

Spektrographische Bestimmung von Hafnium in Zirkonium unter Verwendung einer Kohlendioxidzelle

Von

Z. G. Hanna und A. M. Kabil

Aus dem Nationalen Physikalischen Forschungszentrum, Kairo

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 10. März 1964)

Der steigende Bedarf an hafniumfreiem, metallischem Zirkonium machte die Entwicklung einer verlässlichen Methode zum Nachweis von Verunreinigungen des Zr durch Hf notwendig.

Es wird eine spektrographische Methode beschrieben, bei der die Zirkonoxidproben durch einen Gleichstrom von 220 V und 9 Amp. angeregt werden; das gleichmäßige Brennen des Lichtbogens wird dabei durch Verwendung eines passenden Puffers gewährleistet.

Die Proben werden in einer Zelle angeregt, in der während der Brenndauer des Lichtbogens eine CO₂-Atmosphäre aufrechterhalten wird. So wird der starke Hintergrund, der durch die Zirkonatome verursacht wird, unterdrückt, wodurch eine beachtliche Steigerung der Intensität der Hafniumlinien im Vergleich zum Hintergrund beobachtet wird. Die Methode gestattet eine quantitative Bestimmung des Hf in Zr für Konzentrationen von 0,95 bis 10%, wobei eine mittlere Abweichung von 2% nicht überschritten wird.

Da die Eigenschaften des Hafniums denen des Zirkoniums sehr ähnlich sind, gibt es bis jetzt noch kein chemisches Verfahren, niedrige Hafniumkonzentrationen in Zirkon quantitativ zu bestimmen. Hafnium wird fast vollständig durch das im Überschuß vorhandenen Zirkon verdeckt. Eine Trennung der beiden Elemente kann nur durch mehrmalige Wiederholung des Trennungsganges erreicht werden.

Da jedoch die Technik der Reinigung von Zirkon rasche Fortschritte machte, wurde eine Schnellmethode zum Nachweis der Verunreinigung durch Hafnium dringend erforderlich. Relativ verschiedenartige Verfahren zur Bestimmung des Hafniumgehalts von Zirkon sind auf der

Grundlage einiger spektrographischer Methoden¹⁻⁵, darunter auch der Röntgenfluoreszenzanalyse^{6,7}, entwickelt worden. Die vorliegende Arbeit stellt eine Weiterentwicklung und Vervollkommnung dieser Verfahren dar.

Apparative Ausrüstung

Die Kohlendioxidzelle: Eine den Anforderungen sehr gut entsprechende Ausführung, bestehend aus drei Teilen, ist in Abb. 1 dargestellt.

a) Als Elektrodenhalter wird die übliche Type eines Funkenerzeugers „FS 5“ eines Carl-Zeiss-Spektrographen verwendet, in dem eine zusätzliche Bohrung zur Aufnahme des zum Sockel führenden Kupferrohres angebracht ist.

b) Der Sockel ist eine runde Platte aus rostfreiem Stahl von 6 cm Durchmesser und 5 mm Dicke. Diese Platte wird auf der Unterseite in einer lichten Weite von 4 cm 3 mm tief ausgedreht. Die entstehende Ausnehmung wird durch Aufschweißen einer Platte aus rostfreiem Stahl abgedeckt. Man erhält so eine Kammer, in die durch ein auf ihrer Unterseite angebrachtes Kupferrohr das Gas eingeleitet werden kann. Das Gas tritt aus dieser Kammer durch feine Bohrungen, die von der Oberseite des Sockels in die Kammer führen, aus. So kann ein ständiger Gasstrom aus dem Kohlendioxidreservoir durch die Kammer geleitet werden.

