo <sup>+</sup>	15,72
277	95,904	Mo <sup>+</sup>	16,63
278	96,474	TaC <sup>2+</sup>	
279	96,906	Mo <sup>+</sup>	9,46
280	97,475	TaN <sup>2+</sup>	
281	97,905	Mo <sup>+</sup>	23,78
282	98,975	TaOH <sup>+</sup>	
283	99,907	Mo <sup>+</sup>	9,63

1	2	3	4
284	100,527	A Ta <sup>5</sup> → 3	99,9877
285	115,902	Sn <sup>+</sup>	14,30
286	116,903	Sn <sup>+</sup>	7,61
287	117,901	Sn <sup>+</sup>	24,03
288	118,903	Sn <sup>+</sup>	8,58
289	119,902	Sn <sup>+</sup>	32,85
290	121,903	Sn <sup>+</sup>	4,72
291	123,905	Sn <sup>+</sup>	5,94
292	135,711	A Ta <sup>3</sup> → 2	99,9877
293	136,905	Ba <sup>+</sup>	11,32
294	137,905	Ba <sup>+</sup>	71,66
295	147	?	
296	179,947	W <sup>+</sup> /Ta <sup>+</sup>	0,135/0,0123
297	180,949	Ta <sup>+</sup>	99,9877
298	181,948	W <sup>+</sup> /TaH <sup>+</sup>	26,41
299	182,950	W <sup>+</sup>	14,40
300	183,950	W <sup>+</sup>	30,64
301	185	WH <sup>+</sup>	30,64
302	185,954	W <sup>+</sup>	28,41
303	193	TaC <sup>+</sup>	
304	194	TaCH <sup>+</sup>	
305	195	TaN <sup>+</sup>	
306	196	TaNH <sup>+</sup>	
307	197	TaO <sup>+</sup>	
308	198	TaOH <sup>+</sup>	
309	199	TaOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	
310	205	TaC <sub>2</sub> <sup>+</sup>	
311	206	TaC <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	
312	207	TaC <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	
313	208	?	

1	2	3	4
314	213	TaO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	
315	214	TaC <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	
316	215	?	
317	216	?	
318	217	? węglowodory ?	
319	218	?	
320	219	?	

Pełny zestaw linii najbardziej dogodnych do ilościowego oznaczania zanieczyszczeń w tantalu podany został w tabeli 25 w rozdziale dotyczącym granic wykrywalności poszczególnych pierwiastków. Jest to zarazem lista 69 zanieczyszczeń, które można rutynowo oznaczać w tym materiale.

### 7.3. Analiza ilościowa tantalu i powtarzalność wyników

Do obliczenia stężeń zanieczyszczeń w tantalu niezbędne są /zgodnie z p. 4/ względne czynniki czułości  $RSF/\frac{Z}{S}$  dla matrycy tantalowej. Odwrotności tych czynników /obliczonych wg wzoru 19/ zawiera tabela 22.

Tabela 22

### POPRAWKI OZNACZANIA STĘŻENI ZA POMOCĄ SPEKTROMETRU MAS W TANTALU /JONY 1+/<sup>+</sup>

X	1.0		1.0		4.0		1.0	
	$(HX/HY) \cdot (QY/QX) \cdot (\phi X/\phi Y) = FI \cdot (MX/MY) = FAT. \quad F \text{ WAG.}$							
Li	0.2065	10.0379	0.2189	0.4539	0.0384	0.0174	0.0007	
Be	0.4187	11.4396	1.9569	9.3740	0.0498	0.4674	0.0233	
B	0.6959	15.0407	1.2285	12.8539	0.0598	0.7688	0.0459	
C	0.9096	18.6512	4.1632	70.6341	0.0664	4.6928	0.3115	
N	0.0080	22.2693	11.5600	2.0816	0.0774	0.1613	0.0125	
O	1.0000	25.8888	8.9092	230.6637	0.0884	20.4086	1.8045	
F	1.0000	29.5114	23.8720	704.5400	0.1050	74.0130	7.7707	
Na	0.1383	5.3013	0.1808	0.1327	0.1271	0.0169	0.0022	
Mg	0.1889	4.6513	0.8855	0.7782	0.1343	0.1046	0.0141	
Al	0.4173	4.9586	0.3326	0.6884	0.1491	0.1027	0.0153	
Si	0.5746	5.3973	1.1437	3.5478	0.1552	0.5509	0.0855	
P	0.4270	5.8951	3.1333	7.8879	0.1712	1.3507	0.2312	
S	0.3531	6.4246	2.9842	6.7717	0.1772	1.2004	0.2127	
Cl	1.0000	6.9734	7.4303	51.8182	0.1954	10.1272	1.9786	
K	0.1146	2.0730	0.0919	0.0219	0.2161	0.0047	0.0010	
Ca	0.2268	1.8724	0.3617	0.1536	0.2215	0.0341	0.0076	
Sc	0.4402	1.8907	0.4745	0.3950	0.2485	0.0982	0.0244	

