

УДК 543.423:546.24

## АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТОГО ДИОКСИДА ТЕЛЛУРА С ВОЗБУЖДЕНИЕМ СПЕКТРОВ В ДВУХСТРУЙНОМ ДУГОВОМ ПЛАЗМОТРОНЕ

*Н.П.Заксас, Л.Н.Комиссарова, И.Р.Шелпакова*  
Институт неорганической химии им. акад. А.В.Николаева СО РАН  
630090, Новосибирск, пр.Академика Лаврентьева, 3  
zak@che.nsk.su, shelp@che.nsk.su

Показана целесообразность использования двухструйного дугового плазмотрона в качестве источника возбуждения спектров для АЭС анализа высокочистого диоксида теллура. Разработаны методики определения в этом объекте более 30 элементов с пределами обнаружения  $n \cdot 10^{-6}$  -  $n \cdot 10^{-4}$  мас.% при прямом анализе и  $n \cdot 10^{-7}$  -  $n \cdot 10^{-5}$  мас.% при использовании предварительного концентрирования примесей.

**Заксас Наталья Павловна – научный сотрудник аналитической лаборатории ИНХ им. акад. А.В. Николаева СО РАН, кандидат химических наук.**

**Область научных интересов: атомно-эмиссионный спектральный анализ высокочистых веществ, экологических и биологических объектов.**

**Автор 32 опубликованных работ.**

**Комиссарова Любовь Николаевна – ведущий инженер аналитической лаборатории ИНХ им. акад. А.В. Николаева СО РАН с 20-летним опытом работы в области спектрального анализа высокочистых веществ, в том числе с предварительным концентрированием примесей методом отгонки основы пробы.**

**Автор 15 опубликованных работ.**

**Шелпакова Ирина Рудольфовна – главный научный сотрудник аналитической лаборатории ИНХ им. акад. А.В. Николаева СО РАН, доктор химических наук, профессор. Область научных интересов: анализ высокочистых веществ, определение низких концентраций элементов, атомный спектральный анализ.**

**Автор более 140 научных публикаций в отечественных и зарубежных журналах и 2-х монографий.**

Диоксид теллура является сырьем для выращивания монокристаллов парателлурита, которые широко используются в акустооптических приборах. Чистота исходного вещества – необходимое условие получения качественных кристаллов. Перед нами стояла задача анализа как исходного  $\text{TeO}_2$ , так и конечного продукта – кристаллов парателлурита, которые сравнительно легко растираются в мелкодисперсный порошок. Таким образом, задача сводилась к разработке чувствительных методик анализа порошкового оксида теллура. Поскольку влияние каждой отдельной примеси и ее концентрации, тем более в присутствии других примесей, на целевые свойства парателлурита в настоящее время неизвестно, мы шли по пути определения как можно большего числа элементов с возможно более низкими пределами обнаружения.

В настоящей работе представлены атомно-эмиссионные спектральные методики (прямая и с предварительным концентрированием примесей) анализа  $\text{TeO}_2$  с использованием двухструйного дугового плазмотрона (ДДП). Этот источник возбуждения спектров в отличие от индуктивно-связанной плазмы (ИСП) не требует растворения твердых проб, а матричные влияния в нем значительно слабее, чем в дуге постоянного тока [1, 2]. Последнее обеспечивается независимостью температуры плазмы в зоне регистрации спектра от состава пробы и снижением роли фракционного испарения аналитов. В ДДП аналитическими являются зоны “до” и “после” слияния струй. Мы работали в зоне до слияния, позволяющей получать



более низкие пределы обнаружения аналитов из небольших навесок, что особенно важно для методик с концентрированием примесей.

