

УДК 543.423.1:669.55

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ЦИНКА МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ

© 2019 г. Е. В. Полякова<sup>1, 2, \*</sup>, Ю. Н. Номероцкая<sup>1, 2</sup>, А. И. Сапрыкин<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук  
630090 Россия, Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет  
630090 Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

\*E-mail: e\_polyak@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 02.02.2018 г.

После доработки 13.06.2018 г.

Принята к публикации 19.12.2018 г.

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с возбуждением спектров в микроволновой плазме использовали для определения 36 элементов-примесей в металлическом цинке по градуировке без добавления элемента-основы. Выбраны значения давления распылительного потока газа, обеспечивающие максимальные аналитические сигналы элементов-примесей. Пределы обнаружения большинства элементов составляют  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  мас. %, погрешность результатов анализа – 10%. Правильность подтверждена способом введения–найдено и анализом стандартных образцов.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионная спектроскопия с возбуждением спектров в микроволновой плазме (АЭС-МП), примеси, цинк, сплавы, распылительный поток.

**DOI:** 10.1134/S0044450219070089

Традиционными методами определения примесного состава являются атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией [1–3]. В 2011 г. компанией Agilent Technologies был выпущен атомно-эмиссионный спектрометр Agilent 4100 с возбуждением спектров в микроволновой плазме, в котором в качестве плазмообразующего газа используют азот. Принципиальная схема прибора аналогична схеме ИСП-спектрометров, а стоимость его эксплуатации значительно ниже, так как необходимый азот поступает в генератор из воздуха. Температура микроволновой азотной плазмы составляет 4500–5500 К, что ниже температуры аргоновой ИСП. В связи с этим многие элементы в качестве наиболее интенсивных демонстрируют только атомные линии, за исключением щелочных и щелочноземельных элементов, а также тех элементов, интенсивные атомные линии которых перекрываются спектром азотной плазмы, при этом эмиссионные спектры элементов проще, чем в ИСП [4]. Ранее продемонстрирована пригодность атомно-эмиссионной спектроскопии с возбуждением спектров в микроволновой плазме (АЭС-МП) для анализа геологических и техно-

генных проб после кислотного разложения [5–7], биологических проб [8–11], продуктов питания [12–14], напитков [15, 16], природных вод [17], кожи, текстильных материалов [10, 18]. Тем не менее, практически отсутствует информация об АЭС-МП-анализе объектов, имеющих неорганическую матрицу, таких как сплавы или функциональные материалы [19–21]. Известно, что матричные влияния на результаты АЭС-анализа могут быть значительны [4, 22]. Несмотря на то, что в целом пределы обнаружения в АЭС-МП несколько выше, чем в АЭС-ИСП [4, 23], представляет интерес оценить возможности метода для определения примесного состава в присутствии матричного элемента.

Матричный элемент, присутствуя в значительном количестве по сравнению с примесными элементами, может изменять параметры плазмы, что влияет на интенсивности аналитических сигналов. Для коррекции влияния основы на результаты в АЭС-анализе используют различные методы: разбавление (выбор содержания матричного элемента в пробе), использование градуировочных графиков с добавлением основного элемента, использование внутреннего стандарта [24–26].

Цель настоящей работы – изучение возможности получения правильных результатов анализа и оценка пределов обнаружения элементов-

