

УДК 543.245.2

## **О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ В ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

© 2008 О. И. Юрченко, Ю. В. Холин, Н. И. Шевцов, Е. В. Гришина

Проведено сравнение пределов обнаружения и определения атомно-эмиссионным спектральным анализом меди, свинца, железа, кадмия и цинка в высокочистом оксиде алюминия при использовании градуировочных образцов на основе оксидов и ацетилацетонатов металлов. Сделан вывод о возможности замены оксидов ацетилацетонатами.

При производстве синтетического корунда основным исходным материалом является высокочистый оксид алюминия. Присутствие микропримесей или специально введенных добавок изменяет физические параметры выращиваемых монокристаллов. Для определения в  $\alpha$ -модификации оксида микропримесей можно воспользоваться масс-спектрометрическим, рентгенофлуоресцентным или эмиссионным спектральным анализом. Последний вследствие достаточно высокой чувствительности и простоты аппаратного оформления представляется привлекательным. В эмиссионном спектральном анализе в качестве градуировочных образцов традиционно используют оксиды металлов. В настоящее время в различных методах анализа широкое применение получили  $\beta$ -дикетонаты металлов [1-9]. Целесообразно изучить возможность применения этих веществ для приготовления градуировочных образцов при эмиссионном анализе примесного состава  $\alpha$ -модификации оксида алюминия.

В настоящей работе применялся спектрограф ДФС-8, оснащенный измерительным комплексом фотоэлектрической регистрации эмиссионных спектров, разработанным лабораторией прикладной спектроскопии ИРЭ НАН Украины. Он состоит из аппаратной и программной частей. Аппаратная часть (прибор SM-CML6) установлена на место фотографической кассеты. Она спроектирована на базе линейных ПЗС фотоприёмников, каждый из которых содержит 3648 фотодиодов размером  $8 \times 200$  мкм. Каждый фотоприёмник перекрывает 29 мм спектра, и для регистрации всего диапазона спектрографа было установлено 6 сенсоров. Кроме того, в состав прибора входят схемы синхронизации и управления, аналого-цифровые преобразователи, интерфейсные схемы для связи с базовым компьютером.

Использовали электроды графитовые для спектрального анализа ОСЧ 7-3 диаметром 6 мм, длиной 50-60 мм. Нижние электроды имели кратер диаметром и глубиной 4 мм, верхние электроды стачивали до 3.6 мм с диаметром и глубиной 5.0 мм и высверливали в них канал диаметром 1.9 мм, глубиной 5 мм. Фотопластины спектрографические МФС-01 обладали светочувствительностью 6 единиц и размером 13 на 18 см.

Условия фотографирования спектров были следующими: сила переменного тока дуги 16 А, фаза поджига  $60^\circ$ , частота поджигающих импульсов 100 разрядов в секунду, аналитический промежуток 2 мм, ширина щели 0.015 мм, экспозиция 60 с. Для каждого градуировочного образца (ГО) фотографировали по три спектра. Фотопластинки проявляли, сушили и фотометрировали следующие линии в спектрах ГО, а также фон возле них: Cu – 327.3; Fe – 248.3; Zn – 334.5; Pb – 283.3; Cd – 326.1 нм.

Последовательным разбавлением оксидом алюминия ГО № 1 готовили серию градуировочных образцов № 2-7. Для разбавления использовали оксид алюминия  $\alpha$ -модификации с возможно меньшим содержанием примесей определяемых элементов. Перед использованием оксид алюминия прокаливали в муфельной печи в течение трех часов при температуре  $1200^\circ\text{C}$  и тщательно растирали.

Массы навесок ацетилацетонатов (в пересчете на металл) для приготовления ГО № 1 составляли 0.0978, 0.1382, 0.2015, 0.3164 и 0.2061 г для Pb, Cd, Zn, Fe(III) и Cu(II), соответственно, масса навески  $\text{Al}_2\text{O}_3$  равнялась 4.0400 г.

Массы навесок оксидов металлов (в пересчете на металл) для приготовления ГО № 1 составляли 0.0539, 0.0571, 0.0622, 0.0715 и 0.0626 г для Pb, Cd, Zn, Fe(III) и Cu(II), соответственно, масса навески  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 4.6927 г.

Для приготовления ГО № 1 примерно половину навески  $Al_2O_3$  и рассчитанные навески  $\beta$ -дикетонатов или оксидов металлов помещали в ступку из лейкосапфира, добавляли остаток навески  $Al_2O_3$  и этанол (~5 мл.) и растирали смесь в течение двух часов. Затем смесь высушивали под ИК-лампой (100 °С) и продолжали перемешивание в течение 30 мин.

