

УДК 543.423:546.78

## ПРЯМОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДУГИ ПОСТОЯННОГО ТОКА И ДВУХСТРУЙНОЙ ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ

*Л.Н. Комиссарова, Е.П. Моисеенко, Н.П. Заксас, А.И. Сапрыкин*

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
630090, Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3  
[zak@niic.nsc.ru](mailto:zak@niic.nsc.ru)*

Поступила в редакцию 28 мая 2010 г.

В работе представлены методики прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа оксида вольфрама (VI). Для многоэлементного анализа была использована дуга постоянного тока с графитовыми электродами. Применение образцов сравнения, имитирующих основной состав пробы, позволило определить 35 примесей с пределами обнаружения 0,01-10 мкг/г. Для определения молибдена и рения с пределами обнаружения 15 и 30 мкг/г, соответственно, использовали двухструйную дуговую плазму высокой мощности. Важным достоинством разработанных методик является информативность и простота пробоподготовки.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионная спектрометрия, дуга постоянного тока, двухструйная дуговая плазма, оксид вольфрама, вольфрамат кадмия, примесный состав.

**Комиссарова Любовь Николаевна** – ведущий инженер технолог аналитической лаборатории ИНХ СО РАН с 25-летним опытом работы в области спектрального анализа.

Основная область научных интересов – анализ высокочистых веществ с предварительным концентрированием примесей.

Автор 20 опубликованных работ.

**Моисеенко Елена Петровна** – студентка 5 курса факультета естественных наук Новосибирского государственного университета, трагически погибла в 2009 году.

**Заксас Наталья Павловна** – старший научный сотрудник аналитической лаборатории ИНХ СО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов – спектральные методы анализа биологических и экологических проб, высокочистых веществ.

Автор более 50 публикаций

**Сапрыкин Анатолий Ильич** – заведующий аналитической лабораторией ИНХ СО РАН, доктор технических наук.

Область научных интересов – оптические и масс-спектральные методы анализа.

Автор более 200 публикаций.

### ВВЕДЕНИЕ

Практические потребности экспериментальной физики высоких энергий и компьютерной томографии стимулировали значительный интерес к разработке сцинтилляционных детекторов на основе оксидных кристаллов, содержащих элементы с большим атомным номером, что обуславливает высокую эффективность регистрации рентгеновского и  $\gamma$ -излучения. Вольфрамат кадмия  $\text{CdWO}_4$  (**CWO**) является ярким представителем этого класса материалов [1, 2].

В настоящее время в ИНХ СО РАН ведутся работы по выращиванию кристаллов CWO. Оксид вольфрама  $\text{WO}_3$  служит исходным материа-

лом для синтеза CWO, и технология получения оксида высокой чистоты также разрабатывается в Институте [3]. Свойства функциональных материалов во многом определяются их примесным составом. Установлено, что кислородные вакансии и комплексы с трехвалентными металлами ведут к образованию дефектов, ухудшающих сцинтилляционные свойства CWO [4]. В частности, ионы  $\text{Fe}^{3+}$  изменяют окраску кристалла, усиливая поглощение в полосе собственной люминесценции кристалла, и тем самым уменьшают световой выход [5]. В целом, вопрос о влиянии примесных элементов на радиационную стойкость, сцинтилляционные и оптические

свойства СВО недостаточно изучен, и требования к примесному составу кристаллов окончательно не сформулированы. Поэтому необходимость разработки многоэлементных методов анализа, позволяющих получить информацию о широком круге примесей в исходном  $WO_3$  вполне понятна.

Использование спектральных методов для анализа вольфрама и его соединений осложнено высоким спектральным фоном, обусловленным богатым спектром вольфрама. Поэтому для анализа таких объектов обычно используют предварительное отделение аналитов от матрицы путем ионного обмена [6], экстракции [7, 8], восстановления  $WO_3$  водородом до металла [9] и др. Как правило, в процессе разделения происходит потеря некоторых аналитов. Так, например, разработанная в нашей лаборатории спектральная методика анализа  $WO_3$  с отгонкой вольфрама в виде оксохлоридов позволяет определять 13 элементов с пределами обнаружения 0,1-10 нг/г, но при этом теряются такие примеси как Fe, Pb, Sn и др. [10].

Целью настоящей работы была разработка прямых атомно-эмиссионных спектральных (АЭС) методик анализа  $WO_3$  для определения широкого круга примесей.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Аппаратура

В работе применялись две спектральные установки – с дугой постоянного тока (ДПТ) и двухструйной дуговой плазмой (ДДП) в качестве источников возбуждения. В обеих установках использовали модернизированный спектрограф PGS-2 с решеткой 900 штр/мм и фотоэлектрической регистрацией спектров.

