

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СУММАРНОГО МАКРОСОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД НА ВЕЛИЧИНУ АНАЛИТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ В ДВУХСТРУЙНОМ ПЛАЗМАТРОНЕ

Г.Ж. Доржуева, К. Урманбетов, Р.А. Таштанов

Институт физики НАН КР им. Ж. Жеенбаева г. Бишкек, Кыргызская Республика

Исследовано влияние макросостава природных вод на интенсивности спектральных линий вдоль потока плазмы. Установлено, что содержание суммарных макроэлементов не оказывало заметного влияния на распределение интенсивности спектральных линий атомов и ионов микроэлементов, содержащихся в природной воде. Отмечено, что градуировочные графики для всех атомных и ионных линий определяемых элементов совпадали как в отсутствии, так и в присутствии матричных легкоионизируемых элементов.

Несмотря на некоторые аналитические работы по анализу природных вод, проводившиеся на двухструйном плазматроне [1,2], вопросы влияния макросостава анализируемых водных объектов на величину интенсивности спектральных линий элементов, а следовательно, и на результаты анализа еще недостаточно изучены. Только в работе [3] изучено влияние различных концентраций кальция, магния и натрия в отдельности и при совместном их присутствии на интегральную интенсивность некоторых микроэлементов в растворах с применением плазматрона. В данном случае отмечен эффект небольшого усиления интенсивности спектральных линий анализируемых элементов. Степень усиления атомных и ионных линий одинаково и даже наблюдается незначительное усиление линий трудновозбудимых элементов. Механизм этих эффектов усиления линий сложен и еще не вполне ясен.

Наиболее существенным отличием реальных вод от чистых растворов является присутствие в их составе солей кальция, магния и натрия, калия, которые могут влиять на интенсивности линий определяемых элементов в струе плазмы. Более распространенными макрокомпонентами природных и питьевых вод являются соли Ca, Mg, Na и K. В речных водах они находятся в отношении Ca: Mg: Na: K 13: 5,3: 3,3: 1[4].

Основной практической целью данной работы является изучение влияния суммарных макрокомпонентов в различных концентрациях на результаты анализа. Поэтому, прежде всего, выяснялось распределение интенсивности излучения атомных и ионных линий определяемых элементов по высоте плазменной струи и влияние на это распределение изменений концентрации суммарных макроэлементов. Изучение проведено при оптимальном режиме работы двухструйного плазматрона ($I=100$ А, $G_p = 5$ л/мин, $G_{тр} = 1.4$ л/мин).

Экспериментальная часть

Для изучения влияния суммарных концентраций макроэлементов на интенсивности спектральных линий микроэлементов приготовлены растворы, содержащие 200 мг/л: - As, Zn, 100 мг/л: - Cd, Co, 10 мг/л: - V, Mn, в зависимости от их чувствительности, а исходные растворы, содержащие – 1 мг/л элементов, которые готовили из точных навесок солей и окислов выше указанных элементов растворением в кислотах. Влияние суммарных концентрации изучено посредством изготовления исходных растворов с содержанием кальция, магния и натрия 10 г/л из солей указанных макроэлементов. Для изучения влияний, вызванных присутствием суммарных макроэлементов (Ca, Mg, Na), приготовлены 6 различных концентраций макроэлементов, содержания каждой из которых соответствовали выше указанным содержаниям этих элементов, а микроэлементы во всех 6 концентрациях имели одинаковое концентрации.

Для возбуждения спектров микроэлементов в природной воде применена установка «Нур» с двухструйным плазматроном ДГП-50, работающая в оптимальном режиме ($I=100$ А, $G_p=5$ л/мин).

Анализируемую жидкость вводили между струями двухструйного плазматрона при помощи распылительной системы в виде мелкодисперсного аэрозоля. При этом существенным моментом является степень дисперсности получаемого аэрозоля. В распылительной системе использованы концентрический пневматический распылитель нашей конструкции [5], который дает мелкодисперсную аэрозоль диаметром частиц меньше 5 мкм и работает при расходе распылительного газа 1,4 л/мин, водных растворов 4,3 мл/мин.

Спектры фотографировались на фотопластинку ПФС-02 с чувствительностью 6 ед ГОСТа при ширине щели спектрографа ДФС-13 0,014 мм с решеткой 600 штрт/мм и с обратной линейной дисперсией в первом порядке 0,4 нм/мм. Время экспозиции - 30 сек. Уменьшенное в 2 раза изображение исследуемой зоны струи плазмы проектировалось на щели спектрографа. Фотометрирование производили по длине спектральной линии от репера с определенным шагом и с учетом фона с помощью микроденситометра МД-100.

