

BR 9126569

ISSN 0101-3084



**CNEN/SP**

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

**DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE IMPUREZAS EM  
COBRE METÁLICO E ÓXIDO DE COBRE**

**Susy Frey SABATO e Antonio Roberto LORDELLO**

**IPEN - PUB - 320**

**PUBLICAÇÃO IPEN 320**

**NOVEMBRO/1990**

**SÃO PAULO**

**PUBLICAÇÃO IPEN 320**

**NOVEMBRO/1990**

**DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE IMPUREZAS EM COBRE METÁLICO  
E ÓXIDO DE COBRE**

**Susy Frey SABATO e Antonio Roberto LORDELLO**

**DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS**

**CNEN/SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
SÃO PAULO – BRASIL**

**Série PUBLICAÇÃO IPEN**

**INIS Categories and Descriptors**

**B11.00**

**IMPURITIES  
EMISSION SPECTROSCOPY  
COPPER  
COPPER OXIDES**

---

**IPEN - Doc - 3811**

**Aprovado para publicação em 01/10/90**

**Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).**

DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE IMPUREZAS EM  
COBRE METÁLICO E ÓXIDO DE COBRE

Susy Frey SABATO e Antonio Roberto LORDELLO

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
CAIXA POSTAL 11049 - PINHEIROS  
05499 - SÃO PAULO - BRASIL

RESUMO

Apresenta-se um método espectrográfico para a determinação de Al, Bi, Ca, Cd, Cr, Fe, Ge, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sn e Zn em cobre metálico e óxido de cobre. Utilizam-se duas misturas (grafita com ZnO e grafita com GeO<sub>2</sub>) como tampões espectroquímicos. O desvio padrão varia com o elemento mas, em geral, é da ordem de 10%.

4

SPECTROGRAPHIC DETERMINATION OF IMPURITIES IN  
COPPER AND COPPER OXIDE

Susy Frey SABATO and Antonio Roberto LORDELLO

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
CAIXA POSTAL 11049 - PINHEIROS  
05499 - SÃO PAULO - BRASIL

ABSTRACT

An emission spectrographic method for the determination of Al, Bi, Ca, Cd, Cr, Fe, Ge, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sn and Zn in copper and copper oxide is described. Two mixtures (graphite and ZnO; graphite and GeO<sub>2</sub>) were used as buffers. The standard deviation lies around 10%.

## INTRODUÇÃO

A presença de certas impurezas em cobre utilizado na manufatura de componentes eletrônicos influencia algumas propriedades tais como susceptibilidade magnética, calor específico e propriedades termoelétricas. A especificação para o cobre livre de oxigênio (OFHC) exige que a determinação dessas impurezas seja a nível de traços<sup>(1)</sup> (Tabela 1).

TABELA 1. Especificação para cobre de grau eletrônico

ELEMENTO	QUANTIDADE MÁXIMA PERMITIDA ( $\mu\text{g/g Cu}$ )
Bi	10
Cd	1
Pb	10
Hg	1
O	10
P	3
Se	10
S	18
Te	10
Zn	1
Sb, As, Bi, Mn Se, Te, Sn	40

Fromes<sup>(2)</sup> utiliza a técnica do Arco em Glóbulo ("Globule Arc Technique") para determinar uma série de impurezas em cobre eletronicamente puro e ligas de cobre.

Publicover<sup>(3)</sup> utiliza a mesma técnica para determinar vinte e nove elementos sendo que a detecção de P, Zn, Cd e Hg é difícil mas atinge níveis da ordem ou inferiores a  $0,5\mu\text{g/g}$ . As amostras em pedaços são briquetadas a pressão elevada e colocadas num eletrodo plataforma especialmente projetado. Os padrões são confeccionados pela fusão em

forno de indução do cobre espectrográfico com ligas binárias de cobre.

