На правах рукописи

РГБ ОД
- 3 ЯНВ 2001

ЛАПОВА ТАТЬЯНА ВИКТОРОВНА

ОБЩИЙ АНАЛИТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ВЫБОРУ УСЛОВИЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск - 2000

Работа выполнена в Томском государственном университете

Научные руководители: доктор химических наук, профессор, Засл. химик РФ
Марьянов Б.М.;
кандидат технических наук, доцент
Отмахов В.И.

Официальные оппоненты: д.ф.-м.н., академик РАЕН Копылова Т.Н.;
к.х.н., доцент Тихонова О.К.

Ведущая организация: Омский государственный университет (г.Омск)

Защита состоится "22" ноября 2000 г. в 15^{00} час. на заседании диссертационного совета К 063.80.09 при Томском политехническом университете по адресу 634034, г. Томск. пр. Ленина, 30, ТПУ, 2 корпус, химико-технологический факультет

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке Томского политехнического университета

Автореферат разослан "20" октября 2000 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук Гиндуллина Т.М.

Н932-1с45,0
Н761.204-1с45.0 + Ж69-1с45.0

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Современное состояние аналитической химии объектов окружающей среды (ОС), подверженных влиянию техногенных нагрузок (промышленные стоки, выбросы и отходы), характеризуется недостатком достоверных, метрологически аттестованных и экспрессных методик анализа на токсичные и тяжелые металлы.

Для целей государственного и производственного экологического контроля обзорный анализ на содержание тяжелых металлов целесообразно проводить методом атомно-эмиссионной спектроскопии, важным достоинством которого является возможность одновременного количественного определения большого числа элементов в широком интервале концентраций с приемлемой точностью. Объекты ОС характеризуются многообразием входящих в их состав элементов, широкой вариабельностью содержания микро- и макрокомпонентов, соотношение которых с аналитической точки зрения может быть неблагоприятным.

Задача разработки методик атомно-эмиссионного анализа (АЭА) таких объектов с удовлетворительными метрологическими характеристиками вызывает необходимость учета влияния на аналитический сигнал ряда факторов, прежде всего матричной основы анализируемой пробы. Решение данной задачи требует проведения исследования высокотемпературных физико-химических процессов, протекающих как в разрядном кратере в процессе испарения пробы, так и плазме дуги.

Целью настоящей работы является создание и практическая реализация единого методологического подхода к разработке методик атомно-эмиссионного анализа объектов окружающей среды, подверженных воздействию нагрузок техногенного происхождения.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи:

- показать возможность и эффективность применения программного комплекса АСТРА-3, предназначенного для моделирования химических и фазовых превращений при высоких температурах, для подбора и оптимизации условий АЭА объектов ОС;

- изучить влияние матричных компонентов вод на условия возбуждения и аналитический сигнал контролируемых элементов, подобрать условия отделения макроколичеств указанных компонентов с одновременным концентрированием микропримесей при анализе очищенных сточных вод;
- разработать способы подготовки концентратов примесей очищенных сточных вод и промышленных аэрозолей к атомно-эмиссионному анализу;
- исследовать аналитические подходы к атомно-эмиссионному определению основных компонентов в промышленных отходах с оксидной матрицей.

Данная работа проводилась на кафедре аналитической химии ТГУ и в аккредитованной научно-исследовательской лаборатории мониторинга окружающей среды Томского государственного университета в рамках госбюджетной темы «Геохимическая трансформация состава донных отложений малых рек и замкнутых водоемов как индикатор состояния экосистемы» и грантов РФФИ «Р98 Сибирь» № 98-03-03050 «Теоретическое обоснование и разработка высокоэффективных методов химико-аналитического контроля водных сред и исследование закономерностей распределения вредных примесей металлов, углеводородов и их производных в объектах окружающей среды на территории Томской области» и «Р98 Сибирь» № 98-06-03171 «Методика выделения антропогенной составляющей аэрозоля и анализ ее истоков в городе».

Научная новизна. С использованием термодинамического подхода изучены высокотемпературные процессы, протекающие при атомно-эмиссионном анализе объектов ОС, что позволило предложить обобщенную схему физико-химических процессов, обуславливающих формирование аналитического сигнала. Данная схема позволяет применить единый методологический подход к выбору условий АЭА различных объектов, заключающийся в оптимальном подборе носителей с учетом их влияния на формирование аналитического сигнала.

Исследованы механизмы мешающего влияния матричных элементов при анализе вод различной природы. Изучены процессы ионообменного отделения макрокомпонентов и концентрирования примесей при анализе очищенных сточных вод.

Изучено влияние химически активных носителей на процессы поступления атомов в зону разряда. Предложены новые аналитические подходы к определению основных компонентов промышленных отходов с оксидной основой методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

Практическая значимость проведенных исследований состоит в создании и внедрении аттестованных методик химико-аналитического контроля объектов ОС на содержание тяжелых металлов, что подтверждено соответствующими актами об использовании полученных результатов.

