

В.И. Отмахов, Е.В. Петрова, З.И. Отмахова, Т.В. Лапова

ХИМИКО-АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АТМОСФЕРНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ АЭРОЗОЛЕЙ НА СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 24.12.98 г.

Принята к печати 4.02.99 г.

Приведены результаты экспериментальных исследований количественного выделения контролируемых примесей из матрицы фильтроматериалов ФП различных марок, используемых для отбора проб аэрозолей воздуха. В качестве носителя, позволяющего устранить влияние матричных элементов на результаты атомно-эмиссионного анализа концентрата, рекомендовано использовать ВаF₂. Изучен механизм его оптимизирующего действия. Разработана химико-атомно-эмиссионная методика анализа атмосферного воздуха, воздуха рабочей зоны и промвыбросов и проведена ее метрологическая аттестация.

В настоящее время около 10% массы аэрозолей образуется в глобальном масштабе за счет деятельности человека, к 2000-му году она увеличится до 15%. Однако в городах природные аэрозоли в среднем составляют всего несколько процентов от присутствующих в городской атмосфере частиц [1]. Тяжелые металлы в атмосферном воздухе присутствуют главным образом в виде твердых аэрозолей, которые состоят из сублимированных частиц диаметром 0,2–5 мкм и относятся к разряду высокодисперсных, представляющих наибольшую опасность для здоровья человека [2]. При наблюдениях за уровнем загрязнения аэрозольных частиц тяжелыми металлами отбор проб рекомендуется проводить аспирационным способом на аэрозольные фильтры Петрянова [3]. Аналитический метод контроля может быть разным, однако наиболее информативным методом является атомно-эмиссионный анализ, позволяющий одновременно определять до 30–40 металлов в анализируемой пробе.

Цель настоящей работы – разработка и метрологическая аттестация методики количественного химического анализа проб воздуха атмосферного, рабочей зоны и промвыбросов на содержание тяжелых металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

Экспериментальная часть

Отбор проб на аэрозольные фильтры осуществлялся в соответствии с РД 52.04.186–89 – для атмосферного воздуха, по ГОСТ 12.1.005–88 – для воздуха рабочей зоны, по ГОСТ 17.2.4.05–83 и ГОСТ 17.2.3.01–77 – для промвыбросов.

Аналитический метод контроля – атомно-эмиссионный анализ. Источник возбуждения – дуга постоянного тока от генератора УГЭ-4. Регистрация спектров осуществлялась с помощью кварцевого спектрографа средней дисперсии ИСП-30 с растрово-конденсорной системой освещения на фотопластинках СП-2 с чувствительностью 20 единиц. Время экспозиции 25 с, ширина щели 0,008 мм. Электродами служили графитовые стержни марки ОСЧ-7-4 с глубиной и диаметром кратера 4 мм. Плотность почернения аналитического сигнала измерялась на микрофотомере МФ-2. Количественная оценка осуществлялась с

помощью градуировочных характеристик, построенных на основе стандартных образцов СОГ-21 (ГСО № 4519-89-4523-89) и СОГ-28 (ГСО № 4166-87-4171-87).

Результаты и обсуждение

Одной из самых ответственных и наиболее отягощенных погрешностями стадий анализа является пробоподготовка. В литературе описаны разнообразные приемы извлечения элементов в зависимости от марки аэрозольных фильтров и аналитического метода контроля [4, 5]. Использование приема минерализации фильтроматериалов на основе графитового коллектора перспективно для атомно-эмиссионного анализа, так как совмещает в едином цикле процедуру пробоподготовки с получением аналитического концентрата, а также исключает стадию упаривания раствора. Для полного разложения органической составляющей фильтра используется термическое озоление при температурах 400–500 °С [6]. Этот способ рекомендован для фильтров АФА-ХП, АФА-ВП, АФА-ХС, при озолении которых образуется хрупкий каркас. Однако не все фильтры можно озолить таким образом. Например, фильтры марки АФА-ХА, изготовленные на основе ацетилцеллюлозы, в процессе термической деструкции проходят стадию расплава, что затрудняет отделение аналитического концентрата от стенок посуды.

Метод кислотного разложения матрицы можно рекомендовать лишь для фильтров АФА-ХА, которые, полностью растворяясь, переводят в раствор аэрозольные частицы. Фильтры АФА-ХП и АФА-ВП устойчивы к действию кислот и используются главным образом для экстрагирования примесей, не подвергаясь разложению. Кислотная экстракция контролируемых компонентов с разложением и без разложения материала фильтра включает нежелательную стадию пробоподготовки – упаривание раствора пробы.