С целью выбора оптимально-компромиссной рабочей зоны в оптимальном режиме работы установки «Нур» изучались вертикальные профили излучения атомных и ионных линий элементов по всей высоте плазменной струи при распылении растворов, не содержащих и содержащих в различных концентрациях макроэлементы (Са, Mg, Na). Типичные осевые эмиссии аналитических линий исследуемых элементов в зависимости от содержания макрокомпонентов представлены на рис.1 для линии V II 292,4 нм и V I 318,5 нм. На рисунке начало отсчета по высоте плазменной струи соответствует максимальной величине фона при расходе плазмообразующего газа 5 л/мин. Такие же профили спектральных линий были получены для атомов и ионов остальных исследуемых элементов.

Компромиссный аналитический участок струи плазмы для атомных и ионных аналитических линий определяемых элементов выбрали на основании результатов о распределении интенсивности аналитических линий (рис.1) по высоте плазменной струи двухструйного плазматрона.

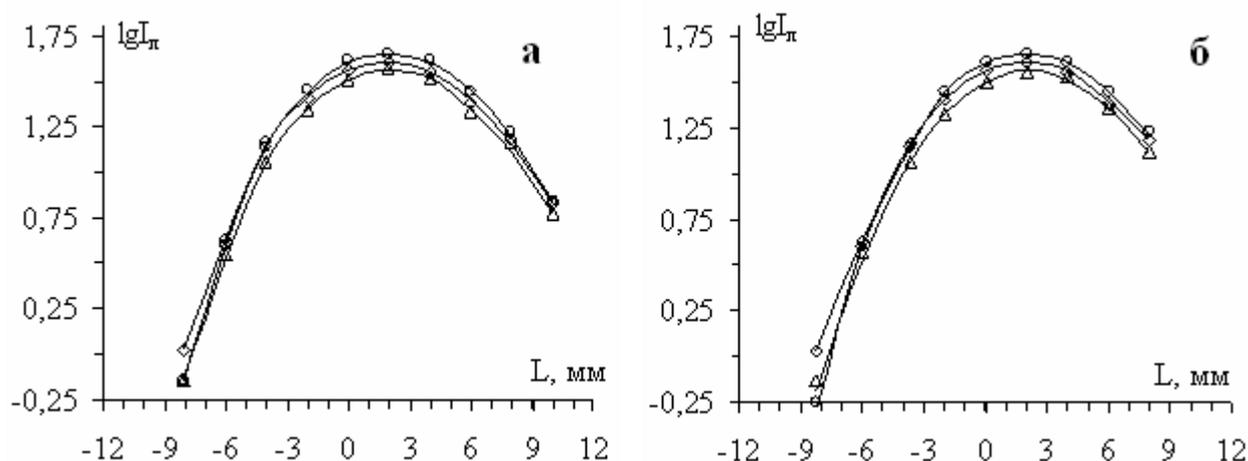


Рис. 1. Осевые эмиссии аналитических линий V II 292,4 нм (а) и V I 318,5 нм (б) при разных содержаниях макрокомпонентов, : □ -0,0 г/л, Δ -0,1 г/л, ○ -1,8 г/л.

Оптимально-компромиссным для всех анализируемых элементов оказался участок струи плазмы высотой ~10 мм, нижняя граница которого находится на расстоянии 19 мм от среза сопла. В выбранных оптимальных участках проводился спектральный анализ проб природных вод с непрерывным введением воды в виде аэрозоли, между струями плазмы двухструйного плазматрона.

Синтетические стандартные растворы, содержащие нитраты определяемых элементов (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V, Zn), готовили последовательным разбавлением дистиллированной водой головного стандарта, содержащего каждый из названных элементов в концентрации 1г/л. Головной стандартный раствор готовили растворением соответствующих металлов и оксидов металлов марки О.С.Ч., х.ч., ч.д.а. в минимальном объеме в основном HNO₃ марки х.ч. с последующим доведением до требуемого объема дистиллированной водой. Стандартные растворы, содержащие матричные элементы, готовили разбавлением головного стандарта, содержащего 3 г/л матричных элементов (Ca, Mg, Na). В стандартных рабочих растворах сравнения концентрация определяемых элементов составляла 100-0,03 мг/л в соответствии с чувствительностью данного элемента. Градуировочные графики, полученные в установленных оптимально-компромиссных условиях для многоэлементного анализа на расстоянии 26 мм по высоте плазменной струи от среза сопла при распылении водных растворов, не содержащих и содержащих 3 г/л суммарных макроэлементов, (Ca, Mg, Na) представлены на рис.2.

