

УДК 543.423

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА В ГРАФИТЕ ДУГОВЫМ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ

© 2021 г. Н. И. Золотарева^а, *, С. С. Гражулене^а

^аИнститут проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук
ул. Академика Осипьяна, 6, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: zol@dio.ru

Поступила в редакцию 12.02.2020 г.

После доработки 10.04.2020 г.

Принята к публикации 19.05.2020 г.

Изучено влияние химически активных добавок AlF_3 , ZnF_2 и SrF_2 на характер испарения бора из кратера электрода дуги постоянного тока при анализе графита. Найдено, что введение фторирующих добавок приводит к быстрому, полному и стабильному испарению бора. Показано, что наиболее эффективным из исследуемых соединений является фторид цинка. Использование этой добавки позволило снизить пределы определения бора в графите до 5×10^{-6} мас. % и повысить воспроизводимость результатов в два раза. Использование ZnF_2 позволило также устранить систематическую погрешность, обусловленную различием в характере испарения оксида и карбида бора, что улучшило надежность результатов определения.

Ключевые слова: дуговой атомно-эмиссионный анализ, бор, графит, химически активные добавки, пределы определения, воспроизводимость и правильность результатов.

DOI: 10.31857/S0044450220120166

Графитовый порошок является наиболее подходящим и широко используемым коллектором для предварительного концентрирования микропримесей в дуговом атомно-эмиссионном методе анализа (АЭА) веществ высокой степени чистоты или объектов со сложным эмиссионным спектром, поэтому содержание в нем различных микропримесей должно быть минимальным. Высокую степень чистоты, в том числе относительно микропримесей бора, должны иметь также графитовые стержни, из которых изготавливаются электроды для выполнения анализа. Особенно высокие требования предъявляют к содержанию бора в ядерном графите, поскольку бор является самым мощным поглотителем нейтронов. Графит для атомной промышленности может содержать не более 1×10^{-5} мас. % бора. В связи с этим возможность определения бора в графитовом порошке и графите с низкими пределами определения является актуальной, но достаточно сложной аналитической задачей. Использование для этого таких высокочувствительных методов анализа, как атомно-эмиссионная и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой проблематично, так как требует разработки специальных методик извлечения бора в раствор. Этот процесс является весьма трудоемким и может сопровождаться ча-

стичной потерей бора или внесением дополнительного загрязнения из реактивов. Наиболее подходящим для определения бора в графите представляется метод АЭА в дуге постоянного тока, который характеризуется высокой чувствительностью и незаменим при анализе труднорастворимых объектов. Описание методики определения бора в графите прямым дуговым АЭА с пределами определения ниже 1×10^{-5} мас. % в литературе отсутствует. Это связано, по-видимому, с образованием в кратере электрода при высокой температуре труднолетучего карбида бора, который испаряется медленно и неравномерно. В результате интенсивность эмиссионных спектральных линий бора, определяющих чувствительность анализа, невысока, а неравномерность испарения приводит к низкой воспроизводимости результатов. Вопросу снижения пределов определения труднолетучих элементов в различных матрицах, в том числе в углероде, методом прямого дугового АЭА посвящено большое число исследований. Известно, что наиболее эффективным способом снижения нижней границы определяемых содержаний труднолетучих элементов является использование химически активной добавки [1–5]. Ее введение в анализируемый объект способствует образованию в кратере

электрода дуги легколетучих соединений определяемых элементов и, следовательно, росту интенсивности их спектральных линий и снижению пределов определения. Ранее нами показано, что наиболее эффективными добавками при определении труднолетучих элементов в различных матрицах являются фторирующие соединения [6, 7].