Проблема образцов сравнения (ОС), имитирующих основной состав проб, является одной из главных при АЭС анализе твердых проб. Приготовление ОС на основе  $\text{TeO}_2$  сложно из-за отсутствия чистой по определяемым примесям основы. Опыт нашей работы показывает, что при АЭС анализе объектов разной природы наиболее удобно пользоваться ОС на основе графитового порошка (ГП): ГП выпускается промышленностью в особо чистом виде, сравнительно недорог и, кроме того, есть Государственные стандартные образцы состава на основе ГП, которые выпускает Уральский государственный технический университет - УПИ [3 и др.]. При использовании в качестве источника возбуждения спектров дуги постоянного тока сильные матричные влияния позволяют использовать эти ОС только при многократном разбавлении пробы буферной смесью - ГП, содержащим NaCl (коэффициент разбавления зависит от объекта) [4]. В случае  $\text{TeO}_2$  необходимый коэффициент разбавления равен 25, что позволяет определять примеси на уровне не ниже  $10^{-5}$ - $10^{-2}$  мас.%. Условия возбуждения спектров в ДДП, обеспечивающие слабые матричные влияния, создают возможность использования ОС на основе ГП при существенно меньших коэффициентах разбавления.

#### Экспериментальная часть

Работа выполнена на ДДП мощностью 10-15 кВт, конструкция которого разработана в 70-х годах в Институте физики АН Киргизии [5]. Плазмотрон представляет собой две расположенные под углом друг к другу плазменные головки, каждая из которых имеет электрод (анод и катод) и сопло из трех медных, охлаждаемых водой и электрически изолированных диафрагм, обеспечивающих возможность поджига плазмы и формирования плазменных струй.

Анализ проводили при следующих условиях: сила тока - 85 А, расходы плазмообразующего и транспортирующего газов (аргон) 4 и 0,7 л/мин соответственно, зону регистрации - 4-5 мм ниже места слияния струй - фокусировали при помощи линзы F-150 (изображение 1:1) на щель спектрографа PGS-2 с дифракционной решеткой 600 штр./мм.

Пробы диоксида теллура, парателлурита и концентраты микропримесей растирали в ступе из оргстекла до мелкодисперсного состояния и смешивали с буфером. Навески подготовленных к анализу проб (20 мг), помещенные в стаканчик из

оргстекла, взмучиваются при помощи специального электроразрядного устройства [6] и подаются в зону возбуждения транспортирующим газом в течение 5-6 с. Образцы сравнения (ОС) готовили на основе ГП из ГСО СОГ-24 [3] и СПГ-27пр. [7].

Для концентрирования примесей использовали установку для вакуумной отгонки основы пробы, описанную в [8].

#### Прямой анализ

Ранее нами было показано, что введение 15% NaCl в ГП позволяет не только усилить интенсивности аналитических линий элементов, но и подавить влияние матрицы [9]. В настоящей работе установлено, что в присутствии 15% NaCl оксид теллура в концентрации до 50% в ГП не влияет на аналитический сигнал элементов. Это следует из данных, приведенных в табл. 1, где сравнены интенсивности аналитических линий элементов в ГП и смеси ГП:  $\text{TeO}_2 = 1:1$  (концентрация примесей  $2 \cdot 10^{-2}$  мас. %).

Таблица 1

Сопоставление интенсивности аналитических линий элементов в ГП и смеси ГП:  $\text{TeO}_2 = 1:1$  ( $t_{0,95} = 2,26$ ,  $n=6$ ).

$\lambda, \text{нм}$	$I_c (s_i)$	$I_{c+Te} (s_i)$	$t_{\text{эксп}}$
Zn I 213.86	2,1 (0,13)	2,0 (0,038)	<1
Be I 234.86	31 (0,078)	33 (0,036)	<1
Co I 242.49	0,89 (0,10)	0,89 (0,08)	0
Au I 267.60	0,97 (0,18)	0,87 (0,091)	1,2
Ge I 270.96	0,51 (0,10)	0,46 (0,12)	1,6
Fe II 271.44	0,65 (0,036)	0,66 (0,049)	<1
Mg I 277.98	0,67 (0,12)	0,71 (0,094)	<1
Mn I 280.11	5,8 (0,15)	5,8 (0,15)	0
Cr II 283.56	1,8 (0,061)	1,8 (0,04)	0
Pb I 283.31	0,75 (0,11)	0,73 (0,049)	<1
Sn I 284.00	0,70 (0,084)	0,75 (0,15)	<1
Sb I 287.79	0,16 (0,12)	0,16 (0,13)	0
Ga I 294.36	3,9 (0,089)	4,2 (0,098)	1,3
Ni I 305.08	3,2 (0,11)	3,0 (0,094)	<1
Bi I 306.77	5,4 (0,099)	5,1 (0,060)	1,1
In I 325.61	5,9 (0,11)	6,1 (0,11)	<1
Cu I 327.40	36 (0,13)	31 (0,11)	2,0
Ni I 341.48	8,5 (0,10)	7,9 (0,09)	1,3
Al I 396.15	22 (0,12)	21 (0,12)	<1

