

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ВАНАДИЕВЫХ ОБЪЕКТОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО- СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Ю.В. Зарянская, В.Н. Музгин
УГТУ, физико-технический факультет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

Зарянская Юлия Валерьевна - аспирант Уральского государственного технического университета. С отличием окончила кафедру ФХМА физико-технического факультета в 1995 году по специальности «инженер-аналитик»
Автор 4-х работ

Музгин Владимир Николаевич - заведующий кафедрой ФХМА Уральского государственного технического университета, профессор, доктор химических наук.
Область научных интересов: аналитическая химия, спектральные методы анализа.
Автор более 300-х работ, 20-ти авторских свидетельств, монографий «Аналитическая химия ванадия»

Предложена методика количественного анализа ванадиевых объектов, содержащих ванадий, скандий, натрий и серу в широком диапазоне концентраций методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Метод использован для исследования и контроля химического состава соединений, образующихся в ванадий-скандиевых водных системах. Рассмотрено взаимное влияние анализируемых компонентов и влияние параметров плазмы на аналитический сигнал. Определены метрологические характеристики методики.

В последнее время аналитический метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) находит все более широкое применение как для контроля производственных процессов (в химической, металлургической, фармацевтической, пищевой промышленности, ядерной энергетике и т.д.) и состояния объектов окружающей среды, так и для решения ряда исследовательских задач. Распространению данного метода способствуют его важные аналитические характеристики:

- возможность проведения многоэлементного качественного, полуколичественного и количественного анализов объектов сложного состава (во многих случаях без длительных процедур концентрирования, разделения и т.д.). Потенциально невозможно определение только четырех элементов (He, F, Ne, Ar);
- высокие экспрессность и производительность,

позволяющие использовать данный метод для массового производственного анализа, контроля быстропротекающих процессов;

- низкие пределы обнаружения (для многих элементов на уровне нг/мл и ниже), что в большинстве случаев существенно лучше пределов обнаружения таких методов как атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и атомная абсорбция с электротермической атомизацией;
- простота спектров аналита и фона;
- высокая чувствительность; широкий линейный диапазон градуировочных зависимостей (до 8 порядков)
- возможность определения изотопного состава и реализации метода изотопного разбавления.

В данной работе метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой использовали для контроля состава проб (растворов и твердых фаз), образующихся в ванадий-скандиевых водных

системах типа $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3\text{-NaVO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и содержащих ванадий, скандий, натрий и серу в широком диапазоне концентраций. Ранее количественный анализ ванадийсодержащих объектов нами выполнялся несколькими аналитическими методами (титриметрия, спектрофотометрия, пламенная фотометрия). Значительная продолжительность определения каждого из элементов, высокий расход реагентов и т.д. послужили причиной для поиска другого, альтернативного вышеперечисленным метода. Согласно литературным данным [1-3], метод ИСП-МС успешно может быть использован для решения поставленной задачи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали реактивы квалификации ХЧ, ОСЧ, ЧДА. Бидистиллированная вода была дополнительно очищена ионнообменным методом (смолы КУ-2, АН-17) [4]. Исходные растворы скандия (1.000 г/дм^3) готовили растворением навески оксида Sc_2O_3 (ЧДА) в двукратном избытке от стехиометрического азотной кислоты (1:1) при нагревании и разбавлением дистиллированной водой до 500 см^3 ; ванадия (1.000 г/дм^3) - растворением навески оксида V_2O_5 (ОСЧ) в двукратном избытке от стехиометрического 25%-ного раствора аммиака с последующим разбавлением дистиллированной водой до 500 см^3 и добавлением $5 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3$ (1:1); натрия (10 г/дм^3) - растворением в воде навески предварительно перекристаллизованной соли NaNO_3 (ЧДА) и доведением до общего объема 500 см^3 . Раствор внутреннего стандарта - магния (0.005 г/дм^3) -

готовили растворением навески оксида MgO (ЧДА) в двукратном избытке от стехиометрического HNO_3 (1:1) и разбавлением до 500 см^3 , а раствор серы (16.03 г/дм^3) - из 0.1 н. фиксаля серной кислоты.

