

УДК 621.384.8

Анализ растворов солей металлов. Краснов Н.В., Мурадымов М.З., Шкуров В.А., Бабаин В.А. // Научное приборостроение. Физика аналитических приборов. Л.: Наука, 1989. – С. 50–55.

Приведены результаты экспериментальных масс-спектрометрических исследований растворов солей металлов с ионизацией в пламени водородной горелки и сравнение с теоретическими оценками процесса ионизации по уравнению Саха. Показано, что использование плазмы водородного пламени обеспечивает высокую чувствительность анализа в сочетании с малым объемом исследуемой пробы, что особенно важно при работе с растворами, содержащими радионуклиды. Лит. – 11 назв., ил. – 3.

АНАЛИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

В настоящее время существует несколько масс-спектрометрических методов, применяемых для анализа растворов солей металлов, например, хорошо известная искровая масс-спектрометрия, при которой раствор исследуемой соли металла вымораживается на рабочем электроде — держателе источника ионов [1]. Методически и аппаратно развиваются новые методы, например, ЭРИ АД — экстракция ионов из раствора при атмосферном давлении [2] и ICP MS — масс-спектрометрия с использованием высокочастотной индуктивно-связанной плазмы [3, 4].

Анализ растворов солей металлов методом ЭРИ АД позволяет использовать малые объемы раствора (1–2 мкл) и занимает время ~10–30 с без специальной подготовки пробы. Эти свойства метода ЭРИ АД, как и возможность автоматизации процесса анализа, обеспечивают преимущества метода при анализе растворов, содержащих радионуклиды, например, растворов, получающихся при переработке ТВЭЛов АЭС. В методе ЭРИ АД получение ионов из раствора происходит по механизму полевого испарения ионов из микрокапель, полученных при ЭГД-распылении исследуемого раствора. Получение микрокапель необходимого размера при устойчивом ЭГД-распылении зависит от природы и свойств распыляемого раствора. Существуют некоторые общие требования к распыляемому раствору: высокая диэлектрическая проницаемость $\epsilon > 6-10$ [5], умеренная проводимость $10^{-9} < \rho < 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ [6], невысокий коэффициент поверхностного натяжения $\gamma > 0,05 \text{ Н/м}$ [7]. Кроме того, на режимы распыления существенное влияние оказывают вязкость жидкости μ , наличие добавок другой жидкости или поверхностно-активных веществ. Для каждого распыляемого раствора существуют свои оптимальные условия. Таким образом, удовлетворение этим условиям анализируемого раствора существенно ограничивает аналитические возможности метода ЭРИ АД.

Использование низкотемпературной плазмы в методе ICP MS обусловлено ее высокими аналитическими свойствами, при этом в качестве источника ионов, в практике, наиболее распространены генераторы высокочастотной индуктивно-связанной плазмы. Однако для образования и поддержания плазмы используются довольно громоздкие и конструктивно сложные генераторы. Для генерации плазмы в качестве рабочего и охлаждающего газа используется дорогостоящий аргон, истекающий в область ионизации с объемной скоростью 5 л/мин, и в область охлаждения с расходом 10 л/мин. Применение масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой позволяет проводить анализ растворов солей металлов с высокой проводимостью, кроме того, существенно снижаются требования к физико-химическим свойствам анализируемого раствора по сравнению с масс-спектрометрией ЭРИ АД, хотя расход анализируемого раствора солей

металлов в рассматриваемом методе составляет 5–10 мл/мин (~100 мкл/с). Для анализа растворов, содержащих радионуклиды, увеличение объема пробы, необходимой для измерений, в 50–100 раз связано с большими организационными и техническими трудностями.

В статье приводятся результаты экспериментальных исследований нового метода, предположительно сочетающего достоинства методов ЭРИ АД и ICP MS: малый объем пробы, характерной для ЭРИ АД, и отсутствие ограничений на физико-химические свойства раствора, связанных, в частности, с его проводимостью, характерных для ICP MS.

