

УДК 543.423

## УНИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ОБЪЕКТОВ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

Т.А. Чанышева, И.Р. Шелпакова.  
Институт неорганической химии СО РАН  
630090, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 3  
shelp@che.nsk.su

Поступила в редакцию 1 апреля 2002 г.

Предложен унифицированный многоэлементный метод спектрального анализа объектов неорганической природы на содержание элементов на уровне  $10^{-5}$  –  $10^{-1}$  % с использованием единой серии образцов сравнения на основе графитового порошка, содержащего в качестве добавки хлорид натрия, и возбуждением спектров в дуге постоянного тока. Пробоподготовка основана на различных способах введения анализируемых материалов в графитовый порошок. Приведены конкретные примеры применения метода к анализу металлов, оксидов, солей, промышленных продуктов, геологических объектов.

**Чанышева Тамара Алексеевна** - старший научный сотрудник аналитической лаборатории ИНХ СО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов - спектральные и химико-спектральные методы определения низких концентраций элементов.

Автор более 80 опубликованных работ.

**Шелпакова Ирина Рудольфовна** - ведущий научный сотрудник аналитической лаборатории ИНХ СО РАН, доктор химических наук.

Область научных интересов: определение низких концентраций элементов, атомный спектральный анализ, твердотельная масс-спектрометрия.

Автор 2 монографий и более 130 научных публикаций в отечественных и зарубежных журналах.

Атомно-эмиссионный спектральный (АЭС) анализ – один из самых информативных современных методов элементного анализа: после соответствующей пробоподготовки он дает возможность одновременно определять в веществе несколько десятков элементов с пределами обнаружения  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  %. Далее в тексте концентрация выражена в массовых процентах.

В практике АЭС анализа правильность результатов обеспечивается соответствием основы образцов сравнения (ОС) анализируемому материалу. Примером могут служить некоторые действующие ГОСТы, ТУ и стандарты предприятий, приведенные в табл. 1: для анализа оксида висмута, вольфрама, ниобия, тантала и его оксида в качестве основы ОС используется оксид анализируемого металла; для анализа платины, золота и

серебра — анализируемый металл, спектрально чистый по определяемым примесям; для анализа промышленных продуктов (вольфрамовые шламы и продукты их переработки) ОС приготовлены на основе главных составляющих промышленного продукта в виде оксидов.

Номенклатурный перечень Государственных стандартных образцов (ГСО) включает сотни наименований, однако они дороги и не всегда доступны. В то же время приготовление и аттестация ОС, особенно для низких концентраций элементов, – сложная и трудоемкая задача, требующая большого количества реактивов и чистого по примесям основного вещества. Кроме ОС, для каждого анализируемого материала требуется разработка конкретной АЭС методики анализа, т.е. необходимо выбрать условия возбужде-

ния спектров, зависящие от основы пробы, условия их регистрации, а также выполнить трудо-

емкую работу по оценке метрологических характеристик разработанной методики анализа.

Таблица 1

Стандартизованные методики АЭС анализа с дуговым и искровым возбуждением спектров

Объект анализа	ГОСТ, ТУ, СП*	Основа образцов сравнения	Определяемые примеси и их концентрации, %
Висмут (III) оксид	ТУ 6-09-02-298-90	Оксид висмута	Ba, V, Fe, Co, Mn, Cu, Mo, Ni, Ti, Cr $5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$
Вольфрам	ГОСТ 14339.5-91	Оксид анализируемого металла в высшей степени окисления	Fe, Al, Cu, Si, Mg, Ca, Sn, Ni, Pb, Cd, Bi, Zn, As, Mo, W, Zr, Ti, V, Mn, Nb, Cr, Sb $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-2}$
Ниобий	ГОСТ 18385.2-79		
	ГОСТ 18385.6-89		
	ГОСТ 18385.7-89		
Тантал и его оксид	ГОСТ 18904.6-89 ГОСТ 18904.8-89		
Платина	ГОСТ 12226-80	Анализируемый металл	Rh, Ru, Pt, Pd, Au, Ag, Ni, Cu, Fe, Al, Si, Sn, Zn, Pb, Sb, Mg, Bi, Mn, Cr, Te $5 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-2}$
Золото	ГОСТ 27973.1-88		
Серебро	ГОСТ 28353.1-89		
Вольфрамовые шламы и продукты их переработки	СП НОК**	Спек (54% $WO_3$ , 25% $MnO_2$ , 10% $SiO_2$ , 10% $Fe_2O_3$ , 1% $TiO_2$ )	Sc, Sn $1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-1}$

\* Стандарт предприятия

\*\* Новосибирский оловокомбинат

В заводских аналитических лабораториях, где обычно проводится анализ двух-трех объектов, разработка конкретной методики, а также приготовление и использование ОС, подобных анализируемому материалу, оправданы, но, когда приходится одновременно решать вопрос об АЭС анализе десятков самых разнообразных объектов, удобно иметь унифицированный метод.

Нами предложен унифицированный АЭС метод одновременного количественного определения нескольких десятков примесей в интервале массовых долей  $10^{-5} - 10^{-1}$  % практически в любом объекте анализа, независимо от его природы. Метод предусматривает введение определенной навески анализируемой пробы в графитовый порошок; использование единого набора ОС на основе графитового порошка; единые условия спектрального анализа: дуга постоянного тока силой 12 А, графитовые электроды марки ОСЧ-7-4 с кратером глубиной 2,5 мм и диаметром 4 мм; электронную [1] или фотографическую регистрацию спектров. Индивидуальным для каждого объекта является только способ пробоподготовки. Основное требование к пробоподготовке – она должна обеспечить независимость аналитического сигнала определяемых микроэлементов от основы пробы.