Alguns trabalhos apresentam uma modificação dessa técnica com a adição de um tampão espectroquímico diretamente sobre a amostra metálica. Para determinar traços de ferro em cobre de alta pureza, Tymchuk<sup>(4)</sup> emprega cloreto de cobre. Em outro trabalho<sup>(5)</sup> utiliza fluoreto de cobre para determinar mais de trinta elementos em cobre puro. Para a construção da curva analítica de um determinado elemento utilizou quantidades variáveis de um padrão contendo esse elemento. As intensidades das linhas espectrais se mostraram independentes do tamanho (massa) da amostra, dependendo somente da quantidade presente da impureza.

Nos métodos citados anteriormente os padrões utilizados estão na forma metálica. Para contornar essa dificuldade preparam-se os padrões na forma de pó. Rao<sup>(6)</sup> sintetiza os padrões misturando óxido de cobre da Johnson Matthey com a mistura da Spex (nº 864) que contém 1,34% de cada impureza. A série de padrões é preparada pela diluição sucessiva do padrão concentrado com óxido de cobre puro. Ele emprega uma mistura de grafita e óxido de zinco como tampão espectroquímico para determinar dezoito impurezas.

A fim de verificar a viabilidade de aproveitamento do Rênio existente em cinzas volantes provenientes da usina de processamento de cobre, Kamat<sup>(7)</sup> determina espectrograficamente esse elemento a nível de traços. Os maiores constituintes das cinzas são determinados por um método espectrográfico de diluição. Em geral, estão na forma dos óxidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{CuO}$  na proporção em massa, 10:7:33, respectivamente. Os padrões são, então, sintetizados com composição semelhante às amostras. Como tampão espectro-

químico emprega-se o óxido de gálio.

No presente trabalho, as amostras metálicas são convertidas a óxido. Os padrões são preparados pela mistura dos óxidos dos diversos elementos com o óxido de cobre, obtido pelo tratamento e calcinação do cobre metálico de pureza espectroquímica. Como tampão utilizam-se duas misturas: grafita com óxido de germânio e grafita com óxido de zinco.

#### PARTE EXPERIMENTAL

##### Reagentes Utilizados:

- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ge}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$  e  $\text{ZnO}$  da Johnson Matthey Chemicals Ltd.
- $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  da Spex Industries Inc.
- Grafita SP-2 da National Carbon Co.
- $\text{HNO}_3$  suprapur HERCK.

##### Preparação de Padrões:

Para se obter uma melhor homogeneidade, a idéia inicial para a preparação dos padrões foi a de se misturar diversas alíquotas de soluções padrões dos elementos com uma solução de cobre em meio nítrico. A adição de alguns elementos em meio clorídrico, ainda que em soluções diluídas, causaram perdas significativas de massa durante a calcinação, devido a formação de cloretos voláteis.

Sendo assim, os diversos compostos na forma sólida (óxidos) e o cobre metálico foram colocados em uma cápsula de platina e dissolvidos com ácido nítrico suprapur; se cou-se e procedeu-se a calcinação a  $850^\circ\text{C}$  durante uma hora. A tabela 2 relaciona os compostos e as massas utilizadas para compor 2g desse padrão concentrado (A), que contém 1% de cada impureza em base metálica. Na prática ob-

tem-se 2,1996g do padrão em uma base de óxido. A partir desse concentrado (A) preparou-se um padrão concentrado (B) intermediário (0,1%) e, a seguir, os padrões secundários (500µg/g; 200µg/g; 100µg/g; 50µg/g; 25µg/g; 10µg/g; 5µg/g; 2,5µg/g; 1µg/g; 0,5µg/g) pela diluição sucessiva dos padrões de concentração maior com óxido de cobre.

Esse óxido de cobre é obtido pela dissolução de cobre metálico de pureza espectroquímica com ácido nítrico suprapur, secagem e calcinação a 850°C durante uma hora.

