

УДК 543.42

**МАТРИЧНЫЕ ВЛИЯНИЯ ПРИ АТОМНО-ЭМИССИОННОМ АНАЛИЗЕ
СЕЛЕНА С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ**© 2013 г. *Е.А. Черняева,¹ Р.В. Лебедева,^{1,2} А.Н. Туманова,² Н.И. Машин^{1,2}*¹Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского²НИИ химии Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского

mashin@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 04.02.2013

Изучены закономерности матричного влияния в аналитической системе оксид селена – графит порошковый (коллектор примесных элементов). Исследованы факторы, ответственные за особенности проявления данного эффекта.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ, дуговое возбуждение, коллектор примесей, матричное влияние, нелинейная зависимость.

Введение

Атомно-эмиссионный анализ с дуговым возбуждением спектра и испарением пробы из кратера графитового электрода по доступности аппаратуры, достигаемым пределам обнаружения и надежности определения успешно конкурирует с другими методами при определении примесного состава в функциональных материалах.

При определении микропримесей в высокочистом селене этот метод в сочетании с предварительным концентрированием примесей является наиболее распространенным по сравнению с прямыми методами анализа.

В большинстве работ [1–10] примеси концентрируют на графитовом коллекторе отгонкой матрицы в виде SeO_2 . При этом в процессе отделения селена в концентрат переходит неконтролируемое количество матричного компонента (0.2–10 масс.%), что приводит к различию в состоянии системы матрица – примесь в анализируемом коллекторе и образцах сравнения и становится определяющим источником систематических погрешностей.

Сведений о целенаправленных исследованиях влияния матрицы при химико-атомно-эмиссионном определении примесей в селене в опубликованных работах не имеется.

В связи с этим, нами проведено систематическое изучение влияния варьируемых содержаний матрицы на интенсивность линий микропримесей в бинарной аналитической системе, формирующейся при выполнении анализа с привлечением графита порошкового – универсального коллектора примесных элементов.

Экспериментальная часть

Для получения аналитических смесей на основе порошкового графита готовили образцы с

одинаковым содержанием примесных элементов, концентрация оксида селена в которых варьировалась от 0.2–10 масс.%

В аналитические смеси включали успешно определяемые атомно-эмиссионным методом примесные элементы (Bi, Al, Pb, Sn, Cd, Co, Cr, V и др.), последние линии которых принадлежат нейтральным или однократно ионизованным атомам.

При изменении их содержания в исследуемых смесях ($2 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ масс.%) величина аналитического сигнала – разность почернения линии и фона вблизи нее ($\Delta S_{л-ф} = S_{л+ф} - S_{ф}$) – находилась на прямолинейном участке характеристической кривой.

Пробу вводили в разряд из кратера графитового электрода (анода) диаметром и высотой по 4 мм. В качестве подставного использовали электрод, заточенный на полусферу. Межэлектродный промежуток, равный 2 мм, поддерживали постоянным в процессе разряда. Спектры возбуждались в дуговом разряде постоянного тока с применением генератора УГЭ-4 при силе тока 11 А и регистрировались на спектрографе со скрещенной дисперсией СТЭ-1.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что изменение содержания матричного компонента в графитовом коллекторе приводит к параллельному смещению градуировочных зависимостей. При этом характер наблюдаемого смещения свидетельствует как о возможном увеличении аналитического сигнала примесей, так и о его снижении в зависимости от содержания матрицы.

На рис. 1 в качестве примера приведены градуировочные зависимости для определения не-

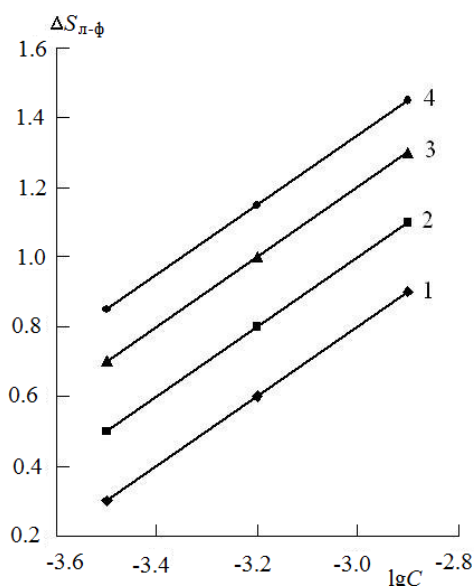


Рис. 1. Градуировочные зависимости для определения свинца и хрома: 1, 3 – Pb I 283.3 нм; 2, 4 – Cr I 302.16 нм; 1, 2 – в присутствии SeO₂ (0.2 масс.%); 3, 4 – в присутствии SeO₂ (2 масс.%)

