

# Atomemissionsspektralanalyse von Niob und Tantal in den Matrizes Kohlenstoff und Siliziumdioxid

R. RAUTSCHKE, O. KONONOWA und P. MUNZERT

*Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Sektion Chemie,  
4020 Halle/S., DDR*

Eingegangen am 24. August 1981

Die spektralanalytische Bestimmung von Niob und Tantal in geochemischen Proben und technischen Materialien wird durch die Bildung schwerflüchtiger Verbindungen während der Anregung im Gleichstrombogen oft behindert. Durch den Zusatz geeigneter thermochemischer Reagenzien wird die Bildung vor allem von Carbiden unterdrückt, so daß die Nachweisgrenzen von Niob und Tantal verbessert werden. Die beiden Elemente wurden sowohl in einer C- als auch in einer SiO<sub>2</sub>-Matrix untersucht, wobei als thermochemische Reagenzien LiF, LiF + AgNO<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub> und AgNO<sub>3</sub> + C dienten. In einer C-Matrix bewährte sich als thermochemischer Zusatz LiF, in einer SiO<sub>2</sub>-Matrix ein Zusatz von AgNO<sub>3</sub> + C.

Spectrochemical determination of niobium and tantalum in geochemical samples and technical materials is often impeded by formation of nonvolatile compounds which arise in the course of excitation by direct current arc. By addition of suitable thermochemical reagents the formation of such compounds, especially of carbides, can be suppressed, which affects favourably the limits of detection for niobium and tantalum. Analyses for these two elements were run in C- and SiO<sub>2</sub>-matrix and as thermochemical reagents the compounds LiF, LiF + AgNO<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub>, and AgNO<sub>3</sub> + C were used. From among those LiF added to a C-matrix and AgNO<sub>3</sub> + C added to a SiO<sub>2</sub>-matrix produced the desired effect.

Спектральное определение ниобия и тантала в геохимических образцах и технических материалах часто затруднено вследствие образования труднолетучих соединений в условиях дуги постоянного тока. Включением добавок термохимических реактивов было достигнуто улучшение чувствительности определения, прежде всего предотвращением образования карбидов. Эти элементы были исследованы в матрицах С и SiO<sub>2</sub> и в качестве термохимических реагентов служили LiF, LiF + AgNO<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub> и AgNO<sub>3</sub> + C. В случае матрицы С оправдала себя добавка LiF, а в случае матрицы SiO<sub>2</sub> добавка AgNO<sub>3</sub> + C.

In den letzten Jahren nahm die technische und wissenschaftliche Bedeutung von Spurenelementen erheblich zu. Dabei sind die Elemente der 5. Nebengruppe des Periodensystems z. B. Niob und Tantal aufgrund ihrer breiten Anwendung in Industrie und Technik von besonderem Interesse. Die in der Literatur [1—3] beschriebenen Ergebnisse der spektralanalytischen Bestimmung dieser Elemente werden durch ungenügende Reproduzierbarkeit gekennzeichnet, da diese Elemente, und insbesondere Tantal, sehr stabile und schwerflüchtige Verbindungen bilden. Andererseits interessiert sich die Geologie für die Identifizierung von Gesteinsproben und das Auftreten von Spurenelementen in geologischen Matrices. Dementsprechend war das Ziel der vorliegenden Arbeit, die spektroskopische Bestimmung von Niob und Tantal in einer Silikatmatrix zu verbessern. Zum Vergleich wurden Untersuchungen dieser Elemente in einer Kohlenstoffmatrix herangezogen.

## Experimenteller Teil

### Versuchsbedingungen

Substanzen	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> p.a.
Matrices	Spektralkohlepulver (Elektrokohle Lichtenberg) EK 1, SiO <sub>2</sub>
Proben	Die Analysesubstanzen wurden mit den Matrices C oder SiO <sub>2</sub> gemischt, so daß sich in jeder Probe nach dem Homogenisieren 0.1% Niob und 1.0% Tantal bezogen auf die Gesamteinwaage befanden
Thermochemische Reagenzien	LiF, Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , GeO <sub>2</sub> , AgNO <sub>3</sub> , C wurden in verschiedenen Konzentrationen den jeweiligen Proben zugemischt. Die Mischung AgNO <sub>3</sub> + C diente nur in der SiO <sub>2</sub> -Matrix als thermochemisches Reagenz
Spektrograph	PGS 2, Plangitterspektrograph (VEB Carl Zeiss, Jena) Blaze-Wellenlänge 300 nm, 1. Ordnung, $\alpha = 5.60$ Grad, Strichzahl 651, einfacher Durchgang
Anregungsgerät	UBI 1 (VEB Carl Zeiss, Jena)
Anregung	Gleichstromdauerbogen 220 V, 10 A
Elektroden	Anode (Trägerelektrode) Elektrokohle Lichtenberg Form 107, T 1 Katode (Gegenelektrode) Elektrokohle Lichtenberg Form 102, T 1
Elektrodenabstand	3 mm
Zwischenblende	5 mm
Filter	Dreistufenfilter, Quarz-Pt-Filter 10% Durchlässigkeit
Spaltbreite	0.05 mm
Spektralplatten	ORWO WU 3 blau extra hart
Belichtungszeit	Totalverdampfung 240 s
Analysenlinien	Nb I 335.8 nm, Ta I 265.7 und 331.1 nm