Положения, выносимые на защиту:

- обобщенная схема физико-химических процессов, обуславливающих формирование аналитического сигнала, позволяющая прогнозировать и оптимизировать условия АЭА объектов ОС;
- универсальный способ разложения всех видов фильтроматериалов типа АФА на стадии пробоподготовки при анализе промышленных аэрозолей;
- оптимизация условий отделения матричных элементов и концентрирования микропримесей при анализе очищенных сточных вод;
- возможность использования CO_2-лазера для подготовки концентрата примесей на основе ионообменников к атомно-эмиссионному анализу;
- аналитические подходы к анализу промотходов с оксидной системой.

Апробация результатов. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на XIII Уральской конференции по спектроскопии г.Заречный, 1997 г.), международном симпозиуме «Контроль и реабилитация окружающей среды» (г.Томск, 1998 г.), III Всероссийской конференции «Экоаналитика-98» (г.Краснодар, 1998 г.), Южно-Сибирской региональной конференции студентов и молодых ученых «Экология Южной Сибири – 2000» г.Абакан, 1998 г.), Российско-канадском семинаре «Освоение Севера: традиции и современность» (г.Томск, 1999 г.), XIV Уральской конференции по спек-

троскопии (г.Заречный, 1999 г.) и международной конференции «Экология и рациональное природопользование на рубеже веков. Итоги и перспективы.» (г.Томск, 2000 г.).

Публикации. Основное содержание работы диссертации опубликовано в 3 статьях и 9 тезисах докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 185 страницах машинописного текста, включает 29 рисунков, 18 таблиц и библиографию из 201 наименования. Состоит из введения, литературного обзора, четырех экспериментальных глав, выводов и приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулирована цель работы, обоснована ее актуальность, отражены научная новизна и практическая ценность полученных результатов, изложены защищаемые автором положения.

В 1-й главе приведен обзор литературных данных о физико-химических закономерностях формирования аналитического сигнала при атомно-эмиссионном спектральном анализе. Показано, что задача разработки конкретных методик АЭА объектов ОС вызывает необходимость исследования всех стадий физико-химических процессов, протекающих в источниках атомизации и возбуждения спектров. Отмечено, что для этих целей наиболее перспективным является сочетание термодинамических (ТД) расчетов физико-химических процессов с экспериментальными исследованиями при анализе модельных систем и реальных объектов.

Во 2-й главе проведены ТД расчеты высокотемпературных процессов при атомно-эмиссионном спектральном анализе объектов ОС. Изучено влияние матричных элементов на физико-химические процессы, протекающие в плазменно-дуговых источниках возбуждения при анализе вод различного происхождения. Исследовано влияние фторидного ряда химически активных носителей на формирование аналитического сигнала при АЭА объектов воздушного бассейна. На основании ТД расчетов предложена общая схема физико-химических процессов, обуславливающих формирование аналитического сигнала, позволяющая оптимизировать условия АЭА объектов ОС.

В 3-ей главе описаны экспериментальные исследования по разработке методики химико-атомно-эмиссионного определения микроэлементов в очищенных сточных водах. Изучено влияние матричных компонентов вод (Ca и Mg) на аналитический сигнал, кинетику испарения определяемых микропримесей и параметры плазмы дугового разряда. Показана необходимость отделения матричных элементов. Представлены результаты исследований по выбору условий ионообменного концентрирования примесей при одновременном отделении макроколичеств Ca и Mg. Оптимизированы условия АЭА концентрата примесей вод. Приведена методика определения примесей в очищенных сточных водах.

В 4-й главе приведены результаты экспериментальных исследований по разработке методики химико-атомно-эмиссионного определения примесей промышленных аэрозолях. Выбран способ подготовки фильтроматериалов к АЭА, оптимизированы условия проведения анализа концентрата аэрозолей. Приведена методика определения металлов в выбросах промышленных предприятий.

В 5-й главе описаны исследования по разработке методик АЭА оксидных отходов промышленных предприятий.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ АЭА ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Задача разработки методик АЭА объектов ОС с удовлетворительными метрологическими характеристиками вызывает необходимость проведения исследований высокотемпературных физико-химических процессов, протекающих как в разрядном кратере в процессе испарения пробы, так и в плазме дуги.

С этой целью с помощью многоцелевого программного комплекса АСТРА – 3 проведены термодинамические расчеты этих процессов и оценен их вклад в формирование аналитического сигнала. Для расчетов использованы методы равновесной термодинамики, которые по двум заданным параметрам состояния и исходному химическому составу системы позволяют определить характеристики равновесия системы.

Влияние катионов жесткости среды на формирование аналитического сигнала при высокой степени концентрирования. При разработке методики химико-спектрального анализа различных типов вод для достижения необходимого уровня концентраций определяемых элементов проводят предварительное концентрирование. При этом возникает необходимость учитывать влияние матричных элементов, если методика не предусматривает их отделения. К матричным компонентам вод следует прежде всего отнести соли жесткости.

