

УДК 543.423

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДОБАВОК НА ПРЕЦИЗИОННОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТРУДНОЛЕТУЧИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ДУГЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

© Н. И. Золотарева, С. С. Гражулене, А. Н. Редькин¹*Статья поступила 23 июня 2016 г.*

Изучено влияние фторирующих добавок ZnF_2 и AlF_3 , а также добавки $NaCl$ на характер испарения ряда труднолетучих и редкоземельных элементов из кратера электрода дуги постоянного тока и на прецизионность результатов их определения в графитовом порошке. Установлено, что благодаря более быстрому, полному и стабильному испарению определяемых элементов из электрода в присутствии фторирующих добавок прецизионность результатов определения элементов улучшается в два-три раза.

Ключевые слова: дуговой атомно-эмиссионный анализ; спектроскопические добавки; прецизионность результатов определения.

Одной из главных задач аналитической химии является улучшение метрологических характеристик анализа: снижение предела определения, повышение точности и прецизионности. Особую трудность в дуговом атомно-эмиссионном анализе (АЭА) представляет определение труднолетучих элементов, имеющих высокие температуры кипения соединений, в виде которых они находятся в анализируемом образце. Из-за трудности испарения таких элементов из кратера электрода дуги, температура которого находится на уровне 2000 °С, интенсивность эмиссионных спектральных линий труднолетучих элементов невысока, а полное их испарение из электрода происходит довольно медленно. Это приводит не только к достаточно высоким пределам определения труднолетучих элементов, но и к значительной погрешности результатов. Дополнительные проблемы при определении труднолетучих элементов в графитовом порошке возникают из-за образования в кратере электрода дуги их труднолетучих карбидов. В то же время проблема определения труднолетучих элементов в графитовом порошке весьма актуальна, поскольку этот материал является наиболее подходящим и широко применяемым коллектором в дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии благодаря тому, что имеет очень простой спектр, высокую температуру кипения, обеспечивает высокую температуру плазмы дуги и доступен в квалификации особой степени чистоты. Вопросу снижения пределов определения труднолетучих элементов в различных матрицах, в том числе, графитовом порошке, методом прямого дугового АЭА посвящено большое количество исследований. Показано, что наиболее эффективным

способом снижения нижней границы определяемых содержаний является метод химически активной добавки [1 – 5]. Ранее нами было показано [4, 5], что наиболее эффективными добавками при определении труднолетучих элементов являются фториды, наилучшие результаты были получены при использовании фторида цинка. В присутствии этой добавки в кратере электрода дуги происходит образование легколетучих фторидов, что способствует значительному росту интенсивности спектральных линий труднолетучих элементов и, следовательно, снижению пределов их определения. Кроме того, благодаря высокому потенциалу ионизации цинка введение ZnF_2 практически не приводит к снижению температуры угольной дуги, и она остается близкой к оптимальной для возбуждения спектральных линий труднолетучих элементов [4]. Неплохой эффективностью как фторирующая добавка обладает и AlF_3 [5].

Необходимо отметить, что если вопросам снижения пределов определения труднолетучих элементов в АЭА с использованием добавок посвящено значительное количество работ, некоторые из которых процитированы выше, то влияние химически активной добавки на другой важный метрологический параметр — точность в литературе практически не освещено. Известно, что при отсутствии систематической погрешности точность определяется случайной погрешностью анализа, которая выражается относительным стандартным отклонением результатов определения элементов (S_r). Причинами появления случайной погрешности анализа могут быть (среди прочего) нестабильность условий возбуждения спектров и регистрации интенсивности спектральных линий, а также неравномерность поступления определяемых элементов в плазму дуги из кратера электрода из-за высоких

¹ Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, г. Черноголовка, Россия;
e-mail: zol@ipfm.ru

температур кипения соединений. Причем испарение труднолетучих соединений происходит неравномерно и не из всего объема кратера электрода, а только из мест электрода, на которые опирается бегающее пятно дуги, имеющей температуру около 6000 °С. В итоге прецизионность определения таких элементов невысока — относительное стандартное отклонение результатов составляет, как правило, 0,2 – 0,3.

Цель настоящей работы — изучение влияния некоторых химически активных добавок на характер испарения труднолетучих элементов из кратера электрода дуги постоянного тока и случайную погрешность их определения при анализе графитового порошка.