Für alle Bestimmungen der Intensitäten aus den gemessenen Schwärzungswerten mit Hilfe von Transformation und Untergrundkorrektur wurde das von *Udelnow* [7] ausgear-

beitete Programm *Spektr* verwendet. In dieser Arbeit wurden folgende Berechnungsschritte dieses Programms durchgeführt:

- Eingabe der Meßwerte und Speicherung der Spektren auf Magnetband,
- Schwärzungstransformation,
- Berechnung der mittleren  $\bar{Y}$ -Werte.

### Ergebnisse und Diskussion

Wie schon in der Arbeit [3] gezeigt wurde, wird die spektrochemische Analyse von Niob und Tantal in geochemischen Proben und technischen Produkten erschwert, weil während der Anregung im Gleichstrombogen die Bildung von schwerflüchtigen Verbindungen stattfindet. Durch Zugabe geeigneter thermochemischer Reagenzien kann aber die Analyse dieser Elemente sehr verbessert werden. Die Ergebnisse mit den in dieser Arbeit erprobten Verdampfungshilfen LiF, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub> und C sowie AgNO<sub>3</sub> + C für die Silikatmatrix sind in Tabelle 1 und Abb. 1 und 2 dargestellt.

Tabelle 1

Einfluß von thermochemischen Reagenzien auf die Intensitätsänderungen der Atomlinien von Niob und Tantal

Element	Zusatz	$\bar{Y}$ -Werte	
		C-Matrix	SiO <sub>2</sub> -Matrix
Nb	ohne Zusatz	0.185 ± 0.027	0.879 ± 0.045
	10% LiF	0.792 ± 0.051	0.873 ± 0.067
	10% Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.427 ± 0.044	1.245 ± 0.070
	10% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.798 ± 0.138	1.184 ± 0.045
	10% GeO <sub>2</sub>	—	1.153 ± 0.061
	10% C	—	1.178 ± 0.068
	10% AgNO <sub>3</sub>	—	1.065 ± 0.054
	10% AgNO <sub>3</sub> + 15% C	—	1.117 ± 0.046
Ta	ohne Zusatz	0.495 ± 0.097	1.505 ± 0.130
	10% LiF	0.986 ± 0.028	0.523 ± 0.173
	10% Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.548 ± 0.048	0.588 ± 0.192
	10% LiF + 10% AgNO <sub>3</sub>	0.928 ± 0.057	—
	10% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.562 ± 0.053	0.601 ± 0.168
	10% GeO <sub>2</sub>	—	0.468 ± 0.283
	5% AgNO <sub>3</sub>	—	0.579 ± 0.176
	10% C	—	0.584 ± 0.193
	5% AgNO <sub>3</sub> + 20% C	—	0.666 ± 0.054

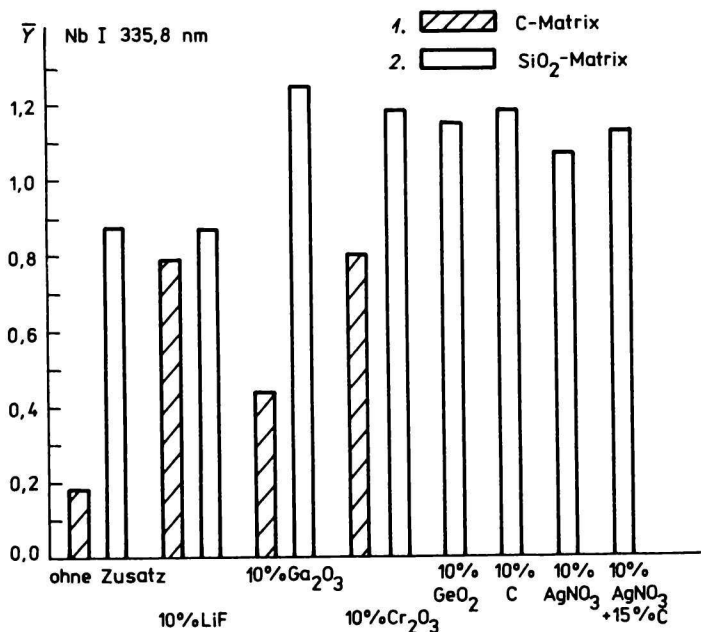


Abb. 1. Einfluß von einigen thermochemischen Reagenzien auf die Linienintensität von Niob.  
 1. Kohlenstoffmatrix; 2. SiO<sub>2</sub>-Matrix.  
 Analyselinie von Niob: Nb I 335.8 nm.

