

אנליזה ספקטרוכימית של אי-ניקיונות בניקל ובחמוצה הניקל

צ' גולדברט, א' לורבר, א' חראל

חשון תשמ"ב - נובמבר 1981

English title and abstract included



#### LEGAL NOTICE

This publication is issued by the Nuclear Research Centre - Negev, Israel Atomic Energy Commission. Neither the Nuclear Research Centre - Negev, nor its contractors, nor any person acting on their behalf or on behalf of the Israel Atomic Energy Commission

make any warranty or representation, express or implied, with respect to the accuracy, completeness, or usefulness of the information contained in this publication, or that the use of any information, apparatus, method or process disclosed in this publication will not infringe upon privately owned rights, or

assume any liability with respect to the use of, or for damages resulting from the use of any information, apparatus, method or process disclosed in this publication.

Mention of commercial products, their manufacturers, or their suppliers in this publication does not imply, or connote approval or disapproval of the products by the Nuclear Research Centre - Negev or by the Israel Atomic Energy Commission.

#### הודעה משפטית

פרסום זה מתא לאור על-ידי הקריה למחקר גרעיני—נגב, ההודעה לאנרגיה אטומית של ישראל. הקריה למחקר גרעיני — נגב והמועלים ממעמה או בשמה, או מטעם ההודעה לאנרגיה אטומית של ישראל או בשם

אינם אחראים או ערבים, אחריות או ערבות כלשהי, במפורש או שילא במפורש, לרבות לשלמות ולשיד משיות של המידע הכלול בפרסום זה או לכך שהשימוש בכל מידע, מכשיר, שיטה או תהליך המתון בפרסום זה לא יפגע בזכויות פרטיות של אחרים.

הינכם מקבלים על עצמכם כל התחייבות בזה הדי שימוש או טקני השימוש בכל מידע, מכשיר, שיטה או תהליך המתון בפרסום זה.

הזכר על מוצרים מסחריים, של יצרניהם או של ספקיהם בפרסום זה אין משמע אישור התוצרים על-ידי הקריה למחקר גרעיני — נגב או על-ידי ההודעה לאנרגיה אטומית של ישראל.

This publication and more information about its subject matter may be obtained at the following address:

Scientific and Technical Information Department  
Nuclear Research Centre - Negev  
P.O. Box 9087  
84 190 Beer-Sheva, ISRAEL

ניתן להשיג את הפרסום הזה וכן מידע טקני בשמה הפרסום על-ידי פנייה לכתובת:

יחידת המידע  
הקריה למחקר גרעיני — נגב (קפ"ג)  
9087 ת"ד  
באר-שבע 84 190

אנליזה ספקטרוכימית של אי-ניקיונות בניקל ובתחמוצת הניקל

צ' גולדברט, א' לורכר, א' הראל

חשון תשמ"ב - נובמבר 1981

תקציר

מתוארות שיטות ספקטרוכימיות שונות לקביעה כמותית של 23 אי-ניקיונות בניקל מתכתי ובתחמוצת הניקל. סף הגילוי הממוצע הוא  $1 \div 5$  מקק והתחום הדינמי משתרע על 2.5 סדרי גודל. היסודות שנברקו הם: V, Ti, Sr, Sn, Si, Pb, Nb, Mo, Mn, Mg, In, Ge, Ga, Fe, Cu, Cr, Co, Cd, Ca, Bi, Ba, B, Al.

SPECTROCHEMICAL ANALYSIS OF IMPURITIES IN NICKEL AND IN NICKEL OXIDE

Zvi GOLDBRAT, Avraham LORBER, and Alon HAREL

November 1981

ABSTRACT

Various spectrochemical methods are described for the quantitative determination of 23 impurities in metallic nickel and in nickel oxide. The average limit of detection is 1.5 ppm and the dynamic range lies over 2.5 orders of magnitude. The elements that were determined are: Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Mg, Mn, Mo, Nb, Si, Sn, Sr, Ti, V.

1 מבוא

בספרות ניתן למצוא שיטות ספקטרוכימיות שונות לקביעת אי-ניקיונות בניקל ובניקל אוקסיד המבוססות על ספקטרום הפליטה.