Головной стандартный раствор (I), содержащий по 100 мг/дм^3 скандия и ванадия, 1000 мг/дм^3 натрия и 1603 мг/дм^3 серы готовили смешением в мерной колбе (100 см^3) взвешенных на весах фирмы Mettler с точностью до 1 мг аликвотных частей исходных растворов и 5 мл HNO_3 (1:1) (здесь и далее добавление кислоты к стандартным и модельным растворам необходимо для подавления процесса совместного гидролиза ванадия и скандия) и разбавлением водой до метки. Стандартные рабочие и модельные растворы готовили разбавлением головного раствора (I) весовым методом. Головной стандартный раствор (II), содержащий 250 мг/дм^3 натрия и 1250 мг/дм^3 серы готовили весовым методом из исходных растворов серы и натрия и использовали при определении серы и натрия методом добавок. Стандартные добавки составляли 0, 5, 10 мг/дм^3 и 0, 25, 50 мг/дм^3 натрия и серы соответственно. Концентрация внутреннего стандарта (магния) для всех анализируемых растворов - 0.1 мг/дм^3 .

Все измерения проводили на коммерческом масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой SCIEX® ELAN™ 5000 (Perkin-Elmer). Рабочие условия приведены в табл. 1. Оптимизация аналитического сигнала для всех элементов проводилась обычным способом.

Таблица 1

Рабочие условия измерений

Мощность ВЧ-генератора	1 100 Вт
Плазмообразующий поток Ar	14 $\text{дм}^3/\text{мин}$
Дополнительный поток Ar	~1 $\text{дм}^3/\text{мин}$
Транспортирующий поток Ar	1,1 $\text{дм}^3/\text{мин}$
Способ ввода раствора в плазменный разряд	пневматическое распыление
Количество измеряемых изотопов	5
Разрешение	Нормальное (0,7-0,9 а.е.м. на высоте 10% от максимума пика)
Сканирующий режим	peak hop ¹
Число точек на пик	1
Число параллельных измерений	5
Время задержки	1 000 мс
Время на 1 параллельное измерение	5 с
Общее время измерения	25 с
Время распыления раствора перед измерением	100 с

Примечание: ¹ - режим сканирования, при котором измерение проводится только в максимуме пика аналитического сигнала, что дает наилучшие соотношения сигнал/шум, пределы определения, метрологические характеристики (сходимость, воспроизводимость и т.д.) [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методика определения ванадия, скандия, натрия и серы при их совместном присутствии. Данная методика была применена для количественного анализа растворов, содержащих до 0.05 М скандия, 0.2 М ванадия, 0.5 М натрия и 0.08 М серы, а также твердых фаз с содержанием ванадия и скандия до 60 % (масс.), а натрия и серы до 10 % (масс.). Анализ растворов выполняли непосредственно после предварительного разбавления (в 100-1000 раз), добавления по 1.000 г исходного раствора внутреннего стандарта и раствора HNO_3 (1:1). Навески анализируемых твердых фаз (0.1-0.2 г) растворяли в 2-3 см³ азотной кислоты (1:1) в термостойкой колбе при нагревании в течение 10-15 минут, раствор охлаждали, количественно переносили в мерную колбу (50 см³) и разбавляли дистиллированной водой. Определение содержаний ванадия и скандия в растворах и твердых фазах, натрия и скандия в растворах выполняли с использованием внешней стандартизации, а натрия и

серы в твердых фазах - методом добавок. При анализе натрия и серы методом добавок в три мерные колбы на 50 см³ (А, В, С) последовательно помещали: равные аликвоты растворов (с учетом конечного разбавления в 10-50 раз), по 1.000 г растворов внутреннего стандарта и HNO_3 (1:1); 0, 1.000 и 2.000 г головного раствора (II) в колбы А, В и С соответственно. Содержания ванадия и скандия определяли для растворов, маркированных как «А» по градуировочным зависимостям. Учет и корректировку временного дрейфа сигнала проводили введением внутреннего стандарта (магния).

Выбор условий проведения количественного анализа. Используемые для регистрации аналитических сигналов изотопы определяемых элементов и элемента внутреннего стандарта, их относительные распространенности в природе, потенциалы ионизации элементов и энергии диссоциации оксидных радикалов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Изотопы определяемых элементов, их распространенности в природе, потенциалы ионизации элементов и энергии диссоциации оксидных радикалов

