

PACS numbers: 82.80.Dx, 07.60.Rd

ИССЛЕДОВАНИЕ МАТРИЧНЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПРИМЕСЕЙ В ЦИРКОНИИ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

А.Н. Кулик¹, А.Н. Бугай¹, Ю.В. Рогульский¹, О.Б. Лысенко²

¹ Институт прикладной физики НАН Украины,
ул. Петропавловская, 58, 40030, Сумы, Украина
E-mail: alex_bug@hotmail.com

² Сумский государственный университет,
ул. Римского-Корсакова, 2, 40007, Сумы, Украина

Изучено влияние матрицы пробы, приготовленной на основе фтороводородной кислоты, на измеренные значения содержания примесей в металлическом цирконии. Методом «введено-найдено» проверено правильность определения концентраций металлических примесей в цирконии и оптимизирован температурный режим электротермического атомизатора.

Ключевые слова: МАТРИЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ, ЦИРКОНИЙ, ПРИМЕСИ, АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ, МЕТОД «ВВЕДЕНО-НАЙДЕНО».

(Получено 12.06.2009, в отредактированной форме – 26.06.2009)

1. ВВЕДЕНИЕ

Перспективы развития ядерной энергетики, ее эффективность и безопасность зависят от качества конструкционных материалов активной зоны реакторов. Одним из наиболее востребованных в последнее время материалов является цирконий [1-3].

Для получения металлического циркония «реакторной чистоты» необходимо контролировать содержание вредных примесей в материалах как на протяжении всего технологического процесса, так и в конечном продукте. Чтобы решить эту задачу, нужно уметь надежно анализировать циркониевые материалы с использованием проверенных научных методов [4-8].

В публикациях о применении спектральных методов анализа для материалов, содержащих цирконий, авторы отмечают наличие значительных матричных помех и наложение спектральных линий циркония на линии многих определяемых элементов (аналит) [9-11]. Благодаря исключительной селективности и высокой чувствительности, атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) представляется наиболее подходящим методом для определения концентраций «следовых» элементов [12-15]. Однако анализ литературных источников показал почти полное отсутствие информации о применении ААС для определения примесей в металлическом цирконии. А большинство имеющихся методик разработано для азотнокислой матрицы, тогда как измеряемые циркониевые растворы преимущественно имеют фторидную матрицу.

При попытке определения примесей металлов согласно имеющимся методикам были получены вполне приемлемые результаты, по всем параметрам отвечающие заданным стандартам, то есть концентрации примесей были ниже, чем допустимые в технических условиях (ТУ) [16].

Но отсутствие абсорбционных сигналов некоторых элементов может быть проявлением влияния матрицы пробы, которая при взаимодействии с данным аналитом образует либо газообразные, либо трудноатомизируемые соединения.

Цель настоящей работы – проверка методик определения примесей в цирконии методом «введено-найдено» на предмет влияния матричных эффектов и последующая их оптимизация.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Измерения проводились на двухлучевом атомно-абсорбционном спектрометре С115-М1, оснащенный приставкой для электротермического анализа «Графит-2» (комплекс КАС-120.1 [17] производства ОАО «SELMI», Украина).

Комплекс оборудован электротермическим атомизатором А-5, аналогом печи Массмана. Атомизация пробы происходит в графитовой трубчатой печи (длина – 28 мм, внутренний диаметр – 6 мм). Температурный диапазон работы печи – 290-3340 К, скорость разогревания в стандартном режиме до 2000 К/с, погрешность установки температуры ± 20 К, объем подаваемой пробы – 5-50 мкл.

Использовались печи производства фирмы «LEG», г. Харьков, а также фирмы «Karl Zeiss Jena» [18]. Источником характеристического излучения измеряемых элементов служили лампы с полым катодом ЛТ-2 и ЛТ-6. Влияние неселективного поглощения света устранялось с помощью дейтериевого корректора фона.

