

# ВЛИЯНИЕ СУЛЬФАТНОЙ МАТРИЦЫ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПРИМЕСЕЙ В РЕАКТОРНОМ ЦИРКОНИИ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ

*А.Н. Кулик, А.Н. Бугай, Ю.В. Розульский, В.Ю. Ильяшенко*  
*Институт прикладной физики НАН Украины, Сумы, Украина*  
*E-mail: lexucaine@yandex.ua*

Способом «введено–найдено» проверена возможность определения примесей металлов в сернокислотной циркониевой пробе. Оптимизированы температурные режимы электротермического атомизатора для определения примесных элементов. Предложена интерпретация результатов определения примесей в пробах, полученных путем разложения металлического циркония серной кислотой.

## ВВЕДЕНИЕ

Для эффективного развития современной ядерной энергетики необходим цирконий реакторной чистоты [1]. Цирконий, используемый для изготовления деталей реактора, обладает ковкостью и механической прочностью, коррозионной стойкостью и не захватывает нейтроны лишь при минимальном содержании примесей кислорода, гафния, бора, кадмия и других элементов. Массовые доли примесей не должны превышать тех, которые указаны в нормативных документах (ТУ95.46-82, ТУ95.2185-90, ASTM-B-350). Контролировать столь малые количества традиционными химическими методами [2-4] и методом электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом довольно затруднительно вследствие их высокого предела обнаружения, а применение других современных физических методов (резонансных ядерных реакций, масс-спектрометрии с лазерной абляцией, атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой) дорого или ресурсоемко. Помочь в решении данной задачи способна атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) с электротермическим атомизатором (ЭТА), предназначение которой – измерение содержания «следовых» элементов в различных материалах [5]. ААС с ЭТА обладает высокими чувствительностью и селективностью в сочетании с относительно небольшими затратами на аналитическое оборудование.

Однако анализ литературных источников показал, что ААС для определения примесей в реакторном цирконии применяется редко. Возможно подобная ситуация объясняется химической устойчивостью высокочистого циркония, что затрудняет переводение его в раствор. А жидкая проба часто является одним из условий измерения методом ААС.

Жидкие пробы могут быть приготовлены растворением образцов циркония в плавиковой кислоте [6], тогда как большинство имеющихся методик подразумевает азотнокислую матрицу. Авторы разработали методики для фторидной матрицы и получили вполне приемлемые по большинству определяемых элементов результаты, соответствующие заданным стандартам, т. е. концентрации примесей

были ниже, чем допустимые в ТУ [7, 8]. Способом «введено–найдено», обнаружены элементы Al, Be, Si (далее – проблемные элементы), которые невозможно или нежелательно измерять в пробах, приготовленных на основе плавиковой кислоты, потому, что в процессе анализа теряется значительное количество аналита [8].

Также известно, что цирконий растворяется в смеси серной кислоты и сульфата аммония [6, 9] (далее сернокислотная циркониевая проба).  $H_2SO_4$  является практически единственной приемлемой альтернативой HF. Положительной стороной замены фторидной матрицы на сульфатную есть отсутствие взаимодействия со стеклянной посудой и кварцевыми окнами атомизатора, а отрицательной – влияние на аналитический сигнал определяемой примеси [9].

Цель данной работы – проверка и оптимизация методики определения примесей в сернокислотных циркониевых пробах методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии (ЭТААС) с использованием способа «введено–найдено».

## ЭКСПЕРИМЕНТ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Измерения проводили на атомно-абсорбционном спектрометре С115-М1, оснащенном приставкой для электротермического анализа «Графит-2» (комплекс КАСС-120.1 [10] производства ОАО SELMI, Украина).

Комплекс оборудован электротермическим атомизатором А-5, аналогом печи Массмана. Атомизация пробы происходит в графитовой трубчатой печи (длиной 28 мм, внутренним диаметром 6 мм). Температурный диапазон работы печи: 290...3340 К, скорость разогревания в стандартном режиме – до 2000 К/с, погрешность установки температуры  $\pm 20$  К, объем подаваемой пробы – 5...50 мкл.