Изотоп	Распространенность в природе, %	Потенциал ионизации элемента, $M \rightarrow M^+ + e^-$, эВ [6]	Потенциал ионизации, $M^+ \rightarrow M^{2+} + e^-$, эВ [6]	Энергия диссоциации радикалов MO (D_0), кДж·моль ⁻¹ [7]
⁵¹ V	99,76	6,74	14,65	607±40
⁴⁵ Sc	100,00	6,54	12,80	678±8
²³ Na	100,00	5,138	47,29	-
³⁴ S	4,22	10,357	23,40	517,0±0,3
²⁴ Mg	78,70	7,644	15,03	360±21

Выбор менее распространенного изотопа серы (³⁴S) продиктован возникающими в плазменном разряде спектральными наложениями молекулярного иона $^{16}\text{O}_2^+$ ($m/z=32$) на основной изотоп серы (³²S). Следует также отметить важность использования азотнокислой среды в растворах при определении содержания ванадия. Так при распылении солянокислых растворов велика вероятность образования оксидного иона $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ ($m/z=51$), вызывающего наложение на пик основного изотопа ванадия.

Инструментальные параметры, а также параметры плазмы (мощность, скорости потоков аргона) оказывают существенное влияние на величину аналитических сигналов и результаты анализа. Оценка влияния скорости транспортирующего потока аргона на величины аналитических

сигналов определяемых элементов была сделана для модельного раствора (скандий, ванадий - 5 мг/дм³, магний - 1 мг/дм³, натрий - 50 мг/дм³, сера - 80 мг/дм³) при прочих постоянных параметрах (табл.1). Измеренные при изменении скорости транспортирующего потока от 0,90 до 1,30 дм³/мин интенсивности аналитических сигналов (I_i) были приведены к максимальному (I_i^{max}) из этих значений. Очевидно, что повышение скорости транспортирующего потока газа (до 1.10 дм³/мин для скандия, ванадия, серы, магния и до 1.15 дм³/мин для натрия) вызывает усиление аналитического сигнала. Дальнейшее повышение скорости приводит к замедлению (и даже снижению) роста сигнала и, наконец, при значении 1.30 дм³/мин (для мощности ВЧ-генератора 1100 Вт) - к срыву плазменного разряда (рис. 1). Подобное сложное

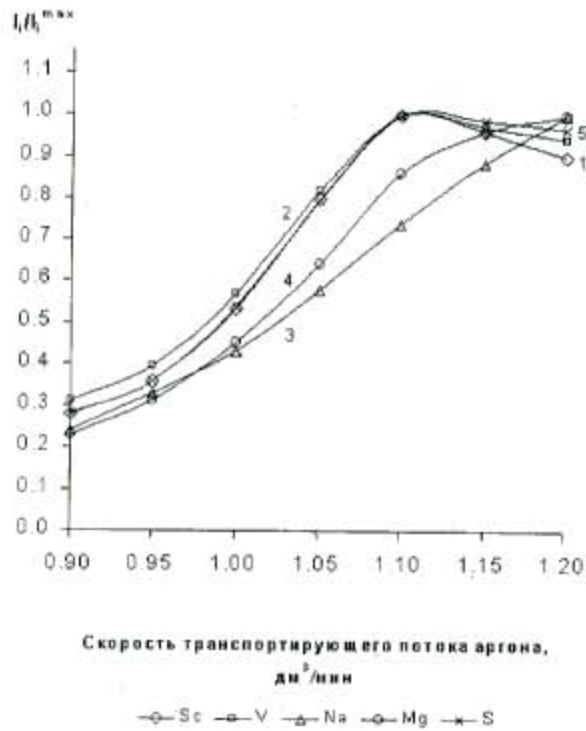


Рис.1. Влияние скорости транспортирующего потока аргона на аналитические сигналы: 1 - скандия ($5 \text{ мг}/\text{дм}^3$), 2 - ванадия ($5 \text{ мг}/\text{дм}^3$), 3 - натрия ($50 \text{ мг}/\text{дм}^3$), 4 - магния ($1 \text{ мг}/\text{дм}^3$), 5 - серы ($80 \text{ мг}/\text{дм}^3$).

