

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО ПОВЕДЕНИЯ ГАЛЛИЯ В ПЛАЗМЕ РАЗРЯДА ПРИ ИСП-АЭС ОПРЕДЕЛЕНИИ**А.А. Белозерова, А.В. Майорова, М.Н. Бардина**

Анастасия Анатольевна Белозерова (ORCID 0000-0002-6471-2176)*, Анна Владимировна Майорова (ORCID 0000-0002-1143-9209), Мария Николаевна Бардина

Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, Российская Федерация, 620016
Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира 19, Екатеринбург, Российская Федерация, 620002

E-mail: aa_belozerova@mail.ru*, imeturoan@mail.ru, maskoooy@mail.ru

При атомно-эмиссионном с индуктивно связанной плазмой определении галлия в металлургических материалах значительное влияние на результаты определения могут оказывать компоненты матрицы. Кроме матричных спектральных помех могут быть и неспектральные помехи от макрокомпонентов. Присутствующий в плазме разряда элемент при высоких концентрациях может привести к изменению условий возбуждения спектров эмиссии, что приведет к искажению интенсивности спектральных линий галлия. Установлено, что спектральные линии галлия не свободны от спектрального наложения от макрокомпонентов (железа, хрома, молибдена, вольфрама, никеля и кобальта), вследствие этого, изучение экспериментально неспектральных помех с использованием спектральных линий галлия невозможно. С применением термодинамического моделирования был подобран элемент-квазианалит, который предложено использовать для изучения неспектрального матричного влияния на аналитический сигнал галлия при его атомно-эмиссионном с индуктивно связанной плазмой определении. В качестве квазианалита был предложен индий. По результатам термодинамического моделирования установлено, что при варьировании операционных параметров атомно-эмиссионного спектрометра (температуры плазмы, расхода аргона и аэрозоля) спектральное поведение в аргоновой плазме галлия и предложенного квазианалита-индия аналогичное. При этом спектральные помехи от квазианалита на спектральные линии галлия отсутствуют, а увеличение значения оценки матричной помехи, наблюдаемое в некоторых случаях, носит случайный характер, что, возможно, связано с дрейфом во времени операционных параметров атомно-эмиссионного спектрометра. Таким образом, в качестве квазианалита для экспериментального изучения неспектральных помех от матричных компонентов (железа, хрома, молибдена, вольфрама, никеля и кобальта) вместо определяемого галлия в металлургических материалах предложено использовать индий.

Ключевые слова: галлий, атомно-эмиссионная спектрометрия, индуктивно связанная плазма, термодинамическое моделирование

Для цитирования:

Белозерова А.А., Майорова А.В., Бардина М.Н. Экспериментальное и теоретическое изучение спектрального поведения галлия в плазме разряда при ИСП-АЭС определении. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 1. С. 36–44. DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6834.

For citation:

Belozerova A.A., Mayorova A.V., Bardina M.N. Experimental and theoretical study of the behavior of gallium in a discharge plasma at ICP-AES determination. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 1. P. 36–44. DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6834.

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY OF THE BEHAVIOR OF GALLIUM IN A DISCHARGE PLASMA AT ICP-AES DETERMINATION

A.A. Belozerova, A.V. Mayorova, M.N. Bardina

Anastasia A. Belozerova (ORCID 0000-0002-6471-2176)*, Anna V. Mayorova (ORCID 0000-0002-1143-9209), Maria N. Bardina

Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Amundsen st., 101, Yekaterinburg, 620016, Russia
Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Mira st. 19, Yekaterinburg, 620002, Russia

E-mail: aa_belozerova@mail.ru*, imeturoan@mail.ru, maskoooy@mail.ru

In the case of inductively coupled plasma atomic emission determination of gallium in metallurgical materials, matrix components can have a significant influence on the determination results. In addition to matrix spectral interference, there may also be non-spectral interference from macrocomponents. The element present in the discharge plasma at high concentrations can lead to a change in the conditions for excitation of the emission spectra, which will lead to a distortion of the intensity of the spectral lines of gallium. It has been established that the spectral lines of gallium are not free from spectral overlap from macrocomponents (iron, chromium, molybdenum, tungsten, nickel and cobalt). As a result, experimental study of non-spectral interference using gallium spectral lines is impossible. Using thermodynamic modeling, a quasi-analyte element was selected, which was proposed to be used to study the non-spectral matrix effect on the analytical signal of gallium during its atomic emission determination with inductively coupled plasma. Indium was proposed as a quasi-analyte. Based on the results of thermodynamic modeling, it was established that when varying the operating parameters of the atomic emission spectrometer (plasma temperature, argon and aerosol flow rate), the spectral behavior of gallium and the proposed indium quasi-analyte in argon plasma is similar. In this case, there is no spectral interference from the quasi-analyte on the spectral lines of gallium, and the increase in the value of the matrix interference estimate observed in some cases is random, which may be due to the time drift of the operating parameters of the atomic emission spectrometer. Thus, it is proposed to use indium as a quasi-analyte for the experimental study of non-spectral interference from matrix components (iron, chromium, molybdenum, tungsten, nickel and cobalt) instead of detectable gallium in metallurgical materials.

Key words: gallium, atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma, thermodynamic modeling

ВВЕДЕНИЕ

Галлий – это рассеянный элемент. Он присутствует в виде изоморфной примеси во многих минералах алюминия, железа, цинка, кремния, германия, мышьяка и др. Концентрация галлия в первичных сырьевых и вторичных производственных источниках довольно низкая. Наибольшее содержание галлия наблюдается в бокситах осадочного происхождения и алюминиевых породах [1].

Материалы, полученные с использованием галлия (сплавы, лигатуры, интерметаллиды, стекла и т.д.), являются востребованными и интенсивно изучаемыми, поскольку находят применение в высокотехнологичных наукоемких отраслях промышленности [2-6]. В настоящее время в связи с истощением минеральных запасов в мировое производство редких элементов вовлекаются продукты переработки природного сырья (шламы,

шлаки, пыли, кеки и т.д.) и вторичные производственные источники. На предприятиях по извлечению, а также производству продукции на основе галлия проводится постоянный мониторинг химического состава сырья.