Для сокращения промежуточных стадий при переводе аэрозольных фильтров в удобоанализируемую форму, для снижения погрешности и сокращения времени проведения анализа нами предложен способ пробоподготовки, приемлемый для фильтров любых марок (табл. 1), заключающийся в предварительном обугливание фильтроматериала

лов 0,1 см³ концентрированной серной кислоты H₂SO₄ при температуре 150 С в течение 5 мин, с последующим доозолением минерального остатка в кварцевой печи в течение 15 мин при температуре 450–500 С в присутствии 50 мг графитового порошка. Полученный минерализат используют в качестве основы для последующего анализа атомно-эмиссионным методом. В табл. 2 приведены данные по извлечению примесей предложенным способом, из которых следует, что все примеси практически полностью переходят на графитовый коллектор.

Специфика проб атмосферных и промышленных аэрозолей заключается в их многокомпонентном и переменном составе, представленном как породообразующими (Si, Ca, Al, Mg), так и техногенными (Pb, Ni, Mn, Cd, Cr и др.)

элементами, встречающимися в самых разнообразных формах и сочетаниях. Различным может быть и анионный состав воздуха. Все это существенно влияет на интенсивность спектральных линий определяемых элементов, как в процессе поступления вещества в зону разряда, так и в процессе возбуждения атомов в плазме.

Для устранения матричных эффектов, обусловленных наличием в пробе больших концентраций любых преобладающих элементов, для стабилизации условий горения дуги, снижения пределов обнаружения контролируемых примесей в атомно-эмиссионном анализе используют носители. Это, как правило, соли щелочных металлов [7], эффект стабилизации которых обусловлен их низкими потенциалами ионизации, способствующими регулированию параметров плазмы.

Таблица 1

Характеристика аналитических аэрозольных фильтров (АФА)

Марка материала ФП	Назначение: определение	Материал ультратонких волокон*	Рабочая поверхность, см ²	Эффективность, %	Химическая стойкость
АФА-ВП-10 АФА-ВП-18	весовой концентрации аэрозолей	перхлорвинил	10 18	99	Стоек к кислотам и щелочам
АФА-ХА-18	химической природы аэрозолей	ацетилцеллюлоза	18	97	Растворяется в кислотах, ацетоне, дихлорэтане
АФА-ХП-18 АФА-ХС-19		перхлорвинил полистирол	« 19	99 «	Стоек к кислотам и щелочам
АФА-РС-3 АФА-РС-10 АФА-РС-20	радиоактивных аэрозолей	перхлорвинил	3 0 20	99	То же

* Все материалы гидрофобны.

Таблица 2

Степень извлечения примесей из фильтроматериалов комбинированным способом
($n = 3$; $P = 0,95$; $C_{пр} = 5 \cdot 10^{-3}$ % мас.; $S_r = 0,10 \div 0,25$)

Элемент	АФА-ХА		АФА-ХП		АФА-ВП	
	Найдено, мг/фильтр	Извлечение, %	Найдено, мг/фильтр	Извлечение, %	Найдено, мг/фильтр	Извлечение, %
Ba	4,77	95	5,00	100	5,00	100
Be	4,66	93	«	«	«	«
Co	4,85	97	«	«	5,05	«
B	5,00	100	4,27	85	5,02	«
Mn	«	«	5,03	100	5,03	«
Mg	«	«	5,10	«	4,55	91
Pb	«	«	5,00	«	5,00	100
Cr	4,47	89	4,41	88	4,59	92
Sn	4,46	89	4,31	86	4,16	83
Ti	4,34	87	4,26	85	4,32	86
Ni	4,30	86	4,82	96	4,13	83
Mo	4,05	81	4,35	87	4,05	81
V	4,00	80	4,18	84	«	«
Cd	5,00	100	5,00	100	5,00	100
Fe	4,92	98	4,71	94	4,62	92
Ag	4,79	96	4,56	91	4,16	83
Cu	4,71	94	4,71	94	4,50	90