На основании проведенных исследований предложена методика прямого анализа диоксида теллура. Методика позволяет применять простую и экспрессную пробоподготовку: растертую до мелкодисперсного состояния пробу смешивают с ГП, содержащим 30% NaCl, в соотношении 1:1. Такая пробоподготовка исключает потери анали-



тов и сводит к минимуму возможность внесения загрязнений. В качестве ОС использовали ГП с введенными примесями, содержащий 15% NaCl.

В табл. 2 приведены пределы обнаружения 36 элементов-примесей в диоксиде теллура прямым ДДП-АЭС методом. Пределы обнаружения оценены по 4s-критерию. Как видно из таблицы, они составляют  $n \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-4}$  мас.%. Отметим, что 50% диоксида теллура в ГП практически не влияют на интенсивность фона для большинства аналитических линий элементов.

Таблица 2

Пределы обнаружения примесей в диоксиде теллура, мас.%. 1- прямое определение, 2- с концентрированием ( $K_{\text{ср}}=20$ )

Аналит	Методика		Аналит	Методика	
	1	2		1	2
Ag	$3 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	La	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Al	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	Mg	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$
As	$8 \cdot 10^{-4}$	-	Mn	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Au	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	Mo	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Ba	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	Ni	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Be	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	Nb	$9 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Bi	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	Pb	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Ca	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	Pd	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Cd	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$	Pt	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Co	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$	Sn	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Cr	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	Sc	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Cu	$6 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$	Sb	$8 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Fe	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	Ta	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Ga	$8 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	Tl	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Ge	$2 \cdot 10^{-4}$	-	Tl	$4 \cdot 10^{-5}$	-
Hg	$1 \cdot 10^{-4}$	-	V	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Hf	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	W	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
In	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	Zn	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$

#### Анализ с концентрированием примесей

Предварительное концентрирование примесей позволяет существенно снизить пределы их обнаружения. Важно отметить, что наиболее эффективны безреагентные методы концентрирования, вносящие минимум загрязнений в этом процессе. К таким методам относится вакуумная отгонка основы пробы. Любые методы концентрирования, требующие растворения пробы и взаимодействия ее с другими веществами (например, с экстрагентами), даже при больших коэффициентах концентрирования не обеспечивают низкие пределы обнаружения распространенных примесей.

В работе [10] примеси в  $\text{TeO}_2$  концентрировали в автоклаве отгонкой основы пробы в виде гек-

сафторида теллура, и концентрат анализировали методом дугового спектрального анализа.

В нашей работе концентрирование примесей осуществляли следующим образом: 1 г диоксида теллура восстанавливали в токе водорода до элементарного теллура, который затем отгоняли в условиях вакуума. Восстановление проводили в кварцевом реакторе, помещенном в печь сопротивления, при температуре  $600^\circ\text{C}$ . Водород использовали из баллона или получали в электролизере, где электродами служили никелевые пластины, а электролитом - 15% раствор NaOH. Как правило, в этих условиях восстанавливается до 95%  $\text{TeO}_2$ . Дистилляцию теллура проводили при температуре  $520-540^\circ\text{C}$  и давлении 100 Па [8].

