

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ДОМІШОК У МАГНІЙТЕРМІЧНОМУ ЦИРКОНІЙ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОЇ СПЕКТРОМЕТРІЇ

О.М. Кулик, О.М. Бугай, Ю.В. Рогульський, О.Б. Лисенко*

Інститут прикладної фізики НАН України, вул. Петропавлівська, 58, м. Суми, 40030

E-mail: caine@ipflab.sumy.ua, alex_bug@hotmail.ru, rogulsky@pochta.ru

**Сумський державний університет, вул. Р.-Корсакова, 2, м. Суми, 40007*

Вибрана оптимальна методика приготування рідких проб зі зразків металічного цирконію для подальшого аналізу методом атомної-абсорбції. Показана можливість кількісного визначення складу домішок в цирконієвому матеріалі за допомогою електротермічної атомно-абсорбційної спектрометрії. Наведені результати вимірювань вмісту домішок у зразку цирконію, отриманому магнійтермічним способом.

ВСТУП

Властивості цирконію давно зацікавили науковців [1-3]. Але труднощі з якими позбавлялися значної кількості домішок, що надавали металу крихкості, довго не дозволяли йому знайти широкого застосування. Згодом частку домішок зуміли зменшити до прийнятних у промисловості концентрацій, але для ядерної техніки проблема до цих пір залишається актуальною.

Атомно-абсорбційна спектрометрія (ААС) – найбільш доречний метод для визначення концентрації «слідових» домішок металів у будь-яких зразках. Такий стан справ обумовлений високою чутливістю методу (10^{-4} - 10^{-7} %), винятковою селективністю і відносно невеликими грошовими витратами на аналітичне обладнання. Тому ААС, краще за інших, пристосована для виконання подібних задач у промисловості та науково-дослідних роботах [4-7].

При контролі якості металічного цирконію реакторної чистоти існує необхідність забезпечення знаходження вмісту домішок на рівні 10^{-1} - 10^{-5} %, що вказує на можливість застосування даного аналітичного методу, як основного.

ААС з електротермічною атомізацією проби (ЕТА) мало придатна для визначення цирконію, тому його концентрацію частіше визначають іншими методами [8-14]. Недостатня селективність визначення, за допомогою полуменевої ААС, часто примушує вдаватися до попереднього відокремлення цирконію чи зближення складів проб і стандартних розчинів. Але під час аналізу домішок в цирконії, можна припустити, що складнощі не повинні виникати. Головне, щоб вистачало чутливості методу для визначення аналіту (тобто елемента вміст якого визначають), бо в зразку його може бути дуже мало.

За деякими елементами ААС з ЕТА має більшу чутливість, ніж полуменева ААС на 1-2 порядки. Додатковою перевагою ААС з ЕТА є те, що при аналізі одного елемента, використовується значно менша кількість проби, ніж для визначення в полум'ї.

Останніми роками для поліпшення аналітичних характеристик методу ААС з ЕТА запропоновано використання так званих перманентних модифікаторів, які змінюють умови взаємодії аналіту і графітової поверхні печі у процесі аналізу «проблемних» елементів, що утворюють жаростійкі карбіди на поверхні печі [15-17]. Цирконій є одним з таких елементів. Його властивість утворювати карбіди з графітом печі може бути використана в якості перманентної модифікації графітової поверхні

для надійного аналізу інших металів – домішок у цирконієвих матеріалах.

Мета даної роботи – перевірити згадану вище ідею в аналітичній практиці, вивчити можливість застосування методу ААС з ЕТА для визначення вмісту домішок інших металів у цирконієвих матеріалах.

ЕКСПЕРИМЕНТ І РЕЗУЛЬТАТИ

Вимірювання проводили з використанням серійних атомно-абсорбційних приладів: спектрофотометра С-115 М1 та комплексу КАС 120.1 (обидва виробництва ВАТ “Selmi” (м. Суми, Україна), причому С-115 М1 налаштований на полуменеву ААС, а КАС 120.1 – на ААС з ЕТА) [18].

Спектрофотометр С-115 М1 – однопроменевий двоканальний спектрофотометр з полуменевим атомізатором, дейтерієвим коректором фону, цифровою реєстрацією. Наявність комп'ютера дозволяє автоматизувати процес вимірювання і обробки інформації, збільшує точність і відтворюваність результатів аналізу.

