

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

# Opracowanie metodyki oznaczania pierwiastków z grupy metali przejściowych w stopach NiAl z zastosowaniem atomowej spektrometrii absorpcyjnej

## *Development of transition metals' determination procedure in Ni-Al alloys by means of atomic absorption spectrometry*

Adriana Pączek, Ewelina Leńczyk, Witold Reczyński

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

---

**ABSTRAKT:** Stop Ni - Al bardzo dobrze sprawdza się jako materiał wykorzystany do konstrukcji elementów pracujących w warunkach wysokich temperatur. W celu poprawienia właściwości przeciwkorozyjnych tego stopu stosuje się m.in. Hf oraz Y. Aby opracować metodykę oznaczenia tych pierwiastków w stopie międzymetalicznym, użyto technikę F - ASA z wykorzystaniem płomienia acetylen - podtlenek azotu. W pierwszym etapie ustawiono optymalne parametry pracy spektrometru absorpcji atomowej, po czym oceniono liniowość oraz precyzję metody, a także wpływ matrycy na oznaczanie Y i Hf. Następnie opracowano procedurę rozтворzenia stopu, po czym dokonano ilościowego oznaczenia analitów w próbkach stopów.

**ABSTRACT:** The Ni - Al alloys perform well as a material used in the construction of components working in high temperatures. In order to improve the anti - corrosive properties of this alloy, Hf and Y are readily used. To develop a methodology for the determination of these elements in the intermetallic alloy, F - AAS with C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> - N<sub>2</sub>O flame was used. Firstly, optimal parameters of F - AAS operation were established. Next, linearity and precision were validated and it was checked if composition of the alloy influenced yttrium and hafnium determination. Afterwards, the procedures to dissolve the Ni - Al alloy was elaborated and yttrium and hafnium were quantitatively determined.

---

**Słowa kluczowe:** Stop niklowo - glinowy, itr, hafn, atomowa spektrometria absorpcyjna, płomień acetylen - podtlenek azotu

## 1. Wstęp

### 1.1. Charakterystyka stopu Ni - Al

Stop Ni - Al cechuje się żaroodpornością, wysoką temperaturą topnienia, dobrymi właściwościami mechanicznymi a dodatkowo jest odporny na korozję. Warstwa związku międzymetalicznego Ni - Al jest podstawowym składnikiem dyfuzyjnym pokryć aluminidkowych. Pokrycia te stosowane są w materiałach wykorzystywanych przez przemysł lotniczy, które pracują w temperaturach powyżej 900°C. Materiały takie służą do produkcji łopatek turbin gazowych w silnikach lotniczych pracujących w warunkach przychylnych korozji gazowej czy utlenianiu wysokotemperaturowemu. W pokryciach, która zwiększa odporność na wysokie temperatury, fazą jest  $\beta$ -NiAl. Podczas użytkowania pokrycia ochronnego NiAl wytwarza się związek  $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al kosztem Al co skutkuje pogorszeniem właściwości żaroodpornych. Duży wpływ na powstawanie korozji wysokotemperaturowych ma obecność siarki czy wanadu. Aby poprawić właściwości przeciwkorozyjne stopu jako dodatek stosowane są hafn a także itr, które wiążą siarkę ulepszając w ten sposób przyczepność warstwy tlenkowej. Hafn jako pierwiastek reaktywny może zmniejszać stałą szybkości utlenienia w 1100°C dziesięciokrotnie już w ilości około 1% mas. Przykładowe dodatki dostarczające itr i hafn do powłoki aluminidkowej to [1,2,3,4,5,6,7,8]:

- itr: chlorek itru, bromek itru, jodek itru, fluorek itru, 2-etyloheksanian itru, tlenek izopropolanian itru, hydrat octanu itru, hydrat szczawianu itru itd.
- hafn: chlorek hafnu, bromek hafnu, jodek hafnu, fluorek hafnu, octan hafnu, azotan hafnu, tert- butanol hafnu itd.

### 1.2. Charakterystyka itru

Itr został odkryty w roku 1794 przez fińskiego chemika Johana Gadolina z minerału iterbit. Nazwa tego minerału zaczerpnięta jest z nazwy wioski Ytterby położonej koło Stockholmu, gdzie minerał został odkryty.

Itr zaliczany jest do skandowców budujących trzecią grupę układu okresowego, rozpoczynają blok d oraz grupę metali przejściowych. Wraz z lantanem i lantanowcami klasyfikowany jest do pierwiastków ziem rzadkich (ang. REE). Itr w temperaturze pokojowej pokrywa się warstwą tlenku. W wysokich temperaturach reaguje z: tlenem, azotem, fluorowcami, siarką, fosforem i krzemem. W roztworach wodnych pierwiastek ten występuje głównie w postaci jonu  $Y^{3+}$ .

Istnieje kilka sposobów otrzymania Y. Jednym z nich jest elektroliza tlenku itru w  $LiF/YF_3$ , kolejnym redukcja fluorku itru za pomocą wapnia czy też metalotermia - redukcja tlenku itru magnezem.