поведение аналитического сигнала, вероятно, можно объяснить увеличением при повышении скорости транспортирующего потока газа парциального давления оксидных молекулярных ионов MO^+ в плазме [8, 9]. Доля образуемых оксидных ионов (MO^+/M^+) увеличивается при уменьшении температуры плазмы (мощности ВЧ-генератора) [9], при увеличении энергии диссоциации молекулярных радикалов (D_0) [10] и соотношения растворителя (воды)/аргона в вводимом в плазму аэрозоле [11]. Последнее растет при вводе пробы ультразвуковым распылителем (по сравнению с пневматическим) и значительно снижается при вводе пробы в плазменный разряд с использованием электротермической атомизации (ETV-ICP-MS) [10]. За оптимальное значение скорости транспортирующего потока аргона выбрано значение $1.10 \text{ дм}^3/\text{мин}$, что позволяет получать с одной стороны высокие значения аналитических сигналов однозарядных ионов, а с другой снижает вероятность образования молекулярных оксидных ионов. На рис. 2 приведены типичные градуировочные зависимости, построенные в координатах логарифм приведенной интенсивности (I') - логарифм концентрации аналита:

$$I' = \frac{I^A - I_F^A}{I^V - I_F^V}, \quad \text{где}$$

I - приведенная интенсивность,
 I^A, I_F^A - интенсивности сигналов определяемого элемента в исследуемом растворе и холостой пробе, $\text{имп}/\text{с}$,
 I^V, I_F^V - интенсивности сигналов элемента внутреннего стандарта в исследуемом растворе и холостой пробе, $\text{имп}/\text{с}$.

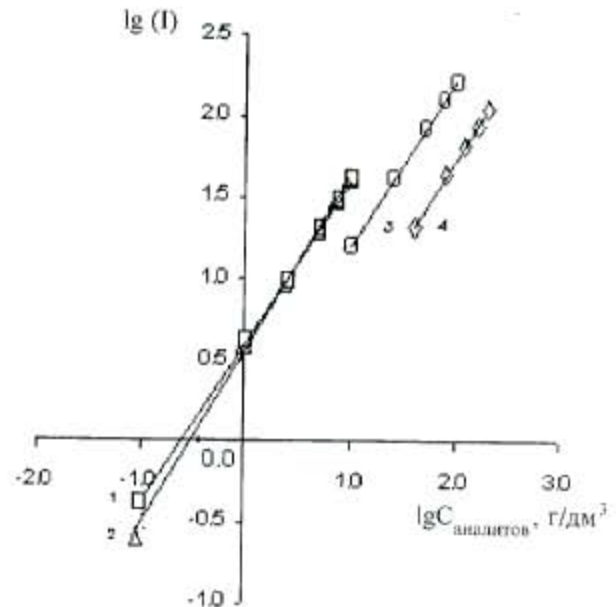


Рис.2. Градуировочные зависимости для определения концентраций:

- 1 - скандия: $\lg I_{Sc} = (1.00 \pm 0.02) \lg C_{Sc} + (0.60 \pm 0.02)$;
 2 - ванадия: $\lg I_V = (1.01 \pm 0.06) \lg C_V + (0.56 \pm 0.05)$;
 3 - натрия: $\lg I_{Na} = (1.02 \pm 0.05) \lg C_{Na} + (0.18 \pm 0.09)$;
 4 - серы: $\lg I_S = (1.03 \pm 0.04) \lg C_S - (0.33 \pm 0.09)$.

Проведенный регрессионный анализ показал, что как в билогарифмических координатах, так и в линейных (I' - C), градуировочные зависимости линейны и могут быть представлены уравнением регрессии первого порядка (рис. 2) [12]. Предложенные линейные модели адекватны, параметры регрессии значимы, а коэффициенты корреляции обычно составляют $0.9998-1.0000$. Диапазоны линейности градуировочных графиков для ванадия, скандия, натрия и серы $0.01-1000$, $0.01-1000$, $5-300$ и $15-200 \text{ мг}/\text{дм}^3$ соответственно. Но при этом следует избегать высоких концентраций элементов в анализируемых растворах из-за возможного подавления компонентами матрицы сигналов аналитов (неспектральные помехи, обусловленные в основном физическими процессами при транспортировке ионного пучка) [13]. Степень подавления сигнала (γ) увеличивается при повышении абсолютного содержания матричного элемента, она больше для матриц тяжелых элементов, чем для легких, а в случае близости матричных элементов по массам степень подавления сигнала

выше для элементов с меньшими потенциалами ионизации; снижение сигнала аналита проявляется в меньшей степени для более тяжелых элементов [14, 15]:

$$\gamma = \frac{I_1^A - I_F}{I_2^A - I_F}, \quad \text{где}$$

γ – степень подавления аналитического сигнала в присутствии матричного компонента,
 I_1^A, I_2^A – интенсивности сигналов аналита в случае чистого раствора элемента и в присутствии матричного компонента, имп/с,
 I_F – интенсивность сигнала определяемого элемента в холостой пробе, имп/с.