ГО № 2-7 с массовыми долями ( $C$ , %) металлов  $0.1-1 \cdot 10^{-4}\%$  готовили последовательным разбавлением ГО №1 (табл. 1). Для приготовления образцов смеси тщательно растирали в присутствии этанола (~5 мл) в течение двух часов, высушивали под ИК-лампой (100 °С) и перемешивали в течение 30 мин.

Рабочие градуировочные образцы готовили смешиванием в ступке из оргстекла в течение часа каждого из ГО с угольным порошком в массовом отношении 2:1.

Полученные значения почернений аналитических линий переводили в интенсивности, используя характеристические кривые фотопластинок. Кривые строили по результатам фотометрирования спектров железа, сфотографированных на пластинки через девятиступенчатый ослабитель.

Фактическое содержание элемента в градуировочных образцах рассчитывали как сумму начального содержания и добавок.

По результатам фотометрирования ГО для каждого элемента трижды параллельно измеряли аналитические сигналы – разности почернения линии и фона ( $\Delta S = S_l - S_f$ ), находили средние значения  $\Delta S_{cp}$  и строили зависимости  $\Delta S_{cp}$  от  $\lg C$ . Для меди, свинца и железа зависимости  $\Delta S_{cp}$  от  $\lg C$  близки к линейным при значениях  $C$  в интервале  $1 \cdot 10^{-4}-0.1\%$ , для кадмия и цинка – в интервале  $1 \cdot 10^{-3}-0.1\%$ . На рис., в качестве примера, приведена зависимость  $\Delta S_{cp}$  от  $\lg C$  для меди.

Таблица 1. Приготовление градуировочных образцов № 2-7

№ ГО	$C$ , %	№ добавляемого ГО	Масса добавляемого ГО №1, г	Масса добавляемого $Al_2O_3$ , г
2	$1 \cdot 10^{-1}$	1	0.50	4.50
3	$1 \cdot 10^{-2}$	2	0.50	4.50
4	$3 \cdot 10^{-3}$	3	1.66	3.34
5	$1 \cdot 10^{-3}$	3	0.80	7.20
6	$5 \cdot 10^{-4}$	5	2.50	2.50
7	$1 \cdot 10^{-4}$	5	0.50	4.50

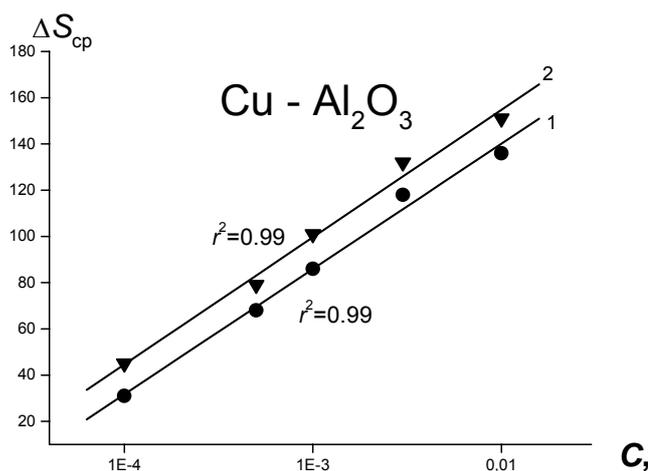


Рис. Зависимость  $\Delta S_{cp}$  от логарифма массовой доли Cu. 1 – ГО с добавками оксида меди; 2 – ГО с добавками ацетилацетоната меди;  $r$  – коэффициент корреляции



Для всех элементов аналитические сигналы, полученные с использованием добавок ацетилацетонатов металлов, выше, чем при использовании оксидов, причем в подавляющем большинстве случаев доверительные интервалы  $\Delta S_{cp}$ , найденные для двух типов добавок, не пересекаются (типичный пример приведен в табл. 2).

Важными метрологическими характеристиками методик анализа являются предел обнаружения (LOD) и предел определения (LOQ) аналита – наименьшие содержания аналита, которые могут быть обнаружены и количественно определены с помощью данной методики анализа вещества, соответственно [10]. Если из значения аналитического сигнала результат холостого опыта (фона) уже вычтен, пределом обнаружения считают значение стандартного отклонения холостого опыта ( $s_{фон}$ ), умноженное на  $k = 3$  [10, 11], а при расчете предела определения принимают  $k = 10$  [11]. Найденные по 30 параллельным измерениям значения  $s_{фон}$  и соответствующие значения пределов обнаружения и определения приведены в табл. 3.

