

УДК 543.423.1

ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ В АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

А.М. Нурсеитова

Рассмотрены возможности повышения точности измерений при измерении концентраций тяжелых металлов методом атомно-эмиссионного спектрального анализа за счет корректного подбора эталонов, достижения эффективного испарения частиц аэрозвеси или аэрозоля в плазме, а также с учетом соответствующих поправок при построении градуировочных графиков. Исследования проводились в оптимальном режиме работы в потоке плазмы двухструйного плазматрона ДГП-50. Представленные результаты улучшенного количественного атомно-эмиссионного спектрального анализа по определению содержания макро- и микроэлементов позволили оценить степень загрязненности почвенного покрова.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; плазма; двухструйный плазматрон; спектр; почва; концентрация тяжелых металлов; микроэлементы.

АТОМДУК- ЭМИССИЯЛЫК СПЕКТРДИК ТАЛДОО ЖҮРГҮЗҮҮДӨ ӨЛЧӨӨНҮН ТАКТЫГЫН ЖОГОРУЛАТУУ МҮМКҮНЧҮЛҮКТӨРҮ

А.М. Нурсеитова

Бул макалада эталондорду туура талдоонун, плазмадагы аэрозолдук же аэрозолдук үлгүдөгү майда бүртүкчөлөрдүн натыйжалуу буулануусунун эсебинен, ошондой эле градуировкалык графиктерди түзүүдө тиешелүү түзөтүүлөрдү эске алуу менен, атомдук-эмиссиялык талдоо жүргүзүү ыкмасы менен оор металлдардын топтомун өлчөөдө өлчөөнүн тактыгын жогорулатуу мүмкүнчүлүктөрү каралды. Изилдөөлөр ДГП-50 эки агымы бар плазматрондун плазма агымында иштөөнүн оптималдуу режиминде жүргүзүлдү. Макро жана микроэлементтердин курамын аныктоо үчүн жакшыртылган сандык атомдук-эмиссиялык спектрдик талдоо жүргүзүүнүн берилген натыйжалары кыртыштын булгануу даражасын баалоого мүмкүндүк берди.

Түйүндүү сөздөр: атомдук-эмиссиялык спектрдик талдоо жүргүзүү; плазма; эки агымы бар плазматрон; диапазон; топурак; оор металлдардын топтому; микроэлементтер.

POSSIBILITIES OF INCREASING THE ACCURACY OF MEASUREMENTS IN THE ATOMIC EMISSION SPECTRAL ANALYSIS

A.M. Nurseitova

The possibilities of increasing the accuracy of measurements when measuring concentrations of heavy metals by atomic emission spectral analysis due to the correct selection of standards, achieving effective evaporation of particles of air suspension or aerosol in plasma, as well as taking into account appropriate corrections when constructing calibration graphs are considered. The studies were carried out in the optimal mode of operation in the plasma flow of the DGP-50 two-jet plasmatron. The presented results of improved quantitative atomic emission spectral analysis to determine the content of macro and microelements made it possible to assess the degree of soil pollution.

Keywords: atomic-emission spectral analysis; plasma; two-jets plasmatron; spectrum; soil; heavy metals concentration; microelements.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ с различными источниками возбуждения спектров (дуга постоянного тока, индуктивная плазма, двухструйный плазматрон), как многоэлементный метод, позволяет одновременно получать информацию по широкому кругу элементов и характеризуется слабой зависимостью аналитического сигнала от химической формы анализируемых проб. Например, для решения проблемы контроля загрязненности окружающей среды необходимо использовать экспрессные методы определения элементного состава, среди которых актуален эмиссионный спектральный анализ [1], позволяющий при современной регистрации спектров (фотодиодные и ПЗС-линейки и матрицы) одновременно определять до 35 элементов с достаточной чувствительностью и точностью.

Точность и достоверность эмиссионного спектрального анализа во многом определяется корректным подбором эталонов, поскольку количественный атомно-эмиссионный спектральный анализ является относительным методом, а содержание элементов примеси в анализируемой пробе определяется сравнением с содержанием в пробах с известными концентрациями (эталоны) [2]. Подготовка искусственных эталонов проводится с различной основой, в зависимости от того, какое соединение или несколько соединений преобладает в анализируемых пробах. Обычно эталоны готовятся на несколько элементов в следующих концентрациях: 3,0; 1,0; 0,3; 0,1; 0,003; 0,01; 0,003; 0,001, 0,0001, 0,0003 %, охватывая несколько порядков величины. Расчет ведется, как правило, на атомный вес элемента, иногда на молекулярные соединения данного элемента.

При определении элементного состава с применением эталонов необходимо соблюдать следующие условия [2]:

- 1) эталоны и анализируемые пробы должны быть близки по химическому составу;
- 2) содержание элементов в эталонах должно быть точно установлено химическими анализами или расчетом при изготовлении искусственных образцов;
- 3) размеры частиц порошковых проб в эталонах и пробах должны быть одинаковы;
- 4) интервалы концентраций в эталонах должны охватывать концентрации в анализируемых пробах.