X	(HX/HY) *	1.0 (QY/QX) * (QY/QX) *	1.0 (QY/QX) * (QY/QX) *	4.0 = FI *	1.0 (MX/MY) = FAT.	F WAG.	
Ti	0.6032	2.0054	0.5611	0.6789	0.2647	0.1798	0.0476
V	0.6590	2.1597	0.5352	0.7619	0.2815	0.2146	0.0604
Cr	0.5078	2.7337	0.5429	0.7538	0.2874	0.2167	0.0523
Mn	0.3571	2.5273	0.7913	0.7143	0.3036	0.2169	0.0659
Fe	0.5326	2.7302	0.9949	1.4471	0.3086	0.4467	0.1379
Co	0.5431	2.9429	0.9899	1.5823	0.3257	0.5155	0.1679
Ni	0.5493	3.1642	0.8804	1.5306	0.3245	0.4967	0.1612
Cu	0.4309	4.2703	0.9231	1.6989	0.3512	0.5968	0.2096
Zn	0.1672	3.6306	2.0172	1.2250	0.3613	0.4427	0.1599
Ga	0.3690	3.5502	0.3361	0.4405	0.3853	0.1698	0.0654
Ge	0.4816	3.6037	1.0000	1.7357	0.4012	0.6964	0.2794
As	0.3692	3.7222	2.4020	3.3014	0.4141	1.3672	0.5661
Se	0.2943	3.8772	2.3438	2.6748	0.4364	1.1674	0.5094
Br	1.0000	4.0549	5.0969	20.6688	0.4416	9.1283	4.0310
Rb	0.1049	1.4086	0.0789	0.0117	0.4724	0.0055	0.0027
Sr	0.2092	1.2875	0.2723	0.0734	0.4842	0.0356	0.0173
Y	0.4586	1.1858	0.4297	0.2338	0.4913	0.1149	0.0565
Zr	0.7780	1.2114	0.5677	0.5351	0.5041	0.2698	0.1361
Nb	0.9231	1.2998	0.5811	0.6974	0.5135	0.3581	0.1839
Mo	0.8491	1.4329	0.6591	0.8021	0.5302	0.4253	0.2256
Ru	0.8288	1.7226	0.7627	1.0891	0.5586	0.6054	0.3399
Rh	0.7122	1.8762	0.8033	1.0734	0.5687	0.6106	0.3473
Pd	0.4773	2.8904	1.2488	1.7230	0.5880	1.0133	0.5959
Ag	0.3644	2.1974	0.8535	0.6835	0.5961	0.4076	0.2430
Cd	0.1432	2.0598	1.6948	0.5003	0.6212	0.3108	0.1931
In	0.3103	2.0984	0.2905	0.1892	0.6346	0.1201	0.0763
Sn	0.3858	2.1855	0.7536	0.6355	0.6559	0.4169	0.2735
Sb	0.3855	2.2981	1.4446	1.1140	0.6729	0.7497	0.5045
Te	0.2488	2.4260	1.7092	1.0319	0.7052	0.7278	0.5133
J	1.0000	2.5637	3.0976	7.9422	0.7013	5.5706	3.9069
Cs	0.0999	1.0713	0.0596	0.0064	0.7345	0.0047	0.0035
Ba	0.2233	0.9948	0.1911	0.0425	0.7590	0.0323	0.0246
La	0.5565	0.8995	0.2569	0.1286	0.7677	0.0988	0.0759
Ce	0.5190	1.0092	0.2551	0.1337	0.7744	0.1036	0.0802
Pr	0.4553	1.0160	0.2305	0.1067	0.7787	0.0831	0.0648
Nd	0.4136	1.0227	0.2391	0.1012	0.7971	0.0807	0.0644
Sm	0.2652	1.0354	0.2551	0.0701	0.8309	0.0563	0.0485
Eu	0.2307	1.0414	0.2681	0.0644	0.8398	0.0542	0.0455
Gd	0.4346	0.9290	0.3734	0.1508	0.8690	0.1311	0.1140
Tb	0.4600	1.0530	0.3317	0.1628	0.8838	0.1440	0.1273
Dy	0.3820	1.0586	0.5545	0.2243	0.8981	0.2015	0.1510
Ho	0.3778	1.0639	1.0000	0.4020	0.9115	0.3665	0.3341
Er	0.4034	1.0692	0.5545	0.2392	0.9244	0.2212	0.2045
Tm	0.3146	1.0742	0.2955	0.0999	0.9336	0.0934	0.0872
Yb	0.2140	1.0791	0.3832	0.0886	0.9563	0.0848	0.0811
Lu	0.5500	0.9530	1.0000	0.5242	0.9670	0.5070	0.4903