Использовали печи производства фирмы ЛЭГ (Харьков), а также фирмы «Karl Zeiss Jena» [11]. Источником характеристического излучения измеряемых элементов служили лампы с полым катодом ЛТ-2 и ЛТ-6. Влияние неселективного поглощения света устранялось с помощью дейтериевого корректора фона.

Исследовали образец металлического циркония,

полученного йодидным методом (ТУ95.46-82), который предоставлен ННЦ «Харьковский физико-технический институт». Образец предварительно промывали бидистиллированной водой, концентрированной азотной кислотой и повторно бидистиллируют с перемешиванием в ультразвуковом диспергаторе (УЗДН-А (SELM)), чтобы избавиться от привнесенных загрязнений. Дальнейшая подготовка пробы заключалась в растворении циркония смесью серной кислоты и сернокислового аммония [6].

Навеску циркония массой 1 г переносили в кварцевый стакан; добавляли 3 г сернокислового аммония и 6 мл серной кислоты (1,84 г/см<sup>3</sup>); стакан накрывали часовым стеклом. Смесь нагревали на электроплитке при температуре 600...700 К до полного растворения навески с дальнейшим выпариванием раствора вплоть до образования влажных солей. Остаток растворяли в бидистиллированной воде. После охлаждения раствор переливали в мерную колбу емкостью 100 мл, и объем раствора доводили до отметки. В отдельном стакане готовили «холостой» раствор. Для уменьшения неселективного поглощения готовили растворы, разбавленные в 10 раз.

Для приготовления калибровочных растворов использовали стандартные образцы водных солей металлов: 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 (Li); ГСОПМ-29 (Be) и стандарт раствора Si, приготовленного согласно ГОСТ 4212-76.

Элементы Al, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Si определяли по основным, наиболее чувствительным (1:1), резонансным линиям на длинах волн: 309,3; 234,9; 228,8; 240,7; 357,9; 324,7; 670,8; 285,2; 279,5; 232,0; 283,3; 251,6 нм соответственно. Для Fe и Sn выбирали стабильные альтернативные линии 372,0 (1:3) и 286,3 (1:2) нм. Спектральную ширину щели задавали равной 0,4 нм, при определении Be, Cd, Fe, Li, Mn ширина щели равнялась 1,0 нм.

Калибровку проводили по трем растворам с концентрациями в мг/л: 0 – 0,025 – 0,05 (Be, Cd, Li, Mn); 0 – 0,05 – 0,1 (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb); 0 – 1,25 – 2,5 (Si); 0 – 5 – 10 (Sn). Растворы вносили в печь микродозатором МД-10, за исключением случаев с кобальтом, литием и никелем (МД-20), что соответствовало объемам пробы 10 и 20 мкл.

Атомно-абсорбционный сигнал сканировался с шагом 0,016 с и обрабатывался компьютером. Результаты вычислялись усреднением не менее трех параллельно измеренных значений.

Во время серии пробных измерений было замечено, что сульфатная матрица активно разрушает стенку печи атомизатора, а изменение графитовой поверхности сказывается на значении и форме аналитического сигнала. Чтобы определить степень влияния сернокислотной циркониевой матрицы, измеряли содержание выбранных элементов в стандартно приготовленной пробе способом «введено-найденно» [8]. Для каждого измеряемого элемента в качестве «введено» выбирали такое его количество,

которое использовали для получения промежуточной концентрации при построении калибровочного графика по трем точкам. В присутствии «введено» готовили растворы на базе сернокислотной циркониевой пробы, разбавленной в 10 раз; определяли содержание аналита в растворах «найденно».