Do naturalnych źródeł itru zaliczane są minerały:

- iterbit ( $Y_2Fe^{II}Be_2Si_2O_{10}$ )
- ksenotym ( $YPO_4$ )
- fergusonit ( $YNbO_4$ )
- samarskit ( $Y_4[(Ta,Nb)_2O_7]_3$ )

Itr znalazł szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Wykorzystywany jest w przemyśle elektronicznym jako ferrimagnetyczny granat itrowo - żelazowy ( $3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ ). W postaci  $Y_2O_3$  stosowany jest do produkcji tygli do topienia m.in. tytanu. Dodatkowo, tlenek ten nadaje  $ZrO_2$  zdolność do przewodzenia prądu elektrycznego. W przemyśle metalurgicznym niewielki dodatek itru do stali (1%) poprawia jej właściwości żaroodporne. Metal ten używany jest również w reaktorach jądrowych, technologiach laserowych (monokryształ YAG; granat itrowo - glinowy) oraz w motoryzacji i medycynie. Jako izotop  $^{90}Y$  emituje promieniowanie  $\beta$  o dużej energii, dzięki czemu służy m.in. do walki z nowotworami neuroendokrynnymi oraz nowotworami wątroby. Znajduje też zastosowanie w leczeniu przewlekłego zapalenia błony maziowej stawu kolanowego metodą radiosynowektomii [ 9, 10, 11, 12, 13].

### 1.3. Charakterystyka hafnu

Bezpośrednio po skandowcach swoje miejsce w bloku d zajmują tytanowce, do których zaliczają się tytan, cyrkon oraz hafn. Hafn został odkryty przez węgierskiego fizykochemika Gyorgya Józefa von Hevesya współpracującego z holenderskim fizykiem Dirkiem Costerem w 1922 roku. Hafn nie jest spotykany jako podstawowy składnik żadnego minerału. Pierwiastek ten stanowi domieszkę w minerałach cyrkonu tj. baddeleit ( $ZrO_2$ ) oraz cyrkon ( $ZrSiO_4$ ). Rozdzielenie metali hafnu i cyrkonu odbywa się na m.in. na drodze termicznego rozkładu kompleksowych fluorków, frakcjonowanej krystalizacji soli przeważnie potasowych i amonowych, selektywnej ekstrakcji czy elektrolizy stopionych soli. Hafn można otrzymać metodą metalotermiczną przez redukcję czterochlorku hafnu np. metalicznym magnezem.  $HfF_4$  uzyskuje się na drodze brykietowania dwutlenku hafnu z węglem, po czym brykiety są koksowane i chlorowane. Hafn jest srebrzystoszarym, błyszczącym metalem, jednocześnie twardym i ciągliwym. Cechuje go wysoka odporność korozyjna jak i temperatura spalania. Ponadto hafn odporny jest na działanie wysokich temperatur. Związki hafnu są

najtrwalsze gdy występuje on na +4 stopniu utlenienia choć występują też związki, w których hafn występuje ma +3, a jak podają niektóre źródła także na +2 stopniu utlenienia [4].

Duży przekrój czynny jądra hafnu ułatwiający wychwytywanie neutronów, wysoka odporność korozyjna i temperatura topnienia przyczyniają się do szerokiego zastosowania hafnu. Z tego powodu metal ten można wykorzystać w reaktorach jądrowych, przy produkcji katod do lamp elektronowych (gdyż podczas podgrzewania z łatwością wydziela elektrony) a tlenek hafnu jako katalizator znalazł zastosowanie w procesie syntezy związków organicznych oraz produkcji szkła, które pochłania neutrony. Hafn, stanowiąc dodatek do molibdenu czy wolframu, przeciwdziała rekrytalizacji włókien stosowanych w lampach elektrycznych [10, 14, 15, 16, 17, 18].

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Aparatura i odczynniki

#### 2.1.1 Użyta aparatura

- Spektrometr ASA (typ 3110 firmy Perkin Elmer, produkcja USA)
- Waga analityczna (Radwag, AS 110/C/2)
- Suszarka laboratoryjna
- Płyta grzewcza

#### 2.1.2 Użyte odczynniki

- roztwór wzorcowy Y (1000 mg/l Atomic Spectroscopy Standard, Perkin Elmer, USA)
- roztwór wzorcowy Hf (1000 mg/l Atomic Spectroscopy Standard, Perkin Elmer, USA)
- roztwór wzorcowy Ni (1000 mg/l Atomic Spectroscopy Standard, Perkin Elmer, USA)
- roztwór wzorcowy Al (1000 mg/l Atomic Spectroscopy Standard, Perkin Elmer, USA)
- HNO<sub>3</sub> (stężenie 65%, klasa czystości Suprapur, firma Merck, Niemcy)
- HCl (stężenie 30%, klasa czystości Suprapur, firma Merck, Niemcy)
- HF (stężenie 40% klasa czystości Suprapur, firma Merck, Niemcy)
- NaCl (klasa czystości cz.d.a firmy POCH Gliwice)

### 2.2. Ustawienie parametrów pracy F - ASA

W celu ustawienia parametrów pracy F - ASA przygotowano roztwory wzorcowe Y50 i Hf400, ustalono optymalną temperaturę atomizacji oraz wykonano kalibrację metody ilościowego oznaczenia itru i hafnu.