Выполнение каждого из перечисленных выше требований является необходимым условием для атомно-эмиссионного спектрального анализа при осуществлении высокочувствительного определения состава веществ. В частности, размер частичек пробы является немаловажным условием измерения, поскольку одним из основных процессов, связывающих интенсивность линий в спектре плазменного потока с концентрацией элемента в пробе, является эффективное испарение отдельных частиц аэрозвеси или аэрозоля в плазме [3]. При эффективном испарении в потоке плазмы частиц аэрозвеси существенно повышается точность измерений за счет получаемых более интенсивных спектральных линий, и ослабление интенсивности фона необходимых для построения градуировочных графиков и определения концентрации веществ.

При проведении измерений необходимо учитывать и то, что построение градуировочных графиков в координатах интенсивность/концентрация не устраняет опасности уменьшения наклона графиков в областях высоких содержаний элементов, когда появление большого количества атомов в плазме приводит к реабсорбции спектральных линий. В этой связи при построении градуировочных графиков необходимо вводить поправки на фон в интенсивность спектральных линий определяемых элементов. С другой стороны, без внесения указанных поправок на фон спектра, градуировочные графики загибаются в областях малых концентраций элементов, в которых интенсивность линий мала и приближается к интенсивности фона.

В настоящей работе исследования проводили в оптимальном режиме работы двухструйного плазматрона ДГП-50 проектированием (1:1) при помощи линзы с фокусным расстоянием $F = 150$ мм оптимального участка струи плазмы, отстоящего на расстоянии $H = 25$ мм от среза плазменных головок на щель спектрографа ДФС-13 с решеткой 600 штр/мм. Спектры каждой пробы и образцов сравнения синтетических растворов фотографировали на пластинке ПФС-01 с чувствительностью 6 ед. ГОСТ при ширине щели спектрографа 20 мкм с экспозицией 40 с дважды. Исследования проводили в потоке плазмы ДГП-50 при силе тока $I = 90-100$ А. Расход плазмообразующего газа (аргон) составлял

$G = 2.5$ л/мин. Излучение от приосевых участков разряда через однолинзовую систему освещения фокусировали на всю высоту щели ($H = 15$ мм) спектрографа. Общий вид экспериментального стенда измерений показан на рисунке 1 [4].

По данным измерения интенсивности линий в спектрах эталонных порошков строили графики в координатах $\left[\frac{I_{опр}}{I_{вн.см}}; C \right]$, где C – концентрация определяемого элемента (%); $\frac{I_{опр}}{I_{вн.см}}$ – интенсивность

линий определяемого элемента и элемента – внутреннего стандарта (в относ. единицах). В первоначально найденные значения интенсивности линий вносили поправки на интенсивность фона, подстилающего спектральную линию.

Определив значение $\frac{I_{опр}}{I_{вн.см}}$ для анализируемых проб и внося поправку на интенсивность фона

спектра, устанавливали по градуировочным графикам содержание определяемых элементов в пробах. Зависимость интенсивности линии от концентрации описывали известным выражением:

$\frac{I_{опр}}{I_{вн.см}} = a \cdot C^b$, когда градуировочные графики прямолинейны и имеет наклон, определяемый коэффи-

циентом a . Величина коэффициента a равна тангенсу угла наклона градуировочных графиков.

С возрастанием концентрации определяемого элемента наклон градуировочного графика при $b > 1$ уменьшается, а при $b < 1$ увеличивается и, как часто наблюдается в аналитической практике, градуировочные кривые изгибаются, что затрудняет их построение и требует применения большого числа эталонов. По этой причине предпочтительнее строить градуировочные графики в координатах

$\left[\lg \frac{I_{опр}}{I_{вн.см}}; \lg C \right]$, которые остаются прямолинейными при любом значении коэффициента b . В этом слу-

чае имеем:

$$\lg \frac{I_{опр}}{I_{вн.см}} = m + b \cdot \lg C. \quad (1)$$

На рисунке 2 показан полученный типичный ход графиков при их построении в координатах $[I; C]$. В первоначально найденные значения интенсивности линий вносили поправки на интенсивность фона, подстилающего спектральную линию.

Проведенные исследования по повышению точности измерений количественного состава в пробах, отобранных на территории ТЭЦ г. Бишкек в летний и зимний периоды времени, позволили определить улучшенным методом измерений содержание 12 элементов, которые представлены в таблице 1.

