

16. Polymer Data Handbook / Ed. by J. E. Mark. — Oxford University Press, Inc., 1999.
17. Physical properties of polymers handbook / Ed. by J. E. Mark. — New York: Springer Science, 2007. — 519 p.
18. Craig D. Q. M., Newton J. M. Characterization of polyethylene glycols using differential scanning calorimetry / Int. J. Pharm. 1991. Vol. 74. P. 33 – 41.
19. Sanchez-Soto P. J., Gines J. M., Arias M. J., et al. Effect of molecular mass on the melting temperature, enthalpy and entropy hydroxyl-terminated PEO / J. Therm. Anal. Calorim. 2002. Vol. 67. P. 189 – 197.
20. Malkin A. Ya., Kulichikhin V. G. Physicochemical properties of oligomers (Collection "Russian Chemical and Polymer Physics"). — Moscow: Khimiya, 1970. — 448 p. [in Russian].

Обмен опытом

УДК 543.423

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В АЛЮМОСИЛИКАТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ МЕТОДОМ ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

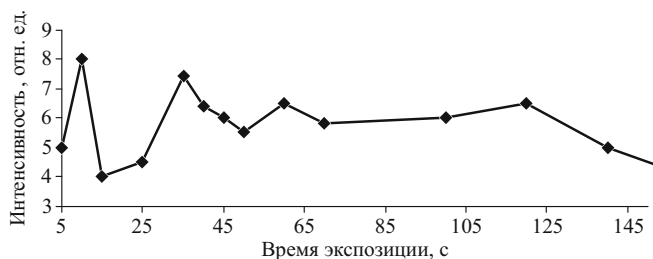
Статья поступила 10 января 2017 г.

Описана методика атомно-эмиссионного определения бора в катализаторах на алюмосиликатной основе. Выбраны условия возбуждения спектров. Благодаря правильно подобранным градуировочным образцам и фторсодержащему носителю в спектральном буфере удалось добиться более точных результатов анализа с невысокой погрешностью 11 % отн.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ; дуга переменного тока; бор; фторполимерный носитель.

На предприятиях нефтехимического комплекса для ускорения разложения высококипящих побочных продуктов синтеза изопрена часто используют катализатор на алюмосиликатной основе, в котором необходимо контролировать содержание бора в диапазоне 1,0 – 2,0 % масс.

Задача настоящей работы — разработка методики определения бора в алюмосиликатном катализаторе. Способ, рекомендованный поставщиком, включает предварительное сплавление пробы с карбонатом натрия, растворение плавня в разбавленной азотной кислоте и определение бора в полученном растворе методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой [1]. К недостаткам такого способа следует отнести трудоемкость, связанную с растворением исходной пробы, кроме того, выбор метода анализа часто обусловлен причинами экономического характера: атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой — дорогостоящий прибор с большим расходом плазмообразующего газа.



Кривая испарения — возбуждения бора (0,0489 % масс.) из графитовой матрицы (для длины волны 208,959 нм)

В связи с этим для решения поставленной задачи мы сочли целесообразным использовать более удобный и экономичный метод атомно-эмиссионного спектрального анализа с электродуговым источником возбуждения спектров, что позволяет исключить дополнительную стадию растворения образца.

Атомно-эмиссионное определение бора имеет некоторые особенности: при использовании графитовых электродов процесс испарения образцов сопровождается тем, что при температуре примерно 2500 °С протекает карбидизация бора с образованием продукта, имеющего температуру кипения 3500 °С [2]. Для снижения интенсивности процесса образования карбидов применяют фторсодержащие добавки, например, фторид натрия [3].

Исследования проводили с использованием спектроаналитического комплекса, включающего генератор «ИВС-29», полихроматор «ДФС-462» и многоканальный анализатор эмиссионных спектров (НПО «Сетал», г. Казань).

Для выбора условий анализа регистрировали кривую испарения — возбуждения (рисунок).

Из рисунка видно, что высокая интенсивность излучения достигается уже в начальный период горения дуги, поэтому для выполнения анализа будет достаточной экспозиция 40 с. Наличие вторичных менее интенсивных максимумов на кривой относится, по всей вероятности, к процессу карбидизации бора [3].

При выборе силы тока дугового разряда руководствовались характеристиками аналитических линий бора. В качестве аналитических выбрали следующие

Таблица 1. Результаты атомно-эмиссионного определения бора в модельном образце методом «введено – найдено» ($n = 8$; $P = 0,95$)

Комплект ОС	Введено, % масс.	Найдено					
		$X_{\text{ср}}$, % масс.	$\pm(\sigma_r)$, % отн.	Предел повторяемости		Границы случайной погрешности	
				r_2 , % масс.	(r_2) , % отн.	$\pm \Delta_r^o$, % масс.	$\pm (\Delta_r^o)$, % отн.
№ 1	3,218	2,600	4,7	0,34	13,1	0,24	9,2
№ 2	2,005	2,023	5,5	0,31	15,1	0,22	10,7

обычно применяемые при определении бора и свободные от наложений матричных элементов (Al, Si) спектральные линии (в скобках указан потенциал возбуждения линии) [2, 4]: 208,893 нм (5,94 эВ), 208,959 нм (5,94 эВ), 249,678 нм (4,96 эВ), 249,773 (4,96 эВ). Поскольку все выбранные линии характеризуются достаточно низкими потенциалами возбуждения, мы остановились на силе тока не более 6 А.

