

Уральское отделение научного совета РАН  
по аналитической химии  
Уральский государственный технический университет (УГТУ-УПИ)  
Редакция журнала "Аналитика и контроль"  
Уральская комиссия по спектроскопии



# **XVI Уральская конференция по спектроскопии**

**Тезисы докладов**

**г. Новоуральск  
9 - 12 сентября 2003 г.**

Екатеринбург, 2003

В сборнике представлены тезисы докладов XVI Уральской конференции по спектроскопии (9 – 12.09.2003, Новоуральск, Свердловской области), отражающие современное состояние методов спектрального анализа и спектрального приборостроения не только на Урале, но и в России, и за рубежом.

Тематика более чем 170 докладов включает атомную спектроскопию (атомная эмиссия, атомная абсорбция, рентгено-флуоресцентная спектрометрия, масс - спектрометрия), молекулярную спектроскопию (электронная и колебательная спектроскопия, спектры комплексов, расчеты строения молекул и др.), а также проблемы пробоподготовки и метрологического обеспечения спектральных методов анализа. Отдельный раздел посвящен новейшим разработкам в области аналитического приборостроения.

В сборнике представлены доклады специалистов Урала, Сибири и Дальнего Востока, Европейской части России, дальнего и ближнего зарубежья, представителей ведущих мировых аналитических фирм..

Сборник рассчитан на специалистов в области атомного и молекулярного спектрального анализа.

Редакционная коллегия:

В.Н.Музгин, д.х.н., профессор  
А.А.Пупышев, д.х.н., профессор  
В.К.Слепухин, к.х.н., доцент  
Д.Г.Лисиенко, к.х.н. доцент

Технический редактор:

Е.Е.Вихрев

## **СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И ОСОБЕННОСТИ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА**

*В.Н.Музгин, А.В.Тетюрев*  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, УГТУ-УПИ  
*muzgin@dpt.ustu.ru*

Методы спектроскопии, традиционно рассматриваемые на последних Уральских конференциях, включают атомные, молекулярные и масс-спектрометрические методы анализа. В основе всех перечисленных методов лежат процессы возбуждения и ионизации атомов и молекул, т.е. электронное строение атомов и молекул, используются однотипные или близкие по характеристикам источники возбуждения и детекторы, способы пробоподготовки, метрологического обеспечения и т.д. Следует отметить, что в принципе, метод масс-спектрометрии является гибридным, т.к. фактически в основе метода лежит процесс разделения ионов в пространстве или во времени и их последующего детектирования.

В последние годы мы наблюдаем качественное изменение методов спектроскопии, что связано не только с интенсивным развитием микроэлектроники, но и использованием новых оригинальных идей. Так, лазеры произвели революцию в классической (линейной) спектроскопии. Новые атомно-флуоресцентные и атомно-ионизационные методы с возбуждением и ионизацией атомов с помощью перестраиваемых лазеров на красителях, позволили достичь определения ультрамалых абсолютных содержаний элементов-примесей. Активно рассматривается один из методов лазерной спектроскопии сверхвысокого разрешения – нелинейной лазерной спектроскопии внутри доплеровской ширины спектральной линии.

Широкое распространение получила высокостабильная индуктивно-связанная плазма как источник возбуждения спектров (ИСП-АЭС) и источник ионов (ИСП-МС). Современные анализаторы на основе этих методов позволяют одновременно регистрировать большое число компонентов с очень низкими пределами определения, а программное обеспечение способно автоматически рассчитывать концентрацию определяемых элементов с коррекцией фона и возможных спектральных наложений. Соответственно они характеризуются высокой точностью и производительностью.

Приборы и методы ИСП-МС совершенствуются буквально на

наших глазах. Это и технологии подавления масс-спектральных помех с помощью динамической реакционной системы (ДРС), и развитие времяпролетных анализаторов, в последних моделях которых диапазон измеряемых масс и разрешающая способность достигают нескольких тысяч, и усовершенствования моделей приборов ион – циклотронного резонанса, имеющих рекордно высокую разрешающую способность, достигающую нескольких миллионов, и разработка специальных методов ионизации органических соединений и др.

Совершенствуются приборы и методы «классического» оптического эмиссионного спектрального анализа: устанавливаются вместо фотографической регистрации многоканальные фотоэлектрические детекторы (приборы с зарядовой связью), новые источники спектра с временным разрешением регистрируемого сигнала, используются новые оптические схемы и др. Приборы с использованием тлеющего разряда существенно расширили область применения методов спектрального анализа в промышленности и научных исследованиях.

В рентгеноспектральном анализе развиваются как волновые, так и особенно энергодисперсионные, спектрометры. Так, описано использование поляризованного рентгеновского излучения для возбуждения спектра пробы, применение поликапильных коллиматоров, плоских рентгеновских волноводов-резонаторов, усовершенствованных электронно-регистрирующих устройств и т.д.

Все эти достижения обязаны растущим вниманием ведущих фирм, производителей аналитических приборов, к проведению научных и технических разработок в области спектроскопии атомов и молекул и их использованию в коммерческих приборах. С результатами новейших разработок в области аналитической спектроскопии можно ознакомиться на выставке приборов и стендах.

Общеизвестно, что основными заявляемыми фирмами-производителями приборов метрологическими характеристиками (помимо чисто технических) являются спектральный диапазон и диапазон определяемых масс, спектральное разрешение, предел обнаружения и чувствительность. До последнего времени метрологами оценивались только эти параметры. Однако при проведении работ по метрологическому обеспечению данных технических средств измерения возникает ряд вопросов, в связи с существующими тенденциями в аналитической метрологии. Пользователей технических средств, прежде всего, интересуют конечные результаты – объемные или массовые доли, кон-

центрации элементов, изотопные соотношения и пр. Поэтому имеет смысл при проведении метрологического обслуживания оценивать помимо основных характеристик и эти конечные результаты, а также использовать средства поверки, которые позволяют проконтролировать именно эти конечные результаты. И такими средствами в настоящее время могут быть только Государственные стандартные образцы состава веществ и материалов. Их применение позволит, в первую очередь, оценить значения погрешностей конечных результатов с достаточно высокой степенью надежности. Необходимо отметить, что работы по созданию т.н. «безэталонных» методов анализа проводятся и их нужно продолжать.

На данный момент времени существует достаточно широкий парк стандартных образцов, которые можно использовать при реализации процедур метрологического обеспечения. Однако в связи с новыми разработками в области атомной спектроскопии, повышением точности аналитических приборов возникает насущная необходимость в разработке и внедрению новых типов стандартных образцов, которые позволят в полной мере охватить и проконтролировать весь спектр метрологических характеристик.

Документами, регламентирующими работы по метрологическому обеспечению, будет являться закон «Об обеспечении единства измерений», а также правила по метрологии ПР 50.2.009, ПР 50.2.006. Порядок работ изложен в этих документах четко и однозначно. Стоит отметить, что при разработке нормативных документов на методики поверки необходимо включать в них алгоритмы оценки тех метрологических характеристик, о которых говорилось выше. Это позволит в полной мере оценить метрологические характеристики приборов, а значит и повысить точность выполняемых измерений или анализов, что и является основной задачей метрологического обеспечения.

## АТОМЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

### *Атомно-эмиссионная спектроскопия*

#### **АНАЛИЗ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА АТОМНОЙ ЭМИССИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

*Т.З.Лыгина, М.Ш.Дрешер, Г.И.Гузиева, Т.А.Романова*  
ЦНИИгеолнеруд  
420097, Казань, Зинина, 4  
root@geolnerud.mi.ru

Одним из важнейших видов химического анализа, позволяющего оценить качество полезного ископаемого, является полный силикатный анализ. Традиционно он выполняется разными физико-химическими методами, определение основных компонентов сырья требует значительного количества времени, материальных затрат.

Совершенствование и развитие лабораторной базы, появление современного инструментального метода, такого как атомная эмиссия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), обладающего возможностью выполнения одновременного измерения большого числа элементов и определения концентраций макро- и микрокомпонентов, в сочетании с программным управлением и обработкой данных, позволяет сократить время анализа, трудозатраты и повысить точность определения.

Аналитическим центром ЦНИИгеолнеруд разработана методика определения основных породообразующих элементов (кремния, алюминия, титана, железа, марганца, калия, кальция, магния, натрия, фосфора) на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой "Optima-2000 DV" фирмы Perkin Elmer. Разложение геологических проб и переведение породообразующих элементов в раствор осуществляли сплавлением с метабора́том лития и последующим выщелачиванием плава.

Градуировку прибора и точность анализа контролировали по государственными стандартным образцам минерального состава, которые разлагали аналогичным образом. Для оценки по-

грешностей определения комплекса элементов были проанализированы группы стандартов горных пород и минералов, которые различались по валовому и минеральному составу.

Предлагаемая методика позволяет определять концентрации основных породообразующих элементов в широком диапазоне концентраций, значительно сократить время проведения анализа, трудозатраты. Суммарная погрешность анализа и ее составляющие соответствуют требованиям, предъявляемым к методикам III категории.

#### **АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ТАНТАЛСОДЕРЖАЩИХ МАТРИЦАХ**

*Л.И.Торопов, М.И.Дегтев*  
Пермский государственный университет  
614600, Пермь, ГСП, Букирева, 15  
toropov@psu.ru

В последние годы резко повысился интерес к танталу, ниобию и их соединениям.

Так, к началу 2001 г. цены на тантал по сравнению с 1999 г. увеличились более, чем в 6 раз. Это связано с тем, что наряду с традиционным использованием тантала в металлургии (коррозионностойкие, жаропрочные и твердые сплавы), ядерной энергетике, химическом машиностроении, медицине (наложение швов, скрепление костей и сосудов), ювелирном деле (вместо платины) возросла его роль в создании электронных устройств. Тантал, используемый в виде порошка для производства конденсаторов, сыграл ключевую роль в уменьшении размеров мобильных телефонов. Тантал и его соединения используются также в ноутбуках, игровых приставках и других устройствах, где размер играет важную роль. Например, недавно компания Samsung Electronics объявила о создании новых чипов, в ячейках памяти которых в качестве изолятора между обкладками электрической ёмкости используется оксид тантала. Намечено использование этих чипов с 2005 г. в производстве модулей памяти (DIMM) ёмкостью 2 Гбайт и более.

В связи с этим возросла потребность в модернизации существующих и создании новых чувствительных, надежных и экспрессных методик аналитического контроля содержания примесей в танталосодержащих матрицах. Так, согласно ГОСТ

18904.6(8)-89, разработанного для спектрального определения примесей в  $Ta_2O_5$  атомно-эмиссионным методом, нижняя граница определяемых содержаний (НГОС) элементов составляет  $1 \cdot 10^{-4}$  %, что вполне достаточно при их определении в оксиде тантала марки ТаО-ТС, применяемого в производстве карбидов тантала для твердосплавной промышленности. Однако, требования к оксиду тантала марки ТаО-1 (ос.ч) гораздо более жесткие (см.табл.).

Таблица

Нормируемое содержание примесей металлов в оксиде тантала (V)

Элемент	Содержание, %, не более		
	НГОС по ГОСТу	ТаО-ТС	ТаО-1
Алюминий	$1 \cdot 10^{-4}$	-	$5 \cdot 10^{-4}$
Ванадий	$3 \cdot 10^{-4}$	-	$1 \cdot 10^{-5}$
Вольфрам	$1 \cdot 10^{-4}$	0,1	$1 \cdot 10^{-4}$
Железо	$2 \cdot 10^{-4}$	0,05	$5 \cdot 10^{-4}$
Калий + (натрий)	$1 \cdot 10^{-4}$	(0,04)	-
Кальций	$1 \cdot 10^{-4}$	0,02	-
Кобальт	$1 \cdot 10^{-4}$	0,01	$5 \cdot 10^{-6}$
Кремний	$2 \cdot 10^{-4}$	0,03	$1 \cdot 10^{-3}$
Марганец	$1 \cdot 10^{-4}$	-	$1 \cdot 10^{-5}$
Медь	$1 \cdot 10^{-4}$	-	$1 \cdot 10^{-5}$
Молибден	$1 \cdot 10^{-4}$	-	$5 \cdot 10^{-5}$
Никель	$1 \cdot 10^{-4}$	-	$2 \cdot 10^{-5}$
Ниобий	$3 \cdot 10^{-3}$	0,05	$2 \cdot 10^{-2}$
Олово	$1 \cdot 10^{-4}$	0,01	-
Свинец	-	-	$5 \cdot 10^{-6}$
Титан	$1 \cdot 10^{-4}$	0,03	$5 \cdot 10^{-5}$
Хром	$1 \cdot 10^{-4}$	-	$2 \cdot 10^{-5}$

Нами исследована возможность экспрессного полуколичественного и количественного определения кремния, железа, олова, кальция, титана, кобальта и ниобия в оксиде тантала (V) для оперативной разбраковки продукта по маркам с помощью атомно-эмиссионного метода. Для этого построены градуировочные графики для всех элементов. Образцы сравнения (ОС) готовили на основе оксида тантала (V), чистого по определяемым примесям в оптимальных условиях съемки. Головной ОС подготовили путем смешивания и растирания основы с предварительно

прокаленными оксидами определяемых элементов в яшмовой ступке в течение не менее 1,5 ч (с добавлением этилового спирта и последующим высушиванием). Содержание элементов определяли на дифракционном атомно-эмиссионном спектрографе ДФС-452 с электронным генератором тока (УГЭ-4). Спектры фотографировали на фотопластинки “для ядерных исследований” и “спектральные” ПФС-03 светочувствительностью 15 ед. и 10 ед. Использовали графитовые электроды марки SV 104 “спектрально чистые”. Диаметр кратера – 3,5 мм; его глубина – 5 мм. Подобраны оптимальные условия съемки спектров. Исследовано влияние “носителей” ( $NaCl$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuBr_2$ ,  $Sb_2O_3$ ) на чувствительность определения. На основании проведенных исследований разработаны методики полуколичественного и количественного определения Si, Fe, Sn, Ca, Ti, Co и Nb в оксиде тантала (V). Относительное стандартное отклонение результатов определения составляет  $S_r = 0,15$ .

### ДВУХСТРУЙНЫЙ ДУГОВОЙ ПЛАЗМОТРОН – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ИСТОЧНИК ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ ДЛЯ АЭС АНАЛИЗА ПОРОШКОВЫХ ПРОБ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

*Н.П.Заксас, И.Р.Шелпакова, В.А.Герасимов, Т.Т.Султангазиева*  
Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН  
630090, Новосибирск, пр.Академика Лаврентьева, 3  
*shelp@che.nsk.su*

В отечественной аналитической практике для многоэлементного анализа твердых порошковых проб нашла широкое применение дуга постоянного и переменного тока с графитовыми электродами. Сильные матричные влияния, связанные с фракционным испарением пробы из кратера электрода и зависимостью температуры дуги от состава пробы, требуют идентичности образцов сравнения (ОС) и анализируемых проб. Проблема образцов сравнения, имитирующих основной состав проб, является одной из ключевых в спектральном анализе. Использование спектроскопического буфера несколько снижает требования к ОС, однако большие коэффициенты разбавления проб буфером часто не позволяют получить необходимые пределы обнаружения элементов. Использование плазмотронов с индуктивно-связанной плазмой (ICP) обеспечивает более низкие пре-

делу обнаружения элементов по сравнению с графитовой дугой, однако ИСП предназначена для анализа растворов, что ограничивает ее применение для анализа широкого круга объектов, требующих сложной и длительной процедуры переведения пробы в раствор.

Двухструйный дуговой плазмотрон (ДДП), обладая высокой мощностью (10-15 кВт), может быть использован для анализа как растворов, так и порошковых проб. В своей работе в качестве аналитической мы использовали не традиционно используемую зону после слияния плазменных струй, а зону до слияния струй ДДП. Изучение аналитических возможностей этой зоны показало перспективность ее использования для анализа малых навесок проб (20 мг и меньше), что важно при анализе концентратов микропримесей.

На первом этапе нами была разработана методика многоэлементного анализа малых навесок графитового порошка (г.п.): выбраны расходы рабочих газов (плазмообразующего и транспортирующего), зона регистрации (расстояние от места слияния струй), концентрация добавки легкоионизируемого элемента, который мы вводили в графитовый порошок в виде NaCl. В оптимально-компромиссных условиях оценены пределы обнаружения 40 элементов в г.п., они составляют  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  %.

Оказалось, что выбранная концентрация добавки (15 %) позволяет не только увеличить интенсивности аналитических линий элементов, но и способствует устранению матричных влияний. Так, в присутствии 15 % NaCl не обнаруживается влияние на интенсивности аналитических линий элементов 10 % кальция, 25 % галлия, 50 % теллура в г.п.

Измерение эффективной температуры возбуждения атомов вдоль оси зоны до слияния струй показало, что температура в выбранной зоне регистрации не зависит от концентрации NaCl в графитовом порошке. Независимость температуры от состава пробы, сильное буферирующее действие легкоионизируемой добавки, отсутствие фракционного испарения обуславливают существенно более слабые матричные влияния в ДДП по сравнению с графитовой дугой. Это создает условия для анализа объектов разного состава по единым образцам сравнения на основе графитового порошка. Предлагаемая методика дает возможность применить простую и экспрессную пробоподготовку, не требующую растворения проб. Проба растирается до мелкодисперсного состояния и смешивается со спектроскопическим буфером (графитовый порошок +15 % NaCl) в соотношении от 1:1 до 1:10 (в зависимости от объекта). Такая про-

боподготовка исключает потери примесей и сводит к минимуму возможность внесения загрязнений.

Методика использована для прямого и с предварительным концентрированием анализа галлия, оксида теллура, прямого анализа почв, донных отложений, высушенных и предварительно измельченных фрагментов растений, тканей животных. Правильность анализа подтверждена отсутствием значимой систематической погрешности при анализе Государственных стандартных образцов состава и сопоставлением с другими независимыми методами. Пределы обнаружения микроэлементов при прямом определении составляют  $10^{-6}$  –  $10^{-3}$  мас. %, относительное стандартное отклонение ( $s_r$ ) не превышает 0,15.

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ НА ПРИМЕРЕ АЛЮМИНИЯ**

*И.М.Смирнова, И.Н.Кучкина, М.Ф.Симонова  
ФГУП ГНЦ РФ "НИИ атомных реакторов"  
433510, Димитровград-10 Ульяновской обл.  
zakharov@niiar.ru*

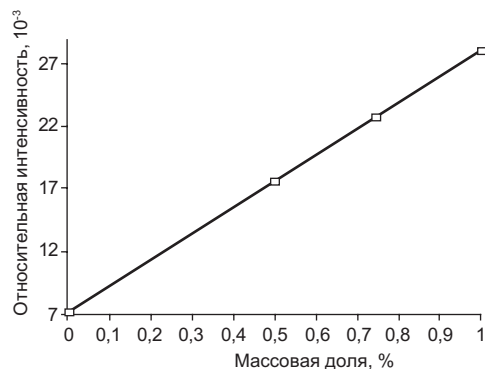
Специфика работы аналитиков в научно-исследовательском институте заключается в необходимости быстро и с высокой точностью устанавливать состав разнообразных материалов в очень широком диапазоне массовых долей компонентов – от  $10^{-9}$  до десятков процентов. Поэтому приходится рационально использовать уже приобретенное оборудование, добываясь решения возникающих задач путем оптимизации имеющихся или создания новых методик химического анализа. Для количественного элементного определения примесей в алюминии высокой чистоты (99,999 %) использовали метод атомно-эмиссионной спектроскопии с источником возбуждения в виде плазмы индуктивно связанного разряда (ИСП-АЭС)

В докладе рассмотрены вопросы разложения пробы, выбора массы навески, влияния кислотного состава, чистоты используемых реактивов и посуды на результаты анализа. Приведены сравнительные результаты исследования по степени очистки кислот.



Для градуировки прибора и контроля правильности результатов анализа готовили многоэлементные растворы известной концентрации определяемых элементов на основе стандартных образцов состава водных растворов ионов, моделирующие полный химический состав анализируемых проб, в том числе матричный катионный состав и кислотность растворов, что позволило уменьшить основную часть помех до пренебрежимо малого уровня.

Градуировочные графики для определения всех элементов имеют линейный характер. В качестве примера на рисунке представлен градуировочный график для железа.



В докладе приведен расчет пределов обнаружения (ПО) контролируемых примесей, результаты анализа производственного образца высокочистого алюминия и метрологические характеристики результатов измерений (см. табл.).

Таблица

Значения ПО контролируемых элементов в алюминии высокой чистоты

Элемент	Аналитическая линия, нм	Предел обнаружения, нг/см <sup>3</sup>	Элемент	Аналитическая линия, нм	Предел обнаружения, нг/см <sup>3</sup>
Ca	II 317,933	7	Ni	II 231,604	5
Co	II 238,892	2	Pb	I 283,306	33
Cr	II 267,716	3	Si	I 251,611	4
Cu	I 324,754	0,8	Sn	I 283,999	25
Fe	II 259,940	8	Ti	II 337,280	0,9
Mg	II 279,533	0,3	Zn	189,926	25
Mn	II 259,373	0,2			

Полученные и проанализированные результаты исследований высокочистого алюминия показали, что при правильно отработанных приемах подготовки проб, градуировки и измерений можно добиться высоких метрологических показателей при достаточно низких пределах обнаружения контролируемых примесей, которые удовлетворяют современным техническим требованиям. Это подтверждает возможность использования ИСП-АЭС для анализа большого разнообразия материалов, в том числе и высокочистых.

В результате проведенных исследований разработана и метрологически аттестована методика количественного анализа по определению массовых долей примесных элементов в пробах алюминия высокой чистоты методом ИСП-АЭС.

### ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В МЕТАЛЛЕ СВАРНОГО ШВА КОРПУСНОЙ СТАЛИ 15Х2НМФАА СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Г.В. Шишалова

ФГУП «ГНЦ РФ НИИ атомных реакторов»  
433510, Димитровград-10 Ульяновской обл.  
fae@niiar.ru

Для обоснования продления срока эксплуатации реакторов ВВЭР-1000 с корпусами из стали 15Х2НМФАА в НИИАР проводится эксперимент по моделированию и изучению радиационного охрупчивания металла штатного сварного шва корпуса. Одной из задач, требующих решения при проведении эксперимента, является исследование неоднородности химического состава металла сварного шва до и после облучения и изучение распределения в нем, в первую очередь, фосфора, никеля и меди.

Для получения объективной картины распределения необходимо определение с высокой точностью элементного состава большого количества образцов. Выполнение такой задачи стало возможным благодаря использованию современных аналитических методов – атомно-эмиссионного спектрометрического метода с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП) и спектрального метода с дуговым возбуждением и регистрирующим многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС).

В докладе изложены особенности методических разра-

боток, направленных на определение содержания легирующих и примесных элементов в металле сварного шва. Приведены сравнительные результаты анализа химического состава необлученных образцов, полученные с использованием спектрометра с индуктивно-связанной плазмой и спектрографа СТЭ-1 с регистрирующим блоком МАЭС. Отмечена хорошая согласованность полученных результатов. Приведены кривые распределения элементов в металле сварного шва.

Показана целесообразность применения обоих методов. Метод АЭС ИСП требует предварительного отбора и растворения металлической пробы, но он позволяет получать усредненные значения содержания исследуемых элементов в некотором объеме металла за счет гомогенности приготовленного на ее основе раствора. Метод прямого спектрального анализа с дуговым возбуждением, хотя и является достаточно локальным, исключает трудоемкую операцию пробоотбора, что может оказаться преимуществом при анализе облученных материалов, когда процесс отбора и растворения проб должен будет осуществляться в защитных камерах.

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА РЕАКТОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

*Г.В.Шिशалова, М.А.Кулакова  
ФГУП «ГНЦ РФ НИИ атомных реакторов»  
433510, Димитровград-10 Ульяновской обл.  
fae@niiar.ru*

Определение химического состава материалов было и остается одной из актуальных задач в различных областях науки и техники. Атомная энергетика в этом смысле не является исключением. Её развитие невозможно без применения самых разнообразных материалов, среди которых все большее значение приобретают реакторные материалы высокой чистоты.

Необходимость исследования таких материалов стимулирует развитие аналитических методов определения следовых количеств элементов. Прогресс в области аналитической химии чистых веществ стал возможен, в первую очередь, благодаря комбинированию метода концентрирования с эмиссионным спек-

тральным анализом. Эти методы, получившие название химико-спектральных, прочно вошли в практику научных и заводских лабораторий и сохраняют свое значение до настоящего времени. Однако использование новейших достижений аналитического контроля позволяет проводить исследование химического состава материалов высокой чистоты без трудоемких процессов концентрирования примесей и отделения основы и мешающих компонентов.

В докладе обобщен опыт использования одного из приборов нового поколения – атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Spectroflame Modula S для проведения количественного элементного анализа материалов высокой чистоты: гафния реакторной чистоты, свинца высокой чистоты, чистых металлов и сплавов (Zr, Ti, Ni, Cu, Mo и др.), чистых веществ (борного ангидрида, борной кислоты).

Для каждого из анализируемых материалов на основе литературных данных и накопленного опыта предложена методика пробоподготовки, выбраны условия выполнения измерений и определен набор аналитических линий. Приведены результаты проведенных исследований.

### **О СНИЖЕНИИ ПРЕДЕЛА ОБНАРУЖЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ В ВОЗДУХЕ, ПОЧВАХ, СТОЧНЫХ ВОДАХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

*М.И.Дегтев, Л.И.Торопов, Д.М.Дегтев  
Пермский государственный университет  
614600, Пермь, ГСП, Букирева, 15  
toropov@psu.ru*

Известно, что одним из основных способов снижения предела обнаружения элементов в атомно-эмиссионном методе является внесение в анализируемые пробы добавок-носителей, которые способствуют увеличению чувствительности, в основном, путем изменения химизма реакций, протекающих в кратере электрода и источнике возбуждения спектра. В настоящей работе введение носителей использовано для снижения предела обнаружения бериллия после его концентрирования из трихлорацетатных растворов диантипирилметаном (ДАМ) в дихлорэтан или смесь хлороформа с бутанолом в отношении 9:1. Бериллий экстрагировали 0,05 М раствором ДАМ при от-



ношении объёмов водной и органической фаз (мл) 20:10. В качестве носителей применяли галогениды щелочных металлов, меди, а также оксиды германия, цинка и кадмия.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что ни один из взятых носителей ( $\text{GeO}_2$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{ZnO}$ , галогениды щелочных металлов) не приводит к повышению чувствительности определения микроколичеств  $\text{Be}$ . Более того, такие известные носители (буферы), как хлориды  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ , снижают интенсивность линии бериллия.

Для объяснения полученных результатов исследовано изменение температуры источника света с помощью фикспары, представляющей собой дуговую и искровую линии одного и того же элемента. Иногда за фикспару берут две линии одного элемента с разными потенциалами возбуждения. Разность плотностей почернения линий фикспары ( $\Delta S$ ) не зависит от концентрации элемента, а определяется только температурой плазмы.

В качестве фикспары мы выбрали линии бериллия 234,8 нм и 313,0 нм. Результаты измерения линий фикспары для 5 носителей приведены в таблице, из которой следует, что наибольшее изменение температуры плазмы происходит при введении  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CuBr}_2$  и  $\text{GeO}_2$ .

Таблица

Влияние носителя на относительную интенсивность линий фикспары

Содержание носителя, %	$\Delta S$ фикспары				
	$\text{GeO}_2$	$\text{CdO}$	$\text{ZnO}$	$\text{NaCl}$	$\text{CuBr}_2$
0	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90
20	0,92	0,30	0,48	0,38	0,52
40	0,42	0,42	0,47	0,40	0,48
50	0,38	0,44	0,48	0,42	0,44
60	0,25	0,40	0,47	-	0,36
70	0,22	0,35	0,45	-	0,30
80	0,22	0,33	0,44	-	0,20
90	0,08	0,34	0,29	-	0,15

Однако, полученные данные не коррелируют с изменением интенсивности аналитической линии бериллия. Следовательно, влияние носителя не связано однозначно с изменением температуры плазмы. В связи с этим можно предположить, что сильное увеличение интенсивности линий  $\text{Be}$  при использовании носителя  $\text{CuBr}_2$  связано с увеличением летучести самого

бериллия. Для последнего характерна большая продолжительность выгорания, поэтому для ускорения его поступления следует перевести элемент в более летучее соединение, поэтому в качестве носителя эффективнее использовать соединение, которое при температуре дуги легко разлагается, например, с выделением брома.

Действительно, эксперименты показали, что только бромид меди (II) обеспечивает низкий предел обнаружения бериллия ( $2 \cdot 10^{-6}$  %). Оптимальное содержание носителя 50%. Хлорид меди (II), а также иодид меди (I) уменьшают интенсивность линий бериллия. Стандартное отклонение при определении 0,012 мкг  $\text{Be}$  не превышает  $4,1 \cdot 10^{-3}$  мкг.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ В СТАЛЯХ И СПЛАВАХ НА ОАО "МЕЧЕЛ" С ПРИМЕНЕНИЕМ МАЭС

*Н.А. Прохорова, Н.Н. Мармышев*

*ОАО "Мечел", Центральная аналитическая лаборатория*

*454047, Челябинск-47, 2-я Павелецкая, 14*

*SergeyMihailov@mechel.ru*

Многие физические параметры сталей и сплавов зависят от состава и количества содержащихся в них микропримесей  $\text{Cd}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sn}$ . Определение массовых долей этих элементов выполняют при помощи спектрографического метода анализа. Этот метод позволяет одновременно определять большое количество элементов-примесей в одной навеске с чувствительностью определения  $10^{-5}$  –  $10^{-3}$  %.

Определение микропримесей в сталях и сплавах на ОАО "Мечел" спектрографическим методом выполняют уже около 40 лет. До последнего времени для анализа использовали спектрографы PGS-2, СТЭ-1 и ИСП-28 с фотографической регистрацией спектра. С увеличением объема производства, сортамента выпускаемой продукции и повышением требований к точности определений возникла необходимость усовершенствования метода регистрации спектра. Проблема решилась с установкой на спектрограф PGS-2 многоканального анализатора атомно-эмиссионных спектров (МАЭС), разработанного и изготовленного на ООО "ВМК-Оптоэлектроника" в г.Новосибирске.

Для проведения анализа образец металла предварительно переводят в оксидную форму растворением в кислотах или их

смесях. Анализ оксидов позволяет вводить в пробу различные буферы-носители, которые способствуют увеличению летучести определяемых элементов, стабилизации дуги или снижению интенсивности линий основы в спектре, а также дает возможность применения синтетических порошковых градуировочных образцов (ГО). Комплекты ГО готовят в лаборатории методом напки оксидов соответствующих марок сталей и сплавов стандартными растворами определяемых элементов. Для определения микропримесей в низколегированных сталях используют комплект ГО на основе стали марки 03-ВИ с пределами определения As 0,002-0,02 %, Bi 0,0001-0,002 %, Cd 0,0003-0,002 %, Pb 0,0001-0,002 %, Sb 0,004-0,02 %, Sn 0,001-0,006 %, Zn 0,002-0,04 %, Co 0,009-0,04 %; в высоколегированных сталях – комплект ГО на основе стали марки ЭИ-844 с пределами определения As 0,002-0,02 %, Bi 0,0001-0,002 %, Cd 0,0003-0,002 %, Pb 0,0002-0,005 %, Sb 0,001-0,01 %, Sn 0,0003-0,007 %, Zn 0,004-0,01 %; в сплавах на никелевой основе – комплекты ГО на основе сплава марки ЭИ-698 с пределами определения Bi 0,00005-0,001 %, Cd 0,0001-0,003 %, Pb 0,0001-0,002 %, Sn 0,0004-0,002 %. Эти комплекты ГО приготовлены и отработаны с учетом чувствительности используемых фотопластинок.

Чувствительность МАЭС значительно превышает чувствительность фотопластинок, поэтому сократили время экспозиции, отказались от необходимости проводить анализ с наложением нескольких спектров. На сегодняшний день все анализы проводят на спектрографе PGS-2. При использовании МАЭС появилась возможность понизить пределы определения ряда элементов при наличии ГО с более низким содержанием примесей.

При анализе низколегированных и высоколегированных сталей влияние вариаций состава матрицы удается учитывать при помощи математических возможностей программного обеспечения МАЭС (учет мешающих, фона, линии сравнения и т.д.). Но это не помогает при анализе сплавов на никелевой основе. При детальном изучении спектров различных марок сплавов, их сравнении при помощи МАЭС сделали вывод о необходимости изготовления комплекта ГО и выбора оптимальных условий возбуждения пробы для каждой марки сплава. Все эти задачи возможно решить в условиях лаборатории при помощи МАЭС, но остается нерешенной проблема отсутствия стандартных образцов с аттестованными значениями микропримесей для проведения контроля точности определений.

Применение в лаборатории ОАО “Мечел” МАЭС позволяет значительно сократить сроки выдачи анализов, увеличить чув-

ствительность определения многих элементов, упростить обработку градуировочных образцов, а также облегчает работу аналитиков. Программное обеспечение МАЭС позволяет работать в режиме “постоянного” графика с неограниченным количеством обрабатываемых спектров.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНОГО ВЕЩЕСТВА В СЕРЕБРЕ АФФИНИРОВАННОМ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ И СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ**

*Е.В.Купряжкина, И.П.Демин, С.В.Мазгалин*

*ОАО “Уралэлектромедь”*

*624091, В-Пышма Свердловской обл., Ленина, 1*

*mazgalin@elem.ru*

В соответствии с международными требованиями Лондонской биржи драгоценных металлов (LBMA) лаборатория, проводящая аттестацию продукции, должна иметь сертификат, подтверждающий ее техническую компетентность. Оценка деятельности лаборатории проводят на основании сравнения результатов кругового межлабораторного эксперимента с участием двух международных лабораторий по десяти образцам неизвестного состава.

Требования LBMA заключаются в определении основного вещества с погрешностью до 0,01 %, при этом должно быть продемонстрировано отсутствие систематической погрешности результатов.

В целях получения данного сертификата и обеспечения выхода на международный рынок в настоящее время центральная лаборатория Управления контроля продукции (ЦЛ УКП) ОАО “Уралэлектромедь” проводит анализ возможности проведения испытаний.

Для обеспечения качественных результатов ЦЛ УКП приобретен автоматический титратор Mettler Toledo, технические характеристики которого позволяют получить результаты с требуемой точностью.

Для подтверждения результатов определения основного вещества дополнительно проводится контроль содержания примесей спектральным атомно-эмиссионным методом (используемое оборудование: МФС-8 и SPECTROCIROS), а также определение содержания растворенных в серебре газообразных при-

месей. Содержание основного вещества в данном случае принимается как разница между ста процентами и суммой обнаруженных примесей.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ С ИСКРОВОЙ АБЛЯЦИЕЙ

*В.Н.Самопляс, Н.Н.Гаврилюков, В.В.Мандрыгин, Г.Л.Бухбиндер\**  
 ОАО "Западно-Сибирский металлургический комбинат", ЦЗЛ,  
 рентгеноспектральная лаборатория  
 654043, Новокузнецк – 43  
 rslczl@zsmk.ru

*\*Красноярское представительство INTERTECH Corporation  
 660012, Красноярск, Гладкова, 6, 12-й этаж*

Внедрение новых технологий в черной металлургии отчасти сдерживается несовершенством применяемых методов анализа. При производстве стали и чугуна в определенных случаях требуется контролировать массовую долю S, P, Al<sub>общ</sub>, As, Sn, Ti, W, Co, Zn, Sb, Pb, начиная с 0,001 %, Ca с 0,0005 %, Bi с 0,0002% [1], В с 0,0001 %. Основными приборами, обеспечивающими выполнение экспрессных и маркировочных анализов, остаются искровые эмиссионные спектрометры. Их аналитические возможности не всегда удовлетворяют современным требованиям. Кроме того, отсутствуют стандартные образцы, стандартизованные или аттестованные химические методики для контроля правильности определения низких концентраций. Имеющиеся химические методики трудно реализуемы в условиях заводской лаборатории.

Спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой может стать основным средством для обеспечения точки отсчета для других приборов, при разработке химических методик, аттестации СОП.

В работе использовали спектрометр IRIS Advantage HR Duo (Thermo Elemental, США), оборудованный устройством искровой абляции SSEA. Детектор спектрометра позволяет выбирать аналитические линии элементов в диапазоне 175-1000 нм и проводить измерение интенсивности спектральных линий с одновременным учетом фона. Была исследована возможность разработки методики прямого (без растворения) определения Ca, Zn,

Pb, Sn, Sb, Al<sub>общ</sub>, а также 20 других элементов в низкоуглеродистой стали.

Градуировочные графики строили, в основном, по импортным СО, в абсолютных концентрациях и относительных интенсивностях. В качестве внутреннего стандарта использовали линии железа. Графики линейны в диапазоне от пределов обнаружения до 0,5 %-0,75 % в зависимости от элемента. Полученные результаты подтверждают опубликованные ранее выводы [2, 3] о возможности построения графиков по двум образцам: чистое железо в качестве нулевой точки и образец с надежно определенным содержанием элемента на уровне 0,5 %.

Получены пределы обнаружения, рассчитанные по 3σ-критерию, на уровне 0,0003 %, что лучше, чем у эксплуатируемых в лаборатории ЗСМК искровых атомно-эмиссионных спектрометров.

Разработанный метод позволяет анализировать низкоуглеродистую сталь и отбеленный чугун по единой градуировке.

Метрологические параметры, рассчитанные по долговременной воспроизводимости, сравнимы с нормативами, установленными для химических методов, для тех элементов и диапазонов, для которых они имеются, по МУ МО 14-1-61-90 «Методические указания. Нормы точности количественного химического анализа материалов черной металлургии».

Оценку правильности разработанной методики выполняли по имеющимся ГСО, СОП и СО импортного производства.

Полученные результаты показывают, что метод ИСП АЭС с искровой абляцией дает существенное преимущество перед искровой АЭС и сравним с химическими методами. Он претендует на признание его в качестве "абсолютного метода" при определении следовых концентраций и расширении числа определяемых элементов в низкоуглеродистой стали и чугуне отбеленной структуры.

### Литература:

1. Fleming H.D., Ide R.G. Determination of volatile hydride-forming metals in steel by atomic absorption spectrometry // *Analyt. Chim. Acta*, 1976, V.83, p.67-82.
2. Coedo G.A., Lopez D.M.T., Seco J.J.L., Cobo G.I., Determination of Aluminium, Titanium, Niobium and Vanadium in Low-alloyed Steels by Spark Ablation Coupled With Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry // *JAAS*, 1992, Vol. 7, P.11
3. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой и тлеющим разрядом по Гримму. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2002. 202 с.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В МОЧЕ ДЛЯ БИОМОНИТОРИНГА МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

*Ю.В.Лыжина, Н.П.Макаренко, Н.Н.Петрова*

*ЕМНЦ профилактики и охраны здоровья рабочих промпредприятий  
620014, Екатеринбург, Попова, 30*

Отрицательное влияние техногенных загрязнений окружающей среды на здоровье населения является очевидным, поэтому существенный интерес представляет разработка методики по биомониторингу содержания тяжелых металлов в биосредах человека. Многие металлы, поступая с промышленными выбросами в атмосферу, переходят в почву, природные воды, а в конечном итоге - в организм человека. Содержание тяжелых металлов в биосредах организма (кровь, моча и др.) является интегральным показателем степени загрязнения окружающей среды.

С целью контроля содержания токсических металлов в биосредах человека отработывали методику их определения в моче методом атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Для проведения анализа детской мочи необходимо не менее 15 мл среднесуточной пробы. Пробоподготовка для спектрального анализа сводилась к концентрированию пробы выпариванием на песчаной бане с добавлением концентрированной азотной кислоты и последующему озолению в муфеле при  $t=400\pm 5^\circ\text{C}$ , что способствовало сокращению времени обработки в 3 раза.

Для уменьшения влияния сложной матричной структуры проб на результаты анализа применяли буферирование угольным порошком и тетраборатом лития. Установлено, что уголь дает большее повышение интенсивности линий элементов.