X	1.0 (HX/HY)*	1.0 (QY/QX)	4.0 (CX/CZ)	1.0 (MX/MY)	F I + F A T.	F WAG.	
Hf	0.7785	0.9567	0.6227	0.4639	0.9864	0.4577	0.4515
Ta	1.0000	1.0000	1.0000	1.0002	1.0000	1.0003	1.0004
W	1.0797	1.0613	1.0517	1.2054	1.0160	1.2249	1.2446
Re	0.9957	1.1328	0.9949	1.1225	1.0290	1.1352	1.1888
Os	1.0027	1.2112	1.3539	1.6444	1.0511	1.7286	1.8171
Ir	0.8555	1.8469	1.7016	2.6892	1.0622	2.8566	3.0343
Pt	0.8186	1.5181	1.7016	2.1150	1.0782	2.2805	2.4588
Au	0.4708	1.6352	1.8742	1.4433	1.0885	1.5712	1.7104
Hg	0.0786	1.5663	3.0693	0.3782	1.1086	0.4193	0.4649
Tl	0.2285	1.6097	0.3605	0.1327	1.1295	0.1499	0.1694
Pb	0.2493	1.6856	0.7841	0.3296	1.1450	0.3775	0.4323
Bi	0.2649	1.7788	0.7313	0.3447	1.1549	0.3981	0.4599
Th	0.7309	0.8970	0.6051	0.3968	1.2824	0.5090	0.6527
U	0.6271	0.7822	0.3544	0.1739	1.3155	0.2289	0.3011

Przykładowe wyniki obliczeń dla dwóch próbek tantalu technicznego /nr 1 i nr 2/ podane są w tabeli 23.

Tabela 23

## STĘŻENIA ZANIECZYSZCZEN W TANTALU

Lp.	Pierwiastek	Próbka nr 1		Próbka nr 2	
		ppm at	ppm wag	ppm at	ppm wag
1	W	750	750	880	890
2	Ba	-	-	0,024	0,018
3	Sn	-	-	3,7	2,4
4	Mo	280	150	330	170
5	Nb	80	41	190	97
6	Zr	-	-	2,2	1,1
7	Y	-	-	0,01	0,061
8	As	12	4,9	7,6	3,1
9	Zn	1,5	0,51	0,8	0,26
10	Cu	5,8	0,27	3,2	1,1
11	Ni	200	64	340	110
12	Co	1,5	0,48	4,9	1,6
13	Fe	1000	310	2300	710
14	Mn	0,08	0,002	0,2	0,06
15	Cr	60	17	85	24
16	V	-	-	1,5	0,42
17	Ca	2,8	0,61	3,7	0,81
18	K	1,5	0,33	2,9	0,63
19	Cl	15	3,0	21	4,2
20	S	85	15	170	31
21	Si	300	45	270	41
22	Al	53	8	74	11
23	Mg	1,8	0,23	2,6	0,34
24	Na	15	1,9	4,1	0,53
25	F	-	-	8,2	0,82
26	B	-	-	2,5	0,15

W celu sprawdzenia powtarzalności wyników i określenia względnego odchylenia standardowego wyników pomiarów eksponowano 5 płyt próbką nr 2 w tych samych warunkach pracy spektrometru, a wyniki obliczeń z tych płyt poddano analizie statystycznej. Stężenia zanieczyszczeń w ppm atomowych oraz wyniki analizy statystycznej tych wartości podane są w tabeli 24.