Таким образом, выбрали следующие условия регистрации спектров: переменный ток силой 6 А; расстояние между электродами — $2,0 \cdot 10^{-3}$ м; ширина щели — $2,5 \cdot 10^{-5}$ м; диафрагма — $5,0 \cdot 10^{-3}$ м; время обжига электродов — 5 с; накопление — 10^3 мс; экспозиция — 40 с. В работе применяли графитовые электроды для эмиссионного спектрального анализа по ТУ 3497-001-51046676-08: нижние электроды типа «кратер» глубиной $4,0 \cdot 10^{-3}$ м и диаметром $3,5 \cdot 10^{-3}$ м, верхние электроды — «полусфера». Масса пробы, помещаемой в кратер электрода, составляла 20 мг.

Пробоподготовку образцов выполняли путем прокалывания в муфельной печи при температуре 600 °С до постоянной массы. Затем пробу перемешивали со спектроскопическим буфером в соотношении 1:40.

Важным для построения градуировочной зависимости является выбор образцов сравнения (ОС), которые должны быть по возможности идентичны анализируемым образцам не только по химическому составу, но и по физическим свойствам (плотности, летучести и др.) [5]. Однако наличие ОС, имитирующих основной состав проб, является проблемой в эмиссионном анализе твердых образцов. Для анализа многих объектов используют ОС на основе графита. Целесообразность такого выбора обусловлена наличием аттестованных стандартных образцов состава графитового коллектора с разным набором примесей (известны как комплекты СОГ) [6, 7].

Мы применяли два комплекта образцов сравнения. Комплект № 1 стандартных образцов состава графита СОГ-21 выпущен Российской арбитражной лабораторией испытания материалов ядерной энергетики Уральского федерального университета [8, 9].

Комплект № 2 готовили механическим перемешиванием тетрабората натрия с разбавителем, в качестве которого использовали смесь оксидов алюминия и кремния. Полученные промежуточные смеси перемешивали с буфером на графитовой основе в соотношении 1:40. Для градуировочных образцов и анализируемых проб применяли буфер одинакового состава.

Таблица 2. Параметры градуировочных графиков для определения бора

Длина волны аналитической линии, нм	Угол наклона α , град.	Дисперсия сходимости	Дисперсия адекватности	СКО градуировки
208,893	45,5	0,03	0,005	0,16
208,959	49,9	0,001	0,005	0,04
249,680	43,7	0,001	0,0001	0,03
249,770	39,0	0,001	0,002	0,04

Использовали графит порошковый марки осч-8-4 по ГОСТ 23463–79.

Результаты атомно-эмиссионного определения бора в модельном образце по линии 208,959 нм приведены в табл. 1. Правильность оценивали способом «введено – найдено» [10].

Из табл. 1 видно, что при использовании комплекта № 2 удастся получить более точные результаты, так как при этом матрица синтезированных градуировочных образцов идентична анализируемым пробам, что приводит к одинаковым условиям выполнения измерений. При применении набора ОС № 1 результат получается заниженным даже с учетом погрешности (получили $(2,60 \pm 0,24)$ % при введении 3,2 % бора). Дальнейшие исследования проводили с использованием комплекта ОС № 2.

Параметры (при квадратичном приближении) градуировочных графиков с применением выбранного набора градуировочных образцов приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что угол наклона градуировочных зависимостей близок к 45°, а небольшие значения СКО градуировки (0,03 – 0,16) свидетельствуют о высокой точности выполнения измерений.

Как упоминалось выше, для снижения карбидизации при определении бора применяют фторирующие добавки, но так как состав спектроскопического буфера часто подбирают экспериментально, мы исследовали несколько носителей, в том числе, традиционно используемый нами хлорид цезия. Относительная интенсивность линии бора 208,959 нм возрастает в ряду ГП (31,1) < ГП + 1 % CsCl (32,0) < ГП + 1 % NaF (34,0) < ГП + 1 % C_xF_y (48,0), где C_xF_y — полимерная процессинговая добавка FX-5911, содержащая до 70 % масс. фтора.