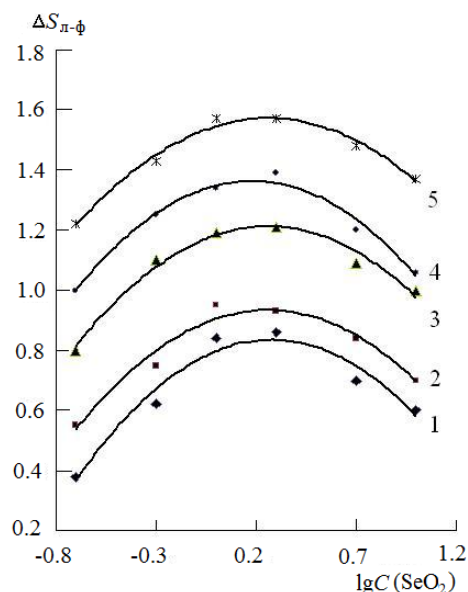


Рис. 2. Зависимость $\Delta S_{л-ф}$ элементов от содержания SeO₂: 1 – Cr I 302.16 нм; 2 – Ni I 305.08 нм; 3 – Pb I 283.3 нм; 4 – V II 310.2 нм; 5 – Cu I 324.7 нм

которых элементов, полученные в присутствии различного количества селена в исследуемых системах. Статистическая оценка полученных результатов подтверждает значимость наблюдаемых по градуировочным зависимостям отклонений аналитических сигналов определяемых элементов, значения которых не укладываются в пределы, обусловленные воспроизводимостью метода. Аналогичные данные получены и при определении других микропримесей. Положение градуировочных графиков свидетельствует, что при одной и той же концентрации определяемых элементов в анализируемых пробах, но разных содержаниях матрицы интенсивность их аналитических линий значительно различается. Последнее обуславливает возможность появления значительных систематических погрешностей, достигающих 150–500%.

Для объяснения полученной закономерности исследована зависимость изменения интенсивности аналитических линий примесей при варьировании содержания матричного компонента. Установлено, что в изучаемой системе изменение интенсивности линий имеет нелинейный характер (рис. 2). Как видно, при содержании оксида селена свыше 0.2 масс.% наблюдается возрастание аналитического сигнала и образование максимума, который охватывает значительный интервал концентраций матричного компонента.

Полученные данные находятся в соответствии с наблюдаемым смещением градуировочных зависимостей в присутствии различных количеств матрицы в графитовом коллекторе.

Для выявления факторов, ответственных за наблюдаемые закономерности, исследована зависимость изменения температура плазмы при вариации состава изучаемой системы. Оценка усредненного значения температуры плазмы выполнена с применением способа, основанного на ее связи с падением напряжения в дуговом промежутке [11]. Установлено, что появление максимума интенсивности приходится на интервал концентраций матрицы, при котором наблюдается значительное повышение температуры плазмы. Напротив, в благоприятных условиях возбуждения спектра, реализующихся при снижении температуры газового облака, вместо обычно наблюдаемого увеличения интенсивности линий происходит их уменьшение.

Следовательно, наблюдаемая нами зависимость влияния эффекта матричного компонента на интенсивность линий обусловлена другими факторами. Рассмотрение их приводит к заключению, что формирование максимума при переменных содержаниях матрицы связано с увеличением струйности течения паров, что обычно сопровождается возрастанием эффективности их использования на стадии возбуждения [12]. Отмеченное совпадение расположения максимумов на зависимости, характеризующей влияние матрицы на поведение искровой и дуговой линий, также подтверждает это положение. По мере увеличения содержания селена в аналитических смесях наблюдается ускорение поступления паров в межэлектродный промежуток, которое сопровождается быстрым выходом их из зоны разряда. Это приводит к неэффективному использованию паров на стадии

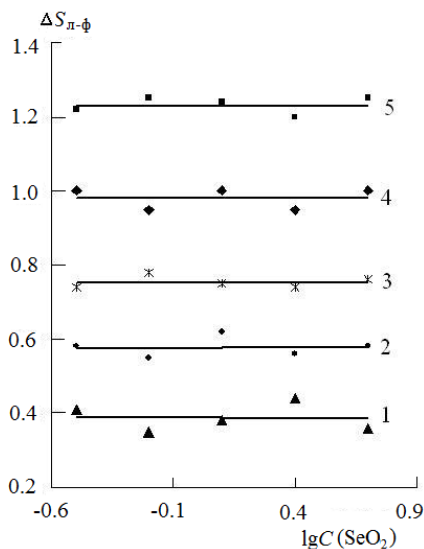


Рис. 3. Зависимость $\Delta S_{л-ф}$ элементов от содержания SeO_2 в присутствии хлористого натрия: 1 – Mn I 279.8 нм; 2 – Cr I 302.16 нм; 3 – V II 310.2 нм; 4 – Pb I 283.3 нм; 5 – Cu I 324.7 нм.