В качестве альтернативной возможности получения низкотемпературной плазмы для элементного анализа растворов солей металлов рассмотрена плазма водородного пламени, получение которой значительно дешевле, не требует специального сложного оборудования и позволяет проводить анализ растворов солей с большой проводимостью.

Для удовлетворения требования малости объема анализируемой пробы раствора солей, допускающего работу с растворами радионуклидов с применением минимальных мер защиты, использовано распылительное устройство, позволяющее применить его в качестве горелки для получения плазмы водородного пламени. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Для генерации плазмы, распыления анализируемого раствора солей и образования ионов исследуемого вещества в плазме водородного пламени использовалась горелка с пористым вкладышем. Основными ее деталями являются пористый вкладыш и корпус с двумя каналами и соплом. По осевому каналу к вкладышу подавался водород, а по коаксиальному каналу раствор анализируемой пробы. За счет продавливания водорода через поры вкладыша, насыщенные раствором, жидкость теряет сплошность и истекает с торца горелки (распылителя) в виде микрокапель в область с атмосферным давлением воздуха.

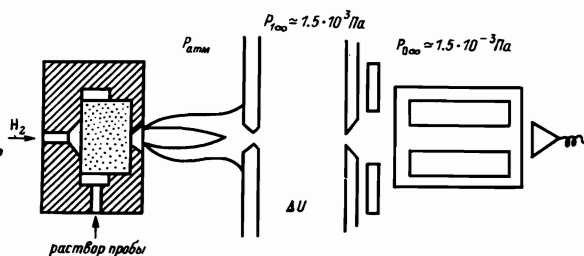


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

При таком способе распыления получается достаточно монодисперсный поток микрокапель среднего размера около 10 мкм [8]. В экспериментах использовался вкладыш из пористого фторопласта с диаметром пор не более 15 мкм и диаметром сопла горелки 1 мм. Водород поступал из баллона через редуктор под давлением (5–7) · 10⁵ Па с расходом 1–2 л/мин (при атмосферном давлении). Расход анализируемого раствора составлял 1–2 мкл/с и поддерживался механическим насосом. Пламя поддерживалось за счет водорода, истекающего из сопла горелки вместе с каплями раствора и кислорода из атмосферного воздуха.

Ионы, образовавшиеся в плазме водородного пламени за счет испарения микрокапель и ионно-молекулярных реакций, вместе со спутным газом из приосевой части факела отбираются через сопло диаметром 0,5 мм в область форвакуумного давления первой ступени дифференциальной системы откачки газодинамического интерфейса. Откачка этой области производилась механическим форвакуумным насосом 2НВР-5Д до давления 1,5 · 10³ Па. Затем из приосевой части недорасширенной сверхзвуковой струи, образующейся в форвакуумной области, производился отбор ионов в высоковакуумную об-

ласть через плоскую диафрагму с отверстием диаметром 80 мкм. Высоковакуумная область второй ступени дифференциальной системы откачки газодинамического интерфейса вакуумировалась высоковакуумным диффузионным паромаслянным насосом НПМ-07 до давления $1,5 \cdot 10^{-3}$ Па. В высоковакуумной области установлен квадратный масс-анализатор МС-7302.

В экспериментах с использованием плазмы водородного пламени использовались водные растворы солей щелочных и редкоземельных металлов. Для сравнения на том же газодинамическом интерфейсе сняты спектры водно-метанольных растворов тех же солей методом ЭРИ АД. Результаты измерений приведены в табл.1. На рис.2 представлен масс-спектр водного раствора $Sr(NO_3)_2$ с концентрацией соли 10^{-3} М и разностью потенциалов между первой и второй диафрагмами 400 В, полученный при ис-

Таблица 1

Результаты анализа растворов солей металлов при использовании водородного пламени и метода ЭРИ АД

