

УДК 543.42

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРОМЕТРА С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ SPECTROFLAME MODULA S ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РЕАКТОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Г.В.Шишалова, М.А.Кулакова, Е.Е.Варлашова
ФГУП "ГНЦ РФ НИИ атомных реакторов"
433510, Димитровград-10 Ульяновской обл.
fae@niiar.ru

Описан опыт использования метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) для определения химического состава различных материалов, применяемых в атомной технике. Отмечены хорошие аналитические возможности спектрометра SPECTROFLAME MODULA S.

Шишалова Галина Владимировна - старший научный сотрудник ФГУП "ГНЦ РФ НИИ атомных реакторов", отделение материаловедения и технологии.

Область научных интересов: атомно-эмиссионный спектральный анализ, определение газов в металлах, метрология аналитического контроля.

Автор 25 публикаций.

Кулакова Мария Александровна - научный сотрудник ФГУП "ГНЦ РФ НИИ атомных реакторов", отделение материаловедения и технологии.

Область научных интересов: реакторное материаловедение, поглощающие материалы, атомно-эмиссионный спектральный анализ.

Автор 5 публикаций.

Варлашова Елена Евстигнеевна - научный сотрудник ФГУП "ГНЦ РФ НИИ атомных реакторов", отделение материаловедения и технологии.

Область научных интересов: реакторное материаловедение, поглощающие материалы.

Автор 30 публикаций.

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. Ее развитие невозможно без применения новых материалов, без изучения изменения их свойств в реакторных энергетических установках.

Химический состав – один из основных факторов, определяющих свойства материалов. Знание состава материала в сочетании с его всесторонним комплексным исследованием позволяет выявить связь между содержанием входящих в его состав элементов и свойствами материала. Это особенно важно для объяснения и прогнозирования поведения материалов в условиях облучения, когда даже незначительное изменение концентраций некоторых элементов может привести к существенному изменению свойств.

В настоящее время все больший интерес вызывает изучение химической неоднородности, перераспределения элементов в материале в процессе эксплуатации.

При этом кроме традиционных материалов (стали и сплавы), применяемых в атомной технике, приходится исследовать химический состав и тех, которые не входят в число широко распространенных и исследуемых в аналитической

практике. Это касается, например, материалов, используемых для изготовления органов регулирования ядерных реакторов.

Наряду с этим увеличивается и объем работ, связанный с необходимостью обязательной сертификации изделий и оборудования, применяемых на объектах атомной промышленности.

Для определения элементного состава материалов в НИИАР проводятся комплексные исследования с привлечением различных аналитических методов: атомно-эмиссионного спектрального, масс-спектрометрического, рентгеноспектрального, спектрофотометрического и др., к которым, в свете решения новых материаловедческих задач, предъявляются все более жесткие требования в плане повышения точности, чувствительности и экспрессности.

Одно из ведущих мест среди методов, отвечающих этим требованиям, по праву занимает атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП) [1,2]. Это обусловлено его универсальностью, возможностью одновременного определения большого числа элементов, низкими пределами обнаружения, высокой воспроизводимостью и широким диапазоном определяемых концентраций.

В течение последних трех лет в НИИАР широко используется атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой SPECTROFLAME MODULA S (SPECTRO, Германия), предназначенный для количественного и качественного элементного анализа материалов. В табл. 1 приведены технические параметры измерений.

Таблица 1
Технические параметры измерений

Спектральный диапазон (обратная линейная дисперсия)	160-460 нм (0,55 нм/мм) 240-790 нм (1,1 нм/мм)
Мощность плазмы	1,2 кВт
Частота генератора плазмы	27,12 МГц
Высота наблюдения плазмы	10 мм
Тип распылителя	поперечный
Скорость охлаждающего потока	12 л/мин
Скорость вспомогательного потока	1,2 л/мин
Скорость распыляющего потока	1,0 л/мин
Скорость подачи образца	2 мл/мин

Источник возбуждения – индуктивно-связанная плазма (ИСП), обладая достоинствами пламени и высокотемпературного дугового разряда, обеспечивает эффективное возбуждение спектров

большинства элементов с хорошей чувствительностью и воспроизводимостью, уменьшая влияние матрицы по сравнению с другими источниками возбуждения плазмы [3].

Это было подтверждено на практике при анализе различных по составу и природе материалов в широком диапазоне определяемых концентраций [4-8].

Исследование химического состава материалов на данном спектрометре требует предварительного перевода их в раствор. Здесь следует сказать о преимуществах анализа растворов: гомогенность растворенной пробы, уменьшение влияния ее структуры на результат анализа, возможность концентрирования или разбавления раствора, достаточно простой способ приготовления образцов сравнения. С другой стороны, при растворении необходимо принимать во внимание возможность загрязнения пробы посторонними примесями или потери определяемых элементов, что особенно важно при анализе материалов особой чистоты.