Powtarzalność wyników oznaczeń jest typowa dla spektrografii masowej. Względne odchylenie standardowe zawiera się w granicach 0,1÷0,7. Jedynym wyjątkiem jest tu bor, którego względne odchylenie standardowe wynosi aż 1,0. Wynik ten sugeruje dość znaczną niejednorodność rozłożenia boru w badanej próbce. Ponadto pierwiastki: cyrkon, itr, cynk oraz mangan o stężeniach bliskich granicy wykrywalności /patrz tabela 25/ nie są wykrywane na wszystkich płytach. W tantalumie analogicznie jak w wolfranie, stosunkowo duże względne odchylenie standardowe spowodowane jest niejednorodnością rozłożenia zanieczyszczeń w próbce. Wskazuje na to wyraźne porównanie dwóch ostatnich kolumn tabeli 24.

#### 7.4. Granica wykrywalności zanieczyszczeń w tantalumie

Metoda obliczenia granicy wykrywalności została szczegółowo opisana w p. 5. Do przeprowadzenia obliczeń potrzebny jest wykres mikrofotometryczny płyty eksponowanej tantalumie, z którego odczytuje się wartości transmitancji tła otaczającego wybrane do pomiaru linie izotopowe. Wykres ten załączony został jako rysunek 9.

Wyniki obliczeń podane są w tabeli 25. W tabeli tej zostały podane również linie jonów tantalumie, dające w swoim otoczeniu duże tło, co znacznie podwyższa granice wykrywalności pierwiastków, których linie znajdują się w bliskim sąsiedztwie np. wolframu, cyrkonu, molibdenu, niobu, żelaza, miedzi, niklu oraz tytanu.

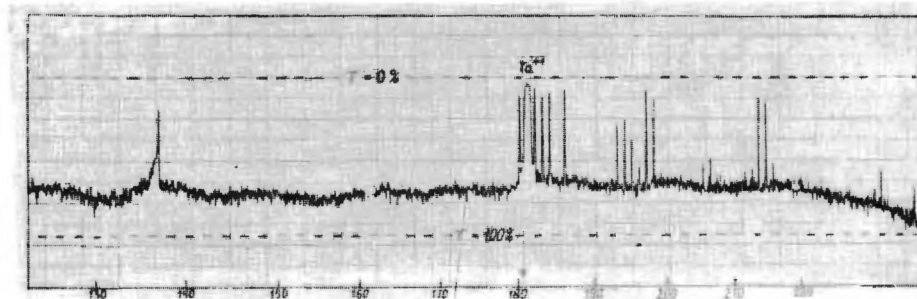
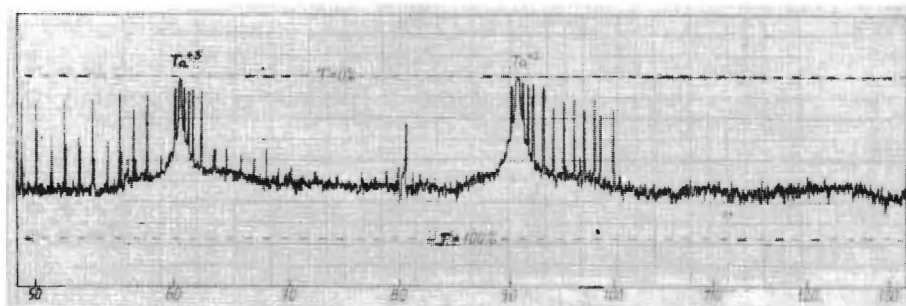
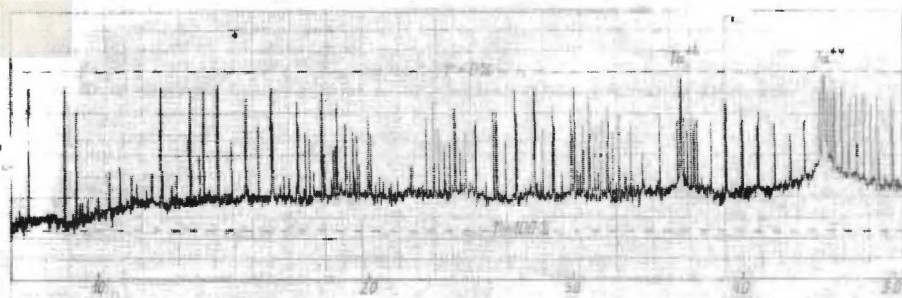
Granice wykrywalności tych pierwiastków są rzędu kilku ppm at. Tak wysoką granicę wykrywalności mają też pierwiastki, których oznaczenie z konieczności bazuje na liniach izotopów o małej abundancji. Tu przykładem będzie ołów Pb, który może być oznaczony z linii izotopu  $^{204}\text{Pb}$  o  $A = 1,48\%$ , oraz platyna oznaczona z linii izotopu  $^{192}\text{Pt}$  o  $A = 0,8\%$ , ponieważ linie pozostałych izotopów przykryte są koincydencyjnymi liniami jonów kompleksowych tantalumie.