Исследовался образец металлического циркония, полученного магнийтермическим (ASTM-B-350) технологическим методом, предоставленный НТЦ «Харьковский физико-технический институт». Образец предварительно промывался бидистиллированной водой, концентрированной азотной кислотой и повторно бидистиллятом с перемешиванием в ультразвуковом диспергаторе (УЗДН-А («SELMI»)), чтобы избавиться от привнесенной грязи. Дальнейшая подготовка пробы заключалась в разложении циркония фтористоводородной кислотой.

Образец циркония массой 3,723 г помещался во фторопластовый стакан объемом 100 мл, заполненный до 40 мл бидистиллятом. Кислота добавлялась периодически дозатором по 1 мл, пока металл не прореагировал полностью. При появлении осадка раствор разбавлялся бидистиллированной водой до его растворения и возобновления реакции. В конечном итоге объем раствора составил 100 мл, а полученная концентрация циркония – 37,23 г/л. В отдельном стакане готовился «холостой» раствор. Чтобы уменьшить неселективное поглощение, перед измерениями базовый раствор разбавлялся в 10 раз (или в 100 раз при измерении Cr).

Для приготовления калибровочных растворов использовались стандартные образцы водных солей металлов: ПК-1 (Al, Cu); ГСОПМ-3 (Sn); ГСОПМ-23 (Cd, Mn, Pb); ГСОПМ-24 (Co, Fe, Ni); ГСОПМ-25 (Mg); ГСОПМ-26 (Cr); ГСОПМ-27 (Li); ГСОПМ-29 (Be) и стандарт раствора Si, приготовленный согласно ГОСТ 84212-76.

Суть эксперимента «введено-найдено» заключалась в следующем: основываясь на результатах анализов, проведенных согласно с общепринятыми методическими рекомендациями [15], для каждого измеряемого элемента назначалось «введено» – такое его количество, которое использовалось для получения промежуточной концентрации при построении калибровочного графика; в присутствии «введено» готовились растворы на базе

азотнокислой («холостая») и фторидной («холостая» и «циркониевая») матриц; определялось содержание аналита в растворах – «найдено».

Элементы Al, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Si определялись по основным, наиболее чувствительным (1:1), резонансным линиям на длинах волн 309,3; 234,9; 228,8; 240,7; 357,9; 324,7; 670,8; 285,2; 279,5; 232,0; 283,3; 251,6 нм соответственно. А для Fe и Sn выбирались стабильные альтернативные линии 372,0 (1:3) и 286,3 (1:2) нм. Спектральная ширина щели задавалась 0,4 нм кроме случаев с Be, Cd, Fe, K, Li, Mn, Na, где было 1,0 нм и Co, Ni – 0,1 нм.

Калибровка проводилась по трем растворам с концентрациями в мг/л: 0 – 0,025 – 0,05 (Be, Cd, Li, Mg, Mn); 0 – 0,05 – 0,1 (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn); 0 – 2 – 4 (Si). Растворы вносились в печь микродозатором МД-10, за исключением случаев с литием, никелем и оловом (МД-20), что соответствовало объемам пробы 10 и 20 мкл.

Если концентрации «введено» и «найдено» совпадали, делался вывод об отсутствии влияния матрицы при анализе данного элемента, а если не совпадали, производилась коррекция термической программы обычно в сторону увеличения температуры и времени пиролиза или атомизации, чтобы справиться с трудноатомизируемыми соединениями. Сигналы, полученные от проб с азотнокислой и фторидной матрицей, сравнивались между собой. Параметры термической программы, при которых площади под пиками были наиболее близки, брались за основу.

Для некоторых элементов (Al, Be, Si) равенства между «введено» и «найдено» достичь не удалось. Полное отсутствие Si в пробе объясняется взаимодействием кремния с фтороводородной кислотой и образованием газообразных фторидов, а потери алюминия и бериллия – специфическими условиями атомизации (инертная атмосфера и высокая температура), вследствие которых могут образовываться газообразные соединения с фтором [19]. Корректное измерение данных элементов возможно лишь в присутствии другой химической матрицы, например, сернокислой [1].

