

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ СПОСОБОВ
ВВОДА ПРОБ В ПЛАЗМУ
ПРИ АНАЛИЗЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ
МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ
НА ДВУХСТРУЙНОМ ДУГОВОМ ПЛАЗМОТРОНЕ**

^{1,2}Купцов А.В., ²Волженин А.В., ¹Лабусов В.А., ²Сапрыкин А.И.

¹ИАЭ СО РАН, Новосибирск, Россия

²ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

kuptsov@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/UDL2020_15

Двухструйный дуговой плазмотрон (ДДП) является перспективным источником возбуждения спектров для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Плазмотрон позволяет использовать более высокую мощность, чем индуктивно-связанная плазма (до 15 кВт), и используется для анализа порошковых образцов различного состава. Метод ДДП-АЭС отличается такими характеристиками, как многоэлементность, высокая чувствительность, способность анализировать твердые порошковые объекты без химического разложения образцов и низкое влияние матрицы. Это делает этот метод особенно подходящим для анализа веществ и функциональных материалов высокой чистоты [1], биологических объектов [2] и горных пород [3]. Плазмотрон используется в основном для анализа порошковых проб. Для анализа металлов и сплавов необходимо переведение пробы в оксидную форму или растворение, с последующим упариванием и сушкой твердого остатка. Затем полученные образцы порошка натираются и смешиваются с порошком графита, а затем вводятся в ДДП.

Альтернативными способами введения проб в плазму являются искровой пробоотбор и распыление растворов. Принцип действия искрового пробоотбора основан на воздействии искрового разряда, создаваемого между поверхностью проводящего образца и электродом из вольфрама. Образующийся в результате воздействия твердый аэрозоль транспортируется потоком аргона в источник возбуждения спектров. Это позволяет существенно упростить процедуру пробоподготовки и сократить время анализа. Распыление в плазму ДДП растворов использовалось ранее авторами [4] для определения ряда примесей в природных водах. Для этого применяли концентрический распылитель. Изучение возможностей метода ДДП-АЭС при введении в плазму растворов является перспективной задачей ввиду того, что плазма ДДП отличается более высокой мощностью по сравнению с ИСП и, следовательно, подвержена меньшему влиянию частиц растворителя.

В работе использовали спектральный комплекс, состоящий из двухструйного дугового плазмотрона «Факел» и спектрометра «Гранд» [5]. Для искрового пробоотбора использовали установку «Аспект» [5]. Образец помещается на разрядную камеру, изготовленную из диэлектрического материала (тефлон). Регулируемый поток высокочистого аргона

проходит через зону искрового разряда в герметичной разрядной камере, подхватывает частицы пробы, полученные искровой эрозией поверхности образца и переносит твердый аэрозоль по трубке в плазму. Для ввода растворов в плазму ДДП использовали стандартный распылитель, применяющийся в ИСП спектрометрах, и кварцевую распылительную камеру с входом для дополнительного потока газа.

Использовали стандартные образцы легированной конструкционной стали ГСО-130 (табл. 1) для оптимизации условий искрового пробоотбора, распыления растворов и построения градуировочных графиков для анализа образцов стали. Для приготовления растворов, навески сталеи массой 1 грамм растворяли в HNO_3 (1:1) до прекращения выделения газа, после чего добавляли 10 мл HCl (1:1) и нагревали на водяной бане до полного растворения осадков. Полученные растворы разбавляли до нужной концентрации основы (Fe) – 50 г/л и 5 г/л.

Для оптимизации условий искрового пробоотбора изучали зависимость отношения сигнал/фон и относительного стандартного отклонения от силы тока, частоты и длительности импульса, а также времени предварительного обесквививания. В качестве оптимальных операционных параметров искрового отбора были выбраны следующие значения: сила тока 100 А, длительность импульса 150 мкс, частота импульса 500Гц и время предварительного обесквививания 30с. В данных условиях обеспечивается высокое соотношение сигнал/фон, а относительное стандартное отклонение не превышает 10%.