Большинство металлов легко растворяется в минеральных кислотах, однако отдельные материалы и вещества требуют нетрадиционного подхода к процессу их растворения, а в некоторых случаях - даже разработки специальных методик перевода анализируемых веществ в раствор [5]. Все операции по отбору проб и их растворению проводят одинаково как для исследуемых, так и для стандартных образцов. Для определения элементного состава материалов, редко встречающихся в аналитической практике, а также для анализа материалов особой чистоты, то есть в тех случаях, когда отсутствуют соответствующие стандартные образцы, метод АЭС-ИСП практически незаменим, поскольку позволяет использовать в качестве стандартных образцов искусственные смеси, приготовленные из одноэлементных растворов Государственных стандартных образцов состава ионов металлов и неметаллов.

Правомерность использования многоэлементных растворов в качестве стандартных образцов наглядно продемонстрирована на примере определения бора и примесных элементов в карбиде бора различными методами [5] (табл. 2).

Привлечение метода стандартных добавок, предусмотренного аналитической программой спектрометра SpectroSmart Analyzer, и спектрографического анализа для определения содержания примесей, а также титриметрического метода для определения содержания бора позволяет с уверенностью говорить о достоверности полученных результатов. Высокая стабильность индук-

тивно-связанной плазмы позволяет использовать метод "одного стандарта", именуемого в программе методом быстрого количественного анализа. Сравнение результатов, полученных с использованием градуировочных графиков, построенных по пяти стандартным растворам, и с помощью

метода быстрого количественного анализа, подтверждает правомерность использования последнего наряду с количественным. Необходимым условием при этом является минимальное различие в содержании определяемых элементов в стандартных и анализируемых образцах.

Таблица 2

Сравнительные результаты анализа порошка карбида бора

Элемент	Химический анализ, мас. %	Спектрографический анализ, мас. %	ИСП-анализ, мас. %	ИСП-быстрый количественный, мас. %	ИСП-стандартных добавок, мас. %
B	77,1±0,93	—	77,88±2,10	77,69	—
Fe	—	0,08±0,12	0,093±0,003	0,10	0,094
Ca	—	0,006±0,002	0,007±0,0003	0,0067	0,0075
Mg	—	0,0005±0,0001	0,0006±0,00002	0,0007	0,0006
Al	—	0,010±0,003	0,012±0,0004	0,011	0,012
Si	—	0,011±0,003	0,010±0,0004	0,0096	0,0097

Метод быстрого количественного анализа позволяет достаточно просто проводить сравнение аналогичных по составу материалов [6]. На рис. 1

представлена диаграмма сравнения химического состава образцов гафния.

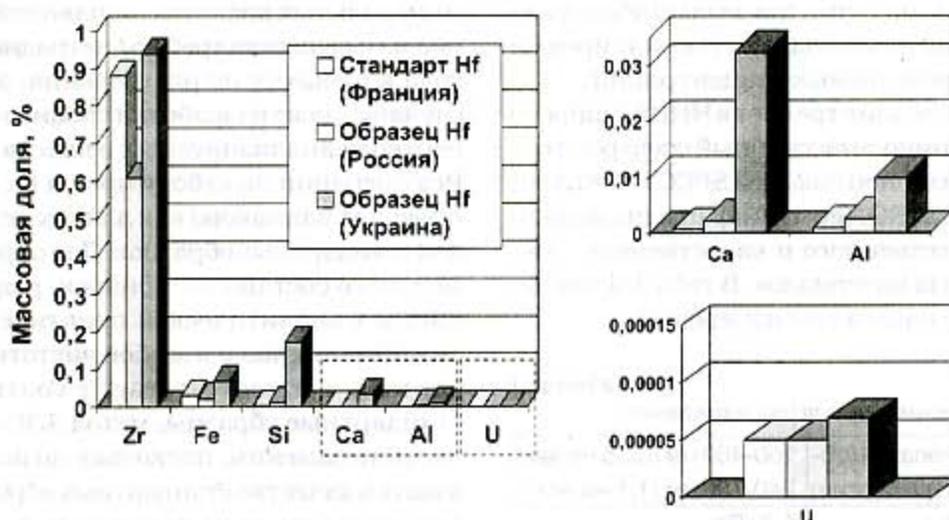


Рис.1. Диаграмма сравнения химического состава образцов гафния

Для оптимального выбора аналитических линий при построении градуировочных графиков, исследовании материалов методом быстрого количественного анализа, а также для проведения качественного элементного анализа проб неизвестного состава программный пакет Spectro Smart Analyzer позволяет получать на экране монитора графическое отображение контуров спектральных линий определяемых элементов (рис.2).

За период работы спектрометра Spectroflame Modula S проанализировано большое количество разнообразных по составу материалов [5-9]. Это конструкционные материалы (стали различных

марок, сплавы на основе алюминия, меди, титана, никеля, циркония и др.), поглощающие и замедляющие материалы (карбид бора, гидрид циркония, гафний), чистые металлы (медь, никель, кобальт, кадмий, молибден и др.) и металлы особой чистоты (свинец). Проведено исследование распределения элементов в металле сварного шва корпусной стали. Для объективной картины распределения потребовалось проанализировать состав 60 образцов с высокой чувствительностью и точностью, что стало возможным благодаря производительности и точности этого метода. Использование в качестве источника воз-

буждения ИСП позволяет проводить количественное определение фосфора спектральным мето-

дом [9]. Разработана методика определения фосфора в сталях.

