

УДК 543.423.1

ВЛИЯНИЕ МАТРИЧНОГО КОМПОНЕНТА ПРИ АТОМНО-ЭМИССИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПРИМЕСЕЙ В НИКЕЛЕ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯХ© 2013 г. *Р.В. Лебедева^{1,2}, Е.А. Черняева¹, А.Н. Туманова², 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 25.04.2012

Изучен эффект влияния основного компонента в системе, формирующейся при проведении атомно-эмиссионного анализа оксида никеля с привлечением порошкового графита. Установлено, что изменение интенсивности аналитических линий в данной системе носит нелинейный характер. Исследованы факторы, ответственные за наблюдаемый эффект.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ, дуговое возбуждение, оксид никеля, матричный эффект.

Введение

Работа посвящена изучению особенностей влияния варьируемых содержаний матрицы при атомно-эмиссионном определении примесных элементов в никеле – одном из важных материалов электронной техники [1]. Спектр никеля характеризуется богатством линий, поэтому его анализ на содержание микропримесей является сложной аналитической задачей. Значительные трудности возникают также при изменении содержания никеля в аналитических пробах в сочетании с порошковым графитом (универсальной модифицирующей добавкой или коллектором примесей). Постановка задачи исследования связана с отсутствием литературных данных об особенностях и природе матричных влияний, обуславливающих аналитическую способность и надежность определения микропримесей в никеле и его соединениях.

При проведении исследований использован вариант атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра и вертикально расположенными графитовыми электродами, который и в настоящее время широко используется при определении примесей в функциональных материалах.

Экспериментальная часть

Для получения аналитических смесей на основе порошкового графита готовили образцы с одинаковым содержанием примесных элементов, концентрация оксида никеля (наиболее распространенной общей матрицы при определении примесного состава в никеле и его соединениях) в которых варьировалась от 0.4 до 50 масс.%.

Пробу вводили в разряд из кратера графитового электрода (анода) диаметром и высотой по 4 мм и внешним диаметром, равным 6 мм. В качестве подставного использовали электрод, заточенный на полусферу. Межелектродный промежуток устанавливали равным 2 мм и поддерживали постоянным в процессе разряда. Спектры возбуждали в дуговом разряде постоянного тока с применением генератора УГЭ-4 при силе тока 11 А и регистрировали на спектрографе СТЭ-1 (обратная линейная дисперсия 0.47 нм/мм для области 252–337 нм, теоретическая разрешающая способность – 120000), щель спектрографа освещалась с помощью трех конденсоров с промежуточной диафрагмой 5 мм. Спектры регистрировали на пластинки спектрографические типа ПФС-02 и ПФС-3 (ОАО «Компания Славич») с чувствительностью 9 и 16 ед. соответственно. Время экспозиции в зависимости от летучести элемента и содержания матрицы в пробе варьировалось от 10 до 60 с.

В аналитические смеси включали примесные элементы, успешно определяемые атомно-эмиссионным методом (Al, Pb, Sn, Si, Co, Cr, Mn, Cu, Mg и др.). При изменении содержания примесей в исследуемых смесях ($2 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-3}$ масс.%) величина аналитического сигнала – разность по чернений линии и фона вблизи нее ($\Delta S_{л-ф} = S_{л+ф} - S_{ф}$) – находилась на прямолинейном участке характеристической кривой, что исключало возможность их неконтролируемого уширения. В качестве аналитических использовали свободные от наложения наиболее чувствительные «последние» линии исследуемых элементов [2].

Результаты и их обсуждение

Установлено, что изменение содержания матричного компонента в исследуемой системе

приводит к смещению градуировочных зависимостей. На рис. 1 в качестве примера приведены градуировочные графики для определения свинца, полученные в присутствии различного количества оксида никеля. Анализ градуировочных зависимостей показал, что изменение содержания матричного компонента приводит к их параллельному смещению, величина которого не укладывается в пределы, обусловленные воспроизводимостью метода. Характер наблюдаемого смещения свидетельствует как о возможном увеличении аналитического сигнала примесей, так и о его снижении в зависимости от содержания матрицы. При одном и том же значении аналитического сигнала результаты определения элемента неоднозначны и могут оказаться завышенными или заниженными в 4–8 раз, что обуславливает появление значительных систематических погрешностей.