Галлий оказывает негативное воздействие на свойства чугуна, стали, железа. Так как галлий попадает из шихтового материала, то он относится к группе случайных примесей, и в легированных сталях не удастся избавиться от него. В чугуне и чистом железе при малых концентрациях галлия ухудшаются механические показатели, износостойкость, уменьшается прочность на сжатие, обрабатываемость сплава [7-8]. В связи с данным аспектом важно контролировать содержание галлия в металлургических материалах во избежание затрат производства и брака продукции.

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) является

информативным и распространенным методом многоэлементного анализа объектов различной природы вследствие высокой чувствительности, экспрессности, а также доступности нового поколения аналитического оборудования. Он широко используется для решения разнообразных задач при анализе металлургической продукции и исходного сырья, в том числе и для определения примесных элементов [9-15].

Тем не менее, ИСП-АЭС определение содержания галлия в исходном сырье и готовой продукции является непростой задачей вследствие низкого содержания элемента. При определении галлия в металлургических материалах значительное влияние на аналитический сигнал могут оказывать компоненты матрицы (Fe, Cr, Mo, W, Ni, Co), которые входят в состав сталей, чугунов, сплавов.

Для прогнозирования вклада матричных помех от присутствующих в анализируемом растворе макрокомпонентов на интенсивность спектральных линий определяемых элементов применяется термодинамическое моделирование (ТДМ). ТДМ позволяет прогнозировать термохимические процессы, протекающие в источниках возбуждения спектров при атомно-эмиссионном спектральном анализе [16-20]. С использованием ТДМ можно определить равновесный химический состав системы при заданных термодинамических параметрах (температуре, давлении и концентрации независимых компонентов) путем максимизации энтропии или минимизации энергии Гиббса. Одной из наиболее эффективных и удобных программ для решения таких задач является программный комплекс «Тетга» (Россия) со своими базами термодинамических данных. В данной работе ТДМ использовалась для обоснования выбора квазианалита при изучении неспектрального матричного влияния на аналитический сигнал галлия с использованием корреляционных коэффициентов.

Целью данной работы являлось экспериментальное и теоретическое изучение матричного влияния компонентов металлургических материалов на спектральные линии галлия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение влияния макрокомпонентов (Fe, Cr, Mo, W, Ni, Co) на спектральные линии галлия осуществляли на модельных растворах. Растворы были получены путем соответствующего разбавления дистиллированной водой растворов ионов Fe (III), Cr (III), Mo (VI), W (VI), Ni (II), Co (II) с начальной концентрацией 10000 мг/дм³. Конечная концентрация галлия в анализируемом растворе

составляла 0,5 мг/дм³ и была зафиксирована в ходе всего эксперимента, при этом концентрации макрокомпонентов в растворе варьировали в диапазоне от 1 до 150 мг/дм³. Верхняя граница данного диапазона составляла 25% содержания матричных элементов в растворе при ИСП-АЭС анализе реальных образцов (стали, чугуны).

Измерения атомной эмиссии проводили с использованием ИСП-АЭС спектрометра (Optima 2100 DV Perkin Elmer). В ходе эксперимента были зафиксированы следующие стандартные операционные параметры спектрометра, рекомендованные для измерения атомной эмиссии элементов: высокочастотная мощность – 1300 Вт; плазмообразующий поток аргона – 15,0 дм³/мин; пробоподающий (центральный) поток аргона – 0,8 дм³/мин; вспомогательный поток аргона – 0,2 дм³/мин; скорость подачи раствора – 1,5 см³/мин; способ наблюдения плазмы – радиальный; высота наблюдения – 15 мм; время распыления образца – 40 с; число измерений одной пробы – 2.

Для измерения эмиссии галлия были выбраны из справочных данных наиболее интенсивные спектральные линии галлия, которые используются при его ИСП-АЭС определении [21-23]: Ga I 287,424, Ga I 294,364, Ga I 294,418, Ga I 403,298, Ga I 417,206 нм.

Для измерения эмиссии макрокомпонентов были выбраны следующие спектральные линии: Fe II 238,204, Cr II 267,716, Mo II 202,031, W II 207,912, Ni II 231,604, Co II 228,616 нм. Данные линии были выбраны с учетом влияния возможных спектральных помех на спектральные линии галлия.

Растворы для градуировки ИСП-АЭС спектрометра готовили разбавлением стандартных образцов состава растворов ионов Ga (III), Fe (III), Cr (III), Mo (VI), W (VI), Ni (II) и Co (II) в диапазоне концентраций для Ga (III) 0,1-1,0 мг/дм³, для макрокомпонентов 10-100 мг/дм³.

Выбор квазианалита при изучении неспектрального матричного влияния макрокомпонентов (Fe, Cr, Mo, W, Ni, Co) на Ga выполнено с использованием программного комплекса «Тетга». При моделировании термодинамической системы были приняты допущения, подробно описанные в работе [24]:

1. Рассматривается зона центрального канала (аналитическая зона) на оси, поскольку именно в эту зону вводится аэрозоль анализируемой пробы и из нее регистрируется основной поток излучения.

2. Аналитическая зона находится в состоянии локального термодинамического равновесия.

3. Компоненты системы равномерно распределены по объему аналитической зоны.

4. Плазма осесимметрична.

5. Плазма оптически тонка, и при расчете интенсивности спектральных линий нет необходимости учитывать ослабление потока излучения за счет самопоглощения.

6. Разряд индуктивно связанной плазмы реализуется при атмосферном давлении.

7. Степень двукратной ионизации атомов принимается значимой только для элементов с самыми низкими вторыми потенциалами ионизации атомов.

8. Исходный состав термодинамической системы задается численно равным скорости поступления компонентов плазмы в разряд (г/мин или моль/мин).