Кроме пределов определения и воспроизводимости результатов анализа, важной метрологической характеристикой является правильность (надежность) определений. Эта величина в дуговом АЭА в значительной степени определяется совпадением форм соединений определяемых элементов в анализируемом объекте и образцах сравнения. К сожалению, не всегда точно известно, в виде какого соединения определяемый элемент находится в анализируемом образце. Кроме того, систематическую погрешность в анализ может вносить образование в кратере электрода за время экспозиции других соединений определяемых элементов, например, как в данном случае, труднолетучих карбидов.

Цель настоящей работы — изучение процесса испарения бора из кратера графитового электрода в присутствии химически активных добавок с целью улучшения метрологических характеристик его определения в графите методом дугового АЭА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали спектрограф PGS-2 с решеткой 651 штр/мм, обеспечивающий обратную линейную дисперсию 0.74 нм/мм. В качестве источника возбуждения спектров служила дуга постоянного тока 10 А. Для регистрации эмиссионных спектров применяли разработанную в нашей лаборатории фотоэлектрическую систему регистрации с использованием линеек приборов с зарядовой связью [8]. Кривые испарения элементов строили по результатам регистрации спектров с экспозициями по 5 с до полного испарения пробы из канала электрода. Пробу набивали в кратер нижнего электрода (анода) типа “рюмка”. Кратер “рюмки” имел глубину и диаметр 4 мм, толщину стенок 1 мм, шейку диаметром 1.5 и высоту 4 мм. Конечный верхний электрод был заточен на конус. Расстояние между электродами составляло 4 мм. Использовали трехлинзовую систему освещения щели.

В качестве образцов сравнения использовали стандартные образцы состава графита (комплект СОГ-21). В качестве добавок исследовали AlF_3 , ZnF_2 , SrF_2 и NaCl марки ос. ч. в оптимальных концентрациях 5.0, 2.0, 5.0 и 4 мас. % соответственно. Для нахождения оптимального количества добавки изучали зависимость интенсивности спектральных линий бора от содержания добавки в графитовом порошке. Для определения бора использовали его атомную линию 249.772 нм. Добавку

вводили, тщательно перемешивая ее с графитовым порошком.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температуры кипения соединений бора, в виде которых он может находиться в анализируемом графите, достаточно высоки и находятся на уровне 2000°C для бора и его оксида и 3500°C для карбида. По этой причине полное испарение бора из кратера электрода в дугу постоянного тока происходит медленно и неравномерно и лишь из тех мест электрода, на которые опирается дуга в процессе горения. Все это является причиной недостаточно низких пределов определения бора в графите, а также невысокой воспроизводимости результатов. Анализ термодинамических данных для соединений бора показал [9], что наиболее устойчивыми и в то же время достаточно летучими являются его фториды. В связи с этим в качестве химически активных добавок [6, 7] исследовали фторсодержащие добавки AlF_3 , ZnF_2 и SrF_2 , имеющие простой спектр, не усложняющий проведение анализа. На рис. 1 приведены кривые испарения бора из графитового порошка без добавок, а также в присутствии оптимального количества этих добавок. Для AlF_3 и SrF_2 оптимальная концентрация составила 5 мас. %, а для ZnF_2 — 2 мас. %. Из рис. 1 видно, что в отсутствие добавки интенсивное поступление бора в плазму дуги происходит в первые несколько секунд ее горения; затем скорость его испарения замедляется, причем интенсивность спектральных линий остается невысокой. На 40-ой секунде, когда стенки электрода достаточно сильно обгорают и создаются условия для испарения труднолетучих соединений бора из нижней части электрода, вновь наблюдается рост интенсивности. Введение SrF_2 приводит лишь к незначительному росту интенсивности спектральных линий бора и уменьшению времени его полного испарения из электрода. Использование ZnF_2 и AlF_3 способствует как значительному росту интенсивности спектральных линий бора, так и уменьшению времени его полного испарения из электрода до 15 с. Эти результаты свидетельствуют о том, что в присутствии добавок фторидов в кратере электрода происходит образование легколетучего фторида бора. При этом наиболее эффективной из добавок является ZnF_2 , использование которого способствует максимальному увеличению интенсивности спектральных линий бора. Этот факт может быть объяснен благоприятным сочетанием значений потенциала ионизации цинка и температуры кипения его фторида. Потенциал ионизации бора составляет 8.298 эВ. Оптимальная температура плазмы для возбуждения атомных линий бора, рассчитанная нами по формуле, предложенной в работе [10], составляет 6086°C. Потенциал ионизации цинка достаточно