При высоких коэффициентах концентрирования содержания в пробе Ca и Mg может достигать 10 и более процентов, такое их количество должно оказывать существенное влияние на условия возбуждения атомов определяемых элементов. За время экспозиции в кратере электрода и в зоне разряда протекают многие сложные физико-химические процессы, определяющие условия формирования аналитического сигнала. В практике АЭА для стабилизации условий возбуждения атомных спектров контролируемых элементов используют буферные смеси, состоящие из графитового порошка с добавлением химически активных или инертных носителей. Чаще всего в качестве инертного носителя применяют хлорид натрия.

С помощью программного комплекса АСТРА-3 проведен полный термодинамический анализ (ПТА) системы, содержащей 8 % мас. NaCl в сочетании с угольным порошком, в области температур 1000-4000 К (рис. 1), который показал, что механизм стабилизации при использовании данного носителя обусловлен интенсивным испарением молекул, атомизацией в результате диссоциации молекул и ионизацией. Все эти процессы начинают протекать в кратере угольного электрода и заканчиваются в плазме дугового разряда. Процессы ионизации оказывают преимущественное влияние на параметры плазмы и формирование аналитического сигнала, так как электроны являются основными носителями кинетической энергии в электродуговых источниках возбуждения спектров.

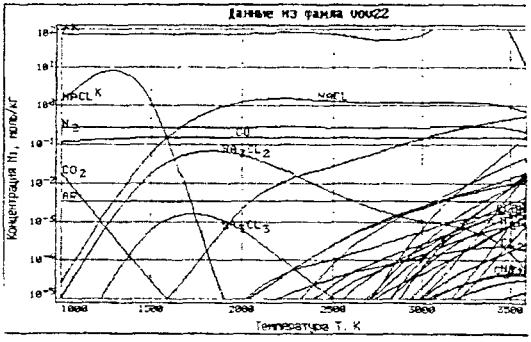

Рис. 1. ПТА системы: 91% - C, 8% - NaCl, 1% - воздух.

Введение в рассматриваемую систему суммы примесей тугоплавких соединений SiO_2, Al_2O_3 и ZrO_2 (рис.2) приводит к образованию в кратере угольного электрода карбидов и нитридов в результате их взаимодействия с углеродом буфера и азотом воздуха по реакциям $SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$;

$$2Al_2O_3 + 5N_2 = 4AlN + 6NO.$$

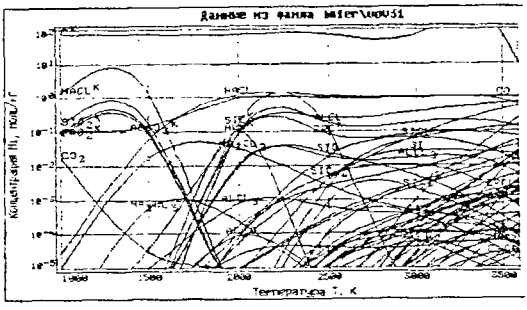

Рис. 2. ПТА системы: 88% - C, 8% - NaCl, по 1 % - SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, 1% - воздух.

Одновременно с этими процессами происходит хлорирование примесей по реакциям типа

$$Si + 2Cl_2 = SiCl_4;$$

$$2Al + 3Cl_2 = 2AlCl_3.$$

Таким образом нельзя говорить о полной химической инертности универсального носителя – NaCl.

Для учета влияния матричных элементов (Ca. Mg) на физико-химические процессы, протекающие в плазменно-дуговых источниках возбуждения спектров при АЭА объектов водного бассейна, проведены ТД расчеты систем, включающих от 1 до 10 % оксидов Ca и Mg в смеси с угольным порошком. По результатам ТД расчетов концентрация электронного газа при температуре выше 2500 К в системе с содержанием Ca и Mg в количестве 1 % соизмерима, а 10% в несколько раз выше электронной концентрации, рассчи-

танной для системы с 3% Na. Таким образом, ТД расчеты указывают на можность изменения параметров плазмы дугового разряда.

Влияние химически активных носителей на формирование аналит ского сигнала при АЭА объектов воздушного бассейна. Специфика проб а сферных и промышленных аэрозолей заключается в их многокомпонентн переменном составе. Как правило, в воздухе постоянно присутствуют эле ты, составляющие основу природных объектов и элементы техногенного исхождения, которые встречаются в самых разнообразных соотношени сочетаниях. Величины ПДК по некоторым металлам лежат на уровне пре обнаружения АЭА. Снижения предела обнаружения и нивелирования вли переменного состава пробы можно достичь введением химически акти носителей в состав буферной смеси.

С помощью ТД расчетов исследован ряд активных фторирующих телей: NaF, BaF_2 и BiF_3. Выбор этого ряда для исследований обусловлен можностью протекания термохимических реакций фторирования, различ потенциалами ионизации и атомными массами катионов носителей. П зультатам ТД расчетов наиболее активным из исследуемого ряда носит является BiF_3, который фторирует почти все рассматриваемые примеси при температуре 1000 К (рис.3) предположительно по реакциям

$2BiF_3 + 3C + 3MeO = 3MeF_2 + 2Bi + 3CO$.