Todos os cálculos envolvidos na preparação dos padrões devem levar em conta que os resultados são expressos em base metálica (µg impureza/g metal). Outro fator a ser considerado é a relação de massas antes e depois da calcinação do cobre. Deve-se utilizar o fator experimental pois a calcinação resulta em mistura de óxidos de cobre (CuO e Cu<sub>2</sub>O). O óxido de cobre obtido da dissolução e calcinação do cobre (Johnson-Matthey) foi analisado por difração de raios-X e o difratograma apresenta como maior componente o CuO. Esse fato está em concordância com o valor experimental da relação entre a massa de óxido de cobre obtida após a calcinação e a massa de cobre metálico inicial. Esse valor situa-se entre as relações dos dois óxidos (CuO/Cu e Cu<sub>2</sub>O/Cu) mas está mais próxima da relação do CuO.

$$\frac{m_{\text{Cu}_2\text{O}}}{m_{\text{Cu}}} \ll \text{fator experimental} < \frac{m_{\text{CuO}}}{m_{\text{Cu}}}$$

$$1,1259 \ll 1,2271 < 1,2518$$

O anexo I apresenta uma explicação mais detalhada dos cálculos da preparação dos padrões.

### Preparação das Amostras:

Dissolve-se a amostra metálica com ácido nítrico suprapur, seca-se e calcina-se a  $850^{\circ}\text{C}$  durante uma hora. Homogeneiza-se o óxido formado em agitador mecânico durante 15 minutos.

A amostra na forma de óxido não recebe tratamento químico; apenas homogeneiza-se em agitador mecânico durante 15 minutos.

### Condições Experimentais:

A Tabela 3 apresenta as condições experimentais. Os elementos a serem determinados foram classificados em grupos I e II pois possuem condições de excitação diferentes.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores das transmitâncias das linhas espectrais foram convertidos para valores de intensidade relativa por meio da curva de calibração da emulsão fotográfica. Construíram-se as curvas analíticas relacionando-se os logaritmos das intensidades com os logaritmos das concentrações para cada elemento. As Figuras 1,2,3,4 apresentam essas curvas analíticas

A Tabela 4 relaciona as raias espectrais utilizadas e as faixas de determinação das impurezas abrangidas pelas curvas analíticas.

Para calcular a precisão do método utilizou-se o padrão nº 4, tendo sido realizadas dezesseis determinações. Com essas medidas, calcularam-se o teor médio e o desvio padrão relativo para cada elemento.

Os desvios padrões relativos, relacionados na Tabela 3, situam-se entre 5,7% e 20,8%. Pode-se observar que 50% desses valores são inferiores a 10% e 75% inferiores a

15%. Esses resultados são compatíveis com a técnica espectrográfica por arco de corrente contínua.

Para a seleção do tampão espectroquímico diversos compostos, bem como a mistura deles com grafita, foram ensaiados. As proporções entre o padrão e o tampão são apresentadas a seguir:

Padrão: Grafita: ZnO (1:1:1)  
 Padrão: Grafita: ZnO (8:1:1)  
 Padrão: Grafita: ZnO (6:2:2)  
 Padrão: Grafita: ZnO (6:3:1)  
 Padrão: Grafita: GeO<sub>2</sub> (1:1:1)  
 Padrão: Grafita: GeO<sub>2</sub> (9:0,5:0,5)  
 Padrão: Grafita; In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:1:1)  
 Padrão: Grafita: SrF<sub>2</sub> (1:1:1)  
 Padrão: Grafita: Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:1:1)  
 Padrão com 10% GeO<sub>2</sub>  
 Padrão com 6% GeO<sub>2</sub>  
 Padrão com 2% GeO<sub>2</sub>  
 Padrão com 6% NaF  
 Padrão com 10% ZnO  
 Padrão com 6% ZnO

Verificou-se também a melhor sensibilidade de detecção em função do tipo de eletrodo. Estudaram-se dois tipos:

- Eletrodo cortado a partir de barras de grafita (National Carbon Co. AGKSP 3809) nas dimensões: cratera de 4mm de diâmetro e 3,75mm de profundidade.
- Eletrodo do tipo "under cut" (Ringsdorff - Werk GmbH RW0006) nas dimensões: cratera de 4,5mm de diâmetro e 4,3mm de profundidade.

