

Анализ вещества

УДК 543.42

ВЫБОР УСЛОВИЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА В ШЛАКАХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© О. В. Евдокимова¹, Н. В. Печищева¹, К. Ю. Шуняев^{1,2}*Статья поступила 25 февраля 2016 г.*

Выбраны аналитические линии бора и оптимальные операционные параметры его определения методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Процессы, протекающие при атомизации борсодержащих растворов в аргоновой плазме, изучены экспериментально и с применением термодинамического моделирования. Исследованы влияние основы пробы на эмиссию бора и возможность применения внутренней стандартизации для увеличения точности его определения.

Ключевые слова: бор; атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой; влияние основы пробы; внутренняя стандартизация.

В процессе производства стали шлаки играют большую роль, выполняя несколько важных функций: связывают некоторые оксиды, образующиеся в процессе окисления примесей чугуна, удаляют кремний, фосфор и серу из металлов, служат передатчиком кислорода из атмосферы печи к жидкому металлу и защищают его от насыщения содержащимися в ней газами [1]. Шлаки представляют собой смесь оксидов различного состава; главные их компоненты — кислотный оксид SiO_2 и основные оксиды CaO , FeO , MgO , а также нейтральные оксиды Al_2O_3 , ZnO и др. В составе шлаков, используемых для рафинирования сталей, может присутствовать бор, который в строго определенных содержаниях $10^{-4} - 10^{-3} \%$ масс. оказывает положительное влияние на сталь: повышает ее жаропрочность и способность к закаливанию без ухудшения ковкости, улучшает кристаллизацию стали [2]. Бор часто используют как эффективный модифицирующий и микролегирующий элемент при получении конструкционных сталей (повышение прокаливаемости, механических свойств); коррозионно-стойких сталей (повышение жаропрочных свойств, эластичности при горячей деформации); чугунов (регулирование графитизации, формирование литой структуры). С другой стороны, бор при содержании в шлаках более $n \cdot 10^{-3} \%$ масс. может оказывать негативное влияние на качество получаемой стали, снижая ее пластич-

ность и вязкость [3], поэтому контроль содержания бора в шлаках является актуальной задачей.

Одним из наиболее перспективных методов анализа борсодержащих материалов является атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) [4–8], обеспечивающая хорошую чувствительность, воспроизводимость и стабильность результатов. Однако определение бора методом ИСП-АЭС в таких объектах сложного состава, как шлаки, представляет собой непростую задачу из-за значительного влияния основы пробы на аналитический сигнал бора. Этап пробоподготовки борсодержащих образцов перед инструментальным анализом также требует тщательной отработки с целью максимального извлечения бора. Реагенты для пробоподготовки, как и основа пробы, могут оказывать спектральные и неспектральные влияния на эмиссию бора.

B_2O_3 — кислотный оксид, для максимального извлечения бора из оксидного сырья используют щелочные плавни, например, пероксид натрия, карбонаты, гидроксиды металлов [4, 8–10] (при пробоподготовке сплавлением образцов руд, керамических материалов), а также смеси карбонатов и оксидов двухвалентных металлов (ZnO , MgO , CaO) (при пробоподготовке силикатных образцов спеканием) [11]. Бор после разложения находится в растворе в виде боратов. В работе [12] нами была исследована эффективность некоторых реагентов для разложения шлаков перед ИСП-АЭС определением в них бора и выбран способ сплавления со смесью $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{NaNO}_3$. При сплавлении с карбонатами компоненты основы

¹ Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, Россия.

² УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия; e-mail: evdokimova_olga@mail.ru

пробы — хром, марганец, железо — приобретают более высокую степень окисления вследствие тесного контакта проб с кислородом воздуха, его окисляющее действие может быть усилено, например, путем добавления KNO_3 , NaNO_3 , KClO_3 [10]. При использовании данных добавок в процессе сплавления в тиглях происходит дополнительное перемешивание пробы с плавнем за счет выделяющегося атомарного кислорода.

При измерении эмиссионного сигнала аналита для компенсации несектральных влияний основы пробы и повышения точности ИСП-АЭС анализа используют внутреннюю стандартизацию, регистрируя в качестве сигнала отношение интенсивностей спектральных линий аналита и вводимого элемента внутреннего стандарта [13, 14]. Для оценки эффективности выбора внутреннего стандарта, а также влияния основы пробы на эмиссионный сигнал аналита наряду с экспериментальными исследованиями применяют равновесное термодинамическое моделирование протекающих в индуктивно-связанной плазме процессов. Алгоритм выбора элемента внутреннего стандарта и его спектральной линии, исследования влияния основы пробы на основе термодинамического моделирования в приложении к описанию термохимических процессов в плазме индуктивно-связанного разряда изложены в работе [15].

Данная работа посвящена выбору эмиссионных линий бора для его определения методом ИСП-АЭС и оптимальных операционных условий анализа, а также исследованию влияния основы пробы на эти линии и оценке эффективности использования внутренней стандартизации.

Измерения выполняли с использованием атомно-эмиссионного спектрометра Optima 2100 DV (Perkin-Elmer). При выборе аналитических линий, исследовании матричного влияния, выборе внутреннего стандарта использовали следующие операционные параметры спектрометра, рекомендованные производителем прибора для большинства элементов: высокочастотная мощность — 1300 Вт (или 1500 Вт); поток аргона через распылитель — $0,80 \text{ дм}^3/\text{мин}$, вспомогательный поток аргона — $0,20 \text{ дм}^3/\text{мин}$; плазмообразующий поток аргона — $15 \text{ дм}^3/\text{мин}$; способ наблюдения плазмы — радиальный; высота наблюдения плазмы — 15 мм; скорость подачи раствора — $1,5 \text{ см}^3/\text{мин}$; время распыления образца — 45 с.

