

УДК 543.089.68:661

## СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА ГРАФИТОВОГО КОЛЛЕКТОРА МИКРОПРИМЕСЕЙ: СИНТЕЗ, АТТЕСТАЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

*Д.Г.Лисиенко, М.А.Домбровская*  
 ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет – УПИ  
 620002, Екатеринбург, Мира, 19  
 lisienko@dpt.ustu.ru

Поступила в редакцию 12 июня 2005 г.

Обсуждены особенности приготовления, аттестационных исследований и применения государственных стандартных образцов состава графитового коллектора микропримесей, служащих для метрологического обеспечения атомно-эмиссионных спектральных методик анализа.

*Лисиенко Дмитрий Георгиевич – доцент кафедры физико-химических методов анализа УГТУ-УПИ, кандидат химических наук, руководитель группы стандартных образцов Российской арбитражной лаборатории испытания материалов ядерной энергетики.*

*Область научных интересов: атомно-эмиссионный спектральный анализ, метрологическое обеспечение методов анализа*

*Автор около 130 научных работ.*

*Домбровская Маргарита Адамовна – доцент кафедры физико-химических методов анализа УГТУ-УПИ, кандидат химических наук.*

*Область научных интересов: атомно-эмиссионный спектральный анализ, метрологическое обеспечение методов анализа*

*Автор более 50 научных работ.*

Одним из важнейших направлений деятельности Российской арбитражной лаборатории (РАЛ) испытания материалов ядерной энергетики, работающей на базе кафедры физико-химических методов анализа ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, является создание стандартных образцов (СО) состава, предназначенных, в основном, для метрологического обеспечения методик атомно-эмиссионного спектрального анализа чистых веществ с применением традиционного дугового возбуждения спектров методами фракционной дистилляции и глобульной дуги [1-3]. На предприятиях широко применяют разработанные в РАЛ государственные СО состава материалов атомной энергетики (оксидов урана, циркония, тантала, бериллия), графита и графитовых коллекторов микропримесей, благородных металлов (платины, иридия, осмия, палладия, родия) и ряда других.

Следует отметить, что при контроле состава подобного рода материалов применение методов атомного эмиссионного спектрального анализа весьма эффективно, так как они позволяют одновременно определять большое число элементов (до 20 – 40) с достаточно низкими пределами обнаружения ( $10^{-3}$  -  $10^{-5}$  %). Вариант фракционной дистилляции в большинстве случаев не тре-



бует сложной предварительной подготовки проб к измерениям, чем снижается вероятность внесения неконтролируемых загрязнений. И хотя относительные погрешности определений достаточно велики (они могут иногда достигать 30-50%), методики вполне удовлетворяют потребностям практики, особенно при хорошо отлаженных технологических процессах получения продукции. В настоящее время повышение экспрессности анализа при сохранении высокого уровня информативности достигается модернизацией существующих спектральных комплексов внедрением детектирующих устройств нового поколения - многоканальных анализаторов эмиссионных спектров (МАЭС).

В тех случаях, когда прямые методы не обеспечивают требуемых пределов обнаружения, с успехом применяют предварительное концентрирование определяемых элементов, в основном, методами экстракции (например, при определении примесей в урановых и плутониевых материалах) и дистилляции (при анализе материалов на основе оксида кремния, германия, серы, селена и ряда других) [4]. Практически всегда конечной аналитической пробой в таких методиках выполнения измерений (МВИ), традиционно называемых химико-спектральными, является графитовый коллектор микропримесей - графитовый порошок особой чистоты, в который извлечены определяемые компоненты [4, 5]. Степень концентрирования, достигаемая при условии полного выделения элемента, равная отношению масс исходной пробы и графита, часто составляет  $10^2-10^4$ . Это ведет к соответствующему снижению пределов обнаружения компонентов, которые могут достигать  $10^{-8}-10^{-9}\%$ .

При практической реализации спектральных методик особое внимание должно быть уделено созданию системы образцов с известным химическим составом, предназначенных для экспериментальной градуировки комплекса средств измерений. Во всех стандартизованных МВИ представляют алгоритмы приготовления таких образцов, но контроль их качества обычно не предусматривают. Как правило, процедуры приготовления образцов для градуировки достаточно сложны, предполагают применение нескольких десятков исходных веществ, часто с предварительной подготовкой их к синтезу - прокалкой, растворением и тому подобное. Матричный материал, куда вводятся примесные компоненты, должен иметь высокую степень чистоты, которую в условиях производственных лабораторий трудно достичь и обеспечить. Операции смешения,

разведения порошкообразных образцов выполняются чаще всего вручную, без последующего контроля степени однородности композиций. Кроме того, несмотря на высокую квалификацию методистов, никто не застрахован от грубых погрешностей. Конечно, явные промахи могут быть выявлены в ходе сличения с предшествующими комплектами или оперативного контроля точности результатов, но это вызовет отбраковку всего изготовленного комплекта и приведет к неоправданному расходу сил и средств. Хорошим выходом из ситуации является приготовление и аттестация СО в специализированных лабораториях при глубокой научной и экспериментальной проработке всех этапов синтеза и детального исследования характеристик материалов.

Именно поэтому перед нами были поставлены задачи по созданию государственных стандартных образцов состава (ГСО), специально предназначенных для аттестации СО предприятий, используемых для градуировки спектральных МВИ. Отсюда вытекают и особые требования к ГСО: широкая номенклатура аттестуемых элементов; создание комплекта, покрывающего большой диапазон концентраций примесей (2-4 порядка); высокая стабильность, обеспечивающая их функционирование в течение нескольких десятков лет; близость спектрохимических характеристик материалов анализируемым формам; относительно небольшой объем выпуска (в пределах килограмма).