As misturas padrão: grafita: ZnO (6:3:1) e padrão: grafita: GeO<sub>2</sub> (9:0,5:0,5) juntamente com o eletrodo RW 0006 constituíram as melhores condições para a determina-

ção de um maior número de impurezas, tanto sob o ponto de vista de detecção como o de reprodutibilidade de resultados.

Com relação à especificação do cobre de grau eletrônico apresentada na introdução deste trabalho, pode-se observar que o Bi, Cd, Pb, Mn e Sn atendem às exigências. O Zn apresentou limite inferior de determinação de  $5\mu\text{g/g}$  o que está próximo à especificação ( $1\mu\text{g/g}$ ).

O elemento P não resultou em boa sensibilidade em qualquer condição ensaiada. Nas condições selecionadas para este trabalho, o elemento As pode ser detectado mas com pequena sensibilidade. Somente os padrões mais concentrados ( $500\mu\text{g/g}$  e  $200\mu\text{g/g}$ ) puderam ser medidos.

O limite mínimo de determinação para o elemento Te foi superior à especificação do cobre de grau eletrônico. Entretanto a curva analítico apresentou uma bom ajuste de pontos e o desvio padrão medido foi relativamente pequeno (5,4%).

Os elementos S e O não são determinados convencionalmente pela técnica de espectrografia de emissão. O Hg não foi incluído na preparação dos padrões pois na dissolução da amostra, ele sublima.

O elemento Se dificilmente pode ser determinado por espectrografia de emissão pois o seu espectro apresenta poucas raias, de pouca intensidade e de comprimentos de onda não detectáveis pelas placas fotográficas convencionais.

Outros elementos não especificados mas presentes (Al, Ca, Cr, Fe, Ge, Mg, Mo, Ni, Si) foram determinados até limites mínimos variados.

Não foi possível calcular a exatidão do método por não se dispor de material de referência certificado.

O método desenvolvido foi aplicado na determinação de impurezas em duas amostras de cobre de alta pureza provenientes do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (CNPq - Campinas). A Tabela 5 apresenta esses resultados.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Sr. Luis Galego Martinez do Laboratório de Difração de Raios-X, IPEN/CNEN-SP, pelos difratogramas de duas amostras de óxido de cobre.

Os agradecimentos são estendidos ao Dr. Spero Penha Morato, chefe do Departamento de Processos Especiais, IPEN -CNEN/SP na época da realização deste trabalho.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for oxygen - free copper in wrought forms for electron devices. (ASTM F 68-82) In: 1983 ANNUAL book of ASTM standards, volume 10.04:Electronics (I).
02. FROMES, J. & SCHATZ, F.V. Spectrographic analysis of copper and copper alloys. Part V: Analysis of high purity copper using the globule arc. (Report, N° 4-267R. Review Copper and Brass Inc., Research Dept, 1956. (Revised).
03. PUBLICOVER, W.E. Spectrochemical analysis oxygen - free electrolytically pure copper by a globule arc procedure. Anal. Chem., 37 (13):1680-1684, 1965.
04. TYMCHUK, P.; DESAULNIERS, J.A.H.; RUSSELL, D.S.; BERMAN, S.S. Spectrographic determination of traces of iron in copper and silver by carrier distillation. Appl. Spectrosc., 21 (3):151-154, 1967.

05. TYMCHUK,P.; MYKYTIUK,A.; RUSSELL,D.S. Spectrochemical analysis of trace impurities in copper using copper fluoride as a carrier distillation agent. Appl. Spectrosc., 22(4):268-271, 1968.
06. RAO,A.S.; DIXIT,M.N. Spectrographic analysis of high purity copper and copper oxide. Bombay, India, Bhabha Atomic Research Centre, 1974 (BARC-759).
07. KAMAT,M.J.; KAIMAL,R.; MALHOTRA,S.K. Determination of trace level rhenium in copper fly ash: a D.C. arc spectrographic method. Bombay, India, Bhabha Atomic Research Centre, 1988 (BARC-1403).