При моделировании были использованы операционные условия спектрометра, описанные выше. Состав пробы: водный раствор с pH = 0,5 (концентрации соляной, азотной и плавиковой кислот равны 1,98, 0,61 и 1,34 моль/дм³ соответственно), концентрация Ga составляла 0,5 мг/дм³, концентрация матричных элементов (Fe, Cr, Mo, W, Ni, Co) составляла 0-150 мг/дм³.

По ур-ю 1 была вычислена скорость подачи аргона в центральной поток плазмы:

$$Q_{Ar} = \frac{V_{Ar} \cdot M_{Ar}}{V_m}, \quad (1)$$

где V_{Ar} – центральный поток аргона; M_{Ar} – молярная масса аргона; V_m – молярный объем газа при нормальных условиях.

Скорости введения водяного аэрозоля, соляной, азотной и плавиковой кислот в плазменный разряд, были рассчитаны по ур-ю 2:

$$Q = V_{p-pa} \cdot \rho_{p-pa} \cdot \eta, \quad (2)$$

где V_{p-pa} – скорость подачи раствора; ρ_{p-pa} – плотность раствора; η – эффективность пневматического распылителя (2%).

При помощи ур-я 3 вычислили скорость введения галлия в плазменный разряд.

$$Q_{Ga} = C_{Ga} \cdot V_{p-pa} \cdot \eta, \quad (3)$$

где C_{Ga} – концентрация галлия.

Скорость введения матричных компонентов в пламя вычисляли по ур-ю 4.

$$Q_{Me} = C_{Me} \cdot V_{p-pa} \cdot \eta, \quad (4)$$

где C_{Me} – концентрация матричного элемента.

Химический состав моделированной системы: $Q_{Ar} = 1,43$ г/мин; $Q_{H_2O} = 0,03$ г/мин; $Q_{HCl} = 0,00217$ г/мин; $Q_{HNO_3} = 0,0015$ г/мин; $Q_{HF} = 0,000807$ г/мин; $Q_{Ga} = 1,5 \cdot 10^{-8}$ г/мин; $Q_{Me} = 3,0 \cdot 10^{-8}$ г/мин. Вычисление интенсивности изучаемых эмиссионных спектральных линий галлия было выполнено по ур-ю 5 (учитывали только термическое возбуждение):

$$I_{a(i)} = \frac{h_p \cdot \nu_{a(i)} \cdot (Ag)_{a(i)}}{Z_{a(i)}(T)} \cdot n_{a(i)} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a(i)}}{kT}\right), \quad (5)$$

где h_p – постоянная Планка, $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; k – постоянная Больцмана, $1,380 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; $\nu_{a(i)}$ – частота спектральной линии, с⁻¹; T – температура, К; $n_{a(i)}$ – концентрация атомов (ионов) в плазме, м⁻³; $E_{a(i)}$ – потенциалы возбуждения атомных (ионных) линий; $Ag_{a(i)}$ – вероятности переходов и статистические веса возбужденных уровней атомных и ионных линий (см. табл. 2); $Z_{a(i)}(T)$ – сумма по состояниям атомов (ионов) [24-25].

$$Z_{a(i)}(T) = a + b \cdot \left(\frac{T}{10^3}\right) + c \cdot \left(\frac{T}{10^3}\right)^2 + d \cdot \left(\frac{T}{10^3}\right)^3 + e \cdot \left(\frac{T}{10^3}\right)^4 + f \cdot \left(\frac{T}{10^3}\right)^5, \quad (6)$$

Значения аппроксимирующих коэффициентов из ур-я 6 были взяты из работы [25].

В табл. 1 указаны спектральные характеристики аналитических линий галлия.

Таблица 1

Спектральные характеристики аналитических линий галлия

Table 1. Spectral characteristics of analytical lines of gallium

Аналитическая линия, нм	$(Ag)_{a(i)}, 10^{-8} \text{ c}^{-1}$ [25]	$E_{a(i)}, \text{ эВ}$ [20]
Ga I 287,424	5,9	4,31
Ga I 294,364	11,0	4,31
Ga I 294,418	1,8	4,31
Ga I 403,298	0,98	3,07
Ga I 417,206	2,0	3,07

Проявление матричных помех рассчитывали с помощью ур-я 7. В данной работе критерием проявления спектральных помех считали увеличение более чем на 3% интенсивности спектральной линии галлия. Если оценка проявления матричных помех составляла меньше 3%, то она считалась незначительной (в используемом ИСП-АЭС спектрометре разброс значений сигнала приемлем до 2%).

Степень влияния γ матричных элементов на аналитический сигнал галлия:

$$\gamma = \frac{(I_i - I_0)}{I_0} \cdot 100\%, \quad (7)$$

где I_0 – интенсивность спектральной линии галлия в водном растворе; I_i – интенсивность спектральной линии галлия в присутствии матричного элемента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 представлены концентрации матричных элементов, при которых наблюдаются матричные помехи на спектральные линии галлия. Из табл. 2 можно заметить, что наибольшее спектральное наложение на спектральную линию Ga I

294,418 нм наблюдается от молибдена, вольфрама и железа. Наименьшее спектральные наложения от Fe, Cr, Mo, W, Ni и Co наблюдается на линиях Ga I 294,364, Ga I 403,298, Ga I 417,206. Данные линии выбраны нами для дальнейших исследований.

Таблица 2

Минимальные концентрации Fe, Cr, Mo, W, Ni, Co в растворе, при которых наблюдаются матричные помехи на линии галлия

Table 2. Minimum concentrations of Fe, Cr, Mo, W, Ni, Co in solution at which matrix noises are observed on the gallium line

Аналитическая спектральная линия, нм	Концентрация иона в растворе (мг/дм ³)					
	Fe (III)	Cr (III)	Mo (IV)	W (VI)	Ni (II)	Co (II)
Ga I 287,424	10,0	50,0	–	–	–	–
Ga I 294,364	–	20,0	–	–	–	–
Ga I 294,418	–	–	1,0	1,0	–	–
Ga I 403,298	–	–	150,0	–	–	–
Ga I 417,206	–	–	–	–	–	–

Поскольку спектральные линии Ga не свободны от спектрального наложения от Fe, Cr, Mo, W, Ni и Co, т.е. наблюдаем спектральные помехи, экспериментальное изучение неспектральных помех невозможно. Необходимо подобрать такой элемент – квазианалит, с помощью которого будет возможно экспериментально изучить неспектральные помехи от Fe, Cr, Mo, W, Ni и Co при ИСП-АЭС определении Ga.