Для получения ДПТ использовали универсальный генератор «Шаровая молния» производства «ВМК-Оптоэлектроника» [11]. Генератор позволяет изменять полярность, амплитуду и частоту тока. Ток дугового разряда может быть постоянным, переменным и прерывистым. Управление осуществляется от компьютера и не требует участия оператора при смене режимов.

Анализ проводили при токе дуги 13 А.

Для освещения входной щели использовали трехлинзовую систему. Регистрацию спектров проводили с помощью 8-кристальной фотодиодной линейки производства «ВМК-Оптоэлектроника», спектральный диапазон составлял 205-344 нм.

В работе использовали плазмотрон высокой мощности (10-15 кВт), разработанный Энгельштом и Жеенбаевым [12]. Анализ проводили при следующих операционных параметрах: сила тока дуги – (85-90) А; расход плазмообразующего газа – 4 л/мин, транспортирующего –

0,7 л/мин; зона наблюдения – (4-5) мм ниже места слияния струй.

Аналитическую зону ДДП фокусировали при помощи линзы с фокусным расстоянием 150 мм (изображение 1:1) на щель спектрометра. 9-кристальная фотодиодная линейка применялась для регистрации спектров в спектральном диапазоне 198-355 нм.

20 мг приготовленной к анализу пробы помещали в стаканчик из оргстекла (диаметр 10 мм, высота 40 мм) и вставляли в устройство для подачи порошковой пробы. Аэрозоль пробы, образующийся в устройстве под воздействием ударных волн от высокочастотной искры между кольцевым и центральным электродом, подавался в плазму транспортирующим газом.

Для обработки спектров использовалась программа «АТОМ», позволяющая проводить построение градуировочных графиков, расчет интенсивности аналитических линий разными способами, вычисление концентрации аналита и статистическую обработку результатов анализа.

### Материалы и реактивы

Для проведения анализа использовали спектрально чистый графитовый порошок (ГП) марки ос.ч 8-4 (ГОСТ 23463-79), натрий хлористый марки ос.ч 6-4 (ТУ 6-05-3658-74) и графитовые электроды для эмиссионного спектрального анализа (ТУ 3497-001-51046676-2008).

### Градуировочные образцы

Образцы для построения градуировочных графиков готовились на основе Государственных стандартных образцов состава графитового порошка СОГ-24 и СОГ-37 (г. Екатеринбург).

Для атомно-эмиссионного спектрального анализа с дугой постоянного тока (ДПТ-АЭС) по методике 1 использовали образцы сравнения (ОС) на основе ГП, содержащие 4 мас. % NaCl и примеси в диапазоне 0,01-100 мкг/г.

По методике 2 градуировочные образцы получали смешиванием ОС на основе ГП с высокочистым  $WO_3$  в соотношении 1:1.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ с дуговым двухструйным плазмотроном (ДДП-АЭС) проводили с использованием ОС на основе ГП с содержанием примесей в диапазоне 0,01-100 мкг/г и 15 мас. % NaCl.

### Пробоподготовка для атомно-эмиссионного спектрального анализа с дугой постоянного тока

По методике 1 проба разбавлялась спектроскопическим буфером (ГП + NaCl) в 5-, 10- и 25-раз. Концентрация NaCl в разбавленной пробе составляла 4 мас. %.

По методике 2 проба смешивалась с ГП, содержащим 4 мас. % NaCl, в соотношении 1:1.

Навеску пробы 20 мг помещали в кратер (3×4 мм) графитового электрода для проведения анализа.

### Пробоподготовка для атомно-эмиссионного спектрального анализа с дуговым двухструйным плазмотроном

Проба растиралась в ступке из оргстекла и разбавлялась спектроскопическим буфером (ГП, содержащий 15 мас. % NaCl) в 10 раз.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В практике аналитической лаборатории ИХХ СО РАН для прямого анализа порошковых проб применяют дугу постоянного тока с испарением пробы из кратера графитового электрода и двухструйную дуговую плазму. Из-за отсутствия соответствующих ОС для анализа многих объектов используют ОС на основе ГП и соответствующее разбавление пробы спектроскопическим буфером (ГП + NaCl) [13]. Целесообразность такого выбора обусловлена наличием Государственных стандартных образцов состава ГП с разным набором примесей. Коэффициент разбавления пробы буфером определяется экспериментально при изучении влияния матрицы на интенсивности аналитических линий элементов.

