

INIS DOCUMENT  
 TRN 11790596

אנליזה סטטיסטית של אי-ביקורות במגנזיום  
 צ' גולדברט, א' הראל, א' לורבר, א' לישינסקי  
 סיון תשל"ט - יוני 1979

RECEIVED 12 JUN 1979

English title and abstract included



אנליזה ספקטרוכימית של אי-ניקיונות במגנזיום

צ' גולדברט, א' הראל, א' לורבר, א' לישינסקי

סיון תשל"ט - יוני 1979

#### תקציר

מתוארת שיטה ספקטרוכימית לקביעה של 28 אי-ניקיונות במגנזיום מתכתי, המתאימה גם למלחים של מגנזיום.

SPECTROCHEMICAL ANALYSIS OF IMPURITIES IN MAGNESIUM

Zvi GOLDBART, Alon HAREL, Avraham LORBER, Avraham LICHINSKY

June 1979

ABSTRACT

A spectrochemical method for the determination of 28 impurities in magnesium (metal) as well as in its compounds is described.

עמודתוכן העניינים

1	מכוא	1
2	פיתוח השיטה	2
2	בחירת חומר מתאים לאנליזה	2.1
3	פלוואוריד המגנזיום	2.2
4	תנאי האנליזה	2.3
5	מהלך העבודה	3
5	הטיפול המוקדם ברוגמה	3.1
5	הטיפול בשבבים	3.1.1
5	הטיפול באבקה	3.1.2
6	הכנת סטנדרטים	3.1.3
6	תנאי המדידה	3.2
6	התנאים המתאימים לקביעת רוב אי-הניקיונות	3.2.1
7	התנאים המתאימים לקביעת אי-ניקיונות מהיסודות האלקליים	3.2.2
7	יכולת השיטה	4
9	נטפח 1 תערוכות וסטנדרטים	
9	נטפח 1.1 הכנת תערוכות של אי-ניקיונות	
10	נטפח 1.2 הכנת סטנדרטים של אי-ניקיונות ב-MgF <sub>2</sub>	
12	סימוכין	

1 מכרז

מגנזיום ונתכיו הם בין הראשונים אשר עבורם פותחו שיטות לאנליזה ספקטרוכימית כמותית. שיטות אלו מבוססות על מילוי אלקטרודה במגנזיום ופריצה של קשת חשמלית בינה לבין אלקטרודה שנייה העשויה גרפיט או נחושת. העירור של המגנזיום יכול להיעשות באחת משלוש השיטות בקשת DC או AC, או ב-spark. לשיטות אלו שתי מיגבלות: סף הגילוי גבוה, כ-100 חל"מ, וכן יש צורך להכין את המגנזיום לאנליזה בצורת מוטות או דיסקיות בעלי צורה גיאומטרית מדויקת. על-כן, פותחו שיטות להעשרה של יסודות המצויים במגנזיום בשיעור של עקבות, על-ידי מיצוי או על-ידי העשרה אלקטרוכימית או על-ידי הוספה של חומרים שונים אשר מייצבים את הקשת ומורידים את סף הגילוי, אך שיטות העשרה אלו מצריכות עבודה מרובה.

שיטה אנליטית נוחה ויעילה חייבת לאפשר קביעה בזמן של כל אי-הנקיונות וכן לאפשר ביצוע מהיר ופשוט של האנליזה, ללא מיתקני עזר. תחום הרגישות של שיטה כזו צריך להיות 0.5-400 חל"מ לפי המפורט בטבלה 1.

טבלה 1 הרמה המרבית המותרת של אי-ניקיונות בדוגמת מגנזיום.