Установлено, что подавление аналитического сигнала скандия, ванадия и магния начинается при концентрации натрия $> 100 \text{ мг/дм}^3$, а серы – при концентрации натрия $> 500 \text{ мг/дм}^3$ (см. рис. 3).

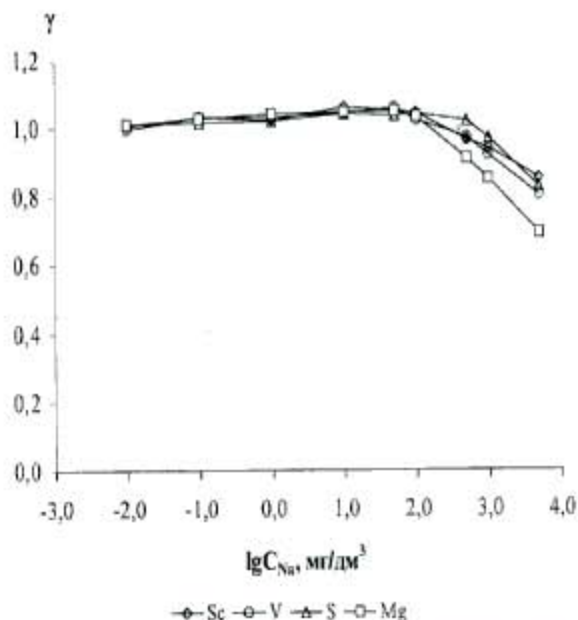


Рис. 3. Влияние натрия на аналитические сигналы скандия, ванадия, магния и серы. Концентрации скандия, ванадия – 5 мг/дм^3 , серы – 25 мг/дм^3 , магния – 1 мг/дм^3 , натрия – $0-5 \text{ г/дм}^3$.

Ванадий и скандий, обладая близкими атомными массами и потенциалами ионизации, не оказывают взаимного влияния вплоть до содержания матричного элемента 1000 мг/дм^3 , в тоже время они вызывают снижение аналитических сигналов для магния, натрия и серы при значительно меньших (100 мг/дм^3) концентрациях (рис. 4). Увеличение концентрации серной кислоты до $1 \text{ г/дм}^3 \text{ S}$ (сера отличается низкой массой и высоким потенциалом ионизации) не вызывает значительных изменений аналитических сигналов для всех определяемых элементов (рис. 5).

Наблюдаемые зависимости достаточно хоро-

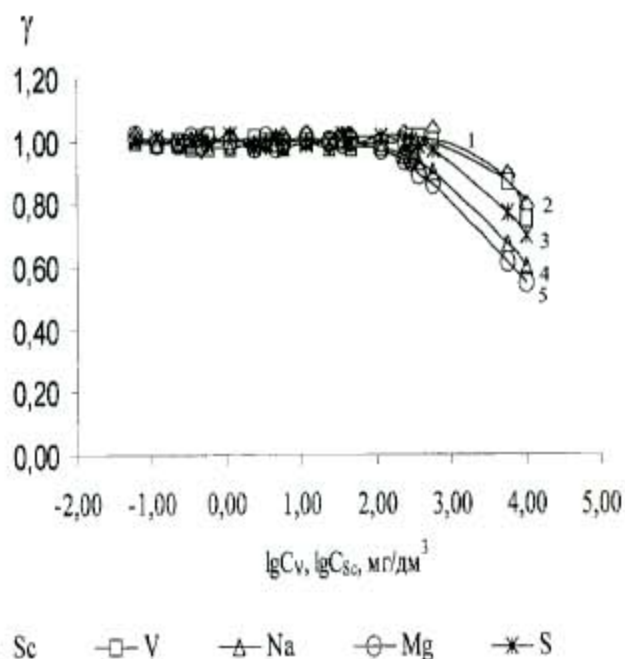


Рис. 4. Влияние ванадия на аналитические сигналы: 1 – скандия (5 мг/дм^3), 3 – серы (25 мг/дм^3), 4 – натрия (10 мг/дм^3), 5 – магния (1 мг/дм^3), а также изменение степени подавления сигнала ванадия (5 мг/дм^3) в присутствии скандия (2). Кривые зависимости степени подавления аналитического сигнала для серы, натрия, магния от концентрации скандия практически совпадают с линиями 3, 4 и 5.