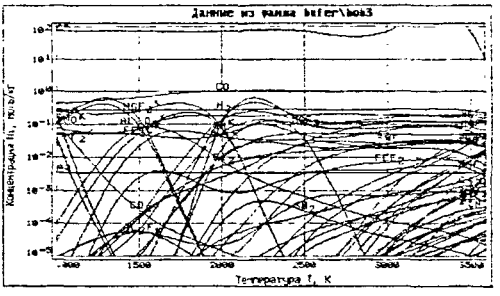

Рис.3. ПТА системы: 89% - C; 5% - BiF_3; по 1% - MgO, SnO, FeO. MnO, Al_2O_3; 1% - воздух

При более высоких тем турах аналогичные про фторирования могут п кать и с фторидами Na и

На основании ТД четов предложена общая ма физико-химических цессов, обуславлива формирование сигнала (р для инертного универсальн

сителя, используемого в качестве стабилизатора условий возбуждения омов контролируемых элементов и для химически активных носителей. именяемых в целях снижения предела обнаружения.

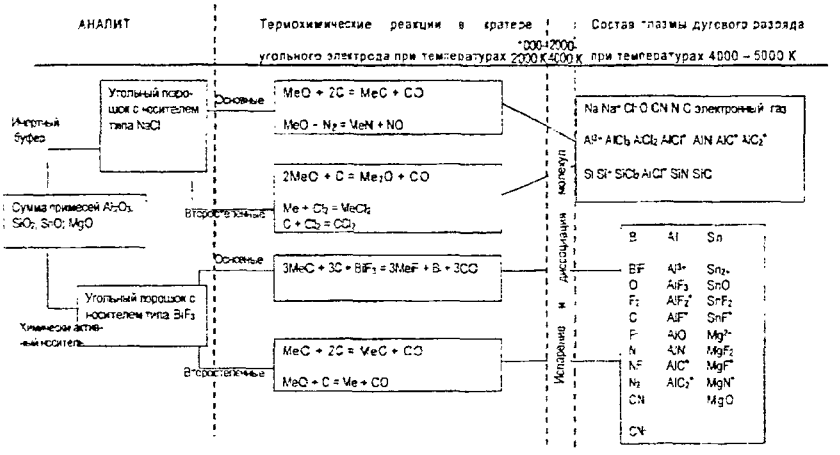

Рис. 4. Общая схема физико-химических процессов, обуславливающих формирование аналитического сигнала

Данная схема позволяет применить единый подход к выбору условий нализа различных объектов, заключающийся в оптимальном подборе носи-елей с учетом их влияния на формирсвание аналитического сигнала. Ука-анный подход использован при разрабстке методик анализа реальных объ-ктов ОС.

РАЗРАБОТКА ХИМИКО-СПЕКТРАЛЬНОЙ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Исследование влияния матричных компонентов на аналитический сиг-ал и кинетику испарения определяемых микропримесей. Для выяснения воз-ожного влияния различного количества матричных компонентов на аналити-еский сигнал микропримесей исследована зависимость оптической плотно-ти (ΔS) спектральных линий определяемых элементов от концентрации Ca и g отдельно и при их совместном присутствии (рис.5). Из рис. 5 видно, что налитический сигнал элементов, имеющих низкие потенциалы ионизации (V,

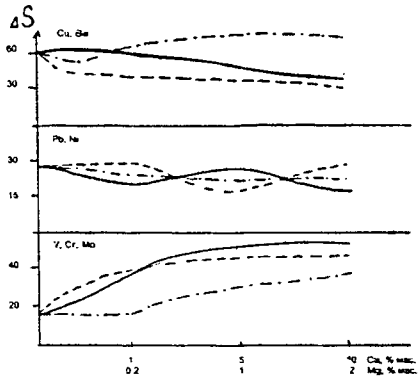

Рис. 5. Зависимость аналитического сигнала определяемых элементов от концентрации:кальция _ _ _ _; магния _ . _ . _ . _; Ca + Mg _____

Cr, Mo), монотонно увеличива ется или проходит через макси мум с возрастанием концентра ции Ca и Mg. У элементов с вы сокими потенциалами ионизаци (Cu, Be) наблюдается обратна зависимость; на аналитически сигнал элементов со средним значениями потенциалов иони зации (Pb, Ni) матричны элементы не оказываю существенного влияния.