Ярким примером таких материалов является комплект из пяти СО состава графитового коллектора микропримесей СОГ-37 (ГСО 8487-2003), предназначенный для градуировки аппаратуры при реализации методик химико-спектрального анализа материалов высокой чистоты. В образцах комплекта установлено содержание 35 элементов в оптимальном для атомно-эмиссионных определений диапазоне концентраций и дополнительно двух (Ge и Y), выполняющих функции элементов сравнения (табл. 1). Введение примесей осуществляли путем нанесения растворов элементов, близких по физико-химическим характеристикам, в чистую графитовую матрицу с последующей отгонкой растворителя и термической обработкой материала. В ходе работы обоснован выбор реагентов - носителей аттестуемых элементов, представляющих собой или простые вещества, или устойчивые химические соединения. Создан специальный банк реагентов, качество которых подтверждено паспортами - сертификатами или протоколами анализа поставщиков.



Таблица 1

Нормированные значения массовой доли элементов в образцах комплекта СОГ-37, %

Элемент	Индекс СО				
	СОГ-37-1	СОГ-37-2	СОГ-37-3	СОГ-37-4	СОГ-37-5
Ca, Re, Zn	$(0,9-1,1) \cdot 10^{-1}$	$(3,0-3,3) \cdot 10^{-2}$	$(0,9-1,2) \cdot 10^{-2}$	$(3,0-4,0) \cdot 10^{-3}$	$(0,9-1,4) \cdot 10^{-3}$
Al, Cu, Fe, Nb, Ru, Sb, Ta, W	$(3,0-3,3) \cdot 10^{-2}$	$(0,9-1,2) \cdot 10^{-2}$	$(3,0-4,0) \cdot 10^{-3}$	$(0,9-1,4) \cdot 10^{-3}$	$(3,0-4,0) \cdot 10^{-4}$
As, Ba, Cd, Co, Cr, Dy, Eu, Gd, Hf, Li, Mg, Ni, Pb, Sm, Sr, V	$(0,9-1,1) \cdot 10^{-2}$	$(3,0-3,3) \cdot 10^{-3}$	$(0,9-1,2) \cdot 10^{-3}$	$(3,0-4,0) \cdot 10^{-4}$	$(0,9-1,4) \cdot 10^{-4}$
Bi, Mn, Mo, Sn, Ti, Zr	$(3,0-3,3) \cdot 10^{-3}$	$(0,9-1,2) \cdot 10^{-3}$	$(3,0-4,0) \cdot 10^{-4}$	$(0,9-1,4) \cdot 10^{-4}$	$(3,0-4,0) \cdot 10^{-5}$
Ag	$(0,9-1,1) \cdot 10^{-3}$	$(3,0-3,3) \cdot 10^{-4}$	$(0,9-1,2) \cdot 10^{-4}$	$(3,0-4,0) \cdot 10^{-5}$	$(0,9-1,4) \cdot 10^{-5}$
Be	$(3,0-3,3) \cdot 10^{-4}$	$(0,9-1,2) \cdot 10^{-4}$	$(3,0-4,0) \cdot 10^{-5}$	$(0,9-1,4) \cdot 10^{-5}$	$(3,0-4,0) \cdot 10^{-6}$
Ge	$(0,95-1,05) \cdot 10^{-3}$	$(0,95-1,05) \cdot 10^{-3}$	$(0,95-1,05) \cdot 10^{-3}$	$(0,95-1,05) \cdot 10^{-3}$	$(0,9-1,1) \cdot 10^{-3}$
Y	$(4,8-5,2) \cdot 10^{-4}$	$(4,8-5,2) \cdot 10^{-4}$	$(4,8-5,2) \cdot 10^{-4}$	$(4,8-5,2) \cdot 10^{-4}$	$(4,8-5,2) \cdot 10^{-4}$

Специальными исследованиями, основанными на общехимических закономерностях, методах термодинамического моделирования и термического анализа, нами рекомендованы способы перевода реагентов в раствор (табл. 2) и связанные с ними условия термической обработки материалов "головных смесей". При растворении, в основ-

ном, использована азотная кислота, а когда это невозможно, то предусмотрено получение финального раствора на основе серной или органических кислот. Реализация процедуры приготовления СО на основе графитового порошка потребовала обеспечения особых условий, предотвращающих потерю матричного материала при синтезе.

