

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-I-23-30>

ПРИМЕНЕНИЕ ДОБАВОК СПИРТА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПРИМЕСЕЙ В НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© Андрей Владимирович Алексеев*, Павел Витальевич Якимович

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Россия, 105005, Москва, ул. Радио, д. 17; *e-mail: kvark-87@mail.ru

Статья поступила 20 октября 2022 г. Поступила после доработки 6 ноября 2022 г. Принята к публикации 21 декабря 2022 г.

Исследовано влияние добавок спиртов (этанола и изопропанола) на аналитические сигналы при определении 15 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Установлено, что внесение добавок приводит к увеличению (коэффициент усиления более 2) аналитических сигналов As, Se и Te. Изучено влияние спиртовых добавок на образование оксидных ионов основных легирующих компонентов никелевых сплавов: обнаружено подавление образования мешающих полиатомных ионов хрома и титана, сигналы которых накладываются на сигнал ^{82}Se . Методом ИСП-МС с применением добавок спирта и других способов подавления спектральных интерференций определены вредные примеси в образце сложнолегированного никелевого сплава. Показано, что для определения менее 2 мкг/г селена необходимо добавлять 2 % об. этилового спирта. Правильность полученных результатов подтверждена сравнением с данными анализа образца сплава методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой; ИСП-МС; никелевые сплавы; определение вредных примесей; добавки спирта.

IMPROVEMENT OF THE ANALYTICAL CHARACTERISTICS FOR THE DETERMINATION OF IMPURITIES IN HIGH TEMPERATURE NICKEL ALLOYS USING INDUCTIVELY COUPLED PLASMA – MASS SPECTROMETRY (ICP-MS)

© Andrey V. Alekseev*, Pavel V. Yakimovich

All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials of National Research Center “Kurchatov Institute”, 17, ul. Radio, Moscow, 105005, Russia; *e-mail: kvark-87@mail.ru

Received October 20, 2022. Revised November 6, 2022. Accepted December 21, 2022.

The results of studying the effect of alcohol additives (ethanol and isopropanol) on the analytical signals of 15 elements in their determination by the method of inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) are presented. It is shown that these additives lead to more than two-fold increase of the analytical signals from As, Se, and Te. The study of their effect on the formation of oxide ions of the main alloying components revealed the suppression of the formation of interfering polyatomic ions of chromium and titanium, the signals of which superimposed on the signal from ^{82}Se . Harmful impurities in a complex alloyed sample of nickel alloy were determined using alcohol additives and other methods of suppressing spectral interferences. It is shown that determination of less than 2 µg/g of selenium necessitates the addition of 2 vol. % of ethyl alcohol. The correctness of the obtained results was confirmed by a comparative analysis of data obtained for the same sample by high resolution mass spectrometry with a glow discharge.

Keywords: inductively coupled plasma mass spectrometry; ICP-MS; nickel alloys; determination of impurities; microwave sample preparation.

Введение

Никелевые сплавы широко применяют при изготовлении важных узлов и деталей современных газотурбинных двигателей и агрегатов. Изделия из этих сплавов в процессе эксплуатации испытывают огромные силовые и тепловые нагрузки, при этом требования к характеристикам

этих материалов постоянно повышаются, что делает необходимыми разработку и производство жаропрочных сплавов новых типов с улучшенными свойствами [1]. Помимо основных легирующих компонентов, в состав сплавов входят вредные примеси, к которым относятся Cu, Zn, As, Se, Te, Sn, Sb, Pb, Bi и др. Даже микроколиче-

ства (менее 0,01 % масс.) этих элементов оказывают негативное влияние на различные свойства материала, поэтому чрезвычайно важной задачей является определение вредных примесей в никелевых сплавах [2].

Одним из методов многоэлементного анализа, широко применяемых для определения примесей в материалах различного состава, и характеризующихся высокой чувствительностью и низкими пределами обнаружения, является масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) [3]. Однако прямое определение части элементов в пробах сложного состава не всегда возможно из-за наличия спектральных интерференций — наложения сигналов ионов разных элементов или молекулярных ионов друг на друга [4]. Для устранения или частичного подавления данного эффекта часто применяют реакционно-столкновительную ячейку, являющуюся составной частью современных масс-спектрометров [5].

Одним из способов преодоления спектральных интерференций и увеличения аналитического сигнала является введение в индуктивно-связанную плазму органических веществ, чаще всего — спиртов и метана [6]. Спирты вводят в виде добавок в растворы анализируемых проб [7], а метан — в газообразном виде в реакционно-столкновительную ячейку или непосредственно в плазму [8].

