

УДК 538.911+УДК 543.423.1

**Оптико-эмиссионный спектральный анализ как метод элементного анализа кристаллов дигидрофосфата калия с примесью марганца.**

© 2012 г. *Д.С. Нуждин, М.А. Фаддеев, В.А. Иванов*

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
whyx@yandex.ru

Разработана методика элементного анализа кристаллов дигидрофосфата калия с примесью марганца. Рассмотрены основные параметры горения плазмы, влияющие на интенсивность аналитических линий.

*Ключевые слова:* оптико-эмиссионный спектральный анализ, KDP

Современная физическая кристаллография занимается установлением связи между атомной структурой кристалла, элементным, химическим составом и макроскопическими физическими свойствами кристалла. Одним из разделов подобных исследований является рост кристаллов с присутствием примеси. Однако процессы встраивания примеси до сих пор до конца не изучены и теоретическое предсказание количества примеси, встроившейся в кристалл в процессе роста, является чрезвычайно трудной задачей. В свете этого, на первое место выходят экспериментальные методы элементного анализа, одним из которых является оптико-эмиссионный спектральный анализ. В качестве примера использования этого метода мы рассмотрим элементный анализ кристаллов дигидрофосфата калия (KDP), выращенного с добавлением некоторого количества перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ). Данный метод был выбран в связи с его высокой чувствительностью.

Рассмотрим принципиальную схему оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES), приведенную на рис.1. Поскольку серийный прибор предназначен для анализа растворов, то первым делом необходимо произвести пробоподготовку кристалла – его растворение. Растворение кристалла проводится в деионизованной воде или в слабом растворе азотной кислоты. Полученный раствор с помощью перистальтического насоса подается в распылительную камеру, где раствор смешивается с потоком аргона. На следующем этапе, получившийся аэрозоль попадает в плазму. Горение плазмы происходит в кварцевой горелке. Снаружи горелки находится радиочастотная катушка, которая удерживает плазму в горелке. Оптические фотоны проходят через полихроматор, который разделяет в пространстве потоки фотонов с разной частотой. Далее этот поток электромагнитного излучения попадает на детектор, который регистрирует интенсивность для каждой отдельной длины волны. Результаты измерения обрабатывает программный комплекс, который поставляется вместе с прибором.

Для качественного анализа достаточно, чтобы интенсивность эмиссионной линии определенного атома существенно превышала интенсивность фона. Однако для

количественного анализа должно быть установлено взаимно однозначное соответствие интенсивности линии с концентрацией атомов.

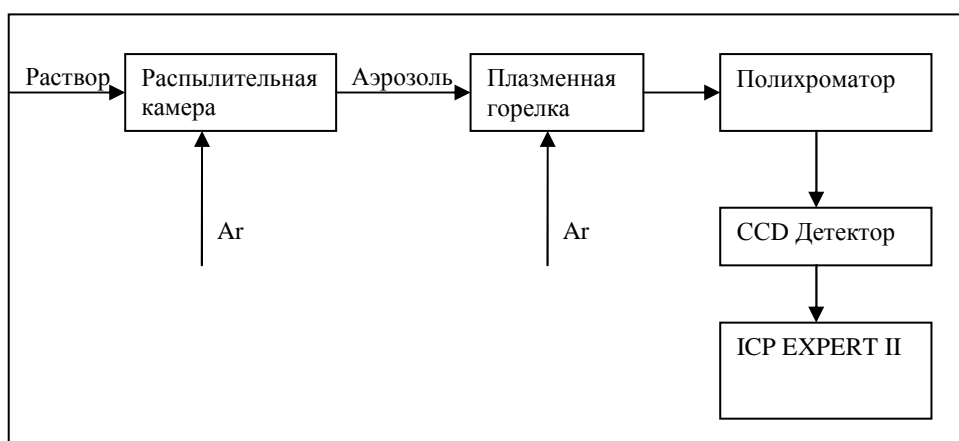


Рис.1 Функциональная схема ICP-OES

Зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации атомов в широких пределах параметров подчиняется линейному закону.

