

УДК 543.42

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ПЛАТИНЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

И.Б.Курбатова, Т.Н.Табатчикова, А.К.Луцак

Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов
620014, Екатеринбург, пр.Ленина, 8

Разработана методика определения примесей в платине методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Изучено влияние платины на сигнал определяемых элементов, выбрана оптимальная концентрация матрицы в анализируемых растворах и элемент внутреннего стандарта для учета матричных влияний.

Курбатова Ирина Борисовна - руководитель лаборатории спектрального анализа ОАО "ЕзОЦМ".

Область научных интересов: эмиссионно-спектральные и масс-спектральные методы определения примесей в благородных металлах, изготовление и аттестация стандартных образцов состава благородных металлов.

Автор 25 опубликованных работ.

Табатчикова Татьяна Николаевна - инженер лаборатории спектрального анализа ОАО "ЕзОЦМ".

Область научных интересов: масс-спектральные, атомно-абсорбционные и эмиссион-

но-спектральные методы определения примесей в благородных металлах, изготовление и аттестация стандартных образцов состава благородных металлов.

Автор 7 опубликованных работ.

Луцак Анна Константиновна - инженер лаборатории спектрального анализа ОАО "ЕзОЦМ".

Область научных интересов: исследование термохимических процессов в спектральных источниках, масс-спектральные методы определения примесей в благородных металлах.

Автор 12 опубликованных работ.

В настоящее время на ОАО "ЕзОЦМ" существует необходимость определения 20-30 примесей в платиновых сплавах на уровне 0,0001 – 1 %. При определении элементов-примесей методом атомно-эмиссионной спектрометрии в варианте глобальной дуги существуют сложности с определением ряда элементов (Ir, Ru и др.) на уровне 0,0001 – 0,001 %, проблема точного соответствия состава стандартных образцов и анализируемых проб, а также проблема влияния относительно больших концентраций (0,05 – 1 %) элементов-примесей на величину аналитического сигнала примесей.

Высоким требованиям точности и правильности анализа примесей вполне отвечает метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, который используется на Екатеринбургском заводе ОЦМ наряду с эмиссионно-спектральным. Прибор фирмы Перкин-Элмер ELAN 6000 позволяет проводить анализ всех необходимых для контроля примесей одновременно из одного раствора с минимальной погрешностью.

Данный метод свободен от взаимных влияний примесных компонентов пробы и не требует применения дорогостоящих стандартных образцов состава платины.

Целью данной работы являлось изучение влияния содержания платины в анализируемом растворе на величину аналитического сигнала элементов, выбор оптимальной концентрации платины в анализируемом растворе и выбор элемента внутреннего стандарта.

Экспериментальная часть

Измерения производились на ICP-MS приборе ELAN 6000 с пневматическим распылителем. Для проведения измерений были выбраны следующие оптимальные условия: высокочастотная мощность плазмы 1100 Вт; скорость потока распыляющего газа 0,5-0,6 л/мин; пики измерялись в режиме сканирования (за исключением Au, Ir, Mn, Sc, V, Al) 5 раз по 4 считывания, время измерения каждого пика составляло 40 мс (для ^{129}Xe и ^{138}La – по 100 мс), общее время интегрирования –

50 секунд. Напряжение на ионной линзе во время измерения линейно изменялось от 5 В для Li до 7,8 В для Pb. Для равномерной подачи пробы в распылитель прибор снабжен перистальтическим насосом.

С целью определения зависимости величины аналитического сигнала от концентрации платины (C_{Pt}), выбора внутреннего стандарта и расчета пределов обнаружения элементов-примесей были приготовлены следующие серии градуировочных растворов:

А: Солянокислые растворы (1:10), содержащие по 0, 2, 10, 20 и 40 мкг/л определяемых элементов (Li, Be, B, Na, Mg, Al, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, Ta, W, Re, Ir, Au, Tl, Pb, Bi, U);

Солянокислые растворы (1:10), содержащие по 0, 2, 10, 20 и 40 мкг/л определяемых элементов и Pt: **В** - 0,01 г/л, **С** - 0,05 г/л, **Д** - 0,1 г/л, **Е** - 0,5 г/л, **Ф** - 1 г/л.