Увеличение аналитического сигнала происходит за счет переноса положительного заряда с иона органического соединения (спирта или метана) на атом определяемого элемента: $C^+ + M \rightarrow M^+ + C$, где C — органическое соединение, M — атом определяемого элемента. При этом увеличивается доля ионов аналита и, как следствие, возрастает интенсивность аналитического сигнала. Данный эффект наиболее характерен для таких элементов, как As и Se — с относительно высокими потенциалами ионизации (9,82 и 9,75 эВ соответственно), но ниже, чем у углерода (11,36 эВ), а для элементов с потенциалами ионизации ниже 9 эВ аналитические сигналы увеличиваются незначительно [9]. Добавки органических соединений также способствуют снижению доли мешающих полиатомных ионов в плазме, в частности, $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ [10] и оксидных полиатомных ионов [6], что в конечном итоге уменьшает спектральные помехи.

Цель данной работы состояла в исследовании влияния добавок спиртов на аналитические сигналы примесных элементов (P, Mn, Ga, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te, Sb, Sn, Te, Pb, Bi, Ag) и полиатомных ионов (оксидных ионов Cr, Co и Ti) при анализе никелевых сплавов методом ИСП-МС, а также в определении данных примесей в образце

сложнолегированного никелевого сплава с применением добавок спирта.

Экспериментальная часть

Аппаратура. Для проведения эксперимента использовали масс-спектрометр iCAPQc (ThermoFisher Scientific, Германия). Для достижения максимальной интенсивности аналитических сигналов выполняли автоматическую настройку рабочих параметров прибора в соответствии со стандартной процедурой, заданной производителем (табл. 1). При этом были достигнуты следующие характеристики чувствительности: уровень оксидных ионов $^{156}\text{CeO}/^{140}\text{Ce} = 2,0 \%$, уровень двухзарядных ионов $^{137}\text{Ba}^{2+}/^{137}\text{Ba} = 2,5 \%$, $^7\text{Li} \geq 35\,000$ имп/с/(мкг/дм³), $^{238}\text{U} \geq 300\,000$ имп/с/(мкг/дм³).

Реакционно-столкновительная ячейка с гелием (99 % об.) и водородом (1 % об.) работала в режиме дискриминации по кинетической энергии (режим работы KED). После настройки реакционно-столкновительной ячейки значение напряжения на входе в квадруполь Pole Bias составило –17 В, напряжение на выходе из ячейки CCT Bias –20 В. Расход газа через ячейку был подобран вручную и составил 6 мл/мин, при этом был достигнут минимальный уровень оксидных ионов $^{156}\text{CeO}/^{140}\text{Ce} = 0,4 \%$. Для растворения проб использовали систему микроволновой пробоподготовки MARS 6 (CEM, США) с тефлоновыми автоклавами MARS XpressPlus (CEM, США) объемом 100 см³.

Для сравнительных испытаний использовали масс-спектрометр высокого разрешения с ионизацией в тлеющем разряде ElementGD (ThermoFisher Scientific, Германия), выполняли анализ твердого образца в режиме высокого разрешения (при этом отсутствуют все возможные спектральные интерференции для сплава данной марки) [11].

Реагенты и объекты исследования. Для растворения проб использовали азотную кислоту квалификации осч, очищенную с помощью системы перегонки без кипения BSB-939-IR (Berghof, Германия), и 40 % фтороводородную кислоту (Merck, Германия). В качестве добавок использовали этиловый спирт высшей очистки по ГОСТ 5962–2013 и изопропиловый спирт абсолютированный по ГОСТ 9805–84, которые растворяли в деионизированной воде (удельное сопротивление не менее 18,2 МОм · см). В качестве внутреннего стандарта, который вводили вручную, использовали раствор индия с концентрацией 2 мкг/л, приготовленный из стандартного раствора (In 1 г/л, High-Purity Standards, США). Для приготовления водных растворов определяемых элементов и построения градуировочных зависимо-

стей методом добавок использовали стандартные растворы P, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te, Sb, Sn, Ga, Ag, Tl, Pb и Bi с концентрацией 1 мг/л, приготовленные из стандартных растворов этих элементов с концентрацией 1 г/л (High-Purity Standards, США). Стандартные растворы легирующих элементов сплава (Ti, Cr и Co) с концентрацией 1 г/л (High-Purity Standards, США) использовали для приготовления водных растворов для оценки мешающего влияния данных элементов в ходе масс-спектрометрических измерений.