Для повышения чувствительности определения микрокомпонентов увеличили глубину и диаметр кратера угольного электрода до 4,0 и 2,6 мм соответственно (навеска анализируемой пробы ~40 мг).

Количественную оценку содержания тяжелых металлов в моче осуществляли по стандартным образцам, представляющим собой искусственную смесь, состоящую из оксидов элементов (ос.ч.), разбавленных спектрографической основой (KCl – 30 %, NaCl – 64 %,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  – 3 %,  $\text{MgSO}_4$  – 3 %).

Подобраны оптимальные условия спектрографирования на

спектрографе СТЭ-1 с генератором ДГ-2 и использованием фотопластинок СП-ЭС или СП-2.

Данная методика определения тяжелых металлов апробирована на пробах мочи детей, проживающих в районах размещения предприятий алюминиевой промышленности и г.Екатеринбург. Воспроизводимость определения Cu, Mn, Cr, Pb, Ni, Zn в пробах составляет 5-23 %; Al, Fe, Mo – до 31 %. Правильность методики оценивали с использованием метода ICP-MS.

Разработанная методика позволяет одновременно определять в одной пробе 9 элементов, что значительно сокращает время анализа, и рекомендуется для контроля за накоплением металлов в биосредах.

Методика выполнения измерений массовой доли свинца, меди, алюминия, марганца, хрома, цинка, железа, молибдена, никеля в пробах мочи методом атомно-эмиссионного спектрального анализа находится в стадии подготовки к аттестации.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВОЛОС ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ВОЗБУЖДЕНИЕМ СПЕКТРОВ В ДУГЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

*Э.А.Гладких, О.В.Шуваева\*, А.И.Сапрыкин\**

*Новосибирский государственный университет, факультет  
естественных наук*

*630090, Новосибирск, Пирогова, 2*

*lk@gorodok.net*

*\*Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН  
630090, Новосибирск, пр. Акад.Лаврентьева, 3*

Известно, что для нормального функционирования живой организм нуждается в макро- и микроэлементах. И те, и другие участвуют в обмене веществ. Отрицательные факторы антропогенного воздействия, в том числе избыточное поступление тяжелых металлов, в огромной степени способствуют ухудшению здоровья большей части населения России. Однако заболевание может быть вызвано не только избытком, но и недостатком того или иного жизненно важного элемента.

К сожалению, современной медицине далеко не все известно о роли макро- и микроэлементов в обмене веществ, в болезнях человека и животных. Поэтому любые новые данные в



этой области, несомненно, помогут уточнить и усовершенствовать систему биогеохимических критериев, по которым можно оценивать благополучие тех или иных регионов.

Для оценки элементного статуса организма человека в последнее время все чаще прибегают к использованию данных об элементном составе волос.

Целью настоящей работы являлась оценка средних уровней содержания элементов в волосах практически здоровых людей, в качестве которых была выбрана группа доноров крови НИИПК им. Е.Н. Мешалкина, состоящая из 22 человек.

Изучение элементного состава волос доноров проводили методом атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) с возбуждением спектров в дуге постоянного тока. Корректность результатов подтверждена сопоставлением данных, полученных независимыми методами анализа (атомно-абсорбционной спектрометрии, инверсионной вольтамперометрии) и с литературными данными.

Были оценены парные коэффициенты корреляции между содержанием элементов в волосах. Положительная корреляция наблюдалась между содержанием Cu и Pb, а также Fe и P. Безусловно, установление надежных корреляционных связей между элементами требует значительно большего объема статистического материала. При этом особая роль принадлежит надежности полученных данных, что особенно важно при отсутствии методического обеспечения, регламентирующего аналитическую процедуру.

Таким образом, в рамках проведенного исследования разработана методика многоэлементного анализа волос человека методом атомно-эмиссионной спектрометрии, которая была применена для определения элементного состава волос в группе доноров крови (г.Новосибирск). Оценены средние диапазоны концентраций ряда элементов (Ca, P, Mg, Cu, Zn, Fe, Pb, Mn) в волосах. Полученные данные в дальнейшем могут быть использованы для диагностики ряда заболеваний, связанных с нарушениями минерального обмена.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В СЫВОРОТКЕ КРОВИ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ВОЗБУЖДЕНИЕМ СПЕКТРОВ В ДУГЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА**

*Е.В.Полякова, О.В.Шуваева, А.И.Сапрыкин, Н.Ф.Бейзель*  
Институт неорганической химии СО РАН  
630090, Новосибирск, пр.Академика Лаврентьева, 3  
*e\_poliakova@ngs.ru*

Известно, что микроэлементы в организме входят в состав гормонов, ферментов, дыхательных пигментов, связаны с белками. Избыток, недостаток или дисбаланс элементов в организме приводит к возникновению различных заболеваний. Все чаще практикующие врачи для установления точного диагноза и назначения эффективного лечения используют данные о содержании микроэлементов в различных средах организма. Наиболее часто для оценки элементного статуса организма используют кровь и ее компоненты: сыворотку, плазму, эритроцитарную массу. Метод атомно-эмиссионной спектрометрии с возбуждением спектров в дуге постоянного тока представляет собой простой, доступный, достаточно экспрессный метод многоэлементного анализа объектов различной природы.

В настоящей работе изучено влияние основных источников систематической погрешности на результат анализа при атомно-эмиссионном анализе проб сыворотки крови с применением унифицированной методики анализа графитового концентрата [1]: органических веществ, макроэлементов и натрия, содержащихся в пробах. Предлагаемая процедура пробоподготовки включает упаривание аликвоты сыворотки крови на графитовом коллекторе с последующим озолением в муфельной печи.

Оптимизированы условия проведения анализа сыворотки крови методом сухих остатков на торцах графитовых электродов: выбраны форма электродов, тип и концентрация усиливающей добавки, определено время, необходимое для поступления элементов в плазму разряда; показана принципиальная возможность снижения пределов обнаружения порядка и более по сравнению с унифицированной методикой анализа графитового концентрата. Проведены предварительные эксперименты по анализу сыворотки крови на торцах электродов без предварительной пробоподготовки.

В результате проведенных исследований разработана ме-

тодика определения Ca, Cu, Fe, Mg, P и Zn в сыворотке крови с минимальными определяемыми концентрациями от 30 до 2000 мкг/л. Относительное стандартное отклонение варьирует в диапазоне от 0,10 до 0,24 в зависимости от элемента. Отсутствие систематической погрешности определялось сопоставлением по t-критерию с результатами, полученными независимым методом - атомно-абсорбционной спектрометрией.

Метод был использован в качестве обзорного для оценки элементного статуса организма в медицинских исследованиях.

#### Литература:

1. Юделевич И.Г., Буянова Л.М., Шелпакова И.Р. Химико-спектральный анализ веществ высокой чистоты. Н: Наука, 1980.

## ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ ПО ГРИММУ ДЛЯ ПОСЛОЙНОГО АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ

Б.А.Шитов, Т.Л.Щербакова

ОАО «АК ЛМЗ», Центральная заводская лаборатория  
618900, Лысьва Пермской обл., Металлистов, 1  
shitov@aklmz.ru

Лысьвенский металлургический завод является одним из крупнейших производителей материалов с защитными металлическими покрытиями. Постоянно растущие требования к качеству выпускаемой продукции ставят новые требования к контролю качества продукции.

Примерно с начала 90-х годов существует общая методика, позволяющая выполнять количественный анализ проводящих покрытий на проводящей основе [1]. Данная методика реализована в атомно-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда LECO SA-2000, который был приобретен нашим предприятием в 2001 году.

Тлеющий разряд с плоским катодом является достаточно новым источником возбуждения спектров для аналитиков-практиков, хотя использовать этот метод начали еще в конце 60-х годов. На сегодняшний день он общеизвестен под аббревиатурой GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectrometry).

При производстве материалов с металлическими защитными

ми покрытиями послойный анализ методом GD-OES является незаменимым средством при контроле качества покрытий, оптимизации технологических процессов, идентификации дефектов и профилактики их появления. Фактически все измерения с тлеющим разрядом являются анализом поверхности. В случае многослойного образца последовательное удаление практически атомных слоев образца позволяет наблюдать изменение химического состава в переходных зонах между слоями [2].

Нами проводились исследования электролитически освоенного проката, электролитически оцинкованного проката, хромированной жести. Для примера приведен профиль распределения концентраций в образце проката со свинцово – оловянным покрытием (рис. 1). Из профиля концентраций можно получить информацию о толщине покрытия, о содержании элементов в основе, на границе раздела фаз и в покрытии.

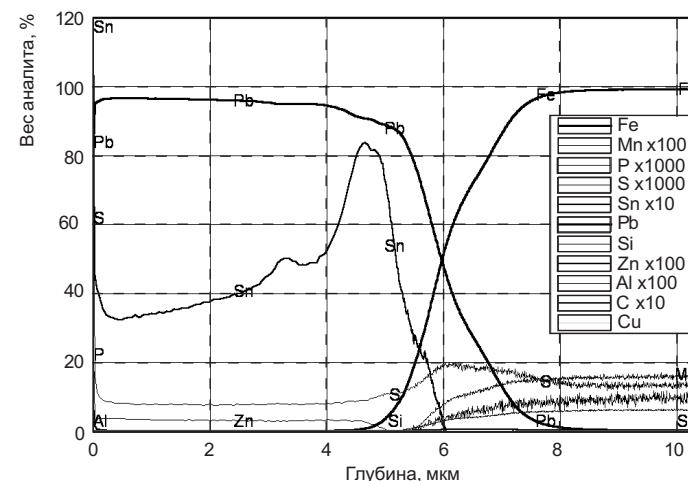


Рис.1. Профиль распределения концентраций в образце электроосвинцованного проката

Опыт применения метода атомно-эмиссионного спектрального анализа с тлеющим разрядом показал, что послойный анализ дает большую информацию не только о многослойных образцах, но и о качестве поверхности любых токопроводящих материалов. Так, нами была исследована поверхность нержавеющей стали 12X18H9 с целью выяснения причин плохой свариваемости. Для сравнения была исследована сталь той же марки с удовлетворительной свариваемостью. Послойные профили рас-



пределения концентраций элементов в поверхности и количественные результаты, рассчитанные по профилям концентраций, показали что химический состав в глубине образцов соответствует нормативной документации, химический же состав поверхности образцов с удовлетворительной и неудовлетворительной свариваемостью значительно отличается. В образцах с неудовлетворительной свариваемостью наблюдается повышенное содержание углерода, серы, фосфора, кремния на глубину до 0,6 мкм, в образцах с удовлетворительной сваркой – на глубину до 0,2 мкм.

Методом атомной эмиссии с тлеющим разрядом нами был проведен послойный анализ поверхности алюминия марки АД с целью выяснения причин повышенной миграции железа из алюминия в модельные растворы при гигиенических испытаниях продукции, контактирующей с пищевыми продуктами. Послойный профиль распределения элементов в поверхности алюминия (рис.2) наглядно иллюстрирует, что содержание железа на поверхности алюминия значительно выше, чем в глубине, с чем связано его высокое содержание в модельных растворах.

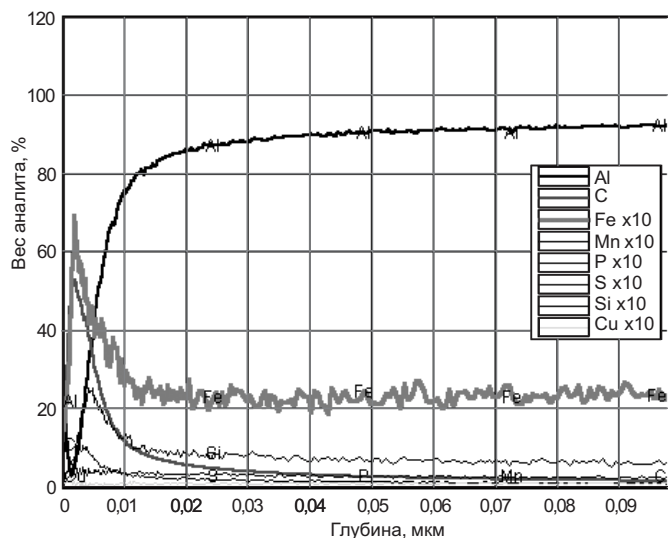


Рис. 2. Послойный профиль распределения элементов в поверхности алюминия марки АД

От чистоты поверхности основы зависит качество ее подготовки и соответственно качество покрытия. Были проведены

исследования поверхности черного холоднокатанного проката на спектрометре LECO SA-2000, которые показали, что образцы значительно отличаются по содержанию общего углерода и по глубине его проникновения в объем проката. Высокое содержание углерода в поверхности проката и, в особенности, достаточно глубокое его проникновение в глубь проката (вкатанный углерод) может отрицательно сказаться на качестве покрытия, особенно адгезии, если не учесть этого в технологическом процессе подготовки поверхности.

На примере приведенных выше исследований показано, что метод атомно-эмиссионного спектрального анализа с тлеющим разрядом дает большую как качественную, так и количественную информацию о различных материалах, которая используется инженерно-техническими службами предприятия для улучшения качества выпускаемой продукции, совершенствования технологических процессов и разработки новых видов продукции.

#### Литература:

1. Зденек Вейс // Аналитика и контроль. 2000 .№3 (4). С.232.
2. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой и тлеющим разрядом по Гримму. Екатеринбург: ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ», 2002. С.53.

## ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СПЕКТРАЛЬНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОДУКТАХ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Н.Г.Пелевина

ДГП «Восточный горно-металлургический институт цветных металлов»  
492020, Усть-Каменогорск, Промышленная, 1  
mmi@ukg.kz

Продукты цветной металлургии, такие как черновой свинец, черновая медь, ковкая и севкая части серебристой пенки, свинцовый кек, сухие шликера, золотосеребряный сплав, полученный при пробирной плавке кеков, пылей и сухих шликеров, являются потенциальными источниками извлечения платины и палладия.

Перед автором стояла задача разработать метод определения платины и палладия в растворах продуктов цветной металлургии без отделения матричных компонентов, который бы значительно превосходил по чувствительности атомно-абсорбционный метод анализа (пламенный вариант).

Работа выполнялась на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой OPTIMA 3000 с пневматическим распылителем и радиальным обзором плазмы (PERKIN ELMER Corporation).

Были подобраны оптимальные параметры плазмы, позволяющие определять платину и палладий в водных и реальных (содержащих компоненты основы) растворах с содержанием их около 0,05 мкг/см<sup>3</sup>.

Для изучения влияний, имеющих место при анализе на спектрометре с индуктивно-связанной плазмой, были приготовлены модельные растворы, содержащие матричные элементы - медь, цинк, свинец, железо, золото, серебро (100 мкг/см<sup>3</sup>), соляную или азотную кислоты (1 моль/дм<sup>3</sup>), платину и палладий (0,05 мкг/см<sup>3</sup>). Сканирование спектров модельных растворов и проб показало, что в них присутствуют все типы спектральных помех: простой дрейф фона, дрейф наклона фона, прямое спектральное наложение, сложный дрейф фона, изменяющийся по обеим сторонам линии аналита.

На этих растворах было опробовано несколько способов устранения влияния матрицы. Положительный результат был получен только с применением метода, который носит название многокомпонентной спектральной аппроксимации (фильтрации) - MCA-MSF, в котором используется все обилие информации, получаемое улучшенными детекторными системами.

В результате проделанной работы были установлены оптимальные условия анализа, позволяющие определять платину и палладий в растворах реальных проб продуктов переработки цветной металлургии с пределами обнаружения на один - полтора порядка ниже, чем на атомно-абсорбционных приборах пламенного варианта; отмечены значительные влияния матричного состава на аналитические сигналы платины и палладия при их содержании в растворе около 0,05 мкг/см<sup>3</sup>; показано, что метод многокомпонентной спектральной фильтрации (MSF) может быть использован для анализа материалов со сложной матрицей, содержащих платину и палладий на уровне их предела обнаружения.

## ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ МОДЕРНИЗИРОВАННЫХ ПРИБОРОВ С КАССЕТОЙ ТТД

*М.Ю.Грудина, О.Л.Леонова, Г.П.Трунина, С.Б.Шубина*  
ОАО «Уральский институт металлов»  
620219, Екатеринбург, Гагарина, 14  
l.a.c.@uim.ural.ru

Обобщается опыт двухлетнего применения твердотельных детекторов (ТТД), как средства модернизации спектральной аппаратуры.

В работе использована разработка ГИПО г.Казань ("линейка" детекторов с программным обеспечением). Возбуждение спектра выполняли с помощью серийных искрового (ИВС - 23) и дугового (ИВС 28, Аркус) генераторов, а также путем лазерного возбуждения спектра. Спектральными аппаратами служили ИСП - 30 и ДФС - 458.

Как было показано ранее, линейный динамический диапазон (ЛДД), фотометрическая воспроизводимость не уступают известным аналогам, разработанным в России. Смещение спектра относительно детектора наблюдается и требуется постоянный контроль вывода линий.

Имеются так называемые "мертвые" зоны (вероятно, "стыки" элементов ТТД), которые иногда попадают на необходимые участки спектра. Как и в первом варианте прибора, программой не предусмотрен расчет прецизионности измерений и необходимое при разработке методики логарифмирование координат.

Новый вариант программы позволяет строить кривые обжига и производить качественный анализ.

Несмотря на отмеченные недостатки, в течение 2-х лет разработаны и внедрены экспрессные методики анализа сталей, цинковых сплавов, цинка и др. материалов с удовлетворительной точностью. Достаточно удобно производится учет фона при малых концентрациях, что позволило повысить чувствительность анализа (снизить пределы обнаружения). Наилучшие результаты достигаются при использовании прибора большой дисперсности.

Точность анализа лимитируется погрешностью применяемых рутинных генераторов, которые необходимо заменить более стабильными. Лазерное возбуждение при анализе металлов представляется неперспективным.

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МНОГОКАНАЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРА ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ (МАЭС) ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ПРОДУКЦИИ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ЗАВОДА СИБИРСКОГО ХИМИЧЕСКОГО КОМБИНАТА

*В.В.Скрипников, В.В.Смирнов, С.М.Анкудинов  
ФГУП «Сибирский химический комбинат»  
636070, ЗАТО Северск Томской обл., Курчатова, 1  
ankud\_serge@mail.ru*

Эмиссионный спектральный анализ является основным методом определения широкого ряда примесей в продукции Химико-металлургического завода Сибирского химического комбината.

Универсальность метода, позволяющего одновременно определять около 60 элементов Периодической системы Д.И.Менделеева (алюминий, железо, никель, хром, кремний и др.), наряду с относительными экспрессностью, низким нижним пределом определения, а также дешевизной оборудования позволяют пока мириться с достаточно большой погрешностью определения этих примесей при аттестации выпускаемой продукции. Погрешность определения составляет 30-60 % отн.

Названная погрешность определяется главным образом двумя факторами: нестабильностью источника возбуждения спектров и ошибкой регистрации спектра. Первую составляющую погрешности уменьшают главным образом путем разработки новых генераторов. Вместо существующих ДГ-2, ИВС-28, ИВС-29, УГЭ-4 на Сибирском химическом комбинате приобретены более стабильные среднечастотные дуговые генераторы “Везувий” (г.Новосибирск).

Новосибирским АО “ВМК-Оптоэлектроника” создан многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС), предназначенный для автоматизации и совершенствования **существующего**, как отечественного, так и импортного оборудования (спектрографов и квантометров). „МАЭС” внесен в реестр Госстандарта РФ, на него выдан сертификат об утверждении типа средств измерений.

5 таких анализаторов получены и используются на СХК. Стоимость их на порядок меньше зарубежных. Один из анализаторов на ХМЗ начинает использоваться для анализа примесей в продукции завода. Анализатор МАЭС с 8-ю линейками вместе с генератором „ Везувий ”, были получены в августе 2001г. Мон-

тажниками АО „ ВМК-Оптоэлектроника ” он установлен на квантометре МФС-8 вместо ФЭУ. За это время :

- практически освоена работа на модернизированном приборе на искусственных смесях на графитовой основе;
- освоена работа с программным пакетом „ АТОМ ”;
- освоена работа на генераторе „Везувий”;
- проведено обучение лаборантов;
- силами специалистов АО „ВМК-Оптоэлектроника” совместно с метрологами ОГП и специалистами аналитической лаборатории ХМЗ проведена государственная поверка установки с выдачей свидетельства установленного образца, позволяющего проводить аттестацию продукции;
- ведутся методические работы по применению МАЭС для анализов продукции завода, в частности на рабочих пробах:
  - выбираются аналитические линии анализируемых элементов;
  - изучается и учитывается влияние мешающих линий;
  - изучаются нижние пределы обнаружения анализируемых элементов;
  - для выбора времени съемки изучаются кинетические кривые выгорания примесей;
  - выбирается оптимальный режим работы генератора „Везувий”;
  - для расчета метрологических характеристик ведется набор статистики на образце продукции после отделения основы, в частности, по алюминию, железу, никелю, хрому, кремнию;
  - анализатор по инициативе ХМЗ внесен в отраслевой стандарт 95.555-2002 и проект ОСТ 95.10117.

Таким образом, ведутся работы по усовершенствованию существующих отраслевых методик химико-спектрального анализа.

Компьютеризация выводит аналитическую химию на принципиально новый уровень развития. Появляется возможность не только автоматизировать отдельные операции анализа и во много раз ускорить его, но и в полной мере использовать методы статистического подхода к оценке аналитического сигнала, построению и исследованию градуировочных зависимостей, накоплению и обработке данных.

### **Выводы:**

Применение анализатора МАЭС и генератора „Везувий ” для анализа примесей в продукции ХМЗ позволило:

1. Существенно снизить погрешность определения примесей;
2. Повысить надежность выдаваемых результатов;

3. Снизить нижние пределы определения по некоторым примесям;

4. Значительно сократить время проведения анализа, что уменьшило время аттестации продукции.

*Литература:*

1. Шелпакова И.Р., Гаранин В.Г., Чанышева Т.А. // Аналитика и контроль, 1998. №1 (3), С.33.

2. Лабусов В.А., Шелпакова И.Р., Гаранин В.Г. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65, №10. С.3

**ПОЛИХРОМАТОР ДФС-462 КАК ПРОДОЛЖЕНИЕ  
СЕМЕЙСТВА ПОЛИХРОМАТОРОВ ДФС-458,461  
С ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕГИСТРАЦИЕЙ СПЕКТРА**

*Н.Ф.Шакиров, Ю.С.Нагулин\*, В.Н.Гусев\*\*, П.В.Долгов, М.Ю.Сарпов*

*ООО НПО «Сетал»*

*420029, Татарстан, Казань, Щапова, 26*

*setal@mi.ru*

*\*ГУП ЦКБ «Фотон»*

*420075, Татарстан, Казань, Станционная, 2*

*photon@mi.ru*

*\*\*ФГУП «ПО «Маяк»*

*456780, Озёрск Челябинской обл., пр.Ленина, 31А*

*gusev@ozr.ru*

На основе семейства полихроматоров ДФС-458, 461 НПО «Сетал» разработал и выпустил полихроматор ДФС-462. Установка может использоваться с различными источниками возбуждения спектров: дугой и искрой различных модификаций, индуктивно связанной плазмой, импульсным твердотельным лазером.

Построение оптической системы полихроматора даёт возможность работать одновременно в широком спектральном диапазоне 210-900 нм с пропуском малоинформативного спектрального интервала 460-550 нм. Информация о спектральном составе излучения в рабочих поддиапазонах 210-460 нм и 550-900 нм регистрируется одновременно без пропусков.

Регистрация спектра осуществляется линейными позиционно-чувствительными приёмниками излучения, установленными на цилиндрической поверхности. Связь с компьютером осуществляется по USB порту, что позволяет обеспечить покадровую

передачу спектра с достаточно большой скоростью.

Полихроматор в комплексе с различными источниками возбуждения спектров может применяться в геологии, экологии, медицине, металлургии, для анализа полупроводниковых материалов, ядерных отходов и объектов в различном агрегатном состоянии.

В таблице приведены основные характеристики полихроматоров ДФС-458, 461, 462.

**Таблица**

Тип прибора	ДФС-458			ДФС-461		ДФС-462	
	2	3	4	5	6	7	8
Частота деления решётки, штр/мм	1800	1200	900	2400	1800	1800	600
Рабочий спектральный диапазон, нм	230-350	345-525	460-700	230-350	300-460	210-460	550-900
Обратная линейная дисперсия, нм/мм	0,52	0,78	1,04	0,41	0,52	0,52	7,2
Ширина аппаратной функции, мкм при входной щели 10мкм	17			15		12	30
Относительное отверстие	1:16			1:16		1:16	
Одновременно регистрируемый спектральный интервал, нм	120	180	240	120	160	250	350
						общий диапазон 600	
Размер чувствительного элемента приёмника, мкм	14x200			7x200		14x200	
Коммуникационный порт	RS-232			RS-232		USB	

В докладе рассматриваются основные характеристики полихроматора и его аналитические возможности в составе спектроаналитического комплекса.

## **ПРИГОТОВЛЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ В РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ СПЕКТРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ МАЭС**

*Н.А.Прохорова*

*ОАО "Мечел", Центральная аналитическая лаборатория  
454047, Челябинск-47, 2-я Павелецкая, 14  
SergeyMihailov@mechel.ru*

Проблема отсутствия государственных стандартных образцов (ГСО), используемых для градуировки средств измерений и контроля точности измерений при определении микропримесей Cd, Bi, Sb, As, Pb, Sn, Zn, Cu давно существует в аналитических лабораториях. На большинство материалов, анализируемых нами, комплектов градуировочных образцов (ГО) в настоящее время не выпускают, а предлагаемые к продаже имеют высокую стоимость. Поэтому в нашей лаборатории возникла необходимость изготовления комплектов ГО на разные материалы.

Для этого была разработана и утверждена внутри нашего предприятия инструкция по приготовлению материалов ГО и уточнению их химического состава. В ней предложены три способа приготовления ГО: последовательное разбавление головного образца основной-разбавителем; напиток сухой основы стандартными растворами анализируемых элементов; напиток растворенной в азотной кислоте основы стандартными растворами анализируемых элементов.

Наиболее применяемым в нашей лаборатории является способ напитка сухой основы стандартными растворами анализируемых элементов. Для приготовления используют основу в виде скрапины металла или в виде оксидного порошка в зависимости от анализируемого материала и методики анализа. В качестве основы берут материал, наиболее чистый по определяемым элементам или, по возможности, оксиды металлов квалификации "для спектрального анализа".

В виде металлической скрапины приготовлены комплекты ГО для определения микропримесей в металлическом хrome, вольфрамe; в виде оксидных порошков – комплекты ГО для определения микропримесей в металлическом титане, алюминии, кобальте, молибдене, в сталях и сплавах.

Уточнение химического состава ГО до последнего времени проводили "методом добавок", фотографируя спектры ГО с известными добавками микропримесей на фотопластинку.

С появлением МАЭС уточнение химического состава ГО значительно упростилось за счет того, что отпала необходимость проведения длительных процедур фотометрирования и ручной обработки полученных результатов. Концентрацию микропримесей в основе также определяют "методом добавок". Вместе со спектрами ГО снимают спектр основы. Програмное обеспечение МАЭС позволяет при введении концентраций добавок автоматически вычислять концентрацию примесей в основе. Далее методом последовательного приближения находят концентрации микропримесей во всех ГО. Правильность найденного химического состава ГО проверяют по ГСО, если таковые имеются, или другими методами анализа.

С помощью МАЭС разработаны комплекты ГО для определения микропримесей в металлическом кобальте и алюминии.

## **ПРИМЕНЕНИЕ CRL-ГЕНЕРАТОРА ПРИ АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ПОРОШКОВ СПОСОБОМ ВДУВАНИЯ**

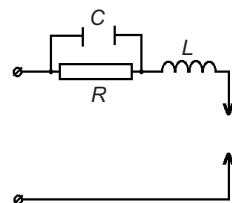
*А.Г.Змитревич, А.А.Пупышев\**

*ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат»  
454081, Челябинск  
zmitrevitch@chemk.ru*

*Уральский государственный технический университет-УПИ,  
физико-технический факультет  
\*620002, Екатеринбург, Мира, 19*

Использование низковольтной искры в качестве источника возбуждения спектров позволяет в некоторых случаях проводить атомно-эмиссионный анализ трудновозбудимых элементов в порошках способом вдувания. Варьируя параметры разрядного контура, можно существенно повысить воспроизводимость результатов спектрального анализа [1], но и в этом случае она получается существенно хуже, чем для химических методов. CRL-генератор (рисунок) обеспечивает последовательное протекание искровой и дуговой стадий газового разряда, что влияет на воспроизводимость результатов спектрального анализа. В работе изучена возможность применения CRL-генератора для определения содержания углерода в ферромарганце.





Принципиальная электрическая схема разрядного контура CRL-генератора

Порошки проб ферромарганца с известным содержанием углерода и крупностью менее 80 мкм с помощью аппаратуры АСУВ [2] вдували в низковольтную искру (емкость - 60 мкФ, индуктивность - 500 мкГн) и CRL-разряд (емкость - 100 мкФ, сопротивление - 3 Ом, индуктивность - 500 мкГн) при значении межэлектродного промежутка 6 мм. С помощью квантометра МФС-8, оснащенного приемниками с зарядовой связью (ПЗС), регистрировали излучение способом [3] (экспозиция - 10 с). По результатам измерений определяли интегральные аналитические сигналы и сигналы сравнения, получали градуировочные зависимости и находили массовую долю углерода в четырех пробах. Данные, представленные в таблице для 20 серий измерений, показывают, что применение CRL-генератора позволяет проводить определение углерода в ферромарганце и в большинстве случаев несколько улучшает воспроизводимость результатов спектрального анализа.

**Таблица**

Сопоставление результатов определения углерода в ферромарганце при вдувании порошков в искру и CRL-разряд:  $\bar{X}$  - найденное среднее содержание углерода в производственных пробах ферромарганца,  $\sigma$  - стандартное отклонение результатов определения углерода в ферромарганце

Искра		CRL- разряд	
$\bar{X}$ , мас. %	$\sigma$ , мас. %	$\bar{X}$ , мас. %	$\sigma$ , мас. %
4,43	0,084	4,28	0,070
4,99	0,081	4,76	0,086
6,04	0,110	5,89	0,079
7,09	0,120	6,86	0,092

#### Литература:

1. Змитревич А.Г., Пупышев А.А. Аналитические возможности низковольтной искры при спектральном анализе порошков методом вдувания // Научные труды III отчетной конф. молодых ученых ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. Сб. статей. Ч. I. Екатеринбург: ГОУ УГТУ-УПИ, 2002. С. 275-277.
2. Туманов А.К., Туманова Т.Г., Змитревич А.Г. Искровое устройство с электродинамическим управлением подачей порошка в дуговой разряд // Аналитика и контроль. 2002. Т.6, №1. С.47-49.
3. Змитревич А.Г., Пупышев А.А. Новый способ отбора излучения при спектральном анализе порошков методом вдувания // Аналитика и контроль. 2000. Т.4, №2. С.179-183.

### ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРИСТАВКИ ФЭП-454 В КОМПЛЕКСЕ СО СПЕКТРОГРАФОМ PGS-2 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ РАЗРЯДА

Т.С.Кузнецова, Н.Ф.Шакиров\*  
 ФГУП «НПП «Салют» (НПО «Салют-22»)  
 603107, Нижний Новгород, Ларина, 7  
 \*ООО НПО «Сетал»  
 420029, Татарстан, Казань, Щапова, 26  
 setal@mi.ru

В аналитической лаборатории ФГУП «НПП «Салют»» (г.Н.Новгород) на спектрографе PGS-2 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-454 фирмы «Сетал» (г.Казань) проводится анализ веществ в различных агрегатных состояниях на содержание большого ряда химических элементов.

Объектами анализа являются:

- высокочистые вещества с предварительной пробоподготовкой – элементоорганические соединения (триметилалюминий, триметилталлий, органические соединения Р, Nd и др. элементов), летучие неорганические гидриды ( As, P, Si, Ge);
- чистые материалы (Cu, Ni, Nb, Ta, W, Mo, Zn, Sn, Cd, Cr, Al, Co, Ti и т.д.) на содержание примесей, а также сплавы на Al, Cu, Fe, Ti, Ni, Co, W, Mo в соответствии с нормативной документацией;
- органические растворители (изопропиловый спирт, ацетон и т.д.) на содержание примесей металлов;
- электролиты различной природы на примесный состав;



- порошки, плёнки, покрытия различной химической и физической природы (металлические, полупроводниковые), резистивные сплавы (Si-Cr-Co-Fe-Ni);

- редкоземельные элементы и сплавы на их основе (La, Ge, Nd и др.).

Возможно перспективное использование комплекса для определения газообразующих примесей в различных материалах, например, Н в Ti, С в различных материалах и т.д.

### **РАЗВИТИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА В ОАО «МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫЙ ЗАВОД ИМ. М.И.КАЛИНИНА»**

*И.П.Егоров, М.Н.Бастрыгин  
Екатеринбург, пр.Космонавтов*

Начало применения спектральных методов на заводе им. Калинина относится к сороковым годам. Широкое применение приходится на середину 50-ых годов. В это время применяются спектрографы ИСП-22, микрофотометры МФ-2, стилоскопы СЛ-10 и СЛ-11, переносные стилоскопы СЛП – 1, СЛП – 2. По ходу плавки определение химического состава производится на стилоскопе СТ – 7. В механических цехах организуются стилоскопические пункты контроля (8 пунктов). В химико-аналитической лаборатории спектральными методами анализируют стали и алюминиевые сплавы. Входной контроль металлов производят с помощью стилоскопов.

Новый этап применения спектральных методов начинается в 1976 году с внедрением многоканальной фотоэлектрической установки ДФС – 36, на которой анализируют сплавы типа силумин.

В 1985 году создаётся отдельная лаборатория экспресс- и паспортного анализа. Построено новое помещение, и лаборатория оснащается современным по тем временам оборудованием: фотоэлектрическими установками ДФС – 51 (3 штуки), МФС – 8 (2 штуки). Освоен анализ мало-, средне- и высокоуглеродистых сталей, титановых и алюминиевых сплавов.

Дальнейшее развитие спектральных методов заключается в модернизации приборов ДФС – 51 и МФС – 8. Создание и внедрение улучшенных программ обеспечения позволило расширить ассортимент анализируемых марок материалов. Раз-

работаны и изготовлены стандартные образцы предприятия аналитического сигнала для коррекции градуировочных характеристик спектральных приборов при анализе низко- и среднелегированных сталей. Произведена поверка приборов ДФС – 51 и МФС – 8 Уральским научно-исследовательским институтом метрологии (УНИИМ).

### **РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПЛАТИНО–РОДИЕВЫХ СПЛАВОВ**

*Е.Ю.Петреева, Д.Г.Лисиенко\*, И.Б.Курбатова, М.Д.Лисиенко  
ОАО «ЕЗ ОЦМ»  
620014, Екатеринбург, пр.Ленина, 8  
triod@r66.ru*

*\*Уральский государственный технический университет-УПИ,  
физико-технический факультет  
620002, Екатеринбург, Мира, 19*

В лаборатории спектрального анализа завода ОЦМ существовало три независимые методики анализа платино-родиевых сплавов на примесные компоненты, требующие применения комплектов стандартных образцов с различным содержанием родия. Так, определение массовой доли примесей в сплавах с 5-10 % родия проводилось по аттестованной методике (глобульная дуга) с использованием комплекта СОП состава ПлРд-7, а с 20 % родия - СОП состава ПлРд-20. Определение содержания примесей в сплавах состава ПлРд-30 проводили согласно ГОСТ 12556.2-82 из кусков, градуируясь по комплекту СОП состава ПлРд-30.

Предложена унифицированная методика, которая позволяет проводить анализ широкого круга сплавов (5-30 % родия) в одинаковых условиях, используя для построения градуировочных зависимостей комплект СОП состава ПлРд-7. Методика основана на испарении и возбуждении атомов пробы из глобулы в дуговом разряде постоянного тока с фотоэлектрической регистрацией спектра с помощью многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС).

Выбраны оптимальные условия возбуждения спектров, рекомендованы аналитические пары линий определяемых элементов и установки для измерения их интенсивности. В ходе раз-

работки методики проведено сличение трех комплектов стандартных образцов состава ПлРд-7, ПлРд-20 и ПлРд-30. Были изучены кривые выгорания примесей и установлено, что характер испарения примесей из платино-родиевых сплавов с разным содержанием родия аналогичен. При увеличении содержания родия отмечено непропорциональное снижение интенсивности линий платины, что можно объяснить различием в температурах плавления основных компонентов сплава. Именно из-за того, что во всех методиках платина выполняла роль элемента сравнения, градуировочные зависимости для примесей в сплавах разного типа резко отличались друг от друга. Показано, что для всех примесей, кроме иридия, используя абсолютное значение интенсивности линий за вычетом фона, возможен учёт состава сплава без каких-либо дополнительных операций. В случае иридия получены удовлетворительные результаты, когда элементом сравнения служит платина.

Метрологические характеристики предлагаемой методики не уступают приведённым в имеющихся на настоящий момент методиках анализа платино-родиевых сплавов.

## **РАСШИРЕНИЕ ИНФОРМАТИВНОСТИ ПРЯМОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАЭС**

*С.Б.Заякина\*\*, Г.Н.Аношин\*, А.Н.Путьмаков\*\*, В.Н.Митькин  
Институт неорганической химии им.Акад. А.В.Николаева СО РАН  
630090, Новосибирск, пр.Акад. Лаврентьева, 3  
zayak@uiggm.nsc.ru*

*\*Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии  
им.Акад. Трофимука  
630090 Новосибирск, пр.Акад. В.А.Коптюга, 3  
\*\*ООО «ВМК – Оптоэлектроника»  
630090, Новосибирск, пр.Акад. Лаврентьева, 3*

Как показывает практика геохимии, подвергающийся исследованию материал отличается большим разнообразием и о составе анализируемых проб часто не имеется никаких предварительных данных. В этом случае особенно эффективно применение атомно-эмиссионного спектрального метода, который по богатству и надежности одновременно получаемой информации не имеет себе равных. Применение компьютеризирован-

ной системы для регистрации спектров и обработки спектральной информации переводит старый известный всем метод на новый современный уровень.

В настоящей работе применялась оригинальная автоматизированная установка, которая состоит из двухструйного плазмотрона, факел которого расположен на оптической оси двух дифракционных спектрографов ДФС-8 ( $\Delta\lambda = 0,2$  нм) и ДФС – 458 ( $\Delta\lambda = 0,4$  нм). Применение двух спектрографов позволяет одновременно регистрировать разные участки спектра с различным разрешением, исключая наложения от матричных элементов. Для регистрации спектров в кассетных частях спектрографов располагаются многоканальные анализаторы спектральной информации типа МАЭС-10, которые преобразуют полученные оптические сигналы и передают их для дальнейшей обработки в ЭВМ. Программное обеспечение метода разработано ВМК «Оптоэлектроника» совместно с ИНХ и ОИГГМ. Аналитик имеет возможность получать информацию как о макрокомпонентах основы, так и о содержании элементов на кларковом уровне.

Распространенность (кларки) благородных металлов (БМ) и элементов платиновой группы (ЭПГ) в природных материалах (породы, минералы, руды и т.д.) лежит в пределах  $n \cdot 10^{-8}$  -  $n \cdot 10^{-6}$  %. Количественное определение таких содержаний в геохимических пробах является трудной аналитической задачей не только потому, что БМ и ЭПГ присутствуют в анализируемых объектах наряду с преобладающим количеством макрокомпонентов, но еще и в большинстве таких объектов ультрамалые количества БМ неравномерно распределены в трудноразлагаемых матрицах. Разложение и растворение образцов, по нашему мнению, самая трудная и ответственная операция анализа. Для получения негигроскопичного гомогенизированного материала предложена новая схема пробоподготовки на основе окислительно-фторидного разложения пробы с последующей сульфатизацией сплава или спека (ОФРС). Показано, что окислительное фторидное разложение проб тетрафтороборатом калия с их последующей сульфатизацией является удобным и экспрессным методическим приемом получения негигроскопичного гомогенного материала, пригодного для массового атомно-эмиссионного анализа геохимических и геологических проб. Установлено, что предложенная комбинированная двухстадийная пробоподготовка не искажает результаты определений, а данные определений содержаний БМ и атомно-эмиссионными методами практически совпадают с результатами атомно-абсорбционного анализа и с сертифицированными данными

других аналитических методов. Получены пределы обнаружения на уровне 0,1 г/т или 0,1 ppm.