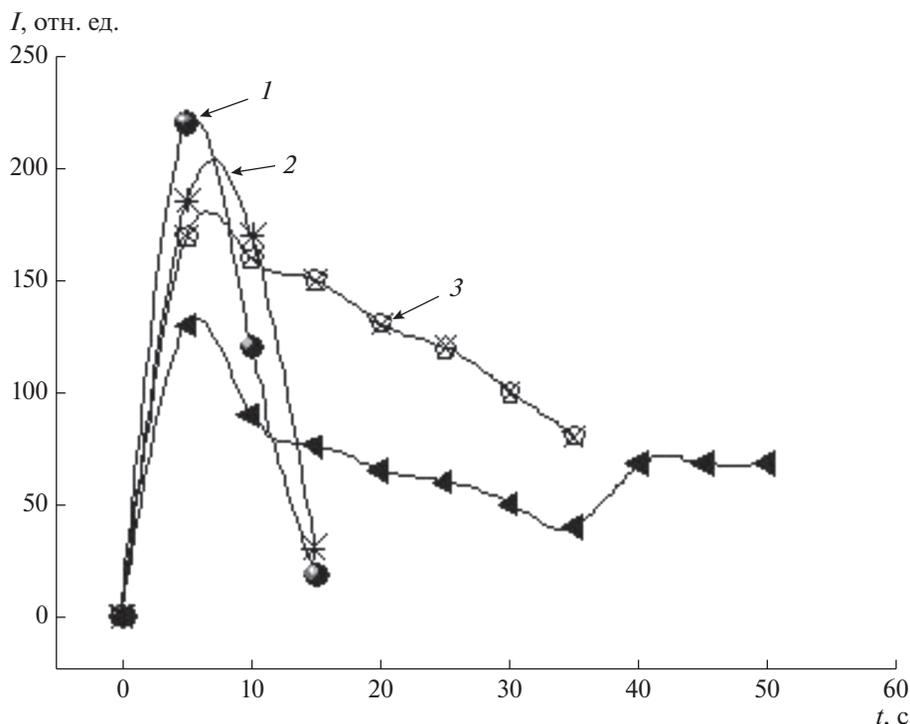


Рис. 1. Кривые испарения бора из графита в присутствии фторирующих добавок: 1 – 2% ZnF₂, 2 – 5% AlF₃, 3 – 5% SrF₂, 4 – без добавок.

высок и составляет 9.393 эВ, поэтому введение фторида цинка в анализируемый графитовый порошок приводит лишь к незначительному снижению температуры плазмы чистой угольной дуги от 6000 ± 100 до $5800 \pm 100^\circ\text{C}$, т.е. температура плазмы остается близкой к оптимальной для возбуждения атомных линий бора. Кроме того, высокая температура кипения фторида цинка ($\approx 2500^\circ\text{C}$) не позволяет ему испариться из кратера электрода прежде, чем произойдет реакция фторирования бора. Введение в анализируемый графитовый порошок фторидов алюминия и стронция, потенциалы ионизации металлов в которых составляют всего 5.985 и 5.694 эВ соответственно, вызывает значительное снижение температуры плазмы до $5600 \pm 100^\circ\text{C}$, что и объясняет их меньшее влияние на увеличение интенсивности атомных линий бора.