Все химические реагенты (кислоты, реагенты для сплавления, соли металлов для исследования мешающего влияния) имели квалификацию чда или хч.

Градуировочные растворы бора и добавок готовили на основе стандартного образца состава раствора бора ГСО 7337–96 с концентрацией $1,0 \text{ г}/\text{дм}^3$. В связи с отсутствием стандартных образцов шлаков с аттестованным содержанием бора в работе использовали стандартные образцы состава золы бурого угля

КАТЭКа (ГСО 7125–94, ЗУК-1, аттестовано бора $0,0097 \%$ масс.), донного ила оз. Байкал (ГСО 7126–94, Бил-1, аттестовано бора $0,0034 \%$ масс.), в которые дополнительно вводили добавки бора. Состав данных стандартных образцов близок к пробам шлаков, которые обычно применяют для производства стали с ориентировочным содержанием компонентов в них (в % масс.): B_2O_3 (0,2 – 0,6); CaO (46 – 51); MgO (12 – 13,5); SiO_2 (25,4 – 28); Cr_2O_3 (4,7 – 12); Al_2O_3 (3,3 – 3,9); FeO (0,2 – 1,8). После разложения проб со смесью $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{NaNO}_3$ проводили подготовку шлаков и стандартных образцов к инструментальному анализу.

Подготовка проб для исследования эффективности внутренней стандартизации. В фарфоровые тигли помещают 4 г смеси $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (1:1), $0,75 \text{ г}$ окислительной добавки NaNO_3 и $0,25 \text{ г}$ пробы. Содержимое тигля тщательно перемешивают стеклянной палочкой, тигли ставят в печь и нагревают до $950 \text{ }^\circ\text{C}$, выдерживая при данной температуре в течение 40 мин, затем достают из печи и дают им остыть. Тигли со сплавом выщелачивают в 50 см^3 раствора HCl (1:1) на нагретой плите в кварцевых стаканах. Далее тигли промывают и полученные растворы переносят в пластиковую колбу на 100 см^3 . Затем растворы разбавляют: в пластиковую колбу на 25 см^3 помещают 10 см^3 исследуемого раствора, вносят добавку, соответствующую $4 \text{ мг}/\text{дм}^3$ внутреннего стандарта, и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Одновременно с пробами готовят раствор холостого опыта, содержащий все компоненты, кроме исследуемого образца.

Приготовление растворов для построения градуировочной зависимости. Для построения градуировочного графика в мерные колбы объемом 25 см^3 помещают 0; 1; 2 см^3 раствора бора $50 \text{ мг}/\text{дм}^3$, что соответствует 0, 2, $4 \text{ мг}/\text{дм}^3$ бора, далее добавляют по 2 см^3 раствора внутреннего стандарта ($50 \text{ мг}/\text{дм}^3$), доводят до метки раствором холостого опыта, закрывают колбу пробкой и перемешивают.

Для моделирования была использована программа расчета многокомпонентного высокотемпературного равновесия «Тетра» [16 – 18], имеющая обширную базу данных термохимических свойств индивидуальных веществ.

Выбор аналитической линии бора. В растворах, полученных после сплавления стандартных образцов БИЛ-1, ЗУК-1 и введения в них бора, измеряли интенсивность наиболее чувствительных эмиссионных линий бора: В I 208,889 нм, В I 208,957 нм, В I 249,677 нм, В I 249,772 нм (рис. 1) [12].

Установлено, что линия одного из основных компонентов проб — железа — Fe II 249,782 нм накладывается на линию В I 249,772 нм, поэтому использование последней при определении бора в анализируемых материалах невозможно. Подобное влияние

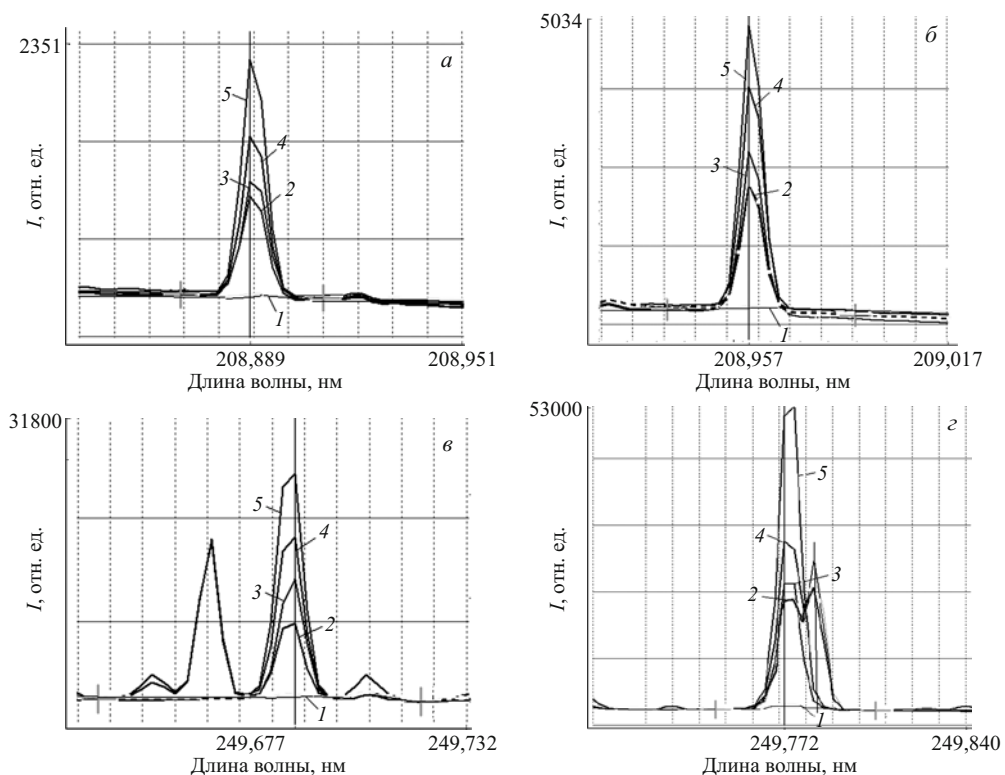


Рис. 1. Спектральные профили эмиссионных линий бора: *a* — В I 208,889 нм; *б* — В I 208,957 нм; *в* — В I 249,677 нм; *г* — В I 249,772 нм в растворах после разложения стандартных образцов (1 — холостая проба; 2 — БИЛ-1; 3 — градуировочный раствор, соответствующий 0,1 мг/дм³; 4 — ЗУК-1; 5 — градуировочный раствор, соответствующий 0,5 мг/дм³)