Методом ТДМ можно осуществить подбор квазианалита для дальнейшего его использования при экспериментальном изучении влияния неспектральных помех на аналитические линии галлия в методе ИСП-АЭС.

Для этого необходимо использовать количественные расчетные оценки и следующий алгоритм действий:

1. Выбирают элемент, потенциально пригодный к применению в качестве квазианалита на основе сравнения с аналогичными параметрами (потенциал ионизации, потенциал возбуждения) определяемого элемента.

2. Экспериментально доказывают отсутствие влияния спектральных помех от квазианалита на спектральные линии элемента.

3. Для учета влияния изменения мощности плазмы, вызываемого в первую очередь колебаниями мощности плазмы, производят расчет равновесного состава термодинамической системы в диапазоне температур 6000-8000 К с постоянным

шагом 500 К. Рассчитывают температурные зависимости концентрации атомных частиц аналита ($n_{ан}$) и квазианалита ($n_{квaz}$). Для каждого температурного поддиапазона ($T \pm 500K$) определяют зависимость $n_{ан} = f(T)$ и $n_{квaz} = f(T)$. Эти зависимости аппроксимируют в прямые и по величине тангенса угла (далее наклон) (b_m) между ними оценивают значение индивидуального коэффициента корреляции R_T .

4. Рассчитывают индивидуальный коэффициент корреляции R_{Ar} и наклон, учитывающий нестабильность в подаче аргона. Для этого при исследуемых температурах плазмы теоретически определяют зависимость $n_{ан} = f(V_{Ar})$ и $n_{квaz} = f(V_{Ar})$. При этом принимают изменение в расходе центрального потока аргона (V_{Ar}) $\pm 20\%$ от номинального значения. Значения R_{Ar} оценивают аналогично R_T .

5. Рассчитывают индивидуальный коэффициент корреляции, учитывающий нестабильность в подаче пробы $R_{aэроз}$. Для этого теоретически определяют зависимость $n_{ан} = f(V_{aэроз})$ и $n_{квaz} = f(V_{aэроз})$. В термодинамических расчетах учитывают изменение в скорости подачи пробы $\pm 20\%$ от номинального значения. Значения $R_{aэроз}$ оценивают аналогично R_T .

6. При каждом значении температуры рассчитывают суммарный коэффициент корреляции $R_{рас}$, учитывающий одновременное влияние трех исследуемых факторов по соотношению

$$R_{рас} = 1/3 (R_T + R_{Ar} + R_{aэроз}).$$

7. На основе сравнения рассчитанных коэффициентов корреляции $R_{рас}$ количественно проводят выбор элемента квазианалита. Наилучшим считается, когда $R_{рас ан} \approx R_{рас квaz}$.

Выбор квазианалита проводили на основе близости первого потенциала ионизации атома с аналогичной характеристикой для аналита. На основании данного условия при изучении неспектральных помех для Ga ($E_i = 6,0$ эВ) в качестве потенциального квазианалита нами был выбран In ($E_i = 5,79$ эВ).

В процессе термодинамического моделирования проводили три серии расчетов, в каждой из которых значения двух из трех операционных параметров ((температура (T), поток аргона (V_{Ar}) и расход аэрозоля ($V_{aэроз}$)) были зафиксированы, а третий варьировался. Для изучения неспектрального влияния были использованы атомные и ионные спектральные линии галлия, также изучалось поведение атомов и ионов квазианалита In.

На рис. 1 показаны равновесные концентрации Ga и квазианалита In в диапазоне температур 6000-8000 К, полученные методом ТДМ. Из

рис. 1 видно, что при увеличении температуры плазмы равновесный состав Ga и квазианалита In имеет одинаковый вид. Так для системы атомов Ga–In наблюдается увеличение количества частиц с ростом температуры (рис. 1 а). Для системы Ga^{+} – In^{+} (рис. 1 б) уменьшение концентрации с ростом температуры плазмы.

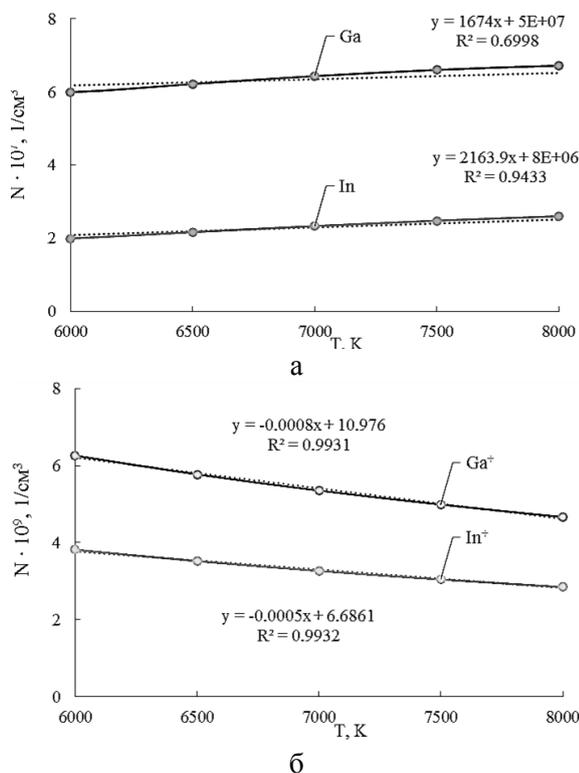


Рис. 1. Влияние температуры плазмы на равновесный состав атомов: а – Ga–In, б – ионов Ga^{+} – In^{+} . Аппроксимация расчетных зависимостей (прямые линии); Линия тренда (пунктирные линии); $V_{Ar} = 0,8 \text{ дм}^3/\text{мин}$, $V_{p-ра} = 1,5 \text{ см}^3/\text{мин}$
Fig. 1. The effect of plasma temperature on the equilibrium composition of atoms: а – Ga–In, б – Ga^{+} – In^{+} ions. Approximation of calculated dependencies (straight lines); Trend line (dashed lines); $V_{Ar} = 0.8 \text{ dm}^3/\text{min}$, $V_{solution} = 1.5 \text{ cm}^3/\text{min}$