Для сравнения эффективности действия различных добавок исследовали влияние на характер испарения бора из графита добавки NaCl, которая традиционно рекомендуется в качестве химически активной добавки для снижения пределов определения элементов в графите [11]. На рис. 2 приведены кривые испарения бора из графита в присутствии NaCl, ZnF₂ и без добавок. Как видно, кривые испарения с NaCl и без добавок практически совпадают, что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия хлорида натрия с бором и нецелесообразности его применения для снижения пределов определения бора в графите. Полу-

ченные результаты совпадают с данными работы [12], в которой авторы также рассматривают роль хлорида натрия по отношению к труднолетучим элементам исключительно как спектроскопического буфера, а не химически активной добавки.

Известно, что чувствительность метода определяется соотношением I_n/I_ϕ , где I_n – интенсивность аналитической линии, а I_ϕ – интенсивность фона рядом с ней. Использование добавки фторида цинка способствует одновременно росту интенсивности спектральной линии бора и уменьшению интенсивности фона (благодаря уменьшению времени экспозиции), что приводит к значительному снижению предела определения (c_{lim}): предел определения бора в графите составил 1×10^{-4} и 5×10^{-6} мас. % без добавки и с добавкой ZnF₂ соответственно ($n = 10$, $P = 0.95$). Кроме того, быстрое, полное и равномерное испарение бора из электрода в виде легколетучего фторида, образующегося в присутствии ZnF₂, способствует повышению воспроизводимости результатов: значения s_r составили 0.19 и 0.08 при определении бора в графите без добавки и с добавкой ZnF₂ соответственно ($n = 10$, $P = 0.95$). Таким образом, использование фторида цинка позволяет снизить предел определения бора в графите почти на два порядка и повысить воспроизводимость результатов в 2.5 раза. Предел определения

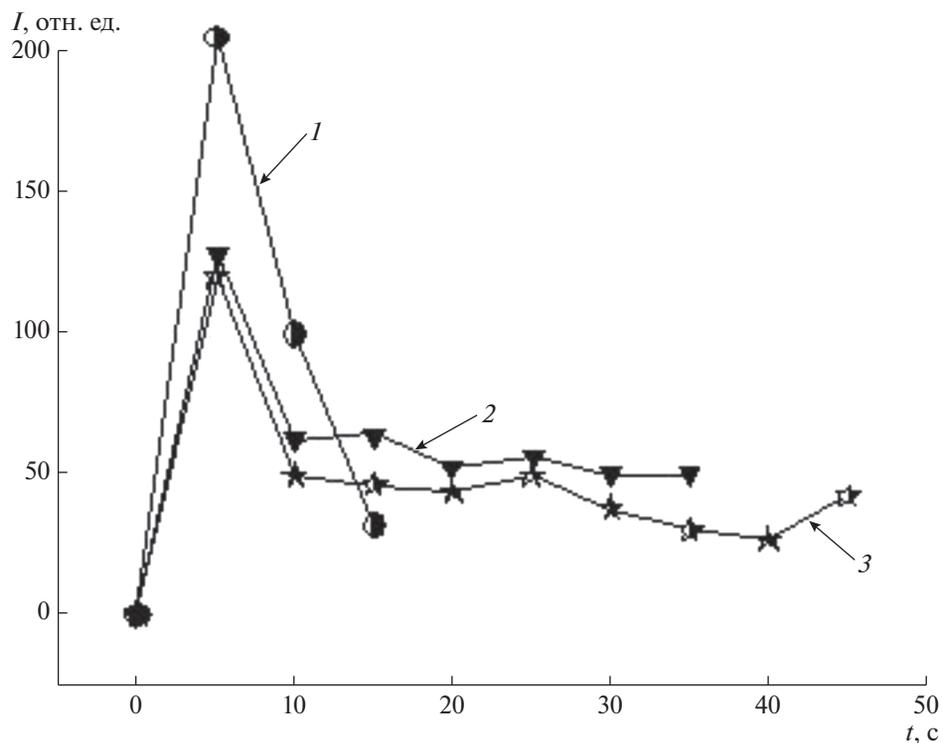


Рис. 2. Сравнительные кривые испарения бора из графита с 2% ZnF_2 (1), 4% $NaCl$ (2) и без добавок (3).