Унифицированный АЭС метод основан на использовании методики анализа графитового кон-

центра микропримесей, получаемого в результате отделения основы анализируемого материала экстракций, отгонкой или другим способом [2]. Методика [2] позволяет определять в графитовом порошке более 50 элементов с пределами обнаружения  $10^{-6} - 10^{-3}$  % (табл.2) и относительным стандартным отклонением  $s_r = 0.1 - 0.2$ . Инструментальная часть методики реализована на спектрографе PGS-2. ОС приготовлены на основе графитового порошка введением в него примесей в виде растворов или оксидов. В ОС и концентраты вводится NaCl в концентрации 0.5 или 4 %.

Таблица 2

Пределы обнаружения примесей ( $C_{min}$ ) при анализе графитового порошка

$C_{min}$ , %	Примеси
$n \cdot 10^{-3}$	P, W, Ta, Ce, Tb
$n \cdot 10^{-4}$	Hf, Nb, Te, Ca, Ba, Ho, Nb, Hg, Nd, Ir, Rh, Dy, As
$n \cdot 10^{-5}$	Al, V, Bi, Fe, Y, Co, Mg, Mo, Ni, Sn, Pd, Pb, Pt, La, Sc, Sb, Ti, Tl, Cr, Zr, Zn, Au, Ge, B, Si, Er, Tm
$n \cdot 10^{-6}$	Be, Ga, In, Cd, Mn, Cu, Ag, Yb

Известно, что влияние основы пробы на величину аналитического сигнала зависит как от

химической формы и концентрации основы в графитовом порошке, так и от концентрации NaCl. При этом в присутствии 4 % NaCl для большинства объектов влияние начинает заметно проявляться, начиная с концентраций основы в графитовом порошке, превышающих 1-2 %. В присутствии 0.5 % NaCl аналитический сигнал падает, как правило, при существенно меньших концентрациях основы (0,1 % и ниже), в зависимости от анализируемого объекта. В качестве примера на рис. 1 показано влияние содержания

платины (в виде  $H_2PtCl_6$ ) в графитовом порошке на интенсивность некоторых аналитических линий определяемых элементов при разных концентрациях NaCl. Видно, что в случае 0.5 % NaCl депрессирующее влияние на интенсивности линий Sb 259,8 нм и Cr 284,3 нм заметно уже при концентрации платины менее 0,1 %, тогда как в случае 4 % NaCl влияние не проявляется до 2% платины. Поэтому для большинства разработанных методик мы использовали графитовый порошок, содержащий 4 % NaCl.

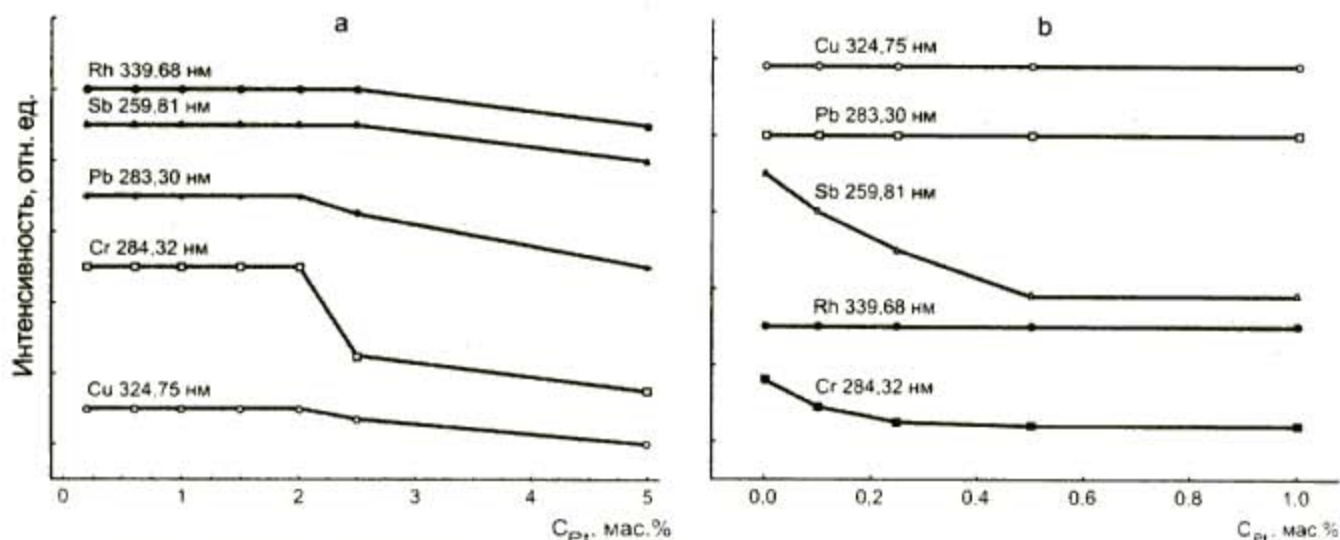


Рис.1. Влияние содержания платины в виде  $H_2PtCl_6$  в графитовом порошке на аналитические сигналы элементов-примесей при разных концентрациях NaCl: а – массовая доля NaCl - 4,0 %; б - массовая доля NaCl - 0,5 %

Заметим, что влияние основы у разных объектов анализа проявляется по-разному. На рис.2 представлено влияние содержания соединений скандия в графитовом порошке на интенсивность аналитической линии Cu 324,754 нм. Из рисунка видно, что даже в присутствии 4 % NaCl влияние

проявляется уже при содержании соединений скандия менее 0,1 %. С другой стороны, присутствие 10%  $Bi_2O_3$  в графитовом порошке, содержащем 4 % NaCl, не оказывает влияния на интенсивности аналитических линий более 20 элементов-примесей, определяемых в оксиде висмута.