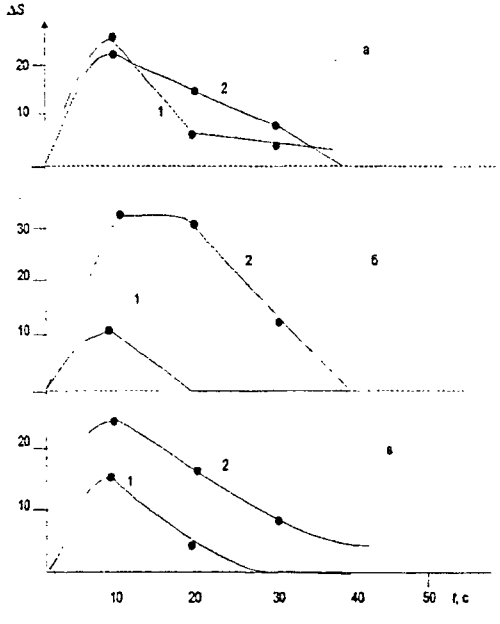

Рис. 6. Кривые испарения примесей а) Ni; б) V; в) Mn 1- без матричных элементов: 2- в присутствии 10 % мас. Ca и 2 % мас. Mg

Взаимное влияние эле ментов может проявлятьс как в разрядном кратере процессе испарения пробы так и в плазме дуги. Для вы яснения механизма влияни Ca и Mg на величину анали тического сигнала опреде ляемых примесей исследо вано изменение интенсивно сти их спектральных линий зависимости от времени ис парения пробы (ΔS - t) бе матричных элементов и присутствии их максимально го количества.

Анализ кривых испа рения (рис.6) показывает что природа наблюдаемого влияния макроколичеств Ca и Mg на аналитиче ский сигнал примесей не связана с транспортными процессами в дуговом ис

точнике. С другой стороны, интенсивность спектральных линий зависит также от условий возбуждения, создаваемых в зоне разряда. ТД расчеты, проведенные для систем, содержащих различные количества Ca и Mg, указали на возможность изменения параметров плазмы дугового разряда. Адекватность выводов, сделанных на основе ТД расчетов, проверена с помощью экспериментальных измерений основных параметров плазмы дуги (табл. 1) в присутствии различных количеств матричных элементов.

Таблица 1. Влияние состава пробы на параметры плазмы дугового разряда (n=5; P=0,95)

Состав пробы		T, K	$\overline{n_e}\cdot10^{-15}$, см^3	Степень ионизации $\bar{x}$						
Матричный элемент	Носитель			Al	V	Ni	Cu	Co	Fe	Cd
-	-	6240	1,7	0,90	0,71	0,32	0,28	0,20	0.20	0,03
-	NaCl (3 % мас. по Na)	5640	2,2	0.81	0,50	0,13	0,11	0,08	0.08	0,01
Ca(5%)	-	5610	2,9	0,74	0,41	0.09	0,07	0,06	0.05	0,01
Ca(10%)	-	5490	3.7	0.70	0.31	0.06	0.05	0,04	0.04	0,004
Ca(10%)	Na (10%)	5450	5,0	0,61	0.23	0.05	0,04	0.03	0.03	0.003

* Доверительный полуинтервал: для T – 200 K, для $\overline{n_e}$ - 0,2$^{\times}$10^{15} см^3

Исследования показали, что по мере увеличения концентрации Ca в анализируемой пробе происходит снижение температуры плазмы, увеличение электронной концентрации и, как следствие этого, уменьшение степени ионизации определяемых элементов, причем изменение этих параметров значимо уже в присутствии 5 % мас. Ca.

Таким образом, ТД расчеты и экспериментально полученные данные указывают на то, что сложный характер зависимости величины аналитического сигнала микропримесей от концентрации матричных элементов обусловлен изменением параметров плазмы дугового разряда. Это вызывает необходимость устранения влияния матричных элементов путем их полного или частичного удаления. В целях отделения макрокомпонентов и концентрирования микропримесей выбран ионообменный метод.

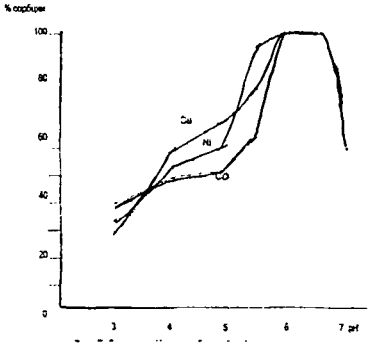

Рис. 7. Влияние pH на сорбцию Co, Cu, Ni анионитом АВ-17-8 в цитратной форме

Выбор условий ионообменного концентрирования примесей при одновременном отделении макрокомпонентов Ca и Mg.

Отделение Ca и Mg и одновременное концентрирование микропримесей осуществляли с помощью сильноосновного отечественного ионообменника АВ-17-8 в цитратной форме. Выбор формы ионообменника обусловлен способностью большинства определяемых элементов (в отличие от Ca и Mg) к образованию прочных цитратных комплексов.

Прежде всего была выделена область значений pH, при которой наблюдается количественная сорбция большинства исследуемых элементов, как видно из рис. 7, это интервал pH 6 – 6,5. Кинетические кривые сорбции в статическом варианте (рис.8) показывают, что в течение 12 часов происходит количественное выделение 11 элементов (Co, Ni, Cr, Cu, Pb, Al, Fe, Sb, Sn, V, Zn).