примесей методом АЭС-МП в присутствии матричного элемента с высоким потенциалом ионизации, не образующего дополнительных соединений в плазме. Этим требованиям удовлетворяет цинк с  $E_{\text{иониз}} 9.39$  эВ. В качестве объекта анализа выбрали сплав цинка, применяемый для горячей оцинковки металлов и металлических изделий с целью предотвращения коррозии, с содержанием основного элемента — цинка 92–99%. Технологически важными примесями в сплаве являются Pb, Bi, Fe, Cu, Mn, Ni, Sn, Al, Si и др.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы и оборудование.** Для перевода проб цинка в раствор применяли азотную кислоту ос. ч., деионированную воду с удельным сопротивлением  $\geq 18$  Мом/см (Ultrapure Water System Direct Q-3, Millipore). Градуировочные графики строили по растворам многоэлементных стандартов (МЭС): МЭС 1 (Al, Ca, Cd, Fe, Mg, Mn, Na, Cr, Zn, K, P — 50 мг/л, Li — 10 мг/л), МЭС 2 (B, V, Bi, Ga, In, Co, Cu, Ni, Si, Ti — 50 мг/л), МЭС 3 (As, Sn, Rb, Pb, Se, Sb, Te — 50 мг/л, Ba, Sr — 20 мг/л, Be, Ag, Au — 10 мг/л, Hg — 5 мг/л), МЭС 4 (W, Hf, Mo, Nb, Re, Ta, Zr — 50 мг/л) (Скат, Россия), добавляя их 1%-ной (по объему) азотной кислотой.

Работу выполняли на АЭС-МП-спектрометре 4100 MP-AES (Agilent Technologies), снабженном стандартным магнетроном с частотой 2450 МГц, монохроматором Черни–Тернера, Пельтье-термостатируемым при 0°C CCD-детектором. Для получения азота использовали генератор 4107 Nitrogen Generator (Agilent Technologies). Мощность плазмы — 1 кВт, наблюдение — аксиальное в “нулевом” положении. Для ввода проб использовали инертный распылитель OneNeb (Agilent) и двухпроходную камеру циклонного типа Cyclonic Spray Chamber, Double Pass (Agilent). Время стабилизации плазмы составляло 15 с, число вводов пробы — 3, число пикселей для обработки аналитических сигналов — 1.

Спектры обрабатывали с использованием программного обеспечения Agilent MP Expert (верс. 1.5.2.7948). В режиме обработки спектральных пиков “авто” программное обеспечение моделирует форму пика, исходя из спектров “бланка” и градуировочных растворов; в режимах “вне пика” точки учета фонового сигнала выбираются пользователем вручную.

**Растворение образцов.** Навеску цинка массой 250 мг помещали в полипропиленовую пробирку, добавляли по каплям 1.5 мл азотной кислоты (1 : 1). Полученный раствор после охлаждения до комнатной температуры разбавляли и анализировали. Аналогично готовили холостой раствор.

Известно, что микроволновая плазма весьма чувствительна к солевому составу вводимого рас-

твор. Производитель не рекомендует распылять растворы с общей концентрацией солей выше 2%. В связи с этим мы дополнительно разбавляли пробу в 20 раз, т.е. содержание матрицы не превышало 1%. Для определения элементов, уровень содержания которых в пробе составляет 0.01–0.1 мас. %, использовали разбавление в 50 и 200 раз. Концентрацию элементов в растворе определяли по графикам, построенным при помощи многоэлементных стандартов без добавления матричного элемента.

Один из параметров, влияющий на величину аналитического сигнала, — скорость распылительного потока газа, определяющая в основном время нахождения аэрозоля раствора пробы в плазме. С целью получения максимального аналитического сигнала варьировали давление распылительного потока в рабочем диапазоне от 80 до 240 кПа с интервалом в 40 кПа. Для этого в плазму подавали растворы многоэлементных стандартов с концентрацией 10 мг/л. Полученные при различных давлениях интенсивности аналитических сигналов нормировали на интенсивность при минимальном давлении газа 80 кПа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Оптимизация давления распылительного потока газа.** По характеру изменения аналитического сигнала при увеличении давления распылительного потока аналиты можно разделить на две группы: 1 — относительная интенсивность возрастает при увеличении скорости потока газа (Al, Ba, Ca, Cr, Fe, Li, Mg, Mn, Na, K, Ga, Rb, Mo, Sn, Re, Pb, Sr, рис. 1а–1г), 2 — зависимость выходит на плато или имеет максимум при среднем значении давления (As, B, Bi, Cd, Cu, Co, Ni, Sb, Si, Ta, Te, Ti, Hf, Nb, Zn, рис. 1г–1з). Выбранные значения давления, а также энергетические характеристики линий приведены в табл. 1. На отношении интенсивностей большинства элементов скорость распылительного потока влияет значительно, оно может изменяться в несколько раз. Видно, что в первой группе находятся преимущественно атомные линии с низкой энергией возбуждения, а также ионные линии с суммой энергий ионизации и возбуждения от 5.96 до 7.93 эВ (за исключением Mg II 279.553 с  $E_{\text{возб}} 12.07$  эВ). Известно [27], что повышение скорости потока приводит к изменению температуры плазмы на несколько сотен градусов в “нулевом” положении наблюдения; кроме того, электронная плотность возрастает в два–три раза. Наличие ионных линий, интенсивность которых не снижается при максимальном давлении потока азота, свидетельствует об эффективном испарении возросшего количества капель аэрозоля. Энергии возбуждения атомных линий второй группы пересекаются с первой. В этом случае, по-видимому, играет роль природа