Таблица 2

Характеристика исходных веществ и способов их перевода в раствор

Носитель аттестуемого элемента	Элемент	Растворитель
Простые вещества	Ag, As, Be, Bi, Cd, Co, Cu, In, Fe, Ga, Mg, Mn, Ni, Pb, Ti, Te, Zn	конц. $\text{HNO}_3$
	Se (Te, As)	конц. $\text{HNO}_3$ с переводом в аммонийную соль обработкой $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Pd	конц. $\text{HNO}_3$ в присутствии каталитических количеств $\text{HCl}$
	Al, Cr	конц. $\text{HCl}$ с переводом в нитрат или разб. $\text{H}_2\text{SO}_4$
	Au, Pt	смеси конц. $\text{HCl}$ и $\text{HNO}_3$ с переводом в хлорид
	Sn	смеси конц. $\text{HNO}_3$ и нас. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
	Sb	смеси конц. $\text{HNO}_3$ и нас. раствора винной кислоты
	Mo, W, Ge	конц. $\text{H}_2\text{O}_2$
	Hf, Nb, Ta, Ti, Zr	конц. $\text{H}_2\text{F}_2$ , возможен перевод фторида в сульфат
Оксиды	РЗЭ (Dy, Er, Eu, Gd, La, Sm), Y	конц. $\text{HCl}$ с переводом в нитрат
	Hg	без растворения, суспензия в этаноле с контролируемой дисперсностью частиц
Карбонаты	Ba, Ca, K, Li, Na	разб. $\text{HNO}_3$ или $\text{HAc}$
Нитраты	Sr, Th	разб. $\text{HNO}_3$
Тетраборат натрия	B, Na	разб. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Силикат натрия	Si	$\text{H}_2\text{O}$ с переводом в золь кремневой кислоты двустадийной сорбцией катионитом КУ-2
Фосфат аммония или калия	P	$\text{H}_2\text{O}$



Сохранение количественного элементного состава композиций "головных смесей" достигнуто поддержанием минимально возможной кислотности вводимых растворов примесей, невысокой температурой термообработки (до 400°C) на воздухе или прокалкой (до 700°C) в инертной атмосфере (Ar). Следствием таких условий термического воздействия является переменный состав молекулярных форм, содержащих аттестуемые элементы, поэтому массы всех материалов, составляющих образцы, определяли после высушивания при 105°C.

Таким образом были приготовлены "головные смеси", объединением и усреднением которых получали образцы с максимальным содержанием примесей. Остальные образцы комплекта синтезированы последовательным разбавлением основой, ориентировочно в 3 раза за каждый прием. Следует отметить, что усреднение материалов является важнейшей операцией при получении всех СО комплекта. В связи с этим изучены особенности гомогенизации дисперсных материалов в различных типах смесителей, изготовленных из плексигласа. Лучшее усреднение при прочих равных условиях достигается в цилиндрическом смесителе с полкой и перемешивающим стержнем, так как полка обеспечивает активное движение материала внутри камеры смесителя, воздействие стержня благоприятствует разрушению агрегатов частиц.

Описанный способ создания материалов СО мы считаем оптимальным, так как он практически идеально моделирует процесс получения реальной анализируемой пробы и, главное, обеспечивает возможность установления метрологических характеристик образцов расчетом на основе данных процедуры приготовления.

В соответствии с требованиями [6], аттестованные значения СО вычисляли, исходя из содержаний компонентов в исходных материалах и значений масс веществ, вовлеченных в процесс синтеза. Взвешивание реагентов, основы и готовых материалов проводили на прошедших поверку электронных весах АЕ 200 или РМ 1200 (Mettler), которые калибровали непосредственно перед отбором навесок с контролем качества калибровки по набору поверенных гирь. Содержание аттестуемых элементов в реагентах-носителях устанавливали на основании либо собственных результатов анализа, полученных по аттестованным МВИ, либо паспортных данных или регламентаций нормативной документации (в основном, для реагентов в виде металлов). С целью повышения надежности оценок массовую долю ос-

новного компонента в реагенте принимали равной  $C = (100 + C_{\text{н}})/2$  с погрешностью  $\Delta = (100 - C_{\text{н}})/2$ , где  $C_{\text{н}}$  - нижняя граница допусаемых содержаний по соответствующей нормативной документации, %.

Несмотря на применение при приготовлении растворов воды и кислот специальной очистки, в ходе аттестационных исследований специально доказывали, что в выбранных условиях можно пренебречь массой элементов, введенных в материалы с этими веществами. Для этого применяли масс-спектрометрическую и атомно-эмиссионную методики анализа растворителей после их предварительного концентрирования.

Наиболее сложным этапом аттестационных исследований явился анализ матричного материала, результаты которого использовали при расчетах метрологических характеристик СО. В ходе этих работ особое внимание уделили расширению круга и снижению пределов обнаружения элементов, а также улучшению метрологических характеристик стандартизированной методики анализа графита особой чистоты [7]. При разработке спектральных методик анализа, основанных на явлении фракционной дистилляции из графитовых электродов в дуговом разряде, выполнено сравнительное исследование эффективности действия буферных добавок: NaCl, NaF, SrF<sub>2</sub>, BiF<sub>3</sub>. Лучшие пределы обнаружения подавляющего большинства элементов достигнуты при использовании хлорида натрия при его массовой доле в пробе 3-5%. Применение фторида висмута при его содержании 2-10% эффективно снижает пределы обнаружения циркония, тантала, вольфрама и других элементов, образующих летучие фториды, за счет повышения полноты и сокращения длительности их испарения. Повторяемость значений аналитических сигналов во всех случаях практически одинакова. Рассмотрено влияние размера и формы электрода, определяющих массу анализируемой пробы, силы и рода тока на интенсивность спектральных линий элементов. Установлено, что при увеличении глубины кратера (диаметр 4 мм) до 8 мм при массе пробы, помещаемой в канал электрода до 120 мг, для всех элементов наблюдается возрастание аналитического сигнала, дальнейшее увеличение размера кратера (массы пробы) практически не меняет интенсивности спектральных линий. Лучшие пределы обнаружения достигнуты при использовании дуги переменного тока максимальной силы, обеспечиваемой генератором UBI-2 (15 А).