При оптимизации условий ввода в плазму растворов использовали параметры плазмотрона, выбранные ранее в качестве оптимальных при анализе порошковых проб – расход плазмообразующего газа 3,5 л/мин, сила тока дуги 85А, угол между струями плазмы 70°. Было изучено распределение отношения сигнал/фон в зависимости от величины распылительного потока. При малом значении распылительного потока (0,5 л/мин) большая часть аэрозоля поступает в камеру в виде крупных капель и стекает по стенкам.

Таблица 1. Содержание примесей в стандартных образцах стали ГСО-130, % мас.

№ СО	Содержание										
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Fe
130-1	0,56	0,21	1,17	0,045	0,0077	1,2	0,82	0,082	0,57	0,091	95,29
130-2	0,40	0,28	0,62	0,014	0,025	2,0	0,23	0,28	0,25	0,44	95,48
130-3	0,20	0,14	0,22	0,036	0,011	0,32	1,6	0,19	0,43	0,26	96,54
130-4	0,12	0,45	0,20	0,005	0,046	0,7	3,4	0,039	0,093	0,002	94,90
130-5	0,052	0,74	0,67	0,047	0,009	0,84	1,4	0,12		0,002	95,87
130-6	0,26	1,5	0,53	0,029	0,006	0,41	2,5				94,74

При оптимизации условий ввода в плазму растворов использовали параметры плазмотрона, выбранные ранее в качестве оптимальных при анализе порошковых проб – расход плазмообразующего газа 3,5 л/мин, сила тока дуги 85А, угол между струями плазмы 70°. Было изучено распределение отношения сигнал/фон в зависимости от величины распылительного потока. При малом значении распылительного потока (0,5 л/мин) большая часть аэрозоля поступает в камеру в виде крупных капель и стекает по стенкам. Однако увеличение значения распылительного потока до 0,9 л/мин не оказывало существенного влияния на величину отношения сигнал/фон. Отношение сигнал/фон было низким для всех элементов. Распределение отношения сигнал/фон было пологим с максимумом в области 27 мм. Для повышения эффективности ввода в плазму жидкого аэрозоля использовали дополнительный поток аргона (0,5 л/мин), что приводило к росту отношения сигнал/фон до 10 раз в зависимости от элемента. При этом максимум распределения аналитического сигнала находился на той же высоте (рис. 1).

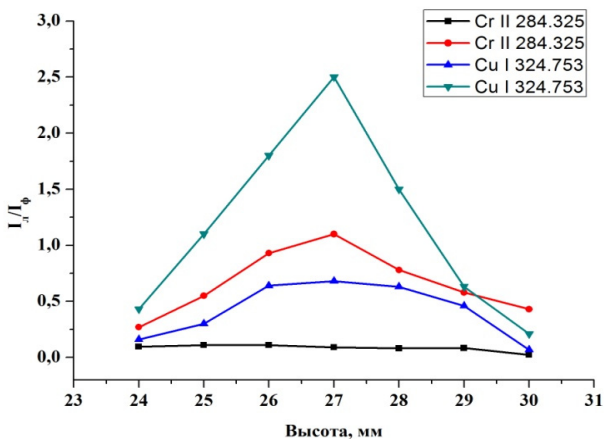


Рис. 1. Распределение отношения сигнал/фон по высоте факела ДДП при распылении растворов с использованием дополнительного потока аргона и без него.

Влияние концентрации матричного элемента на отношение сигнал/фон. Для оценки влияния концентрации железа были приготовлены растворы, содержание примесных элементы в концентрации 5 мкг/мл и матричные элементы в концентрации 50 г/л и 5 г/л. Растворы были проанализированы в условиях, выбранных ранее. Снижение отношения сигнал/фон при увеличении концентрации матричного элемента не превышает 3 раза, при этом снижение отношения сигнал/фон вызвано в первую очередь возрастающим значением фонового сигнала, в то время как интенсивность аналитических линий практически не изменялась. Это связано

с высокой мощностью плазмотрона и позволяет использовать более концентрированные растворы.

Оценку метрологических характеристик метода ДДП-АЭС с искровым пробоотбором при анализе сталей. Градуировку и оценку пределов обнаружения выполняли по стандартным образцам стали ARMCO GCO 130. Примеры градуировочных графиков, построенных по монолитным стандартным образцам (искровой пробоотбор) и растворам приведены на рис. 2а и 2б. Величина R^2 составляла не менее 0,986 в случае искрового пробоотбора и не менее 0,970 при использовании растворов. В качестве внутреннего стандарта использовали линии основы (Fe) с низкой интенсивностью.

