

УДК 543.422.5

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ И АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНАЛИТОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ

© 2010 О. И. Юрченко, Н. П. Титова, В. К. Джавадов, М. А. Добрян, Т. В. Черножук

Методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой спектрометрии определено содержание кобальта, никеля, цинка и железа в кристалле CsJ(Na) с помутнением. Показано, что содержание металлов в разных образцах изменяется незначительно, но превышает значения, приведенные в технических условиях, за счёт чего изменяются сцинтилляционные характеристики монокристаллов. Проведено сопоставление результатов, полученных двумя независимыми методами. Установлено, что расхождение средних значений, полученных методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой спектрометрии, незначимо и оправдано случайным разбросом.

Ключевые слова: атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная с индуктивно-связанной плазмой спектрометрия, анализ, сцинтиллятор, кобальт, никель, цинк, железо, метрологические характеристики.

Для детектирования ионизирующего излучения наиболее широко используются активированные щелочно-галоидные сцинтилляторы CsJ(Na), CsJ(Tl), NaJ(Tl), и не активированные кристаллы CsJ, которые получают методом Киропулоса и Стокбаргера-Бриджмена. В настоящее время получают крупногабаритные кристаллы (массой до 500 кг) высокого качества с воспроизводимыми сцинтилляционными и оптическими характеристиками. Мировой выпуск щелочно-галоидных кристаллов составляет десятки тон в год.

Сцинтилляционные характеристики данной группы кристаллов во многом зависят от содержания примесей. Присутствие в кристаллах на основе йодидов натрия и цезия примесей металлов является одной из причин, приводящих к ухудшению прозрачности кристаллов как за счет дополнительного поглощения, так и рассеивания на включениях. В первом случае ухудшение характеристики сцинтилляторов определяется уменьшением эффективности передачи энергии от решетки к активированным центрам свечения и уменьшением выхода люминесценции. Во втором случае за счет потери света в самом сцинтилляторе при передаче его на фотоприемник. Уменьшение концентрации примесей в кристаллах CsJ(Na), позволяет увеличить сцинтилляционный выход в два и более раза и улучшить разрешающую способность на 5-6%.

Особым применением сцинтилляторов на основе CsI, NaI является спектрометрия мягкого гамма- и рентгеновского излучения, регистрация α -излучения при наличии γ -фона. Одной из основных проблем, которую необходимо решать в процессе регистрации ионизирующих излучений с малой проникающей способностью, является обеспечение избирательного детектирования этого излучения на фоне излучения с большой проникающей способностью. При решении данной проблемы в ряде случаев используют тонкослойные сцинтилляционные детекторы.

Применение тонкослойных детекторов для регистрации ионизирующих излучений малых энергий позволяет также уменьшить потери света сцинтилляций на боковой поверхности и дефектах кристалла, ослабить влияние реабсорбции.

Изготовление детекторов для регистрации ионизирующих излучений малых энергий сопряжено со сложностью получения пластин кристаллических сцинтилляторов и их контейнеризации. В данном случае особо важную роль играет качество поверхности кристалла, ибо в приповерхностном слое поглощается мягкое ионизирующее излучение.

Получение тонкослойных сцинтилляционных детекторов с большой рабочей площадью на основе монокристаллов CsI(Na), CsI(Tl) и NaI(Tl) методом скалывания, шлифовки, полировки, травления или частичного растворения является трудным технологическим процессом.

Актуальным является контроль за содержанием микрокомпонентов, которые влияют на свойства монокристаллов [1-4].

Целью данной работы явилось определение качества монокристаллов на основе CsI(Na) двумя независимыми методами.

Экспериментальная часть

Определение содержания кобальта, никеля, цинка и железа в кристалле CsI(Na) проводили на атомно-абсорбционном спектрометре С115-М1 при следующих параметрах:

- для кобальта $\lambda = 228.62$ нм; ФЭУ – 1.2 кВ; сила тока – 7.5 мА; ширина щели монохроматора – 0.1 нм;
- для цинка $\lambda = 213.9$ нм; ФЭУ – 1.5 кВ; сила тока – 5.0 мА; ширина щели монохроматора – 0.1 нм;
- для никеля $\lambda = 232.0$ нм; ФЭУ – 1.5 кВ; сила тока – 7.5 мА; ширина щели монохроматора – 0.1 нм;
- для железа $\lambda = 259.94$ нм; ФЭУ – 1.3 кВ; сила тока – 7.5 мА; ширина щели монохроматора – 0.1 нм.