Изучена возможность снижения пределов обнаружения элементов концентрированием при-



месяей путем окисления графита на воздухе при повышенной температуре. Заметная потеря массы графитом происходит, начиная с 600°C, но при этом полностью возгоняются такие легколетучие примеси, как As, Cd, Zn и т.п. При дальнейшем повышении температуры наблюдаются потери подавляющего большинства среднелетучих элементов, зависящие от глубины протекания процесса – степени концентрирования, определяемой значениями температуры и времени нагрева. В результате для этих, а также элементов, склонных к образованию труднолетучих карбидов, (Fe, Nb, Ta, V, Mo и др.) рекомендовано проводить озоление при температуре не более 700°C, добываясь (10-30)-кратного обогащения проб. Необходимо подчеркнуть, что окисление пробы графита массой 3-5 г для получения концентрата массой 400 мг протекает в подобранных условиях очень медленно, в течение 30-50 ч. Поэтому для ускорения процесса материал помещали в широкие тигли, обеспечивая тем самым увеличение поверхности, на которой происходит взаимодействие графита с кислородом, одновременно принимая меры к защите пробы от случайных загрязнений.

Определение легколетучих элементов возможно методом испарения на воздухе с применением установки ФИАН [1] и последующим возбуждением спектра конденсата в дуговом разряде. В рамках оптимизации условий анализа изучено влияние на аналитические сигналы массы пробы, массы формируемого конденсата, температуры нагрева пробы, природы и способа введения буферных добавок. В ходе выполнения определений реализовывали напыление примесей на накопительный электрод от трех порций материала массой 150 мг каждая при температуре нагрева тигля с пробой 1600-1800°C. Введение буферных добавок (NaCl, BiF<sub>3</sub>) в состав анализируемой пробы не целесообразно, так как их возгоны ухудшают качество слоя конденсата. Эффективным приемом увеличения интенсивности линий в спектре конденсата является введение спектроскопических буферов (NaCl и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в плазму дуги испарением из противозэлектрода, в "узкий кратер" которого они помещаются в виде смеси с графитовым порошком. Как следует из представленной на рис. 1 зависимости интенсивности линий контролируемых элементов от содержания добавки, введение буфера значительно (почти на порядок) увеличивает аналитический сигнал, при этом его максимум для большинства элементов достигается при массовой доле буфера в графите 0,5 – 1,5 %. Характер изменения и

значения интенсивности аналитических линий для обоих буферов практически одинаковы, что связано с близостью энергий ионизации натрия и индия. Следует отметить, что при возбуждении спектра конденсата накопительный электрод включали верхним электродом дуги переменного тока. Такое расположение электродов обеспечивает более стабильное поступление буфера в разряд и приводит к почти двукратному снижению стандартного отклонения повторяемости методики по сравнению с традиционным способом организации аналитического промежутка (электрод-конденсатор – внизу).

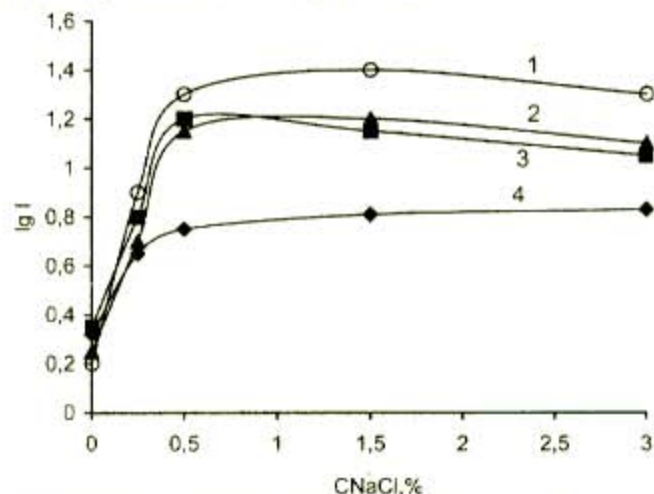


Рис. 1. Влияние концентрации спектроскопического буфера на интенсивность линий определяемых элементов  
1 - Fe I 302,064 нм; 2 - Mg I 277,983 нм; 3 - Pb I 283,307 нм;  
4 - Cr II 284,325 нм

Во всех предложенных методиках для снижения систематической компоненты погрешности использован метод "добавок", предполагающий выполнение градуировки по образцам, матричный материал которых анализировали и которые на данном этапе исследования рассматривали как аттестованные смеси. Для повышения надежности оценок пределов обнаружения и содержания контролируемых примесей готовили дополнительные смеси разбавлением образца с наименьшим содержанием примесей в 3-10 раз основой.

На основании выполненных исследований создана и аттестована в УНИИМ методика спектрального определения более 50 примесных элементов в графите порошковом особой чистоты, основные метрологические характеристики приведены в табл. 3 и 4, (Свидетельство об аттестации МВИ № 253.13.07.145/2003). Особо необходимо подчеркнуть, что аппаратной базой этой методики является спектрограф PGS-2, оснащенный многоканальным анализатором атомно-эмиссионных спектров МАЭС.