Нами показано, что при прямом анализе галлия [14], оксида индия [15] и оксида теллура [16] плазмотрон обеспечивает более низкие пределы обнаружения примесей, чем графитовая дуга, поскольку требует значительно меньших коэффициентов разбавления пробы. Так, например, для галлия и оксида индия достаточно 4-кратного разбавления пробы буфером, в то время как в дуге необходимо 100- и 50-кратное разбавление, соответственно.

Предварительные исследования показали, что при используемом нами спектрометре плазмотрон не может быть применен для многоэлементного анализа оксида вольфрама, поскольку даже при 10-кратном разбавлении пробы мы имеем интенсивный многолинейчатый спектр вольфрама, перекрывающий большинство аналитических линий элементов. В дуге при таком же разбавлении и схожей оптической системе пробы имеют существенно менее богатый спектр. Спектры ГП, содержащие 10 мас. %  $WO_3$ , полученные в плазме и дуге, представлены на рис. 1. Такое различие в спектрах обусловлено тем, что в кратере графитового электрода образуется труднотлетучий карбид вольфрама, и концентрация вольфрама в плазме дуги невысока. Поэтому для разработки методики многоэлементного анализа  $WO_3$  была выбрана дуга постоянного тока.

### Атомно-эмиссионный спектральный анализ $WO_3$ в дуге постоянного тока с использованием образцов сравнения на основе графитового порошка (методика 1)

Используемые нами ОС на основе ГП содержат 4 мас. % NaCl в качестве усиливающей добавки, поэтому выбор оптимальных условий анализа (коэффициента разбавления пробы, времени выгорания элемента) проводили в присутствии 4 мас. % NaCl.

Кривые выгорания примесей в ГП были получены в присутствии 0, 4, 10 и 20 мас. %  $WO_3$ . Для большинства примесей время выгорания составило 20 с, для Bi и Ge – 8 с, Ga, Sb, Sn и Zn – 12 с, Cd, In и Pb – 16 с, Pt – с 14 по 20 с. Вольфрам, находясь в труднотлетучей форме, выгорает более 2 минут. Программа «АТОМ» позволяет задать индивидуальное время выгорания для каждого элемента, что является важным ее достоинством, поскольку регистрация интенсивности аналитических линий легколетучих элементов только в первые секунды горения дуги способствует исключению некоторых спектральных наложений и снижению пределов обнаружения аналитов [17].

Изучение влияния  $WO_3$  на интенсивность аналитических линий элементов проводилось на модельных образцах графитового порошка, содержащих одинаковые концентрации примесей (0,5 и 5 мкг/г) и 0, 1, 2, 4, 10 и 20 мас.%  $WO_3$ .

В табл. 1 приведены интенсивности аналитических линий ряда элементов, полученные при разных концентрациях  $WO_3$  в ГП.

Установлено, что 20 мас. %  $WO_3$  в ГП не влияют на интенсивности аналитических линий Al, Ba, Bi, Ca, Fe, Mg, Sb, Sn, Si и Zn; 10 мас. % –

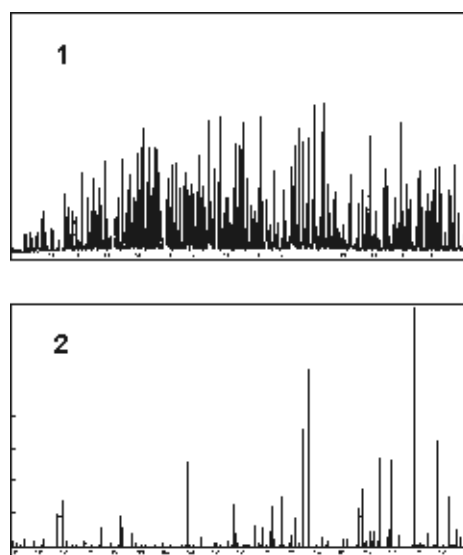


Рис. 1. Эмиссионный спектр смеси графитового порошка и 10 мас. %  $WO_3$ : 1 – возбуждение в двухструйной дуговой плазме; 2 – возбуждение в дуге постоянного тока с графитовыми электродами

Таблица 1

Влияние оксида вольфрама на интенсивности аналитических линий примесных элементов ( $n = 6, P = 0.95$ )