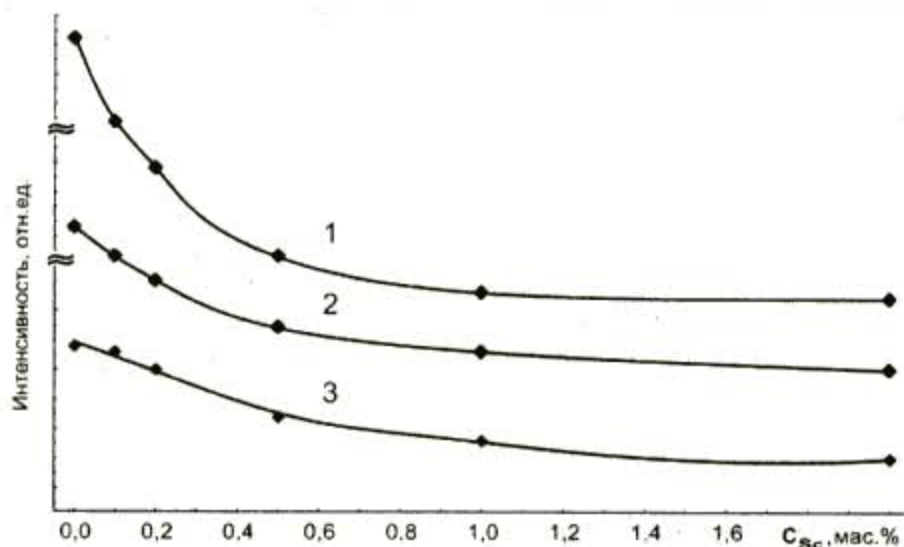


Рис.2. Влияние содержания соединений скандия в графитовом порошке с 4 % NaCl на аналитический сигнал меди (Cu 324,754 нм): 1 –  $ScF_3$ ; 2 –  $ScCl_3$ ; 3 –  $Sc_2O_3$

Благодаря низким пределам обнаружения элементов по методике [2] даже при разбавлении пробы графитовым порошком в 100 раз (что соответствует содержанию основы в нем 1%), пределы обнаружения в предлагаемом унифицированном методе составят  $10^{-1}$ - $10^{-1}$ %, что, как правило, удовлетворяет техническим условиям на анализируемые материалы.

В зависимости от аналитической задачи, от физического состояния анализируемого материала (порошок, компактный образец, кристалл), от характера и степени влияния основы на аналитический сигнал, а также от дисперсности анализируемой пробы и однородности распределе-

ния в ней определяемых элементов выбирается один из способов пробоподготовки: 1 - смешивание порошков в заданных соотношениях, 2 - введение пробы в графитовый порошок в виде раствора, 3 - в виде кусочка металла.

1. Самый простой способ – непосредственное разбавление анализируемой пробы графитовым порошком в 10-100 раз. Очевидно, что этот способ пробоподготовки пригоден только для порошковых проб при условии равномерного распределения в них примесей. Очевидно также, что достигаемые при этом пределы обнаружения примесей возрастают по сравнению с данными табл.2 пропорционально коэффициенту разбавления.