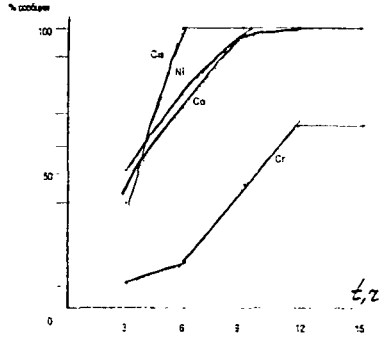

Рис. 8. Кинетика сорбции Co, Cu, Ni, Cr в статических условиях на аниоците АВ-17-8 в цитратной форме при pH 6-6,5.

Интенсификация процесса сорбции использованием встряхивателя или магнитной мешалки позволяет сократить время количественного выделения на сорбенте большинства элементов, однако сорбция Cr и Sn не достигает в этих условиях и 50%. Переход к динамическому варианту сорбции также не обеспечил количественной сорбции Cr. Таким образом для расширения круга контролируемых элементов в

водах сорбцию предпочтительнее проводить в статических условиях не менее 12 часов.

Выбор условий подготовки концентрата примесей на основе ионообменника. В результате операции концентрирования примеси оказываются связанными с органическим веществом ионообменника, непосредственное испарение которого из кратера графитового электрода не обеспечивает должной воспроизводимости и низких пределов обнаружения. По этой причине предварительная подготовка концентрата примесей на основе сорбента является неотъемлемой частью разрабатываемой методики. Для этого наиболее целесообразно использовать термическое озоление.

Минерализацию проводили методом сухого озоления ионообменного концентрата в кварцевой печи при температуре 450 – 500 °С в присутствии буферной смеси, состоящей из графитового порошка и инертного носителя (NaCl). Параллельно исследована возможность применения для минерализации непрерывно действующего газового CO_2 – лазера. Лазерное озоление обладает рядом преимуществ, среди которых сокращение времени обработки ионообменников, возможность проводить деструкцию непосредственно в кратере электрода, одновременно обеспечивая экспрессность и уменьшение величины сигнала холостого опыта.

После операции отделения матричных элементов и концентрирования примесей остаточное содержание Ca и Mg, составляющее не более $1 \cdot 10^{-3}$ %, не способно оказывать существенного влияния на параметры плазмы дугового разряда. На основании проведенных исследований разработана методика химико – спектрального анализа микроэлементов в очищенных сточных водах.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ХИМИКО-АТОМНО-ЭМИССИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ПРОМЫШЛЕННЫХ И АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЯХ

Выбор способа подготовки фильтроматериалов ФП к атомно-эмиссионному анализу. В основе методики АЭА промвыбросов на содержание тяжелых металлов лежит способность выделения аэрозольных частиц аспи-

рационным методом на различного типа фильтрующих материалах, в частно сти изготовленных из ткани Петрянова. Для выбора оптимального способ пробоподготовки фильтроматериалов различных марок исследованы следук щие приемы:

- кислотная экстракция контролируемых элементов без разложени фильтроматериала;
- полное разложение фильтров в минеральных кислотах и растворе ние в органических растворителях;
- комбинированный способ.

Исследования показали, что применение кислотной экстракции в целя пробоподготовки фильтров ограничено узким кругом примесей. Для его рас ширения целесообразно проводить полное разложение органической матри цы. В результате предварительных испытаний подобраны оптимальные усло вия растворения различных марок фильтров. Способ полного разложения ор ганической матрицы фильтра позволяет количественно извлекать практическ все контролируемые примеси металлов. Однако указанные выше способ пробоподготовки фильтроматериалов включают нежелательную стадию про боподготовки – упаривание раствора пробы.

Для сокращения промежуточных стадий при переводе аэрозольны фильтров в подходящую для спектрального анализа форму, снижения по грешностей и сокращения времени проведения анализа изучен комбинир ванный способ минерализации. Исследования показали, что для фильтро любых марок оптимальным является способ пробоподготовки, заключающи ся в предварительном обугливании фильтров концентрированной серной ки слотой при температуре 150 °С с последующим доозолением минеральног остатка в кварцевой печи в мягком режиме (450 °С) в присутствии графитов го порошка.

Предлагаемый способ минерализации фильтроматериалов перспекти вен для атомно-эмиссионного анализа, так как совмещает в едином цикл процедуру пробоподготовки с получением аналитического концентрата. а та же исключает стадию упаривания раствора. Данный способ можно рекоме довать как универсальный при анализе различных объектов воздушного ба сейна, независимо от особенностей используемых фильтроматериалов.

Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного анализа концентрата аэрозоля. В целях снижения предела обнаружения исследован ›торидный ряд носителей, так как ТД расчеты систем, содержащих указанные ›сители, показали возможность протекания химических реакций фторирования в кратере угольного электрода. Показано, что введение в пробу BaF_3 и iF_3 усиливает интенсивность спектральных линий всех элементов, причем в рисутствии BiF_3 это усиление максимально. В качестве буферной смеси выран графитовый порошок с 3% BiF_3 (по катиону соли).