An der Stelle, an der die Elektrode an der Elektrodenhalterung befestigt wird, bringt man eine durchgehende 6 mm weite Bohrung in dem Sockel an, durch die die Elektrode frei beweglich hindurchgeführt wird. Gleichzeitig gleitet das Kupferrohr durch die vorgesehene Bohrung in der Elektrodenhalterung.

c) Auf der Oberseite des Sockels ist eine kleine Rinne ausgefräst, in die ein Quarzgefäß paßt, und zwar derart, daß alle aus der Gasverteilungskammer herausführenden Bohrungen überdeckt werden. Das Quarzgefäß ist 25 mm hoch, offen auf der Seite, die in die Rinne paßt, und geschlossen

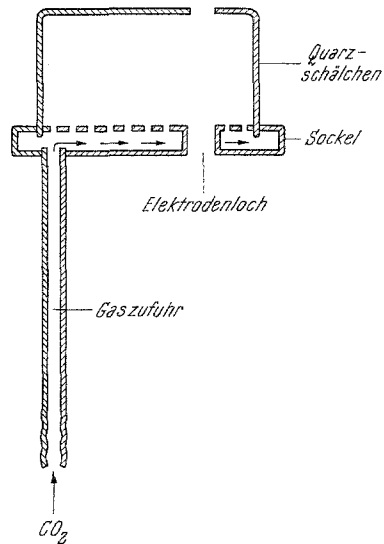


Abb. 1.

¹ M. S. W. Webb, AERE, AM 1, 5 (1959).

² G. Kryuger, R. R. Shvangiradze and T. A. Mozgovaya, Zhur. Anal. Khim. 10, 20 (1955).

³ R. K. Dhumwad und M. D. Karikhanavala, Anal. Chim. Acta 15, 87 (1956).

⁴ Shoushiro Sakai and Saburo Ishiguro (Govt. Chem. Ind. Res. Inst. Tokyo), Bunko Kenkyu 7, No 4, 44 (1959).

⁵ G. W. J. Kingsbury und R. B. Temple, J. Appl. Chem. 1, 406 (1951); Spectrochim. Acta [London] 4, 473 (1952).

⁶ L. S. Birks and E. J. Brooks, Anal. Chem. 22, 1017 (1950).

⁷ L. Peterson, Jernkontor Ann. 142, 203—208 (1958).

auf der gegenüberliegenden Oberseite, die jedoch mit einem Loch versehen ist, durch welches die Gegenelektrode bequem eingeführt werden kann. Der Lichtbogen brennt in dem Raum unter dem Quarzgefäß, wie in Abb. 2 gezeigt. Während des Brennens läßt man durch die feinen Bohrungen ständig frisches CO_2 in den Raum unter dem Quarzgefäß strömen, durch dessen obere Öffnung das Gas entweichen kann.

Diese einfache Vorrichtung ist anderen Zellen vorzuziehen, da sich hier der Gasdruck leicht regulieren läßt und sich das Gas gleichmäßig unter dem Gefäß verteilt, so daß auch die Substanzprobe während des Brennens nicht fortgeblasen wird.

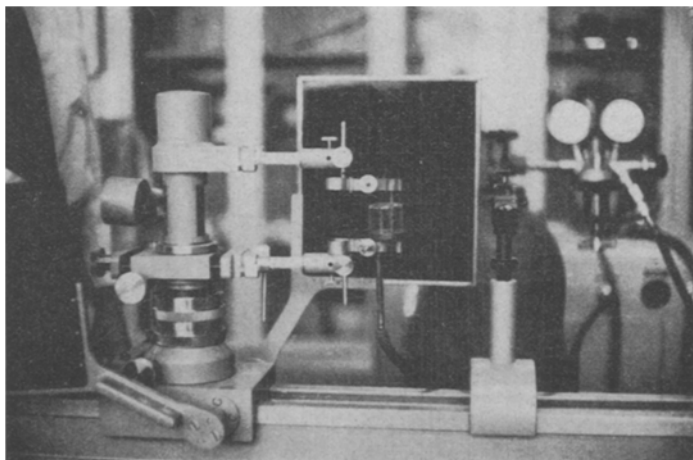


Abb. 2.

Nach wiederholten Prüfungen und Versuchen ergab sich, daß man als Arbeitsdruck, am Auslaßventil der Kohlendioxidbombe gemessen, 3 kg/cm^2 nicht überschreiten sollte. Wir benützten einen „Carl Zeiss Jena“ Spektrographen 2 m- PGS 2, ein *Ebert*-Instrument mit einem Gitter von 650 Linien pro mm und einer Dispersion von $7,4 \text{ \AA}$ pro mm in der ersten Ordnung.