На рис. 2, в качестве примера, представлена зависимость равновесного состава атомов (а) и ионов (б) Ga и In при варьировании расхода аэрозоля в диапазоне температур 6000–8000 К. Аналогичные зависимости равновесного состава атомов и ионов Ga, In были получены при варьировании расхода центрального потока аргона в диапазоне температур 6000–8000 К.

По результатам ТДМ установлено, что при увеличении расхода аэрозоля для атомов и ионов Ga и In наблюдается увеличение количества частиц, а при увеличении потока аргона происходит уменьшение их концентрации. При этом с ростом температуры плазмы для систем Ga^{+} – In^{+} , наблюда-

ется уменьшение концентрации частиц и увеличение концентрации для Ga–In, что согласуется с результатами, представленными на рис. 1.

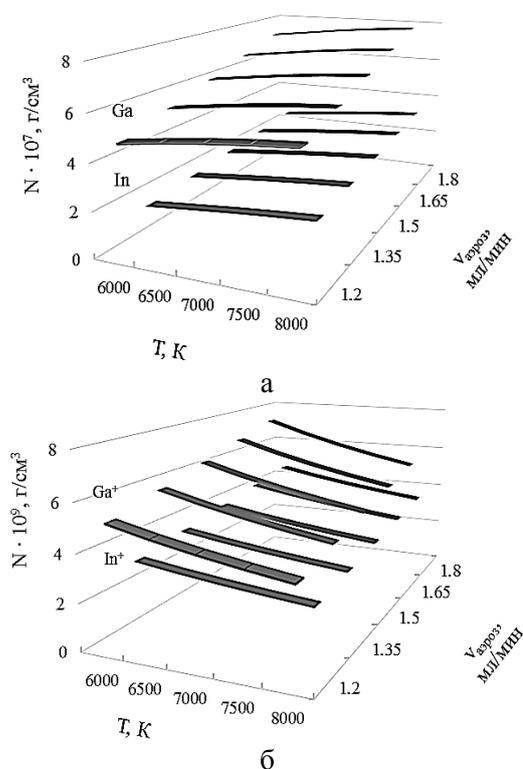


Рис. 2. Влияние изменения расхода аэрозоля на равновесный состав атомов: а – Ga–In, б – ионов Ga^{+} – In^{+} в интервале температур плазмы 6000–8000 К, $V_{Ar} = 0,8 \text{ дм}^3/\text{мин}$
Fig. 2. Effect of changing the aerosol flow rate on the equilibrium composition of atoms: а – Ga–In, б – Ga^{+} – In^{+} ions in the plasma temperature range of 6000–8000 K, $V_{Ar} = 0.8 \text{ dm}^3/\text{min}$

Для оценки эффективности применения квазианалита с целью изучения матричных неспектральных помех была использована близость значений суммарных коэффициентов корреляции и наклона, учитывающих одновременное влияние трех исследуемых факторов – (температуры (T), потока аргона (V_{Ar}) и расхода аэрозоля ($V_{аэроз}$)) для галлия и квазианалита, соответственно (см. табл. 3, 4). Условия моделирования были следующие: $V_{Ar} = 0,8 \text{ дм}^3/\text{мин}$, $V_{p-ра} = 1,5 \text{ см}^3/\text{мин} \pm 20\%$.

При сравнении полученных расчетных коэффициентов корреляции $R_{рас}$, и наклона $b_{рас}$, учитывающих одновременное влияние трех исследуемых параметров, можно сделать вывод, что при изменении операционных условий спектрометра галлий и рассматриваемый квазианалит имеют схожее спектральное поведение в плазме разряда и, следовательно, квазианалит In рекомендуется использовать для экспериментального изучения неспектральных помех вместо галлия.

Для оценки влияния спектральных помех на спектральные линии Ga от In по уравнению 7 были рассчитаны значения матричных помех, которые составили ±1-3%. Было установлено, что спектральные помехи от квазианалита In на спектральные линии Ga отсутствуют, а увеличение значения оценки матричной помехи, наблюдаемое в некоторых случаях, носит случайный характер, что, возможно, связано с дрейфом во времени операционных параметров спектрометра.

Таблица 3

Значения рассчитанных индивидуальных коэффициентов корреляции и наклона для атомных и ионных частиц Ga в отсутствии матричного элемента

Table 3. The values of the calculated individual correlation and slope coefficients for atomic and ionic Ga particles in the absence of a matrix element

Параметр	Т, К	Ga		Ga ⁺	
		R	b	R	b
T	6500	0,68	2·10 ⁻⁴	0,99	0,11
	7000	0,99	0,0004	0,99	0,09
	7500	0,99	0,0004	0,99	0,05
	8000	0,99	0,0003	0,99	0,07
	6000	0,96	0,0002	0,99	0,07
V _{аэроз}	6500	1,00	0,87	0,99	0,71
	7000	1,00	0,83	0,99	0,71
	7500	1,00	0,79	0,99	0,71
	8000	0,99	0,77	0,99	0,71
	6000	0,99	0,75	0,99	0,71
V _{Ar}	6500	0,98	1,08	0,99	0,92
	7000	0,99	1,03	0,99	0,92
	7500	0,99	1,00	0,99	0,92
	8000	0,99	0,98	0,99	0,92
	6000	0,89	0,65	0,98	0,65
R _{рас} , b _{рас}	6500	0,99	0,62	0,99	0,62
	7000	0,99	0,60	0,99	0,60
	7500	0,99	0,59	0,99	0,59
	8000	0,98	0,57	0,99	0,57
	6000	0,99	0,65	0,99	0,57