железа отмечено в работе [4], в исследуемых же нами материалах содержится значительное количество железа. Мы выяснили, что оптимальными для использования являются линии В I 208,889, В I 208,957 и В I 249,677 нм, свободные от спектральных наложений со стороны компонентов основы пробы. Так как относительное стандартное отклонение (ОСО), характеризующее результаты анализа, полученное с использованием линий В I 208,889 нм и В I 249,677 нм, меньше, чем в случае линии В I 208,957, а также рассчитанные по 3S-критерию пределы обнаружения для линий В I 208,889 нм (0,0092 % масс.), В I 208,957 нм (0,0104 % масс.) меньше, чем для В I 249,677 нм (0,0172 % масс.) с использованием растворов холостого опыта ($n = 5$), то две первые линии выбраны нами для дальнейших исследований.

Изучение влияния основы пробы

Компоненты основы пробы могут оказывать значительное влияние на результаты определения бора методом ИСП-АЭС. Теоретически и экспериментально проанализировали влияние компонентов основы пробы — алюминия, кальция, железа, магния — и основного компонента щелочных плавней — натрия — на интенсивность эмиссии выбранных нами спектральных линий бора.

Теоретическое изучение влияния основы пробы. С помощью программного комплекса «Терра» для системы (В – Н₂О – Аг – Ме) были рассчитаны равновесный состав плазмы в присутствии 1-, 10-, 50-, 100-, 500-, 1000-кратных молярных избытков металлов

(Ме) по отношению к бору и интенсивности аналитических линий бора по формуле [15]:

$$I(B) = \frac{h\nu Ag}{Z(T)} n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1)$$

где h — постоянная Планка, Дж · с; k — постоянная Больцмана, Дж/К; ν — частота спектральной линии, с⁻¹; c — скорость света в вакууме, м/с; T — температура, К; n — концентрация атомов в плазме, м⁻³, полученная в результате термодинамических расчетов; E — потенциал возбуждения атомной линии, Дж; Ag — произведение вероятности перехода и статистического веса возбужденного уровня; $Z(T)$ — сумма по состояниям атомов.

Для определения степени влияния компонента основы пробы на аналитический сигнал бора использовали следующую формулу:

$$\gamma = \frac{I(B)_{\text{Me}}}{I(B)_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (2)$$

где $I(B)_{\text{Me}}$, $I(B)_{\text{H}_2\text{O}}$ — интенсивности спектральной линии бора в присутствии элемента основы пробы и в его отсутствие.

Для того, чтобы оценить эффективность применения внутренней стандартизации при ИСП-АЭС определения бора, необходимо знать температуру плазмы в аналитической зоне. В работе [19] экспериментально определили электронную температуру и электронную плотность плазмы при различных операционных

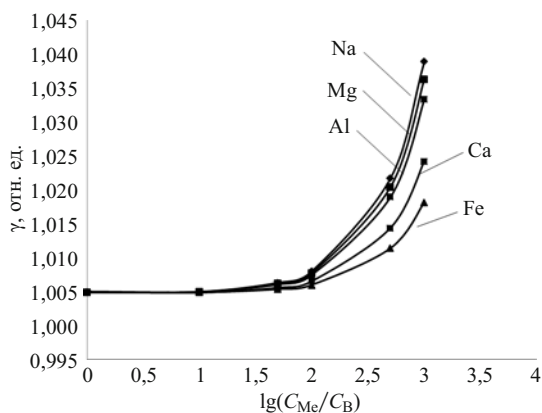


Рис. 2. Теоретическая зависимость степени влияния сопутствующего элемента на интенсивности линий бора (B I 208,889 и 249,677 нм) от логарифма соотношения C_{Me}/C_B (мг/дм³), $T = 7000$ К

условиях. Мы проанализировали зависимости температуры от операционных параметров, полученные при радиальном способе наблюдения плазмы, при значениях параметров, близких к условиям работы прибора Optima 2100 DV. Результаты дали нам возможность предположить, что температура аналитической зоны в нашем случае находится в пределах 7000 – 8000 К. Рассчитанные теоретические зависимости степени влияния сопутствующих элементов на интенсивность эмиссии бора от концентрационных избытков этих элементов при температуре 7000 К представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что неспектральное влияние элементов начинает сказываться при их избытках, превышающих 100-кратные; при 1000-кратных изменения эмиссии бора происходят не более чем на 3,5 %. Наибольшее влияние на интенсивность атомных линий бора оказывают легкоионизируемые элементы, особенно те, у которых потенциал ионизации намного меньше, чем у бора ($E_{ion} = 8,30$ эВ) — натрий, магний, алюминий ($E_{ion} = 5,138; 7,644; 5,984$ эВ соответственно).

На рис. 3 показано, как теоретическая степень влияния натрия на интенсивность эмиссии бора в плазме увеличивается в зависимости от избытков натрия при разных температурах плазмы. Поскольку при пробоподготовке используют щелочные плавни (значительный избыток легкоионизируемого элемента) в кратных избытках по отношению к пробе, то влиянием данного типа нельзя пренебрегать.