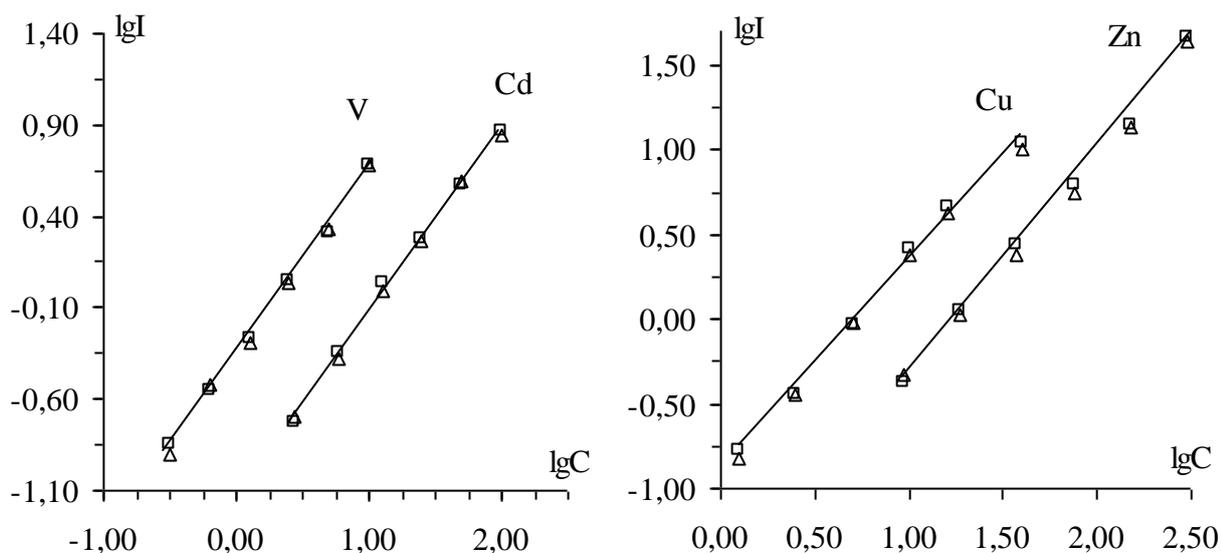


Рис. 2 Градуировочные графики, построенные с присутствием макроэлемента (Δ) и без макроэлемента (\square).

Обсуждение результатов

Изменение количественного содержания суммарных макроэлементов не оказывало заметного влияния (рис.1) на распределение интенсивности спектральных линий атомов и ионов микроэлементов, содержащихся в природной воде, вдоль потока плазмы. Такое наблюдаемое поведение атомных и ионных линий в присутствии легкоионизируемых элементов в двухструйном плазматроне замечено и в работе [3], а также отмечалось в плазменных струях одноканального плазматрона [6] и в индуктивно-связанной плазме [7].

В работе [8] отмечается, что такое явление характерно для источников света, в которых отсутствует локальное термодинамическое равновесие, и свидетельствует об ином, механизме, нежели столкновение с электронами возбуждения. Поэтому по аналогии предполагается с индуктивно-связанной плазмой, что двухструйный плазматрон как источник света атомно-эмиссионного спектрального анализа является «радиационным». Это означает, что осевые зоны исследуемой плазмы двухструйного плазматрона насыщаются от высокотемпературных струй возбужденными атомами и ионами аргона путем столкновения с ними, а также метастабильными атомами аргона. При этом осуществляется пенинг-ионизация и термический механизм возбуждения. Такое предположение относится к плазменным струям двухструйного плазматрона, где создается температурный барьер между горячими струями плазмы, вырывающимися из сопла плазматрона и осевой зоны плазмы, охлаждаемой аэрозолем при вдувании жидкости с аргоном. Следовательно, поток плазмы двухструйного плазматрона в большей степени неравновесен при вдувании аэрозоля, чем при вдувании порошков между струями плазмы.

Величина аналитических сигналов практически была одинаковой как в отсутствии, так в присутствии матричных легкоионизируемых элементов (ЛИЭ). При рабочих условиях двухструйного плазматрона $I=100$ А, $G_p=5$ л/мин, $G_{тр}=1,4$ л/мин и в распылении растворов между струями плазмы устранение влияния матричных ЛИЭ (натрия, кальция) достигалось для всех исследованных атомных и ионных линий определяемых элементов (рис.2).