Теллур отгоняется в присутствии собственного оксида, благодаря чему в концентрате, представляющем собой остатки оксида теллура, сохраняются в виде труднолетучих оксидов такие летучие в элементарном состоянии примеси, как Zn. Анализ концентрата выполняли по описанной выше методике прямого анализа.

Поведение примесей в процессе восстановления и отгонки матрицы изучали путем сопоставления результатов прямого анализа и анализа с концентрированием специально подготовленного образца диоксида теллура, содержание примесей в котором составляло  $n \cdot 10^{-4}$  -  $n \cdot 10^{-3}$  мас. % (табл. 3). Очевидно, что Hg, As и Tl при концентрировании теряются (два последних в виде легколетучих оксидов).

Таблица 3

Сопоставление результатов анализа (мас. %), полученных прямым методом и с предварительным концентрированием примесей ( $n=5$ ,  $P=0.95$ )

Аналит	Методики анализа	
	Прямое определение	Определение с концентрированием
Ag	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$(1,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$
Al	$(6,0 \pm 1,8) \cdot 10^{-3}$	$(7,5 \pm 2,0) \cdot 10^{-3}$
Ca	$(1,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(1,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$
Cr	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$
Cu	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(1,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$
Fe	$(6,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	$(7,1 \pm 1,7) \cdot 10^{-3}$
In	$(3,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$	$(5,4 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$
Mg	$(8,5 \pm 2,3) \cdot 10^{-5}$	$(9,4 \pm 3,0) \cdot 10^{-5}$
Mn	$(6,6 \pm 2,1) \cdot 10^{-5}$	$(7,6 \pm 2,4) \cdot 10^{-5}$
Ni	$(5,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$	$(6,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$
Pb	$(2,8 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$	$(3,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$
Sn	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$
Ti	$(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$



Пределы обнаружения аналитов методом ДДП-АЭС с предварительным концентрированием составляют  $n \cdot 10^{-7}$  –  $n \cdot 10^{-5}$  мас. % (табл. 2).

Сопоставление результатов анализа одной и той же пробы методами ДДП-АЭС с предварительным концентрированием примесей и ИСП-АЭС после растворения пробы в концентрированной

соляной кислоте показало хорошее совпадение результатов (табл. 4). Причиной занижения результата определения галлия, полученного методом ИСП-АЭС, может быть частичная потеря этой примеси в виде летучего хлорида при растворении пробы в соляной кислоте.

Таблица 4

Сопоставление результатов анализа\*, полученных методами ДДП-АЭС и ИСП-АЭС\*\*

Аналит	Метод АЭС анализа		Аналит	Метод АЭС анализа	
	ДДП	ИСП		ДДП	ИСП
Ag	$(4,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(4,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	Cu	$(6,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$(6,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$
Al	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	Fe	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$
Au	$(5,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(7,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	Ga	$(4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$
Ba	n/o ( $4 \cdot 10^{-6}$ )	$(2,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	In	$(2,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$
Be	n/o ( $5 \cdot 10^{-7}$ )	$(2,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$	Mn	$(8,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	$(8,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$
Ca	$(3,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(1,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	Ni	$(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$
Co	n/o ( $2 \cdot 10^{-6}$ )	$(8,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	Pb	$(7,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(7,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$
Cd	$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(9,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$	Zn	$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$

\* В таблице приведены примеси, обнаруженные в образце  $TeO_2$  хотя бы одним из методов.

\*\* ИСП-АЭС анализ выполнен к.х.н. Г.Л. Бухбиндером (Intertech Corporation)

n/o – примесь не обнаружена. В скобках указан предел обнаружения.

Разработанные методики использовали при отработке технологий получения высокоочищенного диоксида теллура и выращивания монокристаллов парателлуриата в ИНХ СО РАН.