Элемент/ линия (нм)	Концентрация $WO_3$ в графитовом порошке, мас. %					
	0	1	2	4	10	20
Al I 308,21	36 ± 8	32 ± 12	38 ± 8	33 ± 8	29 ± 9	30 ± 8
Bi I 306,77	35 ± 5	34 ± 7	36 ± 5	33 ± 8	30 ± 7	32 ± 8
Mg I 277,98	6,1 ± 1,0	6,0 ± 1,1	6,1 ± 0,5	5,9 ± 1,0	5,7 ± 1,1	6,0 ± 0,9
Ga I 294,36	3,3 ± 0,5	3,2 ± 0,5	2,9 ± 0,4	3,2 ± 0,4	3,0 ± 0,5	2,3 ± 0,5
Cr II 284,32	2,5 ± 0,7	2,4 ± 1,0	2,8 ± 0,7	2,1 ± 0,7	1,6 ± 0,5	1,8 ± 0,7
Cu I 327,32	13,0 ± 2,0	10,0 ± 2,0	12,0 ± 2,0	10,0 ± 2,0	8,0 ± 2,0	7,0 ± 2,0
Cd I 228,80	27,0 ± 3,0	25,0 ± 6,0	22,0 ± 4,0	21,0 ± 4,0	18,0 ± 3,0	19,0 ± 3,0
Co I 242,49	7,5 ± 1,2	7,3 ± 1,1	7,2 ± 1,1	7,1 ± 1,1	4,8 ± 1,0	4,2 ± 0,9
Ni I 305,08	8,5 ± 1,4	8,2 ± 2,5	8,4 ± 2,0	6,6 ± 1,7	5,1 ± 1,0	5,6 ± 1,5

Cu, Ga, Ge, In, Mn, Pb, Pt и Tl; 4 мас. % – Ag, Be, B, Cd, Co, Cr, Ni, Ti, V и Zr. Поэтому для прямого анализа  $WO_3$  использовали 5-, 10- и 25-кратное разбавление пробы буфером.

Депрессирующее влияние вольфрама на аналитический сигнал Mo, Re и Nb наблюдается уже в присутствии 0,1 мас. %  $WO_3$ , поэтому их определение с использованием предлагаемой методики нецелесообразно.

Для проверки правильности методики анализировали образец  $WO_3$  с известным содержанием примесей. Образец готовили введением примесей из азотнокислых растворов с последующим прокаливанием при 400 °С. Результаты эксперимента (табл. 2) показали, что найденные и введенные концентрации элементов значимо не отличаются. Относительное стандартное отклонение результатов определения составляет 10-20 %.

Пределы обнаружения (ПО) элементов, рассчитанные по 3 $\sigma$ -критерию, находятся на уровне 0,1-10 мкг/г (табл. 3).

Таблица 2

Результаты анализа образца  $WO_3$  с введенными примесями, мкг/г (методика 1,  $n = 5, P = 0.95$ )

Элемент	Введено	Найдено
Ag	40	42 ± 13
Al	20	21 ± 6
Bi	10	11 ± 3
Cr	10	11 ± 3
Cu	4	3,7 ± 0,8
Fe	20	19 ± 4
In	20	18 ± 5
Mn	10	12 ± 2
Pt	50	45 ± 9
Ti	40	41 ± 10
V	40	36 ± 7

Данная методика была использована для анализа образцов  $WO_3$ , полученных при обработке технологии получения и очистки  $WO_3$ .

Несмотря на использование фотодиодной линейки и возможностей программы «АТОМ», нам не удалось существенно улучшить ПО по сравнению с ПО, полученными ранее прямым методом в ДПТ с фотографической регистрацией спектров (ГОСТ 14339.5-1). В табл. 4 приведены ПО ряда элементов, полученные по данной методике и методике, описанной в ГОСТе. Разработанная методика обеспечивает более высокие ПО ряда элементов из-за разбавления пробы буфером в 10-25 раз.

#### Атомно-эмиссионный спектральный анализ в дуге постоянного тока с использованием образцов сравнения на основе $WO_3$ и графитового порошка (методика 2)

В методике прямого анализа, описанной в ГОСТе, использовали ОС на основе  $WO_3$ . Для получения труднотлетучего карбида вольфрама к ОС добавлялась угольная смесь. Этот же принцип положен в основу ДПТ-АЭС методики в работе [18].

Из-за отсутствия ОС на основе  $WO_3$  мы применили другой подход: ОС на основе ГП смешивали с высокочистым  $WO_3$  в соотношении 1:1, а анализируемую пробу разбавляли буфером (ГП + 4 мас. % NaCl) в 2 раза. Таким образом, приготовленные ОС содержали 50 мас. %  $WO_3$ , 48 мас. % ГП, 2 мас. % NaCl и имели основной состав, идентичный пробе. Оксид  $WO_3$ , используемый для приготовления градуировочных образцов, был предварительно проанализирован разными методами: прямым ДПТ-АЭС (методика 1), ДПТ-АЭС с предварительным концентрированием примесей [10] и лазерной ионизационной масс-спектропии (ЛИМС).