עירור הניקל יכול להיעשות באחת מארבע שיטות: ניצוץ (spark)<sup>(1)</sup>; קתורה חלולה (hollow cathode)<sup>(2)</sup>; פלסמה מושרית (ICP); קשת זרם ישר (DC arc) (סימוכין 9+3). לשיטות אלו מגבלות שונות. שיטת הניצוץ מחייבת רכישת סטנדרטים מיוחדים ועיבוד מכני של הדוגמה במטרה להכיאה לצורה גיאומטרית אחידה. העירור בקתורה חלולה אינו מאפשר אנליזה של עקבות בניקל נקי בגלל זיהום על-ידי חומרי המכנה של הקתודה. מערכת הפלסמה המושרית העומדת לרשותנו אינה מאפשרת אנליזה בו-זמנית של כל אי-הניקיונות ויש צורך לעבוד על כל קו ספקטרום בנפרד, דבר המאריך את זמן האנליזה והופכה לבלתי כראית. בעת קביעת אי-ניקיונות באמצעות קשת זרם ישר לא ניתן, עד כה, לקבוע את כל אי-הניקיונות הנדרשים באנליזה של ניקל נקי.

לאור כל זאת נעשו מאמצים לפתח שיטה נוחה ויעילה, שתאפשר קביעה בו-זמנית של כל אי-הניקיונות בניקל ובתחמוצתו כאשר סף הגילוי הוא ppm 1.

2 פיתוח השיטה

נקודת הרתיחה של NiO, 1990°C, אינה גבוהה במיוחד וספקטרום הפליטה של Ni אינו עשיר בקווים. שתי תכונות אלו מאפשרות לבדוק את החומר ככל השיטות הספקטרוכימיות הידועות של עירור בקשת זרם ישר: שיטה ישירה; buffer; carrier distillation.

להלן יפורטו כל השיטות מהספרות וכן אלו שפותחו על ידינו. בטבלות 1 ו-2 בפרק 4 מוצגות היכולת של השיטות ותנאי המדידה, בהתאמה.

2.1 קביעה ישירה

מעררים כמות שקולה של NiO באלקטרודה מגרפיט, ללא כל תוספת. שיטה זו נוחה ומהירה ולכן בדקנו את התאמתה לקביעת אי-ניקיונות ב-NiO. להלן המשתנים שנבדקו.

## 2.1.1 התנהגות החומר באלקטרודה בזמן הקשת

בניסויים רבים הוברר שהחומר אינו יציב באלקטרודה בזמן הקשת וניתז אל מחוצה לה. שני גורמים מגבירים תופעה זו: הגדלת כמות החומר באלקטרודה, וכן הקטנת קוטר האלקטרודה.

ניתן להתגבר על תופעה זו על-ידי שימוש באלקטרודות עמוקות ורחבות (אלקטרודות 460, סימוך 8) אשר מכילות רק 30 mg של NiO.

## 2.1.2 איוד אי-תניקיונות

יסודות נדיפים (כגון Bi ו-Cd) מתאיידים בשניות הראשונות של הקשת ואילו שאר אי-תניקיונות הנבדקים מתאיידים יחד עם NiO.

## 2.1.3 הפילוג הצירי של עוצמת הקווים

פילוג עוצמת הקווים אינו אחיד לאורך כל הקשת וקיימת התחזקות של כ-50% בעוצמת הספקטרום באיזור הקתודה.

2.2 הוספת buffer

## 2.2.1 הוספת מנה אחת של גרפיט ל-4 מנות NiO

במטרה למנוע התפרצות חומר מהאלקטרודה וכן להביא לפילוג צירי אחיד לאורך הקשת עורכבו 4 מנות NiO עם מנה זוחת של גרפיט. ניסויים רבים בתנאים אלו הוכיחו שאמנם לא ניתז חומר מהאלקטרודה בזמן הקשת וכי נתקבל פילוג צירי אחיד לאורך הקשת. לעומת שיפורים אלו חלה הרעה ביחס של האות לרקע בגלל איוד גדול של ניקל, דבר הפוגע בסף הגילוי של רוב היסודות. שימוש באלקטרודות עמוקות עשוי להקטין את הרקע אך הקווים הספקטראליים של היסודות הנבדקים נחלשים. לכן נבחרה לבסוף אלקטרודה בעלת עומק בינוני (אלקטרודה 154, סימוך 8). בדיקת האיוד של אי-תניקיונות מראה

שהיסודות הנדיפים מחנדים בשניות הראשונות של הקשת ושאר היסודות הנבדקים מחנדים יחד עם הניקל.