Таблица 3

Диапазон определяемых концентраций и длина волны аналитических линий элементов в прямой методике (без концентрирования озолением)

Определяемый элемент	Диапазон массовых долей, %	Длина волны аналитической линии, нм	Определяемый элемент	Диапазон массовых долей, %	Длина волны аналитической линии, нм
Ag	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$	338,3 или 328,1	Na	$3 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-3}$	330,3
Al	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-5}$	308,2 или 309,2	Nb	$4 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	309,4
As	$7 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$	235,0	Ni	$3 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$	305,1
Au	$3 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-4}$	267,6 или 312,2	Os	$3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	290,9
B	$5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	249,8	P	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	253,6
Ba	$1 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-4}$	455,4	Pb	$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	283,3
Be	$3 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-5}$	313,04 или 234,86	Pd	$1 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-4}$	342,1
Bi	$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	306,7	Pt	$3 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-4}$	265,9
Ca	$2 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$	422,6	Re	$3 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-4}$	345,18
Cd	$5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	228,8	Rh	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	343,4
Co	$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	345,4 или 304,4	Ru	$3 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	343,6
Cr	$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	302,1 или 283,6	Sb	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	259,8
Cu	$2 \cdot 10^{-6} - 1,5 \cdot 10^{-5}$	324,7 или 327,4	Sc	$3 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-4}$	431,41
Dy	$7 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	338,50 или 400,05	Si	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$	288,2 или 251,6
Eu	$5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$	272,78 или 390,71	Sm	$7 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	330,64 или 428,08
Fe	$8 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-5}$	302,0 или 259,9	Sn	$5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	284,0
Ga	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	294,4	Sr	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	346,45 или 460,73
Gd	$5 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-5}$	335,86 или 364,62	Ta	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	271,4
Ge	$1 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-3}$	303,91	Te	$3 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$	238,6
Hf	$1 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-4}$	313,47	Th	$3 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	283,23
In	$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	303,9	Ti	$3 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-4}$	308,8 или 323,5
Ir	$3 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$	322,0	Tl	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	291,8
La	$4 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-3}$	433,37	V	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	318,5
Li	$3 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	610,36 или 670,78	W	$1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$	294,7
Mg	$1,5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-5}$	277,9 или 280,3	Y	$1 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-4}$	332,79
Mn	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$	280,1 или 279,5	Zn	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	334,5
Mo	$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$	313,2	Zr	$1 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-4}$	327,3

Таблица 4

Характеристики погрешности методики выполнения измерений концентрации примесей в графите

Контролируемый элемент	Относительная характеристика, %		
	повторяемости $\sigma_{r,r}$	воспроизводимости $\sigma_{R,r}$	погрешности $\Delta_r$
Au, Co, La, Sb, V	17	17	40
Ag, Cr	17	17	45
Al, Ba, Gd, Ge, Ti, W, Y			50
Be, Cd, Hf, In, Ni, P, Pd, Pt, Rh, Ru, Si, Sn, Ta, Te, Tl	24	24	50
As, B, Bi, Ca, Cu, Dy, Eu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Re, Sc, Sm, Sr, Th, Zr	24	24	60
Os, Zn			70
Ga, Pb	33	33	70
Ir, Li	33	33	85

Следует отметить, что ряд элементов определяется в предложенной методике атомного эмиссионного спектрального анализа с недостаточно высокой чувствительностью (As, W, Ta, редкоземельные элементы и некоторые другие), что не позволяет обеспечить требуемые погрешности установления их в стандартных образцах с низкими содержаниями. Поэтому в первую очередь

мельные элементы и некоторые другие), что не позволяет обеспечить требуемые погрешности установления их в стандартных образцах с низкими содержаниями. Поэтому в первую очередь



для определения таких элементов была опробована масс-спектральная методика, которая основана на предварительном выщелачивании примесей растворами кислот и анализе полученных растворов методом ICP-MS с помощью масс-спектрометра ELAN 6000. Изучены и опробованы различные варианты извлечения определяемых компонентов из графита растворами серной, азотной, фтористоводородной кислот в статическом и динамическом режимах. При оценивании полноты перевода примесей в раствор спектральным методом определяли содержание контролируемых компонентов в графите до и после выщелачивания. Установлено, что обработка матери-

алов фтористоводородной, а после ее отгонки азотной кислотой позволяет полностью перевести в раствор значительную часть элементов, в том числе Ti, Nb, Ta, Zr, РЗЭ. После отделения графита центрифугированием, раствор упаривали досуха и остаток растворяли в 1%-ном растворе азотной кислоты, учитывая, что он является лучшим фоном при масс-спектрометрических измерениях. Анализ выполняли в ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината, придерживаясь операционных условий действующих на предприятии методик анализа растворов [8]. Результаты анализа матричного материала приведены в табл. 5.

Таблица 5  
Типичные результаты анализа графита - матрицы стандартных образцов СОГ

Элемент	АЭС	МС	Элемент	АЭС	МС
Ag	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	Mo	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Al	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-5}$	Na	$3 \cdot 10^{-5}$	-
As	$<7 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	Nb	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Au	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	Ni	$6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
B	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<6 \cdot 10^{-4}$	Os	$<3 \cdot 10^{-4}$	-
Ba	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	P	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-6}$
Be	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	Pb	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Bi	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	Pd	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Ca	$4,2 \cdot 10^{-6}$	-	Pt	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Cd	$<6 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	Re	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Co	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-7}$	Rh	$<1 \cdot 10^{-4}$	-
Cr	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<6 \cdot 10^{-6}$	Ru	$<1 \cdot 10^{-4}$	-
Cu	$2 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	Sb	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Dy	$<7 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-7}$	Sc	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Eu	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-7}$	Si	$6 \cdot 10^{-5}$	-
Fe	$8 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	Sm	$<7 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Ga	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<8 \cdot 10^{-7}$	Sn	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Gd	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-7}$	Sr	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-6}$
Ge	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-7}$	Ta	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Hf	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	Te	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Hg	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	Th	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
In	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	Ti	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Ir	$<3 \cdot 10^{-4}$	-	Tl	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
La	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-7}$	V	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Li	$<8 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	W	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Mg	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	Y	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Mn	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	Zn	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-5}$
			Zr	$6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$