Металл	Концентрация, моль/л	Интенсивность, $1 \cdot 10^{15}$, А	
		H_2 горелка	ЭРИ АД
Sr	10^{-3}	$Sr^+ - 5.8$ $SrO^+ - 2.1$	
Eu	10^{-3}	$Eu^+ - 7.9$ $EuO^+ - 5.8$	
Pb	10^{-3}	$Pb^+ - 1.0$	
La	10^{-4}	$La^+ - 1.5$	
Lu	$5 \cdot 10^{-4}$	$Lu^+ - 2.1$ $LuO^+ - 3.0$ $LuO^+ \cdot H_2O - 0.06$	
Tm	$3 \cdot 10^{-4}$	$Tm^+ - 0.66$ $TmO^+ - 0.11$	
Pr	10^{-3}		$PrO^+ - 3.8$ $PrO^+ \cdot H_2O - 5.0$
Ag	10^{-3}	$Ag^+ - 0.4$	$Ag^+ - 11.0$ $AgO^+ - 8.2$ $AgO^+ \cdot H_2O - 0.6$
Li			0.4
Na		80	1.24
K	10^{-3}	$8.0 \cdot 10^3$	1.84
Rb		$1.1 \cdot 10^4$	2.24
Cs		$2.9 \cdot 10^4$	3.20

пользовании плазмы водородного пламени. В основном в экспериментах применялись растворы с концентрацией 10^{-3} М, что при расходе пробы 1 мкл/с соответствует потоку вещества в единицу времени 10^{-9} моль/с. Предельно малая концентрация, зарегистрированная в экспериментах, для Sr составила 10^{-6} М. По результатам [9] предел детектирования для Sr в методе ICP MS составляет примерно 10^{-6} М при расходах исследуемого раствора на порядок больших, чем в экспериментах настоящей работы.

Как видно из табл. I, в плазме водородного пламени образуются как ионы металлов, так и их оксидов. Соотношение между интенсивностями пиков, соответствующих этим ионам, можно улучшить за счет подбора параметров транспортирующей системы газодинамического интерфейса. Так, на рис. 3

представлена зависимость отношения интенсивностей ионных токов Sr^+ и SrO^+ от величины напряжения между первой и второй диафрагмами газодинамического интерфейса.

Таким образом, эксперименты показали возможность использования плазмы водородного пламени для элементного анализа растворов солей металлов вне зависимости от свойств раствора. При этом необходимо отметить простоту реализации идеи по сравнению с методом ICP MS.

Проведем некоторые оценки процесса ионизации. Считая, что капли анализируемого раствора полностью испаряются в пламени горелки до зоны отбора в сопло транспортирующей системы и предполагая плазму равновесной, оценим степень ионизации в пламени по уравнению Саха [10]:

$$\frac{n_e n_+}{N} = 2 \frac{g_+}{g_a} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{I}{kT}\right) = A \frac{g_+}{g_a} T^{3/2} \exp\left(-\frac{I}{kT}\right),$$

где N - число нейтральных атомов; n_e , n_+ - число электронов и ионов; I - потенциал ионизации; T - температура равновесной плазмы; g_a , g_+ - статистические веса атома и иона; $A = 6,06 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-3/2}$.

Зная расходы водорода $Q_{H_2} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$, раствора $Q_x = 1 \text{ мкл}/\text{с} = 10^{-9} \text{ м}^3/\text{с}$ и сечение сопла горелки $S_c = 7,85 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2$, можно определить скорость потока водорода V_{H_2} , поток вещества $Q_{\delta-\delta a}$ и концентрацию атомов металла n_1 :

$$V_{H_2} = \frac{Q_{H_2}}{S_c} = 255 \text{ м}/\text{с}, \quad Q_{\delta-\delta a} = Q_x \cdot N_A,$$

где C - концентрация соли в растворе, а N_A - число Авагадро, Тогда при $C = 10^{-3} \text{ М}$

$$n_1 = \frac{Q_{\delta-\delta a}}{S_c V_{H_2}} = \frac{Q_{\delta-\delta a}}{Q_{H_2}} 3 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}.$$

Для определения концентрации атомов металла в зоне отбора воспользуемся соотношением Бернулли:

$$\frac{\rho v_1^2}{2} + n_1 k T_1 = \frac{\rho v_2^2}{2} + n_2 k T_2,$$

где v_1 , n_1 , T_1 - скорость, концентрация и температура на срезе сопла горелки, а v_2 , n_2 , T_2 - соответственно, в зоне отбора.

