

УДК 543.42

## МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ МЕТОДИК АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТОВ

*В.И.Отмахов*

*Томский государственный университет  
634050, Томск, пр.Ленина, 36  
otmahov2004@mail.ru*

В работе с целью создания методик аналитического контроля различных объектов показаны пути оптимизации условий проведения атомного спектрального анализа с МАЭС. Исследования проводились с помощью расчета параметров плазмы дугового разряда и построения карт Шухарта.

**Отмахов Владимир Ильич – заведующий аккредитованной научно-исследовательской лабораторией мониторинга окружающей среды Томского государственного университета, эксперт Госстандарта РФ, доцент, кандидат технических наук.**

**Область научных интересов – атомный спектральный анализ неорганических материалов и объектов окружающей среды.**

**Автор 70 научных публикаций и 1 монографии.**

На кафедре аналитической химии Томского государственного университета спектральный анализ начал развиваться с 60-х годов, за это время разработаны и внедрены более 30 методик анализа различных объектов. Первые два десятилетия приоритетными объектами исследований были особо чистые материалы, такие как: Al, As, Sn, GaAs, AlAs, InAs, ZnGeP<sub>2</sub>, CdHgTe, AlCl<sub>3</sub>. Методики анализа этих объектов разрабатывали и активно внедряли на предприятиях СССР (научно-исследовательский институт полупроводниковых приборов г.Томск, завод полупроводниковых приборов г.Новосибирск, «Оловокомбинат» г.Новосибирск, Саяногорский алюминиевый завод, Павлодарский химический завод, завод полупроводниковых приборов г.Люберцы и др.).

Разработку методик основывали на применении следующих приемов, являющихся предметом научной новизны:

- использование органических ионообменников полимеризационного (КУ-2-8, АВ-17) и конденсационного (ЭДЭ-10п) типов в качестве коллектора при спектральном анализе;
- деструкция концентратов ионообменников с помощью минеральных кислот с последующим



переводом на графитовую основу путем термического озоления;

- контактное электротермическое озоление концентратов ионообменников;

- лазерное озоление концентратов ионообменников в кратере электрода.

Последние два десятилетия с 1980-2000 г.г. приоритетными объектами стали объекты окружающей среды: воздух, вода, почва, биологические объекты, являющиеся индикаторами загрязнения окружающей среды (мышь-полевки, амфибии, грибы, рыбы, годовые кольца деревьев, различные растения и т.д.).

При создании методик анализа объектов окружающей среды:

- предложен и защищен авторским свидетельством новый способ пробоподготовки фильтров Петрянова при спектральном анализе атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны путем их сжигания в трубчатой печи в потоке кислорода с поглотителем на выходе (поглотительная смесь-графитовый порошок с диэтилдитиокарбаминатом натрия);

- разработан способ пробоподготовки путем обугливания фильтров Петрянова серной кислотой с последующим доозолением в кварцевой печи при температуре 350°C и переводом зольного остатка на угольный коллектор;

- предложен метод устранения мешающего влияния матричных элементов Са и Mg при спектральном анализе высокоминерализованных вод путем ионообменного разделения компонентов на ионообменниках АВ-17 в цитратной форме (определяемые элементы сорбируются нацело, комплексы Са и Mg остаются в растворе);

- использовано прямое спектральное определение примесей и основных компонентов в почвах, основанное на подборе буферов, усиливающих аналитические сигналы примесей и устраняющих влияние матричных элементов.

Методики разрабатывали для института оптики атмосферы СО АН СССР г. Томск, лабораторий Госкомэкологии РФ, Госсанэпиднадзора РФ и Минздрава.

С зарождением в нашей стране сертификации в начале 90-х годов на базе кафедры «Аналитической химии» была создана и аккредитована научно-исследовательская лаборатория «Мониторинга окружающей среды» для целей:

- проведения производственного экологического контроля на предприятиях города и области;

- сертификации по экологическим требованиям;

- мониторинга объектов окружающей среды;
- арбитражного контроля.

В настоящее время трудно выделить приоритеты по объектам исследований, так как круг их широк и далеко выходит за рамки области аккредитации.

В развитии атомно-эмиссионного спектрального анализа на кафедре можно выделить 3 основных этапа:

**1 этап.** Разработка методик анализа, заключающаяся в составлении подробных прописей выполнения измерений и внедрении этих методик на предприятиях СССР, при этом рекомендовано проводить классическую статистическую обработку результатов измерений. Первый период продолжался с 60 по 90-е годы, в течение которых создано и внедрено более 20 методик.