ВЫВОДЫ

Таким образом, экспериментально установлено, что спектральные линии галлия не свободны от спектрального наложения от макрокомпонентов (Fe, Cr, Mo, W, Ni и Co), вследствие этого изучение неспектральных помех с использованием спектральных линий аналита невозможно. В качестве квазианалита был предложен индий. По результатам ТДМ моделирования установлено, что при варьировании операционных параметров ИСП-АЭС спектрометра (температуры плазмы, расхода аргона и аэрозоля) спектральное поведение галлия и предложенного квазианалита аналогичное. В качестве квазианалита для экспериментального изучения неспектральных помех от матричных компонентов (Fe, Cr, Mo, W, Ni и Co) вместо определяе-

Таблица 4

Значения рассчитанных индивидуальных коэффициентов корреляции и наклона для ионных и атомных частиц квазианалита In в отсутствии матричного элемента

Table 4. The values of the calculated individual correlation and slope coefficients for ionic and atomic particles of the In quasi-analyte in the absence of a matrix element

Параметр	Т, К	In		In ⁺	
		R	b	R	b
T	6500	0,97	0,0003	0,99	0,07
	7000	0,99	0,0003	0,99	0,06
	7500	0,99	0,0003	0,99	0,08
	8000	0,99	0,0003	0,99	0,04
	6000	0,99	0,0002	0,99	0,04
V _{аэроз}	6500	1,00	0,88	0,99	0,71
	7000	1,00	0,83	0,99	0,71
	7500	1,00	0,7964	0,99	0,71
	8000	0,99	0,7716	0,99	0,71
	6000	0,99	0,7525	0,99	0,71
V _{Ar}	6500	0,98	1,0765	0,98	0,93
	7000	0,98	1,0355	0,98	0,93
	7500	0,98	1,0074	0,98	0,93
	8000	0,98	0,99	0,98	0,93
	6000	0,98	0,65	0,99	0,57
R _{рас} , b _{рас}	6500	0,99	0,62	0,99	0,56
	7000	0,99	0,60	0,99	0,57
	7500	0,99	0,59	0,99	0,56
	8000	0,99	0,57	0,99	0,56
	6000	0,98	0,65	0,99	0,57

Примечание: где R, b – коэффициенты корреляции и наклон зависимости равновесного состава пар элементов, учитывающие влияние одного из изучаемых факторов: температуры, расхода аргона и расхода аэрозоля соответственно; суммарный коэффициент корреляции R_{рас} и наклон b_{рас}, учитывают одновременное влияние трех исследуемых факторов

Note: where R, b are the correlation coefficients and the slope of the dependence of the equilibrium composition of pairs of elements, taking into account the influence of one of the studied factors: temperature, argon flow and aerosol flow, respectively; the total correlation coefficient R_{рас} and the slope b_{рас} take into account the simultaneous influence of the three factors under study

мого галлия в металлургических материалах возможно использовать индий.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-23-00138.

Авторы выражают благодарность центру коллективного пользования «Урал-М».

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье, и соблюдение этических норм.

The research was supported by RSF (project No. 23-23-00138).

The authors are grateful of the Collaborative usage Center «Ural-M».

