

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 3—1959

Н. И. ТАРАСЕВИЧ, Г. В. КОЗЫРЕВА

СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ТИТАНА И ТАНТАЛА В ПЯТИОКСИ НИОБИЯ И ТИТАНА И НИОБИЯ В ПЯТИОКСИ ТАНТАЛА

В предыдущих работах описаны разработанные нами методики определения примесей титана (до 0,025%) в пятиокиси тантала [1] и тантала (до 0,3%) в пятиокиси ниобия [2].

Концентрационная чувствительность прямого спектрального метода была обусловлена наличием определяемых примесей в исходных пятиокисях ниобия и тантала.

Задачей настоящей работы было исследование возможности определения прямым спектральным методом малых количеств, порядка тысячных долей процента, титана и тантала в пятиокиси ниобия и титана и ниобия в пятиокиси тантала. Это необходимо было сделать в связи с тем, что в Московском институте цветных металлов и золота им. М. И. Калинина был разработан метод разделения и очистки тантала и ниобия ректификацией их пентахлоридов [3], а быстрые и точные методы контроля этих продуктов не существовали.

В основу разработанного нами метода спектрографического определения примесей тантала и титана в пятиокиси ниобия*, а также ниобия и титана в пятиокиси тантала положен обычный метод эталонов.

Порошкообразные пробы пятиокиси ниобия испаряются в дуге переменного тока из нижнего электрода особой формы, имеющего в центре кратера угольный стержень [1].

Наличие в центре кратера угольного стержня уменьшает флуктуацию пламени дуги, повышает воспроизводимость и до некоторой степени заменяет разбавление анализируемой пробы угольным порошком. По нашим наблюдениям, угольный стержень при сгорании регулирует газовый поток между электродами и разбавляет пары пробы газами углерода, что препятствует реабсорбции [4]. Пятиокись тантала испаряется в дуге постоянного тока.

Исследованием источников света и кривых изменения почернений

* При определении титана в пятиокиси ниобия частично использован материал дипломной работы Т. В. Петровой, выполненной под руководством Н. И. Тарасевича.

линий примесей и основы, полученных при испарении проб в угольной дуге, было установлено, что определяемые примеси поступают в пламя дуги одновременно с ниобием и танталом, что и обусловило выбор в качестве внутренних стандартов линий основы.

Аппаратура и эталоны

В нашей работе был использован спектрограф КС-55 с кварцевой оптикой. Источник возбуждения устанавливался без отражательного зеркала [1] с трехлинзовой конденсорной системой на стандартном расстоянии.

Кроме того, мы пользовались генератором ДГ-1 в дуговом режиме с дополнительным реостатом, позволяющим работать с токами дуги 12—20а, дугой постоянного тока, спектропроектором ПС-18, микрофотометром МФ-2.

Эталонами при определении примесей в пятиокиси ниобия и тантала служили искусственно приготовленные химическим путем смеси— порошки окислов металлов [2]. Исходным материалом для приготовления эталонов служили пятиокиси ниобия и тантала, очищенные (в Институте цветных металлов и золота) от примесей ректификацией хлоридов металлов.

Предварительным спектральным исследованием материала для эталонов было установлено, что пятиокись ниобия содержала примеси тантала (0,008%), титана (0,006%), вольфрама и молибдена. Пятиокись тантала содержала незначительные количества ниобия и титана (по 0,005%).

Неизвестные концентрации примесей (Nb, Ta и Ti) в исходном материале были впоследствии определены спектральным методом добавок, и в приготовленные эталоны внесены соответствующие поправки.

Определение примесей титана и тантала в пятиокиси ниобия

Навеска эталона (пробы) около 20 мг помещается в отверстие угольного электрода и слегка уплотняется с помощью болванки по форме электрода. Глубина кратера 2—2,5 мм. Верхним электродом служит графитовый стержень (диаметром 6 мм, длиной 3—3,5 см), заточенный на усеченный конус с площадкой диаметром 2 мм. Расстояние между электродами 2,5 мм. Ширина щели спектрографа 0,018 мм. Отверстие револьверной диафрагмы устанавливается на высоту выреза 3,2. Проба испаряется в вертикальной дуге переменного тока 220 в при силе тока 12—14 а. Время предварительного обжига 5 сек. Экспозиция при фотографировании спектра 60 сек. При фотографировании спектров в кассете применяют одновременно 2 фотопластинки разных марок: спектральную типа 2, чувствительностью 16 ед. по ГОСТу и репродукционную штриховую, чувствительностью 2 ед. по ГОСТу.

