

УДК 543.423

О НЕКОТОРЫХ ВОЗМОЖНОСТЯХ УЛУЧШЕНИЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТОДИКИ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

© О. Л. Ахсанова, Г. В. Гилаева, Р. М. Загитов, В. Н. Никонорова¹

Статья поступила 1 октября 2014 г.

Исследовано влияние на параметры плазмы различных носителей в системе «графитовый порошок – носитель» при определении тяжелых металлов. Оптимизированы качественный и количественный состав спектроскопического буфера и условия спектрального анализа донных отложений. Полученные результаты использованы для разработки методики определения тяжелых металлов в шламах очистных сооружений.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ; донные отложения; тяжелые металлы; спектроскопический буфер.

В последнее десятилетие из-за неконтролируемой антропогенной нагрузки на окружающую среду одной из актуальных задач становится сохранение чистой воды как незаменимого для жизни человека природного ресурса. Одной из составляющих этой проблемы является загрязнение водных источников тяжелыми металлами (ТМ), такими как свинец, кадмий, цинк, хром, никель, медь и другие, содержание которых регламентировано санитарно-гигиеническими нормативами. Особенностью ТМ является способность накапливаться в донных отложениях вследствие связывания этих металлов со взвесью и последующего осаждения. Для ТМ в принципе не существует механизмов самоочищения — они лишь перемещаются из одного

резервуара в другой, являясь источником вторичного загрязнения водоема [1]. Так, исследования показывают [1], что загрязнение донных отложений остается высоким и 20 лет спустя. Поэтому ил можно рассматривать как «экоиндикатор», способный отражать степень антропогенного воздействия на водоем [2].

Использование метода атомно-эмиссионной спектromетрии (АЭС) с дугой переменного тока в качестве источника возбуждения и многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) позволяет проводить мониторинг по всему ряду тяжелых металлов в донных отложениях.

Недостатком спектрального анализа являются большие погрешности, вклад в которые вносит наличие в пробах оксидов элементов разной летучести, что приводит к явлениям фракционного испарения и

¹ ПАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск, Россия;
e-mail: ool1979@mail.ru

неравномерного парообразования [3]. Для уменьшения влияния описанных эффектов в процессе пробоподготовки образцов зольный остаток смешивают со спектроскопическим буфером, в качестве которого часто используют смесь угольного порошка с добавками соединений легкоионизируемых элементов [4, 5]. При этом состав спектроскопического буфера и степень разбавления им проб подбирают эмпирически [3]. В методическом плане этот вопрос остается не до конца разрешенным [6, 7].

Целью настоящей работы являлось улучшение метрологических характеристик методики определения тяжелых металлов в донных отложениях путем подбора оптимального спектроскопического буфера.

Исследования проводили с использованием спектроаналитического комплекса, включающего генератор «ИВС-29», полихроматор «ДФС-462» и МАЭС (НПО «Сетал», г. Казань). Условия регистрации спектров: переменный ток — 8 А, расстояние между электродами — 0,002 м, ширина щели — $2,5 \cdot 10^{-5}$ м, диафрагма — 0,005 м, время обжига — 5 с, накопление — 9900 мс, экспозиция — 40 с. Использовали набор стандартных образцов (СО) на основе графитового порошка (ГП) осч 8–4, содержащего в качестве носителя соли щелочных элементов квалификации чда (с изомольным содержанием по металлу 0,174 моль) и $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$ % масс. примесей тяжелых металлов. В работе применяли графитовые электроды для эмиссионного спектрального анализа по ТУ 3497-001-51046676-08: нижние электроды с кратером глубиной 0,004 м и диаметром 0,0035 м; верхние электроды заточены на полусферу. Оптимальную степень разбавления пробы спектроскопическим буфером выбирали исходя из относительной интенсивности линий определяемых элементов. Расчеты по спектрам проводили в программе Spectr, разработанной в НПО «Сетал» (г. Казань).

