

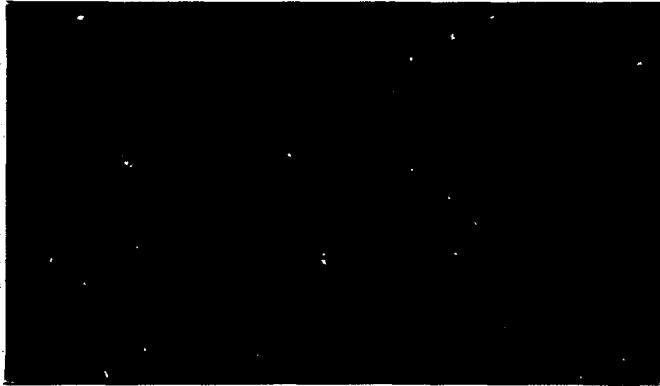
NRCN -451

INIS DOCUMENT

TRN IL7801214



חֲוֵלַת לְאֵנֶרְגִּיָּה אֶטוֹמִית, קֶרֶת לְמַחֲקֵד נִרְעִינִי-נֶגֶב
ISRAEL ATOMIC ENERGY COMMISSION, NUCLEAR RESEARCH CENTRE-NEGEV



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 מוצג לאור עלידי הקריה למחקר גרעיני - נגב, הוועדה לאנרגיה אטומית של ישראל. הקריה למחקר גרעיני - נגב והמופעלים מטעמה או בשמה, או מטעם הוועדה לאנרגיה אטומית של ישראל או שמח

אינם אחראים או ערבים, אחריות או ערבות כלשהי, במפורש או שלא במפורש, לדיוק, לשלמות ולשימוש של המידע הכלול בפרסום זה או לכך שהשימוש בכל מידע, מכשיר, שיטה או תהליך הודון בפרסום זה לא יימנע בנזקים פרטיות על אחרים.

האינם מקבלים על עצמם כל התחייבות בגין ד" שימוש או נזק השימוש בכל מידע, מכשיר, שיטה או תהליך הודון בפרסום זה.

הזיון של מוצרים מסחריים, של יצרניהם או של ספקיהם בפרסום זה איך מטעם אישור המוצרים עלידי הקריה למחקר גרעיני - נגב או עלידי הוועדה 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 9007,
84 190 Beer-Sheva, ISRAEL

ניתן להשיג את הפרסום הזה וכן מידע נוסף בנושא הפרסום עלידי גינה לכתובת:

יחידת המידע
הקריה למחקר גרעיני - נגב (קמ"מ)
י"ד 9007,

באר שבע 84 190

קביעה ספקטרוכימית של אי-נקיונות

ועקבות מתכות אצילות בקרנליט

צ' גולדברט, ע' כרמי, א' הראל

אדר א' תשל"ח - פברואר 1978

(English title and abstract included)

הקציר

פותחה שיטה ספקטרוכימית לקביעת אי-נקיונות ועקבות מתכות אצילות בקרנליט על-ידי עירוד בקשת זרם ישר. החומר הנבדק מובא לצורה אחידה של אשלגן-מגנזיום גופרתי בתערובת עם גרפיט. גבולות גילוי של 1-10 חל"מ נקבעו ל-27 יסודות; התחום הדינמי לגילוי הוא 1-400 חל"מ.

נתקבל: אפריל 1977

SPECTROCHEMICAL DETERMINATION OF IMPURITIES AND NOBLE METAL TRACES
IN CARNALLITE

Zvi GOLDBART, Uzi CARMI, and Alon HAREL

February 1978

ABSTRACT

A spectrochemical method was developed for the determination of impurities and noble metal traces in carnallite by DC arc excitation. The investigated sample is brought to a standard form of potassium-magnesium sulphate mixed with graphite. Detection limits of 1-10 ppm were determined for 27 elements; the dynamical detection range is 1-400 ppm.

1 מכוא

קביעת ריכוז אי-נקיונות בקרנליט ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$) דרושה לידיעת החלוקה של עקבות חומרים בין פזות שונות בתהליכי גיבוש והמסה בהפקת האשלג מיס-המלח. כמו כן מאפשרת קביעת ריכוז של יסודות המהווים את חומרי המבנה בתהליך, את הקטנת הקורוזיה על-ידי אחזקה מונעת.

