

Oznaczanie śladowych zawartości sodu i potasu w węglanie litu wysokiej czystości metodą płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej

Czystość węglanu litu jako surowca do produkcji monokryształów niobianu litu jest istotnym kryterium jego przydatności dla przemysłu elektronicznego, a tym samym przedmiotem zainteresowania chemii analitycznej.

Zanieczyszczenia (Fe, Co, Cr, Mn, Cu, Ni) w węglanie litu oznaczono przy użyciu techniki bezpłomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej po usunięciu matrycy przez odparowanie w strumieniu argonu [1]. Technikę płomieniową stosowano do analizy matrycy o podobnych właściwościach, a mianowicie chlorku litowego, oznaczając śladowe ilości zanieczyszczeń metali alkalicznych i ziem alkalicznych za pomocą absorpcyjnej (Mg, Be, Ca, Ba) oraz emisyjnej (Na, K, Rb, Cs, Sr, Ca, Ba) spektrometrii atomowej. Zawartości sodu i potasu w materiale kształtowały się na poziomie setnych części procenta; krzywe wzorcowe przebiegały wykładniczo [2].

Niniejsza praca dotyczy oznaczania sodu i potasu rzędu $10^{-5}\%$ w węglanie litu wysokiej czystości bez oddzielania matrycy (po uprzednim przeprowadzeniu materiału próbki w chlorek) z użyciem techniki płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

Spektrometr absorpcji atomowej, model 430, f-my Perkin-Elmer, z wykonanym we własnym zakresie urządzeniem do pomiaru odległości krawędzi palnika od osi optycznej przyrządu; lampy z katodą wnąkową.

* Obecnie: Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa, ul. Duchnicka 3

Odczynniki i roztwory

Kwas solny spektr. cz. (destylowany w temperaturze niższej od temperatury wrzenia [3]). Woda dejonizowana, destylowana w redestylarce kwarcowej.

Podstawowe roztwory wzorcowe sodu i potasu (chlorki) o stężeniach metali $100 \mu\text{g ml}^{-1}$, przygotowane z materiałów spektralnie czystych.

Wykonanie oznaczenia

Próbkę (1 g) rozpuszczano w wysokich zlewkach kwarcowych o pojemności 25 ml, przykrytych kwarcowymi szkiełkami, dodając 2 ml wody, a następnie po kropli, po ścianie zlewki, nie mieszając - 2,5 ml 10 NHCl. Kwas solny dodawano z taką szybkością, aby zapewnić względnie spokojny przebieg reakcji rozpuszczania. Po rozpuszczeniu próbki roztwór przenoszono do kolby o pojemności 25 ml.

Stężenia oznaczanych pierwiastków określano w roztworze próbki metodą dodatków wzorca, wprowadzając do .5- ml objętości roztworu próbki 0, 50, 100 μl wzorcowego roztworu sodu i potasu o stężeniu $10 \mu\text{g ml}^{-1}$. Ślepą próbę przygotowywano bezpośrednio w kolbach i analizowano metodą dodatków wzorca, wprowadzając do kolb po 2,5 ml 10 NHCl oraz kolejno 0, 0,5 i 1 ml wzorcowego roztworu sodu i potasu o stężeniu $10 \mu\text{g ml}^{-1}$.

Przyrząd zerowano rozpylając wodę.

Absorbancję mierzono w warunkach odpowiadających największej czułości oznaczenia (tabl. 1), stosując 2-krotne elektroniczne wzmocnienie sygnału i czas integracji 5 sekund.

Absorbpcję niespecyficzną w obszarze widzialnym korygowano za pomocą lampy halogenowej.

Tabela 1. Warunki pomiaru absorbancji

Pierwiastek, nm	<u>Na</u>	<u>K</u>
Wysokość strefy obserwacji, mm	7	7
Przepływ powietrza, 1 min^{-1}	4,1	3,6
Przepływ wodoru, 1 min^{-1}	12,2	12,2
Szerokość szczeliny, nm	0,7	2
Natężenie prądu lampy, mA	8	10
Wzmocnienie sygnału	2	2
Czułość odwrotna (1% A), $\mu\text{g ml}^{-1}$	0,0126 ^{x)}	0,0234 ^{x)}
	0,0129 ^{xx)}	0,0237 ^{xx)}

^{x)} Dla roztworu nie zawierającego matrycy

^{xx)} W obecności matrycy

Ocena precyzji i dokładności metody

Precyzję metody oznaczania sodu i potasu w węglanie litu oszacowano za pomocą ogólnego odchylenia standardowego s_g , obliczonego wg zaleceń JUPAC [4] z więcej niż jednej serii zmiennych uzyskanych przy różnych poziomach wielkości oznaczanej (tabl. 2), przy założeniu stosowalności

Tabela 2. Ocena precyzji metody analizy węglanu litu

Oznaczany pierwiastek	Liczba oznaczeń n	Wynik średni \bar{x} $\mu\text{g g}^{-1}$	Ogólne odchylenie standardowe s_g $\mu\text{g g}^{-1}$
Na	3	0,43	0,18
	2	0,92	
	2	1,10	
	2	2,36	
	3	0,15	
	2	0,56	
	2	1,10	
K	3	0,70	0,15
	2	0,69	
	2	1,83	
	2	1,96	
	3	0,58	
	2	0,67	
	2	0,92	

gdzie

$$g = 7; \quad s_g = \sqrt{\frac{\sum e_1^2 + \sum e_2^2 + \dots + \sum e_g^2}{(n_1 + n_2 + \dots + n_g) - g}}$$

rozkładu normalnego Gaussa. Rozrzut wyników analizy tego samego roztworu próbki, wykonanej metodą dodatków każdorazowo przygotowywanych i w każdorazowo ustalanych warunkach pomiaru, scharakteryzowany przez wartość odchylenia standardowego s obliczonego z serii na jednym poziomie wielkości oznaczanej [4], jest miarą precyzji stosowanej techniki pomiarowej: płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej (tabl. 3) i ilustruje udział błędu precyzji techniki pomiarowej (s) w wartości całkowitego błędu metody (s_g).