Таблица 3

Влияние висмута в виде его оксида и оксихлорида на результаты анализа

Элемент	Введено (С±δ), %	10 % Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (9 % Bi), введен смешиванием порошков	9 % Bi, введен из раствора ~ 13M азотной кислоты	
			до прокаливания	после прокаливания
Ag	(2,0±0,3)·10 <sup>-6</sup>	(2,0±0,3)·10 <sup>-3</sup>	(1,5±0,3)·10 <sup>-5</sup>	(1,5±0,3)·10 <sup>-5</sup>
Ba	(2,1±0,3)·10 <sup>-3</sup>	(2,1±0,2)·10 <sup>-3</sup>	(2,1±0,2)·10 <sup>-3</sup>	(2,1±0,2)·10 <sup>-3</sup>
Be	(8,0±0,2)·10 <sup>-5</sup>	(8,6±1,4)·10 <sup>-5</sup>	(7,8±0,7)·10 <sup>-5</sup>	(9,3±1,3)·10 <sup>-5</sup>
As	(2,0±0,2)·10 <sup>-2</sup>	(2,2±0,1)·10 <sup>-2</sup>	↓(1,4±0,2)·10 <sup>-2</sup>	(2,4±0,3)·10 <sup>-2</sup>
Al	(2,9±0,3)·10 <sup>-3</sup>	(3,1±0,3)·10 <sup>-3</sup>	(2,9±0,3)·10 <sup>-2</sup>	(3,0±0,3)·10 <sup>-2</sup>
Ca	(9,2±2,0)·10 <sup>-3</sup>	(1,1±0,3)·10 <sup>-2</sup>	↓(6,7±0,6)·10 <sup>-3</sup>	(1,0±0,2)·10 <sup>-2</sup>
Co	(4,9±0,5)·10 <sup>-4</sup>	(4,8±0,5)·10 <sup>-4</sup>	↓(3,8±0,4)·10 <sup>-4</sup>	(5,1±0,4)·10 <sup>-4</sup>
Cd	(2,9±0,2)·10 <sup>-4</sup>	(2,8±0,3)·10 <sup>-4</sup>	(2,5±0,2)·10 <sup>-4</sup>	(2,7±0,3)·10 <sup>-4</sup>
Cr	(2,8±0,3)·10 <sup>-4</sup>	(3,0±0,4)·10 <sup>-4</sup>	(2,8±0,3)·10 <sup>-4</sup>	(2,7±0,3)·10 <sup>-4</sup>
Cu	(1,8±0,3)·10 <sup>-4</sup>	(1,5±0,2)·10 <sup>-4</sup>	(1,7±0,1)·10 <sup>-4</sup>	(2,0±0,1)·10 <sup>-4</sup>
Fe	(5,4±0,4)·10 <sup>-3</sup>	(4,7±0,4)·10 <sup>-3</sup>	(4,9±0,4)·10 <sup>-3</sup>	(5,4±0,8)·10 <sup>-3</sup>
Ga	(1,8±0,3)·10 <sup>-4</sup>	(1,6±0,3)·10 <sup>-4</sup>	(2,0±0,2)·10 <sup>-4</sup>	(1,7±0,2)·10 <sup>-4</sup>
Mg	(4,6±0,8)·10 <sup>-3</sup>	(4,8±0,5)·10 <sup>-3</sup>	↓(2,2±0,3)·10 <sup>-3</sup>	(4,0±0,3)·10 <sup>-3</sup>
Mo	(5,7±0,8)·10 <sup>-3</sup>	(4,4±0,6)·10 <sup>-3</sup>	(4,9±0,6)·10 <sup>-3</sup>	(6,3±0,6)·10 <sup>-3</sup>
Mn	(1,0±0,2)·10 <sup>-4</sup>	(1,1±0,2)·10 <sup>-4</sup>	(9,4±0,9)·10 <sup>-5</sup>	(9,4±0,8)·10 <sup>-5</sup>
Ni	(1,1±0,2)·10 <sup>-3</sup>	(9,7±1,4)·10 <sup>-4</sup>	(9,7±1,0)·10 <sup>-4</sup>	(1,2±0,2)·10 <sup>-3</sup>
In	(3,1±0,3)·10 <sup>-4</sup>	(2,8±0,3)·10 <sup>-4</sup>	(3,1±0,3)·10 <sup>-4</sup>	(2,8±0,3)·10 <sup>-4</sup>
Pt	(4,2±0,4)·10 <sup>-3</sup>	(4,8±0,5)·10 <sup>-3</sup>	↓(2,4±0,3)·10 <sup>-3</sup>	(4,0±0,3)·10 <sup>-3</sup>
Pb	(4,8±0,4)·10 <sup>-4</sup>	(4,7±0,4)·10 <sup>-4</sup>	(4,7±0,4)·10 <sup>-4</sup>	(4,6±0,3)·10 <sup>-4</sup>
Sb	(4,9±0,2)·10 <sup>-3</sup>	(5,0±0,2)·10 <sup>-3</sup>	(4,8±0,2)·10 <sup>-3</sup>	(4,6±0,3)·10 <sup>-3</sup>
Si	(7,7±1,0)·10 <sup>-3</sup>	(8,3±1,0)·10 <sup>-3</sup>	(9,0±0,9)·10 <sup>-3</sup>	(7,2±0,8)·10 <sup>-3</sup>
Sn	(1,2±0,2)·10 <sup>-3</sup>	(1,1±0,2)·10 <sup>-3</sup>	(1,2±0,1)·10 <sup>-4</sup>	(1,0±0,2)·10 <sup>-4</sup>
Ti	(1,3±0,2)·10 <sup>-2</sup>	(9,9±1,3)·10 <sup>-3</sup>	↓(9,0±1,5)·10 <sup>-3</sup>	(9,7±1,7)·10 <sup>-3</sup>
Te	(7,2±0,5)·10 <sup>-3</sup>	(7,0±0,4)·10 <sup>-3</sup>	(8,1±0,7)·10 <sup>-3</sup>	(7,5±0,8)·10 <sup>-3</sup>
Tl	(4,1±0,5)·10 <sup>-4</sup>	(3,7±0,2)·10 <sup>-4</sup>	(3,6±0,4)·10 <sup>-4</sup>	(4,3±0,3)·10 <sup>-4</sup>
V	(4,2±0,4)·10 <sup>-3</sup>	(3,8±0,3)·10 <sup>-3</sup>	(4,4±0,5)·10 <sup>-3</sup>	(4,3±0,7)·10 <sup>-3</sup>
Zn	(7,9±0,8)·10 <sup>-4</sup>	(7,9±0,6)·10 <sup>-4</sup>	(7,9±0,6)·10 <sup>-4</sup>	(6,5±0,9)·10 <sup>-4</sup>

Разбавление пробы графитовым порошком использовано нами, например, при анализе оксида

висмута. Навеску пробы 5.0 мг и буфера 45.0 мг, содержащего такое количество NaCl, чтобы его

концентрация в смеси составляла 4 %, помещали во фторопластовую чашку и тщательно перемешивали с помощью шпателя. Характеристика случайной относительной погрешности анализа  $s_r$  при таком способе пробоподготовки не превышает 0,1. Правильность разработанной методики анализа проверена сопоставлением с результатами, полученными по методике, используемой в [3], и другими независимыми методами (атомно-абсорбционной спектрофотометрией (ААС), лазерной ионизационной масс-спектрометрией (ЛИМС)), а также способом «введено-найдено». Результаты, полученные в опытах «введено-найдено», представлены в табл.3. Отметим, что унифицированный метод позволил значительно рас-

ширить круг определяемых элементов в оксиде висмута, а полученные пределы обнаружения в 3-10 раз ниже, чем предусмотрено ТУ [3]. В таких объектах, как оксид, фторид и хлорид скандия, при разбавлении пробы даже в 100 раз графитовым порошком, содержащим 4 % NaCl, влияние основы пробы на аналитический сигнал микроэлементов не подавляется. Исследования показали, что степень влияния зависит от формы соединения скандия и не зависит от концентрации аналита. Для получения правильных результатов анализа мы ввели экспериментально установленные поправочные коэффициенты K, на которые необходимо умножить результат анализа, полученный по унифицированному методу (табл.4).