קביעת אי-נקיונות באנליזה ספקטרוסקופית בעירור על-ידי קשת זרם ישר מציגה את התנאים הבאים לגבי החומר הנבדק:

- (א) החומר חייב להיות מוצק וייבש ובעל מבנה כימי קבוע.
- (ב) החומר ניתן לכתושה וניפוץ.
- (ג) החומר רותח ב- $2000^{\circ}C$ לערך ואינו מתפרק תוך פליטת גזים.
- (ד) החומר אינו פולט אגלומרטים מולקולריים אלא רותח תוך שחרור מולקולות או אטומים חופשיים.

בדיקת קרנליט גלמי מציגה מספר בעיות לשיטה האנליטית:

- (א) החומר הוא היגרוסקופי, והמבנה $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ אינו נשמר בכל דוגמה.
- (ב) עקב לחותו נדבק החומר לכלי בעת הכתישה.
- (ג) תכולת המים במבנה הגבישי גורמת לחומר לרתוח בצורה פתאומית באלקטרודת האנליזה. לפיכך החומר נזרק מהאלקטרודה בשניה הראשונה לפריצת הקשת.

לא נמצאו בספרות עבודות המטפלות בנושא אנליזה ספקטרוסקופית של אי-נקיונות בקרנליט.

2 פיתוח השיטה האנליטית2.1 טיפול מוקדם בדוגמה

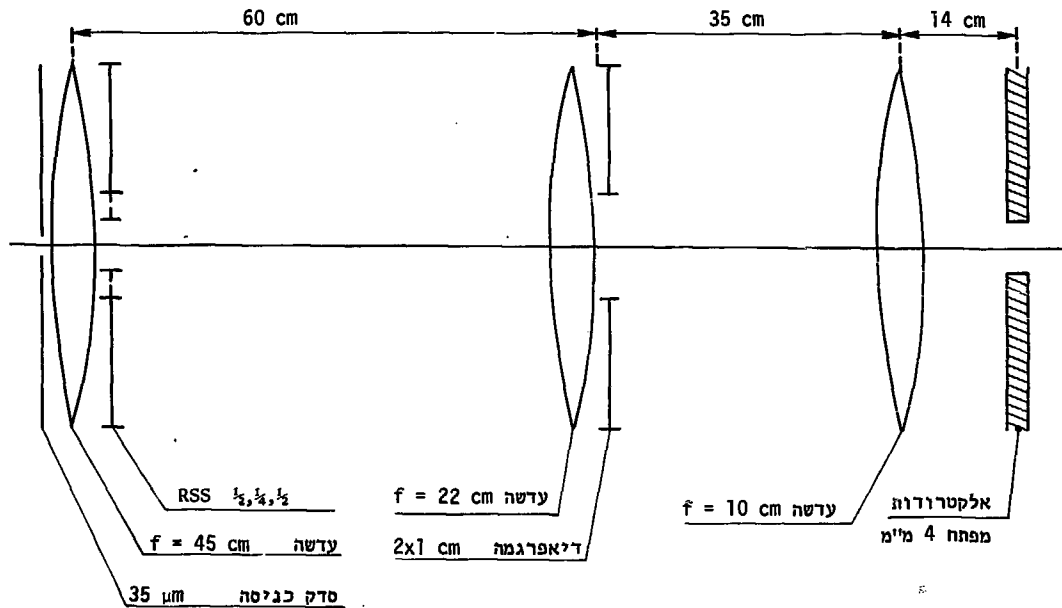
- על מנת למנוע את התופעות המתוארות במבוא (פרק 1) הופכים את הקרבליט לתרכובת יציבה של אשלגן ומגנזיום. נבחנו המלחים הבאים:
- (א) פלואורידים וניטרטים: אינם מתאימים עקב היותם הידרוסקופיים.
- (ב) פוספטים: קשה ליצור באופן סטכיומטרי תרכובת קבועה. עודף חומצה זרחתית כמעט ואינו ניתן לנידוף.
- (ג) סולפטים: מתאימים ביותר מבין המלחים. נוצר מלח יבש ויציב ואין התנדפות של אי-נקיונות ממנו במשך הטיפול.