Чувствительность современных фотодиодов позволяет сократить время экспозиции до нескольких миллисекунд, т.е. регистрировать спектр отдельной частицы пробы. Основой для разработки сцинтилляционного метода эмиссионного спектрального анализа послужили статистические свойства аналитического сигнала, количество и величина всплеск аналитического сигнала определяемых элементов. Распределение по времени всплеск содержит ценную информацию о составе и свойствах пробы, вводимой в источник возбуждения спектров. За счет уменьшения времени экспозиции можно снизить предел обнаружения на 2-3 порядка. Результаты сцинтилляционного метода зависят не от среднего содержания элемента в пробе, а от степени его концентрирования в отдельной частице пробы. Это экспрессный способ определения БМ, ЭПГ и других рудных элементов, находящихся в виде самостоятельных минеральных форм в геологических пробах.

Компьютеризированная установка позволяет существенно расширить информативность атомно-эмиссионного анализа, так как имеется возможность одновременно определять как макрооснову, так и содержание микрокомпонентов. Сцинтилляционный способ регистрации несет информацию о минеральной форме нахождения БМ и ЭПГ в геохимической пробе.

#### *Литература:*

1. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Герасимов П.А., Смирнов А.В. // Журнал аналитической химии. 1999. Т.54, № 8. С.877
2. Zayakina S.B., Anoshin G.N. // Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 2001. Vol.25, №1. P.57.
3. Миткин В.Н., Заякина С.Б., Цимбалист В.Г. // Журнал аналитической химии. 2003. Т.58, № 1.
4. V.N.Mitkin, Zayakina S.B, Anoshin G.N. // Spectrochimica Acta, Part B 58 (2003) P.311-328.

## **СОСТАВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ БОРА В УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

*А.Д.Березин, С.А.Трепачев*

*Уральский электрохимический комбинат*

*624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского, 2*

При определении бора в графитовых электродах, графитовых порошках, конструкционных материалах методами атомно-эмиссионного спектрального анализа с использованием дуги постоянного или переменного тока в качестве источника возбуждения спектров возможны большие ошибки, обусловленные разнообразием форм химических соединений, в виде которых бор входит в состав проб и стандартных образцов состава.

Для повышения точности определения бора предложено в углеграфитовый материал в качестве активной добавки вводить мочевины (карбамид  $C(NH_2)_2O$ ) в концентрации 2 % масс. Уже на начальной стадии горения дуги при достижении температуры электрода 400-600°C мочевины разлагается с образованием оксида углерода, паров воды и свободного азота. Образовавшиеся газообразные продукты сгорания мочевины разрыхляют графитовый порошок и тем самым облегчают поступление примесей (в том числе и бора) из всего объема пробы в зону разряда. В итоге происходит увеличение интенсивности спектральных линий бора с уменьшением влияния формы химических соединений.

## **СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ПРОБОПОДГОТОВКИ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ АТОМНО- ЭМИССИОННОГО И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

*Г.А.Олейникова, Э.Г.Червякова, В.А.Шишлов*

*Всероссийский геологический институт им.Карпинского*

*199106, Санкт-Петербург, В.О., Средний пр., 74*

В настоящее время анализ методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС и ИСП-МС) проводится, в основном, из растворов, причем, требования, предъявляемые к растворам, подготовленным для

анализа на приборах с ИСП, более жесткие, чем для анализа на атомно-абсорбционных спектрометрах. Эти требования состоят в обеспечении полного окисления органических веществ в процессе подготовки пробы и ограничении общей концентрации солей в растворах (как правило, не более 2 %), поскольку оба фактора могут привести к засорению пневматического распылителя приборов и, как следствие, к снижению чувствительности. Существующие методы полного растворения минеральных фаз, составляющие горные породы, можно разделить на две категории. Первая – это методы, основанные на растворении пробы смесями концентрированных кислот с использованием фтористоводородной кислоты, и вторая – методы, основанные на сплавлении пробы с различными флюсами (плавнями) и растворении плавленых в разбавленных минеральных кислотах [1, 2]. К первой категории следует отнести, наряду с разложением в открытых сосудах, также разложение проб в автоклавах при повышенном давлении [3] и в микроволновых печах [4].

Выбор метода разложения диктуется конкретной задачей исследования и ограничивается, с одной стороны, составом пробы, а с другой – возможностями измерительной техники. Чтобы правильно оценить вклад стадии пробоподготовки в анализ геологических проб, для определения элементного состава использовали два взаимно независимых метода исследования растворов – атомно-эмиссионную спектрометрию с ИСП (прибор «OPTIMA-4300») и масс-спектрометрию с ИСП (прибор «ELAN-6100 DRC»). Эксперименты проводили на наборе стандартных образцов состава горных пород и почв, наиболее широко используемых в лабораториях для проведения спектральных анализов, включающем образцы ультраосновных (ДВМ, СДУ-1, SW, МУ-4, СДО-2), основных (ДВБ, ВМ, СГД-1А, ДВА) и кислых (GM, СГ-3, СО-2Б, GnA) пород, а также стандартные образцы почв (СДПС-1, 2, 3, ССК-1, 2, 3 и СКР-1, 2, 3) по 20 элементам ( макроэлементы – Al, Ti, Mn, Fe, K, Na, Mg, Ca, и микроэлементы – Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Se, Sb, Sn, Mo, Sr, As).

Для получения метрологических характеристик опыты проводили в двух измерениях (независимое параллельное определение из двух навесок) в обычном режиме работы (т.е. никакого особого подхода – дополнительного повтора «выскакивающих» результатов, более тщательной очистки реактивов и т.п. – не предусматривалось). Отмечены случаи потери или недостаточно полного переведения в раствор легколетучих элементов – Se, As, Sb, Cd и элементов, образующих в данной кислотной среде труднорастворимые соединения – Pb, Sn. Рассчитано от-

носительное стандартное отклонение для повторных измерений и для параллельных проб, оценен вклад пробоподготовки. Коэффициенты корреляции между массивами данных по аттестованным и полученным значениям для различных элементов очень высоки и составляют (например, для разложения в открытых сосудах) от 0,9999 (MgO) до 0,9739 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Установлено, что при расчете содержания элементов по калибровочным растворам, составленным из растворов солей определяемых компонентов, влияние матричного состава образцов наблюдается лишь в отдельных случаях и должно быть скорректировано по стандартным образцам состава горных пород, в других случаях возможно введение поправочных коэффициентов.

#### *Литература:*

1. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 427 с.
2. Томпсон М., Уолш Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. Пер.с англ. М.: Недра, 1988. 288с.
3. Price W.J., Whiteside P.J. General method for analysis of siliceous materials by atomic-absorption spectrophotometry and its application to macro and micro samples // Analyst, 1977. V.102. P.664-671.
4. Microwave - Enhanced Chemistry. Fundamentals, Sample, Preparation, and Application/ Edited by H.M.(Skip) Kingston and Stephen J. Haswell // Am.Chem. Soc., Washington, DC, 1977. 772 p.

## **СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

*Д.А.Данилова, А.А.Пупышев*

*Уральский государственный технический университет-УПИ,  
физико-технический факультет  
620002, Екатеринбург, Мира, 19  
pupyshev@dpt.ustu.ru*

Теоретическое моделирование процессов образования аналитического сигнала позволяет наглядно объяснять наблюдаемые явления и прогнозировать результаты при изменении операционных параметров или матричного состава проб. К настоящему времени разработан ряд моделей и для метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

(ICP-AES). Большинство моделей основано на принятии допущения о локально-термодинамическом равновесии (ЛТР) во всем объеме или части факела плазмы. В работе проведено сравнение эффективности некоторых моделей.

Первая модель, описываемая уравнениями Больцмана и Саха, допускает, что плотность электронов в плазме остается неизменной при вариации температуры разряда [1]. Равновесие распространяется на всю плазму. Расчеты по данной модели демонстрируют хорошую корреляцию с экспериментом по температуре разряда, соответствующей максимуму интенсивности спектральных линий.

Вторая модель, также описываемая уравнениями Больцмана и Саха и принимающая ЛТР во всем объеме плазмы [1], использует один экспериментальный параметр (температура или концентрация электронов), а второй — рассчитывается. Это значительно ближе к эксперименту, так как температура и плотность электронов в разряде взаимосвязаны. Обе модели учитывают только атомы и атомные ионы, не позволяют задавать конкретные операционные условия анализа и полный состав пробы.

Третья модель, предложенная нами [2], основана на определении полного равновесного состава термодинамической системы только в центральной части факела плазмы, учитывает все возможные формы существования элементов в плазме разряда и позволяет максимально полно задавать операционные параметры измерения (расход газов и аэрозоля, полный состав анализируемого раствора), проводить расчеты с одновременным изменением температуры и плотности электронов.

В табл.1 сопоставлены рассчитанные по различным моделям концентрации атомов ( $\text{Ca}^0$ ) и ионов ( $\text{Ca}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ) в плазме разряда. Видно, что наблюдается значительное отличие данных между собой. Экспериментальные измерения концентрации частиц обычно отягощены большими погрешностями (расхождение может достигать нескольких порядков) и не могут быть здесь привлечены для оценки справедливости моделей [2]. Сравнение экспериментальных и рассчитанных относительных интенсивностей спектральных линий показывает удовлетворительное совпадение результатов для моделей 2 и 3. Таким образом, рекомендуется использовать при разработке и проверке работоспособности моделей данные по интенсивности спектральных линий.

**Таблица 1**  
Доли  $\text{Ca}^0$ ,  $\text{Ca}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в плазме, рассчитанные по разным моделям

Час- тица	Температура, К								
	3000			6500			10000		
	1 мо- дель	2 мо- дель	3 мо- дель	1 мо- дель	2 мо- дель	3 мо- дель	1 мо- дель	2 мо- дель	3 мо- дель
$\text{Ca}^0$	1,00	$7 \cdot 10^{-5}$	0,23	0,015	0,00163	0,0014	0,00024	0,0083	0,0032
$\text{Ca}^+$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	1,00	0,23	0,98	0,99	0,98	0,40	0,91	0,89
$\text{Ca}^{2+}$	$7 \cdot 10^{-19}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	0,00072	0,0062	0,0065	0,60	0,082	0,10

Особенно большие расхождения при расчетах по моделям 2 и 3 (табл.2) наблюдаются для концентрации электронов в плазме разряда при отсутствии учета ввода аэрозоля растворов, когда вклад в электронную плотность ионизации атомов кислорода и водорода (из  $\text{H}_2\text{O}$ ) значителен. Но расчеты [3] достигаемых пределов обнаружения в методе масс-спектрометрии с гелиевой индуктивно связанной плазмой показывают хорошее совпадение с экспериментальными результатами, что подтверждает большую применимость модели 3.

**Таблица 2**  
Сравнение рассчитанных значений электронной плотности ( $\text{cm}^{-3}$ ) в аргоновой и гелиевой плазме

Температура, К	Модель 2 [1]		Модель 3			
			С вводом паров воды		Без ввода паров воды	
	Ar плазма	He плазма	Ar плазма	He плазма	Ar плазма	He плазма
5000	$1,53 \cdot 10^{12}$	$3,56 \cdot 10^7$	$1,78 \cdot 10^{12}$	$1,26 \cdot 10^{12}$	$1,30 \cdot 10^{12}$	$2,82 \cdot 10^7$
7000	$3,02 \cdot 10^{14}$	$1,27 \cdot 10^{11}$	$2,85 \cdot 10^{14}$	$1,24 \cdot 10^{14}$	$2,66 \cdot 10^{14}$	$1,07 \cdot 10^{11}$
9000	$5,78 \cdot 10^{15}$	$1,21 \cdot 10^{13}$	$5,25 \cdot 10^{15}$	$1,59 \cdot 10^{15}$	$5,18 \cdot 10^{15}$	$1,05 \cdot 10^{13}$

Таким образом, модель 3 позволяет задавать реальный состав плазмы и пробы и рассчитывать полный состав плазмы. Правильность модели подтверждена большим числом экспериментальных работ различных авторов.

#### Литература:

1. Olesik J.W. // Spectrochimica Acta. Part B. 1989. V.44, №6. P.625-638.
2. Пупышев А.А., Данилова Д.А. // Аналитика и контроль. 2001. Т.5, №2. С.112-136.
3. Пупышев А.А., Музгин В.Н., Луцак А.К. // Аналитика и контроль. 1999. № 1. С.2-14.



## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В МЕТОДЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Д.А.Данилова, А.А.Пупышев

Уральский государственный технический университет-УПИ,  
физико-технический факультет  
620002, Екатеринбург, Мира, 19  
pupyshev@dpt.ustu.ru

Неспектральные матричные помехи в методе атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) обусловлены различием условий получения, транспортировки и испарения аэрозоля, атомизации, ионизации и возбуждения спектров элементов в реальных пробах по сравнению с градуировочными растворами. Это связано с неодинаковым составом растворов по виду растворителя, кислотности, матричным элементам.

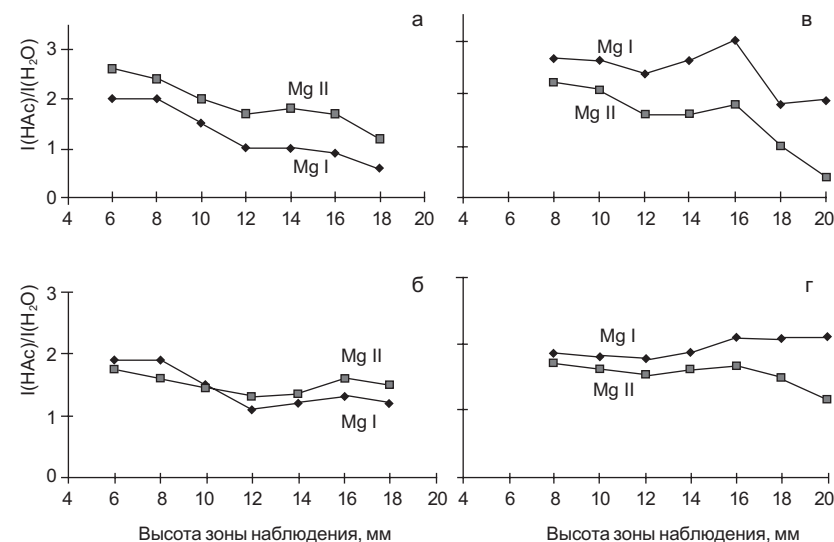
Матричные ионизационные помехи в плазме разряда достаточно хорошо могут быть описаны теоретически [1]. Влияние органических растворителей и кислот на аналитический сигнал является более сложным, так как происходит одновременное изменение эффективности получения и транспорта аэрозоля, нагрузки плазмы растворителем, количества определяемого и матричных элементов, попадающих в разряд. Это требует для объяснения и устранения эффектов влияния точного знания многих экспериментальных параметров. По указанным причинам в литературе отсутствуют работы по теоретическому изучению матричных помех в методе ICP-AES, возникающих от воздействия органических растворителей.

В данной работе рассмотрена возможность количественного описания помех органических растворителей в ICP-AES методом термодинамического моделирования. Основные допущения ранее разработанной модели представлены в [1]. Скорость центрального потока аргона, эффективность ввода аэрозоля раствора, температурное распределение вдоль факела плазмы задавали согласно данным [2], где экспериментально изучено влияние уксусной кислоты на аналитические сигналы атомных и ионных линий элементов (Mg, Cd, Zn).

На рисунке представлены экспериментальные и расчетные зависимости хода изменения относительной интенсивности спектральных линий Mg I и Mg II в присутствии 70 % уксусной

кислоты в сравнении с водными растворами вдоль плазмы при двух мощностях разряда. Сопоставление кривых показывает близкое совпадение, как по ходу кривых, так и по количественным значениям изменения аналитического сигнала. Аналогичные результаты получены для Cd и Zn. Наблюдаемые зависимости обусловлены совместным действием изменения нагрузки плазмы аэрозолем, ее температурного распределения и количества аналита, попадающего в плазму разряда, при введении уксуснокислых растворов.

Таким образом, термодинамическое моделирование позволяет количественно объяснять неспектральные помехи, обусловленные присутствием органических растворителей. Однако для достоверного описания наблюдаемых явлений необходимо точное знание экспериментальных расходов пробы и температурного распределения по факелу плазмы.



Изменение интенсивности спектральных линий Mg I 285,21 нм и Mg II 279,55 нм в присутствии уксусной кислоты I(HAc) по отношению к водным растворам I(H<sub>2</sub>O) в зависимости от высоты наблюдения:

а, б - экспериментальные данные при мощности плазмы 0,75 и 1,25 кВт, соответственно; в, г - расчетные данные.

### Литература:

1. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Разработка модели термохимических процессов для метода атомно-эмиссионной спектроскопии с ин-



дуктивно связанной плазмой. Ч. I. Матричные неспектральные помехи // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5, № 2. С. 112-136.

2. Hettipathirana T.D., Wade A.P., Blades M.W. Effects of organic acids in low power inductively coupled argon plasma - optical emission spectroscopy // Spectrochimica Acta. Part B. 1990. V. 45, № 3. P. 271-280.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАТРИЧНЫХ ПОМЕХ В АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С АКСИАЛЬНЫМ ОБЗОРОМ ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЫ

Д.А.Данилова, А.А.Пупышев

Уральский государственный технический университет-УПИ,  
физико-технический факультет  
620002, Екатеринбург, Мира, 19  
pupyshev@dpt.ustu.ru

Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с аксиальным обзором плазмы индуктивно связанного разряда улучшает пределы обнаружения элементов до 10 раз по сравнению с радиальным наблюдением. Но при этом отмечается возрастание спектральных и неспектральных матричных помех. Это вполне объяснимо обзором излучения из протяженного центрального канала разряда, имеющего сложное температурное распределение. В работе рассмотрена возможность описания матричных неспектральных помех при аксиальном отборе излучения (вариант радиального обзора рассмотрен в [1]).

Основные условия термодинамического моделирования выбраны согласно [1]. Для рассмотрения взяты операционные условия [2], где было экспериментально изучено влияние Li и Na на отношение интенсивностей ионных  $I(\text{Me II})$  и атомных  $I(\text{Me I})$  линий Cd, Cr, Mg, Ni, Pb, Zn в “жестких” (высокая мощность разряда, низкий расход центрального потока аргона) и “мягких” (низкая мощность разряда, высокий расход аргона) условиях возбуждения спектра.

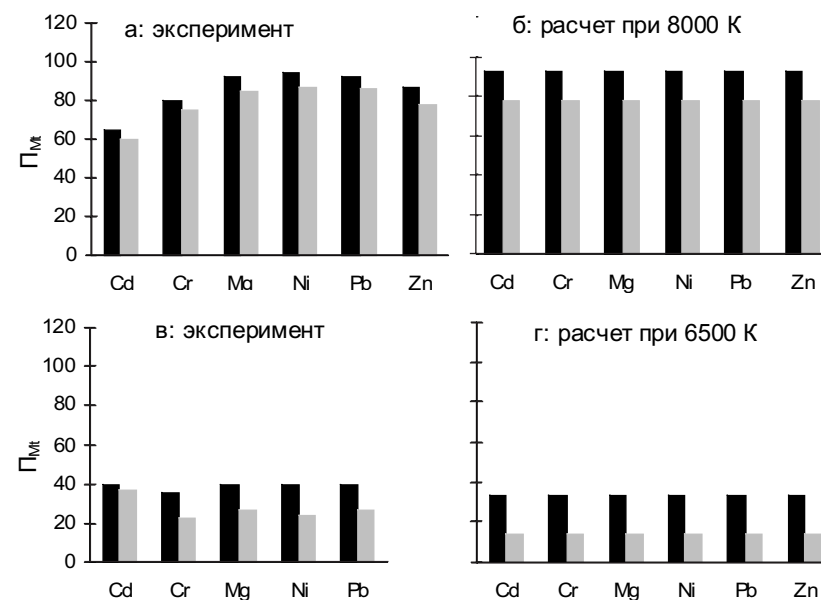
Расчетная оценка средней температуры плазмы по экспериментальному соотношению “показателя жесткости” (отношение интенсивностей  $I(\text{Mg II})/I(\text{Mg I})$ ) [2] показала в случае радиального наблюдения значения 8000 К и 5500 К при “жестких” и “мягких” условиях возбуждения, при аксиальном способе наблюдения – 5500 К и 5000 К, соответственно. Расчетную оценку мат-

ричных неспектральных помех при различных температурах разряда проводили, как и в [2], по параметру

$$P_{\text{Mt}} = \frac{[I(\text{Me II})/I(\text{Me I})]_{\text{Mt}}}{[I(\text{Me II})/I(\text{Me I})]_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100 \%$$

где индексы Mt и H<sub>2</sub>O показывают, что отношение интенсивностей спектральных линий получено в присутствии и отсутствии матричного элемента, соответственно.

Результаты расчетов показывают (см.рис.), что близкое совпадение экспериментальных и модельных результатов при аксиальном способе обзора плазмы наблюдается для теоретической температуры 7500 – 8000 К при “жестких” условиях и 6500 К – для “мягких” условий возбуждения.



Изменение показателя  $P_{\text{Mt}}$  матричных влияний в присутствии Na (черный) и Li (серый) для Cd, Cr, Mg, Ni, Pb, Zn при аксиальном наблюдении: а и б – “жесткие” условия, в и г – “мягкие” условия возбуждения

Таким образом, согласно эксперименту и расчетам, “жесткие” условия возбуждения обеспечивают существенно меньший уровень матричных помех при аксиальном способе наблюдения. Расхождение температурных оценок по “показателю жесткости” и

уровню матричных неспектральных помех отражает, по нашему мнению, большой вклад в аналитический сигнал высокотемпературных зон плазмы (при росте температуры от 5000 К до 8000 К наблюдается увеличение интенсивности спектральных линий в среднем на один порядок для атомных и на два порядка для ионных). Расчет по модели аксиального факела плазмы, учитывающий наличие различных температурных зон, полностью подтверждает это.

*Литература:*

1. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Разработка модели термохимических процессов для метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Ч. I. Матричные неспектральные помехи // Аналитика и контроль. 2001. Т.5, № 2. С.112-136.
2. Dennaud J., Howes A., Poussel E., Mermet J.M. Study of ionic-to-atomic line intensity ratios for two axial viewing-based inductively coupled plasma atomic emission spectrometers // Spectrochimica Acta. Part B.2001. V.56. P.101-112.

## **Атомно-абсорбционная спектроскопия**

### **ВЛИЯНИЕ МАТРИЦЫ НА АТОМНУЮ АБСОРБЦИЮ В ДВУХСТАДИЙНОМ АТОМИЗАТОРЕ**

*К.Ю.Нагулин, А.Х.Гильмутдинов  
Казанский государственный университет,  
физический факультет  
420008, Казань, Кремлевская, 18  
konstantin.nagulin@ksu.ru*

Одной из актуальных проблем, сдерживающих развитие электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии, является матричное влияние, т.е. зависимость аналитического сигнала от химического состава исследуемого вещества. Традиционные способы решения этой задачи сводятся к применению химического модифицирования пробы и дополнительной ее термической подготовки. Несмотря на достаточную эффективность, эти методы имеют свои ограничения, поскольку для каждого модификатора существует предел качественного и количественного состава матрицы. Другим способом снижения влияния матрицы служит пространственное и временное разделение зон испарения и атомизации, реализуемое в двухступенчатых атомизаторах. За счет проведения дополнительной стадии термической подготовки пробы и фракционной конденсации ее паров, удается существенно снизить уровень влияния матрицы и обеспечить прямой атомно-абсорбционный анализ твердых и сильно минерализованных жидких образцов. Недостатком подобных систем является сложность конструкции, что препятствует их широкому применению.

В рамках этой проблемы нами предложен и реализован двухстадийный атомизатор [1, 2], в котором стандартный трубчатый графитовый нагреватель делится на две электрически и термически изолированные части. Возможность независимого нагрева верхней и нижней половины графитовой трубки позволяет снизить влияние матрицы за счет испарения пробы и дальнейшей ее фракционной конденсации на противоположной, холодной поверхности атомизатора. При последующем переиспарении и атомизации процесс поступления паров исследуемого элемента в газовую фазу практически не зависит от типа матрицы, а определяется только десорбцией атомов с графитовой поверхности.

В работе исследована пространственно-временная динамика поглощающих слоев легко- и среднелетучих элементов, таких как кадмий, свинец, таллий и медь, а также типичных хлоридной (NaCl) и сульфатной ( $K_2SO_4$ ) матриц в коммерческом атомизаторе с поперечным нагревом THGA и новом, разработанном в лаборатории авторов, двухстадийном атомизаторе. Показано, что предельная температура пиролиза исследуемых элементов в двухстадийном атомизаторе существенно превышает соответствующие значения для THGA. Проведена сравнительная оценка уровня неселективного поглощения, создаваемого NaCl и  $K_2SO_4$ . Установлено, что в двухстадийном атомизаторе предельно допустимая масса матрицы, при котором она не ведет к погрешности анализа, для свинца и кадмия в 17-30 раз превышает соответствующие значения, полученные для коммерческого атомизатора. С применением аналитического метода и микроскопии проведено поэтапное исследование качественного и количественного состава пробы в процессе ее испарения и фракционной конденсации. Установлено, что конденсат на верхней половине графитовой трубки располагается практически однородно, тем самым снижая пространственные градиенты сигнала абсорбционности на стадии атомизации. Исследован процесс атомизации определяемого элемента в присутствии хлорида натрия и сульфата калия с временным, пространственным и спектральным разрешением. Показано, что в двухстадийном атомизаторе происходит подавление влияния матрицы за счет фракционирования и дистилляции пробы при ее испарении-конденсации.

*Работа поддержана грантом «Университеты России» УР-06.01.003*

*Литература:*

1. Gilmutdinov A.Kh. et al "Electrothermal atomization means for analytical spectrometry", United States Patent. № 5. P.981, 912.
2. Нагулин К.Ю., Гильмутдинов А.Х., Гришин Л.А. // Журн. аналит. химии, 2003. № 58 (в печати)

## **ВЫБОР УНИВЕРСАЛЬНОГО СПЕКТРОХИМИЧЕСКОГО БУФЕРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ**

*Н.Б.Романова, К.Ю.Шуняев  
Институт металлургии УрО РАН  
620016, Екатеринбург, Амундсена, 101  
shun@ural.ru*

Метод атомной абсорбции является наиболее подходящим для определения молибдена, так как он, в отличие от других методов анализа, более эффективен за счет высокой избирательности, чувствительности определения и быстроты выполнения анализа, позволяет уменьшить затраты труда и расходы реактивов для подготовки проб.

Целью данной работы явилась отработка методики определения молибдена в различных материалах атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Z-8000 фирмы Hitachi (Япония).

Из литературных данных известно, что молибден имеет высокую температуру плавления (~2630 °C), поэтому при испарении аэрозоля в пламени образуются труднолетучие и термостойкие его соединения. Таким образом, для атомизации молибдена более подходящим является высокотемпературное пламя – закись азота-ацетилен, хотя для простых по составу проб используют и воздушно-ацетиленовое пламя.

Величина атомно-абсорбционного сигнала существенно зависит от состава раствора, например, в присутствии Al, Ca, Fe, Cr, Mn атомное поглощение молибдена уменьшается с ростом концентрации сопутствующих элементов. Степень влияния в пламени воздух-ацетилен выше, чем в пламени закись азота-ацетилен.

Влияние сопутствующих элементов на степень ионизации молибдена уменьшается при добавлении в раствор спектрохимических буферов.

Поскольку материалы, исследуемые в лаборатории, имеют самый разнообразный состав и содержание сопутствующих элементов, не всегда сходны по составу с имеющимися стандартными образцами, а порой предварительные данные о качественном и количественном составе исследуемых проб не соответствуют действительности, возникает необходимость в выборе универсального спектрохимического буфера и условий определения молибдена.

### Аппаратура и реагенты

Измерения абсорбции молибдена проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре Z-8000 фирмы Hitachi (Япония) с пламенной атомизацией. Источником излучения являлась лампа с полым катодом для молибдена той же фирмы, неселективное поглощение учитывали с помощью эффекта Зеемана. В качестве спектрохимических буферов использовали следующие добавки: а)  $\text{LaCl}_3$  – 1 % раствор; б)  $\text{AlCl}_3$  – 0,5 % раствор; в)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 2 % раствор; г)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (2 %) +  $\text{AlCl}_3$  (0,5 %) раствор; д)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (2 %) +  $\text{AlCl}_3$  (0,5 %) +  $\text{LaCl}_3$  (1 % раствор). Для исследования были выбраны пять стандартных образцов различного состава и содержания молибдена:

Стандартный образец	Материал стандартного образца	Аттестованное содержание молибдена, % мас. доли
№180	Молибденовый концентрат	46,8
H106	Никелевый сплав	27,05
C43в	Сталь легированная	5,03
Ч6е	Чугун	0,505
№179	Руда	0,32

### Методика определения

Навеску материала 0,2-0,5 г помещали в стакан объемом 200 см<sup>3</sup>, приливали 30 см<sup>3</sup> свежеприготовленной смеси хлороводородной и азотной кислот (3:1), которую упаривали до влажных солей, остаток обрабатывали дважды 5 см<sup>3</sup> хлороводородной кислоты, упаривая каждый раз до влажных солей. Соли растворяли в 20 см<sup>3</sup> хлороводородной кислоты (1:1), нерастворимый остаток отфильтровывали, помещали в платиновый тигель, подсушивали, озоляли, добавляли 2-3 см<sup>3</sup> фтороводородной кислоты для удаления кремния в виде фторида, затем остаток сплавляли с пиросульфатом калия. Плав выщелачивали водой и присоединяли к основному раствору, добавляя спектрохимический буфер.

Условия определения молибдена: длина волны – 313,3 нм; давление ацетилена – 0,4 кг/см<sup>2</sup>; давление сжатого воздуха – 1,6 кг/см<sup>2</sup>; ширина щели – 1,3 нм; ток – с полым катодом – 15 мА; высота над горелкой – 7,5 мм. Все спектрохимические буферы были опробованы в пламенах ацетилен – воздух и ацетилен – закись азота. Наибольшая точность полученных результатов наблюдалась в пламени ацетилен-закись азота с добавлением буферного раствора  $\text{NH}_4$  +  $\text{AlCl}_3$ .

Таким образом, в процессе исследований была предложена оптимальная методика определения молибдена атомно-абсор-

бционным методом, включающая: разложение исследуемого образца в смеси кислот  $\text{HCl}$  +  $\text{HNO}_3$ , удаление кремния, доплавление нерастворимого остатка с пиросульфатом калия и атомизация молибдена в пламени ацетилен-закись азота с добавлением в качестве спектрохимического буфера смеси растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  +  $\text{AlCl}_3$ .

Работа выполнена при поддержке Минпромнауки России (грант НШ-1997.2003.3).

## ДВУХСТАДИЙНЫЙ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИЙ АТОМИЗАТОР С ПОПЕРЕЧНЫМ НАГРЕВОМ ДЛЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

К.Ю.Нагулин, А.Х.Гильмутдинов

Казанский государственный университет, физический факультет  
420008, Казань, Кремлевская, 18  
Konstantin.Nagulin@ksu.ru

Электротермическая (ЭТ) атомизация широко применяется в различных спектроаналитических методах. Большинство известных систем ЭТ атомизации подразделяются на одно- и двухступенчатые. В одноступенчатых, к которым относятся продольно и поперечно нагреваемые трубчатые графитовые печи, один и тот же объем используется для испарения и атомизации пробы, т.е. эти процессы в нем совмещены в пространстве и во времени. При этом атомы определяемых элементов перед стадией атомизации оказываются включенными в микрокристаллы или расплав матрицы пробы и кинетика их испарения/атомизации в значительной степени определяется видом пробы. Принципиальным недостатком этих систем является значительное влияние матрицы.

В двухступенчатых атомизаторах реализован принцип полного пространственного и временного разделения зон испарения и атомизации. Система состоит из независимо нагреваемых испарителя и ячейки атомизации и работает в двух- или трехстадийном режиме. Недостатком таких атомизаторов является сложность конструкции и, как следствие, трудности практического применения в серийных приборах.

В этой связи нами предложен [1] новый способ атомизации, в котором, сохраняя простоту традиционной одностадийной схемы, можно устранить или значительно уменьшить влияние мат-

рицы пробы на аналитический сигнал. Для этого в процедуру атомизации вводится дополнительная стадия конденсационного фракционирования пробы. Стандартный трубчатый атомизатор делится на две термически и электрически изолированные части, нагреваемые независимо друг от друга. Анализируемое вещество обычным образом дозируется, озоляется и испаряется с нижней половины атомизатора. При этом его верхняя половина остается холодной и испарившаяся проба фракционно конденсируется на ней. За счет различий физических свойств компонентов анализируемого вещества, в течение дополнительной стадии происходит фракционное отделение атомов определяемого элемента от матрицы пробы. При последующем нагреве верхней части атомизатора, являющейся поверхностью конденсации, кинетика испарения атомов исследуемого элемента будет определяться их десорбцией с поверхности графита независимо от вида исходной матрицы.

В работе представлена практическая реализация двухступенчатого атомизатора на базе трубчатой графитовой печи с поперечным нагревом. Оригинальный блок питания с компьютерным управлением позволяет независимо регулировать температуру верхней и нижней половины графитовой трубки. Проведено исследование динамики распределения температуры по внутренней поверхности двухстадийного атомизатора для различных температурных программ. Показано, что на стадии испарения формируется значительный ( $>1000^{\circ}\text{C}$ ) перепад температур между поверхностью испарения и конденсации, обеспечивая практически 100 % эффективность переноса паров определяемого элемента на верхнюю половину атомизатора. Исследованы процессы пиролиза в двухстадийном атомизаторе различных по степени летучести элементов с использованием оригинального атомно-абсорбционного спектрофотометра с пространственным разрешением. Показано, что процессы, протекающие на стадии пиролиза, оказывают существенное влияние на пространственное распределение поглощающих слоев на стадии атомизации. Отмечено, что предложенный атомизатор позволяет проводить высокотемпературный пиролиз без потерь определяемого элемента в отсутствие матричного модификатора.

*Работа поддержана грантом «Университеты России» УР-06.01.003.*

*Литература:*

1. Gilmudinov A.Kh. et al "Electrothermal atomization means for analytical spectrometry", United States Patent № 5, P.981, 912

## **МИКРОВОЛНОВАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ ДЛЯ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ И АТОМНОЙ ЭМИССИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

*Н.В.Печищева, Т.Г.Полева, О.Я.Власова, К.Ю.Шуняев, С.И.Норицын  
Институт металлургии УрО РАН  
620016, Екатеринбург, Амундсена, 101  
shun@ural.ru*

В последние годы широкое распространение в практике аналитических лабораторий получил метод микроволновой минерализации. Общеизвестны его преимущества перед традиционными методами разложения проб при атмосферном давлении:

- сокращение времени подготовки проб;
- возможность контроля и управления основными параметрами (давление, температура, время, мощность);
- большая полнота разложения, что иногда позволяет исключить доплавление;
- упрощение состава используемых для растворения реакционных смесей, например, замена высококипящих кислот более летучими, в основном  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$ ;
- значительное сокращение объема реакционных смесей и снижение поправки контрольного опыта;
- отсутствие загрязнений пробы из окружающего воздуха и потерь элементов вследствие образования летучих соединений, обеспечиваемое применением закрытых систем;
- высокая воспроизводимость условий разложения, и, следовательно, воспроизводимость последующего определения.

Наибольшее практическое применение получила микроволновая подготовка при анализе объектов окружающей среды (почв, пылей, природных и сточных вод), пищевых продуктов и сырья, кормов, биологических объектов; гораздо реже встречаются упоминания о применении данного метода при анализе металлургического сырья и продуктов.

В лаборатории аналитической химии ИМЕТ УрО РАН изучалась возможность микроволновой пробоподготовки проб железных руд, концентратов, агломератов, полиметаллических руд, сталей, чугунов для последующего определения их компонентов методами атомно-абсорбционной спектроскопии и атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой.

Пробоподготовка проводилась с использованием микроволновой системы MARS-5 фирмы SEM, укомплектованной автокла-



вами типа XP-1500.

Использовалась, в частности, следующая схема микроволнового разложения:

Навеска исследуемого материала	0,15-0,20 г
Используемые реактивы	HCl 8 мл
HNO <sub>3</sub>	4 мл
HF	4 мл
Количество сосудов	4
Мощность	600 Вт
Давление	220 psi
Температура	150°C
Время установления мощности	20 мин
Время выдержки при данной мощности	20 мин

Избыток плавиковой кислоты после окончания разложения выпаривали либо связывали с использованием борной кислоты.

Было проведено сравнение результатов анализа стандартных образцов вышеуказанных материалов на содержание ряда компонентов (Mg, Ca, Al, Fe и др.) после пробоподготовки, проведенной с использованием микроволновой системы, и после кислотного разложения в открытых сосудах. Результаты анализов подтверждают более полное выделение компонентов в результате микроволновой минерализации.

*Работа выполнена при поддержке Минпромнауки России (грант НШ-1997.2003.3).*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ПИТЬЕВОЙ, ПРИРОДНОЙ И СТОЧНОЙ ВОДЕ СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

*И.Ф.Серегина, С.В.Пирогова, Н.К.Куцева  
Аналитический центр контроля качества воды «РОСА»  
119297, Москва, Родниковая, 7, строение 35  
n\_kutseva@mtu-net.ru*

В условиях роста водопотребления и в целях обеспечения безопасности для здоровья населения качеству питьевой и природной воды уделяется пристальное внимание. Для контроля над загрязнением окружающей среды проводится химический анализ бытовых и промышленных сточных вод.

В практике работы аналитической лаборатории «РОСЫ» для определения широкого круга элементов в пробах питьевых, природных и сточных вод используются спектральные методы ана-

лиза, рекомендованные Госстандартом РФ (см.табл.).

Метод	Прибор	Определяемые элементы	Нормативная документация
Атомно-абсорбционная спектрометрия с атомизацией пробы в пламени	PerkinElmer 3300	Ca, Mg, Sr, Co, Ni, Cu, Cr, Zn, Mn, Fe, Ag	ПНД Ф 14.1:2:4.137-98; ПНД Ф 14.1:2:4.139-98
Атомно-эмиссионная спектрометрия с атомизацией пробы в пламени	PerkinElmer 3300	Na, K, Li, Sr	ПНД Ф 14.1:2:4.138-98
Беспламенная атомно-абсорбционная спектрометрия (метод «холодного пара»)	PerkinElmer 3300 (MHS); CETAC M-6000A (Varian)	Hg	НДП 20.1:2:3.21-95
Атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией	Aanalyst 600 (PE); Solaar (Unicam)	Be, V, Bi, Cd, Co, Cu, Mo, As, Ni, Sn, Pb, Se, Ag, Sb, Cr	ПНД Ф 14.1:2:4.140-98; ГОСТ Р 51309-99
Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой	Liberty 150 (Varian)	Al, Ba, B, Fe, Co, Mn, Cu, Ni, Sr, Ti, Cr, Zn, Ca, Mg, Na, K, Li	ПНД Ф 14.1:2:4.143-98; ГОСТ Р 51309-99
Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой	Elan 6100 (PE)	Al, Ba, B, Bi, Cd, Co, Mn, Cu, Sr, Ti, Zn, Li	ФР1.31.2000.00128

При выборе метода анализа для решения конкретных аналитических задач следует в первую очередь оценить его чувствительность, селективность, точность, необходимость и сложность пробоподготовки, возможность работы с солевыми растворами, объем выполняемых работ, а также стоимость как самого прибора, так и расходных материалов.

