

Анализ вещества

УДК 543.421

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ В ВЫСОКОЧИСТОМ ГРАФИТЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С НЕПРЕРЫВНЫМ ИСТОЧНИКОМ СПЕКТРА¹

© В. В. Еськина^{2,3}, О. А. Дальнова^{2,3}, Л. Х. Турсунов⁴,
В. Б. Барановская^{2,3}, Ю. А. Карпов^{2,5}

Статья поступила 22 сентября 2015 г.

Статья посвящена исследованию аналитических возможностей метода электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии с непрерывным источником спектра (ЭТААС-НИС) применительно к определению примеси натрия в порошке высококчистого графита. С целью построения градуировочной зависимости для определения натрия применен специальный методический прием — разбавление аргоном атомного пара, полученного при введении водного раствора сравнения в атомизатор. Выбраны условия предварительной термической обработки порошка высококчистого графита и атомизации натрия, оценен предел обнаружения натрия методом ЭТААС-НИС ($2,6 \cdot 10^{-4}$ нг). Правильность результатов анализа подтверждена методом варьирования навески.

Ключевые слова: натрий; определение; электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия с непрерывным источником спектра; высококчистый графит.

Определение низких содержаний натрия — регламентируемой примеси в высококчистом графите — является сложной аналитической задачей, для решения которой традиционно используют фотометрию пламени [1], атомно-абсорбционную спектроскопию с атомизацией в пламени [2–6] и с электротермической атомизацией [3, 5], атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно-связанной плазмой [7]. Каждый из указанных методов имеет свои особенности определения натрия, однако следует отметить общую необходимость химической пробоподготовки, а именно, перевода анализируемой пробы в раствор, в процессе которого значительно возрастает сигнал холостого опыта и, соответственно, снижается чувствительность анализа.

В отношении анализируемого объекта — высококчистого графитового порошка — целесообразным

представляется применение метода ЭТААС для прямого определения натрия непосредственно из твердой пробы, минуя стадию пробоподготовки.

Оборудование и реактивы. В работе использовали атомно-абсорбционный спектрометр ContrAA 600 (Analytik Jena, Германия) с приставкой для ручного ввода твердой пробы, характеристики которого детально рассмотрены в работе [7]. Для очистки воды использовали лабораторную систему Barnstead Nanopure Ultrapure Water Systems (Thermo Scientific, США). Массу навески графитового порошка определяли на прецизионных аналитических весах RC 210 P (Sartorius AG, Германия). Градуировку спектрометра для определения натрия проводили по водному раствору сравнения ICP Trace Metals in Drinking Water Standard in 2 % HNO₃ + Tr HF (High-Purity Standards, США).

Построение градуировочных графиков. При атомно-абсорбционном определении натрия основные сложности связаны с его широкой распространенностью в окружающей среде. Более того, высокая чувствительность прибора по отношению к натрию не позволяет проводить измерения на основной резонансной линии 588,995 нм, поскольку при частоте импульсов приемника излучения (детектора) выше 20 000 cps (т.е. при слишком высокой интенсивности излучения лампы) детектор не успевает отреагировать на свет и выработать пропорциональное количество импульсов, что сильно ухудшает точность измерения,

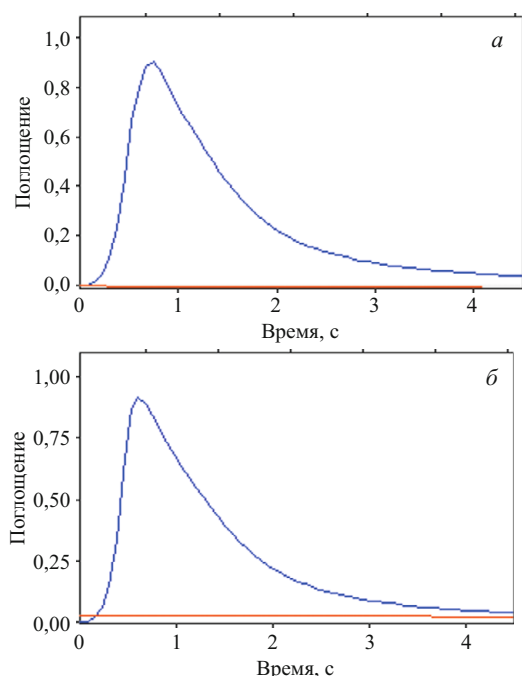
¹ Работа выполнена при софинансировании Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013–2020 гг. (№ К1-2014-026) и РФФИ по проекту № 13-03-00440, № 14-03-00688А, РНФ по проекту № 14-13-00897.

² Государственный научно-исследовательский и проектный институт «Гиредмет», Москва, Россия; e-mail: vasilina92@mail.ru

³ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия.

⁴ ООО «САЙТЕГРА», Московская область, Россия.

⁵ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия.