Во все растворы было введено одинаковое количество (по 10 мкг/л) лантана.

Для приготовления растворов была использована платина чистотой 99,98 %, соляная и азотная кислоты марки "о.с.ч." и бидистиллированная вода.

Производилось измерение интенсивностей масс-спектральных пиков следующих изотопов: ^7Li , ^9Be , ^{11}B , ^{23}Na , ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{45}Sc , ^{48}Ti , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{57}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{69}Ga , ^{71}Ge , ^{75}As , ^{82}Se , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{90}Zr , ^{93}Nb , ^{95}Mo , ^{99}Ru , ^{103}Rh , ^{105}Pd , ^{109}Ag , ^{111}Cd , ^{115}In , ^{118}Sn , ^{121}Sb , ^{129}Te , ^{133}Cs , ^{138}Ba , ^{181}Ta , ^{184}W , ^{185}Re , ^{191}Ir , ^{197}Au , ^{205}Tl , ^{208}Pb , ^{209}Bi , ^{238}U .

Влияние концентрации платины на аналитический сигнал определяемых элементов

В методе ICP-MS значительные матричные влияния наблюдаются при концентрации пробы в анализируемом растворе 0,1 - 1 г/л [1]. Для изучения влияния платины на аналитический сигнал определяемых элементов было проведено определение примесей в сериях растворов А - F по градуировочным зависимостям, построенным по градуировочным растворам, не содержащим платину (серия А). Аналитический сигнал определяемых элементов подавляется приблизительно в равной степени, вне зависимости от их потенциала ионизации. На рис. 1 приведено сопоставление между введенными и найденными концентрациями Rh для различных концентраций Pt в растворе. Видно, что с возрастанием концентрации платины в растворе резко увеличивается ее подавляющее влияние.

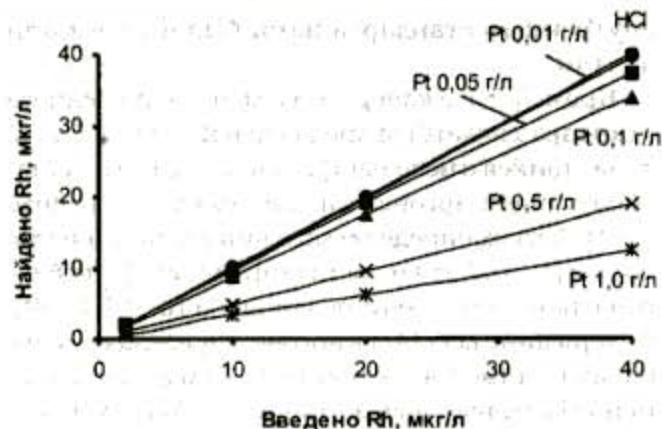


Рис. 1. Сопоставление введенной и найденной концентрации родия в зависимости от концентрации платины в анализируемом растворе без использования внутреннего стандарта

Так как существенное подавление аналитического сигнала наблюдается уже при концентрации платины 0,05 г/л, определение примесей в платине необходимо производить либо методом добавок, который является радикальным приемом, позволяющим учесть влияния матрицы, либо с использованием внутреннего стандарта. В программное обеспечение ICP-MS приборов заложена возможность построения градуировочных зависимостей при применении метода добавок, но его использование значительно увеличивает время пробоподготовки, так как для каждого типа проб необходимо готовить отдельную серию градуировочных растворов. Поэтому для дальнейших исследований было решено опробовать применение метода внутреннего стандарта.

Выбор элемента внутреннего стандарта

Использование внутреннего стандарта в методе ICP-MS позволяет, до некоторой степени, учесть влияние матрицы и дрейф прибора. Одинаковое количество элемента внутреннего стандарта добавляется во все пробы и градуировочные растворы, а в качестве аналитического сигнала используются отношения интенсивностей определяемых элементов (I_a) к интенсивности внутреннего стандарта (I_{IS}): $R = I_a / I_{IS}$. Рекомендуется [1] в качестве элемента внутреннего стандарта выбирать элемент, который отсутствует в пробе, не является определяемым элементом, имеет близкие к определяемому элементу значения массы и потенциала ионизации. Как правило, в качестве элементов внутреннего стандарта используются Co, Y, In, Rh и La, но при анализе платиновых сплавов все они, кроме лантана, могут являться аналитами. Поэтому в качестве

внутреннего стандарта нами был использован лантан.