#### 2.2.1. Ustalenie temperatury atomizacji

Optymalna temperatura pozwala na otrzymanie wysokiego sygnału absorbancji, a co za tym idzie gwarantuje wysoką czułość metody. Aby osiągnąć tą temperaturę niezbędne było ustalenie optymalnych stosunków objętościowych acetylenu i podtlenku azotu w mieszaninie. W tym celu wykorzystano procedurę zamieszczoną w książce obsługi wydanej przez Perkin Elmer dla modelu 3110 Atomic Absorption Spectrometer, na którym wykonane zostały oznaczenia.

Rozpoczynając pracę na spektrometrze ASA (typ 3110 firmy Perkin Elmer, produkcja USA) konieczne było ustawienie parametrów spektralnych takich jak długość fali linii rezonansowej i szerokość szczeliny monochromatora. Oznaczenie ilościowe itru wymaga zastosowania palnika tytanowego o połowę mniejszej niż standardowa (10 cm) długości szczeliny. Po jego zamontowaniu konieczna jest optymalizacja położenia palnika. Wykonuje się ją wykorzystując lampę miedziową HCL (parametry spektralne pomiaru przedstawiono w tabeli 2.2.1.1) i jeden z roztworów

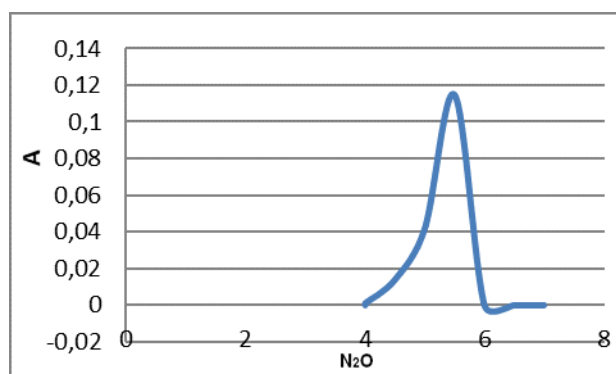
wzorcowych tego pierwiastka. W trakcie procedury ustalenia przepływu gazu jak i wykonywanych pomiarów, istotne było utrzymanie głowicy palnika w stałej temperaturze przez chłodzenie układu wodą re - destylowaną (lub badanymi roztworami). Optymalizacja polegała na ciągłym pomiarze absorbancji dla roztworu wzorcowego itru o stężeniu 50 mg/l przy zmieniających stosunkach objętościowych gazu palnego i utleniacza za pomocą panelu sterowania z rotametrem kulkowym (tab.2.2.1.2, rys.2.2.1.1).

**Tab.2.2.1.1.** Parametry spektralne dla oznaczenia Y i Hf.

Parametr	Rodzaj lampy HCL	
	Itrowa	Hafnowa
Długość fali rezonansowej [nm]	410,2	286,6
Szczelina monochromatora [nm]	0,2	0,2

**Tab. 2.2.1.2.** Optymalizacja przepływu gazu.

Absorbancja	Stosunek gazów	
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O
0	3,5	4
0,001	3	4
0,014	3	4,5
0,042	3	5
0,115	3	5,5
0	3	6
0	3	6,5
0	3	7

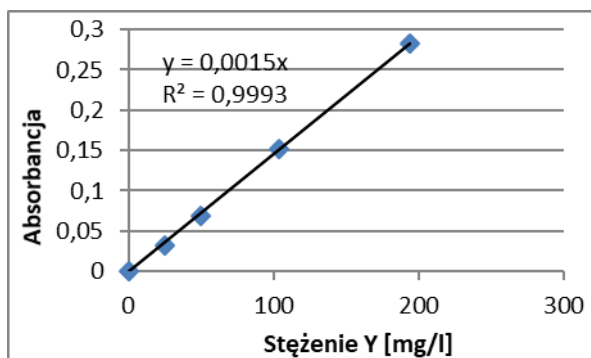


**Rys.2.2.1.1.** Zależność absorbancji od ilości N<sub>2</sub>O; r- wzorcowy Y o stężeniu 50 mg/l.

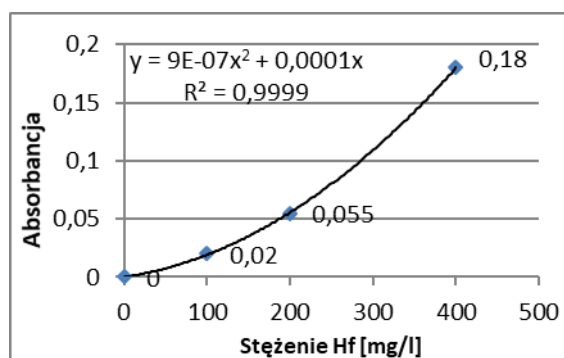
Jak wynika z tabeli 2.2.1.2 oraz rysunku 2.2.1.1 maksymalna wartość absorbancji wynosząca 0,115 została zanotowana gdy stosunek objętościowy gazów wynosił: 3 jednostki C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> do 5,5 jednostek N<sub>2</sub>O. Przepływ gazu wykonano dla wzorca Y50. Ustalony stosunek gazów (a zatem temperatura atomizacji) był również właściwy dla ilościowego oznaczania hafnu (optymalizację wykonano dla roztworu wzorcowego Hf o stężeniu 400 mg/l - Hf400).