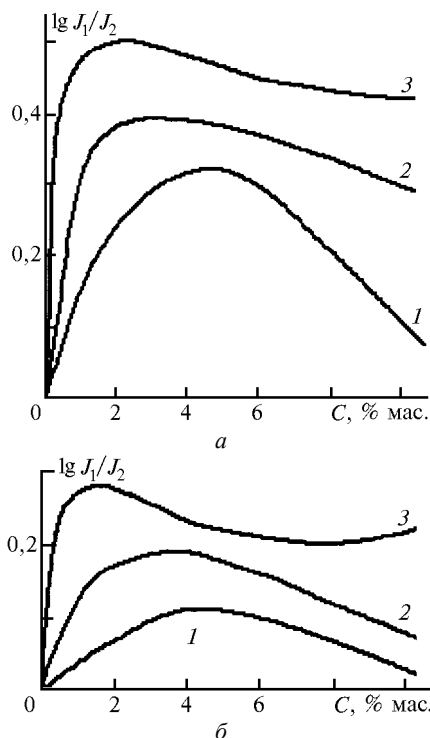
Примечание. Введено по 5 мг каждого элемента на чистый фильтр.

Для оптимизации атомно-эмиссионного анализа концентрата атмосферных аэрозолей был исследован ряд носителей BiF₃, BaF₂, NaF с концентрацией по металлу от 1 до 10% мас. Выбор этого ряда обусловлен возможными химическими реакциями фторирования, протекающими в кратере угольного электрода, а также различными потенциалами ионизации и атомными массами катионов носителей.

Сравнение логарифмов отношений интенсивностей спектральных линий примесей с носителями I₁ и без носителей I₂ показывает (рисунок), что в присутствии NaF уве-

личивается интенсивность спектральных линий большинства исследуемых элементов. Причем усиление интенсивности с ростом концентрации носителя проходит через максимум и затем падает, что хорошо согласуется с исследованиями других авторов [8] и объясняется уменьшением температуры плазмы дуги. Введение в пробу фторидов Ba и Bi приводит к еще большему по сравнению с NaF усилению спектральных линий всех без исключения элементов. Максимум увеличения интенсивности наблюдается в случае их содержания от 2 до 4% мас. При дальнейшем уве-

личении концентрации BiF_3 и BaF_2 тенденция снижения интенсивности линий элементов сохраняется.



Относительное изменение интенсивности спектральных линий (a – Sn, Mn, Mg, Fe, Al, b – Ti, Ni, Pb, Cd, V) в зависимости от содержания в пробе носителя: 1 – NaF, 2 – BaF_2 , 3 – BiF_3

Для объяснения механизма влияния носителей проведен расчет эффективных температуры плазмы, электронной концентрации и степени ионизации определяемых элементов в зоне разряда (табл. 3) по алгоритмам, описанным в [9]. Из табл. 3 следует, что в ряду $\text{BiF}_3 > \text{BaF}_2 > \text{NaF}$ происходит снижение температуры плазмы дуги за счет ионизации носителя, что хорошо согласуется с изменением степени ионизации определяемых элементов. С увеличением температуры дугового разряда в присутствии Bi увеличивается степень ионизации примесей, что должно привести к снижению интенсивности их атомных спектральных линий. Но экспериментально получен обратный эффект (см. рисунок). Очевидно, что носители, концентрация которых значительно превышает содержание определяемых примесей, в первую очередь заполняют дуговой промежуток и не только регулируют параметры плазмы дуги, но также являются ответственными за диффузионные процессы, протекающие в зоне разряда. Поскольку барий и особенно висмут обладают значительными атомными массами, они препятствуют конвективным выносам и за счет эффекта экранирования удерживают атомы, ионы и электроны в горячей зоне разряда. Это, в свою очередь, приводит к увеличению интенсивности излучения спектральных линий определяемых примесей.

Термодинамические расчеты показывают, что в выбранном ряду носителей возможно течение реакции фторирования, однако для протекания таких реакций необходимы специальные камерные электроды с дополнительным подогревом. В наших условиях, судя по кинетике поступления определяемых элементов в зону разряда, данных реакций не наблюдается.