Оценивая их, следует отметить, что для "вулгарных" элементов (Al, Fe, Cu, Mg и т.п.) в масс-спектрометрической методике не удалось достигнуть низких пределов обнаружения из-за значи-

тельных сигналов "холостого опыта", что обусловлено, по-видимому, недостаточной чистотой применяемых для разложения проб реактивов и посуды, хотя для устранения такого рода загрязне-



ний принимали специальные меры. В то же время для целого ряда редко встречающихся элементов достигнутые пределы обнаружения оказались ниже, чем у атомно-эмиссионной методики, и соответствуют обычно достигаемым в методе ICP-MS (необходимо учесть, что в принятых условиях пробоподготовки содержанию компонента в графите  $1 \cdot 10^{-6}\%$  отвечает его концентрация в растворе  $0,2 \text{ мкг/дм}^3$  или  $0,2 \text{ ppb}$ ).

При оценке погрешности аттестованных значений учитывали, что основными ее составляющими являются погрешности установления состава исходных материалов, процедуры приготовления, неоднородности распределения элементов и нестабильности материала [6].

Первые две компоненты рассчитывали в соответствии с законом накопления погрешностей [9, 10], опираясь на знание характеристик использованных в синтезе веществ и средств измерений. Показано, что определяющими погрешность синтеза составляющими являются погрешность установления состава основы, доминирующая для образца с наименьшим содержанием компонентов, и погрешность определения содержания основного компонента в реагенте-носителе, наиболее проявляющаяся в образце с максимальным содержанием. Необходимо отметить, что для осуществленной технологии приготовления материалов СО погрешность синтеза оказывается весьма незначительной по сравнению с погрешностью от неоднородности и не превышает 3% даже для образца с наименьшим содержанием компонентов (рис. 2).

С целью повышения надежности заключений о степени неоднородности материалов для ее оценки специально разработаны спектральные атомно-эмиссионные методики измерения концентрации компонентов, имеющие хорошую повторяемость результатов, низкие погрешности пробоподготовки и работающие с малыми навесками образцов. Установление степени неоднородности существенно упростилось благодаря использованию при регистрации спектров анализатора МАЭС, позволившего по сравнению с фотографической регистрацией существенно расширить круг контролируемых элементов за счет выбора большего числа аналитических линий, повысить экспрессность и провести оптимизацию условий формирования аналитических сигналов. Ценным достоинством программного обеспечения анализатора "АТОМ" является возможность автоматически транспортировать огромное количество экспериментальных данных в стандартное Windows-приложение Excel для дальнейшей

обработки методами дисперсионного анализа, чем предотвращается искажение результатов и возникновение грубых ошибок.

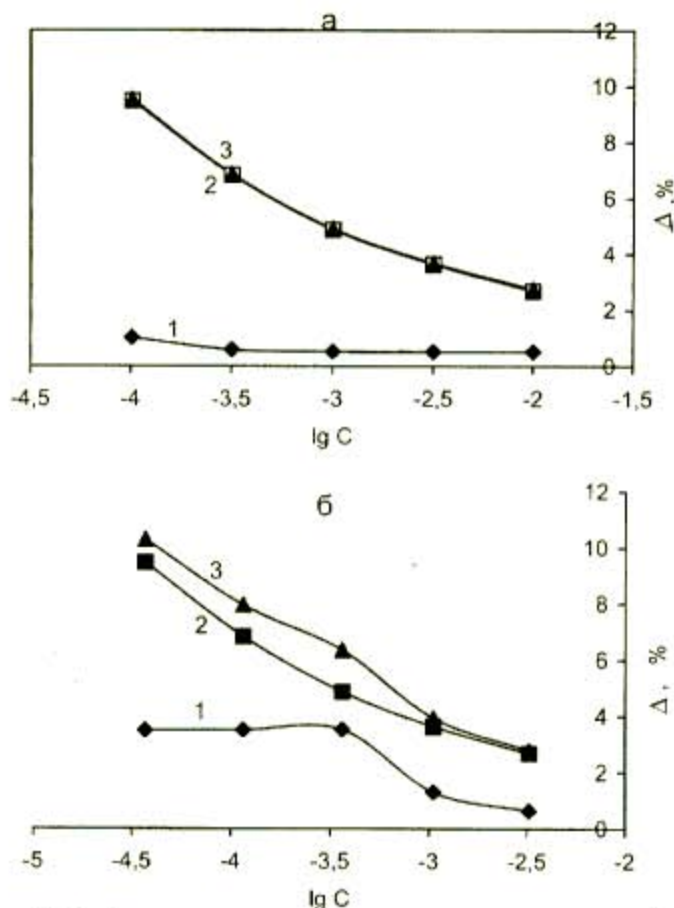


Рис. 2. Составляющие погрешности аттестованных значений массовой доли самария (а) и титана (б) в образцах комплекта СОГ-37  
1 - погрешность синтеза; 2 - погрешность неоднородности; 3 - полная погрешность

Применение разработанных приемов показало, что в подавляющем большинстве случаев осуществленная технология синтеза обеспечивает настолько высокую однородность материалов, что неоднородность распределения элементов не выявляется на фоне случайного рассеяния результатов измерений. В этой ситуации погрешность, связанная с неоднородностью, обуславливается повторяемостью МВИ и соотношением массы представительной навески СО и массы материала, использованной в данных исследованиях [11]. И тем не менее, именно эта составляющая определяет полную погрешность аттестованных значений СО (рис. 2).