**Таблица 4**  
Значения поправочных коэффициентов K при анализе оксида, фторида и хлорида скандия (содержание соединений скандия 1 % в графитовом порошке с 4 % NaCl)

Определяемый элемент	K			Определяемый элемент	K		
	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ScF <sub>3</sub>	ScCl <sub>3</sub>		Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ScF <sub>3</sub>	ScCl <sub>3</sub>
Al	2,1	3,4	2,4	Nb	2,3	3,1	1,4
Ba	1,0	1,0	1,2	Ni	10,0	8,0	3,0
Bi	6,0	3,4	7,0	Pb	1,3	1,5	2,2
Ca	1,3	3,0	2,0	Sn	2,0	1,7	2,0
Ce	1,0	1,0	1,0	Si	1,0	1,0	1,0
Co	1,0	1,0	2,8	Ta	6,0	1,0	3,0
Cr	1,8	2,0	2,0	Tb	1,6	1,0	2,0
Cu	1,8	4,3	2,4	Th	2,3	2,9	2,4
Dy	3,2	4,5	2,0	Ti	3,1	1,5	2,0
Er	2,3	1,5	1,4	Tm	2,6	2,2	2,6
Fe	1,0	1,4	1,3	V	2,3	2,3	2,0
Ho	2,0	1,8	1,0	W	3,0	1,5	1,8
La	2,0	2,2	2,0	Y	2,7	2,3	1,0
Li	1,6	1,7	1,3	Yb	3,5	2,0	1,4
Mg	2,0	2,3	1,5	Zn	1,0	1,0	1,6
Mn	1,0	2,7	3,0	Zr	4,0	1,0	2,8
Mo	2,2	1,0	1,8				

Способ разбавления пробы графитовым порошком в выбранных соотношениях мы использовали также при анализе фторуглеродных материалов, вольфрамовых шламов и некоторых продуктов их переработки. На поликарбонфториды нами разработаны технические условия [4].

2. Наиболее сложный и часто используемый способ введения пробы в графитовый порошок – выпаривание на нем аликвоты раствора пробы. Во избежание загрязнений проб примесью кремния в работе использовали только посуду из фто-

ропласта (стаканчики с крышками, чашечки). Для растворения проб использовали реактивы марки ОСЧ. Вещества, не растворяющиеся при комнатной температуре, растворяли в термостате при  $t = 80^\circ\text{C}$ . Выпаривание растворов на графитовом порошке проводили при  $t \sim 70-80^\circ\text{C}$  под ИК-лампой.

При введении раствора пробы в графитовый порошок необходимо иметь в виду следующее:

– большинство азотнокислых соединений в кратере электрода легко разлагается «со взрывом», что

приводит к неконтролируемому выбросу пробы из зоны возбуждения и, как следствие, к грубой погрешности анализа для всех определяемых примесей. Поэтому, если после выпаривания раствора пробы на графитовом порошке получаемый сухой остаток содержит азотнокислые соединения, его необходимо обработать соляной кислотой:

– при растворении проб в 11–12 М HCl и выпаривании аликвоты этого раствора на графитовом порошке возможны потери примесей Sb и Sn в виде легколетучих хлоридов. Поэтому для растворения необходимо использовать смесь кислот HCl + HNO<sub>3</sub> в разных соотношениях и концентрациях, в зависимости от свойств анализируемого вещества, и полученный раствор разбавить водой в 5–10 раз;

– при введении раствора пробы в графитовый порошок, содержащий NaCl, стабилизирующая добавка может перейти в другую форму. Для того, чтобы избежать этого, необходимо сначала на чистом графитовом порошке выпарить аликвоту раствора пробы, содержащую рассчитанное количество вещества, затем (при необходимости) провести обработку HCl, высушить и только потом ввести NaCl в виде водного раствора.

Приведем несколько нетривиальных примеров такой пробоподготовки.

а) при анализе металлического висмута пробу (50–100 мг) растворяли в 1 мл 14 М HNO<sub>3</sub> и рассчитанную аликвоту раствора выпаривали на графитовом порошке (соотношение висмута и графитового порошка 1:10 в соответствии с соотношением, выбранным для Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Сухой остаток обрабатывали 0,05 мл 6–7 М HCl и вводили 4 %

NaCl в виде водного раствора. Оказалось, что при таком способе пробоподготовки образующийся оксихлорид висмута (BiOCl) влияет на аналитические сигналы Ca, Mg, Pt, As и Ti. После прокаливании подготовленной пробы при температуре ~ 500 °С это влияние не обнаруживается (см. табл. 3). Если использовать отношение навески висмута к навеске графитового порошка 1:20, влияние BiOCl не обнаруживается и операцию прокаливании можно не проводить:

б) при одновременном анализе металлического скандия и разных его соединений (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ScCl<sub>3</sub>) также удобно использовать предварительное растворение проб, а затем выпаривать растворы на графитовом порошке и переводить скандий в одну и ту же - хлоридную - форму. В этом случае для разных проб скандия мы имеем один и тот же поправочный коэффициент (см. табл. 4).