Установлено, что все примеси выгорают за первые 14 сек, при этом основная часть воль-

Таблица 3

Пределы обнаружения примесей в WO<sub>3</sub>, мкг/г (методика 1)

Аналитическая линия (нм)	Предел обнаружения	Аналитическая линия (нм)	Предел обнаружения
Ag I 328,07	0,3	In I 325,85	2
Al I 308,21	1	Mg I 277,82	2
Ba I 233,52	6	Mn I 279,83	0,5
B I 249,77	10	Ni I 305,08	3
Be I 234,86	0,3	Pb I 283,39	10
Bi I 306,77	0,3	Pt I 265,94	20
Ca II 315,89	20	Sb I 259,81	30
Cd I 228,80	0,5	Si I 251,61	8
Cr II 284,32	4	Sn I 317,5	20
Cu I 327,32	0,3	Tl I 276,79	0,3
Co I 242,49	4	Ti I 308,80	10
Fe I 302,06	0,8	Zn I 213,86	5
Ga I 294,36	0,2	V I 318,53	3
Ge I 265,12	2	Zr II 339,20	50

Таблица 4

Сравнение пределов обнаружения примесей, полученных в дуге постоянного тока по разным методикам, мкг/г

Элемент	Методика 1	ГОСТ 14339.5-91
Al	1	2
Bi	0,3	1
Ca	20	10
Cd	0,5	1
Cr	4	2
Cu	0,3	8
Co	4	2
Fe	0,8	2
Mg	2	2
Nb	не опред.	100
Ni	3	2
Pb	10	2
Sb	30	4
Si	8	1
Sn	20	2
Ti	10	20
Zn	5	2
V	3	20
Zr	50	10
Mo	не опред.	80

фрама остается в кратере электрода. Правильность определения ряда элементов была также проверена на образце WO<sub>3</sub> с известным содержанием примесей (табл. 5).

Пределы обнаружения (3σ-критерий) 35 элементов приведены в табл. 6. Для большинства элементов они почти на порядок ниже, чем в описанной выше методике 1 и составляют 0,01-10 мкг/г. Кроме того, становится возможным определение такой важной примеси как As. Правильность определения As в пробе WO<sub>3</sub> подтверждена сравнением с результатами ЛИМС: 85 ± 10 мкг/г было получено ДПТ-АЭС методом и 100 ± 25 мкг/г – ЛИМС.

Таблица 5

Результаты анализа образца WO<sub>3</sub> с введенными примесями, мкг/г (методика 2, n = 5, P = 0,95)

Элемент	Введено	Найдено
Ag	0,85	1,0 ± 0,2
Al	4,0	4,5 ± 0,7
Au	4,0	4,8 ± 1,0
Bi	2,0	2,5 ± 0,6
Cr	4,0	3,9 ± 0,3
Cu	0,08	0,08 ± 0,01
Fe	4,0	4,1 ± 0,4
In	4,0	3,7 ± 0,6
Mn	2,0	2,2 ± 0,3
Ni	1,0	0,97 ± 0,3
V	8,0	7,5 ± 1,3
Zn	1,0	1,1 ± 0,3

Таблица 6

Пределы обнаружения примесей в WO<sub>3</sub>, мкг/г (методика 2)

Аналитическая линия (нм)	Предел обнаружения	Аналитическая линия (нм)	Предел обнаружения
Ag I 328.07	0,01	Ge I 265.12	0,4
Al I 308.22	0,2	In I 325.85	0,4
As I 234.98	10	Mg II 280.27	0,5
Au I 242.79	3	Mn I 279.82	0,01
B I 249.77	1	Nb II 313.08	80
Ba II 233.53	2	Ni I 305.08	0,4
Be I 234.86	0,02	Pb I 261.41	1
Bi I 306.77	0,3	Pt I 265.94	1
Ca II 317.93	2	Ru I 281.05	5
Cd I 228.80	0,05	Sb I 231.15	5
Co I 306.18	0,6	Si I 251.61	1
Cr II 284.32	0,4	Sn I 317.50	0,4
Cu II 327.39	0,02	Tl I 276.79	0,2
Dy II 339.36	1	Ti II 308.80	0,3
Eu II 281.39	1	Zn I 213.86	0,1
Fe I 302.06	0,2	V I 318.54	0,2
Ga I 294.36	0,2	Zr II 339.20	2
Gd II 303.28	0,5		