Sumując: z jednej płyty eksponowanej tantalumie można oznaczyć:

- 63 pierwiastki z granicą wykrywalności 0,001÷1 ppm at
- 5 pierwiastków z granicą wykrywalności rzędu kilku ppm at
- 1 pierwiastek /Pt/ z granicą wykrywalności 40 ppm at.

Tabela 26 stanowi zestawienie wyników analizy tantalumie oczyszczanego na drodze topienia wiązką elektronową oraz granic wykrywalności odpowiednich zanieczyszczeń uzyskanych naszą metodą.

Porównanie dwóch szeregów wartości pozwala przypuszczać, że granice wykrywalności w metodzie spektrometrii masowej są wystarczające, aby zanalizować próbki tantalumie zarówno technicznego jak i wysokiej czystości. Stężenie zanieczyszczeń w tantalumie, zamieszczone w tabeli 26, podajemy zgodnie z literaturą specjalistyczną [18], ponieważ nie dysponujemy normami dla tantalumie wysokiej czystości.



Rys. 9. a, b, c, Wykres mikrofotometryczny widma tantalu

## PCWTARZALNOŚĆ WYNIKÓW ANALIZY TANTALU

Lp.	Pierwiastek	Stężenie w ppm at z płyty					Średnia arytmetyczna	Cd chylendarowe	Względne odchylenie	
		1	2	3	4	5			całkowite	standardowe
1	2						8	9	10	11
1	W	1100	1200	550	750	810	880	265	0,30	0,28
2	Ba	0,008	0,01	0,02	0,03	0,019	0,024	0,008	0,32	0,31
3	Sn	3,2	3,4	2,1	4,2	4,9	3,7	1,5	0,40	0,39
4	Mo	200	203	410	300	560	330	152	0,46	0,45
5	Nb	78	82	270	180	340	190	120	0,63	0,62
6	Zr	-	-	1,7	2,8	2,2	2,2	0,55	0,25	0,23
7	Y	-	-	-	-	0,087	-	-	-	-
8	As	5,5	5,2	5,9	8,5	13	7,6	3,3	0,43	0,42
9	Zn	0,68	0,77	-	0,85	0,73	0,79	0,08	0,11	0,015
10	Cu	4,1	4,3	3,8	2,6	1,8	3,2	1,2	0,37	0,36
11	Ni	210	230	460	380	400	340	110	0,33	0,31
12	Co	3,4	4,0	5,4	5,8	6,1	4,9	1,2	0,24	0,22
13	Fe	900	910	3300	2800	3700	2300	1300	0,57	0,55
14	Mn	0,31	0,29	-	0,15	0,072	0,20	0,11	0,55	0,54
15	Cr	49	47	110	95	123	85	35	0,41	0,40
16	V	1,1	0,84	1,3	1,8	2,4	1,5	0,62	0,42	0,40
17	Ca	2,5	2,3	4,5	3,8	5,3	3,7	1,3	0,35	0,34
18	K	2,3	2,3	3,5	2,9	3,6	2,9	0,63	0,21	0,19
19	Cl	14	14	16	28	32	21	8,6	0,41	0,40
20	S	230	200	110	180	150	170	46	0,26	0,25
21	Si	200	190	360	250	350	270	81	0,3	0,28
22	Al	54	46	23	85	160	74	53	0,72	0,71
23	Mg	4,4	4,2	1,3	1,8	1,3	2,6	1,6	0,61	0,60
24	Na	3,2	3,5	5,7	4,2	3,8	4,1	1	0,24	0,2
25	F	8	5,7	5,7	6,9	11,9	8,2	3,3	0,4	0,38
26	B	5,4	4,5	0,62	0,8	0,44	2,4	2,4	1,0	0,99

