

Polarograficzne oznaczanie miedzi i ołowiu w metalicznym antymonie

Antymon metaliczny, jak również jego związki np. chlorki lub tlenki są stosowane w produkcji różnego rodzaju elementów półprzewodnikowych. I tak np. antymon jest składnikiem stopów stosowanych do produkcji emiterów do tranzystorów oraz stanowi domieszkę germanu przy utrzymywaniu monokryształów. Kontrola czystości Sb - metalicznego, a więc określenie poziomu zanieczyszczeń, jest jednym z podstawowych kryteriów oceny prawidłowości technologii wytwarzania materiałów elektronicznych.

Pośród dostępnych w literaturze fachowej prac dotyczących analizy antymonu metalicznego lub jego związków, zdecydowana większość dotyczy analizy antymonu wysokiej czystości [1-20]. Różnymi metodami określa się tu zawartość zanieczyszczeń, ale po oddzieleniu na drodze destylacji np. [5, 14, 16, 20], ekstrakcji np. [2, 3, 6, 12, 13, 15] lub elektrolizy np. [19], bądź to matrycy tzn. antymonu, bądź też oznaczanych zanieczyszczeń. Wiąże się to z wieloma trudnościami, stratami, możliwością wprowadzenia dodatkowych zanieczyszczeń, długim czasem trwania oznaczenia itp. Samo oznaczenie zanieczyszczeń po oddzieleniu Sb jest już stosunkowo krótkie i proste.

Znana jest możliwość polarograficznego oznaczania małych ilości jednego pierwiastka wobec nadmiaru drugiego jeżeli redukują się one przy dostatecznie różnym potencjale półfali. Można to często uzyskać dobierając odpowiedni elektrolit podstawowy zawierający substancje kompleksujące. Przykładem takim może być oznaczanie Cu, Bi, Pb, Fe w cynie metalicznej bez jej wstępnego oddzielania [21]. Praca ta nasunęła przypuszczenia, że metoda polarograficzna może być wykorzystana do oznaczania niektórych zanieczyszczeń w antymonie metalicznym bez wstępnego oddzielania go.

Jak wynika z literatury, nie jest to zagadnienie łatwe [22, 24]. Przedstawiono możliwość polarograficznego oznaczania Bi obok Sb, ale tylko w przy-

padku, gdy nadmiar Sb w stosunku do Bi jest najwyżej 100-krotny [22]. Wynika to ze zbliżonych potencjałów półfal tych dwóch pierwiastków.

Możliwość polarograficznego oznaczenia Bi i Sb oraz Pb i Sb obok siebie, ale tylko w ilościach porównywalnych podają inni autorzy [21, 23].

Celem niniejszej pracy było opracowanie polarograficznej metody umożliwiającej kontrolę zawartości w antymonie metalicznym niektórych zanieczyszczeń między innymi miedzi i ołowiu na poziomie: Pb - 500-4000 ppm, Cu - 100-500 ppm.

CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA

Aparatura

Do badań stosowano:

- polarograf square wave typ OH-104 firmy Radelkis (WRL)
- polarograf dc. typ PLP 225C prod. COBRABID (PRL) z rejestratorem typ OH-814/1 prod. Radelkis (WRL)
- kroplową elektrodę rtęciową o parametrach:
m = 2,89 mg Hg/sec, t = 3,2 sec.

Pomiary prowadzono w układzie trójelektrodowym.

Odczynniki i roztwory

- winian sodowy, roztwór 1 mol/dm³
- wodorotlenek sodowy, roztwór 5 mol/dm³, 1 mol/dm³
- kwas solny (d = 1,18) i roztwór 1 + 1
- kwas siarkowy (d = 1,84) i roztwór 1 + 1
- kwas azotowy (d = 1,40) i roztwór 2 + 1
- EDTA, roztwór 0,05 mol/dm³
- azotan ołowiu Pb(NO₃)₂
- azotan kadmu Cd(NO₃)₂
siarczan miedzi CuSO₄ · 5H₂O
- azotan bizmutu Bi(NO₃)₃
- brom (jednokrotnie przedestylowany)
- roztwór podstawowy Pb: 2 mg Pb/1 cm³ ($\sim 1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³)
- roztwór podstawowy Cu: 1 mg Cu/1 cm³ ($\sim 1,6 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³)
- roztwór podstawowy Bi: 2 mg Bi/1 cm³ ($\sim 1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³)
- roztwór podstawowy Cd: 1 mg Cd/1 cm³ ($\sim 1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³)
- roztwór antymonu: 1 g Sb/100 cm³.