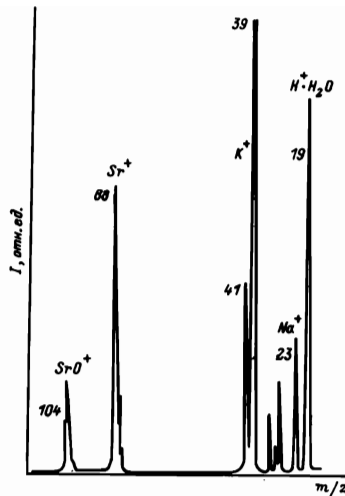


Рис. 2. Масс-спектр водного раствора $Sr(NO_3)_2$

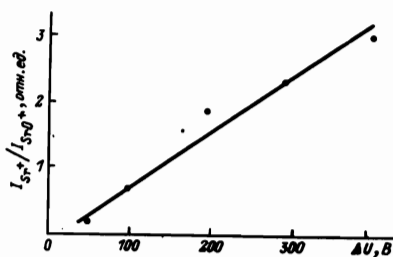


Рис. 3. Зависимость отношения интенсивности токов ионов Sr^+ и SrO^+ от разности потенциалов между первой и второй диафрагмами

Из проведенной оценки членов $\frac{\rho v_i^2}{2}$ и $n_i k T_i$: $\frac{\rho v_i^2}{2} = \frac{2 M_p n_i v_i^2}{2} = 3,25 \cdot 10^{-4}$ н/м², $n_i k T_i = 1,24 \cdot 10$ Н/м² при $T_i = 300$ К видно, что скоростной член в уравнении Бернулли при данных условиях на два порядка меньше, а так как при увеличении температуры его величина еще уменьшается, то для оценок его можно отбросить. Это подтверждает правильность предположения о равновесности плазмы. Тогда n_2 определяется из простого соотношения $n_1 T_1 = n_2 T_2$, откуда $n_2 = n_1 T_1 / T_2 = 4,5 \cdot 10^{17}$ м⁻³. Принимая температуру в точке отбора $T_2 = 2000$ К и зная потенциалы ионизации из уравнения Саха, определим концентрацию электронов n_e и степень ионизации α металлов в пламени:

$$\frac{n_e^2}{N} = 2,17 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{I}{1,722 \cdot 10^{-1}}\right), N = n_2 \quad -n_e, \alpha = n_e / n_2.$$

Результаты расчетов приведены в табл.2. Для сравнения с экспериментальными данными оценим ток ионов, приходящих на детектор. Ионный ток пламени $I_{ii} = q_b \cdot S_a \cdot \alpha \cdot e = 9,64 \cdot 10^{-5} \alpha$, А. Потери ионного тока на сопле оцениваются из соотношения площа-

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные значения тока ионов на детектор

Металл	I, эВ	n_e , см ⁻³	α	I _D , А	
				расч.	эксперим.
Gr	5,692	$6,56 \cdot 10^8$	$1,46 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-16}$	$7,0 \cdot 10^{-15}$
Bu	5,67	$6,99 \cdot 10^8$	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-16}$	$1,3 \cdot 10^{-14}$
Pb	7,415	$4,41 \cdot 10^6$	$9,80 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-18}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$
Ag	7,574	$2,78 \cdot 10^6$	$6,17 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-18}$	$4,0 \cdot 10^{-16}$
Li	5,39	$1,57 \cdot 10^9$	$3,50 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-16}$	-
Na	5,138	$3,27 \cdot 10^9$	$7,26 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-15}$	$9,0 \cdot 10^{-14}$
K	4,339	$3,22 \cdot 10^{10}$	$7,10 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-14}$	$8,0 \cdot 10^{-12}$
Pb	4,176	$5,04 \cdot 10^{10}$	0,11	$2,7 \cdot 10^{-14}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$
Cs	3,893	$1,06 \cdot 10^{11}$	0,24	$5,8 \cdot 10^{-14}$	$2,9 \cdot 10^{-11}$