GRANICE WYKRYWALNOŚCI  $G_w$  /ppm at/ ZANIECZYSZCZEM W TANTALU

Lp.	Pierwiastek	Linia pomiarowa	Abundancja x%	Granica wykrywalności $G_w$ ppm at	Linie jonów tantalu
1	2	3	4	5	6
1	Li	7	92,6	0,0003	
2	Be	9	100,0	0,008	
3	B	11	80,4	0,06	
4	F	19	100,0	0,01	
5	Na	23	100,0	0,001	
6	Mg	24	78,7	0,01	
7	Al	27	100,0	0,008	
8	Si	28	92,2	0,06	
9	P	31	100,0	0,2	
10	S	32	95,0	0,2	tłó od jonów
11	Cl	35	75,8	0,05	Ta <sup>+4</sup> /45;
12	K	39	93,1	0,001	45,2/
13	Ca	40	96,9	0,008	
14	Ti	48	73,9	0,1	
15	V	51	99,8	0,07	
16	Cr	52	83,8	0,08	
17	Mn	55	100,0	0,07	
18	Fe	56	91,7	0,2	
19	Co	59	100,0	0,9	
20	Ni	58	67,9	1	
21	Cu	63	69,1	1	
22	Zn	66	27,8	1	
23	Ga	69	60,4	0,1	tłó od jonów
24	Ge	74	36,5	0,7	Ta <sup>+3</sup> /60;
25	As	75	100,0	0,5	60,3/
26	Se	80	49,8	3	
27	Br	79	50,5	0,3	
28	Rb	85	72,1	0,002	
29	Sr	88	82,6	0,1	
30	Y	89	100,0	0,3	
31	Zr	94	17,4	2	tłó od jonów
32	Nb	93	100,0	0,6	Ta <sup>+2</sup> /90;
33	Mo	98	23,8	2	90,5/
34	Ru	103	31,6	1	
35	Rh	103	100,0	0,4	
36	Pd	106	27,3	2	
37	Ag	107	51,8	0,4	
38	Cd	114	28,8	0,5	
39	In	115	95,7	0,05	
40	Sn	120	32,8	0,6	
41	Sb	121	57,3	0,6	
42	Te	128	31,8	0,8	

1	2	3	4	5	6
43	J	127	100,0	0,3	
44	Cs	133	100,0	0,002	
45	Ba	138	71,7	0,008	
46	Ce	140	88,5	0,02	
47	Pr	141	100,0	0,01	
48	Nd	142	27,1	0,04	
49	Sm	152	26,7	0,03	
50	Eu	153	52,2	0,02	
51	Gd	158	24,8	0,09	
52	Tb	159	100,0	0,03	
53	Dy	164	28,1	0,1	
54	Ho	165	100,0	0,2	
55	Er	166	33,4	0,1	
56	Tm	169	100,0	0,02	
57	Yb	174	31,8	0,07	
58	Lu	175	97,4	0,5	
59	Hf	178	27,1	0,5	
60	W	184	30,6	1	
61	Re	187	62,9	0,4	
62	Os	192	41,0	0,6	
63	Ir	191	37,3	1	
64	Pt	192	0,8	40	
65	Hg	202	29,3	0,2	
66	Tl	203	29,5	0,07	
67	Pb	204	1,5	3	
68	Bi	209	100,0	0,05	
69	U	238	99,3	0,005	

tło od jonów  
Ta<sup>+1</sup> /180;  
181/

Tabela 26

ZESTAWIENIE PORÓWNAWCZE GRANICZNYCH STĘŻEŃ ZANIECZYSZCZEM  
W TANTALU 3N ORAZ GRANIC WYKRYWALNOŚCI TYCH ZANIECZYSZCZEM  
METODĄ SPEKTROGRAFII MASOWEJ

Lp.	Pierwiastek	Stężenie zanieczyszczeń w tantalum 3N, po topieniu wiązką elektronową /18/ ppm at	Granica wykrywalności G <sub>w</sub> ppm at
1	2	3	4
1	Al	<1	0,008
2	Ba	1	0,008
3	Ca	<1	0,008
4	Co	<1	0,9
5	Cr	1	0,08
6	Cu	<1	1
7	Fe	<1	0,2
8	K	<1	0,05
9	Mg	<1	0,01
10	Mo	40	2