Известно, что примесные элементы находятся в анализируемом графитовом порошке, как правило, в виде оксидов. Но при высокой температуре в присутствии графита в кратере электрода в процессе испарения возможно восстановление оксидов до металлов. Поэтому мы исследовали определение элементов, для которых не только оксиды, но и простые вещества имеют достаточно высокие температуры кипения. В работе использовали спектрограф PGS-2 с решеткой 651 штр/мм, обеспечивающий обратную линейную дисперсию 0,74 нм/мм. Источником возбуждения спектров служила дуга постоянного тока 10 А. Для регистрации эмиссионных спектров использовали разработанную в нашей лаборатории фотоэлектрическую систему регистрации с использованием линеек приборов с зарядовой связью [7]. Кривые испарения элементов строили по результатам регистрации спектров с экспозициями по 10 с до полного испарения пробы из канала электрода. Пробу помещали в нижний электрод (анод) типа «рюмка», его кратер имел глубину и диаметр 4 мм, толщину стенок 1 мм и шейку диаметром 1,5 мм и высотой 4 мм. Конец верхнего электрода был заточен на конус. Расстояние между электродами составляло 4 мм. Применяли трехлинзовую систему освещения щели.

В качестве образцов сравнения использовали механические смеси на основе графитового порошка осч 8 – 4, в который исследуемые элементы вводили в

виде оксидов в диапазоне от 0,1 до $5 \cdot 10^{-5}$ % масс. Всю серию образцов сравнения готовили методом последовательного разбавления головного образца сравнения, содержащего 0,1 % масс. определяемого элемента. В качестве добавок исследовали ZnF_2 и AlF_3 , которые эффективны при определении труднолетучих элементов [5]. Для сравнения было изучено влияние на характер испарения и прецизионность результатов определения элементов добавки $NaCl$, которая широко используется в дуговом атомно-эмиссионном анализе [6]. Добавку вводили, тщательно перемешивая ее с графитовым порошком. Содержание ZnF_2 составляло 5 %, AlF_3 — 10 %, а $NaCl$ — 4 %, что, как показал опыт, является оптимальным содержанием этих добавок в графитовом порошке.

В табл. 1 приведены потенциалы ионизации исследованных элементов, температуры кипения их оксидов и соответствующих металлов, а также длины волн аналитических спектральных линий [8, 9]. Из табл. 1 видно, что температуры кипения оксидов и простых веществ для определяемых элементов находятся на уровне 4000 – 5000 °С. Из-за этого полное испарение этих элементов из кратера электрода дуги постоянного тока происходит довольно медленно.

На рис. 1 приведены кривые испарения некоторых труднолетучих элементов из графитового порошка в дуге постоянного тока без добавки и в присутствии добавок ZnF_2 и AlF_3 . Из этого рисунка видно, что полное испарение элементов из графитового порошка без добавки происходит в течение 80 – 100 с и интенсивность спектральных линий элементов при этом невысока. В присутствии фторирующих добавок ZnF_2 и AlF_3 наблюдается значительный рост интенсивности спектральных линий труднолетучих элементов и уменьшение времени их полного испарения до 30 с, что свидетельствует об образовании легколетучих фторидов этих элементов в кратере электрода дуги [4]. Все это должно способствовать как снижению пределов определения этих элементов, так и улучшению прецизионности результатов.

На рис. 2 приведены кривые испарения для Zr и Ti из графитового порошка без добавки и в присутствии добавки $NaCl$. Из рисунка видно, что в присутствии добавки $NaCl$ полное испарение элементов из кратера электрода происходит не в течение первых 30 с горения дуги, как в случае добавки ZnF_2 (см. рис. 1), а в течение 80 с, как в случае без добавки. Интенсивность спектральных линий элементов при этом увеличивается, но не так значительно, как в присутствии добавки ZnF_2 . Очевидно, при введении $NaCl$ в кратер электрода дуги происходит образование хлоридов труднолетучих элементов, имеющих низкие температуры кипения. Однако в соответствии с термическими и термодинамическими данными, приведенными в справочной литературе [10], хлориды труднолетучих элемен-

Таблица 1. Потенциалы ионизации (V_i), температуры кипения оксидов определяемых элементов и соответствующих металлов, а также длины волн аналитических линий

Элемент	λ , нм	Температура кипения, °С		V_i , эВ
		оксида	металла	
Be	234,861	3900	2970	9,32
Hf	277,335	4400	5300	7,0
La	324,513	4200	1800	5,6
Nb	316,340	3200	3700	6,77
Sc	255,238	>4000	2400	6,6
Ta	271,467	>5000	5458	7,887
Th	269,242	4400	5200	6,2
Y	319,562	4300	2500	6,5
Zr	327,304	4600	5050	6,95