### 2.2.2 הוספת 3 מנות גרפיט למנה NiO

שיטה זו מופיעה כשיטה סטנדרטית ב-ASTM<sup>(4)</sup>. שיטה זו לא נבדקה על ידינו מאחר וספרי הגילוי של כל היסודות שנבדקו בשיטה זו הם גבוהים (ראה טבלה 1).

### carrier distillation 2.3

שיטה זו פותחה לראשונה על-ידי Scribner & Mullin<sup>(9)</sup> לאנליזה של אורניום. בשיטה זו מוסיפים למטריצה הנבדקת חומר בעל טמפרטורת רתיחה נמוכה מזו של המטריצה. סוגי ה-carrier חולקו ל-3 על-ידי Strzyewska ו-Minczewski<sup>(10+12)</sup>:  
 ;reducing carrier ;halogen carrier ;oxide carrier

#### oxide carrier 2.3.1

שיטה זו פותחה על-ידי Karanjikar & Sakena<sup>(6)</sup>, אשר השתמשו ב-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> כ-carrier והוכיחו כי היא עדיפה על השימוש ב-GeO<sub>2</sub>. שיטה זו לא נבדקה במעבדתנו מאחר ואינה מסוגלת לבדוק אז תכולת היסודות האלקליים-עפרוריים בסף הגילוי הנדרש. היא מפורטת בטבלות 1 ו-2 כפי שפורטמה בספרות.

#### halogen carrier 2.3.2

מחקרם של Strzyewska ו-Minczewski<sup>(10+12)</sup> מראה כי carrier המכיל כלוריד משפר את עוצמת הספקטרום של מתכות המעבר. נמצא ש-carrier המכיל פלואוריד הוא טוב למתכות המעבר ובאופן מיוחד טוב לחיזוק הספקטרום של האלקלים העפרוריים. לכן נבחר carrier המכיל פלואוריד במטרה לבדוק בו-זמנית את כל היסודות. בין כל תרכובות הפלואורידים שנבדקו נמצא NaF כמתאים ביותר. היחס האופטימלי בין NaF לבין NiO הוא 10%. NaF מאפשר הורדה ניכרת של הרקע, זיקוק אי-הניקיונות יחד עם ה-NaF, ופילוג צירי אחיד לאורך כל הקשת.

*reducing carrier* 2.3.3

ה-carrier המקובל ביותר הוא AgCl. השימוש בו לא התאים למטרתנו מאחר שככל הניסויים התקבל רקע חזק של Ni.

## 2.3.4 שיטת ה-carrier המעורב (NaF + AgCl)

שיטה זו מופיעה בספרות<sup>(7)</sup> וגם התקבלה לאחרונה כשיטה סטנדרטית על-ידי ASTM<sup>(5)</sup>. במעבדתנו משתמשים ב-carrier מעורב לקביעת אי-ניקיונות בחומרים שונים. בדקנו את השיטה כפי שהיא מופיעה ב-ASTM<sup>(5)</sup> לגבי כל היסודות הנבדקים והתוצאות מפורטות בסה"ל 1.

2.4 השוואת השיטות

מתוך הסתכלות בטבלה 1 רואים כי השיטה אשר פותחה במעבדתנו, לפיה מוסיפים NaF ל-NiO, עונה על הדרישה של קביעה בו-זמנית של כל אי-הניקיונות בסף גילוי נמוך ובתחום דינמי רחב. שיטה זו נקבעה כשיטה הסטנדרטית בקמ"ג לקביעת אי-ניקיונות בניקל.

3 השיטה האנליטית3.1 הכנת הסטנדרטים והטיפול בדוגמה

הוכנה תערובת של אי-ניקיונות: תערובת S<sub>1</sub>B (ראה סימוך 13).  
הסטנדרט הוכן לפי הפירוט הניתן בנספח 1.

הכנת הדוגמה:

(א) להמסת הדוגמה מכינים 50 ml של תערובת חומצה חנקתית ומים ביחס 1:1 (להלן התמיסה).

(ב) שוקלים 200 mg שכבי Ni בתוך קערית פלטינה של 20 ml ומנקים אותם באמצעות התמיסה שהוכנה.



- (ג) ממיסים את הדוגמה אחרי הניקוי עם התמיסה, מחממים על פלטה חשמלית וההמסה נעשית תוך כדי כחישה עם כוחש מגבטי. בגמר ההמסה מברפים את התמיסה מתחת לאפירדיאטור של  $W$  500 הנמצא בגובה 10 cm מתחתית הקערת. את האוקסיד המתקבל קולים בחנור כ- $400^{\circ}\text{C}$  למשך חצי שעה.
- (ד) ה-NiO המתקבל מועבר למיכל Spex של  $2\text{ cm}^3$  עם כדור אחד, ובכחש כמשך 5 דקות.