Проводимые в ходе разработки СО исследования стабильности методом ускоренного старения показали, что материалы графитового коллектора не всегда достаточно устойчивы. Будучи дисперсными объектами, они в той или иной мере подвержены сегрегации [12]. Ряд аттестуемых



компонентов может быть потерян при хранении в результате воздействия агрессивных газообразных реагентов. Так, в среде хлороводорода происходит значительное уменьшение концентрации Ge и Sn [13]. Считаем, что основной способ обеспечения долговременной стабильности наших СО (20 и более лет) - это фасовка материалов мелкими порциями практически однократного использования (5-10 г) в герметично закрывающиеся стеклянные или пластиковые емкости сразу после приготовления образцов.

Завершающим этапом разработки и создания комплекта явилось его сличение с ранее выпущенными ГСО 4166-4171-87 (СОГ-28), ГСО 4519-4523-89 (СОГ-21), ГСО 7751-2000 (СОГ-24), в состав которых входит ряд элементов, аттестованных в СОГ-37. Постановку эксперимента и обработку результатов осуществляли в соответствии с рекомендациями [14]. Генерацию и регистрацию аналитических сигналов выполняли методами эмиссионного спектрального анализа по аттестованной методике, а также масс-спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой после выщелачивания элементов растворами кислот. Во всех случаях отмечена незначительность расхождения параметров градуировочных зависимостей, воспроизводимых с помощью различных комплектов.

В заключение следует обсудить вопрос применения стандартных образцов состава на основе графита. Основные области использования разработанных ГСО в целях метрологического обеспечения методик атомного эмиссионного спектрального анализа графитовых материалов и коллекторов примесей изложены в сопровождающей нормативной документации. В прилагаемой к комплекту Инструкции представлены алгоритмы применения образцов для градуировки аппаратуры, аттестации СОП, контроля правильности приготовления градуировочных образцов, метрологической аттестации методик выполнения измерений и контроля показателей точности измерений.

Кроме основного назначения, возможны и другие области приложения данных СО. В частности, нами накоплен большой опыт использования разработанных комплектов (СОГ-21, СОГ-24, СОГ-28, СОГ-13, СОГ-37) для атомно-эмиссионного анализа широкого круга чистых металлов в порошковом состоянии (платины, палладия, осмия, иридия, родия, рутения, молибдена, вольфрама), а также оксидов или солей (урана, тантала, циркония, никеля, лития, стронция, гафния, скандия) методом добавок. При этом ис-

следуемые материалы смешивают в соотношении 1:1 или 1:2 с подходящими по содержанию контролируемых компонентов образцами комплекта, а в холостую пробу вводят в том же количестве чистый графитовый порошок - основу СОГ. Специально выполненные эксперименты показали, что влияние на результаты анализа способа введения аналита - с графитом или непосредственно с объектом во всех реализованных ситуациях проявилось только в одном случае - при определении молибдена в карбонате лития методом испарения из канала электрода в дуговом разряде. Этот факт иллюстрируют градуировочные зависимости, воспроизведенные с применением смесей 1:1 графита с ГСО состава карбоната лития 6509/6513-92 и особо чистого карбоната лития с образцами комплекта СОГ-37. Параллельное смещение представленных на рис.3 графиков для этих двух типов градуировочных образцов обусловлено различной эффективностью взаимодействия соединений молибдена с углеродом, приводящего к образованию труднолетучего карбида

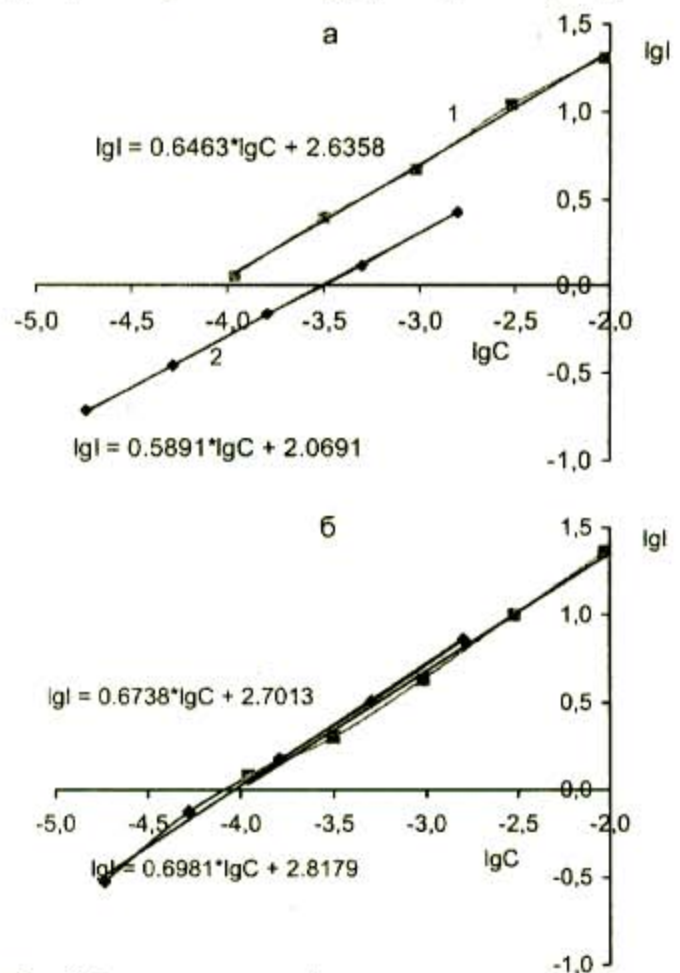


Рис.3. Градуировочные графики для определения молибдена, воспроизведенные по аттестованным смесям СОЛ-23 - графит (1) и СОГ-37 - карбонат лития (2)  
а - непосредственный анализ; б - с применением фторирующего буфера  $\text{BiF}_3$