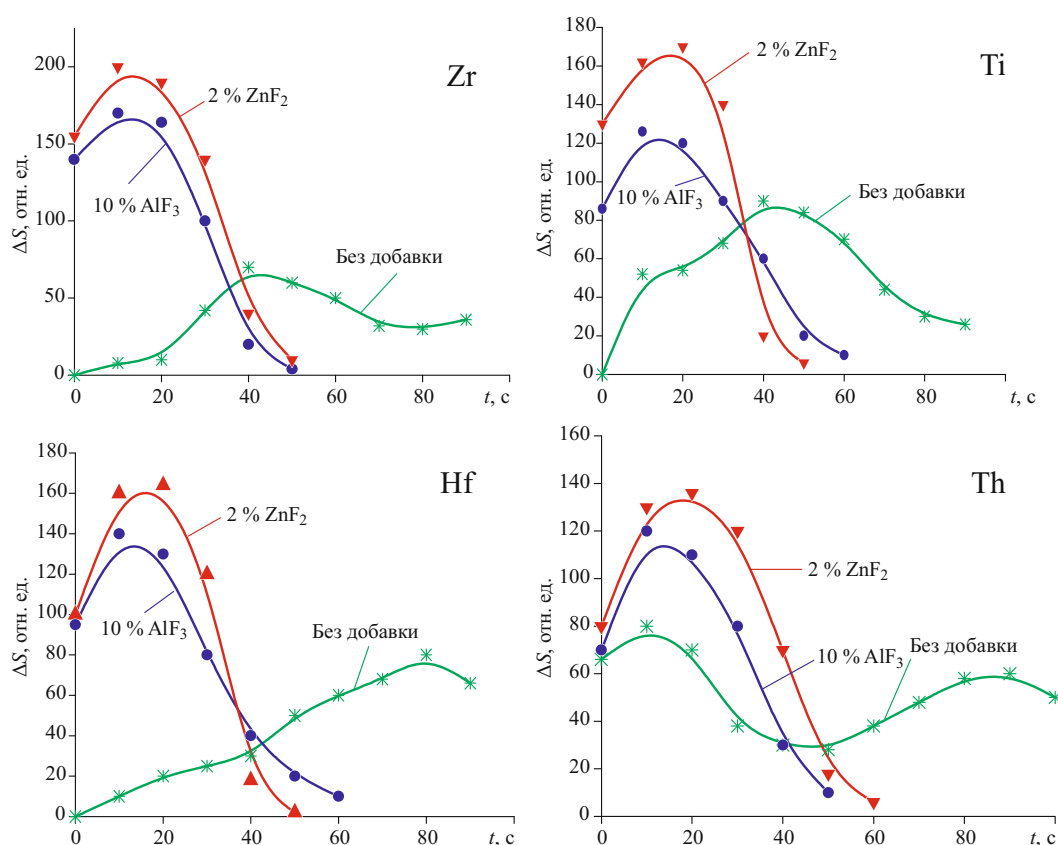


Рис. 1. Кривые испарения некоторых труднолетучих элементов из графитового порошка в дуге постоянного тока без добавки и в присутствии добавок 2 % ZnF_2 и 10 % AlF_3

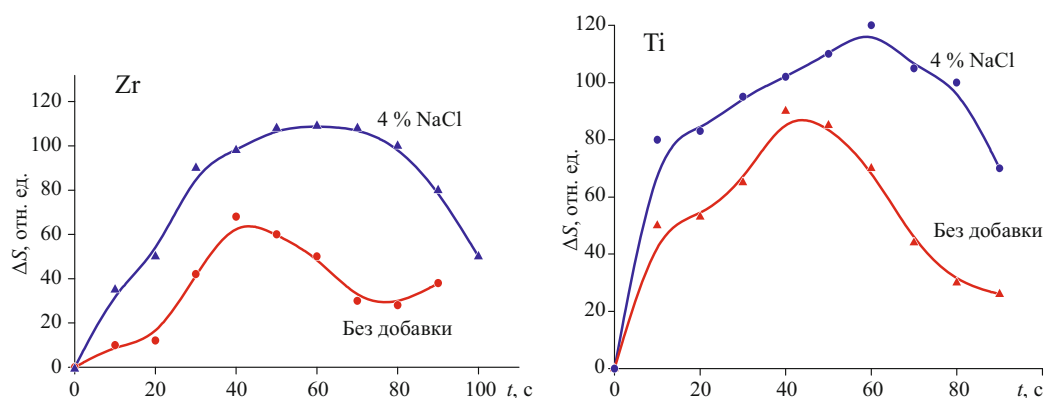


Рис. 2. Кривые испарения Zr и Ti из графитового порошка в присутствии добавки 4 % NaCl и без добавки