До складу приладу КАС-120.1 входять: а) спектрофотометр С-115 М1; б) приставка “Графіт-2”; в) пристрій подачі проб; г) персональний комп'ютер. Комплекс оснащений як полуменевим атомізатором, так і електротермічним атомізатором А-5, аналогом печі Массмана. Для атомізації використовується графітова порожниста трубка (довжина – 28 мм, внутрішній діаметр – 6 мм). Температурний діапазон роботи печі 290-3340 К, швидкість розігрівання в стандартному режимі до 2000 К/с, похибка установки температури ± 20 К, об'єм проби, що дозується – 5-50 мкл.

Використовували печі виробництва фірми “LEG”, м. Харків (стандартні), а також фірми “Karl Zeiss Jenna” (“KZJ”) [19]. Джерелом характеристичного випромінювання вимірюваних елементів слугували лампи з порожнистим катодом. В якості захисного газу застосовували аргон. Тиск аргону на виході з редуктора був на рівні 5 атмосфер. Для охолодження атомізатора подавали воду під тиском 1-2 атмосфери.

Досліджували три зразки металічного цирконію, отримані магнійтермічним (ASTM-B-350) технологічним методом, що надійшли з НТЦ «Харківський фізико-технічний інститут». Кожен зразок попередньо промивали бідистильованою водою з перемішуванням в ультразвуковому диспергаторі (УЗДН), щоб позбутися привнесеного бруду,

Пробопідготовку звели до розкладання цирконію фтористоводневою кислотою. Для вимірювання методом ААС з ЕТА, зразок металічного цирконію, масою 0,02-0,05 г, поміщали в поліетиленову пробірку Еппендорфа (далі еппендорф). Окремий еппендорф використовували для «холостої» проби. У кожен з них вносили по 0,5 мл бідистилляту. Дозатором, по 20 мкл, в еппендорф з Zr додавали концентровану HF до повного розчинення металу. Таку ж кількість фтористоводневої кислоти відміряли в емність для «холостої» проби. Об'єм розчину в еппендорфах ввели бідистильованою водою до 1 мл.

Відповідно, для вірогідного визначення концентрації домішок в металічному цирконії за допомогою полуменевої ААС, готували пробу об'ємом 100 мл у фторопластовому посуді.

Для приготування калібрувальних розчинів, використовували стандартні зразки водних розчинів солей металів: ПК-1 (Al, Cu); ГСОПМ-3 (Sn); ГСОПМ-23 (Cd, Mn, Pb); ГСОПМ-24 (Co, Fe, Ni); ГСОПМ-25 (Mg); ГСОПМ-26 (Cr); ГСОПМ-27 (K, Li, Na); ГСОПМ-29 (Be) і стандарту Si, згідно ГОСТ 84212-76.

Аналіз проводили згідно з загальноприйнятими методичними рекомендаціями [20]. Елементи Al, Be, Cd, Co, Cr, Cu, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si, визначали за основними, найбільш чутливими (1:1),

резонансними лініями з довжиною хвилі 309,3; 234,9; 228,8; 240,7; 357,9; 324,7; 766,5; 670,8; 285,2; 279,5; 589,0; 232,0; 283,3; 251,6 нм, відповідно. А для Fe і Sn вибрали стабільні альтернативні аналітичні лінії 372,0 (1:3) і 286,3 (1:2) нм. Спектральна ширина щілини задавалася 0,4 нм, окрім випадків з Be, Cd, Fe, K, Li, Mn, Na, де була 1,0 нм та Co, Ni – 0,1 нм.

Калібрування проводили за трьома розчинами з концентраціями в мг/л: 0 – 0,01 – 0,02 (Mg); 0 – 0,025 – 0,05 (Be, Cd, Li, Mn); 0 – 0,05 – 0,1 (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn); 0 – 0,5 – 1 (K); 0 – 1 – 2 (Na); 0 – 2 – 4 (Si). Розчини вносили в піч мікродозатором МД-10, за виключенням випадків з берилієм, кобальтом, літієм, нікелем та оловом (МД-20), що відповідало об'ємам проби 10 і 20 мкл.

Калій та натрій визначали емісійним методом у полум'ї пропан-повітря (максимальна температура не більше 2200 К).

Програму електротермічного атомізатора компоували стандартними кроками: висушуванням рідини при 360–380 К на протязі 40 с і 20 с; піролізом при 770 К (Pb, Cd), 870 К (Li), 1070 К (Si), 1270 К (Al, Be, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni) з продуванням аргоном 0,007 м³/ч; атомізацією при 2070 (Cd), 2270 (Mg, Pb), 2570 (), 2670 (Be.), 2770 (Al, Co, Cu, Fe, Mn, Si, Sn), 2870 (Cr, Ni) К, 2970 (Li) на протязі 5 с у режимі “газ-стоп” і наступним відпалюванням печі (~ 3000 К) з включеним потоком захисного газу. В термічній програмі для олова виключили стадію піролізу, щоб запобігти втрат летючих хлоридів.