1	2	3	4
11	Na	1	0,001
12	Ni	<1	1
13	Si	10	0,06
14	Ti	5	0,1
15	Zn	<1	1

## 8. PODSUMCWANIE WYNIKÓW

Opracowana metoda analizy śladowej wolframu i tantalu za pomocą spektrografu masowego z iskrowym źródłem jonów pozwala na oznaczenie 57 pierwiastków zanieczyszczeń w wolframie i 63 pierwiastków zanieczyszczeń w tantalu, w granicach stężeń  $1 \div 10^{-7}\%$ , z granicą wykrywalności  $G_w \leq 1$  ppm at. Względne odchylenie standardowe, będące miarą błędu przypadkowego oznaczeń, zawiera się w przedziale 0,1 do 0,9. Spowodowane jest ono głównie niejednorodnością rozkładu zanieczyszczeń w badanych próbkach. Ze względu na brak wzorców tantalowych i wolframowych nie można określić błędu systematycznego analizy.

Dla zanieczyszczeń w wolframie uzyskuje się następujące granice wykrywalności  $G_w$ :

0,01 ppm at $\geq G_w$	dla pierwiastków	Li, F, Mg, K, Ca, Rb, Cs, Tm, U
0,1 ppm at $\geq G_w > 0,01$ ppm at	"	Be, B, Si, Cl, Sc, V, Cr, Mn, Sr, Y, In, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Tl
1 ppm at $\geq G_w > 0,1$ ppm at	"	P, Ti, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Zr, Rh, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, J, Lu, Hf, Cs, Ir, S, Ni, Mo, Ru, Pd
10 ppm at $\geq G_w > 1$ ppm at	"	

Dla zanieczyszczeń w tantalu uzyskuje się następujące granice wykrywalności  $G_w$ :

0,01 ppm at $\geq G_w$	dla pierwiastków	Li, Be, F, Na, Mg, Al, K, Ca, Rb, Cs, Ba, Pr, U
0,1 ppm at $\geq G_w > 0,01$ ppm at	"	B, Si, Cl, Ti, V, Cr, Mn, Ga, Sr, In, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Tl, Bi
1 ppm at $\geq G_w > 0,1$ ppm at	"	P, S, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Br, Y, Nb, Ru, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, J, Ho, Lu, Hf, W, Re, Cs, Ir, Hg
10 ppm at $\geq G_w > 1$ ppm at	dla pierwiastków	Se, Zr, Mo, Pd, Pt

Uzyskane granice wykrywalności są podobne do osiąganych w innych europejskich laboratoriach spektrografii masowej. Metoda spektrografii masowej może być wykorzystana z dobrą wykrywalnością do szybkich ilościowych analiz wolframu i tantalu, a szczególnie do analiz porównawczych w technologii otrzymywania materiałów wysokiej czystości.

## 9. LITERATURA

1. Ahearn A.J.: Mass Spectrometric Analysis of Solids, Elsevier, 1966
2. Ahearn A.J.: Trace Analysis by Mass Spectrometry, Academic Press, New York, 1972
3. Czupachin, S.M., Kriuczkowa O.I., Ramiendik G.I.: Analiticheskiye Wozmoznosti Iskrowoj Mass-Spektrometrii, Atomizdat, Moskwa, 1972
4. Dietze H.J.: Massenspektroskopische Spurenanalyse, Ak. Verlag, Leipzig, 1975
5. Kienitz H.: Massenspektrometrie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/ Bergstrasse, 1968
6. Patryas Z., Bukowski J., Litwin J.: Analiza platyny i rodu za pomocą spektrometru masowego, WEMA, Warszawa, 1974
7. Praca zbiorowa: Spurenanalyse in hochschmelzenden Metallen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoff-industrie, Leipzig, 1970
8. Bukowski J.V.: Ocena dokładności analizy ilościowej za pomocą spektrografu masowego ze źródłem iskrowym, Opracowanie ONPMP, Warszawa, 1975
9. Franzen J., Maurer K.H., Schuy K.D.: Z. Naturforsch., 21a, 37-62 /1966/
10. Vidal G., Galmard P., Lanusse P.: ONERA, 125 /1968/
11. Bukowski J.: Detection Limit in Spark Source Mass Spectrography, Materialy CSI, Praha 1977
12. Liteanu G., Riča J.: Microchimica Acta, 745-757 /1973/
13. Kaiser H.: Anal. Chem., 42, 26A /1970/
14. Svoboda V., Gerbatsch R.: Z. Anal. Chem., 242, 1 /1968/
15. Nalimov V.V., Nedler V.V.: Zavod. Labor., 27, 861 /1961/
16. Stolarz St., Rutkowski W.: Wolfram i Molibden, Warszawa 1961
17. Poradnik fizykochemiczny, WNT, Warszawa 1974
18. Winkler O., Bakish R.: Vacuum Metallurgy, Elsevier, New York, 1971
19. Cheney R.F.: Progress in powder Metallurgy, N.Y., 1972, 118 p