тов менее устойчивы, чем фториды. Поэтому, образуясь в кратере электрода, хлориды быстро разлагаются при высокой температуре, и труднолетучие элементы испаряются из электрода частично в виде хлоридов, а частично — в виде труднолетучих металлов или оксидов. В итоге, как видно из рис. 2, увеличение интенсивности спектральных линий элементов в присутствии NaCl невелико, например, для Zr максимальная интенсивность спектральной линии увеличивается от 60 до 120 отн.ед. Устойчивость фторидов позволяет труднолетучим элементам испариться из электрода быстро (за 35 с) и полностью в виде этих легколетучих соединений, что способствует значи-

тельному росту интенсивности спектральных линий элементов. Так, из рис. 1 видно, что максимальное значение интенсивности линии для того же Zr меняется от 60 до 200 отн.ед. Аналогичная картина наблюдается и для остальных труднолетучих элементов. Таким образом можно объяснить разницу во влиянии добавок ZnF_2 и NaCl на характер испарения, интенсивность спектральных линий и, следовательно, на пределы определения труднолетучих элементов. Можно предположить, что присутствие хлорида натрия в качестве добавки не будет способствовать значительному улучшению прецизионности результатов определения исследуемых элементов.

Метрологические характеристики определения труднолетучих элементов в графитовом порошке в дуге постоянного тока в присутствии NaCl , ZnF_2 как более эффективной по сравнению с AlF_3 добавки и без добавок приведены в табл. 2. Пределы определения элементов (C_{lim}) оценивали по нижней точке градуировочного графика, полученной с приемлемой точностью [11]. Прецизионность (S_r) оценивали для содержаний элементов, в 10 раз превышающих предел определения.

Из табл. 2 видно, что использование фторирующей добавки способствует как снижению нижних границ определяемых содержаний труднолетучих элементов в графитовом порошке на один-два порядка величины, так и улучшению прецизионности результатов их определения в два-три раза благодаря образованию легколетучих фторидов. Следует отметить, что в присутствии добавки AlF_3 также наблюдается улучшение прецизионности результатов определения элементов в два-три раза. В случае использования в качестве добавки NaCl , как мы и предполагали на основании вида кривых испарения, улучшения прецизионности результатов определения практически не наблюдается, так как легколетучие хлориды труднолетучих элементов менее устойчивы, чем фториды и быстро разлагаются при высокой температуре в кратере электрода дуги постоянного тока.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что использование фторирующих добавок ZnF_2 и AlF_3 при анализе графитового порошка методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии способствует не только снижению пределов определения труднолетучих элементов, но и улучшению прецизионности результатов анализа вследствие образования легколетучих фторидов. Образование легколетучих соединений способствует как более быстрому, полному и равномерному испарению элементов из кратера электрода, так и более стабильному горению дуги. В результате прецизионность результатов определения труднолетучих элементов в присутствии химически активных фторирующих добавок улучша-

ется в 2 – 3 раза по сравнению с прецизионностью их определения в графите без добавки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х. Зильберштейна. — Л.: Химия, 1971. — 415 с.
2. Фришберг А. А. Повышение чувствительности определения при помощи химически активных носителей / Журн. прикл. спектроскопии. 1965. Т. 3. № 2. С. 187 – 195.
3. Семенова А. А., Кузиков Ю. Я., Семенов К. А., Гаврилова Н. К. Влияние добавок хлоридов щелочноземельных элементов на спектральное определение титана, циркония и гафния / Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 11. С. 2145 – 2148.
4. Золотарева Н. И., Гражулене С. С. Использование реакций фторирования в кратере электрода дуги постоянного тока для снижения пределов обнаружения элементов и повышения надежности определений / Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 5. С. 504 – 509.
5. Золотарева Н. И., Хлыстова А. Д., Кузиков Ю. Я. Влияние фторидов цинка, свинца и алюминия на атомно-эмиссионное определение труднолетучих элементов в графитовом порошке / Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 7. С. 1199 – 1204.
6. Чанышева Т. А., Шелпакова И. Р. Унифицированный метод атомно-эмиссионного спектрального анализа объектов разной природы / Аналитика и контроль. 2002. Т. 6. № 3. С. 298 – 306.
7. Бурмий Ж. П., Золотарева Н. И., Хвостиков В. А., Гражулене С. С. Фотоэлектрическая регистрация эмиссионных спектров на основе приборов с зарядовой связью / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 6. С. 26 – 29.
8. Русанов А. К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. — М.: Недра, 1978. — 399 с.
9. Терек Т., Мика И., Гегуш Э. Эмиссионный спектральный анализ. — М.: Мир, 1982. С. 348 – 371.
10. Верятин У. Д., Маширов В. П. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. — М.: Атомиздат, 1965. С. 54.
11. Эксперияндова Л. П., Беликов К. Н., Химченко С. В., Бланк Т. А. Еще раз о пределах обнаружения и определения / Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 3. С. 229 – 234.