Атомно-абсорбційний сигнал сканувався з періодом 0,016 с і оброблявся комп'ютером. Результати вираховували усередненням не менш чим трьох паралельних виміряних значень. Для кожного аналіта отримували по п'ять результатів вимірювань з відносним середньоквадратичним відхиленням (ВСКВ) не більше ніж 15%, які далі усереднювались згідно ГОСТ 8.532-202. Одержані дані приводяться в таблиці 1.

Таблиця 1 – Вміст домішок металів у зразках магнійтермічного цирконію

Эл-т	1		2		3	
	конц., мг/кг	ВСКВ, %	конц., мг/кг	ВСКВ, %	конц., мг/кг	ВСКВ, %
Al	10,08	8,1	6,39	7,0	5,69	5,7
Cd	0,259	9,9	0,31	13,0	0,288	2,2
Co	0,180	8,2	0,151	17,2	0,254	13,9
Cr	35,82	0,7	37,65	1,1	36,22	0,6
Cu	12,81	8,9	6,6	14,5	5,1	12,7
Fe	118,5	7,4	62,61	14,2	54,13	12,2
Li	0,185	12,0	0,159	13,2	0,239	17,8
Mg	59,7	10,4	56,93	9,2	57,1	7,3
Mn	56,5	1,7	28,5	2,9	32,0	2,4
Na	25,87	0,2	25,73	0,5	25,79	1,1
Ni	12,62	14,0	13,05	6,2	16,69	14,7
Pb	8,23	9,2	6,85	9,3	4,69	11,8
Si*	47,4	14,9	48,96	17,1	45,14	11,8
Sn	6,52	9,9	8,34	15,1	5,68	11,1

* элемент атомизировался в графитовых печах “KZJ”

Відсутність в таблиці берилію та калію, пояснюється тим, що їх концентрації менші ніж межа виявлення.

Достовірність отриманих вище результатів додатково перевіряли альтернативним методом добавок, де для аналізу використовували зразок «1» магнітермічного цирконію.

Метод добавок потребує більшої кількості проби, тому її об'єм довели до 5 мл, пропорційно збільшивши кількість інших складників (в даному випадку, маса цирконію була 185 мг).

Приготування до вимірювань обмежили розведенням базової проби до певного ступеню (Al, Co, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Si, Sn – 1:10; Cr – 1:100; Cd, Mg – 1:1000), підбору об'єму (Al, Cd, Co, Cr, Fe, Li, Mg, Mn, Pb – 10 мкл; Cu, Ni, Sn – 20 мкл; Si – 50 мкл) та концентрації добавки (Cd – 0,5 мг/л; Mn – 2,5 мг/л; Co, Cr, Cu, Li, Mg, Ni, Pb, Sn – 5 мг/л; Al, Fe – 50 мг/л; Si – 1000 мг/л).

Згідно заданих параметрів, одержали аналітичні сигнали від домішок в магнітермічному цирконії на приладі КАС-120. Виміряні значення аналітичних сигналів обробляли за допомогою спеціально написаної комп'ютерної програми для розрахунку концентрацій домішок металів у магнітермічному цирконії.

Обов'язковими умовами коректного визначення концентрацій домішок методом добавок є близька до лінійної залежність результатів вимірювання сигналів від розчинів з примусовим додаванням аналіту (добавкою) і сумірність добавки та концентрації аналіта в пробі. Якщо для вимірюваних елементів дані умови справджувалися, розраховані концентрації були близькі або співпадали з концентраціями отриманими методом калібрувальної кривої (таблиця 2).

Таблиця 2 – Концентрації домішок металів у магнітермічному цирконії одержані за методом добавок

Эл-т	Концентрація, мг/кг
Al	15,03
Cu	13,01
Fe	140,0
Pb	15,45

ВИСНОВКИ

Атомно-абсорбційна спектрометрія придатна для визначення вмісту «слідових» домішок металів у цирконії, одержаному магнітермічним способом, це пов'язано з високою чутливістю і селективністю методу. Модифікація поверхні графітової печі цирконієвою матрицею проби не перешкоджає надійному аналізу домішок Al, Cu, Fe, Pb. Тому метод атомно-абсорбційної спектрометрії з електротермічною атомізацією у графітових печах може бути з успіхом використаний для надійного визначення вмісту вказаних елементів.