The authors declare no conflict of interest, observation for ethical rules.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Яценко С.П., Пасечник Л.А., Скачков В.М., Рубинштейн Г.М. Галлий: Технологии получения и применение жидких сплавов. М.: РАН. 2020. 344 с.
2. Wang Z., Xu H., Zhang Y., Cho H. C., Jeong J. K., Choi C. Low temperature (<150 °C) annealed amorphous indium-gallium-tin oxide (IGTO) thin-film for flash memory application. *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 605. Id. 154614. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.154614.
3. Souza A.E., Antonio S.G., Ribeiro S.J.L., Franco D.F., Galeani G., Cardinal T., Dussauze M., Nalin M. Heavy metal oxide glass-ceramics containing luminescent gallium-garnets single crystals for photonic applications. *J. Alloys Compd.* 2021. V. 864. Id. 158804. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.158804.
4. Akyildiz K., Kim J.-H., So J.-H., Koo H.-J. Recent progress on micro- and nanoparticles of gallium-based liquid metals: from preparation to applications. *J. Ind. Eng. Chem.* 2022. V. 116. P. 120–141. DOI: 10.1016/j.jiec.2022.09.046.
5. Sathish K.V., Seenappa L., Manjunatha H.C., Vidya Y.S., Sridhar K.N., Raj S. A.C. Radiation shielding properties of gallium alloys. *Mater. Today: Proc.* 2022. V. 57. P. 295–299. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.03.090.
6. Журавлев В.И., Жиркова Ю.Н., Хоришко Б.А. Экспериментальная и модельная оценка коэффициентов диффузии бария в жидких галлии и свинце. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 7. С. 20–25. DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6074.
7. Ратнов А.С., Пеньков И.А., Черноусов П.И. Исследование влияния галлия на свойства чугуна. Тез. докл. XII Всеросс. науч. конф. «Урал индустриальный. Бакунинские чтения: Индустриальная модернизация Урала в XVIII—XXI вв.». Екатеринбург: УрФУ. 2014. С. 258–264.
8. Guo E., Singh S. S., Mayer C., Meng X., Xu Y., Luo L., Wang M., Chawla N. Effect of gallium addition on the microstructure and micromechanical properties of constituents in Nb-Si based alloys. *J. Alloys Compd.* 2017. V. 704. P. 89–100. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.02.054.
9. Дворецков Р.М., Славин А.В., Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н. Определение микродобавок редкоземельных металлов и Ca, Mg, V, Zr, Hf в никелевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии. *Журн. аналит. химии.* 2020. Т. 75. № 8. С. 682–691. DOI: 10.31857/S004445022008006X.
10. Каримова Т.А., Бухбиндер Г.Л., Романов С.Н., Качин С.В. Анализ железорудного сырья методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2021. Т. 87 № 6. С. 20–24. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-6-20-24.
11. Майорова А.В., Белозерова А.А., Мельчаков С.Ю., Машковцев М.А., Суворкина А.С., Шуняев К.Ю. Определение содержания мышьяка и сурьмы в ферровольфраме методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. *Журн. аналит. химии.* 2019. Т. 74. № 7S. С. S24-S33. DOI: 10.1134/S004445021907017X.
12. Карачевцев Ф.Н., Дворецков Р.М., Николаев Е.В. Определение РЗМ в алюминиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. *Тр. ВИАМ.* 2022. № 4 (110). С. 96–107. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-96-107.
13. Белозерова А.А., Майорова А.В., Печищева Н.В., Боярникова Н.Г., Шуняев К.Ю. Методика определения мышьяка, сурьмы и висмута в материалах с высоким содержанием вольфрама и меди методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2016. Т. 82. № 6. С. 10–17.
1. Yacenko S.P., Pasechnik L.A., Skachkov V.M., Rubinshtejn G.M. Gallium: Technologies for the production and application of liquid alloys. M.: RAN. 2020. 344 p. (in Russian).
2. Wang Z., Xu H., Zhang Y., Cho H. C., Jeong J. K., Choi C. Low temperature (<150 °C) annealed amorphous indium-gallium-tin oxide (IGTO) thin-film for flash memory application. *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 605. Id. 154614. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.154614.
3. Souza A.E., Antonio S.G., Ribeiro S.J.L., Franco D.F., Galeani G., Cardinal T., Dussauze M., Nalin M. Heavy metal oxide glass-ceramics containing luminescent gallium-garnets single crystals for photonic applications. *J. Alloys Compd.* 2021. V. 864. Id. 158804. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.158804.
4. Akyildiz K., Kim J.-H., So J.-H., Koo H.-J. Recent progress on micro- and nanoparticles of gallium-based liquid metals: from preparation to applications. *J. Ind. Eng. Chem.* 2022. V. 116. P. 120–141. DOI: 10.1016/j.jiec.2022.09.046.
5. Sathish K.V., Seenappa L., Manjunatha H.C., Vidya Y.S., Sridhar K.N., Raj S. A.C. Radiation shielding properties of gallium alloys. *Mater. Today: Proc.* 2022. V. 57. P. 295–299. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.03.090.
6. Zhuravlev V.I., Zhirkova Y.N., Khorishko B.A. Experimental and model assessment of barium diffusion coefficients in liquid gallium and lead. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Teknol.]* 2020. V. 63. N 7. P. 20–25 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6074.
7. Ratnov A.S., Penkov I.A., Chernousov P.I. Investigation of the effect of gallium on the properties of cast iron. Тез. докл. III Vseross. науч. конф. «Ural industrial'nyj. Bakuninskie chteniya: Industrial'naya modernizaciya Urala v XVIII—XXI vv.». Ekaterinburg: UrFU. 2014. P. 258–264 (in Russian).
8. Guo E., Singh S. S., Mayer C., Meng X., Xu Y., Luo L., Wang M., Chawla N. Effect of gallium addition on the microstructure and micromechanical properties of constituents in Nb-Si based alloys. *J. Alloys Compd.* 2017. V. 704. P. 89–100. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.02.054.
9. Dvoretzky R.M., Slavin A.V., Letov A.F., Karachevtsev F.N. Determination of rare-earth metal and Ca, Mg, V, Zr, and Hf microadditives in nickel alloys by Atomic Emission Spectrometry. *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. P. 982–990. DOI: 10.1134/S1061934820080067.
10. Karimova T.A., Bukhbinder G.L., Romanov S.N., Kachin S.V. Analysis of iron ore raw materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika Materialov.* 2021. V. 87. N. 6. P. 20–24 (in Russian). DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-6-20-24.
11. Maiorova A.V., Belozerova A.A., Melchakov S.Y., Shunyaev K.Y., Mashkovtsev M.A., Suvorkina A.S. Determination of Arsenic and Antimony in Ferrotungsten by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *J. Anal. Chem.* 2019. V. 74. N 2. P. 18–26. DOI: 10.1134/S1061934819070141.
12. Karachevtsev F.N., Dvoretzky R.M., Nikolaev E.V. Determination of rare earth metals in aluminum alloys by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Tr. VIAM.* 2022. N 4 (110). P. 96–107 (in Russian). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-96-107.
13. Belozerova A.A., Mayorova A.V., Pechishcheva N.V., Boyarnikova N.G., Shunyaev K.Yu. Method for the determination of arsenic, antimony and bismuth in materials with a high content of tungsten and copper by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika Materialov.* 2016. V. 82. N 6. P. 10–17 (in Russian).