היסוד	הריכוז (חל"מ)
Al	400
B	0.5
Ca	200
Cd	1
Cr	10
Fe	100
Mn	20
Ni	10
Si	50
Zn	200

2 פיתוח השיטה

המגנזיום, בצורתו המתכתית, המגיע לאנליזה ספקטרוכימית, הוא, בררך כלל, בצורת כוריות שקוטרן 1-5 מ"מ. אנליזה בשיטת ה-spark אינה מתאימה לכדורים כאלו. לכן, יש צורך להפוך את המגנזיום המתכתי לתרכובת כימית אחרת, אשר מתאימה לאנליזה ספקטרוכימית בקשת זרם ישר.

2.1 בחירת חומר מתאים לאנליזה

- על-מנת שחומר מסוים יחאים לאנליזה ספקטרוכימית עליו לענות על הדרישות הבאות:
- (א) ניתן לכתשה לגרירים אשר עוברים נפה של 200 מש.
  - (ב) אינו סופח מים ו/או גזים.
  - (ג) אינו משחרר גזים כעת חימום.
  - (ד) נקודת ההיתוך צריכה להיות גבוהה מ- $600^{\circ}\text{C}$ , ונקודת הרתיחה צריכה להיות גבוהה מ- $1000^{\circ}\text{C}$ .
  - (ה) הרכבו הגבישי חייב להיות מוגדר ואחיד.
  - (ו) ניתן להשיגו בדרגת ניקיון גבוהה, Specpure, לצורך הכנת סטנדרט.
  - (ז) תהליך ההתמרה של התרכובת הכימית שבדוגמה לתרכובת המתאימה לאנליזה ספקטרוכימית, צריך להיות קל לביצוע ולהבטיח שבמהלכו לא יאבדו אי-ניקיונות.
- במסגרת חיפוש אחר תרכובת מגנזיום מתאימה, סקרנו את תכונותיהן של התרכובות השכיחות. בגלל סיכות שונות המפורטות בהמשך, נפסלו כל התרכובות פרט לפלואוריד המגנזיום.

התרכובת	הטיכה לפסילה
$MgAl_2O_4$	Al הוא אחד מהיסודות אשר אותם יש לקבוע בדוגמה.
$MgCO_3$	משחרר $CO_2$ ב- $900^\circ C$ .
$Mg(OH)_2$	משחרר $H_2O$ ב- $350^\circ C$ .
$MgO$	סופח $CO_2$ מהאוויר, הכנת התרכובת לאנליזה ממושכת (כ-8 שעות) וכוללת מספר שלבים: המסה ב- $HNO_3$ ; ייבוש; שריפה; קלייה במשך שתיים ב- $1100^\circ C$ (כתנור מיוחד).
$MgSO_4$	משחרר $SO_3$ ב- $1124^\circ C$ .
$Mg_3(PO_4)_2$	היגרוסקופי.
$MgI_2$	היגרוסקופי.
$MgBr_2$	היגרוסקופי.
$MgCl_2$	היגרוסקופי.

## 2.2 פלואוריד המגנזיום

כאמור,  $MgF_2$  עונה לדרישות שפורטו לעיל: עם חימומו באלקטרודה הוא ניתן ב- $1266^\circ C$ , נוצרת כדורית של  $MgF_2$  נוזל, אשר ממנה מתאיידים אי-הניקיונות. נקורת הרתיחה של הפלואוריד היא  $2239^\circ C$ , טמפרטורה המאפשרת לרוב אי-הניקיונות להזדקק. תכונות אלו של ה- $MgF_2$  מאפשרות לבצע אנליזה ספקטרוכימית ישירה ללא תוספות כלשהן.

לא ניתן לקבל  $MgF_2$  כתגובה ישירה של Mg ו-HF עקב היווצרות שכבת מגן ( $MgF_2$ ), המונעת את המשך התגובה. על-כן, מכינים את הפלואוריד על-ידי המסה של ה-Mg תחילה ב- $HCl$  ולאחר מכן מוסיפים HF. לאחר ייבוש מתקבל מישקע ג'לטיני של  $MgF_2$ . מוסיפים HF ולאחר הנירוף יורדת תכולת  $MgCl_2$  ל-5%, בערך.