### 3.2 תנאי המדידה

המפרטים הטכניים של הציוד והמערכת האופטית נמצאים בסימור 8.

#### 3.2.1 הספקטרוגרף

Wadsworth 1.5 m Spectrograph.

#### 3.2.2 טפק הכוח

J-A, Excitation Unit, המכוון ל-A-15.

#### 3.2.3 האלקטרודות

(א) קתודה בקוטר  $3/16''$  המחודדת בזווית ראש של  $16^{\circ}$ .

(ב) אנודה מספר 154.

המירווח בין האלקטרודות 3 mm.

#### 3.2.4 האופטיקה והצילום

(א) אופטיקה היצונית - W1.

(ב) סרט הצילום - SA-1.

(ג) איזור הצילום - מרכז הפלסמה.

(ד) הסדק האופטי - הפתיחה  $25\ \mu\text{m}$  והגובה 1.5 mm.

(ה) משך החשיפה - 35 שניות.

#### 3.2.5 הדוגמה

כמות החומר כאנודה NaF 5 mg ומעליו דוחסים NiO 45 mg כאמצעות דוחס 40-70.

## 4 יכולת השיטה

יכולת השיטות השונות מפורטת בטבלה 1, ותנאי המדידה מפורטים בטבלה 2.

## טבלה 1 היכולת של השיטות השונות.

היסוד	אורך הגל בקו הספקטלי (Å)	יכולת השיטות השונות כ-מקן					
		$NaI + 20 \text{ א.א. C}$	$NaI + 20 \text{ א.א. C}$	שיטה ישירה	$NaI + 8 \text{ א.א. C}$ (2NaF/AgCl)	$NaI + 3C$	$NaI + C + I_2O_3$
A.	3082, 16 3092, 74	-	-	5-400	1-400	30-3000	2-20
B	2396, 78 2497, 73	1-400	1-400	3-400	1-400	*	*
Ba	4554, 05	1-400	-	-	-	*	10-100
Bz	3067, 72	1-400	1-400	1-400	1-400	*	5-100
Ca	4226, 75 4302, 55	1-400	-	-	10-100	*	*
Cd	3261, 05	5-100	5-400	15-400	5-400	*	5-100
Co	3453, 51	10-100	10-100	10-400	-	100-10000	1-20
Cr	3021, 56 4254, 35	1-100	-	1-400	-	30-1000	10-200
Cu	3247, 54 3275, 06	1-100	1-400	1-400	-	10-5000	1-20
Fe	3020, 64	5-400	-	5-400	-	50-3000	5-100
Ga	2874, 24	1-400	50-400	1-400	1-400	*	*
Ge	2651, 18	1-400	100-400	1-400	1-400	*	*
In	3256, 09	1-400	5-400	1-400	1-400	*	*
Mg	2779, 83 2795, 53	0,5-400	-	-	1-400	50-3000	2-20
Mn	2794, 82 2801, 06	0,5-400	0,5-400	1-400	1-400	50-3000	1-20
Mo	3132, 59 3170, 33	1-100	-	1-400	-	*	10-100
Nb	3130, 79 3163, 40	50-100	10-400	10-400	10-400	*	*
Pb	2843, 06	1-400	1-400	1-400	1-400	*	5-100
Pt	2506, 90 2516, 11	5-100	-	1-400	-	30-1000	5-1000
Sa	3175, 05	1-400	25-400	1-400	1-400	*	5-100
Sr	4077, 71	1-400	-	-	5-100	*	*
Ti	3088, 03 3186, 45	1-400	5-400	5-400	-	50-1000	5-100
V	3183, 98 3185, 39	1-100	1-400	1-400	-	*	10-100

הערות:

- סף הגילוי גרוע מ-מקן 0.50.

\* לא נבדק.

טבלה 2 תנאי המדידה בשיטות יטונות. האגודות מפורטות בסימוך 8.