Для объяснения полученных данных исследована закономерность изменения интенсивности линий примесей от содержания никеля в

изучаемой системе (рис. 2). Как видно, изменение аналитического сигнала находится в соответствии с наблюдаемым смещением градуировочных зависимостей при определении элементов в присутствии различных количеств матричного компонента. Кроме того, для всех элементов, а также для атомных и ионных линий положение максимума на представленных зависимостях совпадает (рис. 2б).

Для выявления факторов, ответственных за наблюдаемую закономерность, изучены процессы поступления примесей в плазму разряда по изменению величины $\Delta S_{л-ф}$ элементов, полученных при регистрации с перемещаемой кассетой спектрографа через 5–10 с от начала экспозиции. Как видно (рис. 3), интенсивность спектральных линий всех элементов достигает максимума и затем постепенно убывает. При этом продолжительность испарения примесей определялась как время, в течение которого величина $\Delta S_{л-ф}$ исследуемых элементов уменьшалась в e^2 раз по сравнению с максимальной

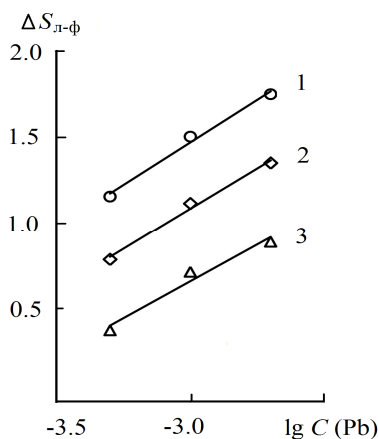


Рис. 1. Градуировочные зависимости для определения свинца (Pb I 283.3 нм) при изменении содержания оксида никеля. 1 – 3, 2 – 1, 3 – 12 масс.% NiO

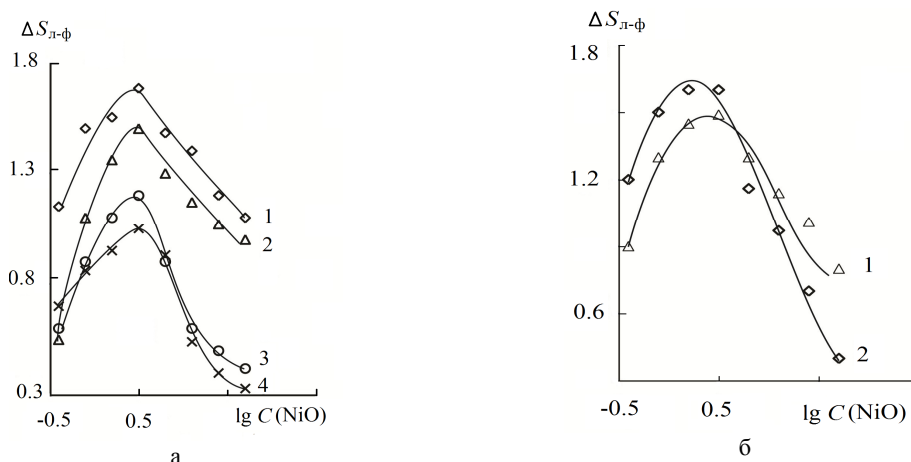


Рис. 2. Зависимости интенсивности линий элементов от содержания оксида никеля:

а) 1 – Sn I 317.5 нм, 2 – V I 318.5 нм, 3 – Co I – 304.4 нм, 4 – Pb I 283.3 нм

б) 1 – Mn I 279.5 нм, 2 – Mn II 260.6 нм

интенсивностью [3]. Для примесей средней летучести при возрастании содержания никеля в аналитической пробе имеет место затягивание сигнала, что может служить одной из причин уменьшения интенсивности линий.

Другим фактором, определяющим процесс формирования аналитического сигнала, является температура плазмы. Возможность определения усредненной величины этого параметра по значениям напряжения на электродах (U) рассмотрена в монографиях [4, 5]. Этот способ использован также рядом исследователей [6–10] для косвенной оценки температуры при изучении ряда закономерностей, обусловленных температурным фактором.