SUMMARY

DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS CONTENT IN MAGNESIUM THERMAL ZIRCONIUM BY THE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

Kulik A.N., Buhay O.M., Rogulsky Yu.V., Lysenko O.B.*

Institute of Applied Physics, National Academy of Science of Ukraine, Petropavlovskaya Str., 58, Sumy, Ukraine, 40030

E-mail: caine@iplab.sumy.ua, alex_bug@hotmail.ru, rogulsky@pochta.ru

**Sumy State University, R-Korsakova Str., 2, Sumy, Ukraine, 40007*

The optimal technique of liquid sample preparation of metallic zirconium was selected. The possibility of quantitative analysis of zirconium materials by atomic absorption spectrometry was

shown. Results of analysis of zirconium, which was produced by magnesium thermal method, are presented.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Блюменталь У.Б. Химия циркония / Под ред. Л.Н. Комисаровой и акад. В.И. Спицина / Пер. с англ. – М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 344 с.
2. Елинсон С.В., Петров К.И. Аналитическая химия циркония и гафния. – М.: Наука, 1965. – 240 с.
3. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть 2. // Шахно И.В., Шевцова З.Н. и др. / Под ред. чл.-корр. Большакова К.А. – М.: Высшая школа, 1978. – 360 с.
4. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционная спектроскопия. – Л.: Химия, 1983. – 144 с.
5. Гармаш А.В. Введение в спектроскопические методы анализа. Оптические методы анализа. – М.: Высший химический колледж РАН, 1995. – 38 с.
6. Schneider G., Krivan V. Slurry and Liquid sampling using electro thermal atomic absorption spectrometry for the analysis of zirconium dioxide based materials // Spectrochim. Acta. – 1995. – V. 50B. – P.1557-1571.
7. Кулик А.Н., Бугай А.Н., Рогульский Ю.В., Лысенко О.Б. Определение содержания следовых элементов в эталонных образцах галлия методом атомно-абсорбционной спектроскопии // Вісник СумДУ. – 2007. – № 2. – С.91-93.
8. Gordon Jr. N.E., Jacobs R.M. Spectrographic Determination of Impurities in Zirconium and Hafnium // Analytical Chemistry. – 1953. – V. 25. – № 11. – P.1605 -1608.
9. Мухина З.С., Никитина Е.И., Буданова Л.М. и др. Методы анализа металлов и сплавов. – М.: Государственное издательство оборонной промышленности, 1959. – 528 с.
10. Елинсон С.В., Петров К.И. Цирконий. Химические и физические методы анализа. – М.: Издательство главного управления по использованию атомной энергии при Совете министров СССР, 1960. – 211 с.
11. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия фтористых соединений циркония и гафния. – Л.: Наука, 1971. – 115 с.
12. Малютина Т.М., Конькова О.В. Аналитический контроль в металлургии цветных и редких металлов. – М.: Металлургия, 1988. – 240 с.
13. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. – М.: Металлургия, 1991. – 432 с.
14. Григорова А.В., Сиробаба Ю.В. Атомно-эмиссионное с индуктивно-связанной плазмой определение Са, К, Li и Mg в металлургическом цирконии высокой чистоты // VI Всеукраїнська Конференція молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії. 3-6 червня 2008, м. Харків. - С. 12.
15. Volynsky A.B. Application of graphite tubes modified with high-melting carbides in electrothermal atomic absorption spectrometry. I. General approach // Spectrochim. Acta. – 1998. – V. 53 B. – P. 509-535.
16. Volynsky A.B. Application of graphite tubes modified with high-melting carbides in electrothermal atomic absorption spectrometry. II. Practical aspects // Spectrochim. Acta. – 1998. – V. 53 B. – P. 1607-1645.
17. Вольнский А.Б. Химические модификаторы в современной электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // ЖСАХ. – 2003. – Т. 58. – С. 905-921.
18. Заводская лаборатория. – 1993. – Т. 59, № 11. – С. 65.
19. Кулик А. Н., Бугай А. Н., Рогульский Ю. В., Лысенко О. Б. Исследование износоустойчивости графитовых печей атомно-абсорбционного спектрометра посредством ванадиевого теста // Вісник СумДУ. – 2004. – № 8. – С. 89-95.
20. Атомно-абсорбционная спектроскопия: Методические рекомендации. – Сумы: ПО “Электрон”, ЦЕЛ, 1994. – 36 с.

Кулик О.М., молодший науковий співробітник;

Бугай О.М., кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник;

Рогульський Ю.В., кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник;

Лисенко О.Б., кандидат фіз.-мат. наук, доцент кафедри моделювання складних систем

Надійшла до редакції 28 листопада 2008 р.