TABELA 2- Relação dos compostos e massas necessários para compor o concentrado A (que contém 1% de cada impureza em base metálica).

ELEMENTO	COMPOSTO DE PARTIDA	MASSA EM GRAMAS (EQUIVALENTE A 20mg DO ELEMENTO)
Al	$Al_2O_3$	0,0378
As	$As_2O_3$	0,0264
Bi	$Bi_2O_3$	0,0223
Cd	CdO	0,0228
Cr	$Cr_2O_3$	0,0292
Ca	CaO	0,0280
Fe	$Fe_2O_3$	0,0286
Ge	$GeO_2$	0,0288
Mg	MgO	0,0332
Mn	$Mn_3O_4$	0,0278
Mo	$MoO_3$	0,0300
Ni	NiO	0,0255
P	$NH_4H_2PO_4$	0,0743
Pb	PbO	0,0215
Sb	$Sb_2O_4$	0,0253
Si	$SiO_2$	0,0428
Sn	$SnO_2$	0,0254
Te	$TeO_2$	0,0250
Zn	ZnO	0,0249
Cu	$Cu^O$	1,6200

TABELA 3- Condições experimentais para a determinação espectrográfica de impurezas em cobre e óxido de cobre

---

Condições comuns aos dois grupos:

Espectrógrafo de Emissão.....	Montagem Ebert modelo Mark IV da Jarrell-Ash Co.
Rede de Difração.....	590 linhas/milímetro
Largura da Fenda.....	10 $\mu$
Distância entre os eletrodos.....	4mm
Eletrodos.....	Anodo: RW 0006 (Ringsdorff-Werk GmbH) Catodo: AGKSP L3803 (National Carbon Co.)
Placas Fotográficas.....	Spectrum Analysis N $\circ$ 1 (SA-1) da Eastman Kodak Co.
Revelação.....	3 min., 18 $^{\circ}$ C, revelador D-19 da Eastman Kodak Co.
Microfotômetro Comparador Digital..	Modelo 23-110, Jarrell-Ash Co.

Condições para o Grupo I (elementos: Al, Bi, Cd, Cr, Fe, Ge, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Te)

Carga.....	90mg (Amostra: Grafita ZnO - 6:3:1)
Corrente.....	10A
Tempo de Pré-exposição.....	0s
Tempo de Exposição.....	60s
Região de comprimento de onda.....	220nm a 340nm

Condições para o Grupo II (elementos: Ca, Zn)

Carga.....	100mg (Amostra: Grafita; GeO <sub>2</sub> - 9:0,5:0,5)
Corrente.....	15A
Tempo de Pré-exposição.....	0s
Tempo de Exposição.....	50s
Região de comprimento de onda.....	310nm a 430nm

---

**TABELA 4-** Raias espectrais utilizadas, faixa útil de determinação e desvio padrão relativo para cada elemento

<b>ELEMENTO</b>	<b>COMPRIMENTO DE ONDA (nm)</b>	<b>FAIXA ÚTIL DE DETERMINAÇÃO (ppm)</b>	<b>DESVIO PADRÃO RELATIVO (%)</b>
Al	308,216	10 - 500	11,6
Bi	306,772	2,5 - 500	5,7
Ca	396,847	25 - 200	20,8
Cd	228,002	1 - 50	19,0
Cr	284,320	10 - 500	6,7
Fe	259,940	5 - 500	10,8
Ge	268,118	2,5 - 500	8,5
Mg	277,983	2,5 - 500	7,4
Mn	257,610	2,5 - 500	16,3
Mo	313,260	2,5 - 500	9,9
Ni	305,080	2,5 - 500	10,3
Pb	283,306	2,5 - 500	9,0
Sb	259,805	50 - 500	20,5
Si	250,690	25 - 200	13,0
Sn	283,999	10 - 500	13,5
Te	238,576	50 - 500	5,4
Zn	334,557	2,5 - 500	8,9