Первым этапом анализа сточных вод в нашей лаборатории является кислотное микроволновое озоление в закрытой системе под давлением, что позволяет без потерь перевести определяемые элементы в аналитически доступную форму. Данный метод пробоподготовки применим для всех металлов, в том числе ртути.

Макросостав сточных вод (катионный и анионный) варьируется в широких диапазонах, что обуславливает применение



различных спектральных методов для анализа микро и макроколичеств элементов. ПДК для питьевой воды по ряду элементов очень низки (бериллий - 0,2 мкг/л, кадмий - 1 мкг/л, селен - 10 мкг/л), в связи с чем для анализа микропримесей в питьевых и природных водах, как правило, требуется проводить концентрирование в 10 раз и использовать высокочувствительные методы.

Методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электро-термической атомизацией определяются тяжелые металлы в питьевой воде на уровнях 0,01 - 100 мкг/л. Введение модификаторов матрицы и применение эффекта Зеемана для устранения матричных помех позволяет определять микроколичества элементов на фоне сложной матрицы сточной воды и солевых растворов.

Метод пламенной атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрии удобен для определения щелочных и щелочно-земельных металлов в питьевых, природных и сточных водах. Применение спектроскопических буферов позволяет снизить матричные влияния и обеспечить хорошую точность анализа, в том числе с учетом разбавления пробы.

Более высокой чувствительностью по сравнению с пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией обладает метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Этот метод используется для определения алюминия, бария, бора, железа, марганца, стронция, титана, цинка, меди в питьевых, природных и сточных водах. Метод отличается экспрессностью и высокой производительностью.

Существенные возможности по улучшению чувствительности определения элементов предоставляет метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Возможность анализа широкого круга элементов при небольшом расходе пробы, экспрессность и производительность являются преимуществом масс-спектрометрии по сравнению с выше перечисленными спектральными методами, однако высокая стоимость оборудования препятствует широкому внедрению этого метода в повседневную практику аналитических лабораторий.

## ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ХЛОРИДНЫХ СИСТЕМАХ АТОМНО- СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

*Э.М.Седых*

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского, РАН  
119991, Москва, ГСП-1, Косыгина, 19*

Необходимость определения широкого круга элементов ( $10^{-7}$  -  $n$  %; 0,0001 - 0,1 мг/л) в хлоридных системах связана со следующими геохимическими и экологическими проблемами: определение ТМ в рудах калийного производства и продуктах их переработки, включая готовую продукцию - пищевую соль; оценкой возможности загрязнения ТМ гидросферы калийных предприятий; определением ТМ в высокоминерализованных растворах, включая морскую воду.

Для анализа столь разнообразных проб с хлоридной основой была разработана методология унифицированного комплексного исследования химического состава проб с использованием комплекса атомно-спектральных методов (АЭС-ИСП, ПААС, ЭТААС, АФС).

Изучено влияние основы проб (неселективное поглощение, фоновое излучение, химическое влияние, вязкость растворов) на формирование аналитических сигналов определяемых элементов в пламени, графитовой печи, плазме и найдены пути их устранения при определении Fe, Cu, Zn, Mn, Sr ( $10^{-3}$  -  $n$  %, метод АЭС-ИСП и ПААС), Cd, Pb, As, Sb, Ni, V, Cu, Co ( $10^{-5}$  -  $10^{-3}$  %, метод ЭТААС) в пробах горных пород (карналит, сильвинит) и продуктах их переработки (нерастворимые остатки, шламы, пищевая соль).

Для понимания процессов атомизации элементов в графитовой печи (метод ЭТААС) в присутствии хлоридов натрия использован метод термодинамического моделирования термохимических процессов. Метод и банк данных создан в УГТУ-УПИ г.Екатеринбурга [1]. На основании проведенных расчетов и экспериментов выбраны оптимальные температурно-временные параметры определения элементов; показано, что лучшим модификатором хлоридной матрицы является азотная кислота и натрий.

Определение ртути проводилось атомно-флуоресцентным методом с предварительным концентрированием на золотом коллекторе (2).

Исследованы и использованы рационально сочетающиеся с

методом анализа схемы разделения и концентрирования элементов, найдены способы введения концентрата в атомизатор.

Разработана проточно-сорбционная методика предварительного разделения и концентрирования микроэлементов Pb, Cd, Cu, Co, Ni, V, Mn, Zn, Ti, Bi (0,1 – 0,0001 мг/л) из хлоридных рассолов с минерализацией до 300 г/л солей. Выбраны условия групповой сорбции и элюирования элементов (или оптимальные условия для одного элемента) в динамических условиях. Использовали сорбент ДЕТАТА, микроколонки объемом 0,09 мм. Элюат, в зависимости от содержания элемента, последовательно анализировали методом ПААС (Cu, Zn, Mn) и методом ЭТААС (Pb, Cd, Co, Ni, V, Bi, Ti, Al). Проточно-сорбционная-атомно-абсорбционная методика внедрена на предприятии «Уралкалий» г. Березники и является альтернативой метода, предусмотренного ГОСТ № 26929-86, № 26933-86, № 13830-91 (экстракционно-ААС, колориметрические, спектрофотометрические). Чувствительность определения ТМ по разработанной методике в 10-100 раз выше чувствительности стандартных методик, используемых в галлургической промышленности. Характеристики систематической погрешности, случайной погрешности и правильности метода оценены с использованием отраслевых образцов сравнения рассолов. Методика подготовлена к аккредитации согласно ГОСТ Р 8.563-95 «Методики выполнения измерений».

Разработана проточно-сорбционная методика группового концентрирования микроэлементов Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V и Zn (0,01-0,001 мг/л) в режиме off-line из морской воды и одновременное определение элементов в концентрате на атомно-эмиссионном полихроматоре IСАР-9000. На пробах морских вод отработана процедура предварительного концентрирования (ДАТАТА-сорбент, микроколонка объемом 0,16 мл), а также количественная зависимость сорбции металлов от размеров колонки и пропускания через колонку больших объемов проб морских вод (до 1 л). Достигнут коэффициент концентрирования – 200, что невозможно достичь, используя руководство по химическому анализу морских вод РД 52.10.243-90.

Сорбционное концентрирование микроэлементов из вод Карского моря и морей Арктического бассейна проводилось в судовых условиях (использовался 4-х колоночный проточно-инжекционный блок БПИ-Н), рейс № 32 и № 36 научно-исследовательское судно «Академик Петров». Анализ концентратов на содержание микроэлементов проводили в стационарных условиях института ГЕОХИ РАН.

#### Литература:

1. Пупышев А.А. Расчетное определение температуры стадии пиролиза проб в методе электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии // Аналитика и контроль. 1999. №2. С.19-28.
2. Таций Ю.Г. Атомно- спектрометрическое определение следов ртути после концентрирования на золотом коллекторе // Автореферат диссертации. М.: 1996. С.26.

## ПОРТАТИВНЫЙ ЗЕЕМАНОВСКИЙ РТУТНЫЙ АА АНАЛИЗАТОР РЕАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ

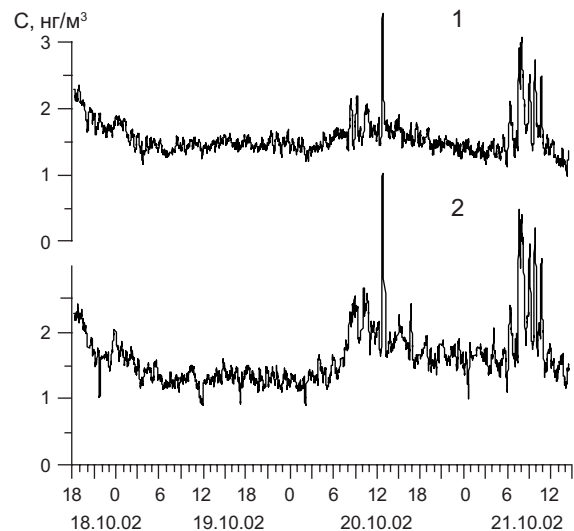
*В.В.Рыжов, С.Е.Погарев, С.Е.Шолупов\**

*НИИ Земной Коры, Санкт-Петербургский государственный университет*

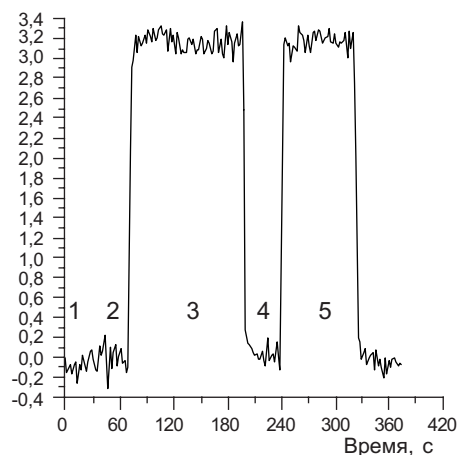
*199034, Санкт-Петербург, Университетская наб.7/9  
hg@lumex.ru*

*\*НПФ аналитического приборостроения «ЛЮМЭКС»  
198005, Санкт-Петербург, Московский пр., 19*

В атомно-абсорбционном анализе при определении содержания ртути в различных средах традиционно применяется промежуточный этап накопление ртути в сорбционных ловушках с последующей стадией выделения накопленной ртути и определения ее количества. К существенным недостаткам метода относится старение и отравление сорбентов, которое может привести к значительным ошибкам анализа. Кроме того, этап накопления ртути на сорбенте, как правило, превышает 5 минут и поэтому не позволяет проводить анализ воздуха и других объектов в реальном времени. Применение многоходовой аналитической кюветы и Зеемановской ААС (ртутный анализатор РА-915+) позволило впервые в мире провести мониторинг воздуха без использования сорбентов с пределом обнаружения ртути на уровне фона (см рис.1). Преимущества применения многоходовой кюветы демонстрируются также на примерах определения ртути в воздухе, выдыхаемом человеком, в природном газе (см. рис.2), в природной и сточной воде, в различных биоматериалах.



**Рис. 1.** Трехсуточный мониторинг содержания ртути в воздухе центра С.-Петербурга, выполненный при параллельных измерениях на двух анализаторах РА-915+ (1, 2). Время осреднения сигнала –30 с. Средняя концентрация 1,8 нг/м<sup>3</sup>, максимальная концентрация - 6 нг/м<sup>3</sup>



**Рис. 2.** Определение ртути в природном газе (анализатор РА-915+) 1, 2, 4 – контроль фоновых значений; 3, 5 – природный газ (найдено 3,1 нг/дм<sup>3</sup>, СКО 0,1 нг/дм<sup>3</sup>)

## ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В ПРОБАХ С ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ НА АА АНАЛИЗАТОРЕ РА-915+ С ПРИСТАВКОЙ ПИРО-915

*С.Е.Погарев, В.В.Рыжов, С.Е.Шолупов\**

*НИИ Земной Коры, Санкт-Петербургский государственный университет  
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9  
hg@lumex.ru*

*\*НПФ аналитического приборостроения «ЛЮМЭКС»  
198005, Санкт-Петербург, Московский пр., 19*

Актуальность задачи определения низких концентраций ртути в пробах с органической матрицей связана с необходимостью контроля продуктов питания на соответствие ПДК. Кроме того, в последнее время резко возрос интерес к определению ртути в нефти и продуктах ее переработки. Сложная органическая матрица и низкое содержание ртути делают такие пробы одним из наиболее трудных объектов для количественного анализа на ртуть. Практически все АА и АФ методы определения ртути в продуктах питания, нефти включают этап разложения пробы кислотами, который увеличивает ПО, время анализа и является основным источником погрешности.

Высокая селективность атомно-абсорбционного анализатора РА-915+ с зеemanовской коррекцией неселективного поглощения позволила авторам разработать метод прямого определения ртути в пробах с органической матрицей (патент России № 2110060 от 27.04.1998). Навеска пробы помещается в двухсекционный атомизатор, состоящий из испарителя и нагретого реактора, в котором происходит каталитическая деструкция соединений матрицы пробы. Затем нагретый до 800 С газовый поток сразу поступает в кювету анализатора. Влияние оставшихся примесных соединений устраняется благодаря собственной селективности анализатора РА-915+. Даже при значительной абсорбционности неселективного поглощения (до 1,7 абсорбционных единиц) отсутствуют ложные сигналы, что позволяет значительно увеличить навески пробы (не применяя накопления ртути на сорбенте) и тем самым снизить концентрационный ПО. Для анализа проб с органической матрицей разработана специальная конструкция каталитического реактора, реализованная в серийной приставке ПИРО-915.

Показано, что неселективное поглощение в тысячи раз превышающее поглощение от паров ртути не мешает уверенно оп-

ределять концентрацию ртути в пробах с органической матрицей на уровне 3-5 мкг/кг. Отсутствие холодных коммуникаций и ловушек дыма между пиролизатором и кюветой позволяет избежать сорбции ртути на них и улучшить воспроизводимость и правильность анализа.

Правильность предложенного метода подтверждается данными таблицы, в которой приведены результаты определения содержания ртути в стандартных образцах с органической матрицей.

Таблица

Результаты определения ртути в стандартных образцах с органической матрицей

№	Образец	С паспортное мкг/кг	С найдено мкг/кг	Отклонение %	Шифр образца
1	Уголь	105±23	120±10	+14	NIST SRM-1630a
2	Листья яблони	44±4	45±7	+2	NIST SRM-1515
3	Морская растительность	38±6	32±5	-16	IAEA-140
4	Рыба (мышцы тунца)	4680±320	4800±300	+3	IAEA-350
5	Рыба (печень акулы)	2140±280	2010±200	-6	NCR DOLT2
6	Сухое молоко	9,4±1,7	8,2±0,2	-10	BCR-150
7	Мышечная ткань быка	2,6±0,6	2,6±0,5	0	BCR-184

## СТЕПЕНЬ ПРИМЕНИМОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ СОЗДАНИИ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

А.А.Пупышев, С.А.Обогрелова  
Уральский государственный технический университет-УПИ,  
физико-технический факультет  
620002, Екатеринбург, Мира, 19  
pupyshev@dpt.ustu.ru

Накопленное к настоящему времени огромное количество экспериментальных данных по термохимическому поведению

различных элементов при электротермической атомизации в атомно-абсорбционной спектрометрии остается мало информативным и плохо востребованным аналитиками. Причинами этого являются рассеяние таких сведений по большому числу несистематизированных публикаций и отсутствие надежных теоретических моделей, объясняющих экспериментальные данные, объединяющих их множество и позволяющих выполнять прогнозные оценки. С другой стороны, теоретические модели только тогда могут быть приняты аналитиками, когда будут качественно и количественно подтверждаться экспериментом. В предлагаемой работе выполнена оценка границ применимости некоторых экспериментальных данных электротермической атомизации элементов для создания и проверки теоретических моделей.

На примере термохимического поведения As, Se и Te проанализированы доступные публикации (свыше 150 работ) по пиролизу и атомизации этих элементов в чистом виде, а также в присутствии неорганических химических модификаторов оксидного и металлического типа в графитовой печи. Установлено, что экспериментальный ход кривых пиролиза и атомизации, а также значения оптимальных температур стадий температурно-временной программы нагрева зависят от массы вводимого аналита, места испарения аналита (стенка печи или платформа), материала печи или платформы, соотношения массы аналита и модификатора, их химической формы, наличия физического контакта между аналитом и модификатором во время испарения, длительности стадии пиролиза, скорости потоков аргона. Однако расхождение результатов, по-видимому, за счет не учитываемых авторами факторов даже при близких экспериментальных условиях может быть значительным и, например, для температур стадии пиролиза достигает 200-1000 К. Следовательно теоретическая модель в данном случае должна надежно проследивать действие основных влияющих факторов, однако вряд ли возможно точное количественное совпадение эксперимента и модели, особенно по оптимальным температурам стадий.

## ХАРАКТЕРИСТИКА ФИТОТОКСИЧНОСТИ ЛЕСНЫХ ПОЧВ В ЗОНЕ АЭРОТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

*Н.В.Марина, Г.Н.Новоселова, С.А.Шавнин, А.С.Попов  
Уральский государственный лесотехнический университет,  
НИИ экотоксикологии  
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37  
biophys@usfea.ru*

Анализ экологической ситуации и разработка принципов рационального природопользования на территориях, подверженных воздействию аэротехногенных выбросов, требуют достоверной информации о накоплении токсикантов в органогенном горизонте почв и степени их воздействия на лесные экосистемы.

Для оценки уровня загрязнения нами был использован показатель содержания загрязняющих веществ в органогенном горизонте почв и коэффициент относительной фитотоксичности почв, позволяющий учесть комплексное действие экотоксикантов на состояние растений.

На 15 постоянных пробных площадях, заложенных в лесных культурах сосны обыкновенной, подверженных действию аэротехногенных загрязнений Первоуральско-Ревдинского промышленного узла, изучено накопление в почве меди, свинца, кобальта, кадмия, хрома и никеля и определены коэффициенты относительной фитотоксичности почв.

Содержание подвижных форм металлов определяли атомно-абсорбционным методом (спектрофотометр "Спираль-14") в вытяжках 1 М азотной кислоты. Коэффициенты относительной фитотоксичности почв определяли по изменению параметров замедленной флуоресценции хлорофилла одноклеточной водоросли *Chlorella vulgaris* по методике, разработанной нами ранее.

Показано, что основной вклад в загрязнение лесных почв в районе исследований вносят медь и свинец. Содержание подвижных форм меди в почве в радиусе до 4 км от СУМЗа не зависит от направления и достигает 300-400 мг/кг, что в 15-20 раз превышает фоновый уровень. С удалением от источника загрязнения наблюдается закономерное уменьшение накопления меди и свинца в почвах. Для кадмия, никеля, хрома и кобальта подобной зависимости не выявлено, их накопление носит "мозаичный" характер.

Установлено, что на фоне закономерного увеличения содержания экотоксикантов в почве при приближении к источнику

выбросов, коэффициент относительной фитотоксичности почв меняется не монотонно. Это свидетельствует о сложном механизме действия загрязняющих компонентов на тест-объект (*Chlorella vulgaris*), включающем антагонистические и синергические эффекты. По-видимому, при взаимодействии клеток корневой системы растений с тяжелыми металлами величина суммарного влияния на процессы поглощения и транспорта также зависит от комбинации поллютантов и их содержания в почве.

Результаты исследований показывают что для объективной оценки степени загрязнения лесных почв в районах техногенных выбросов целесообразно использовать комплекс показателей.

*Данная работа выполнялась при поддержке Министерства образования РФ грант № 05.01.022 и РФФИ грант № 01-04-96428.*



**Рентгено-флуоресцентная спектроскопия****АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ И  
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ВАНАДИЯ  
ЭЛЕКТРОННОЛУЧЕВОГО ПЕРЕПЛАВА**

П.К. Спицын, В.В. Кондратюк, А.В. Антонов, А.Н. Рылов, В.А. Егорова  
ОАО «Уралредмет»  
624092, Верхняя Пышма Свердловской обл., Петрова, 59

Определяемыми элементами в ванадии первой стадии электроннолучевого передела являются Al, Fe, Si, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, C, S. В системе контроля качества используется атомно-абсорбционный метод (Al, Fe), рентгенофлуоресцентный (Si), ИК-спектроскопия (O<sub>2</sub>, C, S) и плавление пробы в среде гелия с детектированием аналитического сигнала катарометром (N<sub>2</sub>). Все указанные методы, кроме атомно-абсорбционного, позволяют оперативно получать аналитическую информацию. Была поставлена задача использования рентгенофлуоресцентного метода для определения алюминия и железа. Измерение интенсивности флуоресцентного излучения на аналитических линиях K<sup>Al</sup> и K<sup>Fe</sup> выявило возможность определения алюминия с нижним пределом определения 0,01 мас.% и железа – 0,002 мас.%, что более чем достаточно для контроля указанных элементов в ванадии первой стадии передела. Была подобрана серия проб с различным содержанием Al и Fe (по данным атомно-абсорбционного анализа), выполнены многократные определения их содержания с использованием атомно-эмиссионного с ИСП-плазмой и атомно-абсорбционного анализа, результаты математически обработаны. Эти образцы использованы в качестве градуировочных для квантометра СРМ-25. Для контроля точности определений были созданы стандартные образцы предприятия с установленным содержанием Al, Fe и Si. Таким образом, проведение указанной работы позволило ввести в систему контроля качества ванадия рентгенофлуоресцентный метод как основной, оставив атомно-абсорбционный в качестве альтернативного. Проведенное мероприятие ускорило получение аналитической информации для специалистов, осуществляющих электроннолучевую передел ванадия.

**ВЫБОР СПОСОБА ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ  
РАЗРАБОТКЕ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ЗАКИСИ НИКЕЛЯ  
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ  
НА ОАО «МЕЧЕЛ»**

Н.В. Ефремова, В.А. Маслов, Т.Б. Денисова, И.О. Соболева, И.М. Прекина  
ОАО «МЕЧЕЛ», Центральная аналитическая лаборатория  
454047, Челябинск-47, 2-я Павелецкая, 14  
SergeyMihailov@mechel.ru

В Центральной аналитической лаборатории Челябинского металлургического комбината разработана методика рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) меди, кобальта, железа, никеля в закиси никеля. Химический состав поступающих в лабораторию проб закиси никеля варьируется в пределах, %: Cu – 0,2-0,7, Fe – 2,0-5,5, Co – 1,5-3,0, Ni – 65,0-78,0, C – до 2,0, S – до 1,0.

Пробы закиси никеля поступают на анализ в виде мелких крупинок разного гранулометрического состава, поэтому при разработке методики (РФА) на рентгеновском квантометре СРМ-25 были проведены исследования по выбору способа пробоподготовки. Методика пробоподготовки состоит из измельчения материала пробы в виброистирателе и прессования с помощью гидравлического пресса типа П-50 таблеток-излучателей на подложке из борной кислоты. В качестве связующего используется раствор поливинилового спирта (концентрацией 60 г/дм<sup>3</sup>). Выбранную пробоподготовку оценили по многоступенчатому дисперсионному анализу. Суммарные погрешности пробоподготовки для всех элементов не превышают допустимых величин.

Для создания аналитической программы были подобраны градуировочные образцы. Классическими методами «мокрой химии» определены содержания элементов. Просчитаны коэффициенты градуировочных функций, описывающих зависимость концентраций элементов от их интенсивности флуоресценции. Для Cu, Fe и Co полученные градуировочные уравнения имеют допустимые отклонения. А для никеля была получена неудовлетворительная градуировочная функция. Разность между расчетным и химическим значениями концентраций составляла от 1 до 4 %.

Проведенные эксперименты показали, что наибольшую погрешность вносит разный фазовый состав проб, главным образом металлические включения никеля. Для приведения проб к единому фазовому составу было предложено прокалывать навеску в му-

фельной печи в течение 1,5 часов и, соответственно, для расчета градуировочной функции никеля и при выполнении анализа вносить коэффициент «изменения массы». Относительное стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость методики Sr, снизилось для никеля с 4,1 до 0,8 %.

Разработанная методика выполнения измерений (МВИ) прошла производственные испытания (определение содержания элементов закисы никеля проводилось одновременно классическими методами «мокрой химии» и методом РФА), получены удовлетворительные результаты, что позволило рекомендовать МВИ к применению.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СКАНИРОВАНИЯ ПРОБЫ ДЛЯ РАВНОТЧНОГО АНАЛИЗА СПЕКТРОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ВО ВСЕМ ДИАПАЗОНЕ ОПРЕДЕЛЯЕМЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.А. Пулин

Уральский государственный технический университет-УПИ, НИЛ  
электроники рентгеновских приборов  
620002, Екатеринбург, Мира, 19  
lelik@dpt.ustu.ru

В энергодисперсионном РФА часто приходится иметь дело с исследованием проб, содержащих как легкие, так и тяжелые элементы одновременно. При этом аналитические линии этих элементов достаточно сильно различаются по энергии. Примером может служить определение содержания примесей железа и олова в цирконии: кроме основных линий К-серии циркония (15,77 и 17,67 кэВ) в спектре присутствуют аналитические линии примесей, из которых наибольший интерес представляет железо ( $E_{K\alpha} = 6,4$  кэВ) и олово ( $E_{K\alpha 1} = 25,27$  кэВ). Очевидно, что для возбуждения рентгеновской флуоресценции всех примесей, энергия первичного излучения должна быть не меньше энергии края поглощения той серии линий элемента, к которой принадлежит его аналитическая линия. На практике при использовании рентгеновской трубки в качестве источника первичного излучения, ускоряющий потенциал (энергия) должен быть несколько больше, в зависимости от спектрального распределения и интенсивности тормозного излучения рентгеновской трубки. При больших зна-

чениях ускоряющего потенциала (более 30 кэВ) сечение возбуждения для легких элементов (группа железа и легче), а также для L-серий тяжелых элементов (например, редкоземельных) будет много меньше, чем для элементов, энергия края поглощения которых лежит вблизи значения ускоряющего потенциала. В этих случаях интенсивность аналитических линий легких элементов зачастую бывает недостаточной для достижения необходимого предела обнаружения (около 0,01 мас. %). Ситуация может усугубляться наличием в спектре линий основного элемента, содержание которого близко к 100 %. При этом комптоновское рассеяние на нем дополнительно ухудшает соотношение пик/фон для легких элементов.

Автором разработан метод энергетического сканирования пробы для обеспечения одинакового предела обнаружения во всем диапазоне определяемых элементов. Идея состоит в использовании рентгеновской трубки с переменным ускоряющим потенциалом. Снимается несколько спектров рентгеновской флуоресценции пробы с различными значениями ускоряющих потенциалов, после чего информация о количественном содержании анализируемых элементов в исследуемом образце объединяется, то есть проводится «сшивание» спектров. Значения ускоряющих потенциалов выбираются из расчета оптимального возбуждения каждого элемента матрицы или группы элементов с близкими атомными номерами.

Первое измерение проводится при максимальном значении ускоряющего потенциала. При этом определяется качественный состав пробы, значения ускоряющих потенциалов для последующих измерений, а также первое приближение количественного содержания элементов, аналитические линии которых принадлежат серии с краем поглощения:

$$E_1 < E_{i,edge} < E_0, \quad (1)$$

где  $E_0$  – максимальный ускоряющий потенциал,  $E_1$  – ускоряющий потенциал для первого шага сканирования. Затем процесс повторяется для всех значений ускоряющих потенциалов и рассчитываются концентрации элементов, аналитические линии которых присутствуют в спектре на данном шаге сканирования. В данном случае содержание элементов нормируется уже не на 100%, как в обычном анализе, а в соответствии с:

$$\sum_{i=1}^{n-k} C_i = 1 - \sum_{j=1}^k C_j, \quad (2)$$

где  $C_i$  – определяемые концентрации,  $C_j$  – концентрации  $k$  эле-

ментов, найденные на предыдущих этапах сканирования,  $n$  – число элементов. Значения  $C_j$  необходимо корректировать после каждого этапа в зависимости от степени изменения  $C_j$ .

Для каждого значения ускоряющего потенциала моделируется спектр излучения рентгеновской трубки, анализ ведется методом фундаментальных параметров, для анализа необходима калибровка спектрометра по эффективности регистрации детектора, при этом учитывается «мертвое» время аппаратуры. Применяя данный метод удалось понизить предел обнаружения легких элементов более, чем на порядок. При определении железа в цирконии предел обнаружения железа составил 0,2 % при возбуждении ускоряющим потенциалом 40 кэВ и 0,01 % при использовании энергетического сканирования. При этом ошибка анализа по-прежнему определяется самими фундаментальными параметрами, статистикой и погрешностью математического аппарата. Относительная ошибка составляет 1-15 % в зависимости от матрицы.

### **КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИМЕСЕЙ В МИНЕРАЛАХ СПУТНИКАХ АЛМАЗОВ НА МИКРОАНАЛИЗАТОРЕ JXA-8800R**

*А. С. Иванов*  
ЦАЛ БГРЭ, АК «АЛРОСА»  
678170, Мирный, Ленина, 44 б  
asivan@mail.ru

Данная работа заключалась в поисках методики количественного определения элементов примесей в таких минералах как пиропы, пикроильмениты, хромиты, оливины, пироксены. По составам перечисленных минералов геологи изучают кимберлитовые трубки и осуществляют поиски алмазосносных кимберлитов. Поэтому задача определения элементов примесей на количественном уровне очень актуальна. Работа по изучению возможностей количественного определения элементов примесей проводилась автором на приборе JXA-8800R. Для количественного определения элементов примесей в минералах применялся метод калибровочных кривых, как один из рекомендуемых для таких определений на электронных микроанализаторах (журнал Jeol News 1987 год).

Лаборатория ЦАЛ БГРЭ АК «АЛРОСА» укомплектована мик-

роанализатором JXA-8800R с шестью регистрационными каналами. Пять из них это волновые рентгеновские спектрометры и шестой параллельный энергетический дисперсионный канал системы «Link-300». Для изучения составов минералов на 10 и более элементов только волновыми спектрометрами часто приходится использовать более двух поворотов регистрационных кристаллов. Такое определение вносит и свои ошибки в измерение. Это такие ошибки как погрешность толщины нагара, который образуется в процессе анализа, и влияние механических люфтов. Новые модели приборов завода «Jeol» устроены программно для одновременного определения - двумя типами спектрометров (волновыми и одним дисперсионным). Такой конструктивный подход дает возможность при малом нагаре от пучка электронов в точке замера увеличить время накопления рентгеновских импульсов на определение элементов примесей в минералах. Тем самым, роль в определениях составов элементов примесей для волновых спектрометров сводится в основном к настройке на их пики рентгеновских сигналов. Увеличение времени накопления рентгеновских импульсов на малых сигналах значительно уменьшает относительную ошибку определения элементов примесей. Тем самым, производить синхронный анализ двумя типами рентгеновских спектрометров – это означает корректно (на количественном уровне) для данного вида рентгеноспектрального анализа определять элементы примеси в минералах.

Для проведения методических работ по изучению состава NiO в пиробах были использованы его концентрации в гранатах полученные протонным зондом. Для определения концентраций в пиробах таких элементов (их соединений) как: TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, MnO, были выбраны десятки зерен пиропов, и других перечисленных минералов, из ранее анализируемых, таким образом чтобы по содержанию в них элементов примесей удалось отстроить калибровочные кривые. При таком подходе определение элементов примесей в минералах по выше указанной методике выполняется с допустимой для количественного определения относительной ошибкой (см. данные ниже). Для определенного NiO на уровне 66 ppm «статистика счета рентгеновских импульсов» определила стандартное отклонение всего 1 ppm. Для контроля определений, в качестве внутреннего стандарта, использовались известные эталонные пиропы ОИГГИМ СО РАН г. Новосибирск.

*Выводы.* На электронных микроанализаторах при выше описанной комплектации определение полных составов минералов

с достоверным определением элементов примесей в них наиболее корректно производить с использованием программы калибровочных кривых и синхронной работе двух типов спектрометров. При таком подходе на определение состава одного зерна минерала достаточно всего 100 с накопления рентгеновских импульсов, что сводит к минимуму к тому же и механический износ волновых спектрометров.

Данные составов элементов примесей в пиропсах полученные по программе калибровочных кривых с определением стандартных ошибок (выписка из протокола определений)

Acc. Voltage: 20,0 (kV)	Probe Dia.: 0	Scan : Off			
Element Peak(mm)	Curr.(A)	Counts	Time(sec)	S.D.	
1 Ti	88,145	1,000E-08	1891,0	100,0	43,49
2 Ni	114,529	1,000E-08	2691,1	100,0	51,88
3 Na	129,465	1,000E-08	280,0	100,0	16,73
4 Mn	145,384	1,000E-08	3182,1	100,0	56,41

Calibration curve

Oxide Acc. Voltage: 20,0 (kV)

Element	Wt.(%)	Cation	cps/uA	S.D.(%)
TiO <sub>2</sub>	0,0301	0,0090	1891,0	0,0007
NiO	0,0066	0,0021	2691,1	0,0001
Na <sub>2</sub> O	0,0157	0,0120	280,0	0,0009
MnO	0,2091	0,0700	3182,1	0,0037

## КОМПЬЮТЕРНАЯ СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ И ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА РСФА СПЕКТРОМЕТРА VRA-30 НА ПЛАТФОРМЕ IBM PC

*С.В.Крюков, М.Г.Габдуллин*

*Центральный научно-исследовательский институт геологии  
нерудных полезных ископаемых  
420097, Казань, Зинина, 4  
kruk@geolnerud.mi.ru*

Представление результатов, полученных в результате РСФА, требует математической обработки, которая осуществляется при помощи ЭВМ и включает учет фона, наложения спектральных линий, вычисление статистической флуктуации интенсивности, построение градуировочных зависимостей, а также расчет результатов анализа. ЭВМ выполняет, кроме того, роль организу-

ющего звена в процессе анализа. С ее помощью выбирается оптимальный режим работы источника возбуждения рентгеновских спектров, длительность измерения аналитического сигнала, управление автоматической сменой проб в заданной оператором последовательности, работы измерительной системы. Кроме того осуществляется периодический контроль работоспособности прибора и выявляются дефекты в работе его узлов.

В настоящее время в России эксплуатируется значительное количество рентгеновских спектрометров VRA-30 (ГДР), которые комплектовались ЭВМ "Электроника-60" и пакетом математического обеспечения FLAP-30E.

Однако компьютерное и программное обеспечение VRA-30 явно не соответствует его возможностям, так как развитие компьютеров и компьютерных технологий опережает развитие существующей приборной базы.

Для расширения возможностей аналитического комплекса VRA-30, повышения точности анализа, улучшения надежности работы спектрометра и представления результатов нами создан блок связи спектрометра с компьютерами типа IBM PC и разработано программное обеспечение управления и обработки результатов эксперимента.

Интерфейсная плата изготовлена на основе микросхемы параллельного обмена данными 580BB55, а также TTL микросхем серий 555 и 1533, обладающих малой потребляемой мощностью, и подключается к системной шине ISA PC.

Программное обеспечение написано на языке Borland - Delphi (с элементами кодов ассемблера) и включает в себя управление от компьютера спектрометром и базируется на процедурах приема/передачи кодов управления спектрометром:

- 1) опрос наличия и инициализации платы интерфейса;
- 2) проверка наличия связи со спектрометром;
- 3) чтение параметров спектрометра;
- 4) установка параметров;
- 5) процедура обработки прерывания в режиме измерения.

Управление спектрометром осуществляется программой, которая имитирует панель прибора и позволяет установить рабочие параметры спектрометра, смену образцов, запуск снятия спектра и вывод его как на монитор, так и на принтер.

Обработка и анализ экспериментальных данных производится при помощи универсальных программ, использующих распространенные методы обработки РСФА анализа, в том числе расчет с использованием фундаментальных параметров, коэф-

фициентов поглощения рентгеновского излучения, выходов флуоресценции, факторов возбуждения и др.

Разработанная система прошла апробацию при решении различных аналитических задач и успешно используется в настоящее время.

### КОНТРОЛЬ СТЕПЕНИ ОБОГАЩЕНИЯ УРАНА-235 В ГЕКСАТОРИДЕ УРАНА С ПОМОЩЬЮ ИЗБИРАТЕЛЬНЫХ РАДИОМЕТРОВ ТИПА ИМД

*А.В.Кулешов, В.А.Артемьев, В.П.Гусев, С.И.Анненков, В.Э.Залецкий,  
А.В.Сапрыгин*

*Уральский электрохимический комбинат  
624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского, 2*

При управлении технологическим процессом по получению обогащенного урана на российских разделительных заводах оперативный контроль массовой доли урана-235 в гексафториде урана непосредственно в технологических потоках производится с использованием приборов неразрушающего контроля – избирательных радиометров типа ИМД, выпускаемых приборным заводом Уральского электрохимического комбината.

Метод контроля массовой доли основан на регистрации гамма-датчиком интенсивности линии 185,7 кэВ гамма спектра, сопровождающего альфа распад U-235 и одновременной регистрации рентгеновским датчиком интенсивности линии 98 кэВ характеристического излучения урана, возбуждаемого внешним радиоактивным источником селен-75.

Величина интенсивности собственного гамма-излучения урана-235 является мерой концентрации урана-235 в гексафториде урана, а величина интенсивности характеристического рентгеновского  $K_{\alpha}$  излучения урана является мерой концентрации всех изотопов урана в гексафториде урана. Отношение концентрации урана-235 к концентрации урана дает массовую долю урана 235(ε) или обогащение

$$\varepsilon = \frac{N_{U235}}{N_{Uобщ}} = \frac{C_{U235}}{C_{Uобщ}} = \frac{b \cdot I_{\gamma}}{q \cdot I_p} = \alpha \cdot \frac{I_{\gamma}}{I_p},$$

где  $N_{U235}$ ,  $N_{Uобщ}$ ,  $C_{U235}$ ,  $C_{Uобщ}$  - соответственно, число атомов и массовая концентрация изотопа  $U^{235}$  и общего урана;  $b$ ,  $q$  – градуировочные коэффициенты, соответственно, гамма и рентген-каналов

измерительной системы;  $\alpha = \frac{b}{q}$  - градуировочная постоянная.

Достоинства метода: отсутствие расхода пробы, полная автоматизация процесса измерения, низкая стоимость по сравнению с другими методами.

Измерители массовой доли урана-235 (ИМД) посредством информационной сети объединены в систему автоматизированного управления технологическим процессом (АСУТП), позволяющую автоматически регулировать концентрацию урана-235 в технологических потоках.

Основная относительная погрешность измерения в доверительном интервале 0,95 при массовой доле урана-235 0,2 % не превышает 2,5 %.

### КОНТРОЛЬ СТЕПЕНИ ОБОГАЩЕНИЯ УРАНА-235 В ГЕКСАТОРИДЕ УРАНА С ПОМОЩЬЮ ИЗБИРАТЕЛЬНЫХ РАДИОМЕТРОВ ТИПА ИМД БЕЗ РЕНТГЕНОВСКОГО БЛОКА

*А.В.Кулешов, В.А.Артемьев, В.П.Гусев, С.И.Анненков,  
В.Э.Залецкий, А.В.Сапрыгин*

*Уральский электрохимический комбинат  
624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского, 2*

Широко используемые на Российских разделительных заводах для контроля степени обогащения урана-235 в технологических потоках гексафторида урана избирательные радиометры типа ИМД имеют существенный недостаток. В рентгеновском блоке для возбуждения характеристического измерения урана используется источник селен-75, период полураспада которого составляет 120 дней, что требует его ежегодной замены. Это вызывает большие трудности при обслуживании приборов типа ИМД.

На Уральском электрохимическом комбинате был разработан способ контроля обогащения газообразного гексафторида урана ураном-235 (Патент РФ № 2189612, приоритет от 28.12.2000), позволяющий отказаться от использования рентгеновского блока в радиометре типа ИМД.

Новый метод контроля обогащения основан на регистрации интенсивности гамма-излучения урана-235 от камеры с гексафторидом урана, с одновременным независимым измерением давления и температуры находящегося в этой камере гексаф-



торида урана. Возможность метода контроля определяется тем, что поведение гексафторида урана в газовой фазе подчиняется законам идеального газа, а содержание легких примесей (компонентов атмосферного воздуха, фторида водорода) в технологическом потоке гексафторида урана пренебрежимо мало.

Обогащение урана-235 определяют по формуле:

$$C_5 = \alpha \cdot \frac{I_y \cdot T_a}{P_r},$$

где  $C_5$  - массовая доля урана-235 в гексафториде урана;  $\alpha$  - градуировочная постоянная;  $I_y$  - интенсивность гамма-излучения урана-235, с<sup>-1</sup>;  $T_a$  - абсолютная температура гексафторида урана в камере, К;  $P_r$  - абсолютное давление гексафторида урана в камере, мм.рт.ст.

Использование для измерения давления гексафторида урана прецизионного прибора типа МЦ-2, разработанного и выпущенного приборным заводом Уральского электрохимического комбината, позволило реализовать этот метод путем незначительной модернизации действующих радиометров типа ИМД.

Проведенные измерения показывают, что предложенный новый способ позволяет производить контроль обогащения гексафторида урана с погрешностью не хуже погрешности измерения действующей методики.

Основным достоинством предлагаемого решения является то, что оно не требует применения для радиометров ИМД внешнего радиоизотопного источника гамма-излучения, что значительно снижает эксплуатационные затраты.