Данные об относительном изменении температуры дугового разряда получены нами с использованием указанного способа по соотношению величин U и температуры для ряда матриц, значения которой приведены в работе [11]. Использование способа косвенного определения температуры разряда, на наш взгляд, является правомерным и достаточно эффективным, так как в данном случае интерес представляет не установление абсолютной ее величины, а выявление возможного изменения усредненной величины этого параметра при вариации состава пробы.

Сравнение зависимостей, характеризующих влияние количества никеля в изучаемой системе на температуру плазмы (рис. 4) и величину аналитического сигнала (рис. 2), показывает наличие между ними отрицательной корреляции. Появление максимума интенсивности приходится на интервал концентраций матрицы,

при котором жесткость плазмы возрастает. Напротив, в более благоприятных условиях возбуждения спектра, реализующихся при снижении температуры газового облака, вместо наблюдаемого обычно увеличения интенсивности линий примесей [5] происходит их уменьшение.

Следовательно, установленная нами закономерность обусловлена другими факторами. Так, в работах [12–14] показано, что пары анализируемого вещества выходят из электрода в виде тонких струй со скоростью нескольких м/с. В обычных условиях эффект струйности, то есть отношения скорости истечения паров из электрода к скорости их диффузионного распределения, развит недостаточно, и коэффициент их использования (γ) меньше 1. Указанный фактор, как отмечено в [15–17], является функцией скорости переносного движения. При увеличении струйности течения он может меняться на 1–2 порядка, что должно приводить к соответствующему изменению интенсивности линий. При этом скорость переноса определяется не только скоростью испарения самого элемента, но и общей скоростью потока газов из кратера электрода.

Согласно этому, появление максимума на изучаемых зависимостях может быть объяснено увеличением потока газов оксида и диоксида углерода в межэлектродном промежутке вследствие химических превращений в кратере электрода и возрастания струйности течения паров. Совпадение расположения максимумов на зависимости, характеризующей влияние матрицы на поведение атомной и ионной линий, также подтверждает это положение.

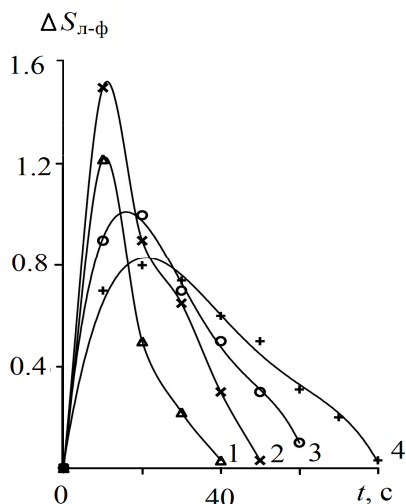


Рис. 3. Изменение интенсивности линии Mn I 279.5 нм в процессе разряда при различных содержаниях оксида никеля: 1 – 1, 2 – 6, 3 – 25, 4 – 50 масс.% NiO

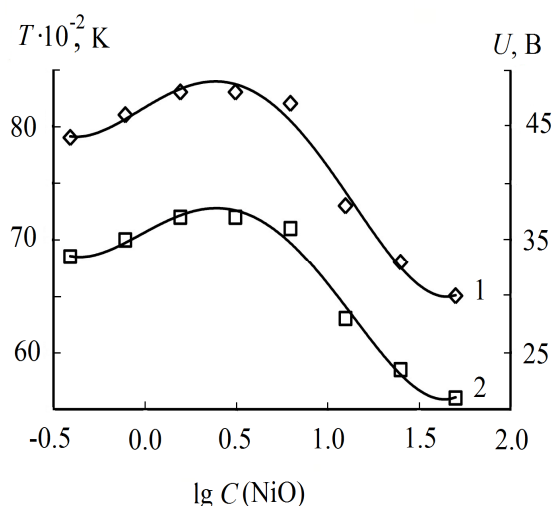


Рис. 4. Изменение напряжения между электродами (1) и температуры плазмы дугового разряда (2) в зависимости от содержания оксида никеля в пробе

При увеличении содержания никеля в системе имеет место снижение напряжения в межэлектродном промежутке и, следовательно, уменьшение температуры газового облака до значений, близких к оптимальным, что обычно сопровождается ростом интенсивности линий. Наблюдаемое в данном случае снижение значений аналитического сигнала может быть объяснено [7] уменьшением числа высоко-энергетичных электронов, теряющих энергию на неупругие столкновения с многочисленными уровнями атомов матрицы.