Был проведен анализ экспериментального образца никелевого сплава типа Inconel 625 (легирован хромом, кобальтом и титаном), изготовленного в НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ.

Пробоподготовка. Образцы никелевых сплавов массой 0,5 г (по 4 пробы в серии) растворяли в 20 мл воды, 8 мл HNO₃ и 2 мл HF. Сначала к образцу добавляли воду, затем — плавиковую кислоту, потом — азотную. Нагрев автоклавов в микроволновой системе до 120 °С осуществляли в течение 20 мин, затем еще 20 мин поддерживали данную температуру. Максимальная мощность нагрева была задана из расчета 150 Вт на автоклав, предельное давление составило не более 20 атм. Объем полученного раствора, который далее использовали для анализа, доводили до 100 мл и разбавляли до концентрации 0,5 г/л по матрице.

Для построения градуировочных зависимостей использовали метод добавок, вводя известные содержания определяемых элементов непосредственно в анализируемый образец. Внутренний стандарт применяли для коррекции дрейфа сигнала в течение измерений и матричного влияния компонентов основы сплава на интенсивности сигналов определяемых элементов.

Сбор и обработку данных проводили, используя программное обеспечение масс-спектрометра Qtegra. За результат анализа принимали среднее арифметическое результатов четырех параллельных определений, включая все стадии пробоподготовки.

Обсуждение результатов

Перед началом анализа необходимо было выбрать изотопы определяемых элементов (P, Mn, Ga, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te, Sb, Sn, Te, Pb, Bi, Ag) с учетом их распространенности для достижения максимального аналитического сигнала и с минимальным числом возможных интерференций (с учетом состава анализируемого материала) (табл. 2) [4].

Влияние добавок спиртов на аналитические сигналы элементов. Для исследования влияния добавок спирта был проведен анализ водных растворов (с концентрацией от 5 до 100 мкг/л) определяемых элементов, содержащих 0 – 8 % об. этилового или изопропилового спирта. Кислотный состав всех образцов, включая контрольные, был

Таблица 1. Рабочие параметры масс-спектрометра
Table 1. List of instrument settings

Параметр	Значение
Плазмообразующий газ, л/мин	13,7
Вспомогательный газ, л/мин	0,7
Распылительный газ, л/мин	0,92
Скорость перистальтического насоса, мин ⁻¹	40
Глубина плазмоотбора, мм	5
Мощность RF генератора, Вт	1400
Число каналов на массу	1
Число сканов в реплике	50
Число реплик для образца	3
Время интегрирования (Dwell time), с	0,01
Напряжение на экстракторе (Extraction Lens 2), В	164
Напряжение на фокусной линзе (CCT Focus Lens), В	3,6
Разрешение, а.е.м.	0,7
Распылитель	Микропоточный, концентрический PFA-ST (400 мкл/мин)
Распылительная камера	Кварцевая, циклонная с термоэлектрическим охлаждением
Температура распылительной камеры, °С	2,7
Самплер	Стандартный никелевый
Скиммер	Стандартный никелевый со вставкой 3,5 мм

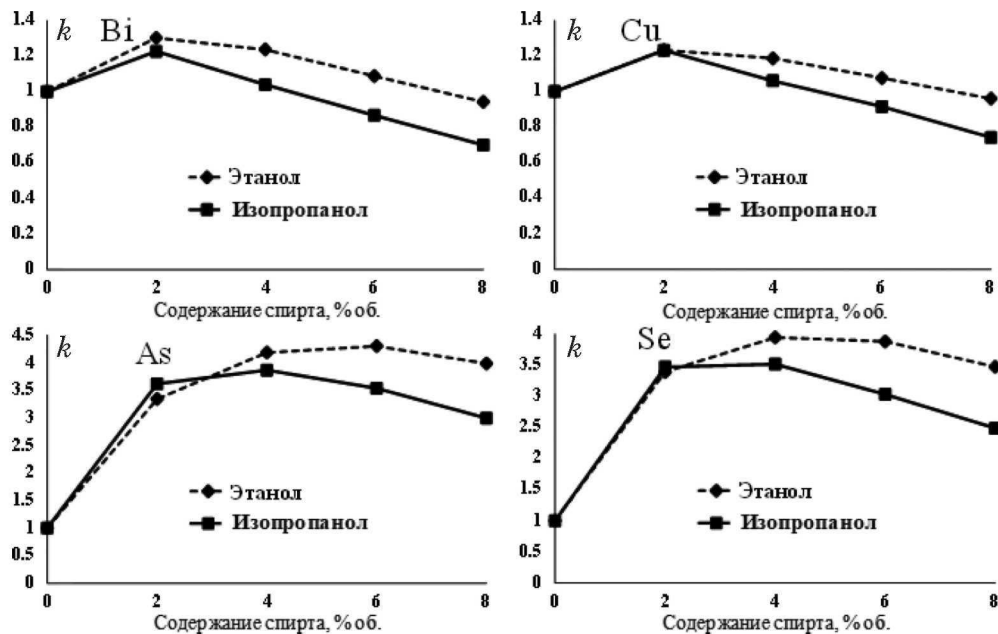


Рис. 1. Зависимости коэффициентов усиления аналитического сигнала Bi, Cu, As и Se от содержания этанола и изопропанола в пробе