Таблица 3

Эффективная температура плазмы дуги, электронная концентрация и степень ионизации элементов примесей в зависимости от введенного носителя ($C_{\text{носителя}} = 3\% \text{ мас.}$, $n = 5$, $P = 0,95$)									
Носитель	$T, \text{ K}$	$n_e \cdot 10^{-15}, \text{ см}^{-3}$	Степень ионизации, \bar{x}						
			Be	Co	Sn	Ti	Mo	V	Mn
–	6370	0,4	0,16	0,59	0,73	0,58	0,89	0,94	0,96
NaF	5350	0,9	0,01	0,07	0,13	0,06	0,21	0,46	0,61
BaF_2	5730	1,3	0,01	0,13	0,22	0,13	0,35	0,60	0,73
BiF_3	5910	0,7	0,05	0,34	0,51	0,33	0,65	0,83	0,90

Примечание. Доверительный интервал для $T \pm 200 \text{ K}$, для $n_e \pm 0,2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^{-3}$.

Таблица 4

Результаты метрологической аттестации методики				
Определяемый компонент	Случайная погрешность $\sigma(\Delta), \%$	Общая погрешность $\Delta, \%$	Норматив оперативного контроля точности и воспроизводимости, $C = 0,005 \text{ мг/м}^3$	
			$K, \text{ мг/м}^3$	$D, \text{ мг/м}^3$
Ba	19	37	0,0019	0,0010
Co	20	39,2	0,0020	0,0010
B	«	«	0,0020	0,0010
Mn	22,5	44,1	0,0023	0,0011
Mg	16	31,4	0,0016	0,0008
Fe	22,5	44,1	0,0023	0,0011
Pb	«	«	0,0023	0,0011
Cr	21	41,2	0,0021	0,0011
Sn	10	19,6	0,0010	0,0005
Ni	22,5	44,1	0,0023	0,0011
Al	14	27,4	0,0014	0,0007
Ti	22,5	44,1	0,0023	0,0011
Cd	16	31,4	0,0016	0,0008
V	14	27,4	0,0014	0,0007
Ag	12	23,5	0,0012	0,0006

Примечание. Диапазон концентраций равен $5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2} \text{ мг/м}^3$; $K = 0,84\Delta$ – норматив оперативного контроля точности; $D = 2,77\sigma(\Delta)$ – норматив оперативного контроля воспроизводимости.

В качестве носителей, стабилизирующих условия возбуждения, нами рекомендованы BiF_3 и BaF_2 .

На основании проведенных исследований разработана методика химико-спектрального анализа атмосферного воздуха, воздуха рабочей зоны и промвыбросов, набран статистический материал и проведена метрологическая аттестация по алгоритмам, рекомендуемым МИ 2336-95 (табл. 4).

Выводы

Предложен оптимальный способ пробоподготовки для всех марок аэрозольных фильтров.

Проведены оптимизация условий атомно-эмиссионного спектрального анализа атмосферных и промышленных аэрозолей и метрологическая аттестация методики по требованиям Госстандарта РФ.

1. Батчер С., Чарлсон Р. Введение в химию атмосферы. М.: Мир, 1977. 270 с.
2. Томсон Н.М. // Вестник АМН СССР. 1960. № 5. С. 5–21.
3. Петрянов И.В., Козлов В.И., Басманов П.И. и др. Волокнистые фильтрующие материалы. М.: Знание, 1968. 76 с.
4. Флориан К.А., Краковская Э.М. Использование эмиссионного спектрального анализа для исследования объектов окружающей среды. Л.: Химия, 1982. 150 с.
5. Петрова Р.И., Дьякова В.Г. Спектральный анализ пыли промышленных предприятий. Караганда, 1985. 100 с.
6. Дягилева Е.В., Отмахова З.И., Кулеинов В.И. // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 45. № 1. С. 154–159.
7. Семенова А.А., Кузяков В.И. // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 14. С. 425–430.
8. Зильберштейн Х.И. Спектральный анализ чистых веществ. Л.: Химия, 1994. 335 с.
9. Зайдаць А.Н. Основы спектрального анализа. М.: Наука, 1965. 324 с.

V.I. Otmakhov, E.V. Petrova, Z.I. Otmakhova, T.V. Lapova. **Chemical-Atomic-Emission Spectral Analysis of Atmospheric and Industrial Aerosols for Heavy Metals Detection.**

The results of experiments on quantitative extraction of controllable admixtures from the filtering materials FP of different types, used in sampling of the aerosols from the air, are presented. BaF_2 is recommended as an eliminator of matrix elements influence on the results of atomic-emission analysis. The mechanism of its action is studied. The chemical-atomic-emission procedure for the analysis of atmospheric air, industrial zones air, and industrial ejections is worked out. Its metrological certification is performed.