в) при анализе тантала, ниобия, циркония и вольфрама навески проб растворяли в смеси HF + HNO<sub>3</sub>. Образующиеся при этом соединения легко гидролизуются, поэтому сухой остаток пробы обрабатывали H<sub>2</sub>O, высушивали, прокалывали в течение ~ 20 мин при t = 120–130 °С и затем вводили NaCl.

3. С целью снижения пределов обнаружения примесей в платине, серебре и золоте был предложен еще один способ введения пробы – непосредственно в электрод кусочком массой 0,4–1 мг на навеску коллектора (С + 4 % NaCl для платины, С + 0,5 % NaCl для серебра и золота). Результаты анализа платины по этой методике представлены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты анализа платины, %

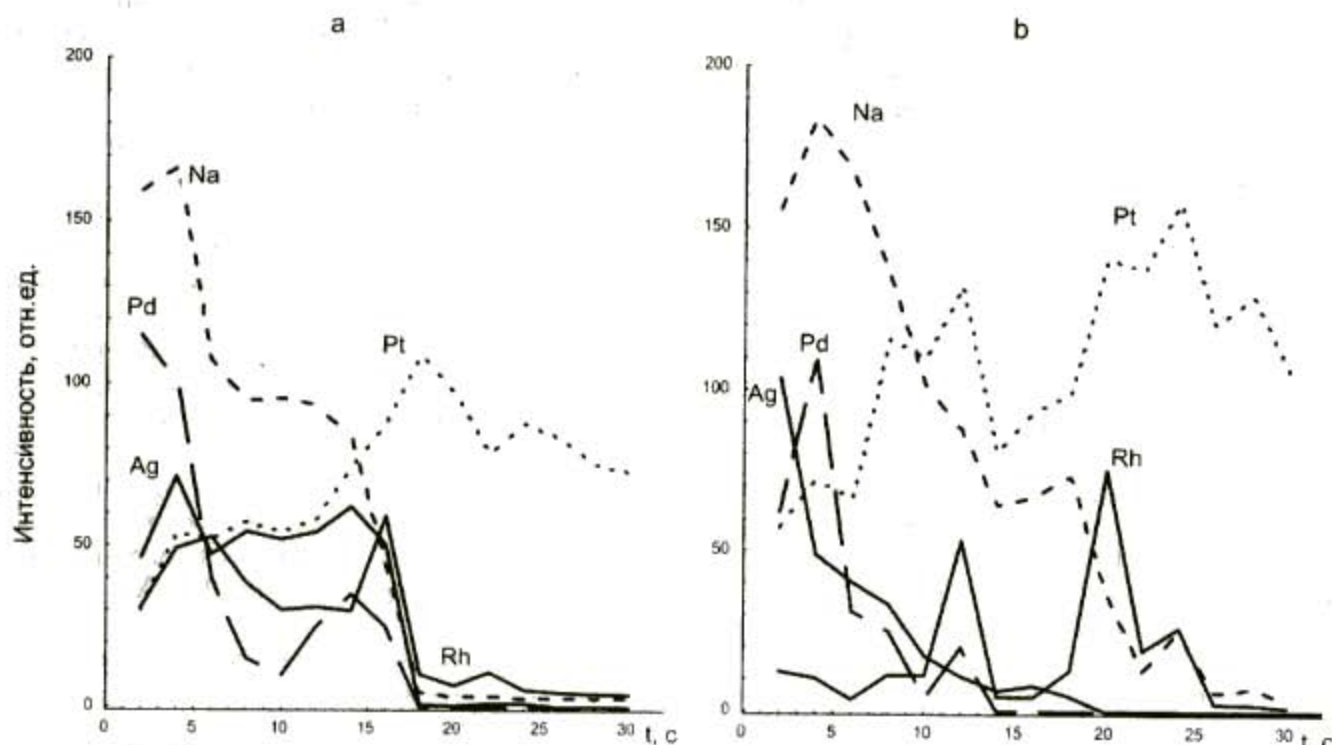
Примесь	По ГОСТу [5]	По разработанным методикам				AAC	
		Проба в виде кусочка металла, % Pt по отношению к навеске г.п.*					Проба в виде раствора H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> (2 % Pt в г.п.)
		2	3,3	5	6		
Ag	Следы	(3,8±0,6)·10 <sup>-4</sup>	(2,2±0,6)·10 <sup>-4</sup>	(3,5±0,6)·10 <sup>-4</sup>	(3,6±0,6)·10 <sup>-4</sup>	(3,0±0,3)·10 <sup>-4</sup>	-
Fe	1·10 <sup>-3</sup>	(2,0±0,4)·10 <sup>-3</sup>	(2,3±0,4)·10 <sup>-3</sup>	(1,6±0,4)·10 <sup>-3</sup>	(1,5±0,4)·10 <sup>-3</sup>	(2,0±0,2)·10 <sup>-3</sup>	-
Al	Следы	(2,3±0,2)·10 <sup>-3</sup>	(2,4±0,2)·10 <sup>-3</sup>	(2,4±0,2)·10 <sup>-3</sup>	(1,9±0,2)·10 <sup>-3</sup>	(2,2±0,2)·10 <sup>-3</sup>	-
Cu	Следы	(2,3±0,5)·10 <sup>-4</sup>	(1,5±0,5)·10 <sup>-4</sup>	(2,4±0,5)·10 <sup>-4</sup>	(1,7±0,5)·10 <sup>-4</sup>	(2,0±0,1)·10 <sup>-4</sup>	-
Ir	2·10 <sup>-2</sup>	н/о (5·10 <sup>-2</sup> )	н/о (3·10 <sup>-2</sup> )	(1,6±0,3)·10 <sup>-2</sup>	(2,0±0,3)·10 <sup>-2</sup>	Н/о (0,1)	-
Mg	Следы	(4,0±0,4)·10 <sup>-3</sup>	(3,3±0,4)·10 <sup>-3</sup>	(3,6±0,4)·10 <sup>-3</sup>	(3,7±0,4)·10 <sup>-3</sup>	(4,0±0,3)·10 <sup>-3</sup>	-
Pb	Следы	н/о (5·10 <sup>-4</sup> )	н/о (3·10 <sup>-4</sup> )	(3,0±0,3)·10 <sup>-4</sup>	(3,5±0,3)·10 <sup>-4</sup>	н/о (1·10 <sup>-3</sup> )	-
Pd	Следы	(3,2±0,3)·10 <sup>-3</sup>	(3,7±0,3)·10 <sup>-3</sup>	(3,5±0,3)·10 <sup>-3</sup>	(3,7±0,3)·10 <sup>-3</sup>	н/о (4·10 <sup>-3</sup> )	3,4·10 <sup>-3</sup>
Rh	2·10 <sup>-3</sup>	н/о (5·10 <sup>-3</sup> )	(4,0±0,4)·10 <sup>-3</sup>	-	(9,0±0,4)·10 <sup>-4</sup>	н/о (1·10 <sup>-2</sup> )	4,0·10 <sup>-3</sup>
Sn	Следы	н/о (5·10 <sup>-4</sup> )	н/о (3·10 <sup>-4</sup> )	н/о (2·10 <sup>-4</sup> )	н/о (2·10 <sup>-4</sup> )	н/о (1·10 <sup>-3</sup> )	-
Si	Следы	н/о (2·10 <sup>-3</sup> )	н/о (1·10 <sup>-3</sup> )	н/о (8·10 <sup>-4</sup> )	н/о (7·10 <sup>-4</sup> )	н/о (4·10 <sup>-3</sup> )	-