**2 этап.** Разработка методик анализа с метрологической аттестацией по требованиям Госстандарта РФ с последующей метрологической экспертизой. Разработанные по этой схеме методики доводились до ГОСТа либо природоохранного нормативного документа (ПНДФ). Эти методики могут быть включены в область аккредитации любой аккредитованной лаборатории. Этот период продолжался с 1990 по 2000 г. Создано 5 авторских методик.

**3 этап.** Усовершенствование методов спектрального анализа за счет внедрения компьютерных технологий:

- внедрение в практику спектрального анализа компьютерного термодинамического моделирования для более детального изучения процессов, протекающих в кратере угольных электродов и в плазме дугового разряда, с целью оптимизации условий проведения анализа;

- внедрение разработанных компьютерных программ, позволяющих проводить расчеты параметров плазмы дугового разряда;

- автоматизация АЭА за счет внедрения анализатора МАЭС и компьютерной программы АТОМ.

#### **Экспериментальная часть**

В настоящей работе была поставлена задача сопоставить результаты расчетов параметров плазмы при применении различных способов регистрации интенсивности спектральных линий. Для исследований выбраны фотографическая регистрация и фотоэлектронная, с помощью анализатора МАЭС при компьютерной обработке первичных данных программой «АТОМ». Для расчетов использован математический аппарат [1,2] и специальная программа SPECTR, которая



позволяет в зависимости от состава пробы и выбранного спектрального буфера, опираясь на экспериментальные данные по определению интенсивностей спектральных линий, рассчитать температуру плазмы, электронную концентрацию и степень ионизации элемента (табл. 1–3). Исследования проводили на примере создания методики спектрального анализа корундовой керамики.

Температуру плазмы дугового разряда определяли по методу Орнштейна [1, 2], основанному на измерении относительной интенсивности спектральных линий с известными энергиями возбуждения. Для измерений выбрана термометри-

ческая пара спектральных линий цинка ( $\lambda_1 = 307,2$  нм,  $\lambda_2 = 307,6$  нм), который вводили в пробу в виде ZnO в концентрации 0,3 мас.%. Энергия возбуждения выбранных линий  $E_1 = 8,08$  эВ,  $E_2 = 4,01$  эВ. Расчет проводили по формуле (1) [1]:

$$T = \frac{20510}{2,58 + \lg \frac{I_{307,6}}{I_{307,2}}} \quad (1)$$

где  $I_{307,6}$  – интенсивность спектральной линии с  $\lambda_1 = 307,6$  нм;  $I_{307,2}$  – интенсивность спектральной линии с  $\lambda_2 = 307,2$  нм.

Результаты измерений температуры представлены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость температуры плазмы (Т, К) дугового разряда от состава буферной смеси при спектральном анализе корундовой керамики

Способ регистрации	Температура, К, для проб состава					
	ГП–керамика (5:1)	ГП–керамика (10:1)	ГП–керамика (50:1)	ГП–керамика (5:1), Na 5 мас.%	ГП–керамика (10:1), Na 5 мас.%	ГП–керамика (50:1), Na 5 мас.%
Фотографическая	6700	6800	6900	6100	6000	5700
МАЭС	6500	6600	6800	5900	5800	5800

ГП – графитовый порошок

Эффективное значение электронной концентрации рассчитывали на основании измерений относительной интенсивности атомной и ионной линий магния с длинами волн  $\lambda_1 = 278,0$  нм и  $\lambda_2 = 279,6$  нм по формуле (2) [1]:

$$\lg n_e = -\lg \frac{I_{279,6}}{I_{278,0}} - 4,91 \frac{5040}{T} + \frac{3}{2} \lg T + 15,184 \quad (2)$$

где  $I_{278,0}$  – интенсивность спектральной линии с  $\lambda_1 = 278,0$  нм;  $I_{279,6}$  – интенсивность спектральной линии с  $\lambda_2 = 279,6$  нм; Т – температура, рассчитанная по формуле (1). Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость электронной концентрации в плазме дугового разряда ( $n_e \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) от состава буферной смеси при спектральном анализе корундовой керамики

Способ регистрации	Концентрация электронов для проб состава					
	ГП–керамика (5:1)	ГП–керамика (10:1)	ГП–керамика (50:1)	ГП–керамика (5:1), Na 5 мас.%	ГП–керамика (10:1), Na 5 мас.%	ГП–керамика (50:1), Na 5 мас.%
Фотографическая	0,48	0,41	0,46	0,70	0,81	0,94
МАЭС	0,61	0,63	0,58	0,65	0,75	0,80

Расчет степени ионизации элемента  $x_i$  проводили по формуле (3) [1]:

$$\frac{x_i}{1-x_i} = 4,83 \cdot 10^{15} \frac{1}{n_e} T^{-3/2} 10^{-5040 v_i / T} \quad (3)$$

где  $v_i$  – потенциал ионизации элемента;  $n_e$  – электронная концентрация.