Барабан длин волн спектрографа КС-55 устанавливают так, чтобы область длин волн 2800Å лежала на линии соприкосновения двух фотопластинок в кассете спектрографа. В этом случае коротковолновая область спектра 2500—2800Å будет фотографироваться на спектральной пластинке типа 2, а длинноволновая область (2800—3100)— на репродукционной фотопластинке. Спектры эталонов и проб фотографируются на одну пластинку два-три раза. Условия обработки фотопластинки стандартные. Проявитель метолгидрохиноновый. Метод

фотометрирования — объективный с помощью микрофотометра МФ-2.

Длины волн аналитических пар линий в ангстремах:

Ti 2956,1 — Nb 2955,46 для концентраций 0,1—0,006 % и

Ta 2714,67 — Nb 2711,36 для концентраций 0,3—0,008 % тантала.

Градуировочные графики строят в координатах зависимости разности почернений аналитических линий от логарифмов концентрации определяемых примесей с учетом фона.

Определение примесей титана и ниобия в пятиокиси тантала

Порошкообразные эталоны и пробы пятиокиси тантала в количестве около 20 мг помещаются в отверстие угольного электрода и слегка уплотняются тем же способом, что и при анализе пятиокиси ниобия. Ширина щели спектрографа КС-55 — 0,012 мм. Отверстие револьверной диафрагмы устанавливается на вырез 5. Расстояние между электродами 2,5 мм. Проба испаряется в вертикальной дуге постоянного тока при силе тока 10а. Время предварительного обжига 10 сек. Продолжительность фотографирования спектров 40 сек. Фотопластинка — спектральная, типа 2, чувствительностью 16 ед. по ГОСТу — устанавливается в среднее положение в кассете. С помощью барабана длин волн на середину кассеты выводят область 2900Å. Спектры эталонов и проб фотографируют на одну пластинку 2—3 раза. Условия обработки фотопластинки стандартные. Метод фотометрирования — объективный.

Длины волн аналитических пар линий в ангстремах: Nb 2950,88 — Ta 2946,3 для концентраций 0,5—0,005 % ниобия и Ti 2956,1 — Ta 2917,3 для концентраций 0,1—0,005 % титана.

По просьбе Института цветных металлов (Гинцветмета), а также для проверки разработанной спектральной методики определения указанных выше примесей был проведен анализ образцов пятиокисей ниобия и тантала с неизвестным для нас содержанием примесей. Результаты анализа приведены в таблице. Параллельно эти образцы анализировались в спектральной лаборатории Гиредмета.

Как видно из таблицы, результаты спектрального анализа, полученные нами по ниобию, вполне удовлетворительно совпали с результатами анализа Гиредмета. К сожалению, Гиредмет не представил результаты по титану, данные по танталу приведены приближенные. Спектральная методика, применяемая Гиредметом, нам неизвестна.

Т а б л и ц а

Наименование образцов Гинцветмета	Найдено спектральным методом, %						
	Ti		Nb		Ta		
	нами	Гиредметом	нами	Гиредметом	нами	Гиредметом	
Nb ₂ O ₅	48	0,008	данных нет	—	—	0,3	данных нет
	49	0,006	"	—	—	0,3	
	51	0,008	"	—	—	0,019	<0,5
	52	0,005	"	—	—	0,027	<0,5
Ta ₂ O ₅	27	0,031	"	0,06	0,07	—	—
	29	0,007	"	0,018	0,02	—	—
	30	0,005	"	0,03	0,02	—	—
	33	0,006	"	0,16	0,22	—	—

Выводы

Разработана спектральная методика определения примесей тантала от 0,008 до 0,3% и титана от 0,006 до 0,1% в пятиокиси ниобия и примесей ниобия от 0,005 до 0,5% и титана от 0,005 до 0,1% в пятиокиси тантала.

Средняя квадратичная ошибка определения примесей составляет 8—20%. Она зависит от определяемой концентрации и не зависит от характера основы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тарасевич Н. И., Шувалова Л. В. Методы анализа редких и цветных металлов. Изд-во МГУ, 1956, стр. 63.
2. Тарасевич Н. И., Железнова А. А., Семенов К. А. Вестн. МГУ, сер. мат., мех., астрон., физ., химии, № 1, 156, 1957.
3. Нисельсон Л. А. ЖНХ, 3, 2603, 1958.
4. Veintem I., Kroonen I. Mikrochim. Acta, 345, 1955.

Поступила в редакцию
26.1 1959 г.

Кафедра аналитической химии