Для учета влияния натрия было решено добавлять в градуировочные растворы аликвоту раствора холодного опыта для уравнивания содержания натрия в анализируемых и градуировочных образцах.

Экспериментальное изучение влияния основы пробы. Для изучения влияния переменных количеств элементов основы пробы на аналитический сигнал бора был приготовлен ряд модельных растворов, содержащих 1 мг/дм³ бора, а также Al, Ca, Fe, Mg и Na в раз-

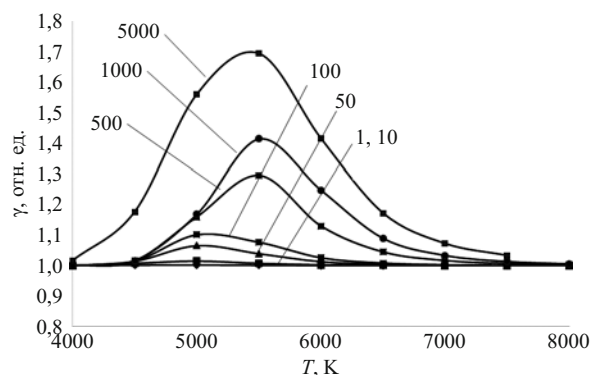


Рис. 3. Теоретически рассчитанная степень влияния натрия на нормированные интенсивности линий бора (B I 208,889 и 249,677 нм) в индуктивно-связанной плазме в зависимости от температуры плазмы при различных избытках натрия (от 1- до 5000-кратного)

личных концентрационных избытках (1 – 1000). Теоретические расчеты были подтверждены экспериментальными исследованиями для выбранных элементов — аналитический сигнал бора увеличивается в присутствии компонентов основы пробы, экспериментально оцененные степени влияния которых изменялись в пределах 4 – 8 %, что соответствует теоретическим значениям (3,5 %).

Для оценки степени влияния основы пробы при ИСП-АЭС анализе часто пользуются отношением интенсивностей ионной и атомной спектральных линий магния Mg II 280,270 нм и Mg I 285,213 нм ($I_{Mg II}/I_{Mg I}$). Считается, что влияние основы пробы уменьшается с возрастанием отношения интенсивностей вышеуказанных линий [15]. Проведенная экспериментальная оценка $I_{Mg II}/I_{Mg I}$ показала, что с увеличением вкладываемой в разряд плазмы мощности значение отношения увеличивается: при мощности $W = 1300$ Вт оно составило 13,9, при $W = 1400$ Вт — 14,6, при $W = 1500$ Вт — 15,0, поэтому дальнейшие измерения проводили при 1500 Вт, что, на наш взгляд, позволит минимизировать влияние основы пробы.

Выбор внутреннего стандарта

Теоретический выбор внутреннего стандарта. В качестве возможных внутренних стандартов (IS) были рассмотрены элементы, обладающие потенциалами ионизации, близкими к потенциалу ионизации бора, а также потенциалами возбуждения линий, близкими к потенциалам возбуждения линий бора (табл. 1).

С помощью программного комплекса «Терра» рассчитали равновесный состав плазмы при варьировании таких операционных параметров спектрометра, как температура плазмы T (4500 – 8500 К), расход центрального потока аргона V_{Ar} (0,64 – 0,96 дм³/мин) и расход аэрозоля V_n (1,2 – 1,8 см³/мин). Флуктуации операционных параметров могут влиять на концентрацию атомов, электронов в плазме, а следовательно,

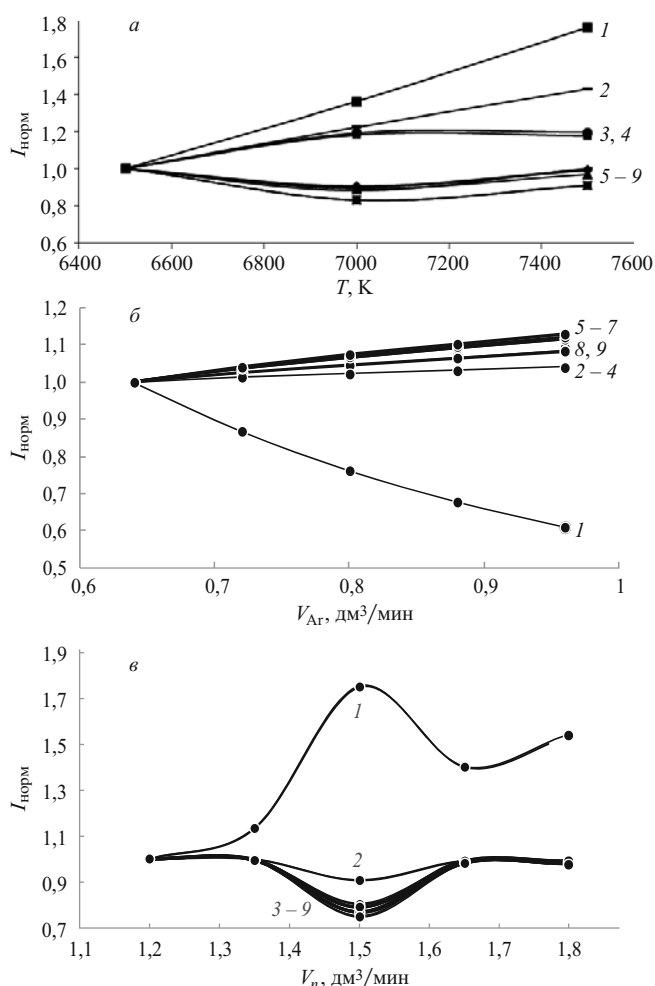


Рис. 4. Зависимость нормированных интенсивностей аналитической линии В I 249,677 нм и линий внутренних стандартов от температуры плазмы ($V_{\text{Ar}} = 0,8 \text{ дм}^3/\text{мин}$, $V_n = 1,5 \text{ см}^3/\text{мин}$) (а); от расхода аргона ($V_n = 1,5 \text{ см}^3/\text{мин}$, $T = 7000 \text{ К}$) (б); от расхода аэрозоля ($V_{\text{Ar}} = 0,8 \text{ дм}^3/\text{мин}$, $T = 7000 \text{ К}$) (в): 1 — I (В I 249,677); $I_{\text{B}}/I_{\text{Me}}$; 2 — Zn I 213,856; 3 — W I 268,141; 4 — W I 271,890; 5 — In I 303,936; 6 — Ge I 303,906; 7 — Ge I 265,118; 8 — Sn I 326,233; 9 — Sn I 254,655 нм