2.2 פילוג אי-נקיונות בזמן ובמרחב

בדיקת מהלך נידוף החומר מאלקטרודה לקשת מראה כי בשלב הראשון מתנדף K_2SO_4 ולאחר מכן $MgSO_4$. כפי שניתן לראות מצילומים של התלות בזמן באזורים שונים של פלסמת הקשת, הרי קיימים שינויים של תלות הריכוז בזמן בנקודות שונות. אפשר להראות כי קיים פלוג מרחבי של אי-נקיונות בצורה שונה בזמנים שונים של מהלך ההתנדפות.

בתחילת התהליך מתנדף K_2SO_4 אשר גורם לפילוג הומוגני של אי-נקיונות עם נטייה לתרכוזות במרכז הפלסמה. האלמנטים המתנדפים בשלב זה הם קבוצת החומרים Sn, Sb, Bi, Cd, Ga, In, Pb. באופן הדרגתי מתנדף גם $MgSO_4$ בקצב מתגבר ובמקביל אליו גם אלמנטים כעלי נקודת רתיחה גבוהה יותר, ובשלב הסופי מהווה $MgSO_4$ את החומר הדומיננטי בקשת כאשר מתנדפים גם V, Ti, Mo. בשלב זה של התפתחות הקשת, נוצר פילוג צירי של ריכוז אי-נקיונות עם מכסימום ליד הקתודה.

כדי למנוע את הצורך בשני צילומים באזור הקתודה ובאזור המרכז, לקבוצות שונות של אי-נקיונות, פותח מערך אופטי המאפשר צילום כולל של חלל הקשת ועל-ידי כך רגישות אופטימלית לכל קבוצות אי-הנקיונות המבוקשים (ראה ציור 1). שינוי האופטיקה לעומת האופטיקה המקובלת⁽¹⁾ מקטין במידה לא גדולה את היחס אות לרעש (signal-to-noise).



ציור 1 המערך האופטי לצילום באנליזה קרנליט.

2.3 האלקטרודה

לחומר הנבדק שתי חבונות בולטות: קצב התנדפות גבוה ונטייה לרתיחה דגעיח עקב הימצאות עקבות מיס.

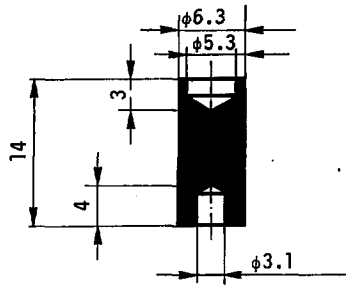
בכדי לענות על תכונות אלה נבחנו אלקטרודות 260 (ציור 2) שהן בעלות שטח חתך גדול, דופן דקה, ועומק גדול. 'אלקטרודה 260 עונה על הדרישות, אך בצילומים מתקבל רצף פליטה של "גוף שחור" החל מאורך גל של כ-2800 Å ומעלה. רצף זה מפריע בקריאת הספקטרום ופענחו. הפליטה נובעת מקצב איכול גבוה של דופן הגרפיט הדקה אשר בעקבותיו ניתזים לחלל הקשו. חלקיקי גרפיט הפולטים קרינת רצף.

אלקטרודה 230 (ציור 2) דומה בכל לאלקטרודה 260 פרט לדפנות קצרות יותר (עומק קטן יותר). אולם אף כי קצב התזת חלקיקי הגרפיט קטן ההדירות נפגעת בגלל יציאה מהירה ובלתי מבוקרת של החומר.

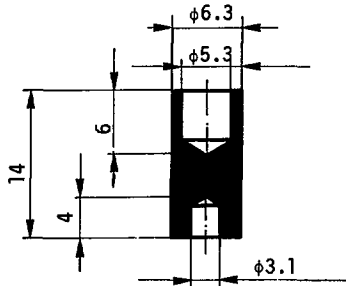
הפתרון נמצא באלקטרודה 360 (ציור 2). כאן אין התזת חלקיקים עקב היות הדופן עבה יותר ומאידך אין יציאה מהירה מדי של החומר הודות לעומק מספיק של האלקטרודה.