Для построения калибровочной прямой достаточно всего лишь двух точек. Первая точка представляет собой величину интенсивности излучения на заданной длине волны в отсутствие исследуемого атома. В этом случае в плазму подается растворитель (вода или раствор кислоты). Вторая точка получается при съемке спектра эталонного раствора. Эталонный раствор представляет собой слабый раствор азотной кислоты, в котором содержатся атомы различных химических элементов в известных массовых концентрациях.

Теперь рассмотрим параметры горения плазмы и их влияние на интенсивность аналитических линий. Особенно важными являются три основных параметра:

1. Мощность, подводимая к плазме.
2. Скорость подачи пробы (скорость вращения перистальтического насоса).
3. Поток аргона через распылительный канал.

Кристалл KDP без примеси имеет химическую формулу  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Рассмотрим влияние параметров плазмы на каждый из элементов, входящих в состав кристалла. Поскольку кристалл был растворен в воде, то обнаружить содержание водорода и кислорода в нашем кристалле не представляется возможным.

Для обнаружения калия и фосфора в качестве аналитических линий были выбраны четыре следующих:  $\lambda_{\text{K}}=766.491$  нм,  $\lambda_{\text{K}}=769.897$  нм,  $\lambda_{\text{P}}=213.618$  нм,  $\lambda_{\text{P}}=214.914$  нм. На рис.2 приведена зависимость интенсивности этих аналитических линий от мощности, подводимой к катушке. Здесь и ниже интенсивность нормирована на величину, полученную при минимальном значении мощности.

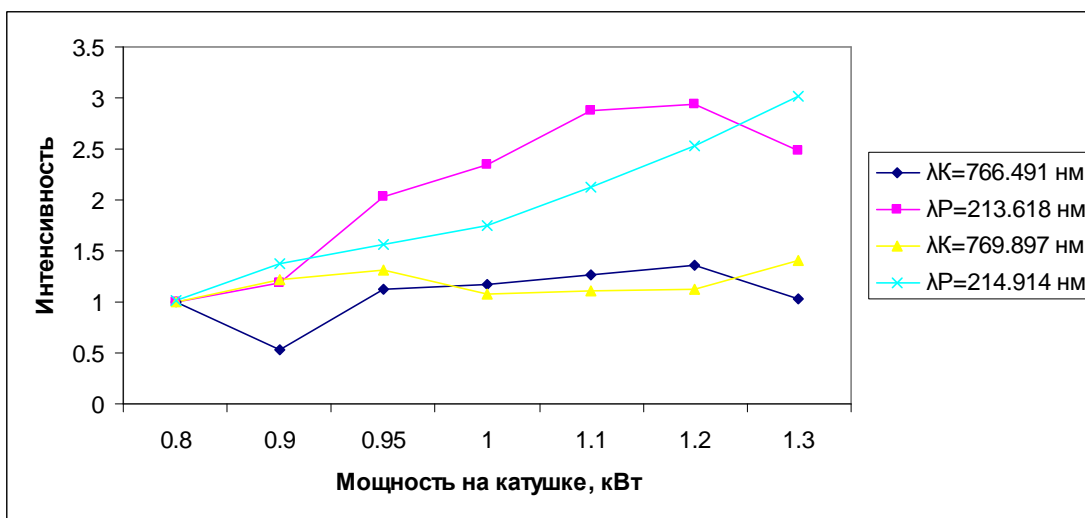


Рис.2. Зависимость интенсивности аналитических линий от мощности, подводимой к катушке

Видно, что максимальное значение интенсивности достигается при значении мощности на катушке 1.2 - 1.3 кВт. Следовательно, необходимо выбирать значение данного параметра максимальным, конечно с учетом того, чтобы не происходил перегрев как катушки, так и кварцевой горелки.

Скорость вращения перистальтического насоса и поток газа через распылитель, существенно влияют на количество исследуемого вещества в плазме и длительность пребывания частиц этого вещества в плазме. Очевидно, увеличение скорости подачи пробы (скорости вращения перистальтического насоса) приводит к монотонному увеличению сигналов аналитов. Следовательно, при величине сигнала, существенно превышающей фон, нет смысла увеличивать скорость вращения насоса.