כבדי לוודא שהיחס בין אי-הניקיונות, וכן כמותם, אינם משתנים במהלך הטיפול בדוגמה, נערכה סידרת ניסויים עם סטנדרטים המכילים תערובת של אי-ניקיונות (מתכתיים) בריכוזים של 10 ושל 100 חל"מ, באבקת מגנזיום מתכתי. הוספה של  $HCl$  לסטנדרט גרמה לחסיסה חזקה שהעלתה את גריגריי אי-הניקיונות אל פני השטח של התמיסה, ולעיתים גם



אל מחוץ לכורית. שימוש בכורית פלטינה עמוקה (Engelhard J 142) בנפח של 50 מ"ל, איפשר להתגבר על הבעייה באופן חלקי, אך בכל זאת היסודות: Ni, Nb, Mo, Ge, Co, איכדו כ-25% ממשקלם. הפיתרון לכך נמצא בביצוע מבוקר ואטי של המסת הדוגמה ב-HCl.

בגלל הקושי בהכנת סטנדרט המכיל את אי-הניקיונות בתוך המתכת, לא נבדקה התנהגות אי-הניקיונות כמצב זה. סביר להניח שבמצב זה לא יאכדו אי-ניקיונות בצורה בררנית, מכיון שאין הם יכולים להגיע לפני השטח של הדוגמה כל זמן שהמגנזיום לא התמוסס ב-HCl, ואז כבר הסתיימה החסימה.

### 2.3 תנאי האנליזה

B, Cd, Pb, Sb ו-Zn רותחים בטמפרטורה נמוכה, יחסית, ולכן, הופעתם בקשת מוגבלת ל-15-10 השניות הראשונות. מתכות המעבר מתאיידות רק כעבור 5 שניות מתחילת הקשת, והתאיידותן נמשכת כ-30 שניות. המתכות האלקליות-עפרוריות מתאיידות יחד עם  $MgF_2$ . לאור תוצאות אלו נקבע משך החשיפה ל-40 השניות הראשונות של הקשת.

בבדיקה של הפילוג הצירי, התברר, שליד הקתודה נחלש הספקטרום של אי-הניקיונות, בגלל ריכוז גבוה של יוני  $Mg^{+}$  ו- $Mg^{++}$ , אשר מגבירים את הספקטרום הרצוף. כתוצאה מכך, קטן היחס בין האות לרקע, ולכן, נבחר האיזור של מרכז הקשת למטרת האנליזה.

אלקטרודות אשר עומקן 8 מ"מ, גורמות להחלשה של הספקטרום של מתכות המעבר ולחיזוק הספקטרום של היסודות הנדיפים. לעומתן, אלקטרודות שעומקן 3 מ"מ בלבד, גורמות לתופעה ההפוכה. על מנת לבצע אנליזה בו-זמנית של כל היסודות, הוחלט להשתמש באלקטרודות בעלות עומק ממוצע, 5.4 מ"מ (אלקטרודה 154, ראה סימוך 1).

3 מהלך העבודה

דוגמות של מגנזיום מתכתי מגיעות לאנליזה בצורה של אבקה או בצורת שבבים.

3.1 הטיפול המוקדם בדוגמה

טיפול זה מותאם לצורת הדוגמה: שבבים או אבקה.