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК АЭА ОКСИДНЫХ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

С помощью ТД расчетов изучены два основных подхода к разработке етодик анализа указанных объектов. Один из них (А) состоит в переводе осовных компонентов на уровень микропримесей с применением известных уферных смесей для стабилизации условий возбуждения атомных спектров. основе другого (В) лежит возможность проведения прямого анализа макроэмпонентов, которые активно включаются в физико-химические процессы ›ормирования аналитического сигнала.

Аналитические подходы изучены на реальной системе SiO_2-Al_2O_3-rO_2, представляющей собой отходы АО «Сибстекло» и являющейся источниэм вторичного сырья для восстановления бакоровых огнеупоров. В результате исследования установлено, что подход В является в данном случае оптимальным. Указанный подход лег в основу разрабатываемой методики.

На основании проведенных исследований разработаны методики хико – атомно – эмиссионного определения тяжелых металлов в очищенных точных водах, промышленных выбросах и отходах с оксидной основой. Разработка и метрологическая аттестация методик проведены в соответствии с ребованиями ГОСТ Р 8.563 – 96. Результаты метрологической аттестации редставлены в табл. 2 - 4.

аблица 2. Результаты метрологической аттестации методики атомно-миссионного анализа бакоровых огнеупоров*

мас.%	σ(Δ), %	Δ, %	K, % (P=0,90)	D, % (P=0,95)
Zr 10-50	14	27	23	39
Al 10-50	9	18	15	25
Si 10-50	15	29	24	42

Таблица 3. Результаты метрологической аттестации методики атомно-эмиссионного анализа промвыбросов*

Элемент	Диапазон концентраций, мг/м³	$\sigma(\hat{\Delta})$, %	Δ, %	K, % (P=0,90)	D, % (P=0,95)
Mn	0,0002-0,01	20	39	33	55
Cd	0,0002-0,01	16	31	26	36
Co	0,0002-0,01	20	39	33	55
Ni	0,0002-0,01	16	31	26	44
Pb	0,0002-0,01	22	44	37	60
Ba	0,001-0,1	11	22	19	31
V	0,001-0,1	12	24	20	33
Cu	0,001-0,1	12	23	19	33
Al	0.01-0,4	13	25	21	36
Fe	0.01-0,4	22	44	37	60
Mg	0.01-0,4	13	25	21	36
Sn	0.01-0,4	12	23	19	33
Zn	0.01-0,4	12	24	20	33
Ca	0,2-0,5	13	25	21	36
Ti	0,2-0,5	22	44	37	60

Таблица 4. Результаты метрологической аттестации методики химико-атомно-эмиссионного анализа очищенных сточных вод*

Элемент	Диапазон концентраций, мг/дм³	$\sigma(\hat{\Delta})$, %	Δ, %	K, % (P=0,90)	D, % (P=0,95)	d, % (P=0,95)
Co	0.01-1.0	9	18	15	25	18
Ni	0.005-1,0	9	18	15	25	18
Pb	0.01-1.0	10	20	17	28	19
V	0.01-1,0	16	31	26	44	30
Cu	0.005-0,1	16	31	26	44	30
Al	0.05-1,0	17	33	28	47	33
Fe	0.01-1,0	19	37	31	53	36
Sn	0.01-1,0	16	31	26	44	30
Sb	0.01-1,0	18	35	29	50	36
Cr	0.01-1.0	11	22	18	30	22
Zn	0.01-1,0	11	22	18	30	22

* Систематическая погрешность (Δ_c) статистически незначима.

$\sigma(\hat{\Delta})$- характеристика случайной составляющей погрешности (показатель воспроизводимости).

Δ_c- характеристика систематической составляющей погрешности (показатель правильности измерений).

Δ- характеристика погрешности результатов анализа.

Нормативы оперативного контроля:

K - точности; D - воспроизводимости; d - сходимости.

ВЫВОДЫ

Предложен общий подход к выбору условий анализа объектов окружающей среды методом атомно-эмиссионной спектроскопии. На основе термодинамических расчетов изучены высокотемпературные процессы, протекающие в кратере угольного электрода при их анализе. Обсуждена схема формирования аналитического сигнала для инертных и химически активных носителей.

Исследовано влияние матричных компонентов вод различной природы (Ca и Mg) на аналитический сигнал, условия поступления примесей в зону разряда и возбуждения их в этой зоне. Показано, что матричные компоненты по-разному влияют на аналитический сигнал элементов с различными потенциалами ионизации. Установлено, что природа этого влияния не связана с транспортными процессами в дуговом источнике, а определяется изменением параметров плазмы дугового разряда. Показана необходимость устранения влияния матричных компонентов при разработке методики анализа очищенных сточных вод.

Выбраны условия ионообменного отделения макроколичеств Ca и Mg с одновременным концентрированием примесей на ионообменнике АВ-17-8 в цитратной форме. Показана возможность использования газового CO_2-лазера для подготовки ионообменного концентрата примесей вод к атомно-эмиссионному анализу.