עוצמת הזרם	האיזור בקשת	כמות החומר באגודה (mg)	משך זמן החשיפה (s)	סוג האגודה	המירווח בין האלקטרודות (mm)	השיטה
(A)						
15	מרכז	50	35	154	3	10 v/o NaF
15	קתודה	30	20	140	4	20 w/o AgCl
15	קתודה	40	20	154	4	20 w/o C
15	קתודה	30	50	460	4	ישירה
15	מרכז	75	30	140	4	8 w/o (NaF, AgCl)
8-12	*	100	60	**	3	3 חלקים C
10	***	40	60	***	4	In + C

הערת:

\* לא מצויין בסימוך 4.

\*\* ראה המידות בסימוך 3.

\*\*\* לא מצויין בסימוך 6.

נספח 1 הכנת הסטנדרט A28-1

A28-1A	1000 ppm = מ"ג	103.5 S <sub>1</sub> B	+ מ"ג	2896.5 NiO
A28-1B	400 ppm = מ"ג	1200	A28-1A + מ"ג	1800 NiO
A28-1C	200 ppm = מ"ג	600	A28-1A + מ"ג	2400 NiO
A28-1D	100 ppm = מ"ג	750	A28-1B + מ"ג	2250 NiO
A28-1E	50 ppm = מ"ג	750	A28-1C + מ"ג	2250 NiO
A28-1F	25 ppm = מ"ג	750	A28-1D + מ"ג	2250 NiO
A28-1G	10 ppm = מ"ג	600	A28-1E + מ"ג	2400 NiO
A28-1H	5 ppm = מ"ג	600	A28-1F + מ"ג	2400 NiO
A28-1K	1 ppm = מ"ג	600	A28-1H + מ"ג	2400 NiO
A28-1M	0 ppm = NiO,	Johnson-Matthey		

הערות:

(א) החישוב נעשה לגבי Ni כיסוד.

(ב) התערובת הוכנה במיכל Spex של 9 ml עם 3 כדורי פרספקס. זמן הבחישה -

רבע שעה. גודל המנה 3 g.

Referencesסימונים

1. K. Thornton, "Analysis of metals by hollow cathode emission spectroscopy", presented at the Excitation Sources Conference, 11-13 October, 1971, London, Ann. Report of AAS, 1971, p. 154.
2. B. T. N. Newland and R. A. Mostyn, "Analytical emission spectroscopy with the induction coupled plasma source. part II. Analysis of nickel-base alloys", ICP Inf. Newsletter 2, 135-147 (1976).
3. "Nickel-base high temperature alloys by the point-to-plane spark technique", in *Methods for Emission Spectrochemical Analysis*, edited by the American Society for Testing Materials, 6th ed., 1971, pp. 449-452.
4. "Thermionic nickel alloys by the powder DC arc technique", in ref. 3, pp. 101-105.
5. "Spectrographic Analysis of nickel alloys by the silver-chloride lithium-fluoride carrier technique", in ref. 3, pp. 35-39.
6. N. P. Karanijkar and M. D. Saksena, "Spectrographic analysis of high-purity nickel oxide for twenty one trace impurities with use of a new buffer", *Talanta* 21, 652-654 (1974).
7. M. G. Atwell and G. S. Golden, "The emission spectrographic carrier-distillation determination of traces of lead, dismut and tin in nickel-base alloys", *Appl. Spectrosc.* 24, 362-364 (1970).
8. א' הראל, מ' גולן, המעבדה הספקטרוכימית - ציוד ושיטות עבודה, NRCN(TN)-021, תשרי חש"ט - אוקטובר 1978.
9. B. F. Scribner and H. R. Mullin, "Carrier-distillation method for spectrographic analysis and its application to the analysis of uranium-base materials", *J. Res. Nat. Bur. Std.* 37, 379-389 (1946).
10. B. Strzyzewska and J. Minczewski, "The action of spectral carriers in the method of Scribner and Mullin - I. The choice of the  $I^+/I$  magnitude as an excitation indicator", *Spectrochim. Acta* 26B, 39-49 (1971).
11. B. Strzyzewska, "The action of spectral carriers in the method of Scribner and Mullin - II. The action of oxide carriers", *Spectrochim. Acta* 26B, 51-58 (1971).

12. B. Strzyzewska, "The action of spectral carriers in the method of Scribner and Mullin - III. The action of halogen carriers", *Spectrochim. Acta* 26B, 59-68 (1971).
13. צ' גולדברט, א' הראל, א' לורבר, קביעה ספקטרוכימית של אי-ניקיונות  
ב-KCl, NRCN-439, אדר א' חש"ח - פברואר 1978.



בהוצאת מה"ל - פרסומים