Результаты расчетов представлены в табл. 3.

На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что температуры плазмы

дугового разряда, установленные по методу Орнштейна, при фотографической регистрации спектра и регистрации с применением МАЭС незначительно отличаются друг от друга. Расхождения находятся в пределах погрешности определения, которая составляет 300 К. Незначительные вариации значений температуры приводят к некоторому расхождению значений электронной концентрации и степени ионизации, оцениваемых с помощью двух способов регистрации, но эти



расхождения также лежат в пределах погрешности определения. Таким образом, на основании проведенных исследований показана удовлетво-

рительная сходимость результатов по расчету параметров плазмы при различных способах регистрации интенсивности спектральных линий.

Таблица 3

Зависимость степени ионизации ( $x$ ) Mg, Si, В в зоне разряда от состава буферной смеси при спектральном анализе корундовой керамики

Способ регистрации	Элемент (первый потенциал ионизации)	Степени ионизации ( $x$ ) для проб состава					
		ГП-керамика (5:1)	ГП-керамика (10:1)	ГП-керамика (50:1)	ГП-керамика (5:1), Na 5 мас. %	ГП-керамика (10:1), Na 5 мас. %	ГП-керамика (50:1), Na 5 мас. %
Фотографическая	Mg (7,65 эВ)	0,90	0,93	0,94	0,61	0,51	0,28
МАЭС		0,83	0,86	0,91	0,50	0,39	0,38
Фотографическая	Si (8,15 эВ)	0,80	0,86	0,87	0,38	0,28	0,12
МАЭС		0,67	0,71	0,81	0,27	0,19	0,18
Фотографическая	В (8,30 эВ)	0,76	0,82	0,84	0,31	0,23	0,09
МАЭС		0,60	0,65	0,77	0,21	0,15	0,14

С внедрением компьютерных технологий в практику проведения спектрального анализа значительно сокращаются источники погрешностей, что приводит к улучшению метрологических характеристик. Поэтому прежние методики анализа должны быть пересмотрены с учетом усовершенствования приборного обеспечения спектрального анализа и появления новых нормативных документов. В настоящей работе с использованием карт Шухарта [3] и нормативов оперативного контроля природоохранной методики ПНДФ 14.1:2:4.13-95 [4] сделано сравнение метрологических характеристик (погрешности и внутрилабораторной прецизионности) при про-

ведении спектрального анализа с фотографической регистрацией спектра и с применением МАЭС. В ходе эксперимента оценивали стабильность результатов измерений, проводимых по одной и той же методике в аккредитованной лаборатории «Мониторинга окружающей среды» за контролируемый период. Объем выборки для контрольных измерений установлен в соответствии МИ 2335-2003 [5]. Для исследования был приготовлен модельный раствор Ni, V, Cu, Pb, Mn с концентрацией каждого элемента 1 мг/дм<sup>3</sup>. Результаты анализа на примере определения ванадия представлены на рис. 1.2. Расчеты контрольных нормативов представлены в табл. 4.

Таблица 4

Расчет контрольных нормативов: пределов действия и предупреждения, средней линии – при построении контрольных карт Шухарта для контроля погрешности и внутрилабораторной прецизионности

Наименование величины	Расчетная формула	Значение величины, мг/дм <sup>3</sup>	Примечание
Контроль внутрилабораторной прецизионности (для двухконтрольных измерений)			
Результат контрольной процедуры	$K_x = \bar{X} - C$	(рис. 1)	$\bar{X}$ – результат контрольного измерения аттестованной характеристики ОК, $C$ – аттестованное значение ОК; $\Delta$ – характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению ОК.
Средняя линия	$K_{CP}$	0	
Предел предупреждения	$K_{PP} = \Delta$	0,250	
Предел действия	$K_d = 1,5K_{PP}$	0,375	
Контроль погрешности с применением образца для контроля (ОК)			
Результат контрольной процедуры	$R_k =  \bar{X}_1 - \bar{X}_2 $	(рис. 2)	Контроль внутрилабораторной прецизионности (для двух контрольных измерений); $\bar{X}_1, \bar{X}_2$ – результат первичного (повторного) контрольного измерения; $\sigma_R$ – среднее квадратичное отклонение внутрилабораторной прецизионности, соответствующее среднему арифметическому результатов контрольных измерений; $\Delta = 1,96\sigma_R$ ; $\sigma_R = 0,128$ мг/дм <sup>3</sup>
Средняя линия	$R_{CP} = 1,128\sigma_R$	0,144	
Предел предупреждения	$R_{PP} = 2,834\sigma_R$	0,360	
Предел действия	$R_d = 3,686\sigma_R$	0,470	



Уменьшение разброса результатов измерений и сужение коридоров показателей качества (рис. 1, 2) показывают на значительное увеличение стабильности и точности проведения анализа при использовании анализатора МАЭС.