Кроме того, в качестве элемента внутреннего стандарта нами был предложен изотоп ^{129}Xe , содержащийся в небольших количествах в плазмообразующем аргоне, так как он имеет среднее среди других определяемых примесей значение массы (129 а.е.м.) и достаточно низкий для благородного газа потенциал ионизации (12,13 эВ). Содержание ксенона в аргоне в пределах одного баллона остается постоянным. Применение ксенона позволяет избежать процедуры введения элемента внутреннего стандарта в растворы проб и градуировочные растворы.

На рис. 2, 3 и 4 приведены зависимости отношений интенсивности аналитического сигнала определяемого элемента в растворе, содержащем



Рис. 2. Зависимость отношения интенсивностей аналитических сигналов элемента в растворе, содержащем платину, и в растворе, не содержащем платину I_p/I_0 , от концентрации платины

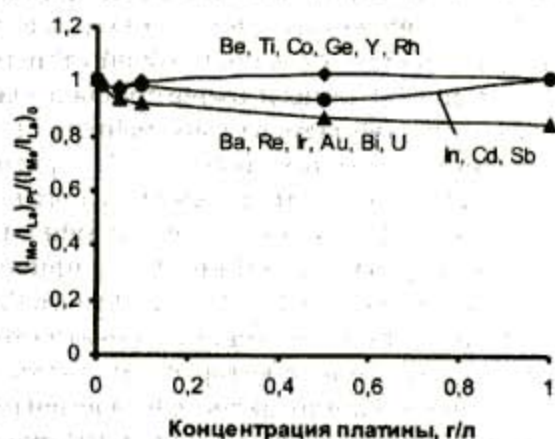


Рис. 4. Зависимость отношения интенсивностей аналитических сигналов элемента в растворе, содержащем платину, и в растворе, не содержащем платину $(I_M/La)_p/(I_M/La)_0$, от концентрации платины с применением внутреннего стандарта лантана



Рис. 3. Зависимость отношения интенсивностей аналитических сигналов элемента в растворе, содержащем платину, и в растворе, не содержащем платину $(I_M/Xe)_p/(I_M/Xe)_0$, от концентрации платины с применением внутреннего стандарта ксенона

платину I_p , к интенсивности аналитического сигнала определяемого элемента в растворе, не содержащем платину I_0 от концентрации платины без использования внутреннего стандарта и с использованием ^{129}Xe и ^{139}La соответственно. В таблице показана степень открываемости добавки (К, %) для различных групп элементов при различных концентрациях платины.

При сравнении ^{129}Xe и ^{139}La в качестве внутренних стандартов было обнаружено, что при использовании ^{139}La меньшая систематическая погрешность определения наблюдается для легких и средних элементов (от Be до Sb), а большая – для тяжелых (от Ba до U). Наоборот, при использовании ^{129}Xe тяжелые элементы определяются с меньшей погрешностью, чем легкие и средние. Одновременное использование двух внутренних стандартов: ^{139}La для легких и средних элементов, а ^{129}Xe – для тяжелых элементов, позволяет производить определение примесей в платиновых растворах с концентрацией 0,1 г/л с систематической погрешностью не более 1-2 % относительных по градуировочным зависимостям, построенным по не содержащим платину стандартным растворам. Полученная погрешность сопоставима с величиной погрешности, возникающей за счет дрейфа прибора.

Высокая чувствительность прибора ELAN 6000 позволяет при определении примесей из раствора с концентрацией платины 0,1 г/л достичь пределов обнаружения до 0,00001 масс. % в пробе и ниже для элементов, не содержащихся в воде и используемых реактивах и не подверженных масс-спектральным наложениям.