Fig. 1. Dependences of enhancement factors of the analytical signals of Bi, Cu, As, and Se on the ethanol and isopropanol content in the sample

одинаков и соответствовал образцам анализируемых никелевых сплавов (после проведения всех стадий пробоподготовки). Для оценки влияния спиртовых добавок чаще всего используют коэф-

фициент усиления (k , enhancement factor) [9], который рассчитывали по формуле:

$$k = \frac{I_{\text{доб}} - I'_{\text{доб}}}{I - I'}$$

где $I_{\text{доб}}$, $I'_{\text{доб}}$ — интенсивности аналитического сигнала анализируемой и контрольной проб соответственно с добавкой спирта; I , I' — интенсивности аналитического сигнала без добавки. Полученные зависимости коэффициентов усиления от содержания этанола и изопропанола в пробе приведены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что уже при содержании этилового спирта 2 % об. имеет место значимое увеличение коэффициента усиления для мышьяка и селена (в 3,3 и 3,4 раза соответственно), для висмута и меди рост незначительный (в 1,2 раза для обоих элементов). Дальнейшее увеличение содержания спиртов при анализе растворов с мышьяком и селеном приводит к небольшому увеличению коэффициента k по сравнению с добавкой 2 % об. (для мышьяка данный рост составил 1,06 раза, для селена — 1,08 раза), а для висмута и меди рост содержания спирта более 2 % об. приводит к снижению коэффициентов усиления. Добавление высоких содержаний спирта также нежелательно из-за отложений углерода в виде сажи на конусах и других частях масс-спектрометра, поэтому для дальнейших экспериментов была выбрана концентрация спиртовой добавки 2 % об.

Таблица 2. Изотопы определяемых элементов и основные мешающие ионы

Table 2. Isotopes of the elements to be determined and the main interfering ions

Изотоп определяемого элемента	Распространенность изотопа, %	Мешающий ион	Распространенность мешающего иона, %
³¹ P	100	¹⁵ N ¹⁶ O ⁺	3,45
⁵⁵ Mn	100	—	—
⁶⁵ Cu	30,83	⁴⁹ Ti ¹⁶ O ⁺	5,49
⁶⁶ Zn	27,9	⁵⁰ Ti ¹⁶ O ⁺	5,39
		⁵⁰ Cr ¹⁶ O ⁺	4,33
⁷¹ Ga	39,9	—	—
⁷⁵ As	100	⁵⁹ Co ¹⁶ O ⁺	99,76
⁸² Se	9,2	⁵⁰ Cr ¹⁶ O ¹⁶ O ⁺	4,32
¹⁰⁶ Cd	1,25	—	—
¹⁰⁷ Ag	51,8	—	—
¹¹⁸ Sn	24,2	—	—
¹²¹ Sb	57,3	—	—
¹³⁰ Te	33,9	—	—
²⁰⁵ Tl	70,5	—	—
²⁰⁸ Pb	52,4	—	—
²⁰⁹ Bi	100	—	—

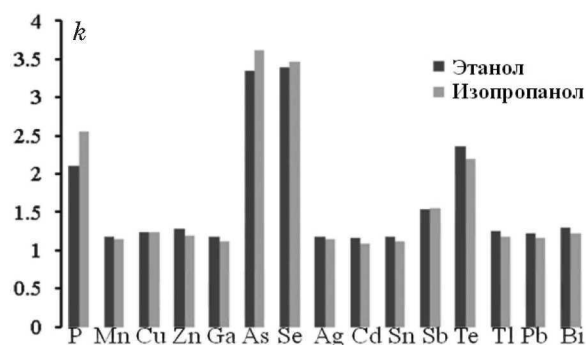


Рис. 2. Коэффициенты усиления, полученные для различных элементов при добавлении 2 % об. спиртов

Fig. 2. Enhancement factors obtained for various elements with an alcohol additive of 2 vol. %