Antymon rozpuszczono w kwasie solnym (1 + 1) z dodatkiem bromu.

Odczynniki były czystości cz.d.a., produkcji POCh Gliwice.

Z roztworów przed pomiarem, usuwano tlen za pomocą azotu.

Do roztworów stosowano wodę 2 x destylowaną.

Doświadczenia i pomiary

Wszystkie badania w roztworach modelowych prowadzono w ten sposób, aby ilości oznaczanych zanieczyszczeń w naczynku polarograficznym były zbliżone do zawartości tych pierwiastków w próbkach antymonu metalicznego (orientacyjnie określonych inną metodą).

Na wstępie zarejestrowano fale ołowiu, miedzi, kadmu, bizmutu i antymonu w roztworze kwaśnym o pH 2-3, zawierającym kwasy: bromowodorowy i solny, co odpowiada roztworowi uzyskanemu po rozpuszczeniu próbki. Do pomiaru zastosowano technikę polarografii stałoprądowej - dc. oraz zmiennoprądowej prostokątnej - square wave.

Wyznaczono potencjały $E_{1/2}$, które zestawiono w tabelicy 1.

Z uzyskanych danych wynika, że redukcja antymonu przebiega w dwóch stadiach, przy czym obie fale (piki) są dobrze rozdzielone. Potencjały półfali kadmu i antymonu (V) są bardzo zbliżone. To samo dotyczy miedzi i bizmutu. Na krzywej zarejestrowanej w roztworze kwaśnym zawierającym wszystkie oznaczane jony, ale bez Sb, obserwuje się sumaryczną falę Cu^{2+} i Bi^{3+} oraz fale Cd^{2+} i Pb^{2+} .

Następnie zbadano wpływ dodatku EDTA - spodziewając się rozdzielenia $E_{1/2}$. Stwierdzono, że dodatek EDTA o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$ powoduje obniżenie fal (pików) ołowiu i kadmu na skutek częściowego ich kompleksowania oraz rozsuniecie potencjałów półfali bizmutu i miedzi z przesunięciem ich w kierunku potencjałów bardziej ujemnych (tablica 1).

T a b l i c a 1

Potencjały $E_{1/2}$ (E_p) jonów: Cu^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} i Cd^{2+} mierzone względem NEK w różnych elektrolitach podstawowych

		$E_{1/2}$ (E_p) - (V)				
		HCl + HBr				
Jon	pH 2-3	+ EDTA ($0,01 \text{ mol/dm}^3$)	+ EDTA ($0,01 \text{ mol/dm}^3$) + nadmiar Sb	+ winian sodowy ($0,5 \text{ mol/dm}^3$) pH 4,5-5	+ winian sodowy ($0,5 \text{ mol/dm}^3$) pH 4,5-5 + nad- miar Sb	+ winian sodowy ($0,5 \text{ mol/dm}^3$) pH 4,5-5 + EDTA ($0,01 \text{ mol/dm}^3$) + nadmiar Sb
Cu^{2+}	- 0,18	- 0,25	- 0,25	- 0,15	- 0,23	- 0,27
Bi^{3+}	- 0,23	- 0,63	- 0,62	- 0,20	-	- 0,65
Pb^{2+}	- 0,36	- 0,36	- 0,36	- 0,40	- 0,49	-
Cd^{2+}	- 0,57	- 0,59	- 0,58	- 0,68	- 0,70	-
Sb^{5+}	- 0,65	-	- 0,67	-	- 0,89	- 0,87
Sb^{3+}	- 0,85	-	- 0,87	-	- 1,0	- 1,25

Istotnych różnic w $E_{1/2}$ i E_p antymonu pod wpływem EDTA nie stwierdzono. Pomiary przeprowadzone w obecności nadmiaru Sb wykazały wpływ 1000- i 10 000-krotnego nadmiaru antymonu na wysokość i ukształtowanie fal bizmutu, kadmu i miedzi. Obecność nadmiaru antymonu zniekształca fale bizmutu i kadmu. Ukształtowanie fali bizmutu na krzywej (dc) jest lepsze niż pik rejestrowanego techniką zmiennoprądową prostokątną, gdzie uzyskuje się pik płaski i szeroki oraz źle mierzalny. Wpływ antymonu jest tu wyraźnie dostrzegalny, a po drugie wskazuje to, że proces redukcji Bi(III) w tym roztworze nie przebiega odwracalnie.