(c_{lim}) оценивали по нижней точке градуировочного графика, найденной с приемлемой точностью [13].

В дуговом АЭА выполнить требование идентичности соединений бора в анализируемом гра-

фите и образце сравнения чрезвычайно трудно, поскольку в графите бор может содержаться как в виде оксида, так и в виде карбида. Кроме того, в процессе нагревания в кратере угольного элек-

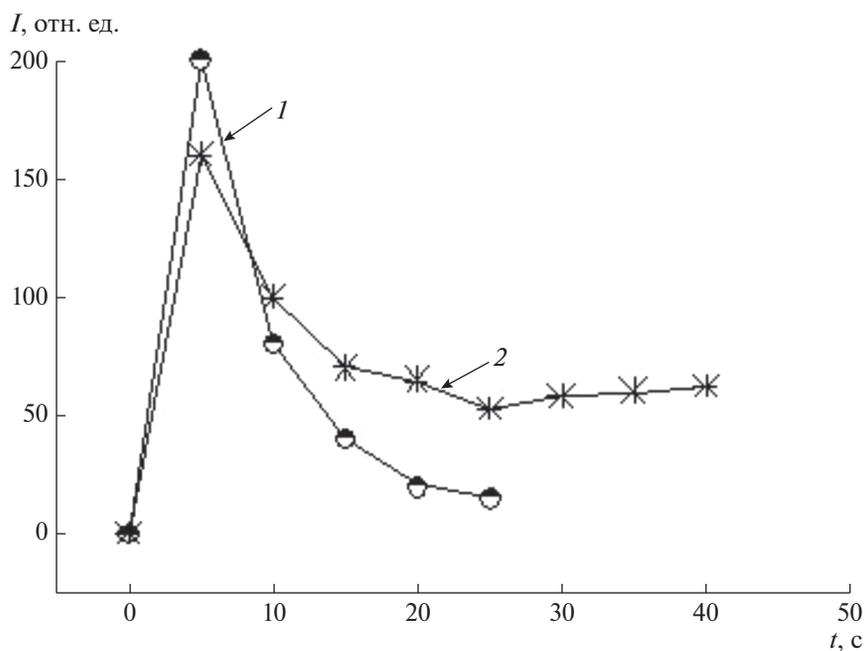


Рис. 3. Кривые испарения бора в виде различных соединений из графита: 1 – B_2O_3 , 2 – B_4C .