Наибольшие коэффициенты усиления (более 2) были получены для P, As, Se и Te (рис. 2), однако данный эффект в случае фосфора связан прежде всего со спектральными наложениями при $m/z = 31$ сигналов различных полиатомных ионов, производных от спиртов ($^{12}\text{C}^1\text{H}_3^{16}\text{O}^+$, $^{13}\text{C}^1\text{H}_2^{16}\text{O}^+$ и др.). Больших различий коэффициентов усиления при добавлении этанола и изопропанола выявлено не было, поэтому в дальнейшей работе использовали только этиловый спирт как более гидрофильный за счет меньшей углеводородной части молекулы (изопропиловый спирт также плохо отмывается от стенок пластиковой посуды, что усложняет работу с ним).

Далее изучили влияние добавок спирта на интенсивность аналитических сигналов элементов в водных растворах легирующих компонентов никелевых сплавов в концентрациях, соответствующих примерным содержаниям данных элементов в анализируемом материале: Ti — 10 мг/л (соответствует 2 % в сплаве), Co — 50 мг/л (10 %), Cr — 100 мг/л (20 %) (рис. 3). Для определения использовали изотопы ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{75}As , ^{82}Se , на сигналы которых накладываются сигналы соответствующих по массе оксидных полиатомных ионов ($^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ на ^{65}Cu , $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ и $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$ на ^{66}Zn , $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$ на ^{75}As , $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ и $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ на ^{82}Se).

Из рис. 3 видно, что только для селена (^{82}Se) наблюдается значимое снижение интенсивностей сигналов титана и хрома. Таким образом, присутствие спирта подавляет образование мешающих ионов $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ и $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$, сигналы от которых накладываются на сигнал от ^{82}Se , что можно использовать при определении примеси селена в сплавах, легированных хромом и титаном. Для остальных (Cu, Zn, As) определяемых элементов вышеописанного эффекта не наблюдается.

Определение примесей в образце сплава типа Inconel 625. На следующем этапе работы был проведен анализ экспериментального образ-

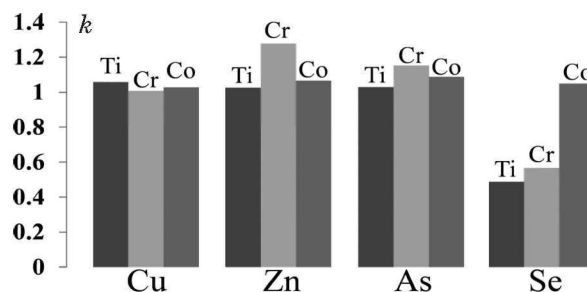


Рис. 3. Коэффициенты усиления сигналов мешающих ионов при значениях m/z , соответствующих аналитическим сигналам ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{75}As , ^{82}Se , полученные при анализе водных растворов легирующих компонентов никелевых сплавов (Ti, Cr, Co) с добавкой 2 % об. этилового спирта

Fig. 3. Enhancement factors of the signals of interfering ion at m/z values corresponding to ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{75}As , and ^{82}Se analytical signals obtained in analysis of aqueous solutions of alloying components of nickel alloys (Ti, Cr, Co) with the addition of 2 vol. % ethyl alcohol

ца сплава типа Inconel 625 (легирован хромом более 20 % масс., титаном — более 2 % масс. и кобальтом — более 10 % масс.) в стандартном режиме подавления спектральных интерференций и дополнительных добавок в анализируемые растворы и в присутствии добавок 2 % об. этилового спирта, а также с применением других способов подавления спектральных интерференций: режим работы KED [5], математическая коррекция для определения фосфора [12], применение корректирующих добавок легирующих компонентов для определения меди, цинка, мышьяка и селена [13]. Данный образец также был проанализирован методом масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом (МСТР) (табл. 3).

При математической коррекции измеренный сигнал изотопа мешающего элемента, свободный от наложений, вычитают из общего значения сигнала с учетом распространенностей изотопов для конкретного элемента [12].

Корректирующие добавки представляли собой отдельные водные растворы легирующих элементов (при анализе данного сплава использовали растворы Ti, Co и Cr) в концентрациях, соответствующих содержаниям данных компонентов в анализируемом сплаве, при этом кислотный состав (как и наличие внутреннего стандарта) этих образцов был идентичен всем остальным пробам. Далее результаты, полученные при анализе данных растворов, вычитали (пропорционально содержанию легирующих элементов) из результатов анализа основных проб [13].