Отметим, что в отличие от высокочастотных индукционных плазмотронов, ДДП промышленностью не выпускаются и имеются лишь в единичных экземплярах. Имея в виду перспективность этого источника возбуждения спектров для анализа порошковых проб, в настоящее время аналитическая лаборатория ИНХ СО РАН совместно с ООО «ВМК Оптоэлектроника» и Объединенным институтом геологии, геофизики и минералогии им. А.А.Трофимука СО РАН работает над созданием современного автоматизированного ДДП-спектрометра. В состав прибора входит оснащенный анализатором МАЭС спектрометр на основе оптической схемы Пашена-Рунге с не-

классической дифракционной решеткой, обеспечивающей повышенную разрешающую способность и светосилу [11]. Надеемся, что отечественный прибор будет альтернативой ИСП-спектрометру при анализе порошковых проб и будет дешевле его, в том числе за счет отсутствия таможенных наценок и снижения стоимости сервисного обслуживания.

Авторы благодарят к.т.н. В.А.Герасимова за обеспечение работоспособности плазмотрона.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН "Создание эффективных методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов".*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнова Е.В. Атомно-эмиссионный анализ в геохимии / Е.В.Смирнова, А.И.Кузнецова, Н.Л.Чумакова. Новосибирск: Наука, 1993. 227 с.
2. Заксас Н.П. Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в порошковых пробах разной природы с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазмотроне / Н.П.Заксас, И.Р.Шелпакова, В.Г.Герасимов // Журн. аналит. химии. 2004. Т.59, №3. С.254-260.
3. ГСО 7751-2000. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей. Комплект СОГ-24. УГТУ-УПИ. Екатеринбург, 2000.
4. Чанышева Т.А. Унифицированный метод атомно-эмиссионного спектрального анализа объектов разной природы / Т.А.Чанышева, И.Р.Шелпакова // Аналитика и контроль. 2002. Т.6, №3. С.298 – 306.
5. Энгельшт В.С. Двухструйный плазмотрон для спектрального анализа / В.С.Энгельшт, К.У.Урманбетов, Ж.Ж.Жеенбаев // Завод.лаб. 1976. Т.42, №2. С.174-176.
6. Тагильцев А.П. Спектральные и химико-спектраль-



ные методы анализа проб сложного состава с использованием двухструйного дугового плазмотрона. Дисс. ...канд. техн. наук. Фрунзе, 1985. 165 с.

7. ГСО 2820-83. Стандартные образцы состава порошка графитового (СПГ- 27 пр.). Физико-химический институт АН УССР. Одесса, 1984.

8. Шелпакова И.Р. Спектральный анализ теллура высокой чистоты с концентрированием примесей отгонкой основы / И.Р.Шелпакова, О.И.Щербакова, А.Э.Россин, И.Г.Юделевич // Высокочистые вещества. 1988. № 3. С.160 – 163.

9. Заксас Н.П. Новые аналитические возможности двухструйного дугового плазмотрона. Дис. ....канд.

хим. наук. Новосибирск, 2002. 105 с.

10. Липатова М.М. Пробоподготовка высокочистого диоксида теллура с концентрированием примесей отгонкой матрицы в автоклаве для анализа атомно-эмиссионным методом / М.М.Липатова, В.Г.Пименов // Мат-лы и тез. докл. III регион. конф., Пермь, 2004. С.169.

11. Лабусов В.А. Новый многоканальный спектрометр для атомно-эмиссионного спектрального анализа в диапазоне длин волн 190-450 нм. / В.А.Лабусов, А.Н. Путьмаков, А.В. Бехтерев // Аналитика и контроль. 2005. Т.9, № 135-140.

\* \* \* \* \*

*ATOMIC-EMISSION SPECTRAL ANALYSIS OF HIGH PURITY TELLURIUM DIOXIDE WITH SPECTRA EXCITATION IN TWO JET PLAZMOTRON*

*N.P.Zaksas, L.N.Komissarova, I.R.Shelpakova*

*It has been shown the advisability of using two jet arc plazmotron as the source of spectra excitation for analysis of high purity tellurium dioxide. Elaborated procedures are represented for determination more than 30 impurities with detection limits  $n \cdot 10^{-6}$  -  $n \cdot 10^{-3}\%$  (direct determination) and  $n \cdot 10^{-7}$  -  $n \cdot 10^{-5}\%$  (with preliminary concentrating) in this object.*