**Таблица 1.** Распределение линий аналитов по группам в зависимости от реакции приведенной интенсивности на рост давления распылительного потока азота

Относительная интенсивность возрастает			Относительная интенсивность выходит на плато или имеет выраженный максимум		
элемент, аналитическая линия, нм	оптимальное давление потока газа, кПа	$E_{\text{возб}} + E_{\text{ион}}, \text{эВ}$	элемент, аналитическая линия, нм	оптимальное давление потока газа, кПа	$E_{\text{возб}} + E_{\text{ион}}, \text{эВ}$
Rb I 780.027	240*	1.59	V I 437.923	200*	3.13
Cr I 425.43	240	2.91	W I 400.875	200*	3.45
Ga I 417.204	240*	3.07	Ni I 341.476	200*	3.65
Mn I 403.076	240	3.08	Cu I 324.754	200*	3.82
Al I 396.152	240	3.14	Co I 340.512	200*	4.07
Mo I 386.410	240	3.20	Bi I 223.061	180	5.55
Fe I 371.993	240*	3.33	Te I 238.578	160*	—
Re I 346.046	240	3.58	Cd I 228.802	160*	5.41
Sn I 303.412	240	4.30	Sb I 217.581	160*	5.69
Pb I 405.781	240	4.38	As I 228.812	160*	6.77
K I 766.491	240	5.96	Ta I 271.467	140	4.56
Na I 588.995	240	7.25	B I 249.772	140*	4.96
Li I 670.784	240	7.27	Si I 288.158	140	5.08
Ba II 455.403	240	7.93	Ca II 393.366	200*	9.26
Sr II 407.771	240*	8.73	Zr II 343.823	200*	10.53
Mg II 279.553	240	12.07	Ti II 334.941	200*	10.56
			Hf II 356.166	160*	10.08
			Nb II 316.340	160*	11.18
			Be II 313.042	140*	13.28

\* Обозначены значения давления, отличные от рекомендованных Agilent.

элемента. В диапазоне 4.5–6.6 эВ находятся атомные линии неметаллов, а также металлов, образующих тугоплавкие соединения. Ионные линии с суммой энергий более 9 эВ принадлежат элементам, образующим тугоплавкие соединения, таким как Zr, Hf, Ti, Nb, Be. Учитывая температуру плазмы (около 4500 К [27]), можно предположить, что для элементов второй группы решающими факторами являются недостаток энергии плазмы для перевода элементов в атомарную форму, возросшая электронная плотность, снижающая интенсивность ионных линий, а также локальное снижение температуры при увеличении количества растворителя, сопровождающего повышение давления распылительного потока. Для сравнения отметим, что для всех элементов в ИСП оптимальным является среднее значение скорости распылительного потока, а решающее значение, особенно для атомных линий с  $E_{\text{возб}} > 5 \text{эВ}$  и  $E_{\text{иониз}} > 10 \text{эВ}$ , имеет мощность плазмы [28].