## КОРПОРАТИВНЫЙ ПРОЕКТ ПО СОЗДАНИЮ РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРОМЕТРА ДЛЯ ПРЯМОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ С НЕРАВНОМЕРНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПО ОБЪЕМУ ПРОБЫ

*В.А.Петров, Е.В.Петрова, В.А.Скакодуб\*, Г.М.Щербаков\*,  
С.Б.Красильников\*\*, Е.И.Зайцев\*\*\**

*ТОО «Дальтек-У-Ка»  
492024, Казахстан, Усть-Каменогорск, Крылова 85, корп. 1  
daltek@ukg.kz*

*\*ИФТП  
141980, Дубна Московской обл., ГУС, а/я 39  
iftp@dubna.ru*

*\*\*ООО «СИНТЕЗ»  
195220, Санкт-Петербург, а/я 415  
syntez@mail.rcom.ru*

*\*\*\*ЗАО «НПЦ «АСПЕКТ»»  
141980, Дубна Московской обл., ГУС, а/я 69  
aspect@dubna.ru*

Общеизвестно, что качество анализа во многом зависит от представительности пробы. Особенно это важно для определения рассеянных элементов, которыми являются, например, металлы платиновой группы и золото, неравномерно распределенные по объему пробы. При решении задач определения вышеуказанных элементов нецелесообразно идти по пути увеличения общего числа анализов разделенной на много частей представительной навески, что снижает экспрессность анализа.

В докладе обсуждаются две связанные между собой методические задачи, позволяющие решить указанную проблему с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа. Во-первых, это увеличение объема анализируемой навески, а, во-вторых, облучение как можно большей массы анализируемого материала во время анализа. Первая решается за счет разработанного устройства для рентгенофлуоресцентного анализа сыпучих материалов [1], в котором при использовании анализа в насыщенном слое осуществляется увеличение объема анализируемой навески, а также ее перемешивание во время измерения энергетического спектра. Для решения второй задачи используется источник возбуждения на базе рентгеновской трубки с повышенным напряжением (до 100 kV). В этом случае не только увеличивается глубина проникновения рентгеновского излучения в анализируемую пробу, но и решается важная аналитическая задача определения вышеуказанных элементов по  $K_{\alpha}$  - линиям, когда отсутствует влияние других мешающих элементов, или оно весь-

ма мало даже при наличии наложения пиков вылетов от  $K_{\alpha}$  – линий одних элементов на аналитические линии других элементов. Использование в качестве аналитических  $K_{\alpha}$  – линий существенно повышает селективность регистрации и уменьшает влияние вариации матричного состава на точность результатов анализа. Анализ же этих элементов по L – линиям не всегда возможен, как это имеет место при анализе золота по  $L_{\beta}$  – линии [2], когда существенно влияние мышьяка, содержащегося во многих рудах золоторудных месторождений в виде арсенопирита, с которым ассоциируется часть золота.

В докладе приводятся основные технические характеристики полупроводниковых детекторов (ППД) на основе особо чистого германия, предназначенных для работы в составе обсуждаемого спектрометра. Наиболее важными параметрами при этом выступают энергетическое разрешение ППД в области энергий анализируемых  $K_{\alpha}$  – линий, а также площадь чувствительной поверхности, позволяющая обеспечить достаточный объем детектирования в выбранной рентгенооптической схеме измерения. Специализированная спектрометрическая аппаратура, обеспечивающая усиление и формирование сигналов с ППД, и соответствующее программное обеспечение для обработки энергетических спектров и проведения количественных расчетов направлены на решение общих аппаратурных и аналитических задач данного корпоративного проекта.

В докладе приводятся основные технические характеристики источников возбуждения, выполненных на базе рентгеновских трубок, обеспечивающие решение поставленных задач за счет высоких характеристик и стабильности поддержания их параметров.

Обсуждаются пути снижения порогов обнаружения анализируемых элементов с использованием поляризованного рентгеновского излучения в рамках трехосевой рентгенооптической схемы измерения и технических решений, направленных на повышение светосилы реализуемого рентгеновского спектрометра.

В докладе также рассматривается разработанный способ рентгенофлуоресцентного анализа в тонком слое, при котором осуществляется сканирование всей поверхности рассыпанной тонким слоем навески продуктов технологической переработки или обогащения руд, содержащих элементы с неравномерным распределением по объему пробы.

#### Литература:

1. Петров В.А., Петрова Е.В. Устройство для рентгенорадиометри-

ческого флуоресцентного анализа благородных металлов в сыпучих материалах и пульпах. Решение № 2343/2 о выдаче предварительного Патента РК на изобретение по заявке №2002/0534.1 от 24.04.02 г. МПК G 01 № 23/223.

2. Свидетельство № 001-85-98 об аттестации методики выполнения измерений для определения массового содержания золота в пробах золотосодержащих руд и продуктах переработки с использованием рентгеновского спектрометра СРВ. ГНМЦ, «ВНИИФТРИ», 1998 г.

## МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ПРОБ ЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ И ПОДСТИЛАЮЩИХ ИХ ДОННЫХ ОСАДКОВ

Е.Ю. Каминский  
ГНПП «Севморгео»

198095, Санкт-Петербург, Розенштейна, 36  
kam@sevmorgeo.com

Наряду с общеизвестными, широко используемыми методиками рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА), нами разработана новая, возможности которой рассмотрим на примере анализа железомарганцевых конкреций (ЖМК) и подстилающих их донных осадков (ДО). Известно, что в основе РСФА широко используется способ стандарта-фона, при котором в качестве аналитического параметра используется отношение  $N_{fl}/N_{nk}$  регистрируемых потоков флуоресцентного ( $N_{fl}$ ) и некогерентно рассеянного ( $N_{nk}$ ) излучений, которое является мерой концентрации  $C_i$  анализируемого  $i$ -го элемента в среде. Однако из-за различия в зависимостях потоков  $N_{fl}$  и  $N_{nk}$  от массового коэффициента поглощения, применение способа стандарта-фона в общем случае имеет ограничение. Отношение  $N_{fl}/N_{nk}$  зависит от эффективного атомного номера пробы ( $Z_{эф}$ ) и поэтому способ стандарта-фона дает удовлетворительные результаты лишь при определении малых содержаний элемента в простых по составу средах, в которых  $Z_{эф}$  не велико и практически не изменяется. При этом, доля  $N_{nk}$  составляющей по сравнению с долей когерентной ( $N_{kg}$ ) составляющей в потоке рассеянного излучения составляет 90-95 %, и при малом изменении  $Z_{эф}$  матрицы среды пик  $N_{nk}$  практически не меняет своего положения во вторичных рентгеновских спектрах проб. В этом случае

обычно получают линейную градуировочную зависимость. Однако использование Ннк в качестве «стандарта-фона» не позволяет с необходимой точностью проводить количественный анализ сложных по составу сред с матрицей, характеризующейся высокими концентрациями отдельных определяемых элементов (например, железа и марганца), сильным межэлементным влиянием и значительным изменением Зэф. (Например, для ДО и ЖМК Зэф меняется в пределах 12-17). Положение во вторичных спектрах проб пика Ннк в данном случае из-за довольно существенных изменений Зэф среды, а значит, и эффективного угла рассеяния некогерентного излучения, не будет фиксировано. Кроме того, в условиях анализа, например, ЖМК доля Нкг во вторичном спектре становится сопоставимой с долей Ннк, а то обстоятельство, что положение пика Нкг остается во вторичном спектре неизменным, делает возможным при реализации способа спектральных отношений для анализа сложных по составу сред использование линии Нкг в качестве внутреннего «стандарта-фона».

В разработанной нами методике количественного многокомпонентного РСФА проб ЖМК в качестве знаменателя аналитического параметра используется Нкг в степени  $(1/2)$ , т.е.  $(N_{кг})^{0,5}$ , что обеспечивает минимальную зависимость аналитического параметра от изменения Зэф среды в диапазоне, характерном для ЖМК и ДО. В этой же методике предложен новый способ определения фона в области регистрации аналитических линий. Известные способы не позволяют определять фон при анализе ЖМК и ДО с необходимой точностью, поскольку в их вторичных рентгеновских спектрах практически отсутствуют области, свободные от флуоресценции присутствующих в пробе сопутствующих элементов. Кроме того, не учитывается «функция отклика» детектора. Предлагаемый способ определения фона под аналитическими линиями основан на учете влияния сопутствующих элементов и функции отклика детектора на форму аппаратурных спектров. Реализация этого способа производится путем коррекции фоновых значений под аналитическими линиями с помощью Нкг составляющей рассеянного излучения на пробе ЖМК или ДО и эталонном образце, в качестве которого выбрано соединение  $K_2SO_4$  ( $Z_{эф} = 15$ ).

Данная методика обеспечивает наилучшие метрологические характеристики количественному РСФА проб ДО и ЖМК, соответствующие третьей категории анализа по классификации ИСАМ.

Методика разработана в ГНПП «Севморгео», аттестована Гос-

стандартом РФ и внедрена в практику поисковых и разведочных работ.

## **ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФИЛЬТРАЦИИ ПЕРВИЧНОГО И ВТОРИЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ**

*Е.М. Лукьянченко, А.Ю. Грязнов*

*ОАО НПП «Буревестник»*

*195112, Санкт-Петербург, Малоохтинский пр., 68*

*bourestnik@bourestnik.spb.ru*

В энергодисперсионной спектрометрии наложение аналитических линий соседних мешающих элементов – типичное явление. Как правило, в этих случаях применяют математические методы учета наложения. В ряде случаев целесообразнее использовать фильтрацию вторичного излучения от образца селективным фильтром, что позволит повысить точность анализа и снизить предел обнаружения определяемого элемента. Фильтрация вторичного излучения целесообразна еще и в том плане, что позволяет уменьшить общую загрузку измерительного тракта, оставляя интенсивность аналитической линии практически неизменной, что позволяет уменьшить статистическую погрешность измерения аналитической линии, что особенно важно при измерении малых концентраций.

Интересный случай реализации и подтверждения изложенных выше положений представляется при анализе тантала в продуктах тантал-ниобиевого на энергодисперсионном анализаторе БРА-17-02. Анализ тантала ведется по L-серии, где на TaLa слева накладывается линия CuKa, а на TaLb справа накладывается линия ZnKb. В этом случае целесообразно в качестве аналитической линии выбрать линию TaLb и фильтром отрезать более высокоэнергетичную линию ZnKb. Фильтрация ZnKb производится фильтром из гафния, эквивалентной толщины 10 мкм.

Результаты экспериментальных исследований показывают, что использование фильтров вторичного излучения в случае анализа тантала по TaLb позволяет повысить точность анализа в продуктах тантал-ниобиевого производства в 1,5-2 раза.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ $TiO_2$ В РАСПЛАВЕ ТИТАНОВОГО ХЛОРАТОРА ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫМ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

А.В.Рогачев, А.А.Веригин, А.И.Чепрасов\*, В.И.Баранович\*

ТОО «Дальтек-У-Ка»

492024, Казахстан, Усть-Каменогорск, Крылова, 85

vaadaltek@ukg.kz

\*ОАО «УК ТМК»

492028, Казахстан, Усть-Каменогорск

Рентгеноспектральный количественный анализ продуктов титанового производства зарекомендовал себя как надежный простой и недорогой метод определения содержания элементов с высокими метрологическими характеристиками. При разработке методики определения содержания оксида титана в расплаве титанового хлоратора необходимо учитывать особенности определяемого продукта.

Расплав титанового хлоратора имеет следующий состав:  $FeCl_2$  – 17,0-21,0 %;  $FeCl_3$  – 2,5-5,5 %;  $AlCl_3$  – 0,7-1,7 %;  $NiO_2$  – 0,6-6,0 %;  $SiO_2$  – 3,0-6,0 %;  $CaCl_2$  – 13,0-18,0 %;  $NaCl$  – 8-12 %;  $V_2O_5$  – 0,01-0,02 %;  $Sc_2O_3$  – 0,01-0,02 %. Основную трудность анализа такой пробы представляет нестабильность состава. Матрица изменяется не только от пробы к пробе, но и с течением времени, вследствие наличия в пробе большого количества летучих соединений хлора и кислорода. Экспериментальные исследования показали, что при повторном измерении пробы, которая имела контакт с окружающей средой, через час после первого, интенсивность аналитической линии титана увеличивается в 1,5 раза. Элементы, присутствующие в пробе, сложным образом влияют на интенсивность аналитической линии титана. Так энергия характеристического излучения железа близка к  $K$  - краю поглощения титана, а энергия  $K$  серии излучения титана близка к  $K$  - краю поглощения хлора. Таким образом, для анализа представлен продукт с переменным содержанием определяемых элементов, сложным взаимным влиянием элементов и нестабильной матрицей. Совокупность действий, которые включает в себя методика определения концентрации элементов, должна учитывать межэлементные и матричные влияния или стабилизировать их. Возможны несколько способов решения поставленной аналитической задачи в рамках рентгеноспектрального энергодисперсионного анализа.

Наиболее простым представляется анализ непосредственно

порошковой пробы расплава. В данном случае проба засыпается в специальную кювету, дно которой выполнено из тонкой лавсановой пленки. Для устранения контакта пробы с окружающей средой кювета закрывается крышкой. Оптимальными условиями анализа являются:  $U_a = 16$  кВ;  $I_a = 20$  мкА; рентгеновская трубка БХ-4 с медным анодом; время измерения 180 с. Градуировка по концентрации проводится по контрольным пробам, концентрация  $TiO_2$  в которых определена химическим методом. Вторичные эффекты обусловлены в основном высокой концентрацией в пробе хлора и железа, поэтому именно эти элементы учтены в уравнении связи как влияющие. Матричный эффект отражает некогерентное рассеяние характеристического излучения атомов анода рентгеновской трубки на пробе. Получено уравнение вида

$$C_{TiO_2} = K_0 + K_1 N_{Ti} / N_{Cu} + K_2 N_{Cl} / N_{Cu} + K_3 N_{Fe} / N_{Cu},$$

где:  $N_{Ti}$ ,  $N_{Cl}$ ,  $N_{Fe}$  - скорость счета излучения характеристических линий атомов Ti, Cl и Fe соответственно;  $N_{Cu}$  - скорость счета некогерентно рассеянного излучения атомов меди;  $C_{TiO_2}$  - концентрация оксида титана в пробе.

Другой подход к решению поставленной задачи основан на идее стабилизации матричных эффектов. Для этой цели навеска расплава промывается дистиллированной водой и пропускается через бумажный фильтр. На фильтре остаются только нерастворимые соединения, среди которых  $TiO_2$ . Фильтр сжигается в муфельной печи и перетирается в ступке. Для анализа предоставляется порошковая проба, в которой легко растворимые соединения хлора почти полностью отмыты. Содержание хлора в пробе резко снижается и значимые ранее колебания его концентрации теперь не оказывают существенного влияния на интенсивность характеристических линий титана. Концентрация самого титана в пробе многократно возрастает, при этом скорость счета увеличивается, что позволяет снизить время экспозиции пробы. Концентрация  $TiO_2$  находится с помощью уравнения связи

$$C_{TiO_2} = K_0 + K_1 N_{Ti} + K_2 N_{Fe}.$$

В докладе приводится сравнение метрологических характеристик предложенных методик. Обсуждаются достоинства и недостатки способов с точки зрения экспрессности и информативности анализа. Исследования выполнены на малогабаритном энергодисперсионном спектрометре СРВ-1м (производство ТОО «Дальтек-У-Ка») с безазотным полупроводниковым Si-PIN детектором.



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСТОТЫ ДРАГМЕТАЛЛОВ ПО ОСНОВНОМУ КОМПОНЕНТУ ДО 99,99 % МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

*Г.А.Шевелев, Ж.Т.Кажмуратов, О.М.Пахорукова, Г.К.Касенова*  
Центр кассовых операций и хранения ценностей государственного учреждения «Национальный Банк Республики Казахстан»

Как известно, в соответствии со стандартами на методы анализа чистота драгметаллов определяется по принципу 100% минус сумма примесей. Однако, этот метод не обеспечивает правильный результат, так как, например, в аффинированных драгоценных металлах определяются от 13 до 15 элементов, остальные элементы не нормируются и не определяются. Но это не означает, что других элементов в образцах нет. Они присутствуют в любом образце, и могут быть определены современными методами в случае необходимости.

В Центре кассовых операций и хранения ценностей государственного учреждения

«Национальный Банк РК» (далее - лаборатория Центра) разработана и применяется методика анализа чистоты драгоценных металлов по основному металлу на рентгеновском спектрометре с Si – Li – детектором.

Принцип основан на измерении всего спектра от Al до U с необходимой статистикой  $i \cdot 10^8$  имп и далее на проведении расчета отношения La, Lb или Ka - линий ко всему зарегистрированному спектру. Даже если испытуемый образец имеет чистоту 99,99%, и в спектре не выделяются линии примесных элементов, они, тем не менее, поднимают общий фон, величина которого измеряется и в последующем обрабатывается. Эти отношения измеряются на стандартных образцах, истинная чистота которых известна, по ним строится градуировочная кривая, которая далее используется для расчета результата анализа золота, платины или серебра.

Для данного метода очень важно иметь стандартные образцы известной чистоты, которая определена по максимальному количеству примесей; обеспечить при измерениях необходимую статистику  $i \cdot 10^8$  по интегральному спектру; обеспечить чистоту поверхности образцов.

В лаборатории Центра все эти требования выполняются:

- чистота стандартных образцов не только обеспечивается сертификатами, но и определяется на масс-спектрометре с индукционной плазмой практически по всем примесям;

- нашими опытами показано, что слитки золота имеют достаточно чистую поверхность или требуется небольшая зачистка;

- необходимая статистика обеспечивается при измерениях слитков в течение 2 – 4 часов.

Разработанный метод применяется для подтверждения чистоты мини-слитков драгметаллов, так как обработка их поверхности не допускается. Он также использовался для определения чистоты стандартных слитков аффинированного золота массой 12 кг и аффинированного серебра массой 32 кг, образцов в форме пластин, цилиндров, дисков и т.д.

При обеспечении всех перечисленных условий метод дает хорошие результаты и может быть рекомендован к применению.

## ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СПЕКТРОМЕТРА S4 EXPLORER ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД

*Д.А.Будаев*

*Ботубинская ГРЭ АК «АЛРОСА»*

*678170, Саха (Якутия), Мирный, Ленина, 44б*

Основной тенденцией современных поисковых и геологоразведочных работ является потребность анализа все большего количества образцов с одновременным увеличением элементопределений на один образец, т.к. любая горная порода содержит в различных концентрациях почти все элементы периодической таблицы. Практическая важность исследований химического состава горных пород, почв, отложений постоянно возрастает. Потенциальные возможности рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) для решения проблем геоаналитики представляются почти неисчерпаемыми. Располагая одним прибором, можно в принципе проводить определение концентраций большей части элементов таблицы Менделеева, а для элементов с атомными номерами 20-92 (от кальция до урана) среди рутинных методов анализа РФА нет равных по метрологическим характеристикам.

Для инструментального обеспечения геохимических методов поисков алмазных месторождений в Центральной аналитической лаборатории Ботубинской ГРЭ АК «АЛРОСА» был установ-



лен рентгенофлуоресцентный спектрометр S4 Explorer производства Bruker AXS GmbH (ФРГ) с дисперсией по длинам волн. К прибору прилагается развитое программное обеспечение с обширной библиотекой анализов. К сожалению, калибровок для геологических образцов в этой библиотеке не содержится, что не удивительно, так как природные материалы считаются наиболее сложными для РФА объектами.

За истекший со времени инсталляции спектрометра период (полгода) сотрудниками ЦАЛ совместно с представителями фирмы-поставщика оборудования был разработан ряд методик для приближенно-количественного анализа горных пород в виде прессованных с воском таблеток. Данный вид пробоподготовки был выбран как наименее сложный и достаточно производительный. Число измеряемых по данным методикам элементов – 24 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Mn, MgO, CaO, P, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Zr, Nb, Mo, Ba, La, Ce, Pb). Минимальное количество материала, обеспечивающее необходимую толщину анализируемого слоя – 3 грамма. Время анализа одной пробы – 28 минут. Число элементоопределений в месяц при круглосуточном режиме работы прибора – около 30-ти тысяч.

В настоящее время в стадии разработки находится методика количественного анализа алюмосиликатных горных пород в виде прессованных таблеток на Ti, V, Ba, La, Ce. Данные элементы выбраны в первую очередь потому, что их аналитические линии сильно перекрываются, причем как в случае принадлежности к одной и той же серии ( $\text{TiK}_\beta$  -  $\text{VK}_\alpha$ ,  $\text{BaL}_{\beta 1}$  -  $\text{CeL}_{\alpha 1}$ ), так и в случае интерференции линий разных серий ( $\text{TiK}_{\alpha 1}$  -  $\text{BaL}_{\alpha 1}$ ) [1]. Кроме того, необходимо учитывать влияние на интенсивности аналитических линий рассматриваемых элементов химического состава проб, в первую очередь, концентраций породообразующих элементов горных пород (Si, Mg, Ca, Fe, Al) [2].

Реализация методики осуществляется способами стандарта-фона и фундаментальных параметров. Поставляемое вместе со спектрометром программное обеспечение SpectraPLUS содержит в своей библиотеке характеристики практически всех аналитических линий элементов, что позволяет сравнительно просто разрешать их наложения. Влияние породообразующих элементов учитывается путем расчета регрессионных уравнений в координатах интенсивность линии анализируемого элемента – интенсивность линии породообразующего элемента. Пределы обнаружения элементов (г/т): Ti – 3, V – 4, Ba – 20, La – 8, Ce – 12.

Для создания универсальной методики для всех типов гор-

ных пород необходим переход на иной способ подготовки проб (изготовление литых дисков), чтобы нивелировать зависимость длины аналитических линий от характера химической связи.

#### Литература:

1. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: 1982. 376 с.
2. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск, Наука. 1994. 264 с.

## ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОГО РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗАТОРА *QuanX* ПРИ АНАЛИЗЕ МОДИФИКАТОРОВ КОМПЛЕКСНЫХ ДЛЯ ЧУГУНА И СТАЛИ

*И.Н.Алексушин, Л.А.Низамова*  
ООО НПП «Технология»

454901, Челябинск, п.Федоровка, Советский район, Водрем-40, 25  
alex@npp.ru

Комплексные модификаторы для обработки чугуна и сталей представляют собой спецферросплавы на основе ферросилиция либо силикокальция, в зависимости от обрабатываемого материала. Главным образом это магний и редкоземельные элементы (РЗЭ). Кроме того, в их состав могут входить легирующие компоненты - Ba, Sr, Zr, Ti, Mn и некоторые другие.

Так как основой этих сплавов является кремний (40-70 %), это само по себе представляет известные сложности их анализа традиционными способами «мокрой» химии; это и вскрытие навески, и применение нескольких аналитических окончаний для одной пробы (гравиметрия, титриметрия, колориметрия и др.) даже в простых случаях. Иногда приходится прибегать и к более сложным инструментальным методам.

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РФА) при сравнимой с классической химией точности и воспроизводимости результатов отличается от нее меньшей трудоемкостью и большой экспрессностью. Важно и то, что результаты анализа представляются сразу в электронном виде. Это позволяет передавать их по локальным и глобальным электронным сетям, встраивать в автоматизированные системы управления производством.

Малогобаритный анализатор **QuanX** полностью оправдал возлагавшиеся на него надежды применительно к анализу таких специфических сплавов, как выпускаемые нашим предприятием модификаторы. Не имея никакого опыта работы с приборами подобного класса, мы смогли выдавать результаты анализа трех самых распространенных марок наших модификаторов уже спустя 2 месяца после организации лаборатории и получения прибора (до получения прибора лаборатории просто не существовало).

Хотя прибор и снабжен мощным программным обеспечением, позволяющим проводить анализ нестандартными методами, мы в повседневной работе применяем «классику» РФА – линейную зависимость между содержанием компонента и интенсивностью флуоресценции на небольшом диапазоне концентраций. Все остальные способы расчета концентраций, предлагаемые программным обеспечением, конечно, тоже были испытаны, но этот, по нашему мнению, самый надежный. В общем случае калибровки проходят без каких-либо затруднений, проверки подтверждают правильность результатов. Но, как и во всяком деле, без трудностей не обошлось. Например, определение Al при содержании 0,5 – 1,5 % на фоне Si от 45 до 70 % осложнено тем, что фон от Si сравним с полезным сигналом от Al. При создании методики об этом нельзя забывать.

Другой интересный случай связан с определением РЗЭ. В обычном варианте химическим методом определяется сумма их оксидов (Ce, La, Nd, Pr и т.д.) без указания конкретного содержания каждого. А вот на спектральной «картинке» прибора линии этих элементов уверенно разрешаются. Пришлось прибегнуть к методической «хитрости», приписав всю сумму какому-то одному из них. Чаще всего это Ce, но в некоторых случаях ими могут быть La или Nd – в зависимости от марки сплава и содержания РЗЭ.

Особо отметим влияние температуры в помещении на результаты анализа. Прибор хорошо держит калибровки в диапазоне от 18 до 30 °С. Но зимой иногда в помещении бывает 10 – 12 °С. Если некогда ждать, пока увеличится температура, приходится проводить перекалибровку при этой температуре. Это не совсем удобно, но в экстренных случаях выручает. Большинство наших методик предполагает вакуумирование спектрометрической части. Время достижения необходимого вакуума также сильно зависит от температуры. Оно колеблется от 3 мин. при низкой температуре до 6 – 7 при высокой. Иногда даже приходится перезапускать измерения несколько раз, так как в программе заложено контрольное время набора вакуума. Если оно исчер-

пано, компьютер выдает сообщение об ошибке и предлагает повторить процедуру.

За 2 года работы не было ни одного серьезного отказа прибора. Самым частым «отказом» является зависание программы, причем почти в половине случаев это ошибка оператора при активизации программы анализа. В этом случае приходится перезагрузить компьютер. Иногда нарушается позиционирование оперативного стола, но и этот отказ, лучше сказать «сбой», устраняется элементарно – выключением и включением через несколько секунд сетевой клавиши.

В целом впечатление от работы с прибором очень хорошее. Нами создано уже очень много методик для анализа самых разных материалов, но возможности еще далеко не исчерпаны.

## **ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПРЕССНОСТИ ПОРТАТИВНЫХ И КОМПАКТНЫХ ЛАБОРАТОРНЫХ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫХ РФ-АНАЛИЗАТОРОВ С Si ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ ДЕТЕКТОРАМИ**

*М.А.Горбунов, С.В.Дудин, О.В.Игнатъев, А.И.Коссе, С.Г.Морозов, А.А.Пулин*

*Уральский государственный технический университет -УПИ, физико-технический факультет, НИЛ ЭРП  
620002, Екатеринбург, Мира, 19  
ovi@dpt.ustu.ru*

Экспрессность энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных анализаторов (ЭДФА) с полупроводниковыми детекторами (ППД) х-излучения определяется несколькими факторами. К числу их можно отнести:

- а) величины концентраций анализируемых элементов;
- б) энергия возбуждающего излучения;
- в) интенсивность возбуждающего излучения;
- г) разрешающая способность спектрометра;
- д) быстродействие спектрометра.

Проблема повышения экспрессности ЭДФА наиболее остро стоит при проведении анализов проб с концентрациями, близкими к порогу обнаружения. Влияние факторов «а»-«д» для специалистов в области ЭДФА совершенно очевидно, поэтому имеет смысл рассмотреть возможные (и реализуемые в настоящее время) меры подавления негативного влияния перечис-

ленных факторов.

Оптимальным вариантом для возбуждения флуоресценции является применение рентгеновского излучателя с плавно изменяемым напряжением во всем диапазоне измеряемых с помощью ППД энергий (1,5÷40 KeV), с достаточно большим током анода ( $\approx 0,5\div 2$  mA) и с отсутствием в спектре излучения характеристических линий конструкционных материалов излучателя которые бы совпадали с линиями элементов пробы. В значительной мере этим требованиям отвечает новый портативный рентгеновский излучатель, созданный в коллаборации ряда сотрудников УрО РАН и УГТУ [1]. Основные параметры таковы:  $V_a = 5\div 40$  KV;  $I_a = 0\div 2$  mA;  $P_a \leq 20$  VA. Важнейшим отличием от аналогов является т.н. «массивный», а не «прострельный» родиевый анод, что в несколько раз увеличивает выход тормозного излучения при тех же токах анода.

Разрешающую способность спектрометра принято характеризовать шириной пика  $E_x = 5,9$  кэВ на половине высоты ( $\eta_{5,9}$ ). Для лучших спектрометров с Si(Li)-ППД, в том числе и изготавливаемых в УГТУ,  $\eta_{5,9} = 130\div 150$  eV при «пиковом» времени сигналов в процессоре спектрометрических импульсов  $T_{peak} = 10\div 30$  mS. Спектрометры с «безазотными» Si-PIN - детекторами от *Amptek* (USA) характеризуются такими параметрами:  $\eta_{5,9} = 200\div 250$  eV при  $T_{peak} = 20\div 40$  mS. Ближайшая перспектива с «безазотными» Si-PIN - детекторами:  $\eta_{5,9} = 175\div 185$  eV (для детекторов от *Amptek*);  $\eta_{5,9} = 150\div 175$  eV (для детекторов от *Ketek*). Приведенные значения энергетического разрешения соответствуют ставшему традиционным т.н. «треугольному» формированию сигналов в процессоре спектрометрических импульсов [2]. Применение «cusp»- формирователя (треугольник с вогнутыми сторонами) позволяет надеяться на улучшение разрешения на несколько процентов за счет лучшей фильтрации традиционного и, что более важно, «1/f»-шума.

Быстродействие спектрометров характеризуется величинами относительных сдвигов  $\Delta E/E$  и уширений пиков  $\Delta\eta/\eta$  в аппаратурном спектре с ростом статистической загрузки по входу до значений «фактора занятости»  $DF = T_w \cdot R_{in} \geq 1$  ( $T_w$  – длительность импульсов по основанию;  $R_{in}$  – статистическая загрузка по входу спектрометра), эффективностью режекции наложений  $\xi$ , а также параметрами зависимости скорости накопления спектров от загрузки по входу и возможностью проведения количественных измерений в условиях быстроизменяющейся интенсивности излучения. Типовые значения составляют:  $\Delta E/E = 0,1\div 0,2$  %;  $\Delta\eta/\eta = 12\div 15$  %;  $\xi \geq 98\div 99$  %. Микроскопическое мертвое время, оп-

ределяемое структурами спектрометрического формирователя и инспектора наложений обычно составляет  $T_{dead} = (1\div 2) \cdot T_w$ .

Сдвиг и уширение пиков аппаратурного спектра чаще всего обусловлены структурой и схемной реализацией стабилизатора базовой линии спектрометра. Разработанный и применяемый нами в течение ряда лет т.н. «цифровой» стабилизатор базовой линии [3] в отличие от традиционных не является источником нестационарного, зависящего от статистической загрузки, шума и эффективен в диапазоне амплитуд  $D=200:1$ . Эти его свойства способствуют тому, что  $\Delta E/E = 0,1\div 0,2$  %;  $\Delta\eta/\eta = 5\div 7,5$  %, но уже при  $DF = T_w \cdot R_{in} \geq 2$ .

Большое разрешающее время инспектора наложений и его энергетическая зависимость приводят к обогащению аппаратурных спектров с ростом статистической загрузки, особенно в мягкой области, куда попадают линии легких элементов. Нетрадиционная схема таймирования спектрометрических импульсов [4] и реализованный на ее основе инспектор наложений успешно функционируют при  $DF = T_w \cdot R_{in} \geq 2$  начиная с энергий порядка 300 eV.

В современных ППД-спектрометрах существует несколько источников просчетов. Важнейшие из них: зарядочувствительный предусилитель с импульсной обратной связью; процессор спектрометрических импульсов (ПСИ) с соответствующими формирователем сигналов детектора, режектором наложений и аналогоцифровым преобразователем; интерфейс ПСИ $\leftrightarrow$ IBM PC. Подробный анализ влияния упомянутых источников содержится в работе [5]. Здесь же отметим, что при достаточно быстром предусилителе, таком как [6], в x-спектрометрах главной причиной просчетов оказываются наложения спектрометрических импульсов на входе АЦП. Поскольку разрешающая способность x-спектрометра и его быстродействие всегда предъявляют противоположные требования к времени обработки сигналов детектора, то уменьшить вероятность взаимных наложений и, соответственно, просчетов без особых последствий можно либо принудительно обрывая импульс после обнаружения факта наложения [7], либо сокращая время формирования отдельных импульсов, чтобы не допустить наложения [8]. Создаваемое семейство ПСИ реализует в себе эти принципы.

#### Литература:

1. Кузнецов В.Л. Мощный широкодиапазонный портативный рентгеновский излучатель / В.Л.Кузнецов, А.Л.Филатов, С.В.Щербинин, М.А.-Горбунов, О.В.Игнатъев, А.А.Пулин, Г.И.Сметанин, К.О.Хохлов // Этот сборник. С.

2. Акимов Ю.К. Полупроводниковые детекторы в экспериментальной физике/Ю.К.Акимов, О.В.Игнатъев, А.И.Калинин, В.Ф.Кушнирук // М.: Энергоатомиздат, 1989. 344 с.

3. Патент РФ RU № 2085967. Стабилизатор базовой линии спектрометра / О.В.Игнатъев, С.В.Дудин, А.Д.Пулин // Зарегистрирован в Госреестре изобретений РФ 27.07.1997.

4. Патент РФ №2098842. Устройство таймирования спектрометрических импульсов / О.В.Игнатъев, С.В.Дудин, А.Д.Пулин // Зарегистрирован в Госреестре изобретений РФ 10.12.97 г.

5. Белоусов М.П. Сравнительный анализ корректоров просчетов для прецизионных х-спектрометров с ППД / М.П.Белоусов, О.В.Игнатъев, А.Д.Пулин // Аналитика и контроль, 2002. Т.6, №4. С.434-440.

6. Авторское свидетельство №790191 (СССР). Импульсный усилитель / А.И.Коссе, В.П.Гиманов, О.В.Игнатъев и др. // Опубликовано в Б.И. 1980. №47.

7. Ignatyev O.V., Pulin A.D. Comparative study of time-variant spectrometry shapers / Труды I всероссийского симпозиума ТТД-97. Е-бург. 1998. С.175-182.

8. Игнатъев О.В. и др. Процессор спектрометрических импульсов. Патент RU 2092872 С1. Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений 10.10.97.

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОРТАТИВНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРОМЕТРА СПАРК-1-2М ДЛЯ АНАЛИЗА И ИДЕНТИФИКАЦИИ ЧАЯ

И.А.Брытов, Р.И.Плотников, А.А.Речинский  
ОАО «НПП Буревестник»

195112, Санкт-Петербург, Малоохтинский пр. 68

В литературе известны многочисленные работы по количественному определению ряда микроэлементов в различных лекарственных растениях и в чае. При этом обычно используются различные варианты спектрального анализа, в частности рентгеноспектральный анализ, отличающийся высокой экспрессностью и минимальными требованиями к подготовке проб. Определение минеральных компонент в растительных продуктах преследует две основные цели: контроль одержания токсичных металлов и, в особенности в случае чая, идентификация сорта чая и выявление возможной фальсификации.

Нами проведено исследование содержания ряда характер-

ных тяжелых металлов в 11 наиболее распространенных в Санкт-Петербурге сортах чая с помощью портативного рентгеновского спектрометра СПАРК-1-2М. Анализ выполнялся способом безэталонного полуколичественного анализа с использованием программы БЕТА, ранее успешно примененной для анализа разнообразных сплавов [1]. Предварительная проверка, выполненная на стандартных образцах растительных материалов, показала, что погрешность метода не превышает 10 - 15% отн. Полученные результаты, сопоставленные с результатами анализа ряда тропических растений, приведены в таблице.

**Таблица**  
Содержания Mn, Fe, Ni и Zn в чае и некоторых тропических растениях, мкг/г

Объект	Mn		Fe		Ni	Zn		
	от	до	от	до	от	до	от	до
Чай (настоящая работа)	276	1309	101	471	4,1	10,7	27	50
Тропические растения [2]	4	135	48	675	0,5	2,6	2	25

Идентификация сорта чая проводилась непосредственно по интенсивностям аналитических линий 4-х указанных элементов и интенсивности рассеянного излучения с длиной волны 0.124 нм, используемого для учета эффективного атомного номера и плотности образца. Мерой близости друг другу 2-х сортов чая служил угол между векторами интенсивностей  $V_i$  и  $V_j$ , определяемый как

$$\phi = \arccos \left( \frac{V_i \cdot V_j}{|V_i| \cdot |V_j|} \right)$$

Для всех исследованных сортов чая значения  $\phi$  находились в пределах 0.05 - 0.5 радиана; погрешность оценки  $\phi$ , выполненная по результатам многократных измерений одних и тех же образцов, находилась в пределах 0.001 - 0.005 радиана. Проверка по t-критерию свидетельствует о высокой достоверности идентификации.

### Литература

1. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. // Завод. лабор., 1998, Т.64 № 9, С.29-32.

2. Schorin H., Picconi L. // Advances in X-Ray Analysis, 1983, V.27. С.563 - 570.



## ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ И РЕНТГЕНО- ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО МЕТОДОВ АНАЛИЗА ПРИ АНАЛИТИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ ПРОИЗВОДСТВА ОАО “УРАЛЭЛЕКТРОМЕДЬ”

*С.В.Мазгалин, И.П.Демин, Е.В.Купряжкина*  
ОАО “Уралэлектромедь”

624091, Верхняя Пышма Свердловской обл., Ленина, 1  
*mazgalin@elem.ru*

В настоящее время подразделения центральной лаборатории Управления контроля продукции (ЦЛ УКП) решают задачи обеспечения аналитического контроля производства в нескольких филиалах ОАО “Уралэлектромедь”:

- основной филиал (г. В-Пышма): переработка - черновой меди, ломов медных, вторичных драгосодержащих материалов, производство – рафинированной меди, порошков медных, катанки медной (ЗАО «Катур-инвест»), сплава Доре, золота и серебра аффинированных, селена, теллура, купороса медного и никелевого, антисептика УЛТАН;

- филиал производства полиметаллов (г.Кировград): переработка - концентратов медных, отходов на медной основе, вторичных драгосодержащих материалов, производство - черновой меди;

- филиал производства сплавов цветных металлов (г.В-Нейвинск): производство чугунов, сталей, сплавов на основе меди, свинца, алюминия.

Применение спектральных и рентгено-флуоресцентного методов анализа позволяет эффективно решать поставленные задачи испытаний материалов по их химическому составу. В ЦЛ УКП эксплуатируется следующее спектральное оборудование:

1) *атомно-эмиссионный спектральный метод:*

- ИСП-28, ИСП-30: анализ селена и теллура, черновой меди, порошков медных;

- МФС-8: анализ аффинированных золота и серебра, селена, теллура;

- ARL 34000: анализ сплавов на основе свинца, алюминия, железа и меди;

- SPECTROLAB M: анализ чистых свинцов и сплавов свинцово-сурьмянистых, верблеев свинцовых на содержание драгметаллов;

- SPECTROLAB S: анализ сплава Доре, аффинированных золота и серебра, рафинированной меди, черновой меди;

- SPECTROFLAME, SPECTROFLAME MODULA, SPECTROCIROS: анализ материалов различного состава;

2) *рентгено-флуоресцентный метод:*

- ARL 8660: анализ сплавов на основе меди, железа, алюминия;

- СРМ-25: анализ проб контроля технологического процесса, отходов производства;

3) *атомно-абсорбционный метод и метод фотометрии пламени:*

- Perkin Elmer: анализ проб контроля технологического процесса, сырья, отходов производства, определение калия и натрия в различных материалах;

- Solaar S2: анализ проб контроля технологического процесса, сырья, отходов производства, определение калия и натрия в различных материалах;

- Сатурн ЗП-1: анализ проб контроля технологического процесса, сырья, отходов производства.