Оптимизированные программы электротермического атомизатора для фторидной пробы состояли из следующих шагов: высушивания жидкости при 360–380 К в течение 60 с и пиролиза при 770 К (Cd, Pb – 10 с; Ni – 5 с), 870 К (Cu – 10 с), 1070 К (Co, Cr, Fe, Sn – 10 с), 1270 К (Be – 20 с; Li, Mg, Mn – 10 с), 1470 К (Al – 20 с) с продувкой аргоном 0,007 м³/ч; атомизации при 2070 К (Cd), 2270 К (Pb), 2570 К (Mg), 2670 К (Be), 2770 К (Co, Cr, Cu, Mn, Sn), 2870 К (Al, Fe, Cr, Ni), 3070 К (Li) на протяжении 5 с в режиме «газ-стоп» (кроме Mg, где обдув не выключался) и последующего отжига печи (~ 3000 К) с включенным потоком защитного газа.

Атомно-абсорбционный сигнал сканировался с шагом 0,016 с и обрабатывался компьютером. Результаты вычислялись усреднением не менее трех параллельных измеренных значений.

Так как пробы готовились в полиэтиленовых пробирках объемом 10 мл из базового раствора, содержащего 50 мг/л аналита, а вводимая доза была 10 мкл соответственно, после доведения раствором с выбранной матрицей объема в пробирке до метки концентрация аналита должна составлять 50 мкг/л. Полученные результаты приводятся в таблице.

Нужно отметить, что фторидная матрица незначительно снижает чувствительность определения по большинству элементов, однако существенно не влияет на конечный результат измерений. Циркониевая проба отличается от холостых тем, что содержит некоторое количество примесей. Причиной отсутствия в таблице кремния является предсказуемая потеря газообразного фторида. Концентрация алюминия

во фторидной пробе находилась на уровне фона вследствие образования в специфических условиях высокой температуры и инертной атмосферы летучего соединения AlF. Логично предположить, что потери бериллия происходят также на стадиях, предшествующих атомизации, однако данных вопрос требует более подробного изучения.

Таблица 1 – Найденные концентрации вводимых элементов в пробах с разными матрицами

Элемент	Азотнокислая холостая		Фторидная			
	конц., мкг/л	ОСКО, %	холостая		циркониевая	
			конц., мкг/л	ОСКО, %	конц., мкг/л	ОСКО, %
Al	50,4	8,1	—	—	—	—
Be	51,1	5,3	17,7	9,8	18,3	12,2
Cd	48,9	5,6	47,5	7,3	50,1	1,6
Co	50,2	4,1	49,3	6,4	51,7	2,6
Cr	49,5	7,8	48,1	6,1	165,4	4,8
Cu	49,1	6,2	48,8	5,3	63,1	2,8
Fe	52,5	4,9	52,2	9,2	239,5	8,4
Li	49,8	10,2	49,2	8,5	50,6	9,9
Mg	49,6	9,0	48,8	7,6	233,2	10,5
Mn	51,6	3,5	50,9	5,5	128,8	7,1
Ni	49,7	6,5	48,6	7,0	92,7	6,9
Pb	48,8	6,0	47,8	6,3	71, 5	7,3
Sn	49,5	9,9	49,1	9,6	75,9	8,1

Таким образом, использование фторидной пробы может быть применено для определения содержания большинства «следовых» элементов в цирконии методом ААС. Модификация цирконием поверхности графитовой печи влияет лишь на форму абсорбционного сигнала и не препятствует надежному анализу металлов Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, потому метод ААС с ЭТА может успешно применяться для определения указанных примесей.

INFLUENCE OF MATRIX EFFECTS ON DETERMINATION OF THE TRACE ELEMENT CONTENT IN ZIRCONIUM BY THE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

A.N. Kulik¹, O.M. Buhay¹, Yu.V. Rogulsky¹, O.B. Lysenko²

¹ Institute of Applied Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 58, Petropavlivs'ka Str., 40030, Sumy, Ukraine
E-mail: alex_bug@hotmail.ru

² Sumy State University, 2, Rimsky-Korsakov Str., 40007, Sumy, Ukraine

The influence of sample matrix prepared on the basis of hydrofluoric acid on the measured content of trace elements in zirconium was studied. The accuracy of

determination of the trace element content was verified by the "added-found" method. Based on verification results the temperature regime of electrothermal atomizer was optimized.