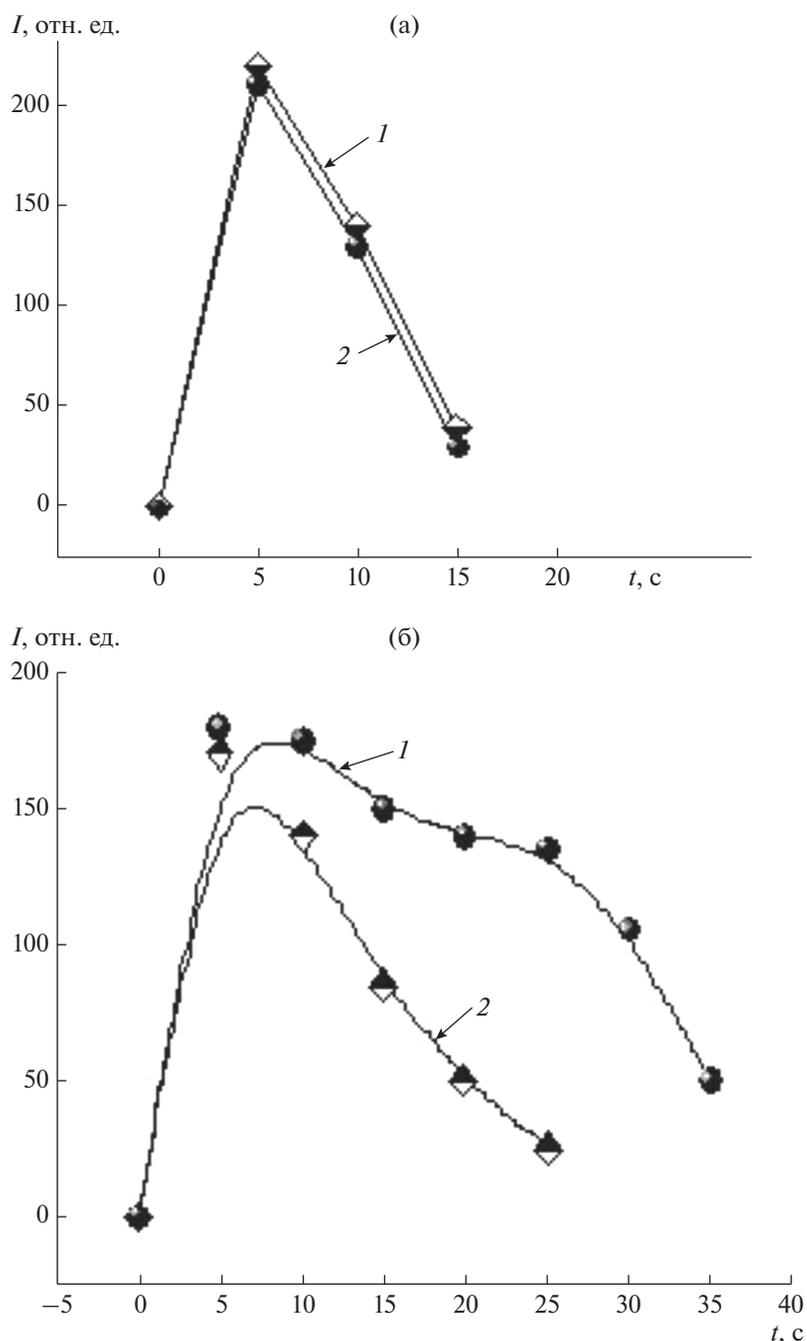


Рис. 4. Сравнительные кривые испарения оксида (1) и карбида бора (2) из электрода в присутствии ZnF_2 (а) и SrF_2 (б).

трода дуги бор, вероятно, переходит из оксида в труднолетучий карбид. Рис. 3 иллюстрирует несовпадение кривых испарения бора из электрода в виде оксида и карбида. Видно, что испарение бора в виде оксида, имеющего более низкую температуру кипения, происходит быстрее, чем в виде карбида, и интенсивность его спектральных линий для оксида выше, чем для карбида. Следствием указанного различия кривых испарения оксида и карбида бора является систематическая

погрешность результатов. Предугадать, в виде какого соединения следует вводить бор в образец сравнения, практически невозможно, поэтому изучили возможность устранения различия между характерами испарения оксида и карбида бора из электрода дуги путем использования фторирующих добавок. Исследование показало, что только использование ZnF_2 позволяет устранить это различие. На рис. 4а, 4б приведены кривые испарения карбида и оксида бора из электрода в при-

сутствии ZnF_2 и SrF_2 . Как видно, различие в характере испарения между оксидом и карбидом бора из электрода дуги постоянного тока исчезает только в присутствии добавки ZnF_2 . Таким образом, использование фторида цинка позволяет обеспечить идентичность характера испарения бора независимо от формы его нахождения в анализируемом образце. Правильность результатов определения бора в графите проверяли методом введения—найденно в присутствии добавки 2% ZnF_2 . В анализируемый образец бор вводили в виде оксида, а в образцы сравнения — в виде карбида. При введении в анализируемый образец 5.0×10^{-5} мас. % бора найдено $(4.8 \pm 0.6) \times 10^{-5}$ мас. % бора с $s_r = 0.08$ ($n = 4$, $P = 0.95$). Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии систематической погрешности определения бора в графите при использовании фторирующей добавки ZnF_2 , независимо от его присутствия в анализируемом образце и образце сравнения в виде различных соединений.