Таблица 7

Сравнение пределов обнаружения элементов (мкг/г), полученных атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) и с дугой постоянного тока (ДПТ-АЭС)

Элемент	ИСП-АЭС [18]	ДПТ-АЭС (методика 2)
Al	2,5	0,2
B	2	1
Ba	0,2	2
Ca	1,5	2
Cd	0,25	0,05
Co	1,5	0,6
Cr	1	0,4
Cu	0,25	0,02
Fe	0,7	0,2
Mg	0,1	0,5
Mn	0,5	0,01
Ni	1,5	0,4
Pb	6	1
Si	10	1
Sn	10	0,4
Ti	0,1	0,3
V	0,3	0,2
Zn	0,4	0,1
Zr	0,1	2

В табл. 7 сопоставлены ПО ряда элементов, полученные методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой при распылении в плазму раствора, содержащего 2 % вольфрама [18], и ДПТ-АЭС методикой 2. Как видно, предлагаемая нами методика обеспечивает более низкие ПО для большинства элементов, несмотря на лучшую разрешающую способность и более широкий спектральный диапазон спектрометра с индуктивно связанной плазмой. Несомненным преимуществом ДПТ-АЭС методики является также простота пробоподготовки, поскольку перевод соединений вольфрама в раствор, как правило, является длительной и трудоемкой процедурой.

#### Определение Mo и Re методом атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым двухструйным плазмотроном

Mo и Re являются одними из основных примесей в WO<sub>3</sub> [19]. Влияние Mo на люминесценцию кристаллов CWO и его роль в формировании новых центров люминесценции показаны в работе [20]. Однако определение этих элементов с использованием ДПТ-АЭС мето-

Таблица 8

Результаты метода «введено-найденно», мкг/г ( $n = 7, P = 0.95$ )

Аналитическая линия	Введено	Найденно
Mo I 313,25 нм	3,3	3,1 ± 0,3
Re I 346,47 нм	10 32	10±1,0 34±2,0

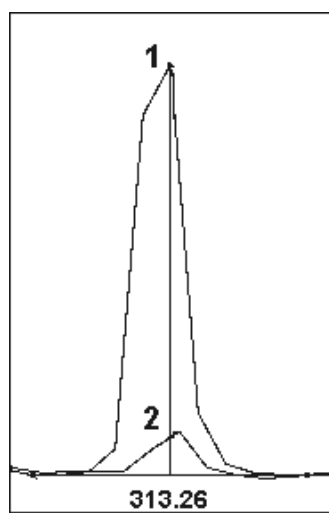


Рис. 2. Аналитическая линия Mo I 313,26 нм (дуговой разряд с графитовыми электродами) для смесей: 1 – графитовый порошок с 2 мас. % NaCl и 0,0016 мас. % Mo ; 2 – графитовый порошок с 2 мас. % NaCl, 50 мас. % WO<sub>3</sub> и 0,0016 мас. % Mo

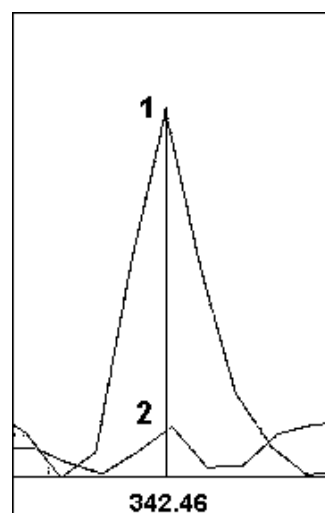


Рис. 3. Аналитическая линия Re I 342,46 нм (дуговой разряд с графитовыми электродами) для смесей: 1 – графитовый порошок с 2 мас. % NaCl и 0,05 мас. % Re; 2 – графитовый порошок с 2 мас. % NaCl, 50 мас. % WO<sub>3</sub> и 0,05 мас. % Re

дик, описанных выше, невозможно из-за сильных влияний матрицы. На рис. 2 и 3 представлены аналитические линии Mo I 313,26 нм и Re I 342,46 нм, полученные в дуге для ГП и графитового порошка, содержащего 50 мас. % WO<sub>3</sub>, в присутствии 2 мас. % NaCl. Концентрация Mo в пробах составляла 16 мкг/г, Re – 500 мкг/г. Как видно из рисунков, в присутствии WO<sub>3</sub> аналитический сигнал элементов практически полностью подавляется. Поэтому для определения молибдена в графитовой дуге обычно проводят его отделение от вольфрама [7].