и на аналитический сигнал — интенсивности атомных линий бора. Были рассчитаны интенсивности аналитических линий бора I_{B} , элементов внутренних стандартов I_{IS} (по уравнению 1) и относительные величины $I_{\text{B}}/I_{\text{IS}}$. Полученные результаты для линии

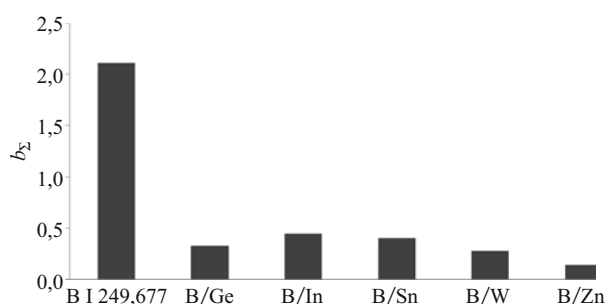


Рис. 5. Суммарный наклон линейной зависимости $I_{\text{B}}/I_{\text{IS}}$ для линии В I 249,677 нм при использовании различных внутренних стандартов (7000 К)

В I 249,677 нм при $T = 7000 \text{ К}$ представлены на рис. 4. Аналогичные расчеты были проведены для В I 208,889 нм.

Из рис. 4 видно, что I_{B} в большей степени зависит от операционных параметров, чем соотношения $I_{\text{B}}/I_{\text{IS}}$.

Для количественной оценки теоретического выбора внутреннего стандарта для каждого из них были рассчитаны значения суммарного наклона b_{Σ} линейных зависимостей, которыми были аппроксимированы функции $I_{\text{B}}/I_{\text{IS}} = f(T, V_{\text{Ar}}, V_n)$: $b_{\Sigma} = b_T + b_{\text{Ar}} + b_n$, где b_T, b_{Ar}, b_n — наклоны линейных зависимостей интенсивности от температуры, расхода центрального потока аргона и расхода аэрозоля соответственно. Для наглядности данные представлены в виде диаграммы (рис. 5) при $T = 7000 \text{ К}$ (В I 249,677 нм). Аналогичная диаграмма получена для линии В I 208,889 нм.

Из рис. 5 можно сделать вывод о том, что все выбранные внутренние стандарты будут эффективны при ИСП-АЭС определении бора, наиболее подходящим является цинк, для которого значение величины b_{Σ} минимально.

Экспериментальный выбор внутреннего стандарта. Экспериментальная проверка эффективности внутренних стандартов показала, что линии W I 268,141 нм, W I 271,890 нм, Sn I 254,655 нм, Sn I 326,233 нм оказались малочувствительными и несвободными от спектрального наложения со стороны основы пробы. Свободны от наложений линии: Ge I 265,118 нм, Ge I 303,906 нм, In I 303,936 нм, Zn I 213,857 нм. Принимая во внимание термодинами-

Таблица 1. Спектральные характеристики аналитических линий бора и элементов, потенциально пригодных к применению в качестве внутреннего стандарта [20]

Аналитическая линия, нм	Потенциал возбуждения линии E, эВ	Линия IS, нм	Потенциал возбуждения линии E, эВ	Потенциал ионизации элемента $E_{\text{ион}}$, эВ
В I 208,889	5,94	Ge I 303,906	4,96	7,88
В I 249,677	4,96	Ge I 265,118	4,85	
$E_{\text{ион}}(\text{B}) = 8,30 \text{ эВ}$		In I 303,936	4,10	5,78
		Zn I 213,856	5,80	9,39
		Sn I 254,655	4,86	7,34
		Sn I 326,233	4,87	
		W I 268,141	4,98	7,98
		W I 271,890	4,92	

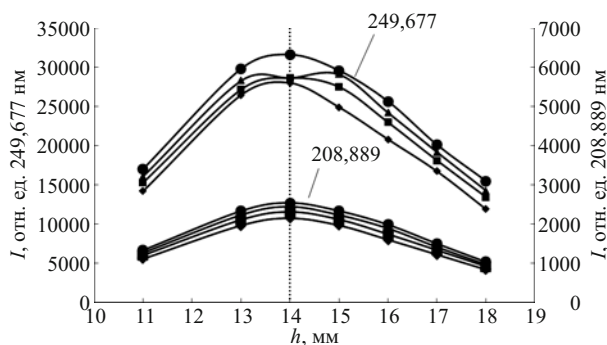


Рис. 6. Зависимость интенсивности эмиссии бора (В I 249,677 нм, В I 208,889 нм) от высоты зоны наблюдения при различных значениях мощности индуктивно-связанной плазмы (сверху вниз для каждой линии): 1500, 1400, 1300, 1200 (расход потока аргона $V_{Ar} = 0,8 \text{ дм}^3/\text{мин}$)

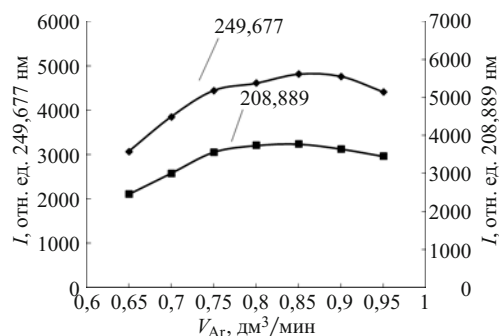


Рис. 7. Зависимость интенсивности эмиссии бора (В I 249,677 нм, В I 208,889 нм) от расхода центрального потока аргона V_{Ar} (мощность плазмы $W = 1500 \text{ Вт}$, высота зоны наблюдения $h = 14 \text{ мм}$)

ческие расчеты, проведенные для выбора внутренних стандартов, в дальнейшем исследовали линии германия, цинка и индия.