### 2.3. Kalibracja ilościowego oznaczenia Y i Hf

W celu wykonania kalibracji dla itru sporządzono cztery roztwory wzorcowe  $Y_{25}$ ,  $Y_{50}$ ,  $Y_{100}$  oraz  $Y_{200}$ . Dodatkowo przygotowano roztwór  $Y_{50}$  z dodatkiem HF. Kwas ten został użyty w procedurze roztwarzania stopu, dlatego też konieczne było sprawdzenie czy jego obecność nie wpływał na wielkość sygnału pochodzącego od itru. W przypadku Hf sporządzono trzy roztwory wzorcowe  $Hf_{100}$ ,  $Hf_{200}$  oraz  $Hf_{400}$ .



Rys.2.3.1. Krzywa kalibracji oznaczania Y.



Rys.2.3.2. Krzywa kalibracji oznaczania Hf.

Dla oznaczenia Y otrzymano liniowy wykres krzywej kalibracji (rys.2.3.1) o wysokim współczynniku regresji równym 0,9993. Wykonana kalibracja pozwoliła odtworzyć zależność między mierzonym sygnałem pochodzącym od itru (absorbancja) oraz stężeniem pierwiastka.

Podczas wykonywania kalibracji dla Hf, nie otrzymano liniowej zależności między stężeniami wzorców hafnu a absorbancją. W nielicznych przypadkach, przy oznaczaniu ilościowym metali zarówno techniką F - ASA jak i GS - ASA, obserwuje się nieliniową zależność sygnału od stężenia analitu, co prawdopodobnie wynika z charakteru przebiegu procesów wysokotemperaturowych, trudnych do opisanie termodynamicznie. Tego typu krzywe kalibracyjne są jednak wykorzystywane w praktyce analitycznej pod warunkiem powtarzalności ich przebiegu. W przypadku oznaczania ilościowego Hf metodą ASA, techniką płomieniową taka sytuacja zaistniała – trzykrotne powtórzenie kalibracji z wykorzystaniem roztworów wzorcowych dało bardzo zbliżone wyniki i prawie identyczny przebieg krzywej kalibracyjnej. Przyjęto więc, że krzywa kalibracyjna (rys.2.3.2) może stanowić podstawę analizy ilościowej Hf w badanych próbkach.

W przypadku roztworu  $Y_{50}$  zaobserwowano tłumienie sygnału Y przez dodatek st. HF (0,25 ml do kolby 50 ml) o ponad 15%. W przypadku oznaczenia Hf, tłumienie sygnału przez ten kwas nie przekraczało 10%. W związku z tym, kwas ten został użyty jedynie do roztwarzania próbek, w których oznaczano hafn.

## 2.4. Walidacja liniowości i precyzji metody

W celu sprawdzenia ograniczeń i przydatności metody oznaczenia itru techniką płomieniową, dokonano walidacji wybranych parametrów tj.: liniowości oraz precyzji. Parametry te posłużyły do weryfikacji opracowanej procedury pomiarowej.

### 2.4.1 Walidacja liniowości

Liniowość metody określono przez wykonanie krzywych kalibracji dla Y i Hf (rys 2.3.1 oraz rys.2.2.2). W przypadku oznaczenia stężenia analitu na poziomie śladowym, za kryterium akceptacji przyjmuje się współczynnik korelacji większy od 0,98 [19]. Uzyskany współczynnik korelacji dla oznaczeń Y wyniósł 0,9993, co świadczyło o spełnieniu kryterium akceptacji dla liniowości metody. W przypadku oznaczenia Hf obserwuje się nieliniową zależność sygnału od stężenia analitu w przyjętym zakresie stężeń (rys.2.3.2).

### 2.4.2. Precyzja metody

Precyzja metody analitycznej obejmuje parametry takie jak powtarzalność oraz odtwarzalność. W tym przypadku jako parametr walidacyjny wybrano powtarzalność, którą sprawdzono przez wykonanie pomiaru stężenia pierwiastków w roztworach wzorcowych Y50 oraz Hf400 w dziesięciu powtórzeniach. Uzyskane wyniki zebrano w tabelach 2.4.2.1 oraz 2.4.2.2.