По градуировочным зависимостям

$$\Delta S_{cp} = a + b \lg C$$

значения пределов обнаружения и определения пересчитали в концентрационную шкалу (табл. 4). Легко видеть, что при создании градуировочных образцов на основе ацетилацетонатов для большинства изученных металлов пределы обнаружения и определения существенно ниже, чем в случае применения оксидов, и лишь в случае кадмия эти характеристики практически совпадают. Таким образом, замена оксидов  $\beta$ -дикетонатами металлов при приготовления градуировочных образцов для эмиссионного спектрального определения микроколичеств металлов в оксиде алюминия представляется целесообразной.

**Таблица 3.** Значения  $s_{фон}$ , пределов обнаружения и определения (в единицах измерения аналитического сигнала)

Элемент	$s_{фон}$	LOD	LOQ
Cu	3.2	10	32
Pb	4.7	14	47
Fe	1.7	5	17
Cd	2.2	7	22
Zn	1.4	4	14

**Таблица 4.** Пределы обнаружения и определения при изготовлении ГО с добавками оксидов (I) и ацетилацетонатов (II) металлов

Элемент	I		II	
	LOD, %	LOQ, %	LOD, %	LOQ, %
Cu	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Pb	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Fe	$4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Cd	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Zn	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$

### Литература

1.  $\beta$ -дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978. 122 с.
2. Строение, свойства и применение  $\beta$ -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1978. 203 с.
3. Проблемы химии и применения  $\beta$ -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1982. 264 с.
4. Yurchenko O.I., Shevtsov N.I., Mikhailova L.I., Titova N.P., Shkumat A.A. Functional Materials. 2005. Vol. 12. №2. P. 405-408.
5. Юрченко О.И., Юрченко Л.А., Титова Н.П., Бланк Т.А. Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. №8. С. 800-803.
6. Юрченко О.И., Юрченко Л.А., Титова Н.П. Зав. лаб. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. №8. С.15-17.
7. Юрченко О.И. Стандартизація, сертифікація, якість. 2002. №2 (17). С.53-57.
8. Юрченко О.И., Титова Н.П., Васильева Н.В. Укр. хим. журн. 2004. Т. 70. № 6. С. 119-122.

9. Yurchenko O.I., Belikov K., Shevtsov N.I. *Microchimica Acta*. 2008. V. 160. №1-2, С. 109-112.
10. Национальный стандарт Российской Федерации. ГОСТ Р 52361 – 2005. Контроль объекта аналитический. Термины и определения. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2005.
11. Thomsen V., Schatzlein D, Mercurio D. // *Spectroscopy*. – 2003. – V. 18, № 12. – P. 112-114.

*Поступила в редакцию 22 июня 2008 г.*

*Kharkov University Bulletin*. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). O. I. Yurchenko, Yu. V. Kholin, N. I. Shevtsov, E. V. Grishina. Possible application of metal acetylacetonates in emission spectroscopy analysis of aluminium oxide.

Detailed comparison of the limits of detection and determination of copper, lead, iron, cadmium and zinc in highly pure aluminium oxide by means of atomic emission spectroscopy with samples on the base of metal oxides and metal acetylacetonates was performed. The conclusion is that oxides may be substituted by acetylacetonates.

**Таблица 2.** Результаты параллельных измерений и доверительные интервалы величин аналитических сигналов градуировочных образцов с добавками ацетилацетоната и оксида меди (II).

№ ГО	CuO				Cu(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>			
	ΔS	ΔS <sub>ср</sub>	δ*	Доверительный интервал ΔS	ΔS	ΔS <sub>ср</sub>	δ*	Доверительный интервал ΔS
1	29	31	4.3	27-35	44	45	3.8	41-49
	32				47			
	32				45			
2	64	68	7.9	60-76	76	79	9.0	70-88
	68				78			
	72				83			
3	86	86	1.4	85-87	100	101	9.0	92-110
	85				98			
	86				105			
4	117	118	2.5	116-121	136	132	8.6	123-141
	119				130			
	118				130			
5	136	136	5.0	131-141	150	151	6.6	144-158
	138				154			
	134				149			

$$\delta^* = \left[ \sum_{i=1}^n \frac{(\Delta S_i - \Delta S_{\text{ср}})^2}{n \cdot (n-1)} \right]^{\frac{1}{2}} \times t_{0,95,f} - \text{полуширина доверительного интервала, } n - \text{число параллельных измерений, } t_{0,95,f} - \text{коэффициент Стюдента для доверительной вероятности 0.95 и числа степеней свободы } f = n-1.$$