С учетом подобранных условий ионообменного концентрирования контролируемых примесей и результатов оптимизации процесса анализа концентрата разработана методика химико-атомно-эмиссионного определения микроэлементов в очищенных сточных водах с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-5}$ - $n \cdot 10^{-3}$% мас. и относительным стандартным отклонением менее 0,25.

Предложен универсальный способ разложения фильроматериалов типа АФА на стадии пробоподготовки при анализе выбросов промышленных предприятий.

В целях снижения предела обнаружения при атомно-эмиссионном анализе концентрата примесей промышленных аэрозолей с использованием термодинамического моделирования и экспериментальных исследований изучен

фторидный ряд носителей. Рекомендовано применение фторида висмута, в присутствии которого наблюдается максимальное усиление интенсивности спектральных линий большинства определяемых элементов.

6. Разработана методика химико-атомно-эмиссионного определения металлов в выбросах промышленных предприятий с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-4}$ - $n \cdot 10^{-6}$ мг/м^3 и относительным стандартным отклонением менее 0,25.
7. На основе термодинамических расчетов и экспериментальных исследований разработана методика атомно-эмиссионного анализа промышленных отходов с оксидной матрицей.
8. Предлагаемые методики спектрального анализа метрологически аттестованы по алгоритмам Госстандарта РФ.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Отмахов В.И., Лапова Т.В., Петрова Е.В., Отмахова З.И., Марьянов Б.М. Применение атомно-эмиссионного анализа для комплексной оценки техногенной нагрузки водосборных площадей //Тр. XIII Уральской конф. по спектроскопии - Заречный, 1997, с. 99-100.
2. Лапова Т.В., Отмахов В.И., Князева Е.П., Мокроусов Г.М., Петрова Е.В., Отмахова З.И. Анализ воздуха и промышленных выбросов на содержание неорганических токсикантов с применением химико-спектрального и вольтамперометрического методов // Тр. Межд. Симпозиума «Контроль и реабилитация окружающей среды» - Томск, 1998, с. 65-66.
3. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Отмахова З.И., Лапова Т.В. Разработка универсальной химико-спектральной методики анализа атмосферных и промышленных аэрозолей // Тр. 5 Рабочей группы «Аэрозоли Сибири» -Томск, 1998. с. 125-126.
4. Лапова Т.В., Отмахова З.И., Петрова Е.В., Отмахов В.И., Марьянов Б.М. Анализ воздуха и промышленных выбросов атомно-эмиссионным методом на содержание неорганических токсикантов // Тр. III Всерос. конф. «Экоаналитика-98» - Краснодар, 1998. с. 306-307.
5. Лапова Т.В. Разработка унифицированной методики атомно-эмиссионного анализа различных типов вод // Тр. Южно-Сибирской регион. конф. студентов и молодых ученых - Абакан, 1998. с. 147.

5. Лапова Т.В., Отмахов В.И., Марьянов Б.М. Использование компьютерного моделирования для оптимизации условий атомно-эмиссионного спектрального анализа объектов окружающей среды // Тр. Российско-Канадского семинара «Освоение Севера: традиции и современность» - Томск, 1999. с. 16-17.

7. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Отмахова З.И., Лапова Т.В. Химико-атомно-эмиссионный спектральный анализ атмосферных и промышленных аэрозолей на содержание тяжелых металлов // Оптика атмосферы и океана, 1999, Т.12, № 4, с. 341-344.

. Отмахов В.И. Лапова Т.В. Компьютерное моделирование формирования аналитического сигнала при атомно-эмиссионном спектральном анализе объектов окружающей среды // Тр. XIV Уральской конф. по спектроскопии - Заречный, 1999.

. Отмахов В.И., Романов Б.П., Лапова Т.В. Использование термодинамического моделирования для разработки методик атомно-эмиссионного спектрального анализа промышленных отходов с оксидной основой // Вестник ТГУ. 2000. т. 271. С.32 - 34.

0. Лапова Т.В., Отмахов В.И., Марьянов Б.М., Петрова Е.В., Скворцова Л.Н., Отмахова З.И. Атомно-эмиссионный анализ природных и очищенных сточных вод с предварительным обогащением примесей методом ионообменной хроматографии // Вестник ТГУ. 2000. т. 271. С.35 – 39.

1. Отмахова З.И., Отмахов В.И., Петрова Е.В., Лапова Т.В., Марьянов Б.М. Применение атомно – эмиссионного спектрального метода для анализа объектов окружающей среды // Тр. конференции: «Фундаментальные проблемы охраны окружающей среды и экологии природно – территориальных комплексов Западной Сибири» - Горно-Алтайск, 2000, с.61 – 62.

2. Лапова Т.В., Отмахов В.И., Петрова Е.В., Отмахова З.И. Возможности применения метода атомно-эмиссионной спектроскопии с целью экомониторинга различного типа вод. // Тр. Межд. конф. «Экология и рациональное природопользование на рубеже веков. итоги и перспективы» - Томск, 2000, с.67 – 68.