**Tab. 2.4.2.1.** Powtarzalność wyników dla Y<sub>50</sub>.

LP	Mierzone stężenie roztworu wzorcowego Y <sub>50</sub> [mg/l]	Absorbancja
1	52,54	0,077
2	52,19	0,076
3	50,03	0,073
4	50,76	0,074
5	51,24	0,075
6	51,08	0,075
7	50,32	0,073
8	50,27	0,073
9	50,76	0,074
10	49,58	0,072
<b>Wartość średnia</b>	50,88	0,074
<b>Błąd pomiaru % RSD*</b>		1,80

**Tab. 2.4.2.2.** Powtarzalność wyników dla oraz Hf<sub>400</sub>.

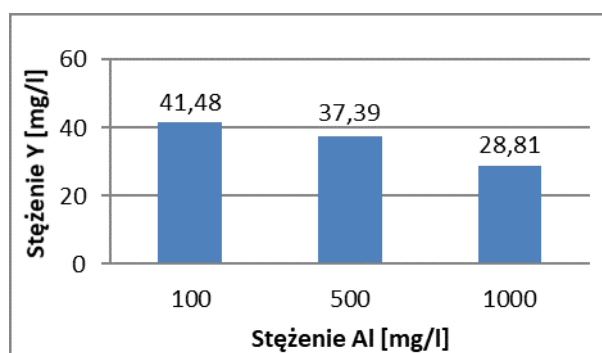
LP	Mierzone stężenie roztworu wzorcowego Hf <sub>400</sub> [mg/l]	Absorbancja
1	404,75	0,184
2	396,27	0,178
3	405,93	0,186
4	396,98	0,179
5	401,23	0,181
6	402,68	0,183
7	396,92	0,189
8	405,24	0,186
9	403,57	0,184
10	395,97	0,176
<b>Wartość średnia</b>	400,95	0,183
<b>Błąd pomiaru % RSD*</b>		1,01

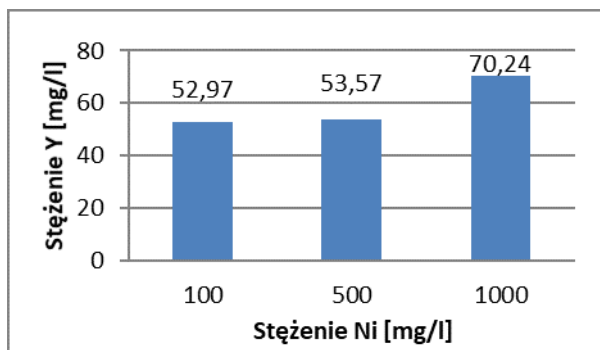
\* % RSD mniejsze od 15% [19]. Uzyskany współczynnik tej wartości wyniósł 1,80% dla itru oraz 1,01% dla hafnu co świadczyło o spełnieniu kryterium akceptacji dla precyzji metody. Na podkreślenie zasługuje bardzo wysoka precyzja oznaczeń obu pierwiastków tą trudną techniką metody ASA.

## 2.5. Ocena wpływu matrycy na oznaczenie Y i Hf w stopie Ni - Al

### 2.5.1. Ocena wpływu matrycy na oznaczenie Y

W celu oceny wpływu matrycy na oznaczenie Y sporządzono serię roztworów wzorcowych Y(50 mg/l) o różnym stężeniu Al oraz Ni (głównych pierwiastków składowych analizowanych próbek stopowych).

**Rys.2.5.1.1.** Wpływ dodatku Al na oznaczenie Y.

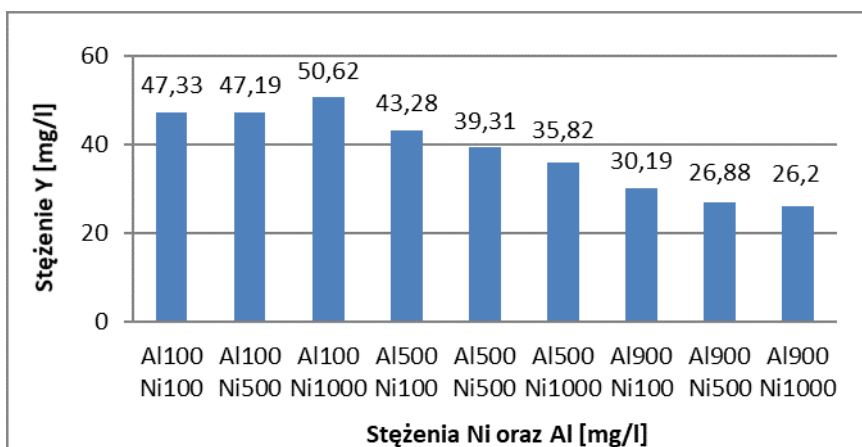


Rys.2.5.1.2. Wpływ dodatku Ni na oznaczenie Y.

Wzrost stężenia glinu (rys.2.5.1.1) powodował obniżenie sygnału pochodzącego od itru, co może świadczyć o tworzeniu się związków międzymetalicznych lub tlenków mieszanych powodujących interferencje chemiczne. Przy najwyższym dodatku Al, mierzone stężenie Y było niższe o ponad 30%.

Wzrost stężenia niklu (rys.2.5.1.2) skutkowało zwiększeniem sygnału analitycznego i zawyżenie mierzonego stężenia itru. Na tej podstawie można wnioskować, że zmiana ta może być spowodowana pojawieniem się interferencji spektralnych o trudnym do określenia pochodzeniu.