Из табл. 3 следует, что результат определения фосфора, полученный для образца со спиртовой добавкой, значимо выше всех остальных, что подтверждает наличие спектральных наложений на сигнал фосфора сигналов различных поли-

атомных ионов, производных от этилового спирта. В доверительный интервал результата метода МСТР попадает только значение, полученное методом ИСП-МС с применением метода математической коррекции. Для меди точный результат достигается уже в стандартном режиме, поскольку ее содержание в сплаве относительно велико (более 200 мкг/г) и мешающее влияние легирующих компонентов сплава при данных концентрациях Cu незначительно. Применение корректирующих добавок легирующих элементов (Ti и Cr для определения цинка, Co для определения мышьяка) позволило получить точные результаты определения цинка и мышьяка, при этом спиртовые добавки никак не повлияли на точность результатов анализа по сравнению со стандартным режимом.

Наилучший эффект спиртовые добавки оказывают на определение селена: полученный результат 0,8 мкг/г (в стандартном режиме получено 6 мкг/г, что не удовлетворяет условию точности) был ниже предельного значения, установленного разработчиком сплава (не более 2 мкг/г). При анализе совместно с корректирующей добавкой хрома было получено 0,6 мкг/г, что совпадает с результатом метода МСТР. При применении же только корректирующей добавки (без добавок спирта) результат по селену составил 4 мкг/г, что

не удовлетворяет условию точности и выше установленного предельного значения.

Режим измерения с использованием реакционно-столкновительной ячейки (KED) применяли для определения P, Cu, Zn, As и Se. При этом точный результат был получен только для меди (что достигается и в стандартном режиме), результаты определения мышьяка и селена значительно выше (более чем в два раза) по сравнению с полученными в стандартном режиме, что может быть связано с наложением на сигналы ⁷⁵As и ⁸²Se сигналов молекулярных ионов ⁵⁸Ni¹⁶O¹H⁺ и ⁴⁰Ar⁴⁰Ar¹H¹H⁺, образующихся в реакционно-столкновительной ячейке, содержащей водород.

Для всех остальных элементов точные результаты анализа получены как в стандартном режиме измерения, так и с применением спиртовой добавки. Таким образом, для точного определения менее 2 мкг/г селена в никелевом сплаве, легированном хромом, необходимо использовать добавку этилового спирта (2 % об.).

Далее были рассчитаны пределы обнаружения (как утроенное стандартное отклонение сигнала для контрольных проб — водных растворов, содержащих только внутренний стандарт и кислоты в тех же концентрациях, что и пробы со сплавом) мышьяка, селена и теллура с добавкой 2 % об. этанола и без нее, поскольку для этих элементов было получено существенное увеличение

Таблица 3. Результаты определения P, Mn, Ga, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te, Sb, Sn, Te, Pb, Bi, Ag (мкг/г) в сплаве типа Inconel 625 с использованием различных способов подавления спектральных интерференций (*n* = 4; *P* = 0,95)

Table 3. Results of P, Mn, Ga, As, Se, Cd, Cu, Zn, Te, Sb, Sn, Te, Pb, Bi, Ag (μg/g) determination in an Inconel 625 alloy using various methods of suppressing spectral interference: alcohol additions, KED operation mode, mathematical correction, corrective additions of alloying components (*n* = 4; *P* = 0.95)

Определяемый элемент	Стандартный режим	Добавка спирта	Математическая коррекция	Корректирующие добавки	Режим измерения KED	МСТР
P	13 ± 2	21 ± 3	8 ± 2	—	14 ± 4	9 ± 2
Mn	420 ± 20	410 ± 20	—	—	—	400 ± 10
Cu	220 ± 10	210 ± 20	—	210 ± 20	220 ± 30	210 ± 10
Zn	9 ± 2	8 ± 2	—	3 ± 1	10 ± 4	2 ± 1
Ga	20 ± 6	19 ± 6	—	—	—	14 ± 3
As	15 ± 3	11 ± 3	—	4 ± 1	34 ± 6	3 ± 1
Se	6 ± 2	0,8 ± 0,3	—	4 ± 2 0,6 ± 0,3*	13 ± 5	0,6 ± 0,3
Cd	3 ± 1	4 ± 1	—	—	—	4 ± 1
Ag	<0,1	<0,1	—	—	—	0,04
Sn	3 ± 1	4 ± 1	—	—	—	4 ± 1
Sb	2 ± 1	2 ± 1	—	—	—	2,0 ± 0,8
Te	1,0 ± 0,5	0,8 ± 0,4	—	—	—	1,0 ± 0,4
Tl	<0,1	<0,1	—	—	—	0,02
Pb	0,5 ± 0,2	0,4 ± 0,2	—	—	—	0,5 ± 0,2
Bi	<0,1	<0,1	—	—	—	0,03

* Результат получен с добавкой 2 % об. этилового спирта и с применением корректирующих добавок.