Tabela 3. Ocena precyzji techniki pomiarowej

Oznaczany pierwiastek	Liczba oznaczeń n	Wynik średni \bar{x} $\mu\text{g g}^{-1}$	Odchylenie standardowe s $\mu\text{g g}^{-1}$	Przedział ufności $\bar{x} \pm t_{0,95} \cdot s$ $\mu\text{g g}^{-1}$
Na	6	0,58	0,08	$0,58 \pm 0,21$
K	6	0,67	0,07	$0,67 \pm 0,19$

gdzie

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

Dokładność metody oszacowano na podstawie różnicy wyników oznaczania sodu i potasu w próbkach, do których zostały one celowo wprowadzone i ich średniej zawartości w badanym materiale. Oznaczane pierwiastki w ilości 10 µg wprowadzono do próbek, przed ich rozpuszczeniem, w objętości 1 ml wzorcowego roztworu o stężeniu metali 10 µg ml⁻¹. Dodawano 1 ml wody, 2,5 ml 10 NHCl, rozcieńczano do objętości 25 ml i analizowano metodą dodatków wzorca. Wyniki zestawiono w tab. 4,

Tabela 4. Ocena dokładności metody analizy węglanu litu

Oznaczany pierwiastek	Zawartość w materiale µg g ⁻¹	Dodano µg g ⁻¹	Odzysk µg g ⁻¹	Błąd bezwzględny µg g ⁻¹
Na	0,07	10,00	10,00	0,00
	0,85	10,00	10,61	+ 0,61
K	0,45	10,00	10,00	0,00
	0,45	10,00	10,63	+ 0,63

Uwaga: W tabelicy podano przykładowo wyniki skrajnych wartości błędów.

Omówienie wyników. Wnioski

Opisana metoda pozwala na oznaczenie śladowych zawartości sodu i potasu rzędu 10⁻⁵% w węglanie litu wysokiej czystości.

Metoda nie jest obciążona błędem systematycznym. Błąd dokładności metody jest zdeterminowany przez jej precyzję i nie przekracza 6,5%, co sugeruje brak znaczących błędów systematycznych.

Niska wartość ślepej próby (zerowa - w stosunku do wody) jest możliwa do osiągnięcia jedynie w przypadku oczyszczenia kwasu solnego przez destylację poniżej temperatury wrzenia oraz wykonanie ślepej próby bezpośrednio w kolbach. Przeprowadzenie ślepej próby w sposób identyczny jak w przypadku próbki (co nie oznacza identycznych warunków doświadczenia) prowadzi do uzyskania wyników znacznie przewyższających zawartości oznaczanych pierwiastków w próbce i niepowtarzalnych, wskutek oddziaływania zanieczyszczeń z otoczenia. Wykonanie analizy wymaga bardzo dokładnego przygotowania naczyń laboratoryjnych oraz ograniczenia do niezbędnego minimum kontaktu odczynników z otaczającą atmosferą (zawierającą oznaczane pierwiastki w ilościach wielokrotnie przewyższających ich zawartość w analizowanym materiale). Wpływ zanieczyszczeń z powietrza podczas rozpuszczania próbki jest w warunkach doświadczenia eliminowany przez wytworzenie nad powierzchnią cieczy ochronnej warstwy dwutlenku węgla w efekcie powolnego dodawania kwasu solnego.

Wpływ matrycy uwidacznia się w niewielkim spadku czułości oznaczeń: sodu - 2%, potasu - poniżej 2% i jest do zaniedbania (podane wartości leżą w granicach błędu metody). Umożliwia to wykonywanie analiz węglanu litu metodą krzywej wzorcowej przy użyciu wzorców nie zawierających podstawowego składnika próbki.

W badanym zakresie stężeń oznaczanych pierwiastków zależność absorpcji od stężenia ma charakter prostoliniowy, dzięki czemu możliwe jest również zastosowanie metody dodatków wzorca, w przeciwieństwie do techniki emisyjnej spektrometrii atomowej [2].

Tło winno być eliminowane za pomocą układu korekcji tła w obszarze widzialnym; wartości stężeń oznaczanych pierwiastków odpowiadające sygnałom absorpcji niespecyficznego nie przekraczają $0,3 \mu\text{g g}^{-1}$.

LITERATURA

1. Spachidis C., Weitz A., Bachmann K.: Z. Anal. Chem. 306, 268 /1981/
2. Rutkowski W., Krupiński M.: Chem. Anal. 21, 707 /1976/
3. Tschöpel P., Kotz L., Schulz W., Veber M., Tölg G.: Z. Anal. Chem. 302, 1 /1980/
4. Oddział Chemii Analitycznej IUPAC, Komisja Słownictwa, Zalecenia w zakresie przedstawiania wyników analiz chemicznych (tł. z jęz. ang.) . Chem. Anal. 12, 651, /1967/

(Tekst dostarczono 1986.05.23)