## 3.1.1 הטיפול בשבבים

שוקלים רוגמה של  $200 \pm 10$  מ"ג ומדייקים בשקילה עד 0.1 מ"ג. את הכמות השקולה ממיסים בהדרגה כתמיסת HCl (2 מ"ל חומצה מרוכזת Suprapur, מתוצרת Merck + 4 מ"ל מים מזוקקים), בתוך כורית פלטינה בעלת נפח של 50 מ"ל (מתוצרת Engelhard). על-מנת שהתסיסה המלווה את תהליך ההמסה תהיה מבוקרת, יש להקפיד על כך שמנות השבבים יהיו בגודל של 10-15 מ"ג (כשלושה שבבים). בתום ההמסה מוסיפים 2 מ"ל HF, 40 w/o, Suprapur, מתוצרת Merck). מתקבל מישקע ג'לטיני, אותו מייכשים מתחת לאפירדיאטור, אשר הספקו 500 W, והמרוחק 10 ס"מ מתחתית הכורית. בגמר הנידוף מוסיפים עוד 2 מ"ל HF מרוכזת ו-2 מ"ל מים מזוקקים וחוזרים על הייבוש. מחקבלים גבישים לבנים של  $MgF_2$ . שוקלים את הגבישים, ובמידה והמקדם הגרבימטרי גדול מ-2.66, חוזרים ומוסיפים 2 מ"ל HF ו-2 מ"ל מים מזוקקים ומנרפים עד יובש, להרחקת שאריות של כלור. כותשים את הגבישים במיכל Spex של 2 מ"ל, עם גולה אחת של פרספכס, במכשיר Wig-L-Bug, במשך 10 דקות. יש לוודא שכל הגבישים אמנם נכתשו: אבקה דקה.

## 3.1.2 הטיפול באבקה

לכורית הפלטינה (ראה לעיל), אשר מכילה כמות של 200 מ"ג אבקה מגנזיום, מוסיפים 2 מ"ל מים מזוקקים ו-2 מ"ל HF מרוכזת. מטפטפים בזהירות HCl מרוכזת, שנמהלה 1:1 במים מזוקקים, עד תום ההמסה (הוספת ה-HF לפני ה-HCl ממתנת את התגובה של המגנזיום עם HCl). המשך הטיפול כמו הטיפול בשבבים (ראה לעיל).

## 3.1.3 הכנת טענדריטים

במידה ולא ניתן להשיג  $MgF_2$  העונה לדרישות האנליזה, יש להכינו ממגנזיום מתכתי נקי. אופן ההכנה מפורט להלן.

הכנת  $MgF_2$ : לקעריית פלטינה בכפח של 60 מ"ל, המכילה 10 מ"ל מים מזוקקים ו-20 מ"ל  $HCl$  מרוכזת, מוסיפים, שבב אחרי שבב, 2 ג"ר (השקולים במדויק) של מגנזיום מתכתי נקי. בתום ההמסה מוסיפים 20 מ"ל  $HF$  מרוכזת ומייבשים מתחת לאפירדיאטור של 500 W, המרווק 10 ס"מ מקרעית הקעריית. חוזרים על הטיפול להרחקת עודף כלורידים, על-ידי הוספה של 20 מ"ל מים מזוקקים ו-20 מ"ל  $HF$  מרוכזת, וייבוש. את הגבישים הנוותרים בקעריית בתוט הייבוש, כותשים במיכל Spex של 9 מ"ל עם 3 כדורי פרספכס, במשך רבע שעה. מתקבלת אבקה עדינה של  $MgF_2$ , בצבע לכן.

הכנת תערובות של אי-ניקיונות וטענדריטים של אי-ניקיונות ב- $MgF_2$ , מפורטת כנספח 1.

3.2 תנאי המדידה

המיפרט הטכני של הציור ושל החומרים ניתן כסימוך 1.

את האלקטרודות רצוי לחמם במשך כחצי שעה לפני הצילום.

## 3.2.1 התנאים המתאימים לקביעת רוב אי-הניקיונות

התנאים המתאימים לקביעת כל אי-הניקיונות, פרט ליסורות האלקליים, הם כדלהלן:

הספקטרוגרף: Wadsworth 1.5 m.

הסריג: 1180 grooves/mm.

מקור האור: J-A, Excitation Unit, המכוון ל-A-15.

האלקטרודות: 1. קתודה 1/8".

2. אנודה 154.

כמות החומר באנודה: 40 מ"ג.

הדוחס: 40-70.

המירווח בין האלקטרודות: 4 מ"מ.

האופטיקה: אופטיקה חיצונית W1.