REFERENCES

1. Zil'bershtein Kh. (ed.). Spektral'nyi analiz chistyykh veshchestv. [Spectral analysis of pure substances]. — Leningrad: Khimiya, 1971. — 415 p. [in Russian].
2. Frishberg A. A. Povyshenie chuvstvitel'nosti opredeleniya pri pomoshchi khimicheskii aktivnykh nositelei [The increase of sensitivity of determination by chemically active carriers] / Zh. Prikl. Spektrosk. 1965. Vol. 3. N 2. P. 187 – 195 [in Russian].
3. Semenova A. A., Kuzyakov Yu. Ya., Semenenko K. A., Gavrilova N. K. Vliyaniye dobavok khloridov shchelochnozemel'nykh élemen-tov na spektral'noe opredeleniye titana, tsirkoniya i gafniya [The influence of the addition of chlorides of alkaline-earth elements on the spectral determination of titanium, zirconium and hafnium] / Zh. Analit. Khim. 1979. Vol. 34. N 11. P. 2145 – 2148 [in Russian].

Таблица 2. Метрологические характеристики определения труднолетучих элементов в графитовом порошке в присутствии добавок ZnF_2 , NaCl и без добавки ($n = 15$; $P = 0,95$)

Элемент	C_{lim} , % масс.			S_r		
	Без добавки	С добавкой		Без добавки	С добавкой	
		NaCl	ZnF_2		NaCl	ZnF_2
Be	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	0,19	0,17	0,07
Hf	$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5}$	0,17	0,19	0,08
La	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	0,15	0,18	0,05
Nb	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	0,20	0,20	0,05
Sc	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0,17	0,15	0,05
Ta	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,22	0,21	0,10
Th	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	0,20	0,18	0,05
Y	$1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	0,18	0,19	0,07
Zr	$2 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	0,19	0,17	0,08

4. **Zolotareva N. I., Grazhulene S. S.** Use of fluorination reactions in the electrode crater for lowering the detection limits and increasing the reliability of the direct-current arc atomic emission determination of elements / *J. Analyt. Chem.* 2003. Vol. 58. N 5. P. 447 – 452.
5. **Zolotareva N. I., Khlystova A. D., Kuzyakov Yu. Ya.** Vliyaniye fluoridov tsinka, svintsa i alyuminiya na atomno-émissionnoe opredeleniye trudnole-tuchikh élementov v grafitovom poroshke [The influence of fluorides of zinc, lead and aluminum at the atomic-emission determination of heavy volatile elements in a graphite powder] / *Zh. Analit. Khim.* 1988. Vol. 43. N 7. P. 1199 – 1204 [in Russian].
6. **Chanyшева Т. А., Шелпакова И. Р.** Unifitsirovannyi metod atomno-émissionnogo spektral'nogo analiza ob"ektov raznoi prirody [The unified method of emission spectral analysis of inorganic objects] / *Analit. Kontrol'.* 2002. Vol. 6. N 3. P. 298 – 306 [in Russian].
7. **Burmii Zh. P., Zolotareva N. I., Khvostikov V. A., Grazhulene S. S.** Fotoélektricheskaya registratsiya émissionnykh spektrov na osnove pri-borov s zaryadovoi svyaz'yu [Photoelectric registration of emission spectra using charge transfer devices] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2008. Vol. 74. N 6. P. 26 – 29 [in Russian].
8. **Rusanov A. K.** Osnovy kolichestvennogo spektral'nogo analiza rud i mineralov [Foundations of quantitative spectral analysis of ores and minerals]. — Moscow: Nedra, 1978. — 399 p. [in Russian].
9. **Terek T., Mika I., Gegush É.** Émissionnyi spektral'nyi analiz [Emission spectral analysis]. — Moscow: Mir, 1982. P. 348 – 371 [Russian translation].
10. **Veryatin U. D., Mashirev V. P., et al.** Termodinamicheskie svoistva neorganicheskikh veshchestv [Thermodynamic properties of inorganic substances]. — Moscow: Atomizdat, 1965. P. 54 [in Russian].
11. **Éksperiandova L. P., Belikov K. N., Khimchenko S. V., Blank T. A.** Once again about determination and detection limit / *J. Anal. Chem.* 2010. Vol. 65. N 3. P. 223 – 228 [in Russian].