Następnie w oparciu o dane literaturowe zbadano możliwość wykorzystania roztworu winianu sodowego o pH 4,5-5 jako elektrolitu podstawowego, do równoczesnego oznaczania jonów Cu^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} bez dodatku antymonu oraz w obecności dużego nadmiaru antymonu. Możliwe było również zbadanie roztworu winianów w roztworze alkalicznym. Sprawdzone też, jak wpłynie na $E_{1/2}$ i E_p dodatek EDTA w środowisku winianów o pH 4,5-5. Spodziewano się, że dodatek EDTA może silniej wpłynąć na przesunięcie $E_{1/2}$ jonów Bi(III), Sb(V) i Sb(III), co byłoby korzystne.

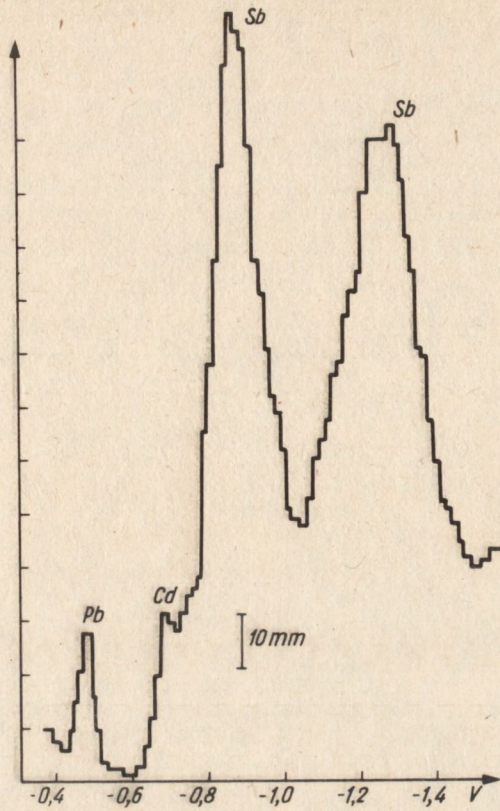
Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono, że winian sodowy powoduje przesunięcie $E_{1/2}$ kadmu i ołowiu w kierunku bardziej ujemnych potencjałów. Miedź i bizmut praktycznie tworzą wspólną falę. Fala kadmu jest zniekształcona przez falę antymonu. Wprawdzie potencjał pikowy Sb^{5+} wynosi -0,89 V a Cd^{2+} -0,70 V, a więc różnica wynosi 190 mV, ale pik antymonu jest szeroki u podstawy i zachodzi na pik kadmu zniekształcając go (rys. 1). Rozdzielenie więc jest niezadawalające.

Pik ołowiu w 0,5 mol/dm³ winianie wobec nadmiaru antymonu jest dobrze ukształtowany, wąski i wysoki (rys. 1), a fala w technice d.c jest również dobrze ukształtowana i mierzalna.

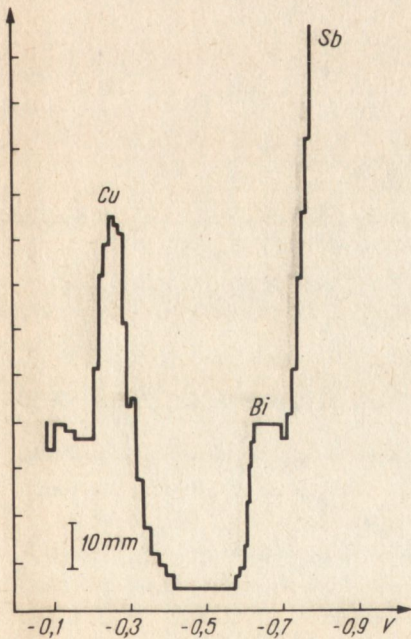
Tak więc w roztworze 0,5 mol/dm³ winianu sodowego o pH 4,5-5 w obecności 1000- i 10 000-krotnego nadmiaru antymonu możliwe jest oznaczenie praktycznie tylko ołowiu. Krzywa wzorcowa dla Pb^{2+} wykonana techniką sq.w w całym zakresie stężeń tj. od 5 do 100 ppm Pb/25 cm³ wykazuje zależność proporcjonalną wysokości pików od stężenia Pb^{2+} .