Сигнал абсорбции первой точки твердой фазы высокочистого графита (а) и водного раствора сравнения (б)

а при частоте около 50 000 cps детектор ContrAA вообще перестает чувствовать изменение интенсивности излучения лампы, т.е. «насыщается». В связи с этим измерения выполнены на спектральной линии 330,237 нм (с чувствительностью 0,65 %), которая находится в пределах спектрального диапазона детектора.

При построении градуировочной зависимости применяли два подхода: с использованием в качестве образца сравнения твердой фазы высокочистого графита или водного раствора «ICP Trace Metals in Drinking Water».

Как видно из табл. 1, полученные градуировочные зависимости близки. При равномерном распределении навески высокочистого графита на поверхности подложки графитовой кюветы скорость испарения и степень атомизации определяемого элемента близки в обоих случаях, форма сигнала абсорбции одинакова

Таблица 1. Градуировочные зависимости, полученные с использованием различных образцов сравнения

Концентрация натрия Na, мкг/мл	Сигнал, отн. ед.	
	Высокочистый графит	Раствор сравнения
0	$5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$
1,8	1,1	1,11
3	1,76	1,64
4,5	2,44	2,34
6	2,99	2,84

(рисунок), времена начала атомизации раствора сравнения и твердой фазы также близки.

Таким образом, значимого различия между атомизацией натрия из твердого образца и из раствора не выявлено. Это дало возможность использовать для градуирования водный раствор сравнения «ICP Trace Metals in Drinking Water».

Разбавление стандартного раствора водой является неприемлемым из-за наличия в ней натрия. Поэтому в данной работе применен специальный методический прием — разбавление газом (аргоном). Как правило, для достижения максимальной чувствительности определения поток газа на стадии атомизации останавливают полностью. Облако паров определяемого элемента быстро образуется внутри графитовой трубки и почти так же быстро покидает ее через отверстие для ввода проб вследствие резкого расширения разогреваемого газа в трубке. Но если открыть поток газа во время атомизации, то он разбавляет атомный пар, что и приводит к падению абсорбции. Скорость газа (аргона) в используемом приборе в положении «Min» равна примерно 200 мл/мин, а в положении «Stop» скорость выхода газа с атомным паром из трубки примерно составляет 1 – 2 мл/мин. Получается, что коэффициент разбавления паров пробы газом на стадии атомизации близок к 100 – 200.

Программа предварительной термической обработки и атомизации пробы приведена в табл. 2.

Таким образом, повышение скорости подачи газа на стадии атомизации позволяет использовать стандартные растворы с большей концентрацией. В таком случае, установив скорость подачи газа на режим «Min», можно увеличить максимальную концен-

Таблица 2. Программа предварительной термической обработки и атомизации пробы при определении натрия

Шаг	Стадия	Температура, °C	Скорость набора температуры, °C/с	Выдержка заданной температуры, с	Общее время, с	Режим подачи газа
1	Сушка	80	6	20	26,7	Stop
2	Сушка	90	3	20	23,3	Stop
3	Сушка	110	5	10	14,0	Stop
4	Пиролиз	350	50	20	24,8	Stop
5	Пиролиз	750	300	10	11,3	Stop
6	Оптимизация газа	750	0	5	5,0	Min
7	Атомизация	1500	1500	4	4,5	Min
8	Очистка кюветы	2450	500	4	5,9	Stop

Примечание. Газ в режиме подачи «Stop» не поступает в кювету, в режиме «Min» газ поступает в кювету на минимальной скорости (только продувочный газ).

Таблица 3. Варьирование объема исходного стандартного раствора сравнения для построения градуировочной зависимости

Объем дозирования, мкл	Содержание Na в дозируемом объеме, нг
6	36
10	60
15	90
20	120

трацию стандартного раствора для определения натрия в 100 раз. Максимальная концентрация приблизительно соответствует поглощению 0,8, в 8 раз превышающему поглощение контрольного раствора («test solution» [8]) — раствора с такой концентрацией определяемого элемента, которая обеспечивает абсорбцию 0,1 (около 20 % поглощения излучения лампы) и при которой соблюдается линейная зависимость поглощения от концентрации аналита. Такая альтернатива дала возможность использовать исходный стандартный водный раствор с концентрацией натрия 6 мкг/мл без разбавления водой, варьируя объем его дозирования, в то время как максимальная концентрация стандартного раствора составляет 0,2 мкг/мл (табл. 3).

Предел обнаружения натрия, рассчитанный как трехкратное стандартное отклонение 10 параллельных измерений сигнала холостой пробы (деионизованной воды), составил $2,6 \cdot 10^{-4}$ нг.

С целью проверки правильности методики проанализировали две независимые пробы высокочистого графита на содержание натрия.

Сопоставить результаты ЭТААС-НИС-анализа [$(4,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$; $(2,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ (% масс.)] с полученными методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) не представилось возможным ввиду недостаточной чувствительности метода АЭС-ИСП. Вследствие этого контроль правильности результатов ЭТААС-НИС анализа порошка высокочастотного графита на содержание натрия провели методом варьирования навески (табл. 4), который показал, что расхождение результатов анализа проб разной массы находится в пределах погрешности методики.