В отличие от дуги вольфрам не оказывает такого сильного влияния на аналитический сигнал этих элементов в плазме. Поэтому для определения Mo и Re был использован двухструйный дуговой плазмотрон. При разработке методики мы ориентировались на ОС на основе ГП с усиливающей добавкой 15 мас. % NaCl, выбранной ранее [21]. Поэтому все исследуемые модельные образцы содержали 15 мас. % NaCl. Из-за высокого спектрального фона мы использовали 10-кратное разбавление пробы WO<sub>3</sub> буфером, но даже при таком разбавлении наиболее чувствительные линии Mo и Re перекрыты линиями вольфрама. В качестве аналитических были выбраны линии Mo I 313,26 нм и Re I 346,47 нм. На рис. 4 показан участок спектра в области линии Re I 346,47 нм, полученный при введении в плазму ГП, содержащего 10 мас. % WO<sub>3</sub>, без добавки и с добавкой 32 мкг/г Re. Как видно из этого рисунка, сигнал Re хорошо выделяется на фоне основы.

Для количественного определения Mo и Re было важно провести корректное измерение аналитического сигнала на фоне сложно-

го спектра с учетом возможностей программы «АТОМ». Для выбора способа обсчета аналитического пика были приготовлены образцы ГП, содержащие 10 мас. % WO<sub>3</sub> с добавкой Mo (3,3 мкг/г) и Re (10 и 32 мкг/г). Хорошее согласование найденных и введенных концентраций для Mo было получено при выборе минимального значения фона и интегральном измерении интенсивности по двум диодам; для Re – при измерении сигнала по амплитуде и минимальном значении фона. В табл. 8 приведены результаты эксперимента «введено-найденно», свидетельствующие об отсутствии матричных влияний

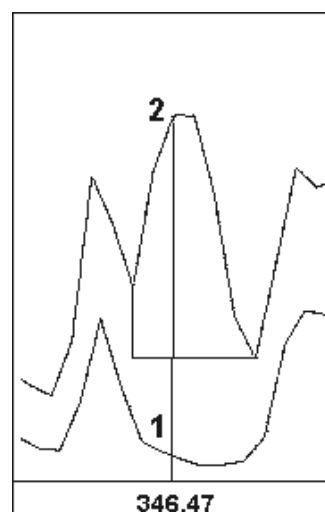


Рис. 4. Эмиссионный спектр в области линии Re I 346,47 нм (дуговой двухструйный плазмотрон) для смесей: 1 – графитовый порошок с 10 мас. % WO<sub>3</sub> и 15 мас. % NaCl (без добавки Re); 2 – графитовый порошок с 10 мас. % WO<sub>3</sub>, 15 мас. % NaCl и 0,0032 мас. % Re

на аналитический сигнал. Относительное стандартное отклонение результатов определения составляет 10 %.

ПО, рассчитанные с учетом коэффициента разбавления, составляют 15 мкг/г для Мо и 30 мкг/г для Re. Несмотря на относительно высокие пределы обнаружения, обусловленные разбавлением пробы и высоким спектральным фоном, в большинстве исследуемых образцов Мо является определяемым элементом и содержится на уровне 50 – 300 мкг/г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, используя способность вольфрама образовывать труднотлетучий карбид в кратере графитового электрода, нам удалось минимизировать спектральные помехи и провести прямое ДПТ-АЭС определение широкого круга примесей в  $WO_3$  с пределами обнаружения 0,01-10 мкг/г. Для определения Мо и Re, на аналитический сигнал которых вольфрам оказывает сильное влияние в графитовой дуге, была использована двухструйная дуговая плазма. Важным достоинством разработанных методик является простота и экспрессность.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Further study of  $CdWO_4$  crystal scintillators as detectors for high sensitivity  $2\beta$  experiments: Scintillation properties and pulse-shape discrimination / L. Bardelli et.al. // Nuclear instruments and methods in physics research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2006. V. 569, № 3. С. 743-753.
2.  $CdWO_4$  bolometers for double beta decay search / L. Gironi et.al. // Optical materials. 2009. V. 31, № 10. P. 1388-1392
3. Особо чистый  $WO_3$  для получения монокристаллов  $CdWO_4$  / И.М. Иванов и [др] // Неорганические материалы. 2008. Т. 44, № 12. С. 1471-1475.
4. Production of the high-quality  $CdWO_4$  single crystals for application in ct and radiometric monitoring / L. Nagornaya et. al. // Nuclear instruments and methods in physics research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2005. V. 537, № 1-2. P. 163-167.
5. Проблемы получения и исследования монокристаллов: Сб. науч. тр. № 21. Харьков: ВНИИ монокристаллов, скнтилляционных материалов и особо чистых веществ, 1988. 135 с.
6. Krivan V., Theimer K.-H. Trace characterization of high-purity molybdenum and tungsten by electrothermal atomic absorption spectrometry, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry and total reflection X-ray fluorescence spectrometry in-