Wie aus den Abbildungen und der Tabelle ersichtlich ist, werden die besten Resultate für Niob und Tantal in der Kohlenstoffmatrix durch den Zusatz von 10% LiF erreicht. Der Einfluß von LiF beruht nach *Boumans* [4] darauf, daß der Zusatz von Li-Ionen die Elektronendichte im Plasma erhöht und dadurch die Plasmatemperatur vermindert. Damit wird die Verweilzeit der Teilchen im Plasma vergrößert und der Untergrund gesenkt. Besonders hohe Linienintensitäten für Niob in der SiO<sub>2</sub>-Matrix konnten durch Zugabe von Oxiden (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sowie von AgNO<sub>3</sub>, C oder deren Mischung erzielt werden. Bei der Bestimmung von Tantal in der SiO<sub>2</sub>-Matrix wurde als bestes thermochemisches Reagenz eine Mischung von 5% AgNO<sub>3</sub> und 20% Kohlenstoff festgestellt. Diese Verbindungen üben eine stabilisierende Wirkung auf das Bogenplasma aus [5], wodurch eine Erhöhung der Spektrallinienintensität des zu analysierenden Elements erzielt wird.

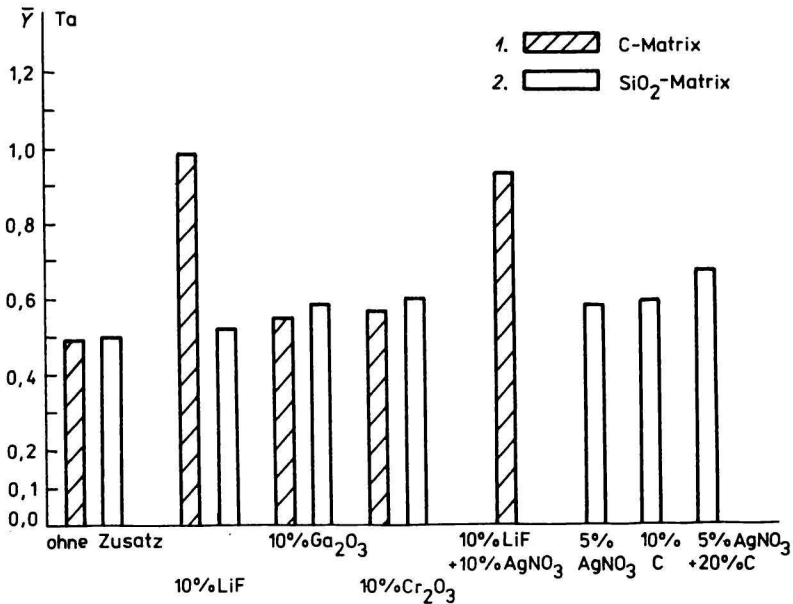


Abb. 2. Einfluß von einigen thermochemischen Reagenzien auf die Linienintensität von Tantal.  
 1. C-Matrix; 2. SiO<sub>2</sub>-Matrix.  
 Analysenlinien von Tantal: Ta I 265.7 nm (C-Matrix), 331.1 nm (SiO<sub>2</sub>-Matrix).

Tabelle 2

Nachweisgrenzen für Niob und Tantal

Analyseelement	Zusatz	Nachweisgrenze in µg/g
<i>C-Matrix</i>		
Nb	10% LiF	1.00
Ta	10% LiF	7.00
<i>SiO<sub>2</sub>-Matrix</i>		
Nb	10% AgNO <sub>3</sub> + 15% C	1.00
Ta	5% AgNO <sub>3</sub> + 20% C	500.0

Ausgehend von diesen Ergebnissen erfolgte die Bestimmung der Nachweisgrenzen für Niob und Tantal in den beiden Matrizes aufgrund der in [6] diskutierten Bedingungen. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

## Literatur

1. Rautschke, R., Michael, P. und John, S., *Z. Chem.* 18, 29 (1978).
2. Autorenkollektiv, *Methoden der Spektralanalyse, Lehrmaterial*, Berlin 1976.
3. Ryspekova, Z. A. und Schwarzman, M. E., *Sovremennyje metody analiza mineralnogo syrja*. Alma-Ata 1980.
4. Boumans, P. W. J. M., *Theory of Spectrochemical Excitation*. Hilger & Watts Ltd., London 1966.
5. Schroll, E., *XIV. CSI*, S. 396. Scientific Society of Mechanical Engineers, Debrecen 1967.
6. Pliško, E., *Symposium über Bestimmungsmethoden von niedrigen Konzentrationen der Elemente in Rohstoffen*, S. 13, Smolenice 1969.
7. Udelnow, A., *Dissertation*. Martin-Luther-Universität, Halle 1981.