Зависимость степени открываемости добавки от концентрации платины в анализируемом растворе без применения и с применением внутреннего стандарта

Концентрация Pt, г/л	Степень открываемости добавки, %								
	Be, Ti, Co, Ge, Y, Rh			In, Cd, Sb			Ba, Re, Ir, Au, Bi, U		
	Без внутр. стандарта	Внутр. стандарт Xe	Внутр. стандарт La	Без внутр. стандарта	Внутр. стандарт Xe	Внутр. стандарт La	Без внутр. стандарта	Внутр. стандарт Xe	Внутр. стандарт La
0	100 ± 2	100 ± 2	101 ± 2	101 ± 2	100 ± 2	101 ± 2	100 ± 2	100 ± 2	101 ± 2
0.01	97 ± 1	101 ± 1	99 ± 1	98 ± 2	101 ± 1	99 ± 1	98 ± 2	101 ± 1	99 ± 2
0.05	92 ± 1	102 ± 1	97 ± 1	94 ± 2	104 ± 1	98 ± 1	89 ± 2	99 ± 2	94 ± 3
0.1	84 ± 1	105 ± 1	99 ± 1	85 ± 2	105 ± 1	100 ± 1	78 ± 2	98 ± 4	92 ± 1
0.5	45 ± 1	108 ± 1	94 ± 1	46 ± 2	105 ± 1	103 ± 1	38 ± 1	93 ± 2	87 ± 3
1.0	29 ± 1	110 ± 1	102 ± 1	30 ± 2	106 ± 3	102 ± 1	25 ± 1	94 ± 2	85 ± 3

Определение золота в платиновых сплавах

В ICP-MS на приборах низкого разрешения (0,7–0,8 а.е.м.), к которым относится ELAN 6000, существует проблема определения микроколичеств элементов, имеющих массы, соседние с матричным элементом, особенно в случае, если определяемый элемент моноизотопен, так как при высоких концентрациях матричных элементов спектральные пики их изотопов частично накладываются на соседние массы. Паспортное отношение сигнала на массе матричного элемента M к сигналам на соседних массах $M+1$ и $M-1$ прибора ELAN 6000 составляет для $M/(M-1)$ 10^6 , а для $M/(M+1)$ – 10^7 .

В случае определения золота в платиновой основе единственный пик золота ^{197}Au перекрывается соседними основными пиками платины ^{195}Pt и ^{196}Pt .

Оптимальное разрешение прибора ELAN 6000, определяемое на высоте 10 % пика при многократном сканировании масс-спектра раствора с концентрацией аналитов 10 мкг/л, составляет 0.7 ± 0.1 а.е.м. Но технические возможности прибора позволяют улучшить разрешение отдельных участков масс-спектра. Увеличение разрешения масс ^{195}Pt , ^{197}Au и ^{196}Pt позволяет уменьшить спектральное наложение пиков соседних масс платины на аналитический пик золота. Настройка разрешения прибора производилась на растворе, аналогичном анализируемым пробам. Разрешение для пика золота было увеличено с 0,749 а.е.м до 0,625 а.е.м. В случае использования увеличенного разрешения прибора за счет уменьшения фонового сигнала платины достигнуто

улучшение пределов обнаружения золота в платине примерно в 3 раза. Причем было установлено, что предел обнаружения золота в платине в диапазоне концентрации платины в растворе 0,1 – 1 г/л не зависит от концентрации платины и составляет 0,0003 масс. % в анализируемой пробе при разрешении 0,749 а.е.м. и 0,0001 масс. % в анализируемой пробе при разрешении 0,625 а.е.м. Предел обнаружения золота, измеренный на солянокислых растворах, не содержащих платину, составил 4×10^{-6} масс. % в пробе (или 0,004 мкг/л в растворе).

Выводы

В результате проведенной работы было установлено, что для определения примесей в платине оптимально использование растворов с концентрацией матричного элемента 0,1 г/л. Дальнейшее увеличение концентрации матрицы в анализируемых растворах требует применения метода добавок, а пределы измерения в более концентрированных растворах (более 1 г/л) из-за наличия матричного эффекта улучшаются незначительно.

Опробовано применение ксенона в качестве внутреннего стандарта, получены удовлетворительные результаты.

Использован способ улучшения предела обнаружения золота в платиновых сплавах.

ЛИТЕРАТУРА

- Музгин В.Н., Емельянова Н.Н., Пупышев А.А. // Аналитика и контроль. 1998. № 3-4. С.3.