Определение железа и цинка на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой TRACE SCAN Advantag (США) проводили при условиях, приведенных в табл. 1.

Таблица 1. Условия измерений при атомно-эмиссионном с индуктивно-связанной плазмой определении содержания металлов.

Элемент	Длина волны, нм	Мощность плазмы, Вт	Давление несущего потока газа, psi	Скорость подачи раствора, мл/мин
Zn	213.856	1500	30	1.85
Fe	259.940	1500	30	1.85

Градуировочные растворы готовили путем разбавления исходных водных растворов: никель МСО 0521:2003 (ДСЗУ 022.83-98); цинк МСО 0032:1998 (ДСЗУ 022.63-96); железо МСО 0518:2003 (ДСЗУ 022.38-96); кобальт МСО 0142:2000 (ДСЗУ 022.81-98) с концентрацией металлов 1 г/л. В мерные колбы вместимостью 10 мл пипеткой переносили 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 1.0 мл никеля, цинка, железа, кобальта с концентрацией раствора 0.01 г/л, 0.2 мл додецилсульфата натрия ($\omega = 4$ %), доводили дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивали. Полученные растворы соответственно содержат – 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 1.0 мг/л никеля, цинка, железа, кобальта.

Навески проб монокристалла массой 2.5 г, взвешенные с погрешностью не более 0.0002 г, растворяли в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 10 мл, добавляли 0.2 мл додецилсульфата натрия ($\omega = 4$ %).

Образцы отбирали следующим образом: делали 3 среза с кристалла и с каждого среза по всей площади отбирали по 5 проб.

Результаты и их обсуждение.

Содержание никеля, цинка, железа, кобальта определяли методом атомно-адсорбционной спектрометрии, а цинка и железа также методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Полученные результаты представлены в табл. 2 - 4.

Содержание металлов в кристаллах на основе йодида цезия регламентируется ТУ У 24.13.31331736-002-2004 (для железа – $3 \cdot 10^{-5}$ %, для кобальта – $5 \cdot 10^{-6}$ %, для никеля – $5 \cdot 10^{-6}$ %, для цинка – $3 \cdot 10^{-6}$ %). Как видно из табл. 2 – 4, в помутневшем монокристалле CsI(Na) содержание определяемых металлов в разных образцах изменяется незначительно, по сравнению с прозрачным кристаллом, но превышает приведенные в ТУ значения, за счёт чего изменяются сцинтилляционные характеристики монокристалла.

Проведено сопоставление результатов [5], полученных методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой спектрометрии по критериям Фишера и Стьюдента (табл. 5).

Таблица 2. Результаты определения содержания кобальта и никеля в монокристалле CsI(Na) методом ААС (n=4; p=0.95)

Номер образца	Высота, с которой взят образец из пластины, мм	Содержание металлов, 10 ⁻⁴ %			
		Co		Ni	
		$C \pm \frac{t_{p,f} * S}{\sqrt{n}}$	S _r	$C \pm \frac{t_{p,f} * S}{\sqrt{n}}$	S _r
1.1	20	2.37 ± 0.08	0.02	7.20 ± 0.06	0.01
1.2	20	2.44 ± 0.06	0.02	7.68 ± 0.05	0.01
1.3	20	2.35 ± 0.06	0.02	7.43 ± 0.07	0.01
1.4	20	2.27 ± 0.06	0.02	7.24 ± 0.05	0.01
1.5	20	2.34 ± 0.06	0.02	7.36 ± 0.16	0.01
2.1	60	2.25 ± 0.06	0.02	7.28 ± 0.05	0.01
2.2	60	2.30 ± 0.04	0.01	7.57 ± 0.05	0.01
2.3	60	2.34 ± 0.05	0.01	7.70 ± 0.06	0.01
2.4	60	2.33 ± 0.06	0.02	7.34 ± 0.06	0.01
2.5	60	2.35 ± 0.07	0.02	7.44 ± 0.07	0.01
3.1	140	2.43 ± 0.03	0.01	7.35 ± 0.05	0.01
3.2	140	2.51 ± 0.05	0.01	7.48 ± 0.07	0.01
3.3	140	2.48 ± 0.06	0.02	7.73 ± 0.05	0.01
3.4	140	2.35 ± 0.07	0.02	7.46 ± 0.05	0.01
3.5	140	2.45 ± 0.07	0.02	7.45 ± 0.06	0.01