Видно, что наиболее эффективной для повышения чувствительности определения бора оказалась добавка фторполимера. Для нахождения оптимальной концентрации C_xF_y в буфере изучили зависимость интенсивности линии бора 208,959 нм от содержания фтор-

Таблица 3. Зависимость интенсивности линии бора (208,959 нм) от содержания фторполимера в буфере

Мас. доля C_xF_y , %	0	1,0	1,5	2,0	4,0	8,0	10,0	20,0
I линии, отн. ед.	31,1	48,8	51,0	40,6	30,8	15,5	13,3	8,4

Таблица 4. Результаты определения бора по группе линий (для заводского образца с известным содержанием бора $2,005 \pm 0,201$ % масс.)

Длина волны, нм	X_B , % масс.			X_{cp} , % масс.
	Проба 1	Проба 2	Проба 3	
208,893	$2,501 \pm 0,250$	$2,542 \pm 0,254$	$2,091 \pm 0,209$	$2,378 \pm 0,238$
208,959	$2,091 \pm 0,209$	$2,009 \pm 0,201$	$1,927 \pm 0,193$	$2,009 \pm 0,201$
249,678	$1,968 \pm 0,197$	$1,804 \pm 0,180$	$1,845 \pm 0,185$	$1,872 \pm 0,188$
249,773	$2,132 \pm 0,213$	$2,050 \pm 0,205$	$2,132 \pm 0,213$	$2,105 \pm 0,211$

полимера в диапазоне от 0 до 20 % масс. (результаты приведены в табл. 3). Можно сделать вывод, что следует выбрать содержание носителя в графитовом порошке на уровне 1,5 %.

Проверка правильности разработанной методики (табл. 4) показала, что результаты определения по линии 208,893 нм завышены, поэтому рекомендуем определять бор по группе из трех аналитических линий: 208,959, 249,678 и 249,773 нм.

Таким образом, разработана методика определения бора в диапазоне от 1,0 до 2,0 % масс. в алюмосиликатном катализаторе методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с электродуговым источником возбуждения спектров. Благодаря примененным методическим приемам (подбор условий регистрации спектров, градуировочных образцов, носителя и его содержания в спектральном буфере, выбор аналитических линий) удалось добиться хороших метрологических показателей.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 55845–2013. Реактивы и особо чистые вещества. Определение примесей химических элементов атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой. — М., 2014. — 17 с.
- Заякина С. Б., Аношин Г. Н. Определение бора в геологических пробах атомно-эмиссионным спектральным методом с применением дугового двухструйного плазматрона / Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 2. С. 87 – 94.
- Шабанова Е. В., Джугашвили А. А., Васильева И. Е. и др. Атомно-эмиссионное определение примесей в трихлорсилане и четыреххлористом кремнии / Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 1. С. 14 – 22.
- Зайдель А. Н. Основы спектрального анализа. — М.: Наука, 1965. — 322 с.
- Кюрегян С. К. Эмиссионный спектральный анализ нефтепродуктов. — М.: Химия, 1969. — 296 с.
- Заксас Н. П., Шелпакова И. Р., Герасимов В. Г. Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в порошковых пробах разной природы с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазматроне / Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 3. С. 254 – 260.
- Комиссарова Л. Н., Моисеенко Е. П., Заксас Н. П., Сапрыкин А. И. Прямой атомно-эмиссионный спектральный анализ оксида вольфрама с использованием дуги постоянного тока и двухструйной дуговой плазмы / Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 2. С. 73 – 81.
- ГСО 4519-4523–89. Стандартные образцы состава графита. Комплект СОГ-21. — Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 1989.
- Лисенко Д. Г., Домбровская М. А. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей: синтез, аттестация, применение / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 3. С. 285 – 294.
- ГОСТ Р ИСО 5725–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. — М., 2002. — 23 с.

© О. Л. Ахсанова, Р. М. Загитов,
Л. Я. Гатиятуллина

ПАО «Нижекамскнефтехим», г. Нижнекамск,
Россия; e-mail: AkhsanovaOL@nknh.ru

Exchange of Experience

UDC 543.423

DETERMINATION OF BORON IN ALUMINOSILICATE CATALYST USING ATOMIC EMISSION SPECTROSCOPY

© О. Л. Akhsanova, R. M. Zagitov, and L. Ya. Gatiyatullina

Submitted January 10, 2017.

The technique of atomic-emission determination of boron in aluminosilicate-based catalysts is described. Spectrum excitation conditions are specified. Proper choice of the calibration samples and fluorine-con-

taining carrier in the spectral buffer provided more accurate results of analysis with a rather low error of 11% rel.

Keywords: atomic-emission analysis; alternative current arc; boron; fluorine-polymer carrier.