**Градуировочные зависимости, обработка сигнала, учет фона.** В отличие от ИСП, градуировочные

зависимости для большинства элементов (зависимость интенсивности от концентрации) нелинейны и аппроксимируются кривыми второго порядка, охватывая диапазоны в 2 порядка величины. В связи с этим для построения градуировочной зависимости необходимо получить 4–6 точек (табл. 2).

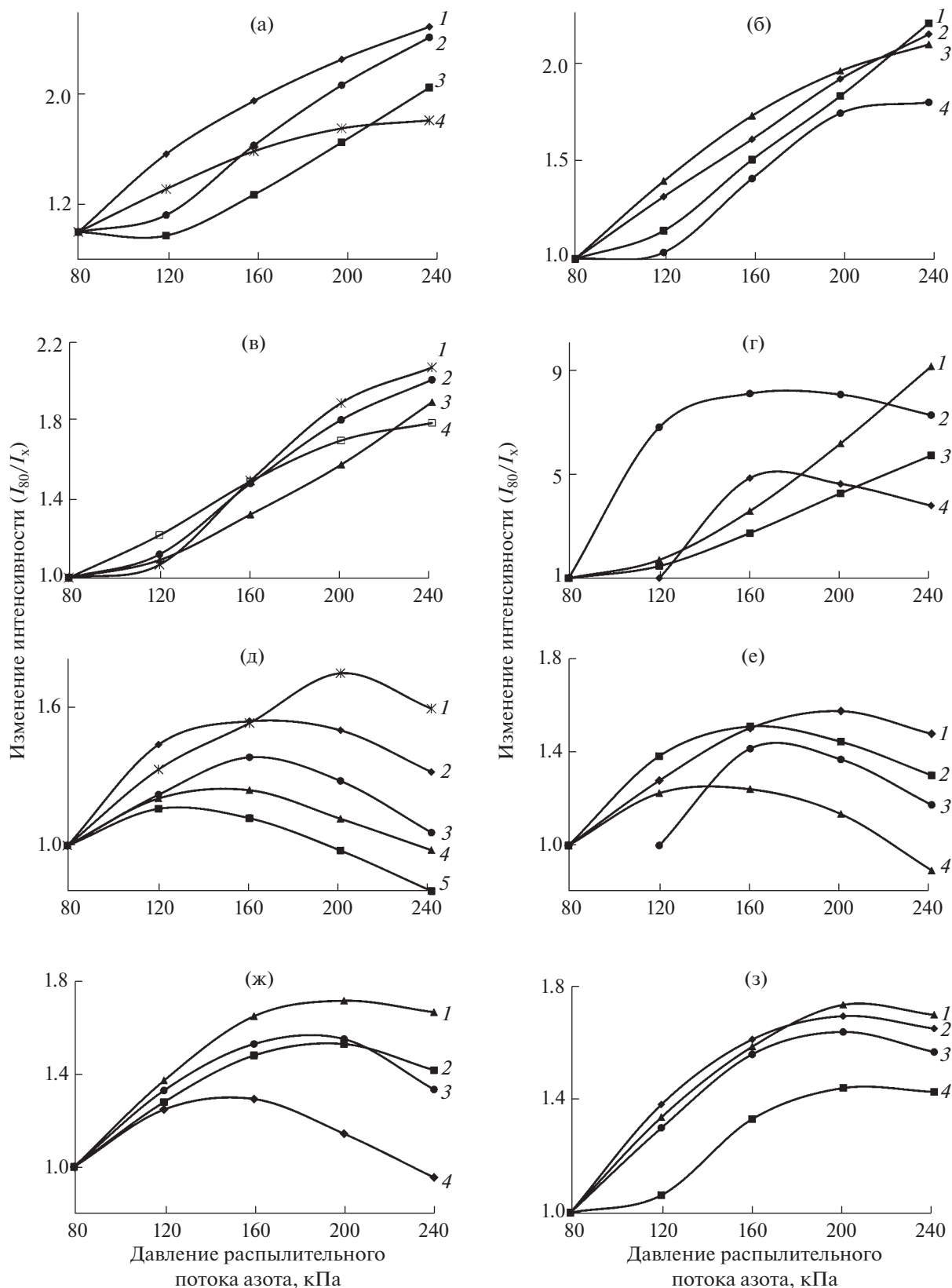
Для правильного учета измененного фонового сигнала в присутствии матричного элемента рассматривали различные варианты, предоставленные программным обеспечением: “авто”, “слева–справа”, “слева от пика”, “справа от пика”. Критерием выбора служили результаты эксперимента введено–найдено, в котором в разбавленный в 20–50 раз раствор пробы цинка добавляли раствор многоэлементного стандарта. Для каждого элемента рассматривали несколько линий, выбирали наиболее интенсивную и свободную от наложений матричного элемента и основных примесей – Pb, Fe, Cu, Bi, Ni, Sn (табл. 2). Для половины выбранных линий фон практически не изменяется и удовлетворительно учитывается в режиме “авто”. Более значительные изменения