## SPIS TREŚCI

1. Wstęp .....	3
2. Otrzymywanie widma masowego na płytach fotograficznych .....	3
2.1. Aparatura .....	3
2.2. Przygotowanie próbek .....	4
2.3. Parametry pracy spektrografu masowego i wywoływanie płyt fotograficznych .....	5
3. Analiza jakościowa .....	6
4. Analiza ilościowa i precyzja oznaczeń .....	6
5. Granica wykrywalności .....	14
6. Analiza próbek wolframowych .....	19
6.1. Własności wolframu .....	19
6.2. Analiza jakościowa widma wolframu .....	22
6.3. Analiza ilościowa wolframu i powtarzalność wyników .....	38
6.4. Granica wykrywalności zanieczyszczeń w wolframie .....	42
7. Analiza próbek tantalowych .....	46
7.1. Własności tantalu .....	46
7.2. Analiza jakościowa widma tantalu .....	47
7.3. Analiza ilościowa tantalu i powtarzalność wyników .....	61
7.4. Granica wykrywalności zanieczyszczeń w tantalu .....	64
8. Podsumowanie wyników .....	69
9. Literatura .....	70

## SPIS TABEL

- Tabela 1. Optymalne parametry pracy spektrografu
- Tabela 2. Wartości wariancji transmitancji w funkcji transmitancji
- Tabela 3. Transmitancja linii na tle
- Tabela 4. Własności fizyczne wolframu
- Tabela 5. Wydajność jonowa i dane termodynamiczne Al, Fe, Cu i W
- Tabela 6. Główne linie widma wolframu
- Tabela 7. Wzory i masy cząsteczkowe jonów kompleksowych wolframu
- Tabela 8. Zestawienie linii Astona dla wolframu
- Tabela 9. Linie koincydencyjne wolframu
- Tabela 10. Zestawienie linii występujących na płycie naświetlonej próbką wolframu nr 1
- Tabela 11. Poprawki oznaczania stężeń za pomocą spektrometru mas w wolfranie
- Tabela 12. Stężenia zanieczyszczeń w wolfranie, próbka nr 1
- Tabela 13. Powtarzalność wyników analizy wolframu
- Tabela 14. Granice wykrywalności  $G_w$  /w ppm at/ zanieczyszczeń w wolfranie
- Tabela 15. Zestawienie porównawcze granicznych stężeń zanieczyszczeń w wolfranie 3N oraz granic wykrywalności tych zanieczyszczeń metodą spektrografii masowej
- Tabela 16. Własności fizyczne tantalu
- Tabela 17. Główne linie widma tantalu
- Tabela 18. Związki kompleksowe tantalu
- Tabela 19. Zestawienie linii Astona dla tantalu
- Tabela 20. Linie koincydencyjne tantalu
- Tabela 21. Zestawienie linii występujących na płycie naświetlonej próbką tantalu technicznego
- Tabela 22. Poprawki oznaczania stężeń za pomocą spektrometru mas w tantalu
- Tabela 23. Stężenia zanieczyszczeń w tantalu
- Tabela 24. Powtarzalność wyników analizy tantalu
- Tabela 25. Granice wykrywalności  $G_w$  /w ppm at/ zanieczyszczeń w tantalu
- Tabela 26. Zestawienie porównawcze granicznych stężeń zanieczyszczeń w tantalu 3N oraz granic wykrywalności tych zanieczyszczeń metodą spektrografii masowej

<http://rcin.org.pl>

Werna - 250+25 - 529/79-Z/C

Województwo  
Powiat  
Miejscowość  
ul.   
nr tel.   
nr fax   
nr e-mail   
nr konta bankowego   
nr NIP   
nr REGON   
nr KRS   
nr Sąd Rejonowy   
nr Sąd Apelacyjny   
nr Sąd Najwyższy