Zur Stromversorgung diente ein „Carl Zeiss Jena“ ABRS 3, das eine Entnahme von bis zu 15 A bei 220 V gestattete, als Densitometer ein nicht-registrierendes „Carl Zeiss Jena“-Schnellmikrophotometer, Modell II.

Experimentelle Methoden

Herstellung der Standardmischungen

Bekanntlich gibt es keine zufriedenstellende Methode zum Nachweis des Hf in Zr, so daß die vollständige Trennung einer Spur des einen Elements vom anderen wegen ihrer großen chemischen Ähnlichkeit Schwierigkeiten macht. Deshalb stellte man die Standardmischungen durch Zugabe bekannter Mengen von Hafniumoxid zu hochgereinigtem Zirkonoxid dar. Das für die vorliegenden Untersuchungen benützte Zirkonoxid mit weniger als 1% Hf erhielten wir von den „Johnson Matthey“ Laboratorien; es ist das einzige, hier erhältliche spektralreine Oxid.

Zunächst bereitet man durch Vermischen einer eingewogenen Menge spektralreinen Hafniumoxids mit dem Zirkonoxidträger eine Stammischung mit 10% Hafniumoxidgehalt. Aus dieser stellt man sich durch weiteres „Verdünnen“ mit Zirkonoxidträger Standardmischungen mit 6, 4, 2 und 1% Hafniumoxid her. Diese Standardmischungen werden im Muffelofen 3 Stdn. auf 1000°C erhitzt.

Vorbereitung der Proben

Die Untersuchungen zeigten, daß die verschiedenen, zu analysierenden Zirkonproben vorher in das Oxid umgewandelt werden müssen, da dieses bequem herzustellen und zu handhaben ist. Proben, welche Spuren von Si enthalten, müssen vor der Analyse von diesem auf chemischem Wege befreit werden, da Si Anlaß zur Bildung eines Tropfens im Krater der Probeelektrode gibt, was zu fehlerhaftem Brennen des Lichtbogens führt.

Die Proben werden fein gemahlen und, wie die Standardmischungen, im Muffelofen erhitzt.

Zur Füllung einer Elektrode werden vorher 30 mg einer Standardmischung bzw. einer Probe mit 20 mg eines geeigneten Puffers, der aus einem Teil Bariumfluorid und einem Teil gepulvertem Graphit besteht, vermischt. Diese Mischung wird in den Krater der Elektrode gefüllt und festgedrückt. Der Puffer bewirkt, daß der Lichtbogen während der Belichtungszeit gleichmäßig und glatt brennt. Wegen der Beschaffenheit des Puffers ist es notwendig, nach dem Einfüllen der Probe einen Tropfen eines Klebstoffes auf den Krater zu tropfen, da sonst beim Zünden des Lichtbogens die Probe herausgeblasen wird. Am besten ist es, die gefüllten Elektroden in einen Aluminiumblock zu stellen und den Klebstoff durch Erhitzen des Blocks auf 200° im Trockenschrank zu härten. Der Klebstoff muß sich unterhalb des Kraterrandes befinden, da sonst die beiden Elektroden keinen Kontakt geben, wenn der Lichtbogen gezündet werden soll.

Die Elektrode zur Aufnahme der Probe ist in der üblichen Weise im Plattformtyp ausgeführt, deren Krater mit einem Rand versehen ist. Sie wird aus einem gewöhnlichen Graphitstab „Ringsdorff RWI“ (5 mm Durchmesser) gemäß den Abmessungen in Abb. 3, gedreht. Die Gegenelektrode ist ein einfacher Graphitstab von 3 mm Durchmesser und 35 mm Länge, dessen eines Ende flach abgeschnitten ist. Die besondere Formung und die Dimensionen der Probeelektrode wurden gewählt, um die außerordentlich hohen Temperaturen zu erreichen, die im Brennerraum notwendig sind, damit durch vollständige Anregung der Hafniumatome maximale Empfindlichkeit gewährleistet wird.