REFERENCES

1. RF State Standard GOST 55845–2013. The reagents and fine chemicals. Determination for chemical elements impurities by atomic-emission spectroscopy with inductively coupled plasma. — Moscow, 2014. — 17 p. [in Russian].
2. Zayakina S. B., Anoshin G. N. Determination of boron at the geological samples by atomic emission spectroscopy with using two-jet arc plasmotron / *Analit. Kontrol'*. 2010. Vol. 14. N 2. P. 87 – 94 [in Russian].
3. Shabanova E. V., Dzhugashvili A. A., Vasil'eva I. E., et al. Atomic-emission determination of impurities in trichlorsilane and silicon tetrachloride / *Analit. Kontrol'* 2012. Vol. 16. N 1. P. 14 – 22 [in Russian].
4. Zaidel' A. N. The bases of spectral analysis. — Moscow: Nauka, 1965. — 322 p. [in Russian].
5. Kyuregyan S. K. The emission spectral analysis of oil products. — Moscow: Khimiya, 1969. — 296 p. [in Russian].
6. Zaksas N. P., Shelpakova I. R., Gerasimov V. G. Determination of trace elements in different powdered samples by atomic emission spectrometry with spectral excitation in a two-jet arc plasmatron / *J. Anal. Chem.* 2004. Vol. 59. N 3. P. 222 – 228.
7. Komissarova L. N., Moiseenko E. P., Zaksas N. P., Saprykin A. I. Direct atomic emission spectral analysis of tungsten oxide using a direct current arc and a two-jet arc plasma / *Analit. Kontrol'*. 2010. Vol. 14. N 2. P. 73 – 81 [in Russian].
8. GSO 4519-4523–89. Certified reference materials of graphite. — Yekaterinburg: UGTU-UIPI, 1989. [in Russian]
9. Lisienko D. G., Dombrovskaya M. A. Certified reference materials of graphite collector of microimpurities: synthesis certification, application / *Analit. Kontrol'* 2005. Vol. 9. N 3. P. 285 – 294 [in Russian].
10. RF State Standard GOST R ISO 5725–2002. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. — Moscow, 2002. — 23 p. [in Russian].

Борис Яковлевич КАПЛАН

28 июля 2017 г. ушёл из жизни известный учёный, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАЕН Борис (Борух) Яковлевич Каплан.

Он родился 12 марта 1922 г. в г. Белосток (Польша). В 1939 г. окончил еврейскую гимназию и поступил на химический факультет Еврейского университета в Иерусалиме. Однако учиться там ему было не суждено из-за начавшейся Второй мировой войны. В 1940 г. Борис Яковлевич поступил на химический факультет Львовского университета, окончил первый курс. В октябре 1941 г. добровольцем пошёл на фронт. В апреле 1945 г. был тяжело ранен в ногу, которую впоследствии ампутировали. Демобилизовался в сентябре 1945 г. Награждён орденами Красной Звезды, Отечественной войны первой степени и многими медалями.

В Москве Б. Я. Каплан поступил на второй курс химического факультета МГУ, который окончил с отличием в 1949 г. Руководил методической группой в Центральной химической лаборатории Геологического управления центральных районов (1950 – 1960 гг.). Затем работал старшим научным сотрудником, заведующим сектором и главным научным сотрудником Государственного института редких металлов (Гиредмет) в Москве (1960 – 1992 гг.). Борис Яковлевич внёс заметный вклад в развитие аналитической химии: выявил особенности метода переменного-токовой полярографии и влияние различных факторов на её сигналы в виде пиков. Развил теорию морфологического анализа дифференциальных полярографических кривых, изучил кинетику ряда электрохимических реакций и вывел уравнение для расчёта их константы

скорости по данным полярографии. Установил оптимальные условия применения добавок в дифференциальной полярографии, разработал методы прямой и инверсионной релаксационной вольтамперометрии. Предложил методики определения различных металлов в минеральном сырье, методики определения серы, селена, редкоземельных элементов, углерода, азота, мышьяка и других элементов, а также определения следов примесей в полупроводниковых материалах, редких металлах и прочих объектах.

Б. Я. Каплан — автор нормативно-технических документов по общим вопросам аналитического контроля производства; был членом научного совета Академии наук по аналитической химии, председателем Комиссии по метрологии и терминологии. На протяжении многих лет Борис Яковлевич был активным членом секции «Анализ вещества» редколлегии журнала «Заводская лаборатория».

Учёный опубликовал более 250 научных трудов, включая монографии: «Импульсная полярография» (М.: Химия, 1978), «Вольтамперометрия переменного тока» (М.: Химия, 1984), «Метрология аналитического контроля производства в цветной металлургии» (М.: Гиредмет, 1984; М.: Металлургия, 1989).

Борис Яковлевич отличался широтой знаний, глубокой эрудицией, доброжелательностью, помогал своим коллегам и ученикам.

Редколлегия и редакция журнала выражают глубокие соболезнования семье и близким ушедшего из жизни замечательного ученого и прекрасного человека Бориса Яковлевича Каплана.

Светлая ему память!