Таблица 3. Результаты определения содержания цинка в монокристалле CsI(Na) методами ААС и АЭС с ИСП (n=4; p=0.95)

Номер образца	Высота, с которой взят образец из пластины, мм	Содержание цинка, 10 ⁻⁴ %			
		ААС		АЭС – ИСП	
		$C \pm \frac{t_{p,f} * S}{\sqrt{n}}$	S _r	$C \pm \frac{t_{p,f} * S}{\sqrt{n}}$	S _r
1.1	20	4.00 ± 0.01	0.01	4.02 ± 0.05	0.01
1.2	20	4.04 ± 0.10	0.02	3.99 ± 0.07	0.01
1.3	20	4.03 ± 0.11	0.02	4.03 ± 0.07	0.01
1.4	20	4.08 ± 0.07	0.01	4.08 ± 0.05	0.01
1.5	20	4.10 ± 0.03	0.01	4.12 ± 0.04	0.01
2.1	60	4.39 ± 0.04	0.01	4.46 ± 0.04	0.01

Таблица 3. Продолжение.

2.2	60	4.47 ± 0.05	0.01	4.51 ± 0.04	0.01
2.3	60	4.32 ± 0.05	0.01	4.33 ± 0.04	0.01
2.4	60	3.97 ± 0.05	0.01	4.06 ± 0.07	0.01
2.5	60	4.24 ± 0.05	0.01	4.25 ± 0.06	0.01
3.1	140	4.34 ± 0.01	0.01	4.34 ± 0.06	0.01
3.2	140	4.06 ± 0.07	0.01	4.08 ± 0.06	0.01
3.3	140	4.34 ± 0.05	0.01	4.35 ± 0.06	0.01
3.4	140	4.37 ± 0.05	0.01	4.43 ± 0.05	0.01
3.5	140	4.54 ± 0.05	0.01	4.55 ± 0.06	0.01

Таблица 4. Результаты определения содержания железа в монокристалле CsI(Na) методами ААС и АЭС-ИСП (n=4; p=0.95)

Номер образца	Высота, с которой взят образец из пластины, мм	Содержание железа, 10 ⁻⁴ %			
		ААС		АЭС – ИСП	
		$C \pm \frac{t_{p,f} * S}{\sqrt{n}}$	S _r	$C \pm \frac{t_{p,f} * S}{\sqrt{n}}$	S _r
1.1	20	5.25 ± 0.06	0.01	5.29 ± 0.04	0.01
1.2	20	5.44 ± 0.06	0.01	5.48 ± 0.06	0.01
1.3	20	5.53 ± 0.05	0.01	5.54 ± 0.06	0.01
1.4	20	5.24 ± 0.07	0.01	5.24 ± 0.05	0.01
1.5	20	5.18 ± 0.03	0.01	5.26 ± 0.12	0.01
2.1	60	4.14 ± 0.05	0.01	4.15 ± 0.04	0.01
2.2	60	4.25 ± 0.06	0.01	4.26 ± 0.06	0.01
2.3	60	4.41 ± 0.03	0.01	4.44 ± 0.05	0.01
2.4	60	4.09 ± 0.04	0.01	4.01 ± 0.04	0.01
2.5	60	4.03 ± 0.04	0.01	4.04 ± 0.06	0.01
3.1	140	3.61 ± 0.05	0.01	3.63 ± 0.04	0.01
3.2	140	3.68 ± 0.04	0.01	3.74 ± 0.04	0.01
3.3	140	4.00 ± 0.05	0.01	4.01 ± 0.04	0.01
3.4	140	3.93 ± 0.06	0.01	3.95 ± 0.05	0.01
3.5	140	3.97 ± 0.04	0.01	4.02 ± 0.05	0.01