Эксплуатируемые приборы имеют различные регистрирующие системы: от фотографической регистрации спектра до современной фотоэлектрической на полупроводниковый матричный детектор (МФС-8, SPECTROCIROS).

Специфика работ, проводимых в ЦЛ УКП, заключается в необходимости быстро, качественно и с высокой точностью устанавливать состав материалов в широком диапазоне содержаний – от 1 ppm (от 0,01 ppm для пробирно-спектрального метода анализа горных пород) до определения основного вещества. Все применяемые методики выполнения измерений реализованы на уровне «рутинного анализа». Объем испытаний с применением спектральных и рентгено-флуоресцентного методов анализа составляет более 70 % от общего объема испытаний лаборатории.



## ПРИМЕНЕНИЕ СПОСОБА СТАНДАРТА-ФОНА ПРИ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ НА ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫХ СПЕКТРОМЕТРАХ С Si-PIN ДЕТЕКТОРАМИ

А.А.Веригин, А.И.Наумик  
ТОО «Дальтек-У-Ка»

492024, Казахстан, Усть-Каменогорск, Крылова, 85  
vaadaltek@ukg.kz

Основной проблемой определения содержания элементов в рудах рентгенофлуоресцентным методом является зависимость аналитического сигнала от состава пробы, так называемый эффект матрицы. Для учета этого эффекта применяется классический способ стандарта-фона [1]. Метод основан на том, что при определенных условиях влияние матрицы на интенсивность линии определяемого элемента ( $I_{\text{э}}$ ) и линии некогерентного рассеяния ( $I_{\text{нк}}$ ) излучения атомов анода рентгеновской трубки является идентичным.

С появлением энергодисперсионных спектрометров, в состав которых вошли электроохлаждаемые полупроводниковые детекторы, перед разработчиками методик анализа стала проблема применения способа стандарта – фона. Трудности заключаются в том, что эффективность регистрации Si-PIN детекторами высокоэнергетического излучения низка из-за малой толщины кристалла кремния, используемого в таких детекторах. В связи с этим на энергетическом спектре излучения от пробы пики, соответствующие когерентно и некогерентно рассеянному характеристическому излучению атомов анода рентгеновской трубки (обычно используются аноды из Mo, Pd, Ag), формируются с недостаточной статистикой и не могут быть использованы в методе стандарта – фона.

В докладе представлены результаты экспериментальных исследований по выбору участка энергетического спектра, отражающего изменение матрицы пробы. Получены зависимости эффективного атомного номера пробы от интенсивности фона на разных участках энергетического спектра. Показано, что можно выбрать такой участок спектра, интенсивность которого отражает изменение состава пробы, при этом зависимость эффективного атомного номера от интенсивности зарегистрированного фона на этом участке совпадает качественно с зависимостью, полученной нами ранее [2] для некогерентно рассеянного излучения атомов анода рентгеновской трубки.

### Литература:

1. Бахтияров А.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии. Ленинград: Недра, 1985. 144 с.
2. Предварительный патент ИПК G01N23/223 / А.А.Веригин // «Способ многоэлементного рентгенофлуоресцентного анализа» РК № 4348. Опубликовано 14.03.97.

## РАЗРАБОТКА УПРОЩЕННОГО АЛГОРИТМА БЕЗЭТАЛОННОГО РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВ ЭЛЕМЕНТОВ В ЛЕГКИХ СРЕДАХ

С.К.Савельев, И.А.Брытов\*, Р.И.Плотников\*, А.А.Речинский \*  
БГТУ «Военмех»,  
Санкт-Петербург, 1-а Красноармейская, 1  
\*ОАО «НПП Буревестник»  
195112, Санкт-Петербург, Малоохтинский пр. 68

В экологических исследованиях и мониторинге часто возникает необходимость в определении следов токсичных элементов в средах с малым атомным номером. К этим задачам относятся определение серы и свинца в бензине, никеля и ванадия в нефти, металлов в сточных водах предприятий, свинца и олова в консервах, тяжелых металлов в органических сорбентах и т.д.

Среди многочисленных инструментальных аналитических методов, используемых для решения этих задач, особое внимание привлекает рентгеноспектральный анализ, предъявляющий минимальные требования к подготовке проб к анализу и, в принципе, позволяющий обойтись без использования стандартных образцов состава для градуировки.

Однако обычно применяемый для безэталонного рентгеновского анализа способ фундаментальных параметров, требующий в ходе расчета концентраций многократного вычисления интенсивностей аналитических линий, в случае определения элементов с большим атомным номером  $Z$  в средах с малым  $Z$  дает большие погрешности из-за невозможности учета каким-либо приемлемым аналитическим выражением возбуждения многократно рассеянным излучением. Применение для расчета интенсивностей метода Монте-Карло в ходе анализа также неудобно из-за его длительности.

Предложенный нами алгоритм включает следующие основ-

ные этапы:

1. Определение эффективного атомного номера среды  $Z_{эфф}$  (если состав среды неизвестен,  $Z_{эфф}$  может быть определен эмпирически по интенсивности рассеянного излучения);

2. Расчет относительной интенсивности линии определяемого элемента в гипотетическом образце (по отношению к чистому элементу)  $I_x^r/I^r$  с заданным содержанием определяемого элемента  $C_T$  в данной среде методом Монте-Карло;

3. Измерение интенсивности линии определяемого элемента в исследуемом образце  $I_x^{эксп}$  и интенсивности чистого элемента  $I_0^{эксп}$ .

Расчет концентрации элемента в образце производится по формуле:

$$C_x = C_T * \frac{I_0^e \cdot I_x^{эксп}}{I_x^e \cdot I_0^{эксп}}$$

Для оценки влияния многократного рассеяния на интенсивность флуоресценции нами был выполнен расчет относительной интенсивности 0.1% раствора Sn в воде методом Монте-Карло при энергии первичного излучения 35 кВ без учета рассеяния, с учетом однократного рассеяния и с учетом 5-кратного рассеяния (дальнейшее повышение кратности рассеяния не влияло на результат). Полученные данные (0.0340, 0.0537 и 0.0725 соответственно) наглядно иллюстрируют влияние учета многократного рассеяния.

## РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МОНИТОРИНГ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ НА СУСПЕНДИРОВАННОЙ АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЕ

*М.Е.Колпаков, А.Ф.Дресвянников, Р.А.Юсупов, В.Ф.Сопин*  
Казанский государственный технологический университет, КАХСМК  
420015, Казань, К.Маркса, 68

Получение металлических и металлоксидных композиций из элементов подсемейства железа является интересной задачей, обусловленной возможностью разрешения двух проблем: утилизации жидких или твердых техногенных сред и получения материалов с заданными физико-химическими и механическими характеристиками. В некоторых случаях эффективным

является способ осаждения таких композиций на поверхность дисперсной алюминиевой матрицы, суспендированной в растворе исследуемого объекта. В этой связи представляет интерес не только анализ исходного сырья и образовавшегося продукта, но и контроль динамики соосаждения указанных ингредиентов.

Динамику процесса изучали методом отбора фильтруемых проб реакционной смеси через фиксированные промежутки времени. Содержание Fe (общ.) – исходный раствор содержал преимущественно ( $\geq 95\%$  Fe (III)) – и Ni (II) в отфильтрованных пробах определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора VRA 20L (Carl Zeiss, Jena). Режим измерений: U=55 кВ, I=35 мА, рентгеновская трубка с анодом из вольфрама, LiF 200, K2, SZ, Dis 1,0 В, чувствительность  $3 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$  импульс/(с·см<sup>2</sup>). Анализ проводили без предварительного препарирования образцов. Установлена четкая зависимость между содержанием ионов железа и никеля в реакционной смеси и аналитическим сигналом. Данные по концентрациям железа и никеля, полученные с помощью рентгенофлуоресцентного анализа хорошо коррелируют с результатами потенциометрической титриметрии и спектрофотометрии. Определения при помощи последних осуществляли с применением маскирования мешающих компонентов (Al, Cr, Mn), которые присутствуют в исходном сырье.

Измерения показали опережающее осаждение свободного железа и последующее – никеля, причем “запускающим” процесс и ускоряющим его фактором является саморазогрев реакционной смеси. Следует также отметить, что с ростом концентрации никеля в растворе степень его выделения растёт, а железа – падает.

Результаты рандомизированных измерений свидетельствуют о хорошей воспроизводимости результатов рентгенофлуоресцентного мониторинга процесса совместного выделения железа и никеля с учетом стохастического характера реакционной системы в целом.

## РЕНТГЕНОВСКИЙ СТРУКТУРНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ЖЕЛЕЗОАЛЮМИНИЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

М.Е.Колпаков, А.Ф.Дресвянников

Казанский государственный технологический университет, КАХСМК  
420015, Казань, К.Маркса, 68

Железоалюминиевые сплавы и композиции в последнее время привлекают внимание исследователей благодаря уникальному сочетанию магнитных, антикоррозионных, механических и пр. свойств. Традиционные подходы для их получения заключаются в механохимической обработке исходных ингредиентов (Fe и Al) в течение длительного времени или в пирометаллургическом способе синтеза. Способ получения исходного порошка и его последующая обработка существенным образом влияют на особенности кристаллического строения частиц, и определяет вид и количество новых дефектов, которые появляются в структуре при последующем прессовании. И те и другие, в свою очередь, влияют на процесс спекания порошков и структурно-чувствительные свойства получаемых изделий. Данные по тонкой структуре и химическому составу порошков и прессовок могут быть использованы для прогнозирования свойств спеченных материалов.

Согласно предложенному нами способу порошки железо-алюминиевой композиции получали путем осаждения железа на алюминиевую матрицу из водных растворов железа (III). После промывания и высушивания порошки подвергали прессованию при давлении 600 МПа и последующему спеканию при температуре 1150 °С в атмосфере аммиака. Полученные объекты анализировали на предмет химического и фазового состава с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2. С целью уменьшения фона от рассеяния первичного пучка рентгеновских лучей на воздухе, использовалось длинноволновое излучение FeK<sub>α</sub> с β-фильтром. Режим записи дифрактограмм был следующий: напряжение 30 кВ и ток 15 мА, щели гониометра составляли 1-1-1,8 мм<sup>2</sup>, а диапазон углов записи 2θ составлял от 20 до 160 градусов. Пробоподготовка заключалась в переводе исходных образцов в порошкообразную форму.

Дифрактограммы обрабатывали с помощью многофункционального программного продукта MAUD 1.85 [1, 2]. В качестве эталона для сравнения профилей линий (для определения размеров областей когерентного рассеяния и микронапряжений) использовали отожженную медную фольгу. Полученные резуль-

таты представлены в табл.

Очевидно, что характер термомеханической обработки (спекание) существенно влияет на структуру, состав и физико-химические параметры исследуемого объекта. Присутствие влаги в порах исходного порошка при его нагревании, по всей видимости, приводит к взаимодействию воды с металлическим алюминием с образованием α- и θ- оксидов алюминия. Наличие органических связующих, введенных перед прессованием и заполняющих поры исходного образца, способствует образованию фазы Fe<sub>3</sub>C. Следует отметить, что фазовый состав и структура спеченного образца обуславливают его уникальные коррозионные и механические свойства.

Таблица

Режим обработки	Параметр кристаллической решетки, Å	Микро-напряжение	Размер ОКР, Å	Фазовый состав	Содержание, мас. %
Порошок без обработки	2,8662±0,0001	0,0032	400	α-Fe Al	96,38 3,62
Спрессованный образец	2,8654±0,0001	0,0037	381	α-Fe Al	96,54 3,46
Спеченный образец	2,8669±0,0001	6,9705	4025	α-Fe α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> C Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69,30 11,50 14,20 1,20 3,80

### Литература:

1. Matthies S., Lutterotti L., Wenk H. -R. Advances in Texture Analysis from Diffraction Spectra // J. Appl. Cryst., 1997. V.30. P.31-42.
2. The Rietveld method / edited by R.A.Young, Int. Union of Cryst. Oxford University Press, New York, 1993. 402 p.

## СОРБЦИОННО-РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА

Е.А. Зауэр

Волгоградский государственный технический университет,  
химико-технологический факультет  
400131, Волгоград, пр.Ленина, 28  
phanchem@vstu.ru

Определение малых концентраций элементов прямыми методами затруднен и в большинстве случаев требуется предварительное концентрирование проб, которое в последнее время все чаще выполняют с использованием сорбционных методов. Сочетание сорбционного концентрирования, например, с последующим рентгенофлуоресцентным определением не требует затрат органических растворителей, так как анализ может проводиться непосредственно с поверхности твердого концентрата. Кроме того, появляется возможность проводить сорбционное концентрирование в полевых условиях, а затем – в лабораторных условиях – выполнять определение.

Ранее нами уже изучалась возможность предварительного сорбционного концентрирования ртути на сильноокислотном катионите КУ-2, модифицированном основным красителем – кристаллическим фиолетовым.

В данной работе катионит модифицировали родамином Ж и использовали для предварительного концентрирования небольших количеств цинка в воде перед определением на рентгенофлуоресцентном спектрометре «Спектроскан».

Модифицированный катионит КУ-2 вводили в раствор хлорида цинка, в который предварительно добавляли комплексобразователь роданид калия. рН смеси доводили до ~5, перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин., затем катионит отделяли фильтрованием и сушили. Образцы для градуировки прибора получали сорбцией из стандартных растворов хлорида цинка объемом 100 см<sup>3</sup>; нижний предел обнаружения (НПО) составил 4 мкг/см<sup>3</sup>. При концентрациях цинка в растворе меньше НПО, сорбцию проводили из больших объемов.

Контроль полноты сорбции цинка из растворов показал, что при выбранной длительности концентрирования степень сорбции составляет 94±100 %.

Правильность методики контролировали способом “введено-найденно” (n=3). Погрешность определения не превышала 5±8 %.

Разработанная методика позволяет определять концентрацию

цинка в воде на уровне его ПДК (1 мкг/см<sup>3</sup>) и ниже, в то время как прямое рентгенофлуоресцентное определение на спектрометре «Спектроскан» возможно лишь при концентрациях 100 мкг/см<sup>3</sup> и выше. Твердые концентраты могут быть многократно использованы для градуировки прибора.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ КОРРЕКЦИЯ МАТРИЧНЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ СПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ

А.А. Пулин

Уральский государственный технический университет -УПИ, НИЛ  
электроники рентгеновских приборов  
620002, Екатеринбург, Мира, 19  
lelik@dpt.ustu.ru

При количественном рентгенофлуоресцентном анализе матричные эффекты усложняют связь между интенсивностью характеристического рентгеновского излучения пробы и содержанием определяемых элементов. С помощью математических методов возможно расчетным путем учесть влияние матрицы. Расчетные методы используются для нахождения концентраций и не зависят от выбора способа приготовления образцов.

С целью уменьшения трудностей расчетов при анализах, предложен метод [1], объединяющий модель фундаментальных параметров с моделью коррекции по концентрации, использующий уравнение связи вида:

$$C_i = E_i R_i \left( 1 + \sum_{j \neq e}^n \alpha_{ij} C_j \right), \quad (1)$$

где  $E_i$  – коэффициент пропорциональности (определяется в процессе калибровки [2]),  $R_i$  – относительные интенсивности. Сумма содержит  $(n-1)$  слагаемых из которых исключен элемент  $e$ , количественное содержание которого не представляет особого интереса (например, железо в нержавеющей стали). Определение коэффициентов  $\alpha_{ij}$  осуществляется из теоретических соотношений. Основой является разложение  $C_i/R_i$  в ряд Тейлора около предварительно заданного “среднего состава”:

$$\frac{C_i}{R_i} = E_i (1 + \delta_{i1} \Delta C_1 + \delta_{i2} \Delta C_2 + \dots + \delta_{in} \Delta C_n), \quad (2)$$

где  $E_i$  – обычно постоянная величина и

$$\Delta C_i = C_i - C_{i,average}, \quad (3)$$

$\delta_{ij}$  – частные производные  $C_i/R_i$  по концентрациям  $C_j$ . Значения  $\delta_{ij}$  получены из модели фундаментальных параметров. Используя

$$\sum_{j=1}^n \Delta C_j = 0, \quad (4)$$

один элемент может быть исключен. В итоге выражение для коэффициентов  $\beta_{ij}$  имеет вид

$$\hat{\alpha}_{ij} = \frac{\hat{\alpha}_{ij}}{1 - \sum_{j \neq e} \hat{\alpha}_{ij} C_{j,average}}, \quad (5)$$

где

$$\beta_{ii} = \delta_{ii} - \delta_{ie} \quad (6)$$

и все  $\delta_{ij}$ , содержащие  $\delta_{ie}$ , равны нулю.

Главным недостатком основного способа является ограниченность диапазона определяемых концентраций, ввиду того, что «средний» состав задается априорно, следовательно, должны быть заранее известны элементы матрицы. Поэтому, диапазон концентраций определяется наперед заданной ошибкой, проявляющейся в величине отклонения касательной  $\delta_{ij}$  от  $(n-1)$ -мерной поверхности  $C_i/R_i = f(C_j)$ . Автором предложен способ расчета  $\alpha$ -коэффициентов непосредственно во время измерения на основе качественного анализа и определения  $R_i$ , что позволяет задавать точку «среднего» состава конкретно для каждой матрицы. В связи с этим, снимаются ограничения, налагаемые на диапазон определяемых концентраций, обусловленные увеличением  $\Delta C_i$ .

Данный метод применим для широкого диапазона материалов, таких как стали, латуни, сплавы циркония и прочие однородные и гомогенизированные материалы, и хорошо учитывает влияние химического состава образца на интенсивность флуоресценции. Правильность результатов, полученных этим способом определяется, в основном, фундаментальными параметрами (массовые коэффициенты поглощения, выход флуоресценции и т.д.). Ввиду большого количества расчетов, для данного метода, как и для регрессионного анализа, требуется ЭВМ и соответствующее программное обеспечение [3].

#### Литература:

1. W.K. de Jongh. X-ray fluorescence analysis applying theoretical matrix corrections. Stainless steel // X-ray spectrometry. 1973. № 2.
2. Handbook of X-ray spectrometry: methods and techniques / Ed. by R. Van Grieken, A. Markowicz. 1990. 704p.
3. Пулин А.А. Программное обеспечение для рентгенофлуоресцентных анализаторов // Аналитика и контроль. 2002. Т.6, № 4. С.449-453.



### **АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ГЕКСАФТОРИДЕ УРАНА С ПОМОЩЬЮ ГАЗОВОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

*Б.Г.Джаваев, О.В.Елистратов, В.А.Калашников, А.В.Сапрыгин  
Уральский электрохимический комбинат  
624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского, 2*

Стандарты ASTM регламентируют допустимое содержание в природном и обогащенном гексафториде урана углеводородов, хлоруглеводородов и частично замещенных галоидоуглеводородов, суммарная молярная доля которых не должна превышать 0,01 %.

Приведенная в стандарте ASTM C761 (разделы 47-53) методика масс-спектрометрического определения содержания органических соединений методом форсированного ввода пробы в газовый масс-спектрометр является полуколичественной и не обеспечивает контроль всех органических соединений в гексафториде урана. В связи с этим в Центральной заводской лаборатории (ЦЗЛ) Уральского электрохимического комбината (УЭХК) были разработаны и успешно используются различные методы анализа органических соединений в  $UF_6$  с помощью газовой масс-спектрометрии.

Одним из разработанных методов анализа является метод с концентрированием примесей путем хемосорбции  $UF_6$  при температуре ~330 К на поверхности гранулированного фтористого натрия. Реактор со специально подготовленным NaF устанавливается в области высокого вакуума масс-спектрометра между дозирующим клапаном и источником ионов. При вводе анализируемой смеси гексафторид урана сорбируется на NaF, в то время как примеси свободно поступают в источник ионов масс-спектрометра. Таким образом, концентрирование примесей проходит одновременно с регистрацией масс-спектров. Предел обнаружения метода для различных соединений составляет  $10^{-4} \div 10^{-5}$  мол %.

Общее содержание органических примесей в гексафториде урана может быть определено методом их термической деструкции до перфторметана. Для проведения измерений пробу  $UF_6$  массой 0,3±1,0 г конденсируют в специальный никелевый реактор, который постепенно нагревают до температуры ~1100 К.

При этом гексафторид урана переходит в тетра- и пентафториды с выделением атомарного фтора, а органические примеси разлагаются до углерода с последующим фторированием до перфторметана ( $CF_4$ ). Определение количества  $CF_4$  в продуктах термической деструкции проводят с помощью газового масс-спектрометра.

Определение содержания, состава и средней молекулярной массы тяжелых фторуглеродов осуществляется с помощью методики, реализованной на газовом хромато-масс-спектрометре MAT-95XL (ThermoFinnigan, Германия). Для проведения измерений проводят гидролиз  $UF_6$ , экстракцию фторуглеродов из раствора уранилфторида и анализ полученного экстракта путем его введения в масс-спектрометр через газовый хроматограф. Регистрацию масс-спектров отрицательных ионов проводят в режиме химической ионизации. Предел обнаружения фторуглеродов в  $UF_6$  данным методом составляет ~0,02 ppm. Относительная погрешность анализа не превышает 20 %.

### **ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

*Б.А.Сермягин, А.И.Скориков, Л.Ю.Сычева, Е.С.Бородина  
Федеральное государственное унитарное предприятие "Комбинат  
ЭЛЕКТРОХИМПРИБОР"  
624200, Лесной Свердловской обл.  
main@ehp-atom.lesnoy.ru*

В течение последних десятилетий метод **ТИМС** (масс-спектрометрия термической ионизации) занял преимущественную позицию для рутинных измерений изотопного состава изотопно-обогащенных твердых веществ и может использоваться для подавляющего большинства элементов. В настоящее время, **ТИМС** все более и более заменяется для этих измерений методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (**ИСП МС**) из-за его превосходной чувствительности и достаточной точности и воспроизводимости измерений. Кроме того, **ИСП МС** имеет более легкую подготовку образца при выделении и очистке аналита. Более того, **ИСП МС**:

1. Может применяться для почти всех элементов, в то время

как ТИМС не эффективна для элементов с высоким потенциалом ионизации (*Cd, Te, Os, Ir*);

2. Обладает значительно более высокой производительностью при смене образцов;

3. Требуется меньших количеств образца (до уровня менее микрограммов);

4. Не имеет временных эффектов дискриминации масс.

В то же время, метод ИСП МС обладает своим набором погрешностей, которые резко снижают правильность (accuracy) и воспроизводимость (precision) измерений. Факторами, снижающими точность измерений, являются:

1. дискриминация по массе (*mass bias*);

2. низкая точность калибровки чувствительности по изотопам, имеющим малую концентрацию.

Эти эффекты, не всегда существенные при анализе малых вариаций изотопного состава природных образцов, негативно сказываются на точности измерений изотопно-обогащенных образцов.

В работе описаны приемы, используемые при разработке методик выполнения измерений (МВИ) изотопного состава изотопно-обогащенных веществ, получаемых при электромагнитном разделении стабильных изотопов:

1. использование набора лабораторных стандартных образцов изотопного состава (изотопно-обогащенных), сертифицированных методом ТИМС, для калибровки ИСП МС и постоянного контроля правильности результатов измерений;

2. использование при выполнении текущих измерений т.н. внутренних изотопных стандартов (изотопно-обогащенных и природного изотопного состава) для повышения правильности и воспроизводимости определения коэффициентов дискриминации;

3. использование лабораторных стандартных образцов изотопного состава (изотопно-обогащенных и природного изотопного состава), имеющих набор изотопов с достаточно высокими концентрациями (как правило > 10 % ат.) для повышения точности калибровки чувствительности к индивидуальным изотопам.

Применение указанных выше приемов позволило разработать ряд практических методик измерения изотопного состава изотопно-обогащенных веществ методом ИСП МС (на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой "Perkin-Elmer SCIEX ELAN 6000") с погрешностями, не превышающими погрешности стандартных методик измерений методом ТИМС (Li, Mg, Ca, Ti, Cr, Pd, In, Sb, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tl, Pb).

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОНООБМЕННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО- СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ АНАЛИЗА ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

В.М.Голик, С.В.Голик, Б.Г.Джаваев, А.В.Сапрыгин

Уральский электрохимический комбинат

624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского, 2

Измерение соотношения изотопов урана в природных и сточных водах, снеге, почве, донных отложениях позволяет оценить степень техногенного влияния работы разделительных заводов на объекты окружающей среды.

В Центральной заводской лаборатории Уральского электрохимического комбината для определения изотопного состава урана в объектах окружающей среды используется метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на базе масс-спектрометра ELEMENT-2 фирмы Finnigan MAT.

Возможности этого метода:

- высокая чувствительность –  $10^{-12}$  г/л;

- одновременная регистрация всех интересующих изотопов;

- относительно небольшой объем пробы, необходимый для проведения измерений (€5 мл).

Возможности метода ограничены следующими обстоятельствами:

- суммарное количество растворенных веществ в растворе для измерений не должно быть более 1 г/л.

- несмотря на сверхвысокую чувствительность, ее недостаточно для прямого измерения содержания «малых» изотопов урана в ряде объектов (снег, природные и сточные воды).

Для извлечения радионуклидов урана из объектов окружающей среды предложено использовать волокнистые комплексообразующие сорбенты, разработанные в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва. Они предназначены для сорбционного извлечения радионуклидов из нейтральных и азотнокислых солевых растворов. Волокнистые сорбенты позволяют достигать высокой степени извлечения элементов за более короткое время по сравнению с гранулированными сорбентами благодаря хорошему кинетическому свойству и большой развитой поверхности. Использование для извлечения изотопов урана динамического режима оказалось более предпочтительным. Используя пластиковый сорбционный

патрон, удалось добиться высокой степени сорбции и исключить загрязнение. Свидетельством радиохимической чистоты выполняемых операций является неизменность изотопного состава урана в исходном модельном растворе и после выполнения операции десорбции азотной кислотой. При использовании исходного раствора объемом 1,5 л и десорбции в объем 20 мл достигается концентрирование определяемых изотопов урана в 75 раз.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАРМАКОКИНЕТИКИ ОРТОТАНТАЛАТА ЛАНТАНА МЕТОДОМ ICP-MS

*В.Т.Суриков, М.Г.Зуев, Л.П.Ларионов\**  
Институт химии твердого тела УрО РАН  
620219, Екатеринбург, Первомайская, 91  
surikov@ihim.uran.ru

*\*Уральская государственная медицинская академия  
620219, Екатеринбург, Репина, 3*

Ортотанталат лантана (ОТЛ)  $\text{LaTaO}_4$  представляет большой интерес для использования в качестве рентгеноконтрастного вещества при рентгенологических исследованиях, поскольку, по сравнению с известными аналогами, обеспечивает увеличение контрастности в 1,5-2 раза. В монографиях [1, 2] показано, что ОТЛ - безопасное вещество, не обладающее острой токсичностью, местнораздражающим, кожно-резорбтивным, сенсibiliзирующим, мутагенным действием, не оказывающее отрицательного действия на общее состояние и массу подопытных животных, функциональные показатели важнейших систем организма, показатели периферической крови и биохимические показатели плазмы крови.

Для внедрения ОТЛ в практику необходимы также фармакокинетические исследования. С этой целью проведен контроль содержания лантана и тантала в сердце, легких, почках, селезенке, печени, крови, моче и фекалиях экспериментальных животных (крыс), получающих перорально  $\text{LaTaO}_4$ .

Исследование выполняли с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), отличающейся высокой чувствительностью и методической простотой, на приборе Spectromass 2000 (Spectro Analytical Instruments GmbH, Германия). Пробы разлагали в смеси серной и азотной кислот (из расчета 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 2 мл  $\text{HNO}_3$  на 1 г образца) с нагреванием в началь-

ной стадии. Процесс происходил быстро, сопровождаясь вспениванием и выделением бурых паров (менее характерно для мочи). Полученные растворы перемещали в мерные колбы емкостью 100 мл, заполняя их бидистиллированной водой до метки, перемешивали, фильтровали (синяя лента) и в пробирках разбавляли такой же водой до содержания образцов 1 г/л. Эти растворы вводили в ВЧ аргоновую плазму (1,35 кВт, 27,12 МГц) в виде тонкодисперсного аэрозоля пневматическим распылением. Для измерений ( $3 \times 100$  мсек/изотоп) использовали наиболее представительные изотопы лантана и тантала:  $^{139}\text{La}$  (99,9 %) и  $^{181}\text{Ta}$  (99,9 %). Концентрационную калибровку, обработку интенсивностей и вычисление результатов с инструментальной относительной погрешностью  $\pm 10-30$  % обеспечивала программа ParQuant. Пределы обнаружения (ПО) при низком уровне сигналов холостого раствора достигали  $1 \cdot 10^{-7}\%$  относительно массы образцов (или 0,001 мкг/л в растворах).

Исследованием установлено, что ОТЛ в значимом количестве присутствовал только в фекалиях крыс. В растворах таких образцов подавляющая часть  $\text{LaTaO}_4$  находилась в осадке (его масса зависела от назначенной дозировки получения препарата и фактора времени), а суммарное содержание La и Ta в жидкой фазе растворов не превышало предел растворимости  $\text{LaTaO}_4$  в выбранных условиях разложения образцов, экспериментально оцененный как  $\sim 1$  %. Следовательно, переход La и Ta в раствор в этом случае можно рассматривать как результат частичного растворения  $\text{LaTaO}_4$  в смеси агрессивных неорганических кислот, но не как следствие его перехода в растворимую форму после нахождения в организме крыс. В растворах остальных образцов осадков  $\text{LaTaO}_4$  не наблюдали, содержание La и Ta было в  $10^{3-5}$  (иногда  $10^{2-3}$ ) раз меньше, чем в предыдущем случае, как в жидкой фазе растворов, так и в образцах (после пересчета на их массу) и находилось на уровне ПО, иногда превышая его на 1-2 порядка. Такие колебания следовых концентраций вероятно могли быть следствием случайных загрязнений образцов, посуды и др. инструментария при пробоотборе, пробоподготовке и измерениях. Полученные результаты позволяют сделать вывод об отсутствии всасывания ОТЛ через слизистые желудочно-кишечного тракта экспериментальных животных.

### Литература:

1. Зуев М.Г., Ларионов Л.П. Соединения РЗЭ с простыми и сложными анионами переходных металлов V группы. Екатеринбург, 1999. 283 С.

2. Зуев М.Г., Ларионов Л.П. Таловые рентгеноконтрастные вещества. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 155 С.

## МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ИЗОТОПНОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРОДУКЦИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПРОИЗВОДСТВА ОБОГАЩЕННЫХ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ

*Е.С.Бородина, Б.А.Сермягин, А.И.Скориков, Л.Ю.Сычева,  
Л.Н.Черепанов*

*Федеральное государственное унитарное предприятие "Комбинат  
ЭЛЕКТРОХИМПРИБОР"  
624200, Лесной Свердловской обл.  
main@ehp-atom.lesnoy.ru*

Электромагнитное производство Федерального государственного унитарного предприятия "Комбинат Электрохимприбор" (город Лесной, Свердловская область) является одним из основных поставщиков обогащенных стабильных изотопов на мировой рынок. Основной объем технологического контроля хода процесса разделения и сертификации продукции этого производства выполняется масс-спектрометрической лабораторией Центральной лаборатории комбината. При этом выполняются следующие виды анализов:

- Анализ химического состава рабочего вещества, поступающего для разделения, (примеси, химическая форма) – ИСП МС, молекулярная МС, рентгеноструктурный анализ;
  - Исследование распределения количества вещества, напыленного на пластины приемников ионов, и его изотопный состав – ИСП МС;
  - Контроль чистоты реактивов, используемых для выделения и переработки изотопно-обогащенного вещества, – ИСП МС;
  - Измерение содержания обогащенного вещества в т.н. "технологических растворах" и его изотопного состава – ТИМС, ИСП МС;
  - Сертификация продукции изотопного производства – измерение изотопного состава и содержания примесных элементов – ТИМС, ИСП МС;
  - Экологические исследования – измерение содержания элементов в отходах и выбросах электромагнитного производства.
- За 50 лет работы лаборатории выполнено значительное ко-

личество научно-исследовательских и конструкторских работ по улучшению метрологических характеристик масс – спектрометрического метода измерения, его объективизации и автоматизации, созданию базы стандартных образцов изотопного состава. Выполнено более 50 тысяч анализов обогащенных изотопов 48 элементов. В таблице указаны элементы, разделение которых выполнено в течение описываемого периода времени, и масс-спектрометрический контроль изотопного и химического состава которых проводится лабораторией.

Для аттестации МВИ изотопного состава методами ТИМС и ИСП МС в области реальных концентраций обогащенных изотопов создана картотека стандартных образцов (СО) изотопного состава изотопно-обогащенных образцов: ~ 400 СО [1]. Около 100 СО изотопного состава аттестовано методом ТИМС. Воспроизводимость (precision) и правильность (accuracy) измерений изотопного состава природных и обогащенных образцов соответствуют параметрам точности, указанным в таблицах ИЮПАК [2, 3].

Li		B							
	Mg		Si		S				
K	Ca		Ti	V	Cr		Fe		Ni
Cu	Zn	Ga	Ge		Se				
Rb	Sr		Zr		Mo		Ru		Pd
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te				
	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os		Pt
	Hg	Tl	Pb						
Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Lu	

В работе приведены данные о метрологических характеристиках серийно применяемых методик изотопного анализа (ТИМС и ИСП МС) в диапазоне изотопных концентраций 0,001 – 99,999 % ат., описаны приёмы корректировки систематических погрешностей (изотопного фракционирования для метода ТИМС и т.н. mass bias для ИСП МС).

Определение содержания примесных элементов в твердых изотопно-обогащенных образцах вещества выполняется на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой "Perkin-Elmer SCIEX ELAN 6000", что позволило полностью вытеснить ранее применявшийся метод атомно-эмиссионной спектроскопии. При этом на порядки сокращен расход дорогостоящего изотопно-обогащенного вещества и резко расширено число определяемых элементов (с 10-15 до 70 – от Li до U) [2]. Особое внимание



при этом обращено на минимизацию влияния процедур подготовки пробы на правильность анализа. Сравнение наших результатов с данными измерений ГИРЕДМЕТ (искровой масс-спектрометр с двойной фокусировкой JMS-01-BM2) и университета MacMaster (Канада) (ИСП МС "Perkin-Elmer SCIEX ELAN 5000") указывает на достаточную точность и чувствительность применяемой методики [4, 5, 6,].

#### Литература:

1. Картоотека стандартных образцов изотопного состава обогащенных стабильных изотопов. ЦЗЛ ФГУП "Комбинат Электрохимприбор".
2. [www.iupac.org/iso.pdf](http://www.iupac.org/iso.pdf)
3. Сермягин Б.А. Опыт работы масс-спектрометрической лаборатории при контроле качества продукции электромагнитного производства стабильных изотопов / Б.А. Сермягин, А.И. Скориков, Л.Н. Черепанов // Аналитика и контроль. 2002. № 3. С.285-288.
4. Сычева Л.Ю. Разработка методики измерения содержания примесных элементов в твердом изотопно-обогащенном веществе методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / Сычева Л.Ю., Сермягин Б.А., Скориков А.И. // Отчет о НИР. ЦКЛ ФГУП "Комбинат Электрохимприбор". Инв. №13170. 2003. 50 с.
5. Хлорид рубидия. Сертификат изотопного и химического состава. Лаборатория масс-спектрометрии и хроматографии. Испытательный аналитико-сертификационный центр Гиредмета. Пробы NN 1 (РН-1), 3 (РН-7). Серийные №№ 9920.02, 9921.02 от 04.07.2002.
6. Ковалев И.Д. Лазерный масс-спектрометрический анализ изотопно-обогащенных твердых веществ / И.Д. Ковалев, А.М. Потапов // Западская лаборатория. 1998. № 8, С.19-23.

### **МЕТОДИКА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ-99 В ЗАКИСИ-ОКИСИ И ГЕКСАФТОРИДЕ УРАНА**

*В.М.Голик, С.Л.Иванов, Ю.М.Кежутин, А.В.Сапрыгин, С.А.Трепачев  
Уральский электрохимический комбинат  
624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского, 2*

Разработана методика определения содержания технеция-99 в закиси-окиси и гексафториде урана любой степени обогащения по урану-235. Методика метрологически аттестована при

содержании технеция-99 в пробе от 0,5 до 10 нг/г U, что соответствует требованиям к качеству гексафторида урана, предъявляемым стандартами ASTM C787-96 и C996-96. При этом значение суммарной погрешности измерений составляет 15 %. Предел обнаружения технеция-99 при анализе пробы массой 2 г по урану составляет 0,02 нг/г U.

Методика предусматривает перевод проб в раствор и экстракционное отделение технеция-99 от урана метилэтилкетонном из карбонатной среды. При экстракционном выделении технеция осуществляется эффективная очистка от урана, степень очистки составляет приблизительно  $10^6$ . Реэкстракт, содержащий технеций, анализируют методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, используя масс-спектрометр VG PQ ExCell. В качестве градуировочных растворов при измерениях используют стандартные образцы содержания технеция в уране, аттестованные с погрешностью 3 %. Потери технеция в процессе пробоподготовки учитывают путем введения коэффициента химического выхода, различного для анализа закиси-окиси и гексафторида урана. При анализе также учитывают возникающие изобарные наложения со стороны Ru-99 и полиатомным ионом MoH<sup>+</sup>.

Данная методика обладает рядом неоспоримых преимуществ перед бета-радиометрической методикой: существенно меньшей продолжительностью анализа, более низким пределом обнаружения и более высокой точностью результатов анализа.

### **МЕТРОЛОГИЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ИЗОТОПНО- ОБОГАЩЕННЫХ ВЕЩЕСТВ**

*Б.А.Сермягин, А.И.Скориков, Е.С.Бородина  
Федеральное государственное унитарное предприятие  
"Комбинат ЭЛЕКТРОХИМПРИБОР"  
624200, Лесной Свердловской обл.  
main@ehp-atom.lesnoy.ru*

Масс-спектрометрическая лаборатория Центральной лаборатории Федерального государственного унитарного предприятия "Комбинат Электрохимприбор" (город Лесной, Свердловская область) выполняет анализ состава обогащенных изотопов элементов периодической системы. Разделение изотопов осуществляется на электромагнитном сепараторе (установка СУ



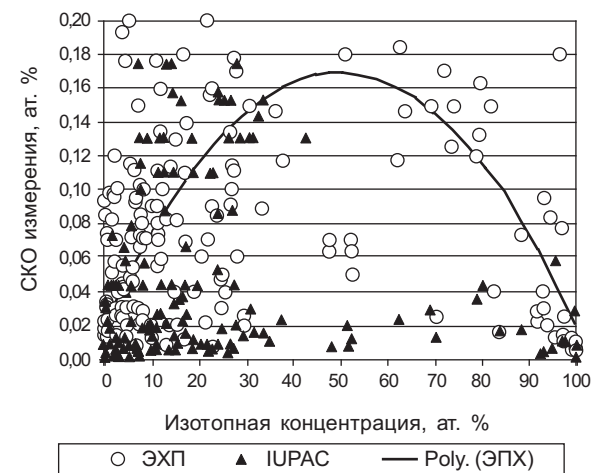
– 20). За 50 лет работы лаборатории выполнено значительное количество научно-исследовательских и конструкторских работ по улучшению метрологических характеристик масс-спектрометрического метода измерения, его объективизации и автоматизации, созданию базы стандартных образцов изотопного состава. Систематически проводилась работа по минимизации расхода дорогостоящего изотопно-обогащенного вещества на проведение анализа. Выполнено более 45 тысяч анализов обогащенных изотопов 48 элементов. В таблице указаны элементы, разделение которых выполнено в течение описываемого периода времени, и масс-спектрометрический контроль изотопного состава которых проводится лабораторией.

Li		B							
	Mg		Si		S				
K	Ca		Ti	V	Cr		Fe		Ni
Cu	Zn	Ga	Ge		Se				
Rb	Sr		Zr		Mo		Ru		Pd
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te				
	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os		Pt
	Hg	Tl	Pb						
Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Lu	

Для контроля изотопного состава используется масс-спектрометрический метод – для подавляющего большинства элементов это метод так называемой масс-спектрометрии термической ионизации (TIMS). Лаборатория оснащена 6 автоматизированными масс-спектрометрическими комплексами, разработанными на базе стандартных масс-спектрометров МИ 1201Т.