Эффективную температуру плазмы дуги рассчитывали по соотношению интенсивностей «термометрической» пары линий Zn I 307,6 нм ($\epsilon = 4,03$ эВ) — Zn I 328,2 нм ($\epsilon = 7,78$ эВ) [7]:

$$T = \frac{18850}{3,258 + \lg \frac{I_{307,6}}{I_{328,2}}}.$$

Эффективные значения электронной плотности плазмы определяли по соотношению интенсивностей ионной и атомной линий Mg II 279,6 нм ($\epsilon = 4,43$ эВ) — Mg I 285,2 нм ($\epsilon = 4,34$ эВ) [7]:

$$\lg n_e = -\lg \frac{I_{279,6}}{I_{285,2}} - 7,72 \frac{5040}{T} + \frac{3}{2} \lg T + 15,754.$$

Степень ионизации рассчитывали по уравнению Саха [7]:

$$\frac{X}{1-X} = 4,83 \cdot 10^{15} \frac{1}{n_e} T^{3/2} \cdot 10^{-5040 \bar{U}_i / T},$$

где $\bar{U}_i$ — кажущийся потенциал ионизации, его значение приводится в литературе [8].

Для нас представляло интерес исследовать ряд галогенидов щелочных элементов в качестве добавок в угольный буфер с целью выявления параметров, от которых зависит эффективность носителя. Также был исследован карбонат лития, который, в отличие от галогенидов, относится по классификации Рубешки [4] к плавням, образующим с образцом легкоплавкие соединения.

Для стабилизации условий проведения и снижения погрешности атомно-эмиссионного анализа пробы разбавляли спектральным буфером.

Изучили влияние состава буфера на физические параметры плазмы: температуру (T), эффективное значение электронной плотности (n_e), степень ионизации (X). Изменение этих величин выбрали в качестве базового критерия эффективности буфера. Результаты их расчета представлены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что в ряду NaCl — KCl — CsCl наблюдается небольшое снижение температуры и степени ионизации плазмы (рассчитывали для некоторых тяжелых металлов), что соотносится с изменением потенциалов ионизации щелочных элементов. Описанный эффект увеличивает время пребывания атомов в зоне разряда, что должно приводить к стабилизации условий возбуждения.

На основании рассчитанных характеристик плазмы из всех исследованных добавок, приведенных в табл. 1, можно выделить хлорид цезия как оптимальный носитель для анализа донных отложений.

Кроме стабилизации температуры плазмы, галогениды щелочных элементов как компоненты буферной смеси способствуют переводу определяемых элементов в летучие, в данном случае, хлориды и выполняют таким образом транспортную функцию. В вышеописанном ряду слева направо возрастает энергия диссо-

Таблица 1. Параметры дуговой плазмы для образца и спектрального буфера (образец + ГП) с различным носителем

Носитель	T , К	X , % ($\Delta r = \pm 5$ % отн.)		
		Ni	Pb	Cu
—	6930 ± 55	0,46	0,76	0,44
NaCl	6520 ± 52	0,42	0,72	0,41
KCl	6500 ± 53	0,41	0,70	0,38
CsCl	6300 ± 50	0,34	0,68	0,31
NaF	6525 ± 52	0,38	0,70	0,40
Li ₂ CO ₃	6555 ± 50	0,44	0,75	0,41

Примечание. n_e изменяется в диапазоне $1,53 \cdot 10^{15} - 4,03 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Таблица 2. Показатели точности атомно-эмиссионного определения тяжелых металлов в модельном образце при использовании спектрального буфера с различным составом ($n = 5$; $P = 0,95$)

Элемент	Введено, % масс.	Найдено, % масс.							
		ГП	$\pm(\Delta^\circ_r)$, %	ГП – NaCl	$\pm(\Delta^\circ_r)$, %	ГП – CsCl	$\pm(\Delta^\circ_r)$, %	ГП – Li ₂ CO ₃	$\pm(\Delta^\circ_r)$, %
Zn	0,020	0,025	3,2	0,021	1,0	0,020	2,0	0,024	1,0
Pb	0,00060	0,00066	18,0	0,00052	6,1	0,00059	3,3	>ВП	—
Ni	0,0016	0,0015	13,1	0,0016	1,8	0,0015	3,2	0,0023	6,9
Cu	0,0026	0,0024	35,0	0,0028	3,4	0,0021	2,3	0,0035	1,7
Cr	0,01	0,01	3,6	0,01	4,2	0,01	2,2	0,01	4,3

Примечание. (Δ°_r) — границы случайной погрешности, % отн.; ВП — верхний предел градуировочной функции.