аналитических сигналов в присутствии добавок (табл. 4).

Как видно из табл. 4, добавка 2 % об. этилового спирта значительно снижает пределы обнаружения мышьяка (в 3,8 раза), селена (в 5,6 раза) и теллура (в 5,2 раза). Однако для мышьяка данный эффект оказался недостаточен для получения точных результатов при анализе сплава, легированного кобальтом (точный результат был получен только при использовании корректирующей добавки кобальта). Точный результат определения селена был получен благодаря как снижению предела обнаружения, так и уменьшению мешающего влияния легирующих компонентов.

Заключение

В ходе эксперимента установлено, что добавление спиртов (этилового и изопропилового) в анализируемые растворы при определении As, Se и Te методом ИСП-МС приводит к увеличению (коэффициент усиления более 2) аналитических сигналов этих элементов, что можно использовать для определения их низких содержаний.

При добавлении 2 % об. этилового спирта также подавляется образование мешающих полиатомных ионов $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ и $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$, сигналы которых накладываются на сигнал ^{82}Se , что можно использовать при определении примеси селена в сплавах, легированных хромом и титаном.

При анализе никелевого сплава, легированного хромом (более 20 % масс.), для определения менее 2 мкг/г селена необходимо использовать добавку этилового спирта (2 % об.), а также корректирующую добавку хрома.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ.

Таблица 4. Пределы обнаружения (мкг/кг) мышьяка, селена и теллура в присутствии добавки 2 % об. этилового спирта и без нее

Table 4. The detection limits (μg/kg) of arsenic, selenium and tellurium in the absence and presence of 2 vol. % ethyl alcohol additive

Элемент	Без добавки спирта, c_{\min}	С добавкой спирта, c'_{\min}	c_{\min}/c'_{\min}
As	0,0076	0,0020	3,8
Se	0,041	0,0073	5,6
Te	0,084	0,016	5,2

Примечание. Значения пределов определения пересчитаны на концентрацию элемента в исходном образце сплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е. Н., Бондаренко Ю. А., Ечин А. Б. Развитие технологии направленной кристаллизации литейных высокожаропрочных сплавов с переменным управляемым градиентом температуры / *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 5. С. 24 – 38. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-24-38
2. Дворецков Р. М., Петров П. С., Орлов Г. В. и др. Стандартные образцы новых марок жаропрочных никелевых сплавов и их применение для спектрального анализа / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2018. Т. 84. № 11. С. 15 – 22. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-15-22
3. Дворецков Р. М., Славин А. В., Тихонов М. М., Куко И. С. Контроль химического состава жаропрочных никелевых сплавов в процессе производства изделий из них по аддитивным технологиям / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2021. Т. 87. № 4. С. 71 – 80. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-4-71-80
4. Пупышев А. А., Эпова Е. Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / *Аналитика и контроль*. 2001. Т. 5. № 4. С. 335 – 369.
5. Лейкин А. Ю., Карандашев В. К., Лисовский С. В., Волков И. А. Использование реакционно-столкновительной ячейки для определения примесных элементов в редкоземельных металлах методом ИСП-МС / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2014. Т. 80. № 5. С. 6 – 9.
6. Allain P., Jaunault L., Mauras Y. Signal enhancement of elements due to the presence of carbon-containing compounds in inductively coupled plasma mass spectrometry / *Anal. Chem.* 1991. Vol. 63. P. 1497 – 1498. DOI: 10.1021/AC00014A028
7. Larsen E., Sturup S. Carbon-enhanced inductively coupled plasma mass spectrometric detection of arsenic and selenium and its application of arsenic speciation / *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. Vol. 9. P. 1099 – 1105. DOI: 10.1039/JA9940901099
8. Guo W., Hu S., Li X., et al. Use of ion-molecule reactions and methanol addition to improve arsenic determination in high chlorine food samples by DRC-ICP-MS / *Talanta*. 2011. Vol. 84. N 3. P. 887 – 894. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.02.026
9. Pettine M., Casentine B., Mastroianni D., Capri S. Dissolved inorganic carbon effect in the determination of arsenic and chromium in mineral waters by inductively coupled plasma mass spectrometry / *Anal. Chim. Acta*. 2007. Vol. 599. P. 191 – 198. DOI: 10.1016/j.aca.2007.08.016
10. An J., Lee J., Lee G., et al. Combined use of collision cell technique and methanol addition for the analysis of arsenic in high-chloride-containing sample by ICP-MS / *Microchem. J.* 2015. Vol. 120. P. 77 – 81. DOI: 10.1016/j.microc.2015.01.001
11. Nie X., Liang P. Determination of trace elements in high purity nickel by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry / *J. Cent. South Univ.* 2012. Vol. 19. P. 2416 – 2420. DOI: 10.1007/s11771-012-1290-0
12. Якимович П. В., Алексеев А. В., Мин П. Г. Определение низких содержаний фосфора в жаропрочных никелевых сплавах методом ИСП-МС / *Труды ВИАМ*. 2014. № 10. С. 02. DOI: 10.18557/2307-6046-2014-0-10-1-1
13. Алексеев А. В., Якимович П. В. Определение меди, цинка, мышьяка и селена в сложнoleгированных жаропрочных никелевых сплавах методом ИСП-МС / *Новости материаловедения. Наука и техника*. 2016. № 5(23). С. 21 – 30.