Провели анализ стандартного образца (ЗУК-1) в присутствии внутренних стандартов и в их отсутствие (табл. 2). В полученные после сплавления и выщелачивания растворы добавляли бор и выбранные внутренние стандарты ($4 \text{ мг}/\text{дм}^3$).

Критериями выбора внутреннего стандарта в данном случае были наилучшая точность измерений (наименьшее значение δ) и значение ОСО, не превышающее полученного без использования внутреннего стандарта. По данным табл. 2 можно сделать вывод, что наилучшим внутренним стандартом для определения бора является германий (Ge I 265,118 нм для линии В I 208,889 нм, Ge I 303,906 нм для В I 249,677 нм). Результаты для остальных исследуемых линий внутренних стандартов были хуже, чем без внутренней стандартизации. Это можно объяснить тем, что используемый спектрометр является последовательным, а теоретические расчеты более корректны для одновременных спектрометров.

Выбор операционных параметров ИСП-АЭС определения

При анализе искусственных смесей, приготовленных на основе растворов шлаков после пробоподготовки и фиксированной добавки растворов бора, оптимизировали условия определения: мощность индуктивно-связанной плазмы (W), высоту зоны наблюдения (h), расход центрального потока аргона (V_{Ar}), скорость подачи растворов (V_n). Мощность плазмы варьировали в диапазоне от 1200 до 1500 Вт, высоту зоны наблюдения — от 11 до 18 мм, поток аргона — от 0,65 до 0,95 $\text{дм}^3/\text{мин}$, скорость подачи растворов — от 1,20 до 1,80 $\text{см}^3/\text{мин}$. В качестве критерия оптимизации был выбран максимальный аналитический сигнал эмиссии бора.

Максимальные значения сигнала эмиссии (при числе измерений $n = 5$) для двух линий бора наблюдаются при мощности плазмы 1500 Вт, расходе центрального потока аргона 0,85 $\text{дм}^3/\text{мин}$, высоте зоны наблюдения 14 мм (рис. 6, 7). Эти условия были выбраны нами в качестве оптимальных для определения бора в пробах шлаков.

Таблица 2. Результаты определения бора в растворах после разложения ЗУК-1 с добавлением внутренних стандартов и без них ($n = 5$)

IS	Введено, $\text{мг}/\text{дм}^3$	В I 208,889 нм			В I 249,677 нм		
		Найдено, $\text{мг}/\text{дм}^3$	ОСО, %	δ^1 , %	Найдено, $\text{мг}/\text{дм}^3$	ОСО, %	δ , %
Ge I 265,118	2,098	2,113	0,075	0,72	2,143	0,068	2,15
	3,098	3,119	0,060	0,69	3,215	0,073	3,80
Ge I 303,906	2,098	2,132	0,034	1,63	2,103	0,051	0,27
	3,098	3,067	0,054	1,01	3,084	0,065	0,43
In I 303,936	2,098	2,045	0,038	2,54	2,003	0,036	4,51
	3,098	2,985	0,076	3,64	2,963	0,031	4,36
Zn I 213,857	2,098	2,008	0,036	4,27	2,015	0,093	3,97
	3,098	2,970	0,054	4,14	2,980	0,045	3,80
Без IS	2,098	2,115	0,028	0,83	2,122	0,028	1,16
	3,098	2,987	0,138	3,58	3,045	0,084	1,69

¹ Относительная погрешность, $\delta = 100 \cdot (C_{\text{найденно}} - C_{\text{введено}}) / C_{\text{введено}}$, %.

Установлено, что увеличение скорости подачи растворов V_n вызывает линейное увеличение аналитического сигнала бора (рис. 8). В отличие от расхода центрального потока аргона изменение скорости и подачи растворов незначительно влияет на интенсивность сигнала, а расход пробы при этом существенно возрастает, что нежелательно. Кроме того, оценка относительного стандартного отклонения (ОСО, %, $n = 5$) и абсолютной погрешности результатов (Δ , мг/дм³, разница между введенным и найденным содержаниями бора) показала увеличение их значений с возрастанием V_n . Для $V_n = 1,5$ см³/мин ОСО и Δ составляют соответственно 0,60 % и 0,06 мг/дм³ (249,677 нм), 0,35 % и 0,04 мг/дм³ (208,889 нм), для $V_n = 1,8$ см³/мин — 0,75 % и 0,18 мг/дм³ (249,677 нм), 0,78 % и 0,12 мг/дм³ (208,889 нм). Поэтому в дальнейшем использовали скорость подачи растворов 1,5 см³/мин, что соответствует значению, рекомендуемому производителями прибора.