При отработке методик изотопного анализа критерием правильности (ассурасу) результатов измерений (отсутствия систематических погрешностей) является совпадение результата многократных измерений образцов природного изотопного состава с данными, табулированными IUPAC [1]. Отклонения изотопных отношений от табулированных, получаемые в результате измерений, не должны превышать величину  $\varepsilon = 1\%$  (для элементов, имеющих постоянные изотопные распространенности). Воспроизводимость измерений определяется выполнением многократных измерений обогащенных образцов и образцов природного изотопного состава ( $n = 30$ ). На рисунке приведены значения СКО однократных измерений изотопных концент-

раций для изотопов с природной распространенностью, приведенные в таблице IUPAC [1] и наши данные для природных и обогащенных изотопов, полученные при метрологической аттестации МВИ изотопного состава 35 элементов. Обобщенная кривая зависимости  $S_{\text{изм}} = f(C_{\text{изм}})$  (функция погрешности МВИ), приведенная на рис., используется для определения погрешности результатов серийных измерений.



Воспроизводимость измерения изотопного состава

Для аттестации методик измерений изотопного состава в области реальных концентраций обогащенных изотопов в лаборатории создана картотека стандартных образцов (СО) изотопного состава изотопно-обогащенных образцов: ~ 400 СО [2]. Около 100 СО изотопного состава аттестовано методами статической масс-спектрометрии. Аттестация СО, в связи с достаточно высокой трудоемкостью этого процесса, выполняется по мере возникновения практической потребности в данных СО. Это, в свою очередь, связано с проведением очередной кампании разделения того или иного элемента. Кроме того, совместно с УНИИМ выполнена работа по созданию 4-х Государственных стандартных образцов изотопного состава ( $\text{Ca}^{40}$ ,  $\text{Ca}^{48}$ ,  $\text{Sr}^{88}$  и  $\text{Tl}^{205}$  - ГСО 7548, 7549, 7550, 7701 - 99).

#### Литература:

1. [www.iupac.org/iso.pdf](http://www.iupac.org/iso.pdf)
2. Картотека стандартных образцов изотопного состава обогащенных стабильных изотопов. ЦЗЛ ФГУП "Комбинат Электрохимприбор".

## МТИ-350Г-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УРАНА В РАЗДЕЛИТЕЛЬНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

*А.С.Штань\**, *Л.Н.Галь\*\**, *В.А.Калашников*, *Ю.Н.Залесов*, *А.Б.Малеев*,  
*Д.В.Новиков*, *А.В.Сапрыгин*

*Уральский электрохимический комбинат*

*624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского, 2*

*\*Всероссийский научно-исследовательский институт технической  
физики и автоматизации*

*115230, Москва, Варшавское шоссе, 46*

*\*\*Институт аналитического приборостроения РАН*

*198103, Санкт-Петербург, Рижский пр., 26*

В 2003 г. на Уральском электрохимическом комбинате начат выпуск нового российского масс-спектрометра типа МТИ-350Г – специализированного комплекса для измерения изотопного состава урана в газовых технологических пробах, предназначенного для предприятий ядерно-топливного цикла с использованием в составе оборудования АСУТС разделительного производства. Прецизионное измерение изотопного состава урана полностью автоматизировано и выполняется в соответствии с требованиями российских и международных стандартов. В масс-спектрометре используется ряд оригинальных узлов и систем обеспечивающих высокие аналитические характеристики прибора:

- ионно-оптическая система с высокой дисперсией;
- источник ионов с молекулярным режимом натекания пробы в ионизационную камеру;
- многоколлекторный приемник ионов с регулируемым положением коллекторов;
- система напуска с пониженным расходом вещества пробы;
- управляющая ЭВМ на базе промышленного компьютера повышенной надежности;
- система информационного обмена на основе высокоскоростного и надежного интерфейса CAN (Controller Area Network);
- специализированное программное обеспечение, осуществляющее управление масс-спектрометрическим комплексом, и выполняющее полностью автоматический цикл измерений изотопного состава урана.

Масс-спектрометр типа МТИ-350Г обладает следующими характеристиками:

- значение ускоряющего напряжения – 8 кВ;

- верхнее значение диапазона массовых чисел при ускоряющем напряжении 8 кВ – не менее 360;
- разрешающая способность, измеренная на уровне 10 % интенсивности пиков масс-спектра урана – не менее 750;
- расход пробы не превышает 0,5 мг/ч;
- изотопический порог чувствительности не более  $1 \cdot 10^{-5}$  (10 ppm);
- фактор памяти – не более 1,005;
- воспроизводимость измерения отношения уран-235/уран-238 в природном уране – менее 0,02 %;
- режим работы – непрерывный, круглосуточный;
- срок службы – не менее 10 лет.

## НЕПТУНИЙ-237. МЕТОДИКА МАСС- СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ГЕКСАФТОРИДЕ УРАНА

*В.М.Голик*, *С.Л.Иванов*, *С.А.Трепачев*, *А.В.Сапрыгин*

*Уральский электрохимический комбинат*

*624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского, 2*

Разработана методика определения содержания изотопа нептуний-237 в урановых продуктах разделительного производства. Методика выполнения измерений метрологически аттестована при содержании нептуния-237 в анализируемой пробе от 0,01 до 0,1 Бк/г U. При этом значение суммарной погрешности составляет 12 %. Предел обнаружения нептуния-237 составляет  $3 \cdot 10^{-4}$  Бк/г U.

При анализе гексафторида урана пробы предварительно переводят в закись-окись урана методом пирогидролиза. Пробу закиси-окиси урана переводят в раствор уранилнитрата при помощи азотной кислоты. Отделение нептуния от урана проводят методом экстракции Np (IV) раствором теноилтрифторацетона в ксилоле (0,5 моль/л). При экстракционном выделении нептуния осуществляется эффективная очистка от урана, степень очистки приблизительно составляет  $10^6$ . Растворы после реэкстракции нептуния анализируют методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре типа VG PQ ExCell.

При анализе урановых материалов с высоким содержанием изотопа уран-236 необходимо учитывать изобарическое наложение, обусловленное присутствием иона  $^{236}\text{U}^+$ .

Данная методика имеет ряд преимуществ по сравнению с

альфа-спектрометрическими методиками: меньшая продолжительность анализа, существенно более низкий предел обнаружения, отсутствие спектральных наложений и более высокая точность результатов анализа.

## **НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВРЕМЯПРОЛЕТНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИМПУЛЬСНОЙ ИОНИЗАЦИЕЙ ПРОБЫ В ТОНКОСТЕННОМ МЕТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛОМ КАТОДЕ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ИОНИЗАЦИЕЙ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ**

*А.А.Ганеев, М.Кузьменков, М.В.Воронов, С.В.Потапов  
Санкт-Петербургский государственный университет*

Аналитическая система включающая в себя импульсный тлеющий разряд и времяпролетный масс-спектрометр является эффективным инструментом для анализа проводящих и непроводящих образцов [1], а также жидких проб [2]. Использование короткого импульсного разряда с длительностью 10-30 мксек позволяет достичь высокой эффективности распыления и ионизации для всех видов проб. Но эффективность транспортировки ионов от разрядной ячейки до времяпролетного масс-спектрометра не очень велика, что связано со следующими процессами:

1. Скорость уменьшения потенциала катода после выключения импульса не очень велика – поэтому существенная часть ионов образовавшихся во время разряда и после него собираются на катоде.

2. Часть ионов рассеиваются на входе в масс-спектрометр из-за неоднородного распределения поля на входном отверстии.

3. Ионно-химические реакции уменьшают поток ионов пробы из разрядной ячейки в масс-спектрометр.

Эффективность транспортировки ионов может быть увеличена при использовании обратного поля. В этом случае катодный потенциал меняется от минус 1000-2000 В во время разряда до плюс 10-100 В после разряда. Кроме того часть нейтральных атомов пробы попавших в масс-спектрометр ионизируется с помощью электронной пушки.

В настоящем докладе представлены экспериментальные результаты полученные с помощью подобной аналитической системы. Эти данные сравниваются с результатами полученными с

помощью компьютерной модели описывающей процессы в импульсном разряде в тонкостенном металлическом полом катоде [2].

Применение обратного поля позволило увеличить ионный поток в 2-5 раз, правда при этом уменьшилось различие во временах транспортировки ионов пробы и газовых примесей (это различие позволяет уменьшить фоновые ионные сигналы). Использование электронной пушки дало возможность увеличить поток ионов пробы и уменьшить поток фоновых ионов.

### *Литература:*

1. Hang W., Baker C., Smith B.W., Winefordner J.D. and Harrison W.W. / J. Anal. At. Spectrom., 1997. № 2. P.143-150.
2. Potapov S., Izrailov E., Vergizova V., Voronov M., Suprunovich S., Slyadnev M. and Ganeev A. / J. Anal. At. Spectrom. 2003 in press.

## **О ПРОБЛЕМАХ АНАЛИЗА ОСМИЯ В РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКЦИОННОЙ ПЛАЗМОЙ**

*Г.А.Шевелев, Ж.Т.Кажмуратов, О.М.Пахорукова, Г.К.Касенова,  
М.И.Мадин*

*Центр кассовых операций и хранения ценностей государственного учреждения "Национальный Банк Республики Казахстан"*

Осмий, как известно, относится к металлам платиновой группы. Однако, в отличие от элементов платиновой группы осмий при взаимодействии с азотной кислотой или смесью соляной и азотной кислот образует окись  $OsO_4$ , которая при температурах выше 50 °С полностью улетучивается при растворении. Потеря осмия по описанному выше механизму происходит как при растворении металлического осмия, так и сплавов на различной основе, содержащих осмий, а также при растворении руд, концентратов, содержащих осмий. Благодаря высокой летучести осмия разработан стандарт на метод определения его чистоты, основанный на отгонке окислов осмия при его нагревании в токе кислорода с последующим взвешиванием остатка после отгонки. Кроме того, существует метод растворения металлического осмия путем сплавления его с КОН и дальнейшим разложением в кислотах. Эти методы имеют один общий

недостаток – длительность процедуры и внесение загрязнений, особенно при определении чистоты осмия.

В лаборатории Центра кассовых операций и хранения ценностей государственного учреждения “Национальный Банк РК” (далее – лаборатория Центра) разработан и широко применяется метод автоклавного разложения в микроволновой печи в среде царской водки металлического осмия, а также сплавов, концентратов, руд, содержащих осмий.

Используется также метод определения осмия и других металлов платиновой группы в металлических сплавах при электроискровом отборе проб и последующим анализом на масс-спектрометре ICP – MS.

При использовании перечисленных выше методов пробоподготовки проведены анализы чистого металлического осмия  $^{187}\text{Os}$  при содержании 99,95% по основному металлу. Показано, что при анализе растворов наблюдаются следующие ионы окислов:  $\text{OsO}$ ,  $\text{OsO}_2$ ,  $\text{OsO}_3$ ,  $\text{OsO}_4$  с относительными интенсивностями, соответственно:  $2,10^{-3}$ ,  $2,10^{-4}$ ,  $1,10^{-4}$ ,  $2,10^{-5}$  к основному изотопу  $^{187}\text{Os}$ .

При использовании метода микроволнового автоклавного разложения сплавов, концентратов, руд и других материалов осмий остается в растворе, при этом интенсивность ионов осмия возрастает в 10 – 13 раз по отношению к интенсивности ионов осмия в растворе, не подвергнутому нагреванию в тех же условиях. Кроме того, при измерениях временных сканов (зависимости интенсивности сигналов от тока ионов осмия и других элементов), наблюдается медленный выход тока ионов осмия на максимум и медленное его падение (по экспоненте) при промывании системы ввода. Т.е. наблюдается отклик сигнала (его профиль) на ввод раствора не ступенчатообразный, как в общем случае, а возрастающий и спадающий по экспоненте. Временной скан осмия в растворе, не подвергнутом нагреванию, представляет обычный ступенчатый профиль. Увеличение выхода ионов происходит на постоянную величину уже при мощности 100 – 400 Ватт в течение 20 минут и не зависит от дальнейшего увеличения мощности и времени обработки в микроволновой печи.

Обнаруженный эффект использовался нами для определения  $^{187}\text{Os}$  на фоне  $^{187}\text{Re}$  в Джекказканских рудах и медных концентратах. На масс-спектрометрах высокого разрешения не удается разделить  $^{187}\text{Re}$  и  $^{187}\text{Os}$ , так как для этого необходимо разрешение более 100000. Обнаруженный “термохимический эффект” увеличения выхода ионов осмия из термически обработанных растворов и его медленное вымывание из системы

ввода позволяет идентифицировать  $^{187}\text{Os}$  на фоне  $^{187}\text{Re}$  и определять его содержания количественно в рудах, концентратах, сплавах. Пределы обнаружения осмия, полученные при анализах растворов руд и концентратов, составляет  $\approx(1 - 10)$  ppb. Растворы с осмием, хранившиеся в течение нескольких дней, теряют термохимический эффект, однако после очередной термической обработки эффект появляется вновь.

Указанный “термохимический эффект” не наблюдается при анализе тех же образцов при лазерном и электроискровом отборе проб на металлических и порошкообразных пробах.

Содержание  $^{187}\text{Os}$  и  $^{192}\text{Os}$  в образцах (ИГН)

Образец	Содержание $^{187}\text{Os}$ , ppb	Содержание $^{192}\text{Os}$ , ppb	Изотопное отношение $^{187}\text{Os}/^{192}\text{Os}$	Содержание $^{185}\text{Re}$
23	27	<1	>27	6
12	35	<1	>35	7,4
2	1	<1	>1	3,6
8	45	<1	>45	18
4	35	<1	>35	2,1
26	35	<1	>35	0,7
17-1	27	<1	>27	
17-2	700	3,5	200	
Дутова-1	3300	10	330	
Дутова-2	$\leq 1$	<1		
125-1	18	<2	>9	
125-2	150	<2	>75	

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ Th, Eu, Dy, Gd И Sm В УРАНОВЫХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИСП

С.А.Трепачев, Т.А.Кисель, В.М.Голик  
Уральский электрохимический комбинат  
624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского, 2

Существующие в настоящее время спектральные методы определения РЗЭ обладают рядом существенных недостатков: большая трудоемкость анализа, необходимость разделения урана и примесей и применения больших навесок по урану, а так-

же низкая точность определения.

Применение метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой позволяет решить проблему определения РЗЭ и тория в гексафториде урана на качественно новом уровне. Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой позволяет производить анализ раствора гидролизованного ГФУ без проведения химического разделения урана и примесей, что существенно снижает трудоемкость анализа. В практике зарубежных лабораторий для анализа урановых материалов широко применяется стандарт ASTM C1287, предусматривающий прямое определение примесей, в том числе и тория с РЗЭ, в растворах с концентрацией урана 2 г/л. При анализе таких растворов наблюдается дрейф аналитических сигналов в результате отложения солей на конусах интерфейса масс-спектрометра, кроме того, такая концентрация матричного элемента является максимально допустимой для масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой. Постоянный анализ проб с высоким содержанием матрицы приводит к сокращению срока службы прибора. Исследования, проведенные в ЦЗЛ УЭХК, показали, что наиболее оптимальная концентрация для прямого определения примесей в урановых материалах 1 г/л. Анализ урановых материалов проводился на масс-спектрометре с ИСП VG PQ ExCell. Высокая чувствительность масс-спектрометра в этом диапазоне масс позволяет не проводить тонкую настройку параметров работы прибора и работать в стандартных условиях, рекомендуемых фирмой изготовителем. Расчет пределов обнаружения методики показал, несмотря на отказ от анализа более высококонцентрированных растворов, методика ЦЗЛ УЭХК не уступает стандарту ASTM C1287 (в табл. 1).

Таблица 1

Пределы обнаружения тория и РЗЭ при прямом анализе гидролизованного гексафторида урана

Элемент	Предел обнаружения, мкг/г урана	
	ASTM C 1287 (4-сигма критерий)	УЭХК (3-сигма критерий)
Th	0,01	0,005
Sm	0,01	0,004
Dy	0,01	0,002
Eu	0,01	0,003
Gd	0,01	0,003

Правильность определения содержания примесей показана

при помощи стандартных образцов состава закиси окиси урана (ГСО 7679-99, комплект СОУ Р). Материал стандартных образцов был растворен в концентрированной азотной кислоте. Результаты анализа, полученные как среднее из 5 параллельных определений, представлены в табл. 2.

Полученные данные показывают, что прямое (без отделения урана) определение примесей в гидролизованном гексафториде урана методом масс-спектрометрии с ИСП позволяет получать достоверные результаты. Оценка метрологических характеристик методики показала, что даже на уровне содержания примесей 0,05 мкг/г урана суммарная погрешность определения не превышает 10 %.

Таблица 2

Результаты анализа стандартных образцов состава ЗОУ

Элемент	Стандартные образцы состава закиси-окиси урана ГСО 7679-99			
	СОУ Р-1, мкг/г U		СОУ Р-2, мкг/г U	
	Атт. значение	Найдено	Атт. значение	Найдено
Sm	31,6±0,5	31,6±0,6	10,0±0,2	10,19±0,15
Gd	3,17±0,06	3,08±0,08	1,00±0,02	0,97±0,02
Eu	31,7±0,5	30,8±0,5	10,0±0,2	9,9±0,2
Dy	31,7±0,5	30,9±0,6	10,0±0,2	9,8±0,2
	СОУ Р-3, мкг/г U		СОУ Р-4, мкг/г U	
	Атт. значение	Найдено	Атт. значение	Найдено
	Sm	3,17±0,08	3,29±0,08	1,01±0,04
Gd	0,317±0,01	0,31±0,01	0,101±0,004	0,10±0,01
Eu	3,17±0,08	3,06±0,09	1,01±0,04	0,98±0,06
Dy	3,17±0,08	3,08±0,08	1,01±0,04	0,98±0,06

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ГАФНИИ МЕТОДОМ ICP-MS

В. Т. Суриков

Институт химии твердого тела УрО РАН  
620219, Екатеринбург, Первомайская, 91  
surikov@ihim.uran.ru

Гафний это металл для техники, работающей в экстремальных условиях (атомная энергетика, ракеты и спутники, силовая электроника, металлургия, химическое машиностроение). Важной ха-



рактеристикой гафния является примесная чистота. Для ее контроля представляет интерес масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, отличающаяся низкими пределами обнаружения. Опробование метода выполнено с помощью квадрупольного аппарата Spectromass 2000 (Spectro Al GmbH, Германия). Растворение образцов в смеси HF+HNO<sub>3</sub> (1:1) происходило очень быстро. Для анализа готовили слабокислые водные растворы с содержанием Hf 100 мг/л, которые вводили в аргонную плазму (1,35 кВт) пневматическим распылением. Измерения выполняли в программно-методическом режиме RapQuant. При калибровке функции отклика учет неспектрального матричного эффекта может быть обеспечен добавлением адекватного количества чистого гафния в калибровочный раствор. Для этого подходит и сам образец, если он достаточно чист по калибровочным элементам. Необходимость этого учета зависит от точностных требований при контроле. Наличие у гафния 6 естественных тяжелых изотопов может приводить, в дополнение к изобарическому наложению <sup>174</sup>Hf<sup>+</sup> на <sup>174</sup>Yb<sup>+</sup>, к образованию в плазме многочисленных полиатомных кластеров и двухзарядных одноатомных ионов, создающих спектральные наложения. Наиболее мешающими совпадениями m/z для главных аналитов могут быть <sup>88</sup>Sr<sup>+</sup> (<sup>176</sup>Hf<sup>2+</sup>, <sup>177</sup>Hf<sup>2+</sup>), <sup>89</sup>Y<sup>+</sup> (<sup>177</sup>Hf<sup>2+</sup>, <sup>178</sup>Hf<sup>2+</sup>, <sup>179</sup>Hf<sup>2+</sup>), <sup>90</sup>Zr<sup>+</sup> (<sup>180</sup>Hf<sup>2+</sup>, <sup>179</sup>Hf<sup>2+</sup>), <sup>175</sup>Lu<sup>+</sup> (<sup>174</sup>Hf<sup>1+</sup>), <sup>181</sup>Ta<sup>+</sup> (<sup>180</sup>Hf<sup>1+</sup>), <sup>186</sup>Ta<sup>+</sup> (<sup>174</sup>Hf<sup>12</sup>C<sup>+</sup>), <sup>188</sup>Os<sup>+</sup> (<sup>176</sup>Hf<sup>12</sup>C<sup>+</sup>, <sup>174</sup>Hf<sup>14</sup>N<sup>+</sup>), <sup>189</sup>Os<sup>+</sup> (<sup>177</sup>Hf<sup>12</sup>C<sup>+</sup>), <sup>190</sup>Os<sup>+</sup> (<sup>174</sup>Hf<sup>16</sup>O<sup>+</sup>, <sup>176</sup>Hf<sup>14</sup>N<sup>+</sup>, <sup>178</sup>Hf<sup>12</sup>C<sup>+</sup>), <sup>191</sup>Ir<sup>+</sup> (<sup>174</sup>Hf<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup>, <sup>177</sup>Hf<sup>14</sup>N<sup>+</sup>, <sup>179</sup>Hf<sup>12</sup>C<sup>+</sup>), <sup>192</sup>Os<sup>+</sup> (<sup>176</sup>Hf<sup>16</sup>O<sup>+</sup>, <sup>178</sup>Hf<sup>14</sup>N<sup>+</sup>, <sup>180</sup>Hf<sup>12</sup>C<sup>+</sup>), <sup>193</sup>Ir<sup>+</sup> (<sup>174</sup>Hf<sup>19</sup>F<sup>+</sup>, <sup>176</sup>Hf<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup>, <sup>177</sup>Hf<sup>16</sup>O<sup>+</sup>, <sup>179</sup>Hf<sup>14</sup>N<sup>+</sup>), <sup>194</sup>Pt<sup>+</sup> (<sup>177</sup>Hf<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup>, <sup>178</sup>Hf<sup>16</sup>O<sup>+</sup>, <sup>180</sup>Hf<sup>14</sup>N<sup>+</sup>), <sup>195</sup>Pt<sup>+</sup> (<sup>176</sup>Hf<sup>19</sup>F<sup>+</sup>, <sup>178</sup>Hf<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup>, <sup>179</sup>Hf<sup>16</sup>O<sup>+</sup>), <sup>196</sup>Pt<sup>+</sup> (<sup>177</sup>Hf<sup>19</sup>F<sup>+</sup>, <sup>179</sup>Hf<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup>, <sup>180</sup>Hf<sup>16</sup>O<sup>+</sup>), <sup>197</sup>Au<sup>+</sup> (<sup>178</sup>Hf<sup>19</sup>F<sup>+</sup>, <sup>180</sup>Hf<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup>). Все аргиды гафния (от <sup>174</sup>Hf<sup>36</sup>Ar<sup>+</sup> до <sup>180</sup>Hf<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup>) спектральных помех не создают, т.к. находятся в области m/z 210-220, свободной от аналитов. Среди перечисленных помех наибольшую опасность представляют оксидные (в меньшей степени гидроксидные) и двухзарядные ионы [1-3], т.к. их интенсивность может достигать значений, соответствующих концентрации на уровне десятых (для <sup>90</sup>Zr<sup>+</sup>, <sup>192</sup>Os<sup>+</sup>, <sup>193</sup>Ir<sup>+</sup>, <sup>195</sup>Pt<sup>+</sup>), сотых для <sup>89</sup>Y<sup>+</sup> и <sup>197</sup>Au<sup>+</sup>, тысячных долей процента для <sup>88</sup>Sr<sup>+</sup>. Поэтому для определения циркония более пригодны <sup>91</sup>Zr<sup>+</sup> и <sup>92</sup>Zr<sup>+</sup>, для определения стронция – <sup>86</sup>Sr<sup>+</sup> и <sup>87</sup>Sr<sup>+</sup>. Примеси тяжелых благородных металлов требуют применения спектрометров повышенного разрешения, предварительного отделения от основы или альтернативных методов. Для определения иттербия лучше подходят его изотопы с массой 171 и 172. Метод обеспечивает определение до 66 примесей с пределами определения 10<sup>-2</sup>–10<sup>-6</sup> % в зави-

симости от уровня холостого сигнала.

Для определения примесей в растворимых химических соединениях гафния метод также пригоден. В частности, он был использован для примесного анализа гидрида гафния HfH<sub>2</sub>, являющегося удобным объектом для изучения фундаментальной проблемы фазовых переходов.

#### Литература:

1. Parent M., Vanhoe H., Moens L., Dams R. Investigation of HfO<sup>+</sup> interference in the determination of platinum in a catalytic converter (cordierite) by inductively coupled plasma mass spectrometry // Talanta. 1997. V.44, № 2. P.221-230.
2. Пупышев А.А., Эпова Е.Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Аналитика и контроль. 2001. Т.6, №4. С. 335-369.
3. Pupyshov A.A., Semenova E.V. Formation of doubly charged atomic ions in the inductively coupled plasma // Spectrochim. Acta. Part B. 2001. V.56, №12. P.2397-2418.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В МЕДИ МЕТОДОМ ICP-QMS

В.Т.Суриков

Институт химии твердого тела УрО РАН  
620219, Екатеринбург, Первомайская, 91  
surikov@ihim.uran.ru

Производство и применение меди высокой чистоты нуждается в эффективном контроле ее примесного состава. Для этого обычно используют атомно-эмиссионную спектрометрию с различными источниками возбуждения. В качестве альтернативы большой интерес представляет квадрупольная масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-QMS) и жидкостным вводом образцов. Опробование этого метода было выполнено с помощью масс-спектрометра Spectromass 2000 (Spectro Anal. Instr. GmbH, Германия). Анализ подвергали растворы образцов, содержащие 100 мг/л меди и 1-2 объемн. % азотной кислоты, распыляемые в плазму (1,35 кВт), пневматическим угловым распылителем (Ar 0,9-0,96 л/мин), установленным в сепарационной камере Скотта. Измерения выполняли в режиме программы RapQuant (3 замера по 200 мсек на изотоп), предусматривающей виртуальную концентрационную калибровку почти всего диапазона стабильных эле-

ментов Периодической системы Д.И. Менделеева (от Li до U), учитывающей различия свойств и концентрации элементов, с использованием одного стандартного раствора, содержащего ограниченное количество элементов легких, средних и тяжелых масс. Погрешность измерений в таком режиме обычно составляет  $\pm 10-30\%$ . При выборе используемых изотопов учитывали опасность спектральных наложений от двухатомных ионов оксидов, гидридов, карбидов, нитридов и аргидов меди, образующихся в плазме в процессе и результате атомизации, ионизации и взаимодействия меди, аргона и компонентов растворителя и воздуха. Медь имеет два стабильных изотопа, поэтому количество возможных мешающих наложений на главные ионы аналитов сравнительно невелико:  $^{64}\text{Zn}^+$  ( $^{63}\text{CuH}^+$ ),  $^{66}\text{Zn}^+$  ( $^{65}\text{CuH}^+$ ),  $^{75}\text{As}^+$  ( $^{63}\text{Cu}^{12}\text{C}^+$ ),  $^{79}\text{Br}^+$  ( $^{63}\text{Cu}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{65}\text{Cu}^{14}\text{N}^+$ ),  $^{81}\text{Br}^+$  ( $^{65}\text{Cu}^{16}\text{O}^+$ ),  $^{99}\text{Ru}^+$  ( $^{63}\text{Cu}^{36}\text{Ar}^+$ ),  $^{101}\text{Ru}^+$  ( $^{65}\text{Cu}^{36}\text{Ar}^+$ ),  $^{103}\text{Rh}^+$  ( $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}^+$ ),  $^{105}\text{Pd}^+$  ( $^{65}\text{Cu}^{40}\text{Ar}^+$ ). Вероятность образования двухзарядного иона  $^{63}\text{Cu}^{2+}$  невелика [1], поэтому его наложением на  $^{31}\text{P}^+$  пренебрегали. Не обнаружено наложения на мышьяк, указывающее на отсутствие в плазме карбида меди. Наложение на  $^{64}\text{Zn}^+$  оказалось существенным, поэтому для измерений более подходили изотопы  $^{67}\text{Zn}^+$ ,  $^{68}\text{Zn}^+$ . Помехи в концентрационном выражении у брома не превышали  $n \cdot 10^{-3}$ , а у родия  $n \cdot 10^{-5}$  долей процента. Бром обычно не входит в список контролируемых элементов, а у рутения и палладия достаточно других изотопов (например,  $^{102}\text{Ru}$ ,  $^{106}\text{Pd}$ ), свободных от наложений. Опробование с использованием бидистиллированной воды и стеклянной посуды показало пригодность ICP-QMS для быстрого одновременного определения 70 примесей в меди с пределами обнаружения (ПО) контролируемых по ТУ элементов (Bi, Sb, As, Fe, Ni, Pb, Sn, Zn, Ag, кроме фосфора и газов), достаточными для анализа меди марки М00бк. Ограничение ПО для ряда элементов может быть связано с высоким уровнем холостого сигнала из-за недостаточной чистоты посуды и растворителей или других фоновых наложений. В частности, снижение пределов обнаружения Fe, K, Ca обеспечивается режимом "холодной" плазмы, устраняющий ряд фоновых помех.

ICP-QMS также пригодна для примесного контроля любых растворимых химических соединений (реактивов) на основе меди.

#### Литература:

1. Pupyshv A.A., Semenova E.V. Formation of doubly charged atomic ions in the inductively coupled plasma // Spectrochim. Acta. Part B. 2001. V.56, № 12. P.2397-3418.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В УРАНОВЫХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ УРАНА

В.М.Голик, Т.А.Кисель, С.А.Трепачев

Уральский электрохимический комбинат

624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского, 2

Основными методами контроля содержания примесей в урановых материалах являются методы атомно-эмиссионного спектрального анализа, позволяющие определять более 30 элементов без отделения основы и около 40 элементов с отделением основы от примесей на уровне  $10^{-4}-10^{-5}\%$ . В настоящее время предложены новые методики определения примесей в гексафториде урана, основанные на применении метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). При этом масс-спектрометрические методики определения примесей предусматривают анализ урансодержащих растворов при концентрации урана 0,5-1,0 г/л. Несмотря на удовлетворительные пределы обнаружения элементов, метод обладает рядом недостатков. Во-первых, уран вызывает значительное матричное влияние в методе ИСП-МС. Во-вторых, анализ растворов с высоким содержанием урана приводит к отложению солей в системах распыления, интерфейса, ионной оптики и дрейфу результатов определения вследствие падения чувствительности масс-спектрометра. В третьих, постоянный анализ растворов с высоким солевым фоном требует больше усилий по техническому обслуживанию масс-спектрометров и сокращает время службы масс-спектрометров. Предварительное отделение урановой матрицы позволяет устранить все проблемы, связанные с высоким солевым фоном, а также снизить пределы обнаружения методики за счет концентрирования и устранения матричного влияния со стороны урана. Авторами разработана методика ИСП-МС определения 30 элементов в урановых материалах с предварительным отделением урана методом экстракционной хроматографии с использованием масс-спектрометра VG PQ ExCell. В качестве экстрагента использовался ТБФ. Методика обладает значительно лучшими пределами обнаружения (примерно в 10 раз) по сравнению с методиками, не предусматривающими отделения урана. Относительно среднее квадратическое отклонение результатов анализа для разных элементов составляет 12-18%. Методика опробована на стандартных об-

разцах состава закиси-окиси урана  $\text{COU-21}$ , показана хорошая сходимость результатов анализа с аттестованными значениями.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСТОТЫ КАДМИЯ МЕТОДОМ ICP-QMS

*В.Т.Суриков*

*Институт химии твердого тела УрО РАН  
620219, Екатеринбург, Первомайская, 91  
surikov@ihim.uran.ru*

Свойство кадмия эффективно и избирательно поглощать тепловые нейтроны определило его важнейшие применения в качестве материала регулирующих и аварийных стержней атомных реакторов, для исследования энергетического спектра нейтронов. При этом важное значение имеет высокая степень чистоты металла и методы ее аналитического контроля. В этой связи несомненный интерес представляет квадрупольная масс-спектрометрия с индуктивно связанной аргоновой плазмой (ICP-QMS). Испытание этого метода выполнили с помощью спектрометра Spectromass 2000 (Spectro Anal. Instr. GmbH, Германия). Растворенный металл (100 мг/л Cd, 1-2 объемн. %  $\text{HNO}_3$ ) распыляли в плазму и анализировали в режиме RapQuant. При выборе аналитических изотопов принимали во внимание их возможную подверженность наложениям полиатомных ионов на основе кадмия, возникающих в плазме. Кадмий имеет 8 стабильных изотопов, образующих до 48 мешающих ионов. Однако их влияние имеет потенциальное значение только для 10 следующих главных ионов аналитов:  $^{107}\text{Ag}^+$  ( $^{106}\text{CdH}^+$ ),  $^{109}\text{Ag}^+$  ( $^{108}\text{CdH}^+$ ),  $^{118}\text{Sn}^+$  ( $^{106}\text{Cd}^{12}\text{C}^+$ ),  $^{120}\text{Sn}^+$  ( $^{106}\text{Cd}^{14}\text{N}^+$ ,  $^{108}\text{Cd}^{12}\text{C}^+$ ),  $^{123}\text{Sb}^+$  ( $^{106}\text{Cd}^{16}\text{OH}^+$ ,  $^{111}\text{Cd}^{12}\text{C}^+$ ),  $^{127}\text{I}^+$  ( $^{110}\text{Cd}^{16}\text{OH}^+$ ,  $^{111}\text{Cd}^{16}\text{O}^+$ ),  $^{130}\text{Te}^+$  ( $^{113}\text{Cd}^{16}\text{OH}^+$ ,  $^{114}\text{Cd}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{116}\text{Cd}^{14}\text{N}^+$ ),  $^{133}\text{Cs}^+$  ( $^{116}\text{Cd}^{16}\text{OH}^+$ ),  $^{152}\text{Sm}^+$  ( $^{112}\text{Cd}^{40}\text{Ar}^+$ ,  $^{116}\text{Cd}^{36}\text{Ar}^+$ ),  $^{153}\text{Eu}^+$  ( $^{113}\text{Cd}^{40}\text{Ar}^+$ ). В концентрационном выражении практический вклад наложений для  $^{133}\text{Cs}^+$ ,  $^{152}\text{Sm}^+$ ,  $^{153}\text{Eu}^+$  не обнаружен (указывает на отсутствие в плазме гидроксидов и аргидов кадмия), а для  $^{120}\text{Sn}^+$ ,  $^{127}\text{I}^+$ ,  $^{130}\text{Te}^+$ , не превышает  $1 \cdot 10^{-4}$  %. Из-за наложения изотопов  $^{108}\text{Cd}$  и  $^{108}\text{Pd}$  для определения палладия более подходит его изотоп с массой 105. Помехи двухзарядных ионов кадмия во внимание не принимали из-за малой вероятности их образования [1]. Испытания показали возможность определения рассмотренным методом 70 примесных элементов. Однако для контроля чистоты кадмия ограничиваются определением 9 (Кд-00) – 18 (Кд-000) примесных эле-

ментов. При использовании стеклянной посуды, бидистиллированной воды и азотной кислоты ОСЧ метод обеспечивает контроль чистоты кадмия марки Кд-0 и отчасти Кд-00. Анализ металла марки Кд-000 требует применения деионизованной воды, более чистой кислоты, полимерной посуды и режима “холодной” плазмы для определения железа. Метод пригоден для анализа растворимых химических соединений (реактивов) кадмия.

*Литература:*

1. Pupyshv A.A., Semenova E.V. Formation of doubly charged atomic ions in the inductively coupled plasma // Spectrochim. acta. Part B. 2001. V.56, № 12. P.2397-2418.

## ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФАЗЫ $\alpha\text{-FeV}$

*В.Т.Суриков, И.А.Панкова, В.А.Баринков\**  
*Институт химии твердого тела УрО РАН  
620219, Екатеринбург, Первомайская, 91  
surikov@ihim.uran.ru*

*\*Институт физики металлов УрО РАН  
620219, Екатеринбург, С.Ковалевской, 18*

Метаустойчивая нанокристаллическая (25-30 нм) фаза  $\alpha\text{-FeV}$ , получаемая механосинтезом в среде аргона из порошков (100 мкм) железа и бора в условиях измельчения, является интересным объектом для изучения параметров ближнего атомного порядка металлических стекол, природы термической стабильности вещества в состоянии, далеком от термодинамического равновесия, собственных магнитных свойств и сверхтонких взаимодействий. Результаты таких исследований существенно зависят от правильности и полноты информации о химическом составе исследуемого вещества. Исходя из этого процесс определения состава фазы  $\alpha\text{-FeV}$  включал в себя установление содержания главных и примесных элементов (включая вольфрам и кобальт, оставшиеся от размоленной гарнитуры), сорбированной воды, связанных кислорода и азота и нерастворимого остатка в анализируемых растворах.

Тонкодисперсный  $\alpha\text{-FeV}$  реагирует с кислотами очень бурно. Поэтому для исключения потерь вещества растворение выполняли постепенным смачиванием образца небольшими пор-

циями концентрированной или немного разбавленной азотной кислоты (для 100 мг образца достаточно 1-2 мл конц.  $\text{HNO}_3$ ). При этом небольшая часть образца оставалась нерастворенной в виде тонкодисперсного вещества темной окраски. Попытки автоклавного ( $120^\circ\text{C}$ ) дорастворения остатка в 1 мл царской водки были безуспешными, но позволяли понизить его долю до 1,7-2 % и превращали его цвет в желтый. Нерастворимый остаток состоял из Fe и B в сочетании, обеспечивающим его высокую химическую инертность. Испарительных потерь бора при растворении замечено не было. Содержание образца в анализируемом растворе составляло: для титрования – 1 г/л, для определения примесей – 100 мг/л, для определения главных элементов – 1 мг/л. Железо определяли комплексонометрическим титрованием с сульфосалициловой кислотой, обеспечивающим лучшую точность. Бор и примеси определяли масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой, обеспечивающей высокую чувствительность и методическую простоту. Погрешность, связанная с дрейфом градуировочного графика бора, уменьшали последовательным чередованием при измерениях контрольного и анализируемого растворов, обеспечивающим возможной синхронной коррекции текущего смещения получаемых данных. В списке прогнозируемых спектральных наложений с участием матричных элементов, мешающих определению примесей, главными являются (в скобках):  $^{23}\text{Na}^+$  ( $^{11}\text{B}^{12}\text{C}^+$ ),  $^{24}\text{Mg}^+$  ( $^{10}\text{B}^{14}\text{N}^+$ ),  $^{27}\text{Al}^+$  ( $^{10}\text{B}^{16}\text{OH}^+$ ,  $^{54}\text{Fe}^{2+}$ ),  $^{28}\text{Si}^+$  ( $^{11}\text{B}^{16}\text{OH}^+$ ,  $^{56}\text{Fe}^{2+}$ ),  $^{51}\text{V}^+$  ( $^{11}\text{B}^{40}\text{Ar}^+$ ),  $^{55}\text{Mn}^+$  ( $^{54}\text{FeH}^+$ ),  $^{58}\text{Ni}^+$  ( $^{57}\text{FeH}^+$ ),  $^{59}\text{Co}^+$  ( $^{58}\text{FeH}^+$ ),  $^{69}\text{Ga}^+$  ( $^{57}\text{Fe}^{12}\text{C}^+$ ),  $^{71}\text{Ga}^+$  ( $^{57}\text{Fe}^{14}\text{N}^+$ ),  $^{74}\text{Ge}^+$  ( $^{58}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$ ),  $^{98}\text{Mo}^+$  ( $^{58}\text{Fe}^{40}\text{Ar}^+$ ). Однако практический вклад этих наложений оказался незначительным, что свидетельствует об ограниченной термостойкости указанных карбидов, нитридов, гидридов, гидрооксидов, аргидов и оксидов железа и бора, а также о низкой вероятности образования двухзарядных ионов железа в плазме при температурах 6000-8000 K [1, 2]. Содержание 66 обнаруженных примесных элементов оказалось в диапазоне от 3,5 (W) до  $< 1 \cdot 10^{-6}$  %. Исключение эффекта памяти бора обеспечивали промыванием распылительной системы разбавленным водным раствором аммиака. Качественный состав нерастворимого остатка определяли атомно-эмиссионной спектрографией. Газообразующие примеси определяли восстановительным плавлением образца, нагретого до  $2900^\circ\text{C}$  в графитовом тигле с никелевым плавнем в токе гелия с хроматографическим детектированием. Долю нерастворимого остатка и сорбированной воды определяли весовым методом с использованием фильтрации, промывания и просушивания.