W zaobserwowanej sytuacji, gdy jeden z głównych składników analizowanych stopów powoduje obniżenie (Al), a drugi podniesienie (Ni) sygnału analitycznego Y, co stwierdzono na roztworach syntetycznych zawierających analit i jeden z interferentów, konieczne było sprawdzenie równoczesnego wpływu obu składników stopowych na sygnał Y. Przygotowano 9 roztworów, o różnych stężeniach glinu i niklu.



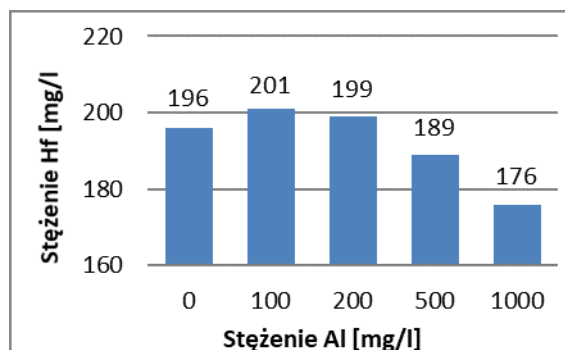
Rys.2.5.1.3. Wpływ dodatku Ni oraz Al na oznaczenie Y.

Zauważono wyraźny wpływ matrycy na oznaczenie stężenia itru (rys.2.5.1.3). Najwyższy sygnał uzyskuje się gdy stężenie glinu w stosunku do stężenia niklu jest dziesięciokrotnie niższe. Choć na podstawie rysunków 2.5.1.1 i 2.5.1.2 zauważono spadek sygnału itru ze wzrostem stężenia glinu oraz proporcjonalny wzrost sygnału itru do niklu, nie można stwierdzić, że wpływ pierwiastków zawartych w matrycy się znosi. Wynika z tego, że podczas wykonywania analizy niezbędna jest wiedza na temat wyjściowego składu stopu i przygotowanie roztworów wzorcowych Y o podobnym składzie do składu próbek, w odniesieniu do składników głównych, w analizowanym przypadku z dodatkiem Al i Ni.

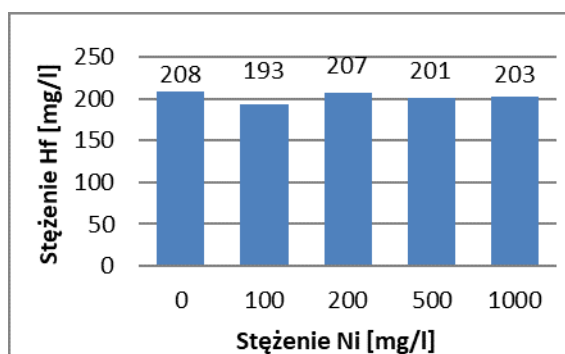


### 2.5.2. Ocena wpływu matrycy na oznaczenie Hf

W celu sprawdzenia wpływu obecności glinu oraz niklu w próbkach, w których oznaczano ilościowo hafn sporządzono serię roztworów wzorcowych Hf (200 mg/l) z dodatkiem omawianych metali po czym wykonano pomiary absorbancji tych roztworów.



Rys.2.5.2.1. Wpływu Al na oznaczenie Hf.



Rys.2.5.2.2. Wpływu Ni na oznaczenie Hf.

Wzrost stężenia glinu (rys.2.5.2.1) powodował obniżenie sygnału pochodzącego od hafnu, a zatem obniżenie mierzonego stężenia. Zależność ta mogła świadczyć o wystąpieniu interferencji chemicznych na skutek tworzenia się trudno dysocjujących związków (tlenków, wodorotlenków lub spineli). Bardzo podobny jakościowo i ilościowo był wpływ glinu na sygnał analityczny itru.

Nie można jednoznacznie ocenić wpływu stężenia niklu na oznaczenie hafnu (rys.2.5.2.2). Uogólniając można stwierdzić, że jego stężenie nie ma znaczącego wpływu na wartość oznaczanego pierwiastka. W tym przypadku nie potwierdza się zależność pomiędzy wzrostem sygnału analitu i wzrostem stężenia niklu, jaką zauważono w pomiarach prowadzonych dla itru dlatego też nie sprawdzono równoczesnego wpływu obu składników stopowych na sygnał Hf.