* * *

Таким образом, использование фторирующих добавок AlF_3 , ZnF_2 и SrF_2 приводит к образованию легколетучего фторида бора, о чем свидетельствует рост интенсивности спектральных линий и его более быстрое испарение из электрода в плазму дуги. Показано, что наиболее эффективной добавкой из исследованных является ZnF_2 . Применение этой добавки позволяет снизить предел определения (c_{lim}) бора в графите почти на два порядка до 5×10^{-6} мас. % и повысить воспроизводимость результатов определения в два раза. Использование фторида цинка позволяет устранить систематическую погрешность, обусловленную различием состава соединений бора в анализируемом и стандартном образцах, и улучшить тем самым правильность результатов определения бора в графите.

Работа выполнена в рамках Госзадания 075-00920-20-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зильберштейн Х.И.* Спектральный анализ чистых веществ. Л.: Химия, 1971. С. 138.
2. *Фришберг А.А.* Повышение чувствительности определения при помощи химически активных носителей // Журн. прикл. спектроскопии. 1965. Т. 3. № 2. С. 187.
3. *Семенова А.А., Кузяков Ю.Я., Семенов К.А., Гаврилова Н.К.* Влияние добавок хлоридов щелочноземельных элементов на спектральное определение титана, циркония и гафния // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 11. С. 2145.
4. *Золотарева Н.И., Гражулене С.С.* Определение вольфрама в оксиде молибдена прямым атомно-эмиссионным методом в дуге постоянного тока // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 6. С. 12.
5. *Карякин А.В., Штепа Е.В.* Влияние катиона добавки на интенсивность спектральных линий микроэлементов в атомно-эмиссионном спектральном анализе // Журн. прикл. спектроскопии. 1991. Т. 54. № 1. С. 18. (*Karyakin A.V., Shtepa E.V.*, Influence of carrier cations on the intensity of spectral lines of microelements in atomic-emission spectral analysis. // J. Appl. Spectrosc. 1991. V. 54. № 1. P. 10.)
6. *Золотарева Н.И., Хлыстова А.Д., Кузяков Ю.Я., Гражулене С.С.* Влияние фторидов цинка, свинца и алюминия на атомно-эмиссионное определение труднолетучих элементов в графитовом порошке // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 7. С. 1199.
7. *Золотарева Н.И., Гражулене С.С.* Использование химически активных добавок для повышения чувствительности определения редкоземельных элементов и тория дуговым атомно-эмиссионным методом // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 9. С. 11.
8. *Бурмий Ж.П., Золотарева Н.И., Хвостиков В.А., Гражулене С.С.* Фотоэлектрическая регистрация эмиссионных спектров на основе приборов с зарядовой связью // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 6. С. 26.
9. *Верятин У.Д., Маширев В.П.* Термодинамические свойства неорганических веществ. М.: Атомиздат, 1965. С. 54.
10. *Гольдфарб В.М., Ильина Е.В.* О зависимости интенсивности спектральных линий от состава плазмы дуги постоянного тока / Прикладная спектроскопия. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 172.
11. *Чанышева Т.А., Шелпакова И.Р.* Унифицированный метод атомно-эмиссионного спектрального анализа объектов разной природы // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6. № 3. С. 298.
12. *Домбровская М.А., Лисиенко Д.Г., Гильмуллина Ч.Г., Кубрина Е.Д.* Совершенствование атомно-эмиссионной методики анализа графитового коллектора // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 51.
13. *Экспериандова Л.П., Беликов К.Н., Химченко С.В., Бланк Т.А.* Еще раз о пределах обнаружения и определения // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 3. С. 229.