Таким образом, проведено исследование аналитических возможностей атомно-абсорбционного спектрометра высокого разрешения с непрерывным источником спектра ContrAA 600 применительно к анализу порошка высокочистого графита на содержание натрия. Исследованы два подхода для получения градуировочной зависимости: с использованием в качестве образца сравнения твердой фазы высокочистого графита и водного раствора «ICP Trace Metals in Drinking Water». Во втором случае применен специальный методический прием — разбавление аргонном атомного пара, полученного при введении водного раствора сравнения в анализатор. Разработана программа предварительной термической обработки и атомизации пробы при определении натрия. Рассчитанный предел

Таблица 4. Результаты ЭТААС-НИС-анализа высокочистого графита на содержание натрия при варьировании навески

Номер пробы	Масса навески, мг	Содержание Na, % масс.
1	0,3	$4,5 \cdot 10^{-4}$
	0,9	$4,1 \cdot 10^{-4}$
2	0,4	$3,0 \cdot 10^{-4}$
	0,8	$2,8 \cdot 10^{-4}$

обнаружения натрия методом ЭТААС-НИС составил $2,6 \cdot 10^{-4}$ нг. Правильность результатов анализа проверяли методом варьирования навески: значимых расхождений результатов не выявлено.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хайрулина А. Г., Темерев С. В. Определение натрия и калия в природных водах методом фотометрии пламени / Известия АГУ. 2012. Т. 75. № 3. С. 146 – 149.
2. Андрусишина И. Н., Лампека Е. Г., Голуб И. А., Страуб О. В., Ермакова О. В. Спектральные методы оценки содержания макро- и микроэлементов в биологических средах человека в норме / Микроэлементы в медицине. 2011. Т. 12. Вып. 3 – 4. С. 35 – 42.
3. Шеина Т. В., Беликов К. Н., Брылёва Е. Ю., Гребенюк Н. Н. Определение основных компонентов в монокристаллах оксидных соединений на основе Li, B, Sr, La, Gd методами атомной спектроскопии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 11. С. 11 – 16.
4. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. — М.: Химия, 1970. — 472 с.
5. Ситтиг М. Натрий, его производство, свойства и применение. — М.: ГИЛОАНТ, 1961. — 440 с.
6. Foust O. J. Sodium-NaK engineering handbook. Vol. 1 – 5. — New York: Gordon and Breach, 1972 – 1979.
7. Пупышев А. А. Атомно-абсорбционные спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра / Аналитика и контроль. 2008. Т. 12. № 3 – 4. С. 64 – 92.
8. ContrAA 600. Cookbook Graphite Furnace Technique.

REFERENCES

1. Khairulina A. G., Temerev S. V. Opredelenie natriya i kaliya v prirodnykh vodakh metodom fotometrii plameni [The sodium and potassium determination in natural waters by flame photometry] / Izv. AGU. 2012. Vol. 75. N 3. P. 146 – 149 [in Russian].
2. Andrusishina I. N., Lampeka E. G., Golub I. A., Straub O. V., Ermakova O. V. Spektral'nye metody otsenki soderzhaniya makro- i mikroelementov v biologicheskikh sredakh cheloveka v norme [Spectral methods for the detection of macro- and trace elements in human biological samples in normal] / Mikroelem. Medits. 2011. Vol. 12. N 3 – 4. P. 35 – 42 [in Russian].
3. Sheina T. V., Belikov K. N., Bryleva E. Yu., Grebenyuk N. N. Opredelenie osnovnykh komponentov v monokristallakh oksidnykh soedinenii na osnove Li, B, Sr, La, Gd metodami atomnoi spektrometrii [Atomic spectrometric determination of the major components in single crystals of oxide compounds based on Li, B, Sr, La, and Gd] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2011. Vol. 77. N 11. P. 11 – 16 [in Russian].
4. Kreshkov A. P. Osnovy analiticheskoi khimii. Fiziko-khimicheskie (instrumental'nye) metody analiza. [Fundamentals of analytical chemistry. Physicochemical (instrumental) methods of analysis]. — Moscow: Khimiya, 1970. — 472 p. [in Russian].
5. Sittig M. Natrii, ego proizvodstvo, svoistva i primenenie. [Sodium, its production, properties, and applications]. — Moscow: GILANT, 1961. — 440 p. [in Russian].
6. Foust O. J. Sodium-NaK engineering handbook. Vol. 1 – 5. — New York: Gordon and Breach, 1972 – 1979.
7. Pupyshv A. A. Atomno-absorbtsionnye spektrometry vysokogo razresheniya s nepreryvnym istochnikom spektra [The high-resolution continuous source atomic absorption spectrometers] / Analit. Kontrol'. 2008. Vol. 12. N 3 – 4. P. 64 – 92 [in Russian].
8. ContrAA 600. Cookbook Graphite Furnace Technique.