**Таблица 2.** Условия определения примесей и пределы обнаружения в цинке методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой

Элемент, аналитическая линия, нм	Функция градуировочного графика	Градуировочный диапазон, мг/л	Учет фона	Предел обнаружения, мас. %	Нижняя граница регламентируемого диапазона, мас.% [29]
Al 396.152	Рациональный	0.31–10	Авто	$2 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-3}$
As 228.812	Рациональный	0.16–5.0	Слева–справа	$4 \times 10^{-3}$	
B 249.772	Рациональный	0.16–5.0	Авто	$2 \times 10^{-5}$	
Ba 455.403	Рациональный	0.06–2.0	Слева–справа	$1 \times 10^{-5}$	
Be 313.042	Линейный	0.031–1.00	Справа	$1 \times 10^{-5}$	
Bi 223.061	Рациональный	0.16–5.0	Авто	$2 \times 10^{-5}$	
Ca 393.366	Рациональный	0.31–10	Слева–справа	$1 \times 10^{-3}$ (КО)	
Cd 228.802	Рациональный	0.31–10	Авто	$7 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$
Co 340.512	Рациональный	0.16–5.0	Слева–справа	$2 \times 10^{-4}$	
Cr 425.433	Рациональный	0.31–10	Авто	$2 \times 10^{-5}$	
Cu 324.754	Линейный	0.31–10	Авто	$1 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-4}$
Fe 371.993	Рациональный	0.31–10	Авто	$7 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-3}$
Ga 417.204	Рациональный	0.16–5.0	Слева–справа	$7 \times 10^{-4}$	
Hf 356.166	Рациональный	0.31–5.0	Слева–справа	$1 \times 10^{-3}$	
In 410.176	Рациональный	0.16–5.0	Слева–справа	$2 \times 10^{-4}$	
K 766.491	Линейный	0.31–5.0	Слева–справа	$4 \times 10^{-5}$	
Li 670.784	Линейный	0.062–5.0	Авто	$4 \times 10^{-6}$	
Mg 279.553	Линейный	0.31–10	Авто	$2 \times 10^{-4}$	
Mn 403.076	Рациональный	0.31–10	Авто	$4 \times 10^{-5}$	
Mo 386.410	Рациональный	0.16–5.0	Авто	$7 \times 10^{-4}$	
Na 588.995	Линейный	0.31–10	Авто	$6 \times 10^{-4}$	
Nb 316.340	Рациональный	0.31–5.0	Авто	$1 \times 10^{-3}$	
Ni 341.476	Линейный	0.15–5.0	Слева–справа	$1 \times 10^{-5}$	
Pb 405.781	Рациональный	0.15–5.0	Слева–справа	$3 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$
Rb 780.02	Линейный	0.15–5.0	Слева–справа	$1 \times 10^{-4}$	
Re 346.046	Рациональный	0.15–5.0	Слева	$1 \times 10^{-4}$	
Sb 217.581	Рациональный	0.15–5.0	Слева	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$
Si 288.158	Рациональный	0.15–5.0	Слева–справа	$1 \times 10^{-3}$	
Sn 303.412	Рациональный	0.15–5.0	Слева	$1 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-4}$
Sr 407.771	Линейный	0.063–2.0	Авто	$1 \times 10^{-6}$	
Ta 271.467	Рациональный	0.31–5.0	Авто	$1 \times 10^{-3}$	
Te 238.578	Рациональный	0.15–5.0	Авто	$6 \times 10^{-3}$	
Ti 334.941	Рациональный	0.15–5.0	Авто	$2 \times 10^{-5}$	
V 437.923	Рациональный	0.15–5.0	Авто	$2 \times 10^{-5}$	
W 400.875	Рациональный	0.15–5.0	Слева–справа	$2 \times 10^{-4}$	
Zr 343.823	Линейный	0.15–5.0	Слева–справа	$1 \times 10^{-5}$	