С изменением матричного состава меняется плотность и вязкость анализируемых растворов, что при распылении растворов может привести к изменению скорости поступления растворов в распылитель и между струями плазмы, это приведет к изменению величины аналитических сигналов определяемых элементов. Кроме того, при эксплуатации распылителя с концентрацией макроэлементов 7-10 мг/л солей в анализируемых растворах (в основном легкоионизируемых) нередко наблюдается осаждение на кончике капилляра пневматического распылителя соли макрокомпонентов, что приводит к изменению размера распыленных аэрозолей, а в результате к изменению интенсивности спектральных линий определяемых элементов. Поэтому для надежности работы распылителя необходимо ограничиться суммарным макросоставом до 3 г/л (рис.2).

При атомно-эмиссионном спектральном анализе природных вод в двухструйном плазматроне устранения влияния валового состава на результаты анализа связаны с полным испарением капель аэрозоля, а также с особенностями механизма возбуждения в струе двухструйного плазматрона.

Как отмечалось выше, эти особенности обусловлены значительной ролью процессов пенинг-ионизации и возбуждения с участием метастабильных атомов аргона. Сходимость результатов измерений аналитических сигналов для большинства элементов характеризуется величиной относительного стандартного отклонения 0,05-0,08.

Литература

1. Урманбетов К., Жеенбаев Ж.Ж., Таштанов Р.А., Доржуева Г.Ж. Атомно-эмиссионный спектральный анализ природных вод на установке «Нур» //Известия НАН Кыргызской Республики, 1998. №4. С.23-27
2. Урманбетов К., Жеенбаев Ж.Ж., Доржуева Г.Ж. Исследование и оптимизация параметров установки «Нур», созданный на базе двухструйного плазматрона для анализа растворов //Аналитика и Контроль, 1999. №4. С.29-23
3. Жеенбаев Ж.Ж., Таштанов Р.А., Доржуева Г.Ж., Урманбетов К. Влияние макрокомпонентов природных вод на интенсивности линий определяемых микроэлементов // Известия НАН Кыргызской Республики, 2003. №2-3. С.73-79.

4. Кузнецова А.И., Чумакова Н.А. Определение микроэлементов в природных водах Байкальского региона методом атомно-эмиссионной спектрометрии //Журн. аналит. химии, 1995. Т.50. №10. С.1090
5. Урманбетов К., Жеенбаев Ж.Ж., Рысбеков С.К., Токарский И.М., Чылымов А. А.С. №1744512. 1992.
6. Yudelevich I.G., Cherevko A.S. //Spectrochim. acta, 1976. V.31B.
7. Blades M.V., Horlick G. // Spectrochim. acta, 1981. V. 36 B. №9. P881..
8. Черевко А.С., Юделевич И.Г., Попова В.П., Тагильцев А.П. //Журн. аналит. химии, 1988. Т.43. №3. С.426.

**ТАБИҒИ СУЛАРДЫҢ ҚОСЫНДЫ МАКРОҚҰРЫЛЫМЫНЫҢ ҚОС АҒЫМДЫ
ПЛАЗМАТРОНДАҒЫ АНАЛИТИКАЛЫҚ СИГНАЛДАРДЫҢ ШАМАСЫНА
ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ**

Г.Ж. Доржуева, К. Орманбетов, Р.А. Таштанов

Табиғи сулардың макроқұрылымының плазма ағынында болатын спектрлік сызықтардың қарқындығына әсері зерттелген. Қосынды макроэлементтердің саны табиғи сулардың құрамында кездесетін атомдар мен иондардың микроэлементтерінің спектр сызықтары жылдамдығының бөлінуіне аса қатты әсері болмағандығы анықталған. Градуирлік графиктер барлық атомдық және иондық сызықтарды белгілейтін элементтерге матрицалық жеңіл иондалатын элементтердің жоқ кезінде де, бар кезінде де сәйкес келгендігі белгіленген.

**STUDY OF THE NATURAL WATER TOTAL GROSS COMPOSITION INFLUENCE TO THE
ANALYTICAL SIGNAL MAGNITUDE ON TWO JETS PLAZMATRON**

G.Zh. Dorzhueva, K. Urmanbetov, R.A. Tashtanov

It was studied the influence of the natural water gross composition to spectral lines intensity on length of plasma. It was installed that the gross composition total content didn't influence to spectral lines intensity distribution of microelement's atoms and ions which contained in natural water. It was significant that the calibrating graphs for all atom and ion lines of considered elements coincide to each other in gross composition absence and presence.