\* г.п. – графитовый порошок

н/о – примесь не обнаружена (в скобках указан предел обнаружения).

Как видно из таблицы, только для примеси Rh при большой навеске пробы наблюдается систематическая погрешность анализа. Причиной может быть образование интерметаллического соединения Pt-Rh. На рис.3 представлены кривые выгорания Ag, Rh, Pd, Pt и Na при введении

платины в графитовый порошок в виде раствора и в виде кусочка металла. Видно, что во втором случае характер испарения Rh полностью повторяет характер испарения Pt, что подтверждает наше предположение об образовании ими интерметаллического соединения.



**Рис.3.** Кривые испарения примесей в зависимости от способа введения платины в графитовый порошок: а - проба введена в графитовый порошок из раствора; б - компактная проба на поверхности графитового порошка

Способ введения пробы в графитовый порошок кусочком позволяет в 2-4 раза снизить пределы обнаружения для некоторых примесей в платине, серебре и золоте. При малом количестве представляемого на анализ материала и необходимости получить низкие пределы обнаружения (в частности, при анализе археологического золота) этот способ введения пробы себя оправдал. Кроме того, при растворении таких объектов, как тантал, ниобий, вольфрам и цирконий, в HF или в смеси HF + HNO<sub>3</sub> для анализа по способу 2 теряется примесь Si. Способ 3 дает возможность определить примесь Si в этих объектах.

Таким образом, тщательный выбор условий пробоподготовки, учет всех возможных влияний основы анализируемого объекта на аналитический сигнал определяемых примесей дал возможность применить унифицированный метод АЭС анализа к широкому кругу объектов – металлам, оксидам, солям, промышленным продуктам, а также к геологическим пробам (табл.6). Правильность разработанных методик для каждого объекта подтверждена сопоставлением с резуль-

татами, полученными по стандартизованным методикам и другими независимыми методами (ААС, ЛИМС), а также способом «введено-найдено».

Наш опыт показал, что практически любой образец может быть проанализирован по универсальной АЭС методике на содержание 30-40 элементов на уровне 10<sup>-3</sup>-10<sup>-1</sup> % без систематических погрешностей. Отметим, что предусмотренное методикой приготовление образцов сравнения на основе графитового порошка – хорошо отработанная процедура. Правильность приготовления ОС может быть проверена по государственным стандартным образцам состава графитового порошка [6, 7]. Мы использовали для этой цели отраслевой стандартный образец состава графитового порошка Института ГИРЕДМЕТ ОСО 48-4-39-94 (СПГ-27пр).

### Выводы

1. Предложен унифицированный многоэлементный метод спектрального анализа металлов, продуктов переработки руд и других объектов неорганической природы на содержание эле-

ментов на уровне  $10^{-5}$ - $10^{-1}$ % с использованием единой серии образцов сравнения на основе графитового порошка, содержащего в качестве усиливаю-

щей добавки хлорид натрия, возбуждением спектров в дуге постоянного тока и фотографической или электронной регистрацией спектров.