3 השיטה האנליטית3.1 הכנת הרוגמה

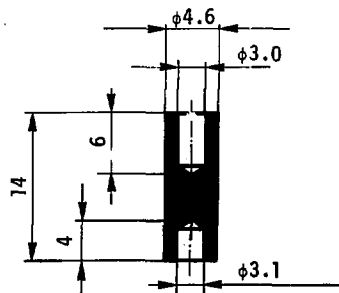
מייבשים עיסת קרנליט לקבלת חומר יבש. מוסיפים לכל 1 גרם קרנליט יבש 2.5 סמ"ק של 1:10 חומצה גופרתית. מייבשים באפירדיאטור, כותשים, ומייבשים ב-300°C למשך כשעתיים. כותשים שנית ומוסיפים גרפיט ביחס משקלי 1:1.



אלקטרודה 230



אלקטרודה 260



אלקטרודה 360

3.2 הכנת הטנדרט

מייבשים K_2SO_4 ו- $MgSO_4$ במשך שעתיים בתנור ב- $300^\circ C$, ומערבבים בכמות סטויכיומטרית המיוחסת לקרנליט:

K_2SO_4 87.2 מ"ג

$MgSO_4$ 120.4 מ"ג

C (גרפיט) 207.6 מ"ג

הגרפיט מכיל תערובת סטנדרטית של אי-נקיונות S_1B ותערובת סטנדרטית של עקבות מתכות אצילות S_1D (ראה נספח 1) בשורה של ריכוזים. לזיהוי Ag שימשה תערובת סטנדרטית אחרת (המכיל $AgCl$).

3.3 תנאי הצילום

צילום הקשת בוצע בתנאים הבאים:

- (א) חימום מוקדם של האלקטרודות המלאות ל- $400^\circ C$ במשך שעה אחת.
 (ב) האלקטרודות הן 360, המכילות 35 מיליגרם חומר הדחוס בדחיפה שטוחה. הדחוס הוא מוט גרפיט 1/8" ושאר התנאים הם בהתאם לאופייני הספקטרוגרף המפורטים בטבלה 1.

4 קביעות גבול הרגישות ואמינות השיטה

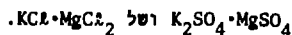
מצילום סטנדרטי לספקטרוגרף Ebert ניתן לקבוע גבולות גילוי לאי-נקיונות בקרנליט כמפורט בטבלה 2. מצילום סטנדרטי לספקטרוגרף Wadsworth ניתן לקבוע גבולות גילוי לעקבות מתכות אצילות בקרנליט כמפורט בטבלה 3.

טבלה 1 קביעת תנאי הצילום בספקטרוגרפים השונים.

ערך האופיין		האופיין
בספקטרוגרף	בספקטרוגרף	
3.4 m Ebert	1.5 m Wadsworth	
6.20 ⁰	קבועה	זווית
550 GPM	קבוע	סריג
SR6	1.5 mm	גובה סדק
30 μm	30 μm	רוחב סדק
לוחות: SA1-ימין, IVF-שמאל	סרט SA1	אמולסיה
50, 25, 12.5 %	אין	RSS (rotating-step-sector)
20×10 mm	3×10 mm	דיאפרגמה
15 A	10 A	זרם DC
4 mm	4 mm	מרווח בין אלקטרודות
80 sec	40 sec	משך הצילום

מכיוון שקרנליט מסחרי מכיל מספר אחוזים של NaCl, נבדקה השפעת 1% ממנו על עקומות הריכוזים. נקבע שכמות זו מספיקה לגרום לשנויים של 100% בריכוז האי-נקיונות (הנדיפים) עקב שינוי זמן ההתנדפות של המרכיבים השונים מהאלקטרודה. בכדי להביא לדמיות מכסימלית בין הסטנדרט לדוגמה מוסיפים לסטנדרט 4% של NaCl. בבדיקה שנערכה על-ידי הוספת כמות ידועה של אי-נקיונות (spike) לדוגמה ולסטנדרט, נקבעה דמיות טובה. תוספת ה-NaCl אינה משפיעה על קביעת גבולות הגילוי של אי-נקיונות שאינם נדיפים.