Если концентрации «введено» и «найденно» совпадали в пределах допустимой погрешности, делался вывод об отсутствии влияния матрицы при анализе данного элемента, а если нет – производилась коррекция термической программы с целью получения наибольшего совпадения. Скорректированные параметры термической программы брали за основу при последующих измерениях.

Оптимизированные программы электротермического атомизатора для сернокислотных проб состояли из следующих шагов: высушивания жидкости при 360...380 К в течение 60 с и пиролиза при 770 К (Cd – 15 с; Li – 10 с), 870 К (Pb – 10 с), 1070 К (Fe, Si, Sn – 10 с; Al – 5 с), 1270 К (Be – 20 с; Co, Cr, Cu, Mn – 10 с; Mg, Ni – 5 с) с продувкой аргоном 0,007 м<sup>3</sup>/ч; атомизации при 2070 К (Cd, Pb), 2470 К (Mg), 2570 К (Sn), 2670 К (Be, Mn), 2770 К (Cu, Si), 2870 К (Al, Fe, Co, Cr), 2970 К (Li), 3070 К (Ni) на протяжении 5 с в режиме «газ-стоп» (кроме Mg, где максимальный обдув не выключался) и последующего отжига печи (~3000 К) с включенным потоком защитного газа. Окончательные результаты приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Результаты определения примесей в сернокислотной циркониевой пробе методом «введено-найденно»

| Элементы | Концентрация        |                 |        |
|----------|---------------------|-----------------|--------|
|          | «Введено»,<br>мкг/л | «Найденно»      |        |
|          |                     | конц.,<br>мкг/л | RSD, % |
| Al       | 50                  | 57,2            | 13,2   |
| Be       | 50                  | 47,5            | 3,0    |
| Cd       | 50                  | 44,9            | 5,9    |
| Co       | 100                 | 102,7           | 5,0    |
| Cr       | 50                  | 80,5            | 7,1    |
| Cu       | 50                  | 44              | 5,4    |
| Fe       | 500                 | 472,2           | 12,1   |
| Li       | 69,4                | 65,8            | 5,4    |
| Mg       | 50                  | 32              | 24,5   |
| Mn       | 50                  | 48,8            | 0,6    |
| Ni       | 600                 | 549,7           | 5,2    |
| Pb       | 100                 | 43,4            | 4,3    |
| Si       | 2500                | 330             | 25,3   |
| Sn       | 5000                | 1811            | 0,2    |

Исходя из полученных данных, можно заключить, что для большинства элементов сульфатная матрица менее приемлема, чем фторидная. К примеру, в случае Cr имеется незначительное превышение концентрации, которое объясняется наличием его в серной кислоте или модифицирующим влиянием циркония. Данное предположение может быть

справедливым и для других элементов, находящихся в той же пробе. Однако значения «найденно» у них преимущественно меньше, чем «введено», что указывает на могло быть чрезмерное значение вычитаемого сигнала холостой пробы, а для Mg – максимальный поток аргона во время атомизации, то элементы Pb, Si, Sn в сернокислотной циркониевой пробе правильно измерить нельзя. Причем, если содержание свинца и олова можно определять во фторидной циркониевой матрице [12], то для опре-

деления кремния нужен альтернативный ААС с ЭТА метод анализа.

Содержание примесей измеряли в двух пробах, приготовленных пропорционально указанным выше количествам реагентов. Одна проба «16,35» готовилась в автоклаве (конечный объем 10 мл, содержание циркония – 16,35 г/л), а другая – «19,62» в стакане (конечный объем 50 мл, содержание циркония – 19,62 г/л). Анализировали как неразбавленные пробы, так и разбавленные в 10 раз (табл. 2).