TABELA 5- Análise espectrográfica de duas amostras de Cobre de alta pureza realizadas para o Laborat<sup>o</sup>rio Nacional de Luz Sincrotron (CNPq - Campinas)

ELEMENTO	AMOSTRA - COBRE Nº 1 Teor (µg/g Cu)	AMOSTRA - COBRE Nº 2 Teor (µg/g Cu)
Al	< 5	< 5
Bi	< 2,5	< 2,5
Ca	32,3	25,8
Cd	< 1	< 1
Cr	< 10	< 10
Fe	< 5	< 5
Ge	5,2	2,25*
Mg	< 2,5	< 2,5
Mn	< 2,5	< 2,5
Mo	< 2,5	16,7
Ni	< 2,5	< 2,5
Pb	< 2,5	< 2,5
Sb	< 50	< 50
Si	< 25	< 25
Sn	< 10	< 10
Zn	5,0	6,7

\* Valor obtido por extrapolação da curva analítica.

#### Anexo I - Considerações sobre a Preparação dos Padrões

- Para a preparação dos padrões utilizou-se óxido de cobre obtido por dissolução de cobre metálico, secagem e calcinação, com a finalidade de seguir o mesmo procedimento adotado para as amostras (metal).
- Para que os resultados de uma análise sejam expressos em base metálica ( $\mu\text{g}$  impureza/g metal) deve-se calcular quais as massas de óxidos que devem ser usadas na preparação dos concentrados e dos padrões mas que correspondam diretamente a teores expressos em base metálica.
- A preparação dos padrões descrita neste trabalho apresenta apenas as concentrações em base metálica.
- Dividindo-se a massa de óxido de cobre obtida por calcinação pela massa de cobre metálico dissolvida inicialmente obtem-se o fator multiplicativo para o cobre. Este fator é usado no cálculo da quantidade de cobre necessária nas diluições.
- Dividindo-se a massa final do concentrado A (obtida por pesagem), após os procedimentos de dissolução, secagem e calcinação pela massa calculada em base de metal (2g, Tabela 1) obtem-se o fator multiplicativo para o concentrado A quando da sua diluição para a preparação do concentrado B.
- Dividindo-se a massa final do concentrado B pela sua massa em base de metal (2g) obtem-se o fator multiplicativo para o concentrado B quando da sua diluição para a preparação do padrão 1 e, assim, sucessivamente para os outros padrões.