את התוצאות המתקבלות יש לכפול ב-1.2 שהוא גורם היחסיות בין המשקלים של



טבלה 2 גבולות הגילוי של אי-נקיונות בקרנליט.

הקווים לאנליזה (Å)	גבול הגילוי (ppm)	היסוד	
	3082.16	5(*)	A&
2497.73	2496.78	1	B
	3067.72	1	Bi
3261.06	2288.02	5	Cd
	3453.50	20	Co
	3021.56	2	Cr
3273.96	3247.54	5(*)	Cu
3020.49	2497.73	5(*)	Fe
	2943.64	1	Ga
	3039.06	5	Ge
3256.09	3039.36	5	In
	2801.06	5	Mn
	3132.59	1	Mo
	3050.82	10	Ni
	2833.06	2	Pb
	2598.05	10	Sb
2519.21	2516.12	5(*)	Si
3262.34	2839.99	1	Sn
3236.57	3234.52	2	Ti
3185.40	3183.98	1	V

(*) גבול הגילוי נקבע על-ידי זיהום בטטנדרט.

טבלה 3 גבולות הגילוי של מתכות אצילות בקרנליט.

הקווים לאנליזה (Å)	גבול הגילוי (ppm)	היסוד
3280.68	10	Ag
2427.95	2675.95	Au
3220.73	10	Ir
3404.58	3242.70	Pd
3064.71	10	Pt
3396.85	10	Rh
3428.31	10	Ru

נספח 1 הכנת תערובות סטנדרטיות של אי-נקיונותנספח 1.1 התערובת S₁B

כמות (מ"ג)	תרכובת	כמות (מ"ג)	תרכובת
215.4	PbO	377.8	Al ₂ O ₃
331.6	MgO	252.6	Sb ₂ O ₃
277.6	Mn ₂ O ₄	287.4	BaCO ₃
300.0	MoO ₃	237.4	Bi ₂ O ₃
254.4	NiO	1144.0	H ₃ BO ₃
286.2	Nb ₂ O ₅	228.4	CdO
427.8	SiO ₂	499.4	CaCO ₃
337.0	SrCO ₃	292.2	Cr ₂ O ₃
223.4	Ta ₂ O ₃	272.4	Co ₃ O ₄
244.0	SnO ₂	250.4	CuO
333.6	TiO ₂	268.8	Ga ₂ O ₃
357.0	V ₂ O ₅	288.2	GeO ₂
249.0	ZnO	241.8	In ₂ O ₃
		286.0	Fe ₂ O ₃

הערות:

(א) משקל כל יסוד (מתכתי) בתערובת הוא 200 מ"ג.

(ב) כל החומרים הם מתוצרת Johnson-Matthey.

(ג) את כל החומרים יש לנפות בנפה 200 מש כאשר את החומרים MgO ו-SiO₂, Al₂O₃ לשרוף בתנור ב-1050°C במשך 4 שעות לפני הניפוי.

(ד) התערובת מוכנה במיכל בקוטר 27 מ"מ ובגובה 50 מ"מ ומעורבת עם 3 כדורי פרספכס במשך ½ שעה.

נספח 1.2 התערובת S₁D

התערובת בנוייה מכמות של 100 מ"ג מכל אחד מהיסודות הבאים:
Au, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru. התערובת עשוייה אבקות מחכת מנופות ל-400 מש.
בכדי להכין ריכוז של 10,000 חל"מ שוקלים 60 מ"ג מהתערובת ומוסיפים תערובת של
אשלגן גפרתי, מגנזיום גפרתי וגרפיט (ביחסים שנקבעו) עד למשקל 1 גרם.

סימוכין

1. א' הראל, קביעה ישירה של תכולת 52 אי-נקיונות בסלעי פוספט בשיטה ספקטרוסקופית,
NRCN-430, סבת תשל"ז - לנואר 1977.