Кроме того, увеличение содержания матричного компонента в аналитической системе приводит к возрастанию количества его паров в столбе дугового разряда и способствует ускорению выноса атомов из газового облака. Это приводит к уменьшению концентрации примесей в плазме и, следовательно, снижению интенсивности их линий. Указанные процессы преобладают над влиянием температурного фактора и устраняют его положительное влияние на величину аналитического сигнала.

Выводы

Полученные в процессе исследований сведения о влиянии матрицы приводят к заключению о том, что для получения достоверных результатов анализа исследуемого объекта необходимо обеспечить равенство в содержании основного компонента как для анализируемых образцов, так и для образцов сравнения, что не всегда выполняется в спектроскопической практике. Кроме того, знание полученных закономерностей дает возможность провести целенаправленные исследования по устранению влияния матричного компонента и, следовательно, улучшению метрологических характеристик при разработке методик атомно-эмиссионного определения примесей в никеле и его соединениях.

Список литературы

1. Грибов Б.Г. // Тез. докл. XII конф. «Высоко-чистые вещества и материалы: получение, анализ, применение». Нижний Новгород: Издатель Ю.Н. Николаев, 2004. С. 4–6.
2. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Славный В.А., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий, М.: Наука, 1960. С. 206–300.
3. Непокойчицкий А.К. Автореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук. Минск: Институт физики АН БССР, 1965. С. 7.
4. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М.: Недра, 1971. С. 36–37.
5. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х.И. Зильберштейна. СПб: Химия, 1971. С. 106–108.
6. Елизарьева В.Н., Семенова О.П., Суханова Г.Б. // Спектроскопия: Методы и приложения. М.: Наука, 1969. С. 423–425.
7. Чумакова Н.Л., Кринберг И.А., Смирнова Е.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1983. Т. 39. № 6. С. 899–905.
8. Петров А.А., Пушкарева Е.А.. Корреляционный спектральный анализ веществ. Анализ конденсированной фазы. СПб: Химия, 1993. С. 76.
9. Захария Н.Ф., Назарова Т.Ф., Щегольков С.В. // В сб.: Прикладная спектроскопия. Т. 1. М.: Наука, 1969. С. 247–252.
10. Ильина Е.В., Гольдфарб В.М. Там же. С. 178–183.
11. Гольдфарб В.М., Ильина Е.В. Там же. С. 172–178.
12. Финкельбург В., Меккер Г. Электрические дуги и термическая плазма. М.: Иностранная литература, 1961. С. 70.
13. Bril J. // C. R. Acad. Sci. 1967. V. 265. P. B1277–B1279.
14. Райхбаум Я.Д., Костюкова Е.С. // Журн. прикл. спектроскопии. 1966. Т. 4. № 2. С. 188–194.
15. Boumans P.W.J.M. // Spectrochim. Acta. Colloquium Spectroscopicum Internationale VI. 1957. P. 146–151.
16. Смирнова Е.В., Кринберг И.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1970. Т. 13. № 1. С. 5–12.
17. Огнева Э.Я., Огнев В.Р. // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук. 1967. Т. 9. № 4. С. 152.

THE INFLUENCE OF MATRIX COMPONENT IN THE ATOMIC EMISSION DETERMINATION OF IMPURITIES IN NICKEL AND ITS COMPOUNDS

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

The influence of the major component has been studied in the system formed at the atomic emission analysis of nickel oxide using graphite powder. It has been found that the changes in the system analytical line intensities have a nonlinear character. The factors responsible for the effect observed have been investigated.

Keywords: atomic emission analysis, arc excitation, nickel oxide, matrix effect.