REFERENCES

1. Kablov E. N., Bondarenko Yu. A., Echin A. B. Development of technology of cast superalloys directional solidification with variable controlled temperature gradient / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2017. N S. P. 24 – 38 [in Russian]. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-24-38

2. **Dvoretzskov R. M., Petrov P. S., Orlov G. V., et al.** Reference materials of the new grades of nickel superalloys and their use in spectral analysis / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2018. Vol. 84. N 11. P 15 – 22 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-15-22
3. **Dvoretzskov R. M., Slavin A. V., Tikhonov M. M., Kuko I. S.** Control of the chemical composition of heat-resistant nickel alloys upon manufacturing products from these alloys using additive technologies / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2021. Vol. 87. N 4. P 71 – 80 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-4-71-80
4. **Pupyshev A. A., Epova E. N.** Spectral noise of polyatomic ions in the method of mass spectrometry with inductively coupled plasma / *Anal. Kontrol'.* 2001. Vol. 5. N 4. P. 335 – 369 [in Russian].
5. **Leykin A. Yu., Karandashev V. K., Lisovskii S. V., Volkov I. A.** The application of collision/reaction cell for detection of impurity elements in rare earth metals by ICP-MS analysis / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2014. Vol. 80. N 5. P. 6 – 9 [in Russian].
6. **Allain P., Jaunault L., Mauras Y.** Signal enhancement of elements due to the presence of carbon-containing compounds in inductively coupled plasma mass spectrometry / *Anal. Chem.* 1991. Vol. 63. P. 1497 – 1498. DOI: 10.1021/AC00014A028
7. **Larsen E., Sturup S.** Carbon-enhanced inductively coupled plasma mass spectrometric detection of arsenic and selenium and its application of arsenic speciation / *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. Vol. 9. P. 1099 – 1105. DOI: 10.1039/JA9940901099
8. **Guo W., Hu S., Li X., et al.** Use of ion-molecule reactions and methanol addition to improve arsenic determination in high chlorine food samples by DRC-ICP-MS / *Talanta.* 2011. Vol. 84. N 3. P. 887 – 894. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.02.026
9. **Pettine M., Casentine B., Mastroianni D., Capri S.** Dissolved inorganic carbon effect in the determination of arsenic and chromium in mineral waters by inductively coupled plasma mass spectrometry / *Anal. Chim. Acta.* 2007. Vol. 599. P. 191 – 198. DOI: 10.1016/j.aca.2007.08.016
10. **An J., Lee J., Lee G., et al.** Combined use of collision cell technique and methanol addition for the analysis of arsenic in high-chloride-containing sample by ICP-MS / *Microchem. J.* 2015. Vol. 120. P. 77 – 81. DOI: 10.1016/j.microc.2015.01.001
11. **Nie X., Liang Y.** Determination of trace elements in high purity nickel by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry / *J. Cent. South Univ.* 2012. Vol. 19. P. 2416 – 2420. DOI: 10.1007/s11771-012-1290-0
12. **Yakimovich P. V., Alekseev A. V., Min P. G.** Determination of low phosphorus content in high-temperature nickel alloys by ICP-MS / *Tr. VIAM.* 2014. N 10. P. 02 [in Russian]. DOI: 10.18557/2307-6046-2014-0-10-1-1
13. **Alekseev A. V., Yakimovich P. V.** Determination of copper, zinc, arsenic and selenium in complex alloyed high-temperature nickel alloys using ICP-MS / *Nov. Materialoved. Nauka Tekhn.* 2016. N 5 (23). P. 21 – 30 [in Russian].