הדיאפרגמה:  $0.6 \times 6$  מ"מ (צילום איזור המרכז).  
 מסנן: מסנן אפור המעכיר 12.5%.  
 מידות הסדק האופטי: אורך, 1.5 מ"מ; רוחב, 25 מיקרומטר.  
 משך החשיפה: 40 שניות.  
 סרט הצילום: SA-1.

3.2.2 התנאים לקביעת אי-ניקיונות מהיסודות האלקליים  
 הספקטרוגרף: Ebert 3.4 m.  
 הסריג: 600 grooves/mm.  
 מקור האור: H & W, 25 A DC Arc Unit, המכוון ל-A-15.  
 האלקטרודות: 1. קתודה  $1/8$ "  
 2. אנודה 154.  
 כמות החומר באנודה: 40 מ"ג.  
 הדוחס: 40-70.  
 המירווח בין האלקטרודות: 4 מ"מ.  
 האופטיקה: אופטיקה חיצונית E1.  
 הדיאפרגמה:  $6 \times 12$  מ"מ (צילום איזור המרכז).  
 המסננים: 1. מסנן מכני: RSS בעל 4 מדרגות.  
 2. מסנן אופטי צהוב 3-72 מתוצרת Corning.  
 מידות הסדק האופטי: אורך 6 מ"מ, דוחב 30 מיקרומטר.  
 משך החשיפה: 40 שניות.  
 זווית הצילום:  $11.85^\circ$ .  
 לוחות הצילום: I-N.

#### 4 יכולת השיטה

סף הגילוי ואורכי הגל הנבדקים מפורטים בטבלה 2.

טבלה 2 הקווים הספקטראליים והתחום האנליטי לקביעת אי-ניקיבות במגנזיום.  
דיוק הריכוז בתחום האנליטי הוא 30% מהערך הנרשם כתוצאת האנליזה.

התחום האנליטי (חל"מ)	אורך הגל בקו הספקטראלי (Å)	היסוד
1-1000	3082.12	Al
0.2-1000	2497.73	B
1-1000	3067.72	Bi
10-1000	4226.73	Ca
0.5-1000	2288.02	Cd
10-1000	7413.52	Co
1-1000	4254.35	Cr
5-1000	3247.54	Cu
5-1000	2490.64	Fe
5-1000	2491.16	Fe
1-1000	2943.64	Ga
1-1000	2651.18	Ge
1-1000	3256.09	In
2-1000	7664.91	K
1- 400	6707.84	Li
1-1000	2801.06	Mn
1-1000	3132.59	Mo
1-1000	5889.95	Na
5-1000	3094.18	Nb
1-1000	3050.82	Ni
1-1000	2833.07	Pb
5-1000	7800.20	Rb
5-1000	2311.47	Sb
1-1000	2514.32	Si
1-1000	3175.05	Sn
1-1000	3239.04	Ti
5-1000	2767.87	Tl
1-1000	3183.98	V
1-1000	2138.56	Zn

נספח 1 תערובות וסטנדרטיםנספח 1.1 הכנת תערובות של אי-ניקיונות

נספח 1.1.1 התערובת T6	
התרכובת	הכמות (מ"ג)
$Al_2O_3$	188.9
$CaCO_3$	249.7
$Fe_2O_3$	143.0
$SiO_2$	213.9
ZnO	124.5
סך-הכל	920.0

הערות:

(א) משקל כל יסוד בתערובת, 100 מ"ג.

(ב) התערובת הוכנה במיכל Spex של 9 מ"ל, עם 3 כדורי פרספכס. משך העירוב, רבע שעה.

נספח 1.1.2 התערובת T7	
התרכובת	הכמות (מ"ג)
$Cr_2O_3$	292.2
CuO	250.4
$MnO_2$	316.4
NiO	254.4
סך-הכל	1113.4

הערות:

(א) משקל כל יסוד בתערובת, 200 מ"ג.

(ב) התערובת הוכנה במיכל Spex של 9 מ"ל, עם 3 כדורי פרספכס. משך העירוב, רבע שעה.