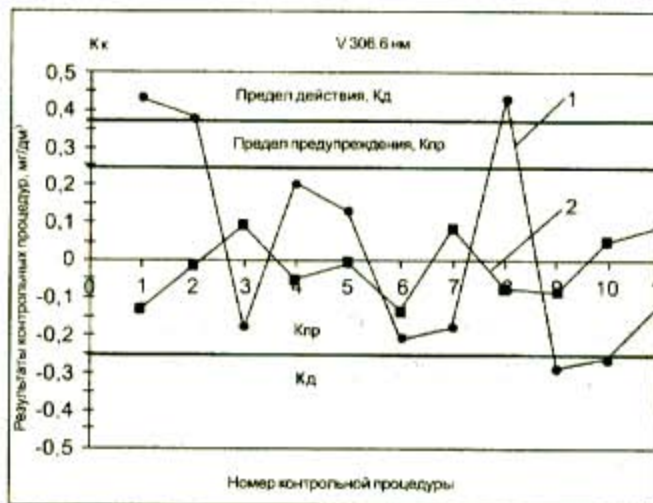


Рис.1. Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт Шухарта для контроля погрешности

1 – фотографическая регистрация спектра; 2 – МАЭС.

Таким образом, регистрация спектров с применением МАЭС даёт возможность в полной мере реализовать разработки, направленные на оптимизацию условий проведения многоэлементного атомно-эмиссионного анализа, повысить точ-

ность анализа и снизить предел обнаружения элементов.

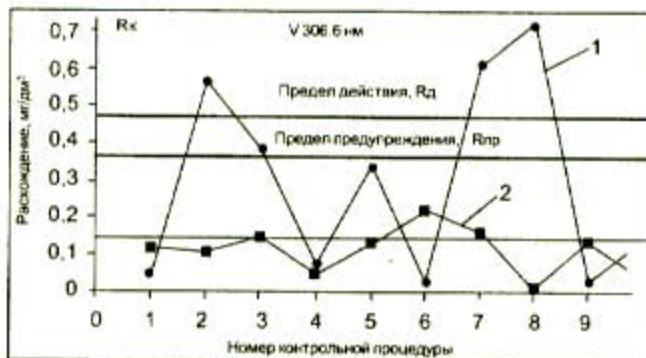


Рис.2. Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт Шухарта для контроля внутрилабораторной прецизионности.

1 – фотографическая регистрация спектра; 2 – МАЭС

МАЭС даёт возможность одновременной регистрации и оцифровки спектра во всём диапазоне длин волн, доступном оптике спектрометров. С помощью современных компьютеров и программы АТОМ химик-аналитик получает результат анализа и его метрологические характеристики непосредственно после возбуждения спектров. Проведенные исследования положены в основу создания и усовершенствования методик атомно-эмиссионного спектрального анализа различных объектов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М.: Недра, 1978. 400 с.
2. Спектральный анализ чистых веществ/ Под ред. Х.И. Зильберштейна. С-Пб.: Химия, 1994. 336 с.
3. ГОСТ Р ИСО 5725-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. М.: Изд-во стандартов, 2002. 90 с.
4. ПНД Ф 14.1:2:4.13-95 Методика выполнения изме-

рений массовой концентрации меди, свинца, цинка, хрома, никеля, марганца, железа и ванадия в природных, сточных и питьевых водах методом атомно-эмиссионной спектроскопии. М.: Изд-во стандартов, 1995. 20 с.

5. МИ 2335-2003. Внутренний контроль качества результатов количественного анализа. Екатеринбург: Изд-во ФГУП УНИИМ, 2003. 45 с.

\* \* \* \* \*

#### METHODOLOGICAL FEATURES OF CREATION OF ATOMIC-EMISSION TECHNIQUES FOR VARIOUS OBJECTS

V.I.Otmahov

*In operation with the purpose of creation of techniques of an analytical control of various objects the paths of optimization of conditions of carrying out of an atomic spectral analysis with МАЭС are rotined. The researches were carried out(spent) with the help of calculation of parameters of plasma of an electric arc and build-up of cards Schuhart.*