Таблица 5. Сопоставление результатов, полученных методами ААС и АЭС с ИСП, определения содержания Fe и Zn в монокристалле CsI(Na) по критериям Фишера и Стьюдента (n=4; p=0.95).

Критерий	Элемент	
$F_{\text{крит}} = 9.28$	Fe	3.33
	Zn	1.43
$S_{1,2}$	Fe	0.026
	Zn	0.029
$t_{1,2, \text{крит.}} = 2.45$	Fe	1.63
	Zn	0.49

Таким образом, установлено, что расхождение средних значений, полученных двумя независимыми методами, незначимо и оправдано случайным разбросом.

Литература

1. Смирнов Н.Н., Бояринцев А.Ю. Сцинтилляционные характеристики тонкослойных детекторов рентгеновского излучения, изготовленных на основе кристаллов йодистого кальция // Журн. техн. физики. 1998. Т.68 №8. С.87-90.
2. Чудинов Э.Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой. М.: ВИНТИ, 1990. 254 с. (Итоги науки и техники. Аналитическая химия, Т.2).
3. Кудин А.А., Ляхов В.В. Исследование процесса разложения примесей, присутствующих в йодиде цезия. // Журн. функционал. материаловедения. 2005. Т.12, №4. С. 633-638.
4. Бланк А.Б. Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов. Харьков: Институт монокристаллов, 2005. 352 с.
5. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Ленинград: Химия, 1984. 168 с.

Поступила в редакцию 19 августа 2010 г.

О. І. Юрченко, Н. П. Титова, В. К. Джавадов, М. О. Добрян, Т. В. Черножук. Атомно-абсорбційне та атомно-емісійне з індуктивно-зв'язаною плазмою визначення аналітів в монокристалах.

Методами атомно-абсорбційної та атомно-емісійної з індуктивно-зв'язаною плазмою спектрометрії визначено вміст Кобальту, Ніколу, Цинку та Феруму в кристалі CsI(Na) із помутненням. Показано, що вміст металів в різних зразках змінюється незначно, але перевищує значення, наведені в технічних умовах, в зв'язку з чим змінюються сцинтиляційні характеристики монокристалу. Проведено співставлення результатів, одержаних двома незалежними методами. Установлено, що розбіжність середніх значень, одержаних методами атомно-абсорбційної та атомно-емісійної з індуктивно-зв'язаною плазмою спектрометрії, незначна та виправдана випадковим розкидом.

Ключові слова: атомно-абсорбційна та атомно-емісійна з індуктивно-зв'язаною плазмою спектрометрія, аналіз, сцинтилятор, Кобальт, Нікол, Цинк, Ферум, метрологічні характеристики.

O. I. Yurchenko, N. P. Titova, V. K. Djavadov, M. A. Dobriyan, T. V. Chernozhuk. Atomic-absorption and atomic-emission with inductively-coupled plasma determination of analytes in single crystals.

Content of cobalt, nickel, zinc and iron in the CsI(Na) crystal with turbidity were determined by atomic-absorption and atomic-emission spectrometry with inductively-coupled plasma. Content of metals in different samples was shown to vary insignificantly, but exceed values published in the technical specifications, which influences the single crystal's scintillation characteristics. Results obtained using two independent methods have been compared. It was shown that discrepancy between the mean values obtained by atomic-absorption and atomic-emission spectrometry with inductively-coupled plasma is not significant and can be explained by a random data spread.

Key words: atomic-absorption and atomic-emission spectrometry with inductively-coupled plasma, analysis, scintillator, cobalt, nickel, zinc, iron, metrological characteristics.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 932. Chemical Series. Issue 19(42).