шо согласуются с литературными данными [14, 15].

Необходимые учет и корректировка возможных матричных наложений (в случае преобладания одного из компонентов пробы над другими) в предлагаемой методике проводится а) разбавлением

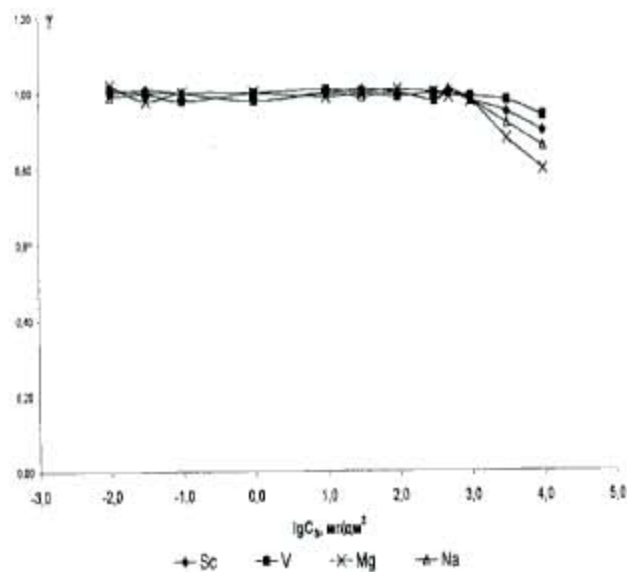


Рис. 5. Влияние серы на аналитические сигналы: 1 – ванадия (5 г/дм^3), 2 – скандия (5 г/дм^3), 3 – натрия (5 г/дм^3), 4 – магния (1 г/дм^3).

исследуемых растворов до «безопасного» уровня матричного компонента, б) выполнением количественного определения натрия и серы методом добавок.

Метрологические характеристики методики

определения содержания аналитов, найденные для модельного раствора, содержащего по 5 мг/дм³ ванадия и скандия, 25 и 50 мг/дм³ натрия и серы соответственно, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Метрологические характеристики методики определения ванадия, скандия, натрия и серы методом ИСП-МС (n=10, p=0.95)

Сходимость результатов анализа				
Элемент	Задано, мг/дм ³	Найдено, мг/дм ³	Стандартное отклонение	Относительное стандартное отклонение, s
Sc	5	5,05 ± 0,06	0,10	0,020
V	5	4,98 ± 0,05	0,09	0,017
Na	25	24,9±0,4	0,8	0,031
Na*	25	25,3±0,4	0,7	0,028
S	50	51,0±1,0	1,7	0,034
S*	50	50,8±0,9	1,5	0,030

Примечание: *) - определение выполнено методом добавок.

Полученные результаты указывают на достаточно высокую точность определения скандия, ванадия, натрия и серы при их совместном присутствии (s, 0,01-0,03).

Представленные в табл.4 результаты анализа реальных ванадийсодержащих проб удовлетворительно согласуются с данными, полученными другими методами.

Таблица 4

Результаты анализа ванадийсодержащих объектов

Концентрации аналитов, определенные методом ИСП-МС, г/дм ³				Концентрации аналитов, определенные другими методами, г/дм ³			
V	Sc	Na	S	A	B	C	D
V	Sc	Na	S	V	Sc	Sc	Na
0,235±0,003	2,18±0,04	0,316±0,008	2,49±0,08	0,231±0,014	2,19±0,04	2,15±0,09	0,26±0,05
0,478±0,007	2,13±0,04	0,677±0,018	2,50±0,08	0,412±0,013	2,10±0,04	1,91±0,08	0,71±0,11
0,448±0,006	1,76±0,31	0,998±0,026	2,43±0,08	0,481±0,014	1,76±0,04	1,85±0,08	1,12±0,23
0,491±0,007	1,638±0,029	1,156±0,030	2,38±0,07	0,512±0,013	1,60±0,03	1,64±0,07	0,98±0,20
0,688±0,009	1,276±0,022	1,76±0,05	2,49±0,08	0,691±0,014	1,32±0,03	1,29±0,05	1,65±0,33
0,883±0,012	0,958±0,017	2,29±0,06	2,50±0,08	0,901±0,013	1,003±0,021	0,93±0,04	2,2±0,4
1,077±0,015	0,612±0,011	2,81±0,07	2,62±0,09	1,012±0,014	0,585±0,012	0,601±0,021	2,9±0,5
1,146±0,016	0,301±0,005	3,34±0,09	2,61±0,09	1,161±0,012	0,312±0,013	0,282±0,022	3,3±0,6
1,391±0,019	0,034±0,001	3,85±0,10	2,69±0,08	1,384±0,012	-	0,031±0,012	3,9±0,8
1,612±0,022	1E-3±2E-5	4,21±0,11	2,72±0,09	1,591±0,013	-	-	4,2±0,8