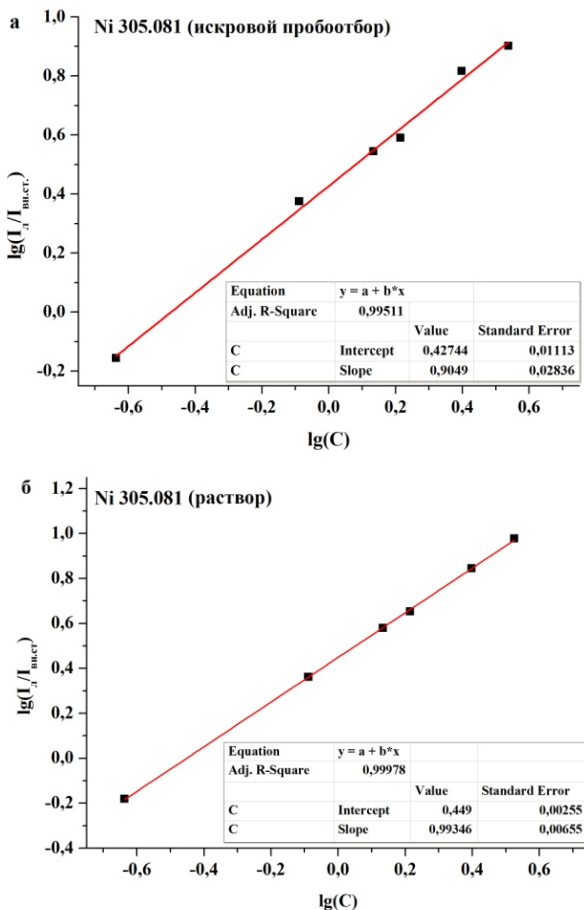


Рис. 2. Градуировочные графики, построенные по монолитным стандартным образцам (2а) и растворам (2б).

Пределы обнаружения элементов при ДДП-АЭС анализе сталей с искровым пробоотбором и при введении в плазму растворов рассчитывали по 3s-критерию вариации фонового сигнала вблизи аналитической линии. При использовании искрового пробоотбора они составляют $n \cdot 10^{-5}$ % мас. для Mn и V; $n \cdot 10^{-4}$ % мас. для Cr, Cu и Ni; $n \cdot 10^{-3}$ % мас. для Mo и Si. В случае распыления растворов пределы обнаружения находились в диапазоне от $n \cdot 10^{-4}$ до $n \cdot 10^{-2}$ % мас., что выше, чем при анализе аналогичных объектов методом ДДП-АЭС с искровым пробоотбором. Тем не менее, полученных пределов обнаружения достаточно для определения интересующих элементов в образцах сталей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-33-60059.

Список литературы

- [1]. Shelpakova I.R. et al. Spectral methods for analysis of high-purity gallium with excitation of spectra in the two-jet arc plasmatron // J. Anal. At. Spectrom., 2002.
- [2]. Tsygankova A.R., Kuptsov A.V., Narozhnykh K.N. et al. Analysis of trace elements in the hair of farm animals by atomic emission spectrometry with DC arc excitation sources // J. Pharm. Sci. & Res., 2017.
- [3]. Yudelevich I.G. et al. A two-jet plasmatron for the spectrochemical analysis of geological samples // Spectrochim. Acta Part B, 1984.
- [4]. Урманбетов К., Таштанов Р.А., Жеенбаев Ж.Ж. Усовершенствованный двухструйный плазматрон и его возможности в атомно-эмиссионном спектральном анализе // Аналитика и контроль, 2005.
- [5]. Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Зарубин И.А. Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2017.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Левченко Л.М., Сагидуллин А.К., Сапрыкин А.И.

ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

luda@niic.nsc.ru

DOI: 10.26902/UDL2020_16

В настоящее время в технологиях очистки сточных вод наибольшее распространение получили методы сорбции. Отличием является несложное аппаратное оформление, большой выбор различных сорбентов, проведение процесса очистки до санитарного уровня по примесям металлов при малых затратах [1-7].