возбуждения и, следовательно, снижению интенсивности линий примесей. Данный эффект является преобладающим и превалирует над температурным фактором, устраняя его положительное влияние.

Известно [13], что интенсивность линий определяемых элементов в графитовом коллекторе проходит через максимум при содержании хлорида натрия, равном 0.5 масс.%. Сравнение этой величины с данными работы показывает, что присутствие оксида селена до 5 масс.% не изменяет уровня оптимального содержания хлорида натрия при определении примесей. В его присутствии имеет место также значительное возрастание аналитического сигнала всех примесных элементов, что позволяет улучшить и пределы их обнаружения.

Исследование влияния переменных количеств оксида селена в интервале 0.2–5 масс.% на интенсивность линий микропримесей в присутствии оптимального содержания хлористого натрия показало, что различия в величине $\Delta S_{л-ф}$ примесей при этом не наблюдается (рис. 3).

Следует отметить, что при содержании оксида селена в концентрате примесей свыше 3–5 масс.% его присутствие обнаруживается визуально. В этом случае для обеспечения правиль-

ности определения примесного состава пробу необходимо подвергнуть дополнительной обработке с целью более полного отделения матричного компонента.

В большинстве опубликованных работ с целью снижения пределов обнаружения примесных элементов в концентрат вводили 0.5–5 масс.% хлорида натрия. Согласно полученным нами данным, действие используемой добавки в этом случае проявляется также и в устранении матричного эффекта на результаты спектрального определения примесных элементов.

Полученные данные использованы для улучшения пределов обнаружения и обеспечения правильности атомно-эмиссионного определения примесей в высокочистом селене.

Список литературы

1. Гинзбург В.Л., Глуховецкая Н.П., Данилова Н.Н. // Журн. аналит. химии. 1962. Т. 17. № 9. С. 1096–1100.
2. Мюнкс М. // Заводск. лаборатория. 1968. Т. 34. № 2. С. 165–169.
3. Joshi B.D., Bangia T.R., Dalvi A.G.I. // Z. Anal. Chem. 1972. Bd. 260. № 2. S. 107–110.
4. Bangia T.R., Joshi B.D. // Z. Anal. Chem. 1977. Bd. 283. № 3. S. 191–193.
5. Kinnunen J., Luoma J. // Z. Anal. Chem. 1978. Bd. 291. S. 221–224.
6. Кучкарев Е.А., Крешков А.П., Давыдова В.Я., Завадская Н.Ф. // Заводск. лаборатория. 1976. Т. 42. № 11. С. 1335–1338.
7. Торгов В.Г., Демидова М.Г., Юделевич И.Г., Атомасова Г.И. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. С. 2193–2197.
8. Ерыкалина Н.В., Крылова М.И., Пахомов Р.В. и др. // Высокочистые вещества. 1992. № 4. С. 137–140.
9. Ширяев С.В., Пименов В.Г., Липатова М.М. и др. // Неорг. материалы. 2010. Т. 46. № 3. С. 365–369.
10. Липатова М.М., Пименов В.Г., Тихонова Е.Л. // Материалы II Междунар. симпози. «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». Краснодар, 2005. С. 69–70.
11. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М.: Недра, 1971. С. 36–37.
12. Райхбаум Я.Д., Костюкова Е.С. // Журн. прикл. спектр. 1966. Т. 4. № 2. С. 188–195.
13. Юделевич И.Г., Шелпакова И.Р., Батурина З.М. // Журн. прикл. спектр. 1971. Т. 14. № 3. С. 373–376.

MATRIX EFFECT AT ATOMIC EMISSION ANALYSIS OF SELENIUM WITH IMPURITY CONCENTRATION

E.A. Chernyaeva, R.V. Lebedeva, A.N. Tumanova, N.I. Mashin

Matrix effect regularities in the analytical system of selenium oxide-graphite powder (impurities collector) are studied together with the factors responsible for their manifestation.

Keywords: atomic emission analysis, arc excitation, impurities collector, matrix effect.