Таблица 2

Содержание примесей металлов в образце циркония, полученного йодидным способом

| Элементы | Проба «16,35»  |        |                |        | Проба «19,62»  |        |                |        |
|----------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|
|          | неразбавленная |        | разб. в 10 раз |        | неразбавленная |        | разб. в 10 раз |        |
|          | конц., мг/кг   | RSD, % | конц., мг/кг   | RSD, % | конц., мг/кг   | RSD, % | конц., мг/кг   | RSD, % |
| Al       | 17,10          | 19,6   | 15,40          | 13,8   | 22,02          | 3,0    | 34,82          | 14,5   |
| Be       | < 0,001        | —      | н.д.           | —      | < 0,001        | —      | н.д.           | —      |
| Cd       | 0,016          | 38,9   | н.д.           | —      | 0,041          | 22,0   | н.д.           | —      |
| Co       | 0,482          | 10,4   | н.д.           | —      | 0,099          | 9,9    | —              | —      |
| Cr       | *              | —      | 36,89          | 27,5   | *              | —      | 17,64          | 6,0    |
| Cu       | 5,510          | 59,3   | 5,610          | 85,5   | 2,623          | 37,6   | 2,384          | 94,2   |
| Fe       | 83,96*         | 12,9   | 182,4          | 9,6    | 31,76          | 13,7   | 30,66          | 16,8   |
| Li       | < 0,010        | —      | н.д.           | —      | < 0,010        | —      | н.д.           | —      |
| Mg       | *              | —      | 11,10          | 22,9   | *              | —      | —              | —      |
| Mn       | 1,381          | 12,1   | 3,196          | 11,4   | 0,463          | 16,4   | 0,933          | 18,4   |
| Ni       | 37,66          | 12,8   | н.д.           | —      | 26,62          | 17,5   | н.д.           | —      |
| Pb       | 3,420          | 3,8    | 5,910          | 80,7   | 4,943          | 7,9    | 9,384          | 12,4   |
| Si       | н.д.           | —      | н.д.           | —      | н.д.           | —      | н.д.           | —      |
| Sn       | 1,920          | 22,5   | н.д.           | —      | 0,033          | 173,0  | н.д.           | —      |

\* – сигнал вышел за пределы измеряемого диапазона; н. д. – концентрация элемента ниже предела обнаружения; — – численное значение не определено или отсутствует

Значения измеренных сигналов при анализе примесей в циркониевых сернокислотных пробах снижались, и это не позволяло достоверно определять малые содержания элементов (Be, Li), особенно, если чувствительность резонансной линии (Si, Sn) низкая. Неразбавленные пробы давали аналитические сигналы с высоким содержанием фона, вплоть до выхода за пределы измеряемого диапазона (Cr, Fe, Mg), а после разбавления фон резко уменьшался, но при этом аналитические пики оказывались близкими к пикам холостой пробы или даже меньшими (Co, Mg). Отдельные измеряемые элементы могли присутствовать в серной кислоте, сульфате аммония или вытравиться из стекла посуды в процессе пробоподготовки, искажая результаты анализа. Следствием близости или даже пересечения аналитических и холостых измеренных значений есть большие относительные стандартные отклонения (RSD).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сернокислотные циркониевые пробы пригодны для определения содержания Al и Be – проблемных элементов при измерении во фторидной матрице, но использование их при измерении других примесей в реакторном цирконии не рекомендуется вследствие разрушительного воздействия на графитовую печь,

частичного подавления аналитических сигналов и наличия высокого фона. Если же содержание примесей в образцах сравнимо с концентрациями, используемыми в эксперименте «введено–найденно», то метод ААС с ЭТА может применяться для определения выбранных «следовых» элементов. Исключение составляют проблемные для сульфатной матрицы элементы: Pb, Sn и Si.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. В.М. Ажажа, В.С. Вахрушева, М.Л. Коцарь, В.С. Красноруцкий, С.В. Ладохин, В.И. Лапшин, К.А. Линдт, А.П. Мухачев, И.М. Неклюдов, И.А. Петельгузов, М.П. Уманец, А.П. Чернов, В.Н. Шишкин. Кальциетермический цирконий для атомной энергетики Украины // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* (81). 2002, № 3, с. 74-82.
2. З.С. Мухина, Е.И. Никитина, Л.М. Буданова, Р.С. Володарская, Л.Я. Поляк, А.А. Тихонова. *Методы анализа металлов и сплавов*. М.: Государственное издательство оборонной промышленности, 1959, 528 с.
3. С.В. Елинсон, К.И. Петров. *Цирконий. Химические и физические методы анализа*. М.: Издатель-

ство главного управления по использованию атомной энергии при Совете министров СССР, 1960, 211 с.