Установленный состав  $\alpha$ -FeB и погрешности измерений приведены в таблице.

Компон.	Fe	B	O	N	H <sub>2</sub> O	W	H/p ост.	Примеси	Итого
%	71,2	17,3	1,36	0,05	2,23	3,5	3,6	1,02	100,26
S <sub>n</sub> , %	0,08	3,5	3	5	-	10	-	10-20	-

#### Литература:

1. Пупышев А.А., Эпова Е.Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Аналитика и контроль. 2001. Т.5, № 4. С.335-369.
2. Pupyshv A.A., Semenova E.V. Formation of doubly charged atomic ions in the inductively coupled plasma // Spectrochim. Acta. 2001. Part B. V. 56, № 12. P. 2397-2418.

## ПРИМЕНЕНИЕ ICP-AES И ICP-MS ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ СОСТАВА СУПЕРИОННОГО ЛИТИЕВОГО ПРОВОДНИКА

*В.Т.Суриков, Е.В.Поляков, Н.И.Москаленко\*, В.П.Обросов\*,  
А.В.Безверхний\*, Н.Г.Молчанова\*, В.Н.Стрекаловский\**  
Институт химии твердого тела УрО РАН  
620219, Екатеринбург, Первомайская, 91  
Surikov@ihim.uran.ru

*\*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620219, Екатеринбург, С.Ковалевской, 20  
N.Moskalenko@ihite.uran.ru*

Лучшим ионным литиевым ( $\text{Li}^+$ ) проводником последнего времени является твердый раствор со структурой перовскита  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  ( $0,06 \leq x \leq 0,16$ , LLTO), ставший поэтому объектом большого научного интереса (состав, структура, свойства, получение и применение) [1]. Диагностика LLTO предполагает, в частности, определение стехиометрии состава образцов, их примесной чистоты и изотопного отношения лития в случаях его изменения под воздействием внешних физических факторов. Возможность применения для этого атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) с жидкостным вводом образцов рассмотрена в настоящей работе.

LLTO обладает высокой химической стойкостью по отношению к соляной, азотной, серной, плавиковой кислотам. Лучшими



растворителями оказались смесь серной кислоты с сульфатом аммония [2] и ортофосфорная кислота.

Для определения образующих LLTO металлов использовали новейший ICP-AES эшелле-спектрометр Optima 4300DV (Perkin Elmer, США): двойное наблюдение плазмы, высокая светосила, диапазон 167-782 нм, 2 твердотельных SCD детектора, 2 кросс-диспенсора, твердотельный ВЧ (40 МГц) генератор плазмы свободной генерации. Тонкодисперсные образцы массой 40-60 мг растворяли в смеси сульфата аммония и серной кислоты (1:20:60) при нагревании до 350 °С в течение 1-2 час. Эти растворы дистиллированной водой доводили до 100 мл и разбавляли в 10 раз. Растворы распыляли в плазму поперечно-поточным коррозионно-стойким распылителем GemTir через сепарационную двухтрубную камеру Скотта (изготовленную из электропроводящего пластика Ryton, стойкого к воздействию всех кислот и органических растворителей) и инжектор из оксида алюминия с осевым отверстием диаметром 2 мм. Расход растворов 1,5 мл/мин при измерениях, а при 2-ступенчатой промывке 2,5 мл/мин (9 сек) и 1,5 мл/мин (50 сек). Остальные параметры: мощность плазмы 1,3 кВт, расход аргона – на охлаждение горелки и плазмообразование 15, на обдув инжектора 0,3 на распыление 0,8 л/мин. В качестве аналитических выбрали следующие длины волн: La 379,478 и 408,672 нм; Li 670,784 и 610,362 нм; Ti 334,940 и 336,121 нм. Интенсивность пиков и прилегающего фона (с обеих сторон) измеряли при радиальном (15 мм от индуктора) отборе света 3 раза по 5 с. Концентрационную калибровку выполняли с помощью серии растворов, содержащих 0-10-30 мг/л La, Li и Ti и адекватное количество серной кислоты и сульфата аммония. Дрейф калибровки за время измерений (25 мин) не превышал 2 %. Правильность анализа подтверждена близостью суммы определяемых металлов в форме оксидов к 100±1,3 %.

Для определения содержания примесей и изотопного отношения лития использовали квадрупольный спектрометр Spectromass 2000 (Spectro Analytical Instruments GmbH, Германия) [3]. Измельченные образцы растворяли в ортофосфорной кислоте ОСЧ при нагревании до ~350 °С в стеклоуглеродном стакане. Прекращение вспенивания указывало на окончание растворения. Полученные растворы разбавляли бидистиллированной водой до концентрации образцов 100 мг/л для определения примесей и 1 мг/л для определения изотопного отношения. В последнем случае вместо графического [3] использовали режим количественного измерения отношения интенсивностей изото-

пов лития с инструментальными параметрами: плазма 1,35 кВт, транспортирующий аргон 0,93 л/мин, регистрация 3 раза по 10 сек/изотоп. При этом вместе с LLTO анализировали стандартный образец с аттестованным содержанием изотопов лития, который использовали для коррекции искомым данным от искажения из-за эффекта mass bias [4]. Стандартным образцом служил изотоп  ${}^6\text{Li}$  с его содержанием 91,2 ат. %, переведенный для удобства применения в форму нитрида. В первом наборе исследованных нами образцов LLTO изотопное отношение  ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$  менялось в пределах  $(0,135-3,707)\pm 0,003$ . Примеси определяли способом RipiQuant. При этом учитывали возможность дополнительных спектральных наложений ионов, образованных матричными элементами LLTO, среди которых наиболее важными являются (в скобках):  ${}^{23}\text{Na}^+$  ( ${}^7\text{Li}^{16}\text{O}^+$ ,  ${}^6\text{Li}^{16}\text{OH}^+$ ,  ${}^{46}\text{Ti}^{2+}$ ,  ${}^{47}\text{Ti}^{2+}$ ),  ${}^{24}\text{Mg}^+$  ( ${}^7\text{Li}^{16}\text{OH}^+$ ,  ${}^{48}\text{Ti}^{2+}$ ,  ${}^{49}\text{Ti}^{2+}$ ),  ${}^{25}\text{Mg}^+$  ( ${}^{50}\text{Ti}^{2+}$ ),  ${}^{45}\text{Sc}^+$  ( ${}^{31}\text{P}^{14}\text{N}^+$ ),  ${}^{58}\text{Ni}^+$  ( ${}^{46}\text{Ti}^{12}\text{C}^+$ ),  ${}^{59}\text{Co}^+$  ( ${}^{47}\text{Ti}^{12}\text{C}^+$ ),  ${}^{60}\text{Ni}^+$  ( ${}^{46}\text{Ti}^{14}\text{N}^+$ ,  ${}^{48}\text{Ti}^{12}\text{C}^+$ ),  ${}^{63}\text{Cu}^+$  ( ${}^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ ,  ${}^{49}\text{Ti}^{14}\text{N}^+$ ),  ${}^{64}\text{Zn}^+$  ( ${}^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ ,  ${}^{50}\text{Ti}^{14}\text{N}^+$ ),  ${}^{65}\text{Cu}^+$  ( ${}^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ ),  ${}^{69}\text{Ga}^+$  ( ${}^{139}\text{La}^{2+}$ ,  ${}^{138}\text{La}^{2+}$ ),  ${}^{71}\text{Ga}^+$  ( ${}^{31}\text{P}^{40}\text{Ar}^+$ ),  ${}^{78}\text{Se}^+$  ( ${}^{47}\text{Ti}^{31}\text{P}^+$ ),  ${}^{79}\text{Br}^+$  ( ${}^{48}\text{Ti}^{31}\text{P}^+$ ),  ${}^{81}\text{Br}^+$  ( ${}^{50}\text{Ti}^{31}\text{P}^+$ ),  ${}^{85}\text{Rb}^+$  ( ${}^{47}\text{Ti}^{38}\text{Ar}^+$ ,  ${}^{49}\text{Ti}^{36}\text{Ar}^+$ ),  ${}^{87}\text{Rb}^+$  ( ${}^{47}\text{Ti}^{40}\text{Ar}^+$ ,  ${}^{49}\text{Ti}^{38}\text{Ar}^+$ ),  ${}^{88}\text{Sr}^+$  ( ${}^{50}\text{Ti}^{38}\text{Ar}^+$ ),  ${}^{90}\text{Zr}^+$  ( ${}^{50}\text{Ti}^{40}\text{Ar}^+$ ),  ${}^{140}\text{Ce}^+$  ( ${}^{139}\text{La}\text{H}^+$ ),  ${}^{151}\text{Eu}^+$  ( ${}^{139}\text{La}^{12}\text{C}^+$ ),  ${}^{153}\text{Eu}^+$  ( ${}^{139}\text{La}^{14}\text{N}^+$ ),  ${}^{169}\text{Tm}^+$  ( ${}^{138}\text{La}^{31}\text{P}^+$ ),  ${}^{175}\text{Lu}^+$  ( ${}^{139}\text{La}^{36}\text{Ar}^+$ ). Из них наиболее вероятными при высокой мощности плазмы (1,35 кВт) и пониженном расходе транспортирующего аргона (~0,9-0,93 л/мин) являются оксиды и двухзарядные ионы. Необходимость учета этих наложений зависит от требований к чистоте образцов и перечня примесей, подлежащих контролю. Опасность проявления эффекта памяти лития [3] в данном случае не очень велика, т.к. его содержание в анализируемых растворах не превышает 2 мг/л (в LLTO ≤ 2 %).

#### Литература:

1. Bohnke O. In search of the cubic phase of the  $\text{Li}^+$  ion-conducting perovskite  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ : structure and properties of quenched and in situ heated samples / O. Bohnke, H. Duroy, J.-L. Fourquet et al. // Solid State Ionics. 2002. V.149, №3-4. P.217-226.
2. Молчанова Н.Г. Способ растворения кислородсодержащих вольфрамовых бронз / Н.Г. Молчанова, В.Н. Стрекаловский, И.В. Калужникова // Авт. свид. СССР № 938145. 1982.
3. Суриков В.Т. Применение ICP-MS для контроля чистоты и изотопного состава лития и его соединений / В.Т. Суриков, Е.В. Поляков, В.П. Обросов и др. // Уральск. конф. по спектроск. Заречный. 2001. С.107-108.
4. Košler J. Precise measurement of Li isotopes in planktonic foramineral tests by quadrupole ICPMS / J. Košler, M. Kucera, P. Sylvester // Chem. Geol. 2001. V.181. P.169-179.



## **ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УРАНА В РУДАХ**

*Б.Г.Джаваев, В.А.Калашников, А.А.Макаров, А.В.Сапрыгин  
Уральский электрохимический комбинат  
624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского, 2*

Масс-спектрометры с индуктивно связанной плазмой и многоколлекторным приемником ионов (ИСП-МС-МК) находят широкое применение для определения изотопного состава урана в разнообразных матрицах. Однако одним из основных недостатков метода ИСП-МС-МК является фракционирование изотопов. Разработанная в Центральной заводской лаборатории Уральского электрохимического комбината методика определения изотопного состава урана, основанная на использовании многоколлекторного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой типа Аxiom, предусматривает применение поправочного множителя, определяемого по вносимой метке таллия. Отмечено отличное совпадение результатов анализа методом ИСП-МС-МК с результатами, полученными методом масс-спектрометрии с электронным ударом (ЭУМС). Определение содержания изотопов уран-234 и уран-236 проводят абсолютным методом на коллекторах Фарадея с учетом изобарного наложения ионов  $^{235}\text{U}\text{H}^+$  на пик  $^{236}\text{U}^+$ , при этом погрешность определения содержания урана-234 в природном уране не превышает 0,0001 % масс.

Учитывая незначительное количество урана, необходимое для анализа (<1 мг), разработанная методика используется для определения содержания урана-234 в урансодержащих рудах из различных месторождений.

## **ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ И ЛАЗЕРНЫМ ПРОБООТБОРОМ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РУДАХ И КОНЦЕНТРАТАХ БЕЗ ПРОБОПОДГОТОВКИ С ПРЕДЕЛАМИ ОБНАРУЖЕНИЯ 0,01-0,03 РРМ**

*Г.А.Шевелев, О.М.Пахорукова, Г.К.Касенова  
Центр кассовых операций и хранения ценностей государственного  
учреждения «Национальный Банк Республики Казахстан»*

Метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в настоящее время является одним из самых чувствительных и универсальных при многоэлементном анализе различных материалов: растворов, твердых, металлических и порошкообразных образцов. Достижимые пределы обнаружения в растворах составляют  $\leq 10^{-7}$  % и слабо зависят от матрицы. Однако низкие пределы обнаружения требуют сложной пробоподготовки, связанной с разложением, растворением, и как следствие, снижением содержания определяемых элементов. Кроме того, имеется риск загрязнения проб примесями, содержащимися в кислотах. Многие силикатные и сульфидные матрицы трудно разлагаются и не полностью вскрываются, что вносит дополнительные погрешности в результаты анализов.

Метод ICP MS с лазерным пробоотбором позволяет исключить многие недостатки, присущие пробоподготовке путем кислотного разложения и растворения проб. Однако у него имеются специфические особенности, которые ограничивают его применение. Это на два-три порядка худшие пределы обнаружения, зависимость интенсивности сигнала от состава и состояния матрицы, сложности при градуировке в случае анализа твердых и порошкообразных образцов, неоднородность образцов, необходимость прессования сыпучих образцов, добавление связующих веществ.

Несмотря на указанные недостатки, благодаря стерильности отбора проб, относительной простоте пробоподготовки, хорошей чувствительности, применение метода для целей анализа разных материалов постоянно расширяется.

В лаборатории Центра кассовых операций и хранения ценностей государственного учреждения «Национальный банк Республики Казахстан» (далее лаборатория Центра) метод лазерной абляции с ICP MS широко используется для количественного анализа руд, концентратов в виде порошкообразных проб, ис-

тертых до 200 меш. В работе используется лазер LSX-200 с длиной волны излучения 266 нм, диаметром пучка от 10 мм до 300 мм, частотой следования импульсов 20 Гц, масс-спектрометр с квадрупольным анализатором фирмы "Spectro Analytical Instruments".

Опыт работы на геологических пробах, металлических и кристаллических образцах показал, что интенсивность сигналов сильно зависят от состояния образца, его плотности, матричного состава. Поэтому количественные анализы без специальной пробоподготовки, учитывающей матрицу, плотность, кристаллический состав, делать невозможно.

На основе наших опытных данных, полученных при проведении анализов геологических образцов и других порошкообразных проб, разработан метод количественного анализа и расчета концентраций микропримесей (на уровне следов) и основных компонентов в рудах и концентратах с пределами обнаружения 0,01-0,03 ppm.

В предлагаемом методе используются порошкообразные пробы, перетертые до 200 меш. Пробы засыпаются в специальные ячейки диаметром 8 мм, уплотняются специальной оправкой для получения ровной поверхности. Подставка с образцами (до 4 шт.) устанавливается в камеру облучения. Поверхность образцов облучается пучком лазерного излучения диаметром 300 мм и частотой следования 20 Гц, при этом производится сканирование образца по площади  $\approx (3 \times 3)$  мм. При взаимодействии лазерного пучка с рыхлой поверхностью образца происходит выброс мельчайшего аэрозоля, который потоком аргона заносится в плазму. В плазме аэрозоль сгорает, ионизируется, и образующиеся ионы проходят через квадрупольный анализатор на детектор. Сигналы, полученные от различных ионов, записываются и затем обрабатываются. Для предотвращения перепыления между образцами устанавливают перегородки. Полученные интенсивности различных ионов используются для расчета концентраций. Для учета матричных эффектов вычисляется коэффициент эрозии для каждого образца, который находится как

$$K_э = \frac{J_{\text{вн.ст.1}} \cdot C_{\text{вн.ст.2}}}{C_{\text{вн.ст.1}} \cdot J_{\text{вн.ст.2}}}, \quad (1)$$

где  $J_{\text{вн.ст.1,2}}$ ,  $C_{\text{вн.ст.1,2}}$  - интенсивность и концентрация одного и того же элемента (матричного) в двух разных образцах (эталонного и рабочего).

Концентрация выбранного элемента определяется

$$C_{\text{xi}} = \frac{K_{эi} \cdot C_{\text{вн.ст.j}} \cdot J_i}{J_{\text{вн.ст.j}}}, \quad (2)$$

где  $J_i$ ,  $J_{\text{вн.ст.j}}$  - приведенные к 100% изотопного состава интенсивности линий ионов определяемого элемента и внутреннего стандарта.

Если матричный состав образца известен (в нашем случае определяется рентгенофлуоресцентным методом), то концентрация искомого элемента в рабочих образцах легко определяется по формуле 2. Сравнение коэффициентов эрозии  $K_э$  для различных элементов относительно выбранного (например Fe) определяет коэффициенты относительной чувствительности (или относительные выходы ионов)

$$КОЧ = \frac{K_э}{K_{эj}} \quad (3)$$

В таблице приведены значения абсолютных коэффициентов эрозии (выходов ионов) для некоторых элементов, полученные при лазерной абляции порошков (без прессования) и их относительных значений, полученных путем нормировки к  $K_э\text{Fe}$ . Видно, что значения КОЧ находятся в пределах 1-2. Абсолютные значения  $K_э$  найдены при использовании ГСО различных руд, медных, баритовых и других концентратов, а также силикатных матриц с введенными примесями методом добавок.

№ п.п	Элемент	$K_э$	КОЧ	№ п.п	Элемент	$K_э$	КОЧ
1	Na	1,3	1,8	9	Ru	1,3	1,8
2	Al	0,7	0,9	10	Rh	1,3	1,8
3	Si	0,6	0,8	11	Pd	1,3	1,8
4	Mg	0,9	1,2	12	Ba	0,6	0,9
5	P	1,3	1,7	13	Ag	0,9	1,2
6	Ti	1,5	2,0	14	Pt	1,3	1,8
7	Mn	1,2	1,6	15	Au	1,4	1,8
8	Fe	0,7	1,0				

Следует сказать, что в случае лазерного пробоотбора порошков, при обеспечении определенных условий ввода аэрозоля, уровень сигналов на линиях ионов возрастает в 10 раз и более при сравнительно низком фоне.

При использовании приведенного выше алгоритма расчета и учета матричных эффектов, метод позволяет выполнить прямое количественное определение в рудах и концентратах содержания золота, серебра, платиноидов, редких и рассеянных элементов, а также Nb, Ta, W, Be, Zr, Re, U на уровне следов (0,01 – 0,03) % .

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ АНАЛИЗА ОСНОВЫ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ЗАКИСИ-ОКИСИ УРАНА

*С.А.Трепачев, Н.Г.Герасимович, В.М.Голик*

*Уральский электрохимический комбинат*

*624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского, 2*

Анализ основы для изготовления стандартных образцов состава закиси-оксида урана является сложной аналитической задачей вследствие очень низкого содержания примесей. Материал основы получен методом пирогиризации тетрафторида урана, восстановленного из гексафторида урана, обедненного по изотопу урана 235. Содержание примесей в нем составляет  $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  % к урану. Традиционные методы атомно-эмиссионного анализа не позволяют проводить определение примесей на столь низком уровне или требуют проведения сложных операций по химическому концентрированию примесей.

Решение проблемы определения примесей заключается в применении метода анализа, обладающего значительно большей чувствительностью, каким является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Материал основы для изготовления стандартных образцов растворяли в микроволновой печи в смеси азотной и соляной кислот, предварительно очищенных на установке Milestone. Для снижения риска загрязнения материала проб "распространенными" лабораторными примесями пробы также были растворены в парах азотной кислоты в устройстве оригинальной конструкции. Анализ растворенных проб проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой несколькими способами. Вначале пробу анализировали прямым методом в режиме полуколичественного определения, вводя в масс-спектрометр растворы с концентрацией урана 1 г/л. Это позволило оценить уровень содержания примесей в пробе. Затем пробы проанализировали в режиме количественного анализа с полноценной калибровкой масс-спектрометра по всем определяемым примесям. Это позволило аттестовать материал пробы по большинству примесей. На третьем этапе был использован метод масс-спектрометрического с ИСП определения примесей после отделения урана на хроматографических колонках, заполненных фторопластом с нанесенным на его поверхность трибутилфосфатом (ОИ 001.476-99 "Урана гексафторид. Химико-масс-спектрометрическая методика определения примесей). Это позволило уточнить содержание при-

месей в материале основы и оценить содержание "проблемных" для прямого определения элементов, таких как Са, К, Fe. На конечной стадии анализа было произведено определение содержания В в пробах методом прямого анализа урансодержащих растворов проб на масс-спектрометре с ИСП в условиях "горячей плазмы" с настройкой ионной оптики на максимальное пропускание легких масс. Содержание Са, К, Fe в пробах было уточнено при помощи прямого определения в условиях "холодной плазмы", позволяющих эффективно бороться со спектральными наложениями.

В результате проделанной работы была подтверждена высокая степень чистоты материала для изготовления СО состава закиси-оксида урана, получаемого на Уральском электрохимическом комбинате. Содержание примесей в нем находится на уровне  $10^{-7}$  -  $10^{-5}$  % к урану. Материал основы был использован для изготовления стандартных образцов состава ЗОУ СОУ ФД и СОУ Р, а также для государственного стандартного образца аттестованного по массовой доли урана, разработанного в рамках российско-американской программы для учета и контроля ядерных материалов во ВНИИНМ им. Академика Бочвара А.А.

## ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС МАСС-СПЕКТРОМЕТРА МТИ-350Г

*В.А.Калашников, Ю.Н.Залесов, А.Б.Малеев, Д.В.Новиков, А.В.Сапрыгин*

*Уральский электрохимический комбинат*

*624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского, 2*

Программный комплекс масс-спектрометра МТИ-350Г предназначен для проведения следующих работ:

- тестирование и комплексная диагностика электронных блоков и устройств масс-спектрометра;
- оперативный контроль работоспособности прибора в процессе автоматической эксплуатации;
- выполнение процедур настройки и градуировки масс-спектрометра, юстировки магнита;
- автоматизация отбора и подготовки проб;
- автоматический анализ изотопного состава урана одно- и многолучевыми методами в соответствии с отраслевыми нормативно-техническими документами по требованию оператора или по графику круглосуточной работы;
- автоматическое выполнение операций, связанных с исполь-

зованием масс-спектрометра в составе автоматизированной системы управления технологической схемой (АСУТС) разделительного производства;

- передача результатов измерений в базу данных;
- математическая обработка данных и формирование итоговых документов.

Общий подход к разработке программного комплекса МТИ-350Г включает следующие положения:

- унификация исходного кода программ в рамках основной задачи;
- использование интерфейса CAN (Controller Area Network) для связи ЭВМ и подсистем масс-спектрометра;
- реализация программной многозадачности;
- использование встроенных в программу средств управления базами данных и средств защиты информации от несанкционированного доступа.

Программное обеспечение (ПО), реализующее перечисленные выше задачи, составляет автоматизированное рабочее место масс-спектрометриста (АРМ МС).

## **ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНЕЦИЯ-99 В УРАНОВЫХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

*В.М.Голик, С.Л.Иванов, А.В.Сапрыгин, С.А.Трепачев*

*Уральский электрохимический комбинат*

*624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского, 2*

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой находит все большее применение при анализе урановых материалов даже для такого радионуклида, как технеций-99, традиционно определяемого методами радиометрического анализа. Несмотря на очень низкие пределы обнаружения технеция-99, данный метод все-таки требует значительных затрат времени на проведение анализа.

Для проведения экспрессного анализа урановых материалов предложено использовать прямое определение технеция-99 в уран-содержащих растворах с концентрацией 2 г/л. В ходе разработки методики подобраны оптимальные условия определения Тс-99 на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой типа VG PQ ExCell, обеспечивающие высокую чувствительность по опреде-

ляемому элементу и меньшую величину фонового сигнала со стороны полиатомного иона  $^{99}\text{MoH}^+$ .

В методике предусмотрено использование формул коррекции спектральных наложений со стороны Ru-99 и  $^{99}\text{MoH}^+$ , выданы рекомендации по допустимому содержанию Ru и Mo в анализируемых пробах. Предел обнаружения технеция-99, рассчитанный по  $3\sigma$  критерию, составляет не более 0,1 нг/г урана. Погрешность определения Тс-99 не превышает 10 % на уровне 5 нг/г урана.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ НЕКОТОРЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УРАНА**

*Ю.П.Ефремов, Е.Т.Куликов, В.П.Сенатский*

*ФГУП «НИИ НПО «Луч»»*

*142100, Подольск, Железнодорожная, 24,*

В работе представлены результаты измерений некоторых стандартных образцов изотопного состава урана отечественного и зарубежного (США) производства с обогащением ~ 50 и ~ 90 % по урану-235, полученные на масс-спектрометре МАТ 262 за длительный период времени. Обсуждаются вопросы введения поправок на смещение результатов по всей совокупности стандартных образцов, погрешности аттестации стандартных образцов, расчета доверительных границ погрешности измерений с учетом ее случайной и неисключенной систематической составляющих.

## **СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБ ПРИ ИСП-МС ОПРЕДЕЛЕНИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И НЕКОТОРЫХ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

*И.Н.Федорова, Е.В.Смирнова, Г.П.Сандимирова*

*Институт геохимии СО РАН*

*664033, Иркутск, Фаворского, 1 а*

*fin@igc.irk.ru*

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) - один из универсальных и прогрессивных методов эле-

ментного анализа вещества. В настоящее время содержания редких и редкоземельных элементов (РЗЭ) в природных средах определяются, в основном, именно этим методом. Для обеспечения правильности результатов ИСП-МС анализа важным условием является использование эффективного способа разложения образцов без потерь вещества.

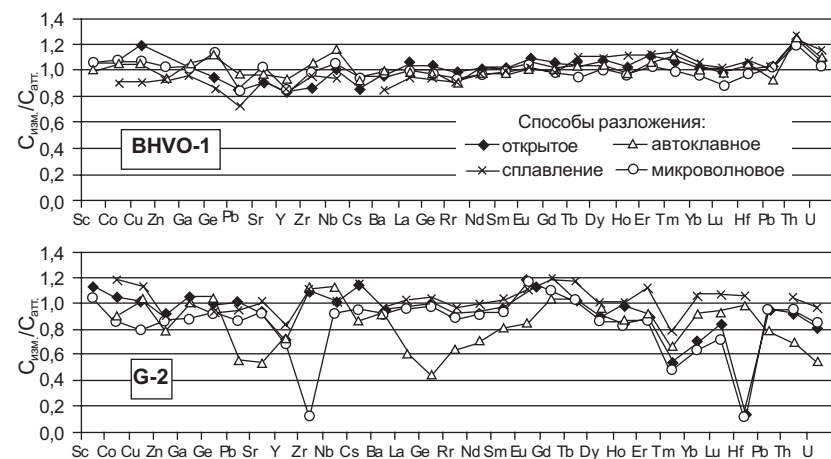
Целью работы явилось исследование полноты вскрытия геологических проб при четырех наиболее популярных и доступных способах разложения (в открытых системах, в автоклавах, в микроволновой печи и при сплавлении образцов с метаборатом лития) на основе сравнения ИСП-МС результатов международных стандартных образцов различных составов с аттестованными значениями.

Для открытого кислотного разложения образцов использовали смесь кислот HF, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> в отношении 5:1:0,5 (тефлоновые бюксы). Автоклавное разложение осуществляли на аналитической установке "Анкон АТ-2" смесью 5 мл HF и 1 мл HNO<sub>3</sub> в тефлоновых вкладышах, вставленных в "бомбы", при 210 °С в течение 4-х часов. При микроволновом разложении образцы разлагали в две стадии смесью кислот 1,5 мл HF и 0,5 мл HNO<sub>3</sub> с помощью бытовой печи LG Electronics Inc. Сплавление образцов с безводным метаборатом лития (LiBO<sub>2</sub>) выполняли в стеклоглеродных тиглях в высокочастотной индукционной печи ВЧТН-104 при 1100 °С в течение 4 минут. Навеска образца - 100 мг. Окончательный фактор разбавления в первых трех случаях составлял 1000-2000 раз, при сплавлении образцов - 5000. Во все растворы предварительно перед анализом добавляли внутренний стандарт In при конечной концентрации в растворе 10 ppb. Кислотность всех растворов составляла 2 % HNO<sub>3</sub>.

Определения содержаний элементов в растворах производили на квадрупольном масс-спектрометре PlasmaQuad PQ2<sup>+</sup> (VG Elemental, Англия) при операционных условиях - стандартных для этого прибора. Для градуирования использовали многоэлементный раствор, полученный на основе трех сертифицированных растворов (CLMS-1, -2, -4, SPEX, США). Изотопы элементов выбирали с учетом возможных влияний на их аналитический сигнал изобарных и молекулярных ионов других элементов. При расчетах по двум изотопам использовался средний результат.

Для оценки способов разложения выбраны международные стандартные образцы различных магматических пород: основных BIR-1, JB-2, BHVO-1 и BCR-1 (базальты), средних AGV-1 (андезит); кислых RGM-1 (риолит), G-2, JG-2 и JG-3 (граниты) и щелочных STM-1 (сиенит). Для примера на рисунке представлены отноше-

ния измеренных содержаний к аттестованным ( $C_{изм.}/C_{атт.}$ ) для базальта BHVO-1 и гранита G-2.



Сравнение ИСП-МС результатов с аттестованными значениями при различных способах разложения

Проведенные исследования показали, что при анализе базальтов и андезитов правильные результаты обеспечивают все 4 способа разложения, за исключением Rb, Ba, Pb при автоклавном разложении андезитов. Следует отметить особенности поведения некоторых элементов при анализе гранитов: открытое и микроволновое разложения дают существенные занижения результатов определения Zr и Hf, а также отклонения  $C_{изм.}$  от  $C_{атт.}$  для тяжелых РЗЭ в пределах 20-50 %. При их автоклавном разложении могут возникнуть потери легких РЗЭ, Rb и Sr (см. рис.). Наиболее близки к аттестованным значениям содержания элементов полученные при сплавлении гранитов, за исключением данных по Sc, Cs, Zn, Ge, Mo, W и Pb.

Полученные результаты позволяют сделать рациональный выбор способа разложения образцов в зависимости от состава проб и круга определяемых элементов. Для исключения возможных потерь при автоклавном разложении средних и кислых пород, очевидно, необходимы дополнительные исследования.



## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ИОНОВ U, Th И Pu В ПЛАЗМЕ ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОГО РАЗРЯДА

Е.В. Семёнова, А.А. Пупышев

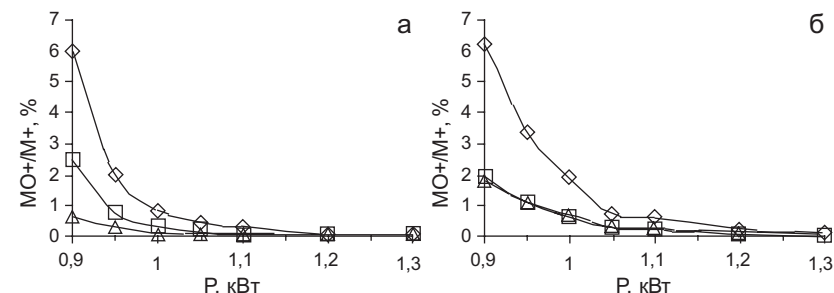
Уральский государственный технический университет-УПИ,  
физико-технический факультет  
620002, Екатеринбург, Мира, 19  
pupyshev@dpt.ustu.ru

Молекулярные ионы типа  $MO^+$  образуются в достаточно большом количестве в аргоновой плазме индуктивно связанного разряда при введении аэрозолей водных растворов реальных проб. Возникновение ионов  $MO^+$  снижает концентрацию атомных ионов  $M^+$  этих элементов и создает многочисленные спектральные помехи при определении других элементов. Экспериментальное изучение эффективности образования ионов  $MO^+$  проводилось во многих исследованиях на ранних стадиях развития метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) [1, 2] и продолжается по настоящее время [3]. Обычно исследуется изменение отношения концентраций ионов  $MO^+/M^+$  в зависимости от операционных параметров: мощность разряда, скорость потока пробонесущего газа, глубина пробоотбора, эффективность ввода водного аэрозоля и др. Представляет интерес теоретическое описание эффективности образования ионов  $MeO^+$  в плазме индуктивно связанного разряда для выбора условий минимизации спектральных помех, совершенствования теоретической модели термодимических процессов в плазме.

Исследования выполнены методом термодинамического моделирования с использованием программного комплекса «АСТРА» и банка термодинамических данных ИВТАНТЕРМО на основе квазиравновесной модели термодимических процессов в плазме индуктивно связанного разряда, предложенной в [4]. Для сопоставления выбраны экспериментальные данные [3] по изучению эффективности образования ионов  $MO^+$  для Th, U и Pu в зависимости от мощности разряда и скорости потока пробонесущего газа. Расчеты выполнены в соответствии с условиями проведения эксперимента [3].

Согласно результатам расчета отношения равновесных концентраций ионов  $MO^+/M^+$  уменьшаются с ростом мощности плазмы и снижением скорости пробоподающего потока аэрозоля. Расчетные данные очень хорошо согласуются с экспери-

ментальными по ходу зависимостей, относительно расположению зависимостей разных элементов между собой, количественным значениям эффективности образования ионов  $MO^+$  (см. рис.).



Сравнение экспериментальных (а) и теоретических (б) отношений интенсивностей ионов  $ThO^+/Th^+$  ( $\diamond$ ),  $UO^+/U^+$  ( $\square$ ) и  $PuO^+/Pu^+$  ( $\triangle$ ) в зависимости от мощности плазмы (скорость потока аргона равна 1,067 л/мин)

Проведенные расчеты подтверждают правильность и работоспособность теоретической модели термодимических процессов в плазме индуктивно связанного разряда и позволяют проводить дальнейшие теоретические исследования образования полиатомных ионов в плазме.

### Литература:

1. D.J. Douglas, J.B. French. An improved interface for ICP-MS // Spectrochimica Acta. Part B. 1986. V.41, № 3. P.197-204.
2. A.L. Gray. Influence of load coil geometry on oxide and double charged ion response in inductively coupled plasma source mass spectrometry // J. of Analytical Atomic Spectrometry. 1986. V.1. P.247-249.
3. А.А. Пупышев, А.К. Луцак. Термодинамическое моделирование ионизационных влияний в индуктивно-связанной плазме // Ж. аналитической химии. 1998. Т.53, № 11. С.1141-1153.
4. J.S. Becker, H.-J. Dietze. Oxide ion formation of long-lived radionuclides in double-focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometry and their analytical applications // International Journal of Mass Spectrometry. 2000. V.202. P.69-79.

## ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННЫХ ВЕЩЕСТВ, ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ДРУГИХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Б.А.Сермягин, А.И.Скориков, Л.Ю.Сычева  
Федеральное государственное унитарное предприятие "Комбинат ЭЛЕКТРОХИМПРИБОР"  
624200, Лесной Свердловской обл.  
main@ehp-atom.lesnoy.ru

ФГУП "Комбинат Электрохимприбор" является производителем и поставщиком обогащенных стабильных изотопов на международный и внутренний рынок. Анализ их изотопной и химической чистоты осуществляется масс-спектрометрической лабораторией предприятия [1]. Требования к химической чистоте продукции формулируются как техническими условиями на нее, так и (чаще всего) конкретными требованиями ее заказчиков. Наиболее высокие требования предъявляются к химической чистоте обогащенных стабильных изотопов, используемых в медицинских целях. Средний уровень элементной чистоты по сумме примесей обычно составляет около 0,1 мас. %. Определение содержания примесных элементов выполняется на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой "Perkin-Elmer SCIEX ELAN 6000", что позволило полностью вытеснить ранее применявшийся метод атомно-эмиссионной спектроскопии. При этом на порядки сокращен расход дорогостоящего изотопно-обогащенного вещества и резко расширено число определяемых элементов (с 10-15 до 70 – от Li до U) [2]. Особое внимание при этом обращено на минимизацию влияния процедур подготовки пробы на правильность анализа. Для этого введены жесткие процедуры дополнительной очистки и постоянного контроля за чистотой используемых реактивов и химической посуды. Оценку правильности выполняемых нами измерений содержания примесных элементов в твердых изотопно-обогащенных образцах вещества удалось выполнить с помощью сравнения наших результатов с результатами анализа этих же образцов, полученными различными методами в других лабораториях. Для сопоставления результатов анализа были использованы данные измерений двух типов образцов:

1. 2 образца хлорида рубидия природного изотопного состава высокой чистоты, сертифицированных ГИРЕДМЕТОМ на ис-

кровом масс-спектрометре с двойной фокусировкой JMS-01-VM2 [3].

2. 16 партий таллия, обогащенного изотопом  $^{203}\text{Tl}$ . Анализ выполнен в лаборатории университета MacMaster (Канада) на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой типа ELAN 5000.

Для методики, предназначенной для выполнения рутинных анализов, получены пределы обнаружения 70 элементов, не превышающие значений, полученных методами искрового и лазерного масс-спектрометрического анализа [3,4]. В таблице сопоставлены суммарные содержания примесных элементов в указанных выше образцах.

Проба	Сумма примесей (% мас.)		
	"Комбинат Электрохимприбор"	Университет MacMaster	ГИРЕДМЕТ
Tl-203 N1	0,007	0,005	
Tl-203 N2	0,118	0,095	
Tl-203 N3	0,145	0,129	
Tl-203 N4	0,057	0,047	
Tl-203 N5	0,077	0,064	
Tl-203 N6	0,213	0,183	
Tl-203 N7	0,028	0,020	
Tl-203 N8	0,020	0,013	
Tl 203 N9	0,283	0,200	
Tl 203 N10	0,018	0,013	
Tl 203 N11	0,010	0,001	
Tl 203 N12	0,075	0,077	
Tl 203 N13 металл	0,003	0,001	
Tl 203 N14	0,001	0,001	
Tl 203 N15 металл	0,002	0,002	
Tl 203 N16 металл	0,0003	0,0003	
RbCl проба № 1 (PH-1)	0,011		0,009
RbCl проба № 2 (PH-7)	0,010		0,010

Представленные результаты показывают достаточное для практических целей совпадение данных, полученных разными лабораториями.

*Литература:*

1. Сермягин Б.А. Опыт работы масс-спектрометрической лаборатории при контроле качества продукции электромагнитного производства стабильных изотопов / Б.А.Сермягин, А.И.Скориков, Л.Н.Черепанов // Аналитика и контроль. 2002. № 3. С.285-288.

2. Сычева Л.Ю. Разработка методики измерения содержания примесных элементов в твердом изотопно-обогащенном веществе методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / Л.Ю.Сычева, Б.А.Сермягин, А.И.Скориков // Отчет о НИР. ЦКЛ ФГУП "Комбинат Электрохимприбор". Инв. № 13170. 2003. 50 с.

3. Хлорид рубидия. Сертификат изотопного и химического состава. Лаборатория масс-спектрометрии и хроматографии. Испытательный аналитико-сертификационный центр Гиредмета. Пробы NN 1 (РН-1), 3 (РН-7). Серийные №№ 9920.02, 9921.02 от 04.07.2002.

4. Ковалев И.Д. Лазерный масс-спектрометрический анализ изотопно-обогащенных твердых веществ / И.Д.Ковалев, А.М.Потапов // Заводская лаборатория. 1998. № 8. С.19-23.

---