7. Spectrochim. Acta. Part B. 1997. V. 52, № 14. P. 2061-2076
7. Спектрофотометрическое и атомно-эмиссионное определение молибдена в оксиде вольфрама после экстракционного выделения / Л.И. Авраменко и [др.] // Ж. аналит. химии. 1992. Т. 47, № 4. С. 737-740.
8. Hasegawa S.-I. Determination of trace elements in high purity tungsten using solid-phase extraction/ ICP-MS // J. of the Japan Institute of Metals. 2009. V. 73, № 1. С. 15-18.
9. Hornung M., Krivan V. Solid sampling electrothermal atomic absorption trioxide spectrometry for analysis of high-purity tungsten and high-purity tungsten blue oxide. // Spectrochim. Acta. Part B. 1999. V. 54, № 8. С. 1177-1191.
10. Цыганкова А.Р., Чанышева Т.А., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. Химико-атомно-эмиссионный спектральный анализ оксидов тугоплавких металлов с предварительным отделением основы // Тез. докл. I Всерос. конф. МИССФМ. Новосибирск, 2009. С. 74.
11. Мандрик Е.М., Гаранин В.Г. Программируемый генератор возбуждения «Шаровая молния» // Материалы VIII международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2007. С. 26.
12. Жеенбаев Ж., Энгельшт В.С. Двухструйный плазматрон. Фрунзе: Илим, 1983. 200 с.
13. Чанышева Т.А., Шелпакова И.Р. Унифицированный метод атомно-эмиссионного спектрального анализа объектов разной природы // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, № 3. С. 298-306.
14. Shelpakova I.R., Zaksas N.P., Komissarova L.N., Kovalevskij S.V. Spectral methods for analysis of high-purity gallium with excitation of spectra in the two-jet arc plasmatron // J. Anal. At. Spectrom. 2002. V.17, № 3. P. 270-273.
15. Заксас Н.П., Комиссарова Л.Н., Шелпакова И.Р. Анализ индия и его оксида с использованием двухструйного дугового плазматрона // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, спец. вып. С. 89-92.
16. Заксас Н.П., Комиссарова Л.Н., Шелпакова И.Р. Атомно-эмиссионный спектральный анализ высокочистого диоксида теллура с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазматроне // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 3. С. 240-244.
17. Путьмаков А.Н., Комиссарова Л.Н., Шелпакова И.Р. О некоторых возможностях повышения эффективности атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб // Аналитика и контроль. 2008. Т. 12, № 3. С. 120-127.
18. Brener I.B. Direct trace element analysis of tungsten powders, alloys and related materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) // J. Anal. At. Spectrom. 1987. V. 2, № 6. P. 637-644.



19. Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ высокой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.  
20. Оптические и люминесцентные свойства монокристаллов  $\text{CdWO}_4$  и  $\text{CdWO}_4:\text{Mo}$  / О.В. Ржевская и [др] // Оптика и спектроскопия. 2008. Т. 104, № 3. С. 415-422.

21. Заксас Н.П., Шелпакова И.Р., Герасимов В.А. Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в порошковых пробах разной природы с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазмотроне // Ж. аналит. химии. 2004, Т. 59, № 3. С. 254-260.

## DIRECT ATOMIC EMISSION SPECTRAL ANALYSIS OF TUNGSTEN OXIDE USING A DIRECT CURRENT ARC AND A TWO-JET ARC PLASMA

*L.N. Komissarova, E. P. Moiseenko, N.P. Zaksas, A.I. Saprykin*

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS  
630090, Russia, Novosibirsk, Pr. Akademika Lavrent'eva 3  
[zak@niic.nsc.ru](mailto:zak@niic.nsc.ru)*

In this paper the direct atomic emission spectral techniques for analysis of tungsten (VI) oxide are presented. A direct current arc with graphite electrodes was used for multielement analysis. The use of calibration samples imitating the matrix composition of the sample allowed determining 35 impurities with detection limits at the level of 0.01-10  $\mu\text{g g}^{-1}$ . A high-powered two-jet arc plasma was used for molybdenum and rhenium determination with detection limits 15 and 30  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectively. The information content and simple sample preparation are the important advantages of these techniques.

**Key words:** atomic emission spectrometry, direct current arc, two-jet arc plasma, tungsten oxide, cadmium tungstate, impurity composition.