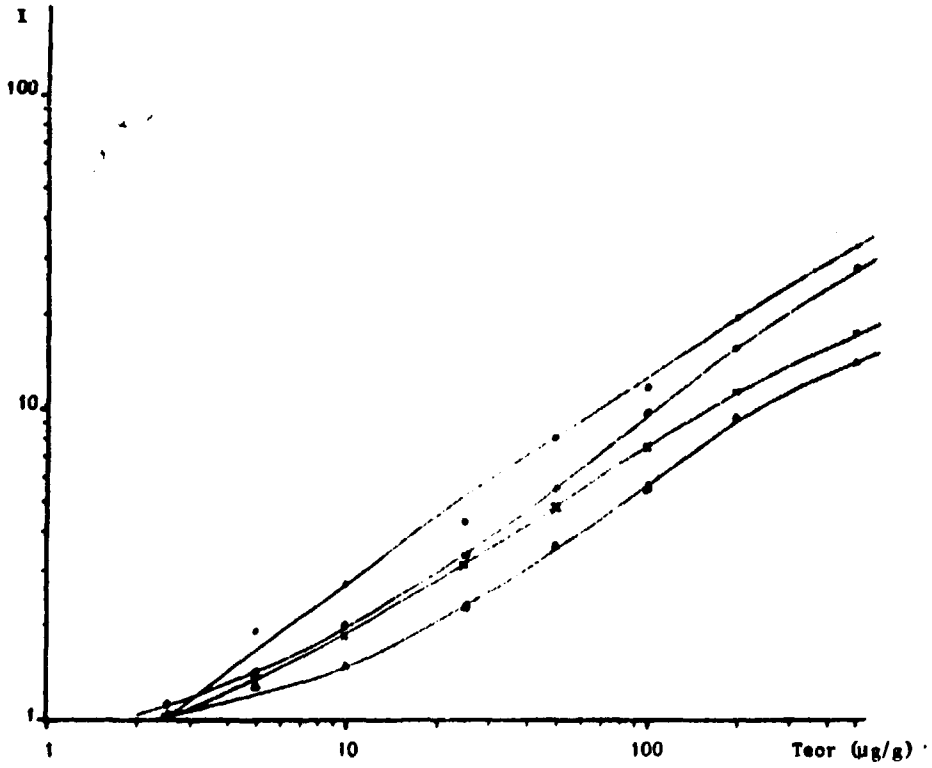


FIGURA 1- Curvas analíticas dos elementos:

Pb (283,306nm) X

Bi (306,772nm) O

Mn (257,610nm) ●

Ni (305,080nm) ▲

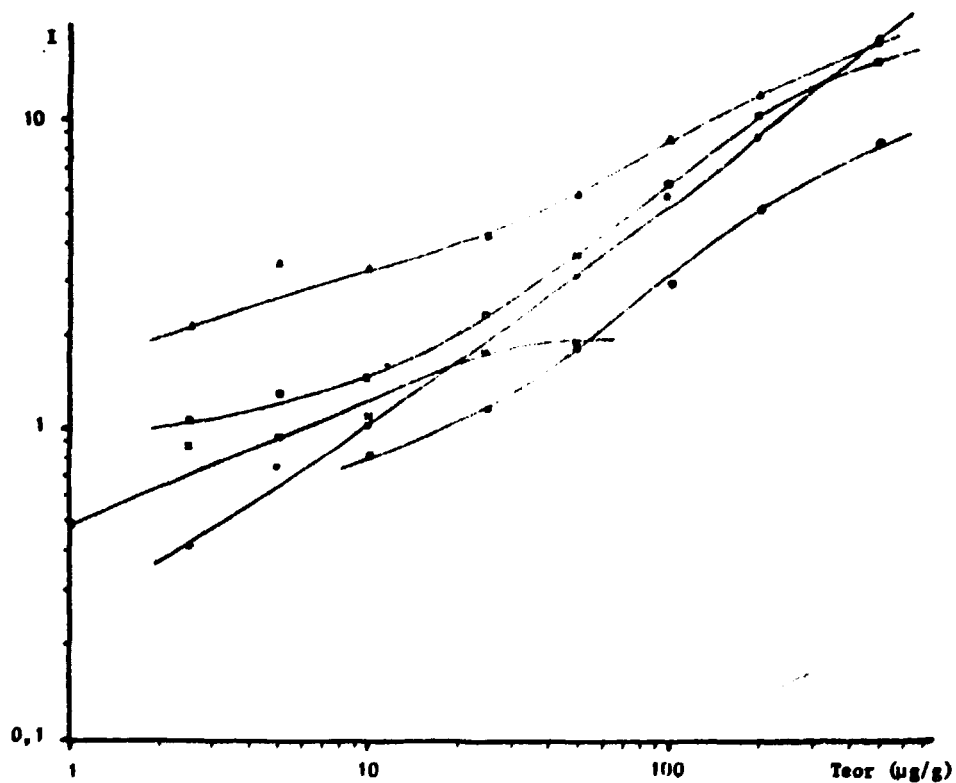


FIGURA 2- Curvas analíticas dos elementos:

Mo (313,260)	▲
Mg (277,983)	■
Zn (334,557)	●
Cd (228,002)	×
Cr (284,320)	◊

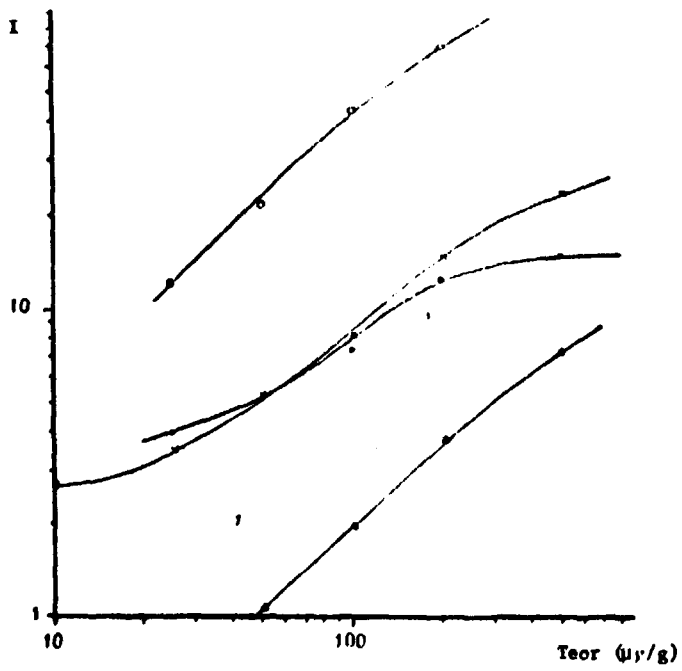


FIGURA 3- Curvas analíticas dos elementos:

Ca (396,847) ○

Al (308,216) ×

Si (250,690) ●

Sb (259,805) ▲

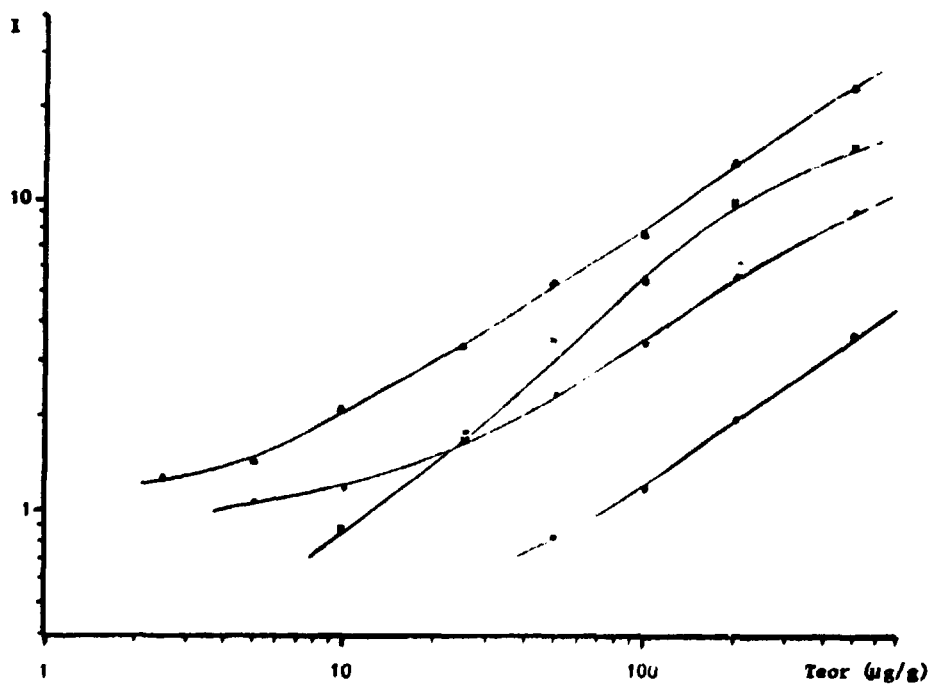


FIGURA 4- Curvas analíticas dos elementos:

Ge (268,118)  $\Delta$

Sn (283,999) X

Fe (259,940)  $\bullet$

Te (238,576)  $\circ$