Таким образом, для ИСП-АЭС определения бора в шлаках выбраны аналитические линии В I 208,889 нм и В I 249,677 нм, свободные от спектральных наложений со стороны основы пробы. Экспериментально и теоретически установлено, что влияние элементов основы пробы на эмиссию бора при их 1000-кратных молярных избытках составляет не более 4 – 8 %, наибольшее влияние оказывает натрия — основной компонент щелочных плавней. Рекомендовано уравнивать концентрацию натрия в анализируемых растворах и увеличивать мощность плазмы для уменьшения влияния основы пробы. Установлены оптимальные операционные параметры: мощность плазмы — 1500 Вт, расход центрального потока аргона — 0,85 дм³/мин, высота зоны наблюдения — 14 мм, скорость подачи растворов — 1,5 см³/мин. Теоретико-экспериментальные исследования показали эффективность использования внутренней стандартизации для компенсации несектральных влияний основы пробы и флуктуации операционных параметров прибора при ИСП-АЭС определении бора в шлаках. Германий (линии Ge I 265,118 нм, Ge I 303,906 нм) был выбран в качестве внутреннего стандарта для определения бора по линиям В I 208,889 нм и В I 249,677 нм соответственно.

Авторы признательны за доступ к научному оборудованию Центру коллективного пользования «Урал-М» ИМЕТ УрО РАН и Уральскому федеральному университету (программа 211 Правительства РФ, соглашение № 02.А03.21.0006).

ЛИТЕРАТУРА

1. Расцупкин В. П., Корытов М. С. Производство стали. Методика выплавки: уч. пособие. — Омск: СибАДИ, 2007. — 39 с.
2. Парусов В. В., Сычков А. Б., Деревянченко И. В., Жигарев М. А. Новое применение бора в металлургии / Вестн. МГТУ им. Г. И. Носова. 2005. № 1. С. 15 – 17.

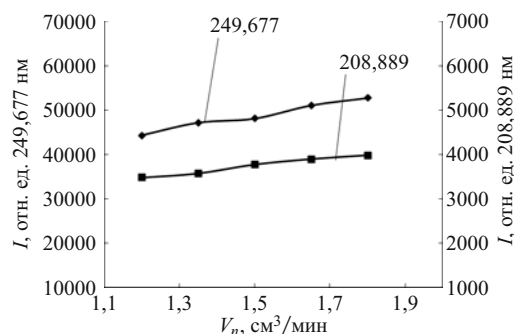


Рис. 8. Зависимость интенсивности эмиссии бора (В I 249,677 нм, В I 208,889 нм) от скорости подачи растворов V_n (расход центрального потока аргона $V_{Ar} = 0,85$ дм³/мин; мощность плазмы $W = 1500$ Вт, высота зоны наблюдения $h = 14$ мм)

3. Лякишев Н. П., Плинер Ю. Л., Лапо С. И. Борсодержащие шлаки и сплавы. — М.: Металлургия, 1986. — 192 с.
4. Неробеева И. В., Ермолаева Т. Н. Определение бора в высокоглиноземистом полупродукте методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 5. С. 3 – 6.
5. Gu Ji-hong, Yu Yuan-jun, Wang He-nan, Yang Li-rong. Determination of boron in blast furnace slag by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / Metallurgical Analysis. 2008. Vol. 28. N 6. P. 19 – 23.
6. Luo Qian-hua, Wang Ke-juan. Determination of boron in ferroboron by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry combined with microwave digestion / Metallurgical Analysis. 2007. Vol. 27. N 8. P. 35 – 38.
7. Zhu Xiaojian, Zhang Zhiying. Determination of Total Boron in Steel by Microwave Digestion and ICP-AES / Modern Sci. instr. 2000. Vol. 2. P. 21 – 22.
8. Sah R. N., Brown P. H. Boron determination — A review of analytical methods / Microchem. J. 1997. Vol. 56. P. 285 – 304.
9. Немодрук А. А., Каралова З. К. Аналитическая химия бора. — М.: Наука, 1964. — 285 с.
10. Карпов Ю. А., Савостин А. П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. — 243 с.
11. Mihaljevic M., Sebec O., Lukesova E., Bouzkova A. Direct determination of boron and zirconium in ceramic materials by flame atomic absorption spectrometry after alkali sintering and fusion / Fresenius J. Anal. Chem. 2001. Vol. 371. P. 1158 – 1160.
12. Evdokimova O., Salimova M., Shunyaev K., Pupyshov A. Investigation of sample pretreatment methods for ICP-AES boron determination in slags / Proceedings of 14th Israel-Russian workshop «Optimization of composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano- and amorphous materials», Jerusalem, 2015. P. 71 – 77.
13. Evdokimova O., Zaytseva P., Pechishcheva N., et al. The rhenium determination in copper and molybdenum ores and concentrates by ICP atomic emission spectrometry / Current Anal. Chem. 2014. Vol. 10. N 4. P. 449 – 456.
14. Майорова А. В., Печищева Н. В., Воронцова К. А., Щепеткин А. А. Оценка эффективности применения внутренней стандартизации при анализе железорудного сырья и шлаков методом атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / Булгеровские сообщения. 2013. Т. 35. № 9. С. 47 – 54.
15. Пупышев А. А., Данилова Д. А. Разработка модели термодинамических процессов для метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Часть 1. Матричные несектральные помехи / Аналитика и контроль. 2001. Т. 5. № 2. С. 112 – 136.
16. Белов Г. В., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих веществ. Электронное учебное издание. — М.: МГТУ имени Н. Э. Баумана, 2013. — 96 с.
17. Трусов Б. Г. Программная система моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах / Вестн. МГТУ им. Н. Э. Баумана. Серия «Приборостроение». 2012. С. 240 – 249.
18. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. — М.: Металлургия, 1994. — 353 с.

19. Huang M., Lehn S. A., Andrews E. J., Hieftje G. M. Comparison of electron concentrations, electron temperatures, gas kinetic temperatures, and excitation temperatures in argon ICPs operated at 27 and 40 MHz / Spectrochim. acta. Part B. 1997. Vol. 52. P. 1173 – 1193.
20. Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М. и др. Таблицы спектральных линий. — М.: Наука, 1977. — 800 с.