Далее рассмотрим влияние величины потока распылителя на интенсивность аналитической линии (рис.3, рис.4). На этих рисунках интенсивность нормирована на величину, полученную при минимальном значении потока в рассматриваемом диапазоне. Видно, что при определенных значениях потока распылителя интенсивность достигает максимального значения. Наличие этого максимума можно объяснить двумя конкурирующими процессами: при увеличении скорости распылительного потока аргона увеличивается доля мелкодисперсной фазы на выходе распылителя, но вместе с этим уменьшается время пребывания частиц в плазме. Поскольку время жизни возбужденного состояния для атомов каждого элемента разное, то и положения максимумов будут отличаться.

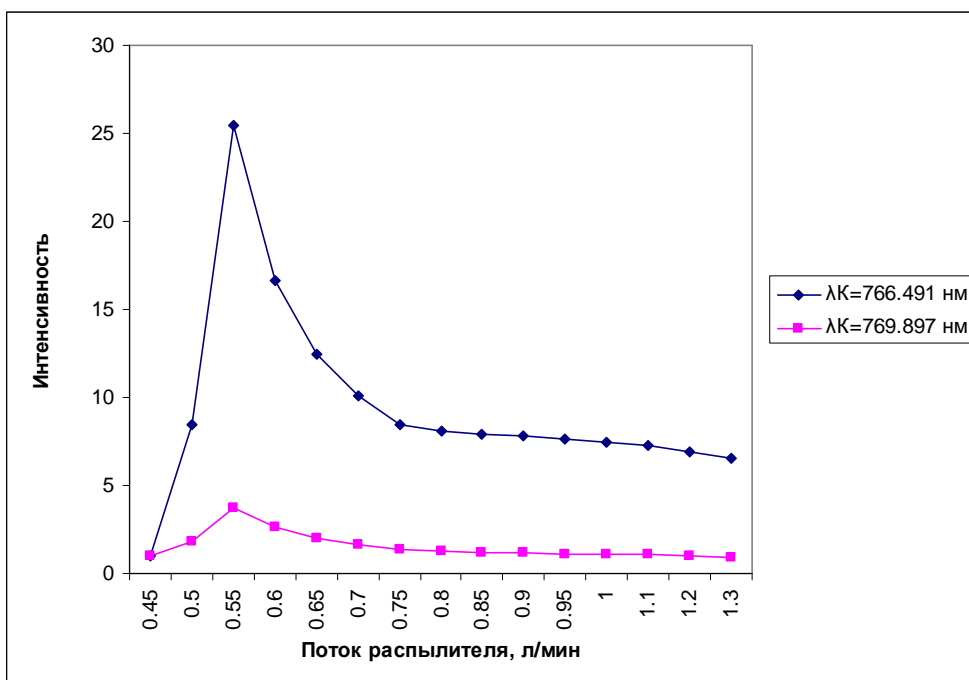


Рис.3 Зависимость нормированной интенсивности аналитических линий калия от потока распылителя.