4. С.В. Елинсон, К.И. Петров. *Аналитическая химия циркония и гафния*. М.: «Наука», 1965, 240 с.

5. Л.А. Ермаченко, В.М. Ермаченко. *Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью*. М.: ПАИМС, 1999, 220 с.

6. У.Б. Блюменталь. *Химия циркония*. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, 344 с.

7. О.М. Кулик, О.М. Бугай, Ю.В. Рогульский, О.Б. Лисенко. Визначення домішок у магнійтермічному цирконії методом атомно-абсорбційної спектрометрії // *Вісник Сумського держ. університету*. 2008, №2, с. 200-204.

8. А.Н. Кулик, А.Н. Бугай, Ю.В. Рогульский, О.Б. Лисенко. Исследование матричных эффектов при определении примесей в цирконии методом атомно-абсорбционной спектрометрии // *Журнал нано- та електронної фізики*. 2009, т. 1, №2, с. 49-54.

9. Н.К. Бельский, Е.Л. Тимашук, Л.И. Очертянова, А.В. Гармаш. Определение тугоплавких карбидообразующих элементов Zr, Hf и Nb методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии // *Журнал аналитической химии*. 1994, т. 49, №8, с. 825-829.

10. *Атомно-абсорбционная спектроскопия: Методические рекомендации*. Сумы: ПО “Электрон”, ЦЗЛ, 1994, 36 с.

11. А.Н. Кулик, А.Н. Бугай, Ю.В. Рогульский, О.Б. Лисенко. Исследование износоустойчивости графитовых печей атомно-абсорбционного спектрометра посредством ванадиевого теста // *Вісник Сумського держ. університету*. 2004, №8, с. 89-95.

12. Yu.V. Rogulsky, A.A. Gudakova, A.N. Kulik, A.N. Buhay. Determination of impurity content in the reactor zirconium by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization in the graphite furnace // *Методы и объекты химического анализа*. 2008, т. 3, №2, с. 214-216.

*Статья поступила в редакцию 25.06.2013 г.*

## **ВПЛИВ СУЛЬФАТНОЇ МАТРИЦІ ПРИ ВИЗНАЧЕННІ ДОМІШОК У РЕАКТОРНОМУ ЦИРКОНІЇ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОЇ СПЕКТРОМЕТРІЇ З ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНОЮ АТОМІЗАЦІЄЮ**

*О.М. Кулик, О.М. Бугай, Ю.В. Рогульський, В.Ю. Ілляшенко*

Способом «введено–знайдено» перевірена можливість визначення домішок металів у сірчаноокислотній цирконієвій пробі. Оптимізовано температурні режими електротермічного атомізатора для визначення домішкових елементів. Запропонована інтерпретація результатів визначення домішок в пробах, отриманих шляхом розчинення металічного цирконію сірчаною кислотою.

## **INFLUENCE SULFATE MATRIX IN DETERMINATION OF IMPURITIES IN THE REACTOR ZIRCONIUM BY ELECTROTHERMAL ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY WITH ELECTROTHERMAL ATOMIZATION**

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

The accuracy of determination of trace element content in high-purity zirconium samples with sulfuric matrix was verified by “added – obtained” method. The temperature regime for each determined element was optimized. An interpretation of results of analysis of samples obtained by dissolving metallic zirconium with the use of sulfur acid was proposed.