REFERENCES

1. Rasshchupkin V. P., Korytov M. S. Proizvodstvo stali. Metodika vyplavki: uch. posobie [Production of steel. The technique of smelting]. — Omsk: Izd. SibADI, 2007. — 39 p. [in Russian]
2. Parusov V. V., Sychkov A. B., Derevyanchenko I. V., Zhigarev M. A. Novoe primeneniye bora v metallurgii [A new application of boron in metallurgy] / Vestn. MG TU im. G. I. Nosova. 2005. N 1. P. 15 – 17 [in Russian].
3. Lyakishev N. P., Pliner Yu. L., Lappo S. I. Borsoderzhashchie stali i splavy [Boron steels and alloys]. — Moscow: Metallurgiya, 1986. — 192 p. [in Russian].
4. Nerobeeva I. V., Ermolaeva T. N. Opredeleniye bora v vysokoglynozemistom poluprodukte metodom atomno-émissionnoi spektroskopii s induktivno-svyazannoi plazmoi [Determination of B in high-silica semi-product using a method of atomic-absorption spectroscopy with induction-bound plasma] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2008. Vol. 74. N 5. P. 3 – 6 [in Russian].
5. Gu Ji-hong, Yu Yuan-jun, Wang He-nan, Yang Li-rong. Determination of boron in blast furnace slag by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / Metallurgical Analysis. 2008. Vol. 28. N 6. P. 19 – 23.
6. Luo Qian-hua, Wang Ke-juan. Determination of boron in ferroboron by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry combined with microwave digestion / Metallurgical Analysis. 2007. Vol. 27. N 8. P. 35 – 38.
7. Zhu Xiaojian, Zhang Zhiying. Determination of Total Boron in Steel by Microwave Digestion and ICP-AES / Modern Sci. instr. 2000. Vol. 2. P. 21 – 22.
8. Sah R. N., Brown P. H. Boron determination — A review of analytical methods / Microchem. J. 1997. Vol. 56. P. 285 – 304.
9. Nemodruk A. A., Karalova Z. K. Analiticheskaya khimiya bora [Analytical chemistry of boron]. — Moscow: Nauka, 1964. — 285 p. [in Russian].
10. Karpov Yu. A., Savostin A. P. Metody probobora i probopodgotovki [Methods of sampling and sample preparation]. — Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy, 2003. — 243 p. [in Russian].
11. Mihaljevic M., Sebec O., Lukesova E., Bouzkova A. Direct determination of boron and zirconium in ceramic materials by flame atomic absorption spectrometry after alkali sintering and fusion / Fresenius J. Anal. Chem. 2001. Vol. 371. P. 1158 – 1160.
12. Evdokimova O., Salimova M., Shunyaev K., Pupyshev A. Investigation of sample pretreatment methods for ICP-AES boron determination in slags / Proceedings of 14th Israel-Russian workshop «Optimization of composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano- and amorphous materials», Jerusalem, 2015. P. 71 – 77.
13. Evdokimova O., Zaytseva P., Pechishcheva N., et al. The rhenium determination in copper and molybdenum ores and concentrates by ICP atomic emission spectrometry / Current Anal. Chem. 2014. Vol. 10. N 4. P. 449 – 456.
14. Mayorova A. V., Pechishcheva N. V., Vorontsova K. A., Shchepetkin A. A. Otsenka éffektivnosti primeneniya vnutrennei standartizatsii pri analize zhelezorudnogo syr'ya i shlakov metodom atomnoi émissionnoi spektroskopii s induktivno-svyazannoi plazmoi [Assessment of efficiency of internal standardization for iron ores and slags analysis by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy] / Butlerov. Soobshch. 2013. Vol. 35. N 9. P. 47 – 54 [in Russian].
15. Pupyshev A. A., Danilova D. A. Razrabotka modeli termokhimicheskikh protsessov dlya metoda atomno-émissionnoi spektrometrii s induktivno-svyazannoi plazmoi. Chast' 1. Matrichnye nespektral'nye pomekhi [Development of a model of thermochemical processes for the method of atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma. Part 1. Matrix Nonspectral interference] / Analitika Kontrol'. 2001. Vol. 5. N 2. P. 112 – 136 [in Russian].
16. Belov G. V., Trusov B. G. Termodinamicheskoe modelirovaniye khimicheskikh reaktivnykh veshchestv. Élektronnoe uchebnoe izdaniye [Thermodynamic modeling of chemical reactants]. — Moscow: Izd. MG TU im. N. É. Bauman, 2013. — 96 p. [in Russian].
17. Trusov B. G. Programmnyaya sistema modelirovaniya fazovykh i khimicheskikh ravnovesii pri vysokikh temperaturakh [Program system for the modeling phase and chemical equilibria at high temperatures] / Vestn. MG TU im. N. É. Bauman. Ser. Priborostr. 2012. P. 240 – 249 [in Russian].
18. Vatolin N. A., Moiseev G. K., Trusov B. G. Termodinamicheskoe modelirovaniye v vysokotemperaturnykh neorganicheskikh sistemakh [Thermodynamic modeling in high temperature inorganic systems]. — Moscow: Metallurgiya, 1994. — 353 p. [in Russian].
19. Huang M., Lehn S. A., Andrews E. J., Hieftje G. M. Comparison of electron concentrations, electron temperatures, gas kinetic temperatures, and excitation temperatures in argon ICPs operated at 27 and 40 MHz / Spectrochim. acta. Part B. 1997. Vol. 52. P. 1173 – 1193.
20. Zaidel' A. N., Prokof'ev V. K., Raiskii S. M. i dr. Tablitsy spektral'nykh linii [Tables of spectral lines]. — Moscow: Nauka, 1977. — 800 p. [in Russian].