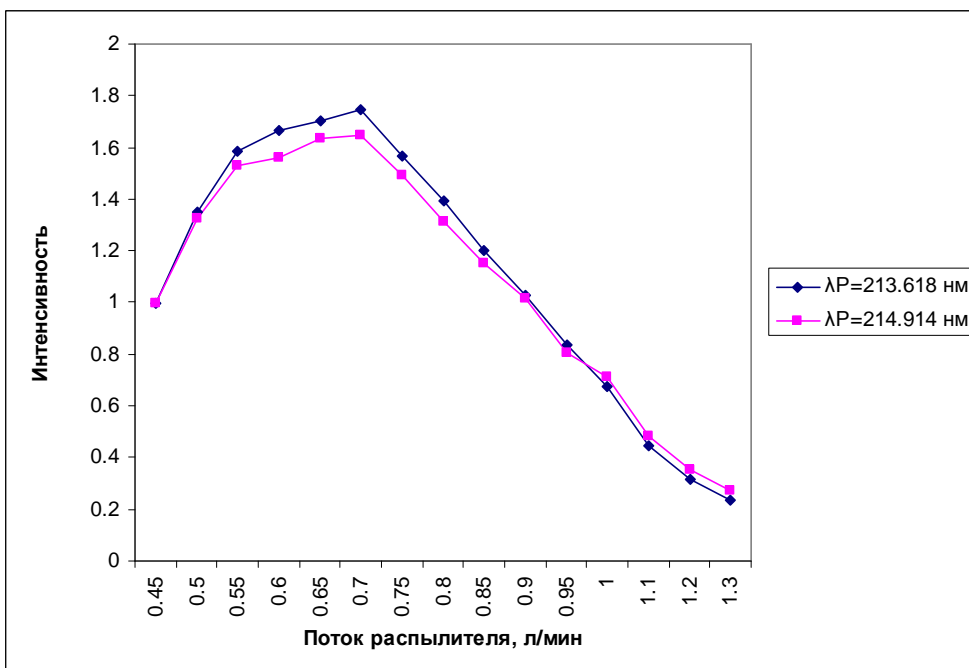


Рис.4 Зависимость нормированной интенсивности аналитических линий фосфора от потока распылителя

Для определения содержания марганца в KDP используется эмиссионная линия марганца  $\lambda_{Mn}=260.568$  нм. Из графика зависимости интенсивности от потока распылителя (см. рис.5) видно, что максимум достигается при потоке 0.5 л/мин.

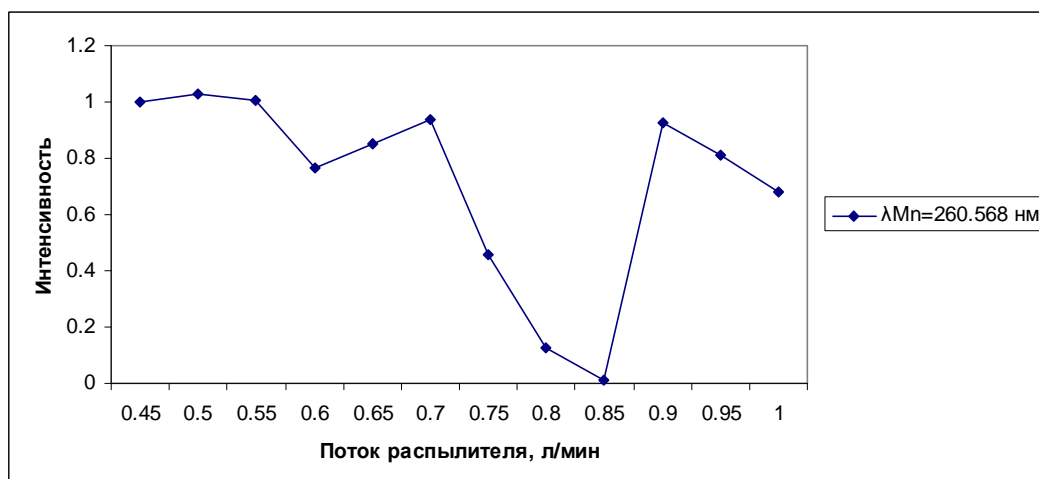


Рис.5 Зависимость интенсивности аналитических линий фосфора от потока распылителя

Нами было проведено измерение концентрации марганца в кристалле KDP с примесью. При измерениях были выбраны оптимальные параметры используемой методики: устанавливались поток распылителя и мощность катушки, при которых достигается максимум интенсивности регистрируемых аналитических линий. В кристаллическом образце были вырезаны сектор бипирамиды и сектор призмы. По визуальной оценке цвета было определено, что в сектор бипирамиды включается значительно больше примеси, чем в сектор призмы. Этот факт подтверждается работами [1,2], где показано, что в процессе роста атомы марганца встраиваются в секторы бипирамиды и призмы с различной концентрацией. Наши исследования показали, что содержание марганца в секторе бипирамиды почти вдвое превышает содержание марганца в секторе призмы.

#### *Список литературы*

1. А.Е. Егорова, В.Н. Портнов, Д.А. Воронцов, Е.Л. Ким, Е.К. Малафеева // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2011, № 6 (1), с. 58–62.
2. Д.А. Воронцов, А.Е. Егорова, Е.Л. Ким, М.О. Марычев, А.А. Петрова, В.Н. Портнов, Н.В. Сомов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2010, № 5 (2), с. 210–213.