Keywords: MATRIX EFFECTS, ZIRCONIUM, TRACE ELEMENTS, ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY, "ADDED-FOUND" METHOD.

ДОСЛІДЖЕННЯ МАТРИЧНИХ ЕФЕКТИВ ПРИ ВИЗНАЧЕННІ ДОМІШОК У ЦИРКОНІЇ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОЇ СПЕКТРОМЕТРІЇ

О.М. Кулик¹, О.М. Бугай¹, Ю.В. Розульський¹, О.Б. Лисенко²

¹ Інститут прикладної фізики НАН України,
вул. Петропавлівська, 58, 40030, Суми, Україна
E-mail: alex_bug@hotmail.com

² Сумський державний університет,
ул. Римського-Корсакова, 2, 40007, Суми, Україна

Вивчено вплив матриці проби, приготованої на основі фторидної кислоти, на виміряні значення вмісту домішок у металічному цирконії. Методом «введено-знайдено» перевірено правильність визначення концентрацій металічних домішок у цирконії та оптимізовано температурний режим електротермічного атомізатора.

Ключові слова: МАТРИЧНІ ЕФЕКТИ, ЦИРКОНІЙ, ДОМІШКИ, АТОМНО-АБСОРБЦІЙНА СПЕКТРОМЕТРІЯ, МЕТОД «ВВЕДЕНО-ЗНАЙДЕНО».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. У.Б. Блюменталь, *Химия циркония* (Ред. Л.Н. Комисаровой и В.И. Спицина, пер. с англ) (М.: Издательство иностранной литературы: 1963).
2. С.В. Елинсон, К.И. Петров, *Аналитическая химия циркония и гафния* (М.: Наука: 1965).
3. *Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть 2* (Ред. К.А. Большакова) (М.: Высшая школа: 1978).
4. З.С. Мухина, Е.И. Никитина, Л.М. Буданова и др., *Методы анализа металлов и сплавов* (М.: Государственное издательство оборонной промышленности: 1959).
5. С.В. Елинсон, К.И. Петров, Цирконий. *Химические и физические методы анализа* (М.: Издательство главного управления по использованию атомной энергии при Совете министров СССР: 1960).
6. М.М. Годнева, Д.Л. Мотов, *Химия фтористых соединений циркония и гафния* (Л.: Наука: 1971).
7. Т.М. Малютина, О.В. Конькова, *Аналитический контроль в металлургии цветных и редких металлов* (М.: Металлургия: 1988).
8. А.Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов, *Металлургия редких металлов* (М.: Металлургия: 1991).
9. Jr.N.E. Gordon, R.M. Jacobs, *Anal. Chem.* **25** No11, 1605 (1953).
10. G. Schneider, V. Krivan, *Spectrochim. Acta* **50B**, 1557 (1995).
11. А.В. Григорова, Ю.В. Сиробаба, VI Всеукраїнська Конференція молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії, 12 (Харків: 2008).
12. И. Хавезов, Д. Цалев, *Атомно-абсорбционная спектроскопия* (Л.: Химия: 1983).
13. *Атомно-абсорбционная спектроскопия: Методические рекомендации* (Сумы: ПО "Электрон", ЦЗЛ: 1994).
14. А.В. Гармаш, *Введение в спектроскопические методы анализа. Оптические методы анализа* (М.: Высший химический колледж РАН: 1995).

15. А.Н. Кулик, А.Н. Бугай, Ю.В. Рогульский, О.Б. Лысенко, *Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка № 2, 91* (2007).
16. А.Н. Кулик, А.Н. Бугай, Ю.В. Рогульский, О.Б. Лысенко, *Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка № 2, 200* (2008).
17. *Заводская лаборатория* 59 № 11, 65 (1993).
18. А.Н. Кулик, А.Н. Бугай, Ю.В. Рогульский, О.Б. Лысенко, *Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка № 8, 89* (2004).
19. Б.М. Розен, Я.Б. Розен, *Металл особой ценности* (М.: Металлургия: 1975).