Такой механизм влияния подтвержден тем, что различия в графиках исчезают при введении в состав градуировочных образцов фторида висмута (7% от массы пробы), обеспечивающего, как отмечено выше, полноту испарения молибдена из кратера электрода.

Следует отметить, что ГСО графита нашего производства используют и другие аналитики. Так, комплекты СОГ-13 и СОГ-24 хорошо показали себя при определении содержания благородных металлов, Se, Hg и ряда других элементов в различных объектах, в том числе геологических,

после концентрирования примесей на графитовом коллекторе, спектры которого возбуждают в двухструйном плазмотроне [15-17]. Авторы унифицированного метода атомного спектрального анализа объектов разной природы [18] для градуировки аппаратуры применяли образцы на основе графита, в частности, комплект СОГ-21. Их же используют при контроле состава особо чистых веществ, когда концентрирование компонентов производят методом отгонки матрицы [19], и в ряде других случаев.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зайдель А.Н. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов / А.Н.Зайдель, Н.И.Калитиевский, Л.В.Липис, М.П.Чайка. Л.-М.: Физматгиз 1960. 686 с.
2. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов: В 2 т. М.: Мир, 1969. Т.2. С. 281-295.
3. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х.И. Зильберштейна. С-Пб.: Химия, 1994. 327 с.
4. Золотов Ю.А. Концентрирование микроэлементов / Ю.А.Золотов, Н.М.Кузьмин. М.: Химия, 1982. С.167-174.
5. Юделевич И.Г. Химико-спектральный анализ веществ высокой чистоты / И.Г.Юделевич, Л.М.Буянова, И.Р.Шелпакова. Новосибирск: Наука, 1980. 222 с.
6. МИ 1992-98. ГСИ. Метрологическая аттестация СО состава веществ и материалов по процедуре приготовления. Екатеринбург: УНИИМ, 1998. 14 с.
7. ГОСТ 23463-79. Графит порошок особой чистоты. М.: Изд-во стандартов, 1985. 8 с.
8. Голик В.М. Метрологическое обеспечение масс-спектрометров - государственные стандартные образцы изотопного состава и содержания примесей / В.М.Голик, В.А.Калашников, Б.Г.Джаваев и др. // Аналитика и контроль. 2003. № 4. С.325-330.
9. МИ 2334-2002. ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке. Екатеринбург: УНИИМ, 2002. 15 с.
10. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Физматгиз, 1960. С.197-214.
11. ГОСТ 8.531-2002. ГСИ. Стандартные образцы состава монокристаллических и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. М.: Изд-во стандартов, 2002. 11 с.
12. Лисиенко Д.Г. Изучение процессов сегрегации в СО состава графитового коллектора микропримесей / Д.Г.Лисиенко, М.Д.Лисиенко, И.А.Вохмяков и др. //
13. Лисиенко Д.Г. Стабильность стандартных образцов состава в парах химических реагентов / Д.Г.Лисиенко, С.А.Бакунин, М.А.Домбровская и др. // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44, № 10. С. 1782-1788.
14. РМГ 56-2003. ГСИ. Комплекты стандартных образцов веществ и материалов. М.: Изд-во стандартов, 2003. 18 с.
15. Заякина С.Б. Автоматизированная установка для атомно-эмиссионного определения золота, серебра и платиновых металлов / С.Б.Заякина, Г.Н.Аношин, П.А.Герасимов и др. // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54, № 8. С.877-884.
16. Zajakina S. B. Determination of Gold, Silver and Platinum-Group Elements in Geochemical Reference Materials by Direct Atomic Emission Analysis Using a Multichannel Analyser Recording Device / S.B.Zajakina, G.N.Ano-shin // J. of Geostandards and Geoanalysis. 1999. V.25, №1. P.57-66.
17. 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.
18. Чанышева Т.А. Унифицированный метод атомно-эмиссионного спектрального анализа объектов разной природы / Т.А.Чанышева, И.Р.Шелпакова // Аналитика и контроль. 2002. № 3. С.298-306.
19. Пименов В.Г. Анализ высокочистого тетрафторида кремния атомно-эмиссионным методом с концентрированием примесей возгонкой матрицы / В.Г.Пименов, А.Д.Буланов. // Аналитика и контроль. 2004. № 4. С.315-321.

\* \* \* \* \*

#### CERTIFIED REFERENCE MATERIALS OF GRAPHITE COLLECTOR OF MICROIMPURITIES: SYNTHESIS, CERTIFICATION, APPLICATION

D.G.Lisienko, M.A.Dombrovskya

The features of preparation, researches and application certified reference materials of graphite collector of microimpurities serving for metrological maintenance atomic emission spectral techniques are discussed.