ди сопла транспортирующей системы газодинамического интерфейса S'_c и площади сечения факела водородного пламени в зоне отбора S_ϕ :

$$\frac{S'_c}{S_\phi} = \left(\frac{D'_c}{D_\phi}\right)^2 = 2,5 \cdot 10^{-3},$$

где D_c и D_ϕ - диаметры сопла и факела. Принимая потери в системе транспортировки ионов в газодинамическом интерфейсе и масс-анализаторе от сопла до детектора порядка 10^6 [11], получим ток на детекторе $I_D = 2,4 \cdot 10^{-13} \alpha$ А. В табл.2 приведены расчетные и экспериментальные значения тока ионов на детектор для различных веществ. Из таблицы видно, что в экспериментах зафиксирован ток на два-три порядка больший, чем получается из приведенных теоретических оценок. В качестве одной из возможных причин этого расхождения может быть завышенное значение потери ионов при транспортировке. Эти потери в работе [11] приведены для следующих параметров газа перед первой диафрагмой: $P'_0 = 1 \cdot 10^5$ Па, $T'_0 = 300$ К, а не $P'_0 = 1 \cdot 10^5$ Па, $T_0 = 2000$ К, как в экспериментах этой статьи. Поскольку в экспериментах плотность отбираемого в сопло газа значительно ниже $(\rho_0 / \rho'_0) = T'_0 / T_0$ и, соответственно, ниже плотность газа в области перед второй диафрагмой, это может приводить к уменьшению рассеяния ионного пучка на остаточном газе в высоковакуумной области за

второй диафрагмой. Второй причиной может быть присутствие диссоциированного водорода в пламени. По данным [10] при $T_0 = 2000$ К и $P_0 = 1 \cdot 10^5$ Па в водородной плазме плотность молекул и атомов составляет $\rho_{H_2} = 4,05 \cdot 10^{18}$ см⁻³, $\rho_H = 6,5 \cdot 10^{15}$ см⁻³. Присутствие атомарного водорода может привести к повышению степени ионизации за счет большего потенциала ионизации по сравнению с молекулярным водородом.

Из приведенных экспериментальных данных и сравнения с другими методами анализа растворов солей металлов можно сделать вывод, что использование плазмы водородного пламени обеспечивает высокую чувствительность анализа в сочетании с малым объемом исследуемой пробы, что особенно важно при работе с растворами, содержащими радионуклиды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чупахин М.С. и др. Методы анализа чистых химических реактивов. - М.:Химия, 1984. - С.280.
2. Галль Л.Н. и др./Закономерности масс-спектрометрии ЭРИ АД при анализе растворов неорганических солей//Научное приборостроение: Сб.научн.тр.-Л.:Наука, 1988. - С. 16-23.
3. Gray A.L.//Free series Z.AnalChem. 1985, N 324.- P. 561-570.
4. Houk P.S.//Anal.Chem. 1986.- V. 58, N 1.- P. 97A-105A.
5. Обухов В.А.и др.//Тр.ЦАГИ. 1970. - Вып.109. - С.25-29.
6. Drozin V.G.//J.Coll.Sci.1955.-V. 10, N 2.- P. 158-164.
7. Бураев Т.К. и др.Сильные электрические поля в технологических процессах.- М.: Энергия, 1979. - Вып.3. - С.87-91.
8. Пажи Д.Г., Галустов В.С. Основы техники распыливания жидкостей. - М.:Химия, 1984. - С.174.
9. Проспект фирмы SCIEUX.
10. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. - М.:Наука, 1987.
11. Вереников А.Н.и др. Транспортировка ионного пучка в свободной сверхзвуковой струе, натекающей на скиммер.//Тез.докл.IX Всес.конф.по динамике разреженных газов, 1987.