Таблица 6

Объекты, на которых показана эффективность методик

Объект анализа	Аналитическая задача	Способ пробоподготовки	K**	Аналитические возможности
Висмута оксид, вольфрама оксид, вольфрамовая кислота	Соответствие действующим ТУ или ГОСТам на готовую продукцию	Перемешивание навески пробы (0,5-5,0 мг) с г.п.*, содержащим 4 % NaCl, во фторопластовой чашечке с взвешиванием пробы на весах типа «Sartorius» с погрешностью до 0,01 мг	10-50	30-20 примесей на уровне $n 10^{-5}$ - $n 10^{-2}$ %
Фторуглеродные материалы	Контроль технологий получения материалов, создание ТУ на выпускаемую продукцию	-//-	50	17 примесей на уровне $n 10^{-4}$ - $n 10^{-2}$ %
Скандия оксид, фторид, гидрид, хлорид	Отработка технологий получения металлического скандия	-//-	100	30 примесей, включая РЗЭ, на уровне $n 10^{-4}$ % - $n 10^{-2}$ %
Никель, медь, золото, серебро, платина, палладий	Соответствие действующим ТУ или ГОСТам на готовую продукцию	Растворение пробы в HCl, HNO <sub>3</sub> или их смеси. Выпаривание определенной aliquоты полученного раствора на г.п. с последующей обработкой сухого остатка HCl	50-200	30 примесей на уровне $n 10^{-4}$ - $n 10^{-2}$ %
Железо, галлий, кадмий, мышьяк, олово, сурьма, теллур	Отработка технологий очистки	-//-	-//-	40 примесей на уровне $n 10^{-4}$ - $10^{-2}$ %
Цирконий, ниобий, тантал, вольфрам	Соответствие действующим ТУ или ГОСТам на готовую продукцию	Растворение пробы в смеси HF+HNO <sub>3</sub> . Обработка сухого остатка пробы водой, прокаливание при 120°C ~20 мин	100 1000	30 примесей на уровне $n 10^{-4}$ - $n 10^{-2}$ %
Вольфрамовые шламы, продукты переработки шламов	Отработка технологии комплексной переработки сырья с целью извлечения РЗЭ, Sc, Sn	Последовательное разбавление навески пробы г.п., содержащим 4 % NaCl, с перетиранием в ступке. Исходная навеска пробы 100 мг, максимально допускаемое разбавление пробы в 10 раз	1	РЗЭ, Sc, Sn, W на уровне $n 10^{-1}$ - $n$ %
Кремний, кварциты, ртуть	Определение примесного состава	Растворение 50 мг пробы в смеси HF+HNO <sub>3</sub> или HNO <sub>3</sub> . Выпаривание всего или части раствора. Обработка сухого остатка HF для Si и SiO <sub>2</sub> , HCl+HNO <sub>3</sub> для Hg. Растворение сухого остатка в HCl+HNO <sub>3</sub> с добавлением 50 мг г.п.		до 35 примесей на уровне $n 10^{-6}$ - $n 10^{-1}$ %

\* г.п. - графитовый порошок.

\*\* минимальный коэффициент разбавления пробы графитовым порошком.

2. Предложен подход к пробоподготовке, основанный на различных способах введения анализируемых материалов в графитовый порошок и изучении влияния основы пробы на величину аналитического сигнала примесей. Разработаны индивидуальные методики пробоподготовки материалов к АЭС анализу, обеспечивающие пра-

вильность результатов, получаемых унифицированным методом.

3. Разработанные методики по своим метрологическим характеристикам не уступают стандартизованным. Некоторые из них позволяют существенно расширить круг определяемых примесей и снизить пределы их обнаружения.



ЛИТЕРАТУРА

1. Шелпакова И.Р. Аналитические возможности многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) в спектральном анализе / И.Р.Шелпакова, В.Г.Гаранин, Т.А.Чанышева // Аналитика и контроль. 1998. № 1(3). С.33 – 40.
2. Юделевич И.Г. Методы анализа высокочистых веществ / И.Г.Юделевич, И.Р.Шелпакова., Л.М.Буянова. М.: Наука, 1987. 222 с.
3. ТУ 6-09-02-298-90. Висмут (III) оксид для монокристаллов (висмут (III) окись) ОСЧ 13 – 3. В. Пышма: Уральский ордена Трудового Красного Знамени завод химических реактивов, 1990. 23 с.
4. ТУ 34 9735-0003-03533984-97. Поликарбонфторид порошкообразный. Марки ФТ, ФС. Новосибирск: Институт неорганической химии СО РАН, 1997. 96 с.
5. ГОСТ 12226-80. Платина. Методы анализа. М.: Изд-во стандартов, 1980. 8 с.
6. ГСО 4519-4523-89. Стандартные образцы состава графита (комплект СОГ-21). УГТУ – УПИ.
7. ГСО 7751-2000. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей (комплект СОГ-24). УГТУ-УПИ.

\* \* \* \* \*

---

*THE UNIFIED METHOD OF EMISSION SPECTRAL ANALYSIS OF INORGANIC OBJECTS*  
*T.A.Chanysheva, I. R.Shelpakova*

*A unified atomic emission spectral method for 30-45 elements determination in different inorganic materials (objects) at the concentration level of  $10^{-5}$ - $10^{-1}$  % has been developed. The sample preparation is based on different ways of putting the materials, which are to be analysed, into the graphite powder: as a powder, as a solution and as a piece of metal. The spectra are excited in the direct current arc under unified conditions. A unique set of reference samples based on the graphite powder with 4 % sodium chloride has been used. In this paper we have presented examples of the method application for the analysis of metals, oxides, salts, industrial products and geological samples.*

---