W roztworze winianu sodowego o pH 4,5-5 z dodatkiem EDTA w obecności nadmiaru antymonu brak jest fal Cd^{2+} i Pb^{2+} , otrzymano natomiast rozdzielone fale (piki) Cu^{2+} i Bi^{3+} (przy czym pik Bi^{3+} pojawił się dopiero przy stężeniu $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³). Ilościowe oznaczenie Bi^{3+} jest tu jednak niemożliwe, gdyż jego fala pokrywa się z falą antymonu (rys. 2).

Tak więc wydawało się, że w roztworze winianu sodowego 0,5 mol/dm³ o pH 4,5-5 i 0,01 mol/dm³ EDTA w obecności nadmiaru antymonu możliwe jest ilościowe oznaczenie Cu^{2+} . Jednak zarówno fala (d.c) jak i pik (sq.w) Cu^{2+} w kolejnych pomiarach były niepowtarzalne. W związku z tym sprawdzono, jak prze-



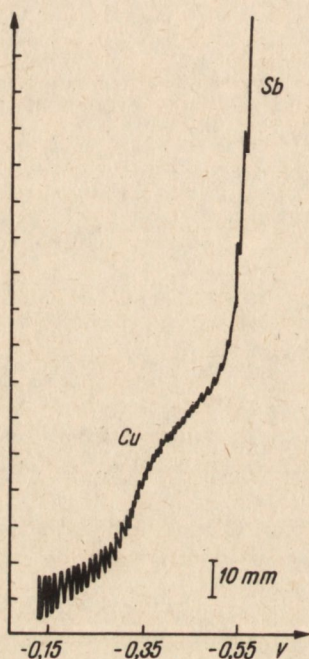
Rys. 1. Piki ołowiu i kadmu w roztworze $0,5 \text{ mol/dm}^3$ winianu sodowego (pH 4,5-5) w obecności nadmiaru antymonu. Tlen usuwano azotem



Rys. 2. Piki miedzi i bizmutu w roztworze $0,5 \text{ mol/dm}^3$ winianu sodowego (pH 5), $0,01 \text{ mol/dm}^3$ EDTA w obecności nadmiaru antymonu. Tlen usuwano azotem

biegnie redukcja w roztworze o wyższym pH. I tak, stwierdzone, że potencjał $E_{1/2} \text{Cu}^{2+}$ w roztworze $0,5 \text{ mol/dm}^3$ winianu sodowego o pH 9-9,5 i $0,01 \text{ mol/dm}^3$ EDTA wynosi $-0,35 \text{ V}$.

Krzywa wzorcowa miedzi wykonana techniką sq.w wykazała brak proporcjonalności między wysokością pików a zawartością Cu^{2+} w zakresie stężeń wyższych tj. 30-50 ppm $\text{Cu}^{2+}/25 \text{ cm}^3$. Technika sq.w może być przydatna do oznaczania Cu^{2+} w antymonie przy mniejszych jej stężeniach. Wymagałoby to jednak dalszych dodatkowych badań i pomiarów. Natomiast krzywa wzorcowa Cu^{2+} wykonana techniką d.c wykazała proporcjonalność między stężeniem a wysokością fali w całym zakresie stężeń tj. 5-50 ppm $\text{Cu}^{2+}/25 \text{ cm}^3$. Falę miedzi w roztworze $0,5 \text{ mol/dm}^3$ o pH 9-9,5 i $0,01 \text{ mol/dm}^3$ EDTA w obecności nadmiaru antymonu przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Fala miedzi w roztworze $0,5 \text{ mol/dm}^3$ winianu sodowego (pH 9-9,5), $0,01 \text{ mol/dm}^3$ EDTA. Tlen usuwano azotem

Krzywe wzorcowe Pb^{2+} i Cu^{2+} wykonane były w roztworach zawierających nadmiar antymonu w stosunku do oznaczonych jonów.

Oznaczanie zanieczyszczeń miedzi i ołowiu w próbkach antymonu metalicznego

Do badań otrzymano 2 próbki antymonu technicznego w postaci granulek. Próbki antymonu (I i II) rozpuszczano w kwasie solnym z dodatkiem bromu.

W celu oznaczenia Cu^{2+} odpipetowano odpowiednią objętość roztworu próbki, dodano roztworu 1 mol/dm^3 winianu sodowego i $0,05 \text{ mol/dm}^3$

EDTA tak, by środowisko było $0,5 \text{ mol/dm}^3$ winianu i $0,01 \text{ mol/dm}^3$ EDTA, następnie doprowadzone do pH 9-9,5 za pomocą roztworu 5 mol/dm^3 NaOH i 1 mol/dm^3 NaOH; tlen z roztworu usuwano za pomocą azotu i rejestrowano krzywą względem NEK techniką d.c w zakresie potencjałów od $-0,2$ do $-0,5 \text{ V}$.