Verschiedene Stromstärken zwischen 6 und 15 A wurden bei gleichem Gasdruck auf ihre Brauchbarkeit geprüft, wobei auf das Erreichen maximaler Empfindlichkeit bei größter Genauigkeit geachtet wurde. Eine Stromstärke von 9 A bei einer Lichtbogenlänge von 3 mm erwies sich für die Belichtung als am besten geeignet.

Untersuchungen über die Flüchtigkeit bei Verwendung einer Standardmischung mit 10% Hafnium ergaben, daß unter den obengenannten Bedingungen der gesamte Hafniumgehalt nach 130 Sekunden verdampft war.

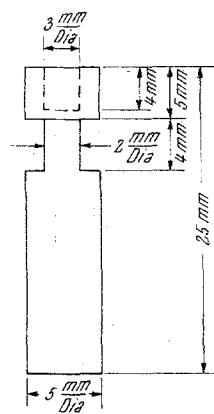


Abb. 3.

Es ist deshalb zweckmäßig 150 Sekunden zu belichten, um den gesamten Hafniumgehalt zu erfassen.

Analyse und Eichkurven

Die Analyse wird mit den Standardmischungen von 6, 4, 2 und 1% HfO_2 durchgeführt. Jeder Versuch wird 4mal wiederholt. Die Aufnahmebedingungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

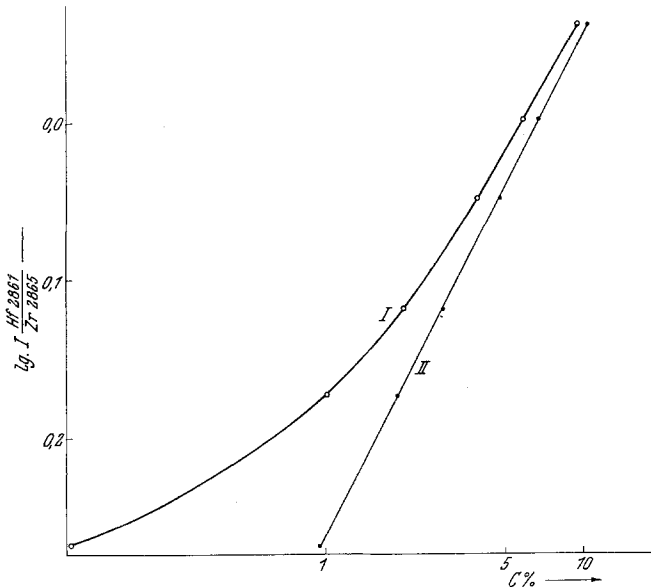


Abb. 4.

Tabelle 1

Spektrograph	Typ PGS 2 / 2 Meter, ebenes Gitter
Benützter Spektralbereich	2650—4250 Å (Erste Ordnung)
Spaltweite	0,01 mm
Spalthöhe	2,0 mm
Probeelektrode	Plattformtyp mit Rand ϕ 5 mm (+)-Pol
Gegenelektrode	Flachgeschnittener Rundstab ϕ 3 mm (—)-Pol
Elektrodenabstand	3 mm während des Brennens
Belichtungszeit	150 sec
Photoplatten	9 × 24 cm Perutz / Gelbe Platten Die Platten werden in 300 ml Metol- Hydrochinonentwickler 7 Min. ent- wickelt (bei 20°). Nach 1 Minute im Unterbrecher wird 10 Minuten fixiert. Eine Stunde in fließendem Wasser wässern, danach bei 22° trocknen.

Gemäß diesen Angaben werden von allen Standardmischungen sowie auch von dem reinen Zirkonoxidträger Standardaufnahmen gemacht, an Hand deren eine Eichkurve konstruiert wird. Für den Bereich von 1—10% Hf wird hierzu die Hf-Linie von 2861,69 Å und die Zirkonlinie von 2865,60 Å verwendet. Von den Spektren aller Standardaufnahmen werden diese beiden Linien jeweils densitometriert. Die densitometrischen Durchlässigkeitswerte werden unter Verwendung der *Kurvencharakteristik der Emulsion* der benutzten Platten auf relative Intensitäten umgerechnet. Die Intensitäten der Hafnium- und Zirkonlinien, die aus dieser Kurve abgelesen werden können, werden als absolute Intensitäten betrachtet.