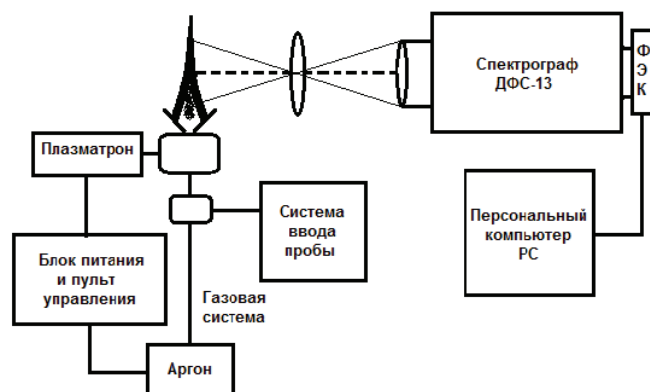


Рисунок 1 – Общая схема измерений концентрации микроэлементов

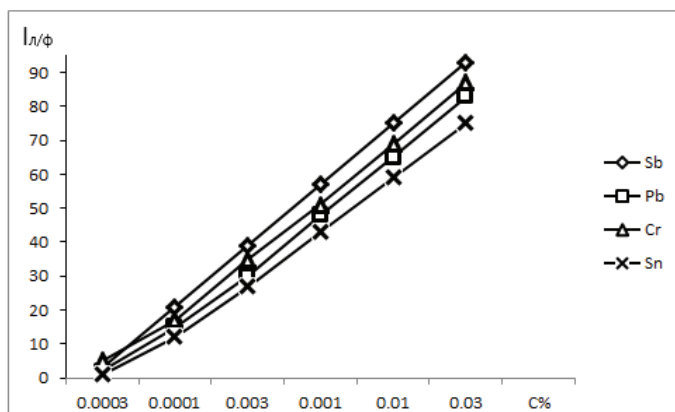


Рисунок 2 – Градуировочный график (зависимость интенсивности – $I_{л/ф}$ спектральной линии от концентрации – C%)

Таблица 1 – Количественный спектральный анализ почвы в районе ТЭЦ г. Бишкек (мг/кг)

| № | | Sb | Pb | Cr | Sn | Mo | Mn | Ni | V | As | Zn | Sr | Cu |
|--------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| ТЭЦ (север) | | | | | | | | | | | | | |
| | Лето | 0.24 | 0.02 | 0.03 | 0.06 | 0.019 | 0.022 | 0.05 | 0.011 | - | 0.28 | 0.072 | 0.03 |
| | Зима | 1.501 | 0.13 | 0.05 | 0.074 | 0.11 | 0.58 | 0.39 | 0.057 | 0.036 | 1.36 | 0.034 | 0.01 |
| ТЭЦ (восток) | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | Лето | 0.19 | 0.02 | 0.06 | 0.05 | 0.034 | 0.062 | 0.11 | 0.038 | - | 0.34 | 0.019 | 0.02 |
| | Зима | 1.501 | 0.02 | 0.019 | 0.058 | 0.028 | 0.51 | 0.028 | 0.057 | 0.028 | 0.36 | 0.11 | 0.05 |
| ТЭЦ (юг) | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | Лето | 0.646 | 0.019 | 0.024 | 0.05 | 0.022 | 0.024 | 0.047 | 0.015 | - | 0.15 | 0.02 | 0.05 |
| | Зима | 0.68 | 0.02 | 0.019 | 0.074 | 0.11 | 0.19 | 0.22 | 0.038 | 0.03 | 0.36 | 0.08 | 0.03 |

Выводы. Результаты исследований по повышению точности измерений методом эмиссионного спектрального анализа за счет корректного подбора эталонов, достижения эффективного испарения частиц аэрозвеси и аэрозоля в плазме, а также учета соответствующих поправок при построении градуировочных графиков, позволили улучшенным методом определить содержание 12 химических элементов, относящихся к группе тяжелых металлов.

Доказано, что концентрации тяжелых металлов во всех проанализированных пробах, взятых с различных участков на территории г. Бишкек в указанные периоды времени года, не превышают экологические нормы, устанавливаемые параметрами предельно допустимой концентрации и предельно допустимого превышения (ПДК/ПДП) в почве.

Литература

1. *Жеенбаев Ж.Ж.* Двухструйный плазматрон для спектрального анализа / Ж.Ж. Жеенбаев, В.С. Энгельшт, К. Урманбетов // Заводская лаборатория. 1976. Т. 42. № 2. С. 174–176.
2. *Доржуева Г.* Особенности использования стандартов в атомно-эмиссионном спектральном анализе / Г. Доржуева, Т. Султангазиева, Рыскул кызы Гульзат, А. Татыбеков, Н.Ж. Жеенбаев // Физика. 2021. № 1. С. 68–73.
3. *Русанов А.К.* О влиянии состава порошков на результаты спектрального анализа методом вдувания / А.К. Русанов, Л.И. Ботова. М., 1990.
4. *Рыскул кызы Гульзат.* Применение спектроскопических методов при решении экологических задач / Рыскул кызы Гульзат, А. Нурсеитова // Физика. 2015. № 2. С. 3–6.