циации связи Э-Cl [9], что свидетельствует о большем затруднении хлорирования примесей в пробе при использовании CsCl, чем в присутствии NaCl.

Таким образом, исходя из вышеописанных рассуждений можно сделать вывод, что при выборе носителя следует руководствоваться совокупностью по крайней мере двух параметров, которыми, на наш взгляд, определяется эффективность спектроскопического буфера при анализе донных отложений. Это способность добавки к изменению физических параметров плазмы (в большей степени к снижению температуры) и энергия диссоциации ее молекулярной формы (характеристика транспортирующих свойств).

Так, хлорид цезия, обладая в ряду изученных галогенидов наименьшим потенциалом ионизации, стабилизирует условия анализа путем уменьшения температуры дуговой плазмы. В свою очередь, хлорид натрия имеет наименьшую энергию разрыва связи Э-Cl, равную 411,3 кДж/моль (для CsCl — 442,7 кДж/моль), что способствует облегчению перевода примесей в летучие хлориды. К дополнительным преимуществам хлорида натрия можно отнести его большую доступность и меньшую стоимость.

Эффективность выбранных добавок подтверждают метрологические характеристики анализа, приведенные в табл. 2. Правильность оценивали методом «введено – найдено» по результатам анализа модельного образца с известным содержанием тяжелых металлов. При определении высоких содержаний (10^{-2} % масс.) цинка и хрома удовлетворительные результаты с незначительной погрешностью получены с использованием всех изученных добавок, а также буфера без добавок. При определении более низких (10^{-4} % масс.) содержаний свинца хорошие метрологические показатели получены с применением в качестве носителей хлоридов натрия и цезия (для хлорида цезия значение случайной погрешности даже меньше, а найденная концентрация близка к введенной).

Полученные результаты были применены при разработке методики атомно-эмиссионного определения тяжелых металлов в донных отложениях водоемов и шламах биологических очистных сооружений. Методика устанавливает порядок определения меди, нике-

ля, свинца, хрома и цинка методом АЭС с предварительным озолением сухой пробы в муфельной печи при температуре 500 °С (для исключения заметных потерь летучих соединений свинца и цинка) в течение двух часов. Дальнейшая пробоподготовка заключается в механическом перемешивании зольного остатка в соотношении 1:4 с графитовым порошком с добавками 4 % масс. NaCl (по металлу) или 23 % масс. CsCl (по металлу). В состав стандартных образцов на графитовой основе с примесями тяжелых металлов в диапазоне содержаний $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$ % масс. также необходимо ввести носитель, выбранный из двух предложенных (в том же количестве, что и в пробе). В качестве аналитических рекомендуется использовать следующие линии (нм): Cu (222,778; 223,008; 276,637), Cr (268,709; 286,257; 286,510), Ni (310,155; 339,299), Pb (283,307), Zn (312,494; 334,502; 334,557). Режим регистрации спектров: переменный ток — 8 А, накопление — 9900 мс, экспозиция — 40 с.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мур Дж., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. — М.: Мир, 1987. — 285 с.
2. Отмахов В. И. Методика оценки экологической безопасности водного бассейна по загрязнению донных отложений / Известия ТПУ. 2003. Т. 306. № 6. С. 39 — 41.
3. Отмахов В. И., Петрова Е. В., Варламова Н. В., Аношкина Ю. В. Оптимизация условий прямого атомно-эмиссионного анализа оксидно-силикатных материалов / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 8. С. 799 — 804.
4. Тарасевич Н. И., Семенов К. А., Хлыстова А. Д. Методы спектрального и химико-спектрального анализа. — М.: МГУ, 1973. — 275 с.
5. Отмахов В. И. Структурно-методологическая схема создания методик анализа оксидных материалов с применением метода атомно-эмиссионной спектроскопии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 8. С. 15 — 17.
6. Зайдель А. Н. Основы спектрального анализа. — М.: Наука, 1965. — 322 с.
7. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х. И. Зильберштейна. — Л.: Химия, 1971. — 415 с.
8. Русанов А. К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. — М.: Недра, 1978. С. 23.
9. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. — Л.: Химия, 1977. — 376 с.