Für alle Spektren wird nun aus den jeweiligen Linienpaaren das Intensitätenverhältnis berechnet, aus den vier Parallelspektren jeder Standardmischung der Logarithmus des mittleren Intensitätenverhältnisses. Die Eichkurve erhält man, indem man im logarithmischen Maßstab den Hafniumgehalt in % der Standardmischungen gegen den zugehörigen Logarithmus des mittleren Intensitätsverhältnisses aufträgt. Die Kurve zeigt Abweichungen von der Linearität, was auf restlichen Verunreinigungen des Zirkonoxids beruht (s. Abb. 4 / Kurve I).

Die genaue Abweichung der Standardwerte wird für alle Spektren nach der bekannten Formel $S = \pm \sqrt{\frac{\sum s^2}{N-g}}$ ermittelt, wobei s die Abweichung jeder Messung vom Mittel der jeweiligen Gruppe bedeutet. N ist die Anzahl der Messungen und g die Anzahl der Gruppen.

Diskussion

Die genaue Menge an restlichem Hafnium in dem Reinzirkonträger wird graphisch bestimmt. Die experimentelle Kurve für die Konzentration zwischen 1 und 10% wird, wie oben beschrieben, erhalten. Wenn man den Prozent-Hafniumwert jeder Standardmischung um 0,95% erhöht und die Kurve mit den gleichen Intensitätsverhältnissen neu zeichnet, erhält man eine Gerade. Daraus geht hervor, daß der Reinzirkonträger noch 0,95% Hafnium enthielt (Abb. 4, Kurve II).

Der Konzentrationsbereich kann zu den niedrigen Konzentrationen hin durch Verwendung eines hochgereinigten Zirkonoxidträgers stark erweitert werden. Diese Beobachtung ergibt sich daraus, daß man auch nach Vorschalten eines 10%-Durchlässigkeitsfilters die Hafniumlinie von 3106,57 Å immer noch feststellen kann. Nach oben kann der Meßbereich durch Auswahl eines anderen Spektrallinienpaares verschoben werden.

Das Verfahren erlaubt auch die Verwendung anderer Spektrographen, wie zum Beispiel des großen Hilger E 478 oder des mittleren Q 24 von Carl Zeiss, Jena, da die Zelle so konstruiert ist, daß sie auch in die Elektrodhalterungen der genannten Geräte paßt.

Die Methode wurde an Hand zweier Zirkonproben unbekanntem Hafniumgehalts geprüft. Abgewogene Mengen Hafniumoxid wurden diesen Proben zugefügt und so zwei neue Standardmischungen erhalten. Jede Probe und die aus ihnen dargestellten Standardmischungen werden

analysiert und die Ergebnisse durch Auswertung der Kurve II, Abb. 4 festgestellt. Diese sind in Tab. 2 zusammengestellt, wobei C den unbekanntem Hafniumgehalt in den Proben bedeutet.

Tabelle 2

Proben	Gesamtmenge HfO_2 aus Kurve II	Berechn. Menge HfO_2 *
Probe 1: $C\%$ HfO_2 (unbekannt)	1,30	—
Standard 1 a: $C + 0,2\%$ HfO_2	1,50	0,20
Standard 1 b: $C + 2\%$ HfO_2	3,35	2,05
Probe 2: $C\%$ HfO_2 (unbekannt)	1,40	—
Standard 2 a: $C + 0,5\%$ HfO_2	1,90	0,5
Standard 2 b: $C + 5\%$ HfO_2	6,40	5,0

* Unter Verwendung der Kurve.

Die Genauigkeit der Werte beträgt 2,5%. Die Ergebnisse der Tab. 2 wurden in einem Zeitraum von mehreren Monaten und von verschiedenen Analytikern in unserem Laboratorium erhalten.

Durch das Arbeiten in einer Gasatmosphäre wird der Hintergrund beseitigt, wodurch ein günstigeres Linien—Hintergrund-Intensitätsverhältnis erreicht wird. Eine Hintergrundkorrektur ist daher nicht notwendig, was nicht nur die zu deren Berechnung nötige Zeit spart, sondern auch die Genauigkeit der Bestimmung der Standardabweichung steigert.