W celu oznaczenia Pb^{2+} odpipetowano odpowiednią objętość roztworu próbki, dodano roztworu 1 mol/dm^3 winianu sodowego (środowisko $0,5 \text{ mol/dm}^3$ winianu), doprowadzono pH do 4,5-5 najpierw roztworem 5 mol/dm^3 NaOH a następnie 1 mol/dm^3 NaOH i po usunięciu tlenu z roztworu za pomocą azotu rejestrowano krzywą względem NEK techniką s.q.w w zakresie potencjałów od $-0,3$ do $-0,6 \text{ V}$.

Zawartość Cu^{2+} i Pb^{2+} oznaczono dwoma metodami:

a) metodą dodatku wzorca.

Stężenie danego depolaryzatora C_x w naczynku polarograficznym obliczono ze wzoru:

$$C_x = \frac{a \cdot h_o}{h_1 - h_o} \quad (\mu\text{g}/25 \text{ cm}^3)$$

gdzie:

a - dodana ilość substancji wzorcowej ($\mu\text{g}/25 \text{ cm}^3$)

h_o - wysokość fali (piku) przed dodaniem wzorca (m.m)

h_1 - wysokość fali (piku) po dodaniu wzorca (mm).

Po przeliczeniu C_x na zawartość danego depolaryzatora w próbce antymonu, wyniki zestawiono w tablicy 2.

b) graficzną metodą wielokrotnego dodatku wzorca.

Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 2.

Istnieje duża zgodność wyników między tymi dwiema metodami pomiaru ilościowego. Dla porównania zawartość Cu i Pb w próbce I antymonu oznaczona metodą spektrochemiczną (po wstępnym oddzieleniu Sb) wynosi: Cu - 0,03%, Pb > 0,3%.

Statystyczna ocena wyników

Dla próbki antymonu I wykonano 9 oznaczeń zawartości Cu (każdy wynik, to średnia z trzech pomiarów) oraz 10 oznaczeń zawartości Pb - w celu określenia precyzji pomiarów polarograficznych (tablica 2). Obliczono: odchylenie standardowe s , względne odchylenie standardowe s_p , przedział ufności μ na poziomie istotności 0,05 (tablica 3).

Wyniki oznaczenia Cu^{2+} i Pb^{2+} w próbkach metalicznego antymonu metodą
a) dodatku wzorca, b) graficzną

Nr próbki	Ip.	Cu			Pb		
		(a) oznaczono (%)	Maksymalny rozrzut (%)	(b) oznaczono (%)	(a) oznaczono (%)	Maksymalny rozrzut (%)	(b) oznaczono (%)
I	1	0,028	0,005	0,025	0,35	0,05	0,32
	2	0,027		0,025	0,32		0,34
	3	0,026		0,028	0,35		0,34
	4	0,028		-	0,34		
	5	0,028		-	0,33		
	6	0,030		-	0,36		
	7	0,031		-	0,36		
	8	0,030		-	0,31		
	9	0,029		-	0,36		
	10	-		-	0,35		
średnio		0,028	-	0,026	0,34	-	0,33
II	1	0,017	0,003	0,018	0,27	0,01	0,28
	2	0,020		0,018	0,26		0,27
	3	0,018		0,022	0,26		0,26
średnio		0,018	-	0,019	0,26	-	0,27

T a b l i c a 3

Statystyczna ocena wyników oznaczenia Cu^{2+} i Pb^{2+} w próbce metalicznego antymonu

Oznaczany składnik	Liczba pomiarów	\bar{x}	Rozstęp	s	s_r	$\mu_{0,05}$
Cu^{2+}	9	0,028	0,005	0,0027	0,084	$0,028 \pm 0,002$
Pb^{2+}	10	0,34	0,05	0,015	0,044	$0,34 \pm 0,012$

DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI

Przedstawiona metoda polarograficznego oznaczania zanieczyszczeń metalicznych w antymonie metalicznym pozwala na określenie zawartości miedzi w zakresie stężeń 100-2000 ppb oraz ołowiu w zakresie 200-4000 ppm bez wstępnego oddzielenia głównego składnika - Sb.

Nie znaleziono możliwości jednoczesnego w tych warunkach oznaczenia zawartości bizmutu i kadmu z jednego roztworu, bowiem nie uzyskano dla nich mierzalnych fal.