Примечание. Концентрации ванадия, скандия, натрия определены:

A - оксидиметрическим титрованием солью Мора в сернокислой среде с индикатором ФАК [16];

B - обратным комплексометрическим титрованием раствором сульфата меди (II) в ацетатной среде (оптимальное значение pH=5,5) с индикатором ПАН с предварительным восстановлением ванадия (V) аскорбиновой кислотой в кислой среде;

C - спектрофотометрическим методом в солянокислой среде (pH=1,7) с арсеназо III, l=2 см, λ=675 нм, диапазон линейности градуировочной зависимости: 50-200 мг/дм³, спектрофотометр СФ-46 [17];

D - пламенной фотометрией методом добавок; λ=589 нм, спектрофотометр ААС-1, пламя воздух-ацетилен.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] A.L.Gray. The ICP as an ion source - origins, achievements and prospects//Spectrochim. Acta. 1985. Vol 40D. Nos 10-12, pp.1525-1537.
- [2] E.R.Denoyer. Current Trends in ICP-mass Spectrometry// Atomic Spectroscopy. 1991. Vol. 12. No. 12, pp. 215 - 224.
- [3] A.R.Date, A.L. Gray. Development Progress in Plasma Source Mass Spectrometry// Analyst. 1983. Vol.108, No. 2, pp. 159-165.
- [4] Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. - М.: Химия, 1974. -408 с.
- [5] E.R.Denoyer. An Evaluation of Spectral Integration in ICP-MS// Atomic Spectroscopy. 1992. Vol. 13. No. 3, pp. 93-98.
- [6] К.Дей, Д.Селбин. Теоретическая неорганическая химия: Пер. с англ.- М.: Химия, 1976. - 568 с.
- [7] А.И.Ефимов. Свойства неорганических соединений: справочник. - Л.: Химия, 1983.- 392 с.
- [8] H.P.Longerich, V.J.Fryer, D.F.Strong, J.Kantipuly. Effects of operating conditions on the determination of the rare earth elements by inductively coupled plasma mass-spectrometry (ICP-MS)// Spectrochim Acta. 1987. Vol. 42B. Nos. 1/2, pp. 75-92.
- [9] S.E.Long, R.M.Brown. Optimization in inductively coupled plasma mass spectrometry// Analyst. 1986. Vol. 3. No. 8, pp. 901-906.
- [10] N.Shibata, N.Fudagawa, H.Kubota. Oxide formation in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry// Spectrochim Acta. 1993. Vol. 48B. No. 9, pp. 1127-1137.
- [11] А.А.Пупышев, А.К.Луцак. Изучение образования оксидных и гидроксидных ионов в плазме индуктивно-связанного разряда// Тезисы докладов XIII Уральской конференции по спектроскопии, г.Заречный, 2-4 апреля 1997, с. 30-31.
- [12] Н.Дрейпер, Г.Смит. Прикладной регрессионный анализ: Пер. с англ. - М.: Статистика, 1973.-392 с.
- [13] H.Niu, R.S.Houk. Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry // Spectrochim. Acta. 1996. Vol. 51B, pp. 779-812.
- [14] А.А.Пупышев, Н.Л.Васильева, О.Е.Тимофеева. Экспериментальное изучение матричных ионизационных влияний в методе ICP-MS// Тезисы докладов XIII Уральской конференции по спектроскопии, г. Заречный, 2-4 апреля 1997, с. 162-163.
- [15] J.A.Olivares, R.S.Houk. Suppression of analyte signal by various concomitant salts in inductively coupled plasma mass spectrometry// Anal. chem. 1985. Vol. 58. No. 1, pp. 20-25.
- [16] В.С.Сырокомский, Ю.В.Клименко. Ванадатометрия.- М.: Металлургиздат, 1959. - 75 с.
- [17] С.Б.Саввин, Арсеназо III.- М.: Атомиздат, 1966. - 200 с.

* * * * *