### 2.6. Roztworzenie stopu

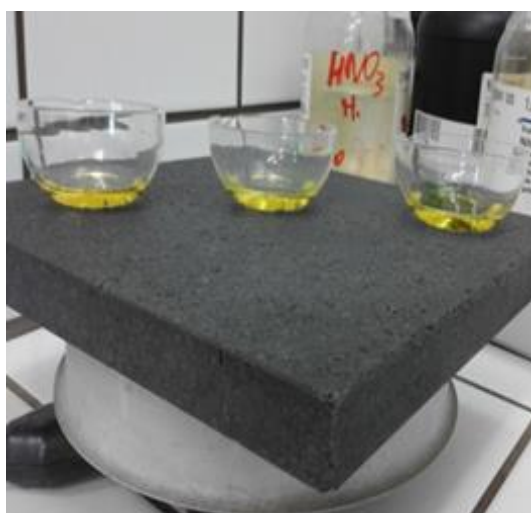
Próbki stopu oznaczone jako B1W-A oraz B2W-B (rys.2.6.1) rozdrobniono w moździerzu Abbicha. W tyglach kwarcowych odważono naważki stopu o masie ok. 0,3g a następnie do naważek dodano 8 ml AqR i pozostawiono pod przykryciem na godzinę. Po tym czasie próbki ogrzewano na płycie grzewczej bardzo wolno by nie dopuścić do strat próbki i analitu na skutek pryskania i dodawano porcjami 2 ml AqR (rys.2.6.2). Sprawdzone również, czy kwas fluorowodorowy przyspiesza roztwarzanie próbek. Podczas roztwarzania stopu zauważono, że proces ten zależał od rozdrobnienia próbki - znacznie szybciej roztwarzały się mniejsze ziarna. Dodatkowo zauważono

wyraźną zmianę zabarwienia roztworu z żółtej na zieloną, co świadczyło o przechodzeniu do niego Ni ze stopu. Odparowanie rozpuszczalnika prowadziło do zagęszczania roztworu i jego zestalania (rys.2.6.3). Przed przesączaniem należało dodać niewielką porcję AqR lub HCl i wody re - destylowanej, by rozpuścić galaretowatą postać roztworzonego stopu. Po przesączeniu roztworów suszono sączi w suszarce laboratoryjnej przez 48 godzin. Po tym czasie sączi zważono, by określić masę roztworzonego stopu, która następnie została wykorzystana do obliczenia stężenia anlitu w próbce. Przygotowane roztwory zbadano metodą ASA w płomieniu acetylen - podtlenek azotu.

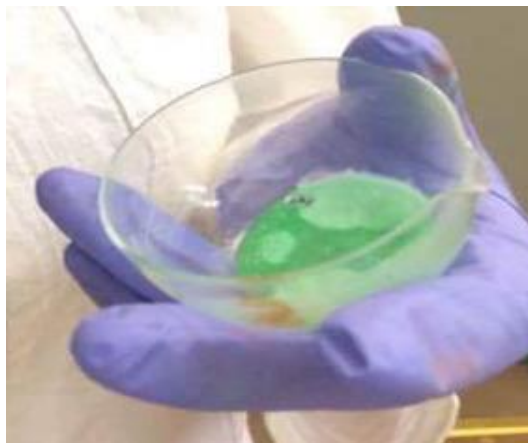
Roztworzenie prowadzono przez 3 dni w przypadku próbek bez dodatku HF oraz 2 dni gdy kwas był dodawany. HF dodany w ilości 0,25 ml (roztwory próbek w kolbie 50 ml) przyspieszył proces roztwarzania, a także przyczynił się do zużycia mniejszej ilości wody królewskiej. Ze względu na tłumienie sygnału pochodzącego od itru przez ten kwas, został użyty jedynie w przypadku próbek do ilościowego oznaczenia Hf.



Rys.2.6.1. Próbki stopu.



Rys.2.6.2. Ogrzewanie stopu w AqR.



Rys.2.6.3. Próbką po rozтворzeniu.

## 2.7. Wykonanie oznaczenia Y i Hf metodą F - ASA

Przed wykonaniem pomiarów stężenia Y i Hf ustawiono parametry spektralne wg tabeli 2.2.1.1. Następnie dobrano odpowiedni stosunek acetylenu do podtlenu azotu (tab.2.2.1.2.), przy którym uzyskano najwyższy sygnał absorbancji i wykonano krzywe kalibracji (rys.2.3.1 oraz rys.2.3.2).

W przypadku Y otrzymane wyniki obarczone są wysokim błędem pomiaru (5,5 - 131,1 %RSD). Pomimo, że w przypadku próbek, dla których błąd pomiaru wynosił 5,5 % RSD oraz 10,5 %RSD, mierzone sygnały absorbancji były zbyt niskie (0,000), by możliwe było ilościowe oznaczenie Y. Sygnały absorbancji są zerowe lub mają wartość poniżej granicy oznaczalności. Granica oznaczalności została wyznaczona jako połowa wartości sygnału (0,037) dla wzorca o najniższym stężeniu (Y25) i wynosiła 0,0185 co odpowiada stężeniu itru 12 mg/l.

W przypadku Hf przeprowadzona analiza pozwoliła na ilościowe oznaczenie analitu w stopie Ni - Al. Dla próbki B1W-A oznaczono stężenie Hf na poziomie  $0,45 \pm 0,01$  [% wag]. W przypadku próbki B2W-B stężenie wynosiło  $1,31 \pm 0,04$  [% wag]. Granica oznaczalności została wyznaczona jako połowa wartości sygnału (0,02) dla wzorca o najniższym stężeniu (Hf100) i wynosiła 0,01, co odpowiada stężeniu Hf 20 mg/l.

## 3. Wnioski

Wykonując ilościowe oznaczenie Y i Hf w międzymetalicznym stopie Ni - Al, należy każdorazowo zweryfikować stosunek gazów na podstawie sygnału absorbancji. Dzięki wykonaniu walidacji parametrów tj. liniowość i precyzja, możliwe było potwierdzenie prawidłowego postępowania podczas wykonywanych oznaczeń.