Nie udało się wyeliminować wpływu antymonu na charakter krzywych polarograficznych Bi i Cd.

Wyniki uzyskane dla Cu i Pb są zadawalające.

Precyzja pomiaru wynosi dla Cu - 8,3% a dla Pb - 4,4%. Dla tych dwu zanieczyszczeń metoda nie wymaga wstępnego oddzielenia matrycy. Czas analizy dzięki temu jest skrócony, limitowany głównie okresem roztwarzania próbki, czego wymagają prawie wszystkie metody fizykochemiczne. Samo bowiem polarograficzne oznaczenie trwa kilkanaście minut. Do oznaczeń mogą być stosowane obie metody pomiaru ilościowego. W przypadku analizy seryjnej korzystne byłoby zastosowanie metody krzywej wzorcowej. Wydaje się, że metoda polarograficzna umożliwi oznaczenie również niższych zawartości zanieczyszczeń. Naturalnie, byłoby korzystniejsze dobrać elektrolitu, który umożliwiłby oznaczenie 2-3 jonów z jednego roztworu. Dalsze prace nad tym zagadnieniem są kontynuowane.

Autorki dziękują prof. dr Stanisławowi Rublowi (Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego) za cenne wskazówki i uwagi w trakcie wykonywania pracy, a także za przedyskutowanie jej wyniku oraz dr Andrzejowi Ramszy (ITME) za umożliwienie wykonania pracy w ramach Podyplomowego Studium Metod Analitycznych i Fizykochemicznych.

(Tekst dostarczony 11.II.1982 r.)

LITERATURA

1. Brajnik H.Z., Gomostejewa T.D.: Zh. Anal. Khim., 34, (6), 1081, (1979)
2. Batoryka Hm., Łukaszewski Z.: Chem. Anal. 22, (4), 725, (1977)
3. Ciszewski A., Łukaszewski Z.: Chem. Anal. 21, (3), 687, (1976)
4. Potopow M.A., Czupackin M.S.: Zh. Anal. Khim., 36, (6), 1062, (1978)
5. Brodskaja B.D., Notkina M.A., Menskova W.P.: Zh. Anal. Khim., 27, (1), 151, (1972)
6. Marczenko Z., Mojski M., Skibe H.: Chem. Anal., 17, (4), 881, (1972)
7. Schulepnikow M.N., Shmarekova G.J.: Zh. Anal. Khim., 28, (3), 608, (1973)
8. Minczewski I., Marczenko Z.: Chemia analityczna, PWN Warszawa, 1965
9. Zagórski Z.: Analiza polarograficzna, PWN Warszawa 1970
10. Lingane J.J.: Elektroanaliza chemiczna, PWN Warszawa 1960
11. Murthy P.S., Morolin S.M., K Kapoor S.K.: Z. Anal. Chem., 268, (4), 285, (1974)
12. Dworjak N.W., Pronin A.: Zh. Anal. Khim., 28, (3), 1613, (1973)
13. Olenowicz W.L., Sosenko G.J.: Zavod. Lab., 45, (6), 658, (1975)
14. Ydelewicz J.G., Kirgincew A.N., Prochowa A.S.: Zh. Anal. Khim., 24, (7), 1090, (1969)
15. Sprawozdanie wewnętrzne nr 1142/66 Instytutu Metali Nieżelaznych: „Oznaczanie zanieczyszczeń w Sb wysokiej czystości metodami spektrofotometrycznymi”, Gliwice, 1966
16. Jaxa-Bykowski W.: Sprawozdanie wewnętrzne z opracowania spektrochemicznej analizy Sb wysokiej czystości, PIE, Warszawa, 1969
17. Kaplan B., Shiryayeva D.A.: Ref. Zh. Khim., 19 GDE, 22, (1976)
18. Kembara A., Tohillisa T., Yoschiho A.: Radioisotopes - Tohyo, 24, 3, 157, (1975)
19. Kowalczyk M.: Chem. Anal., 10, (3), 395, (1965)
20. Norma branżowa BN-75/0899-07 = Spektrofotometryczne oznaczanie As w Sb wysokiej czystości
21. Rubel S., Ngyren T.T.: Chem. Anal., 17, 369, (1977)
22. Toropowa W.F., Poliakow J.N.: Zavod. Lab. 42, (7), 767, (1976)
23. Spalenka M.: Polarografické metody v metalurgii, Praha 1954
24. Geissler M., Kuhnhardt C.: Square wave - Polarographie-Leipzig 1970