14. **Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И.** Методика ИСП-АЭС анализа кремния с микроволновым разложением и концентрированием. *Журн. аналит. химии*. 2015. Т. 70. № 1. С. 26–29. DOI: 10.7868/S004445021501017X.
15. **Santana F.A., Barbosa J.T.P., Matos G.D., Korn M. G.A., Ferreira S.L.C.** Direct determination of gallium in bauxite employing ICP OES using the reference element technique for interference elimination. *Microchem. J.* 2013. V. 110. P. 198–201. DOI: 10.1016/j.microc.2013.03.011.
16. **Печищева Н.В., Майорова А.В., Евдокимова О.В., Шуняев К.Ю., Титов В.И.** Выбор внутреннего стандарта для ИСП-АЭС определения легирующих компонентов жаропрочных никелевых сплавов с помощью термодинамического моделирования. *Тр. ВИАМ*. 2016. № 12 (48). С. 83–92. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-12-11-11.
17. **Пупышев А.А., Васильева Н.Л.** Использование равновесной термодинамики для изучения термохимических процессов в дуговых разрядах, применяемых в атомно-эмиссионном спектральном анализе (обзор). *Аналитика и контроль*. 2022. Т. 26. № 2. С. 88–118. DOI: 10.15826/analitika.2022.26.2.003, 14.
18. **Майорова А.В., Печищева Н.В., Шуняев К.Ю., Бунаков А.В.** Разработка методики ИСП-АЭС определения вольфрама в ферровольфраме с использованием термодинамического моделирования. *Аналитика и контроль*. 2014. Т. 18. № 2. С. 136–149. DOI: 10.15826/analitika.2014.18.2.002.
19. **Евдокимова О.В., Печищева Н.В., Шуняев К.Ю.** Выбор условий определения бора в шлаках методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2016. Т. 82. № 8. С. 5–12.
20. **Майорова А.В., Воронцова К.А., Печищева Н.В., Ивлева А.С., Пупышев А.А., Шуняев К.Ю.** Разработка методики определения оксида кремния в рудном сырье методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2013. Т. 79. № 12. С. 9–15.
21. **Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Шрейдер Е.Я.** Таблицы спектральных линий. М.: Наука. 1977. 800 с.
22. **Thangavel S., Dash K., Dhavile S.M., Sahayam A.C.** Determination of traces of As, B, Bi, Ga, Ge, P, Pb, Sb, Se, Si and Te in high-purity nickel using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). *J. Talanta*. 2015. P. 505–509. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.08.026.
23. **Souza A.L., Lemos S.G., Oliveira P.V.** A method for Ca, Fe, Ga, Na, Si and Zn determination in alumina by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after aluminum precipitation. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 2011. V. 66. P. 383–388. DOI: 10.1016/j.sab.2011.03.001.
24. **Пупышев А.А., Данилова Д.А.** Разработка модели термохимических процессов для метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Часть 1. Матричные неспектральные помехи. *Аналитика и контроль*. 2001. Т. 5. № 2. С. 112–136.
25. **Пупышев А.А., Данилова Д.А.** Термодинамическое моделирование для метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. 2005. 76 с.
26. **Corliss C.H., Bozman W.R.** Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements. Washington: National Bureau of Standards. 1962. 592 p. DOI: 10.6028/NBS.MONO.53.
14. **Shaverina A.V., Tsygankova A.R., Saprykin A.I.** A Procedure of ICP-AES analysis of silicon using microwave digestion and preconcentration. *J. Anal. Chem.* 2015. V. 70. N 1. P. 28–31. DOI: 10.1134/S1061934815010153.
15. **Santana F.A., Barbosa J.T.P., Matos G.D., Korn M. G.A., Ferreira S.L.C.** Direct determination of gallium in bauxite employing ICP OES using the reference element technique for interference elimination. *Microchem. J.* 2013. V. 110. P. 198–201. DOI: 10.1016/j.microc.2013.03.011.
16. **Pechishcheva N.V., Mayorova A.V., Evdokimova O.V., Shunyaev K.Yu., Titov V.I.** Selection of an internal standard for ICP-AES determination of alloying components of high-temperature nickel alloys using thermodynamic simulation. *Tr. VIAM*. 2016. N 12 (48). P. 11. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-12-11-11.
17. **Pupyshev A.A., Vasilyeva N.L.** Use of equilibrium thermodynamics to study thermochemical processes in arc discharges used in atomic emission spectral analysis (review). *Analitika Kontrol.* 2022. V. 26. N 2. P. 88–118 (in Russian). DOI: 10.15826/analitika.2022.26.2.003.
18. **Mayorova A.V., Pechishcheva N.V., Shunyaev K.Yu., Bunakov A.V.** Development of an ICP-AES technique for determining tungsten in ferro-tungsten using thermodynamic modeling. *Analitika Kontrol.* 2014. V. 18. N 2. P. 136–149 (in Russian). DOI: 10.15826/analitika.2014.18.2.002.
19. **Evdokimova O.V., Pechishcheva N.V., Shunyaev K.Yu.** Choice of conditions for determination of boron in slags by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika Materialov*. 2016. V. 82. N 8. P. 5–12.
20. **Mayorova A.V., Vorontsova K.A., Pechishcheva N.V., Ivleva A.S., Pupyshev A.A., Shunyaev K.Yu.** Development of a technique for determining silicon oxide in ore raw materials by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika Materialov*. 2013. V. 79. N 12. P. 9–15 (in Russian).
21. **Zaidel A.N., Prokofiev V.K., Raisky S.M., Shreider E.Ya.** Tables of Spectral Lines. M.: Nauka. 1977. 800 p. (in Russian).
22. **Thangavel S., Dash K., Dhavile S.M., Sahayam A.C.** Determination of traces of As, B, Bi, Ga, Ge, P, Pb, Sb, Se, Si and Te in high-purity nickel using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). *Talanta*. 2015. P. 505–509. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.08.026.
23. **Souza A.L., Lemos S.G., Oliveira P.V.** A method for Ca, Fe, Ga, Na, Si and Zn determination in alumina by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after aluminum precipitation. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 2011. V. 66. P. 383–388. DOI: 10.1016/j.sab.2011.03.001.
24. **Pupyshev A.A., Danilova D.A.** Development of a model of thermochemical processes for the method of atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma. Part 1. Matrix Nonspectral interference. *Analitika Kontrol.* 2001. V. 5. N 2. P. 112–136 (in Russian).
25. **Pupyshev A.A., Danilova D.A.** Thermodynamic modeling for the method of atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma. Ekaterinburg: GOU VPO UGTU-UI. 2005. 76 p. (in Russian).
26. **Corliss C.H., Bozman W.R.** Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements. Washington: National Bureau of Standards. 1962. 592 p. DOI: 10.6028/NBS.MONO.53.

Поступила в редакцию (Received) 10.03.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 27.09.2023