Podczas analizy zauważono, że składniki stopowe wpływają na występowanie interferencji, co oznacza, że dokładny skład matrycy jest informacją niezbędną przy wykonywaniu oznaczeń. Wykazano, że dodatek HF skraca czas roztwarzania stopu i pozwala na mniejsze zużycie wody królewskiej podczas tego procesu, jednak ze względu na tłumienie przez kwas sygnału pochodzącego od Y nie zaleca się jego stosowania w przypadku oznaczenia itru w stopie Ni - Al. Dodatkowo zauważono, że na roztwarzanie stopu wpływa stopień rozdrobnienia próbki - próbka roztwarzała się tym szybciej, im jej stopień rozdrobnienia był większy. Podczas ogrzewania próbki na płycie grzewczej należy pamiętać, by proces prowadzić bardzo wolno i nie doprowadzać próbki do wrzenia, gdyż może to skutkować stratą zarówno próbki jak i analitu.

Techniką F – ASA możliwe jest ilościowe oznaczenie hafnu w badanej próbce natomiast nie jest możliwe ilościowe oznaczenie itru, ponieważ sygnał pochodzący od analitu nie przekraczał wartość granicy oznaczalności.

## Literatura

- [1] Z. Górny, *Odlewnicze stopy metali nieżelaznych*, Wydawnictwo Naukowo- Techniczne, Warszawa 1992
- [2] D. Łatka, *Zachowanie się stopów NiAl w warunkach wysokotemperaturowego utleniania*, , Czasopismo Techniczne, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, str. 87-95
- [3] M. Kubiczek, M. Burdek, J. Gazdowicz, *Analiza profilowa GD OES składu chemicznego pokryć ze związków międzymetalicznych NiAl modyfikowanych pierwiastkami szlachetnymi i reaktywnymi*, Prace IMŻ 3(2010)
- [4] M. Yavorska, M. Zielińska, K. Kubiak, J. Sieniawski, *Mikrostruktura i odporność na utlenianie izotermicznej powłoki aluminikowej wytworzonej w nieskoaktywnym procesie CVD na podłożu z nadstopu inconel 713 LC*, Komisja Budowy Maszyn PAN- Odział w Poznaniu, Archiwum Technologii Maszyn i Automatyzacji, Vol. 30 na 1, 2010
- [5] L. Swadźba, M. Hetmańczyk, B. Mendala, *Problem degradacji oraz modyfikacji hafnem aluminikowych powłok ochronnych na elementach turbin silników lotniczych*, Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Katowice, Problemy Eksploatacji 4 - 2011, str. 53-64
- [6] Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej, *Elementy silnika turbogazowego z powłokami aluminikowymi i sposób wytwarzania takich powłok aluminikowych na elementach silnika*
- [7] A. Nowotnik, M. Góral, R. Filip, J. Sieniawski, *Technologia i mikrostruktura powłokowej bariery cieplnej uzyskanej metodami natryskiwania plazmowego i aluminiowania gazowego na stopie Re 80*, Inżynieria Materiałowa nr 4/2011, str. 645-647
- [8] L. Swadźba, B. Witala, B. Mendala, Ł. Komendera, W. Suprenak, *Wytwarzanie powłok żaroodpornych na elementach turbin gazowych*, Materiały Ogniotrwałe, str. 25-30
- [9] W. Trzebiatowski, *Chemia nieorganiczna, Wydanie VI*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1965
- [10] L. Kolditz (red.), *Chemia nieorganiczna, Część 2*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1994
- [11] J. Całus - Moszko, B. Białecka, *Potencjał i zasoby metali ziem rzadkich w świecie oraz w Polsce*, Prace Naukowe GIG Górnictwo i Środowisko, Kwartalnik 4/2012
- [12] L. Miszczyk, G. Woźniak, B. Jochymek, J. Spindel, Z. Wygoda, *Ocena skuteczności radiosynowektomii stawu kolanowego przy użyciu 90Y*, Przegląd Lekarski 2007/ 64/7-8
- [13] <http://www.czytelniamedyczna.pl/1501,zastosowanie-technik-medycyny-nuklearnej-w-onkologii.html>, stan na dzień 28.11.2016
- [14] A. Bartecki, *Chemia pierwiastków przejściowych*, WNT, Warszawa 1987
- [15] Z. Gontarz, A. Górski, *Jednopierwiastkowe struktury chemiczne*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne WNT
- [16] W. Blaschke et al (oprac.), A. Bolewski et al (kom. red.), *Wanad - V, tytan - Ti, cyrkon - ZR, hafn - Hf, Surowce mineralne świata*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1982
- [17] A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej, Część 3*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997
- [18] Z. Górny, *Odlewnicze stopy metali nieżelaznych*, Wydawnictwo Naukowo- Techniczne, Warszawa 1992
- [18] <http://home.agh.edu.pl/~kca/Walidacja%20-%20raport%20z%20walidacji.pdf>, stan na dzień 20.05.2017