### נספח 1.2 הכנת סטנדרטים של אי-ניקיונות כ-MgF<sub>2</sub>

את הסטנדרט מכינים על-ידי עירכוב כמויות ידועות של T7, T6 ו-(Cd + B) עם כמויות ידועות של MgF<sub>2</sub>, כך שהיחסים הכמותיים בין שלוש התערובות בסטנדרט המתקבל הם: 1:10:100, בהתאמה. הדבר מאפשר זיהוי וקביעה של יסודות מסוימים בריכוזים גבוהים, יחד עם זיהוי וקביעה של יסודות אחרים, בריכוזים נמוכים. סטנדרט כזה תואם את הרכב הדוגמות הנבדקות.

הסטנדרטים הוכנו במיכל Spex של 9 מ"ל עם 3 כדורי פרספכס. משך העירכוב, רבע שעה. גורל המנה, 3.0 גרם. MgF<sub>2</sub> הוא מתוצרת Spex בדרגת ניקיון של 99.999 w/o (5-9s).

#### נספח 1.2.1 הסטנדרט A12-2 (T6/MgF<sub>2</sub>)

A12-2	10,000 ppm = מ"ג	107.7 T6	+ 2992.3 MgF <sub>2</sub> מ"ג
-------	------------------	----------	-------------------------------

#### נספח 1.2.2 הסטנדרט A12-3 (T7/MgF<sub>2</sub>)

A12-3	10,000 ppm = מ"ג	65.2 T7	+ 2934.8 MgF <sub>2</sub> מ"ג
A12-3 A	1,000 ppm = מ"ג	300	A12-3 + 2700 MgF <sub>2</sub> מ"ג

#### נספח 1.2.3 הסטנדרט A12-4 [(B + Cd)/MgF<sub>2</sub>]

A12-4 X	100,000 ppm = מ"ג	669.5 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	+ 133.7 CdO מ"ג	+ 2196.8 MgF <sub>2</sub> מ"ג
A12-4	10,000 ppm = מ"ג	300	A12-4 X + 2700	MgF <sub>2</sub> מ"ג
A12-4 A	1,000 ppm = מ"ג	300	A12-4 + 2700	MgF <sub>2</sub> מ"ג
A12-4 B	400 ppm = מ"ג	1200	A12-4 A + 1800	MgF <sub>2</sub> מ"ג
A12-4 D	100 ppm = מ"ג	750	A12-4 B + 2250	MgF <sub>2</sub> מ"ג

נספח 1.2.4 הטטנדרט A12-1  $[(T6 + T7 + B + Cd)/MgF_2]$

---



---

A12-1 A <sup>(K)</sup>	= מ"ג 300 A12-2 + מ"ג 300 A12-3 A + מ"ג 300 A12-4 D + + מ"ג 2100 MgF <sub>2</sub>
A12-1 B	= מ"ג 1200 A12-1 A + מ"ג 1800 MgF <sub>2</sub>
A12-1 C	= מ"ג 600 A12-1 A + מ"ג 2400 MgF <sub>2</sub>
A12-1 D	= מ"ג 750 A12-1 B + מ"ג 2250 MgF <sub>2</sub>
A12-1 E	= מ"ג 750 A12-1 C + מ"ג 2250 MgF <sub>2</sub>
A12-1 F	= מ"ג 750 A12-1 D + מ"ג 2250 MgF <sub>2</sub>
A12-1 M	0 ppm = MgF <sub>2</sub> (Spex, 5-9s)

---



---

הערה:

(K) A12-1 A מכיל: 1000 חלי"מ של T6; 100 חלי"מ של T7; 10 חלי"מ של B ו-10 חלי"מ

של Cd.



Referencesסימוכין

1. א' הראל, מ' גולן, המעבדה הספקטרוסקופית - עיוד ושיטות עבודה, NRCN(TN)-021, תשרי תשל"ט - אוקטובר 1978.