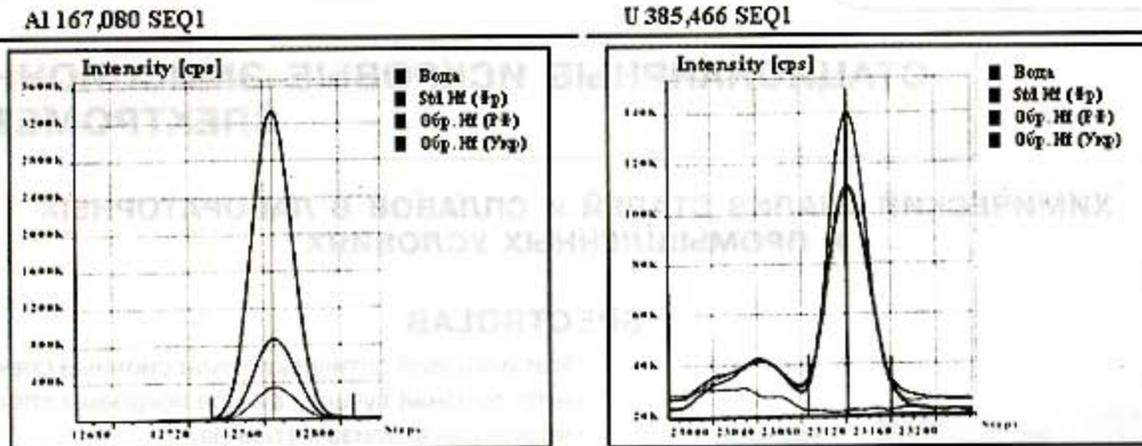


Рис.2. Графическое отображение контуров спектральных линий

Проведена работа по определению пределов обнаружения элементов в различных матрицах. Полученные результаты [5, 7] позволяют говорить о возможности анализа растворов с ультранизким содержанием элементов. Это особенно актуально для изучения возможности анализа материалов после облучения, когда многократным разбавлением раствора может быть достигнута минимальная радиоактивность при сохранении необходимой чувствительнос-

ти определения.

Результаты работы свидетельствуют о хороших аналитических возможностях спектрометра Spectroflame Modula S, его преимуществе по сравнению с другими используемыми в институте методами спектрального и химического анализа [5-8] и перспективности дальнейшего использования метода АЭС ИСП для количественного определения химического состава различных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Томпсон М., Уолш Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. Пер. с англ. М.: Недра, 1988.
2. Чудинов Э.Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой. М.: ВИНТИ, 1990.
3. Кузяков Ю.Я., Семенов К.А., Зоров Н.Б. Методы спектрального анализа: Учеб. пособие. М.: МГУ, 1990.
4. Высокочастотный индуктивно-связанный плазменный разряд в эмиссионном спектральном анализе: Сб. науч. трудов / Отв. ред. Х.И.Зильберштейн. Л.: Наука, 1987.
5. Кулакова М.А. Определение содержания бора и примесных элементов в карбиде бора с использованием ИСП-спектрометра SpectroFlame Modula S. / М.А.Кулакова, В.Д.Рисованый, Г.В.Шिशалова // Сб.трудов. Вып.4. Димитровград: ГНЦ РФ НИИАР, 2001.
6. Опыт применения спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Spectroflame Modula S для анализа реакторных материалов. // Тез.докладов 9-го научно-технического семинара "Аналитика-2001", г.С.-Петербург, 4-6 июня 2001 г.СПб., 2001.
7. Кулакова М.А. Исследование химического состава материалов органов регулирования атомных реакторов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / М.А.Кулакова, В.Д.Рисованый, Г.В.Шिशалова и др. // Тез.докл. 10-го научно-технического семинара "Аналитика-2002", г.С.-Петербург, 20-22 мая 2002 г. СПб., 2002.
8. Шिशалова Г.В. Определение содержания фосфора в сталях атомно-эмиссионными спектральными методами // Тез.докл. 10-го научно-технического семинара "Аналитика-2002", г.С.-Петербург, 20-22 мая 2002 г.СПб., 2002

* * * * *

EXPERIENCE OF THE ICP-SPECTROMETER SPECTROFLAME MODULA S USING FOR ANALYSIS CHEMICAL COMPOSITION OF REACTOR MATERIALS
G.V.Shishalova, M.A.Kulakova, E.E.Varlashova

Experience of the ICP-spectrometry using for analysis chemical composition of reactor materials in atomic technique is described. Good analytical performances of spectrometer SPECTROFLAME MODULA S are noted.