**Таблица 3.** Результаты (мг/л) определения элементов в растворе цинка способом введено–найдено для выбранных аналитических линий

Элемент, выбранная линия, нм	Введено	Найдено	Открываемость	Элемент, выбранная линия, нм	Введено	Найдено	Открываемость
Al 396.152	0.417	0.401	0.96	Mo 386.410	0.625	0.57	0.91
	2.75	2.62	0.95		1.25	1.22	0.98
As 228.812	1.64	1.82	1.1	Na 588.995	0.315	0.311	0.99
	1.06	1.31	1.2		2.50	2.49	0.99
B 249.772	0.0782	0.0684	0.88	Nb 316.340	1.00	0.884	0.88
	1.25	1.06	0.85		2.50	2.44	0.98
Ba 455.403	0.25	0.23	0.92	Ni 341.476	2.06	1.99	0.97
	0.50	0.48	0.96		2.86	2.87	1.00
Be 313.042	0.136	0.103	0.76	Pb 405.781	6.51	6.72	0.93
	0.25	0.24	0.96		5.94	6.13	1.03
Bi 223.061	0.495	0.530	1.07	Rb 780.027	1.00	0.960	0.96
	2.08	2.08	1.00		2.50	2.45	0.98
Ca 393.366	0.183	0.175	0.96	Re 346.046	0.87	0.74	0.85
	2.52	2.30	0.92		1.44	1.31	0.91
Cd 228.802	0.173	0.165	0.95	Sb 217.581	0.70	0.80	1.14
	2.50	2.35	0.94		1.32	1.27	0.96
Co 340.512	0.156	0.144	0.92	Si 288.158	0.166	0.195	1.18
	1.25	1.20	0.96		1.29	1.23	0.95
Cr 425.433	0.173	0.174	1.01	Sn 303.412	1.92	1.91	1.00
	2.52	2.64	1.05		3.08	3.16	1.03
Cu 324.754	0.234	0.229	0.98	Sr 407.771	0.25	0.23	0.92
	1.45	1.39	0.96		0.50	0.47	0.94
Fe 371.993	0.784	0.843	1.08	Ta 271.467	1.00	0.979	0.98
	0.940	0.980	1.04		2.50	2.64	1.06
Ga 417.204	0.172	0.158	0.92	Te 238.578	1.00	1.35	1.4
	1.27	1.14	0.90		2.5	2.71	1.08
Hf 356.166	1.00	1.12	1.12	Ti 334.941	0.156	0.197	1.3
	2.50	2.41	0.96		1.25	1.23	0.99
K 766.491	0.168	0.178	1.06	V 437.923	0.0839	0.0814	0.97
	0.324	0.328	1.01		1.26	1.21	0.96
Li 670.784	0.064	0.05688	0.88	W 400.875	0.625	0.60	0.96
	0.502	0.457	0.91		1.25	1.21	0.97
Mg 279.553	0.313	0.282	0.91	Zr 343.823	1.00	0.956	0.96
	2.50	2.22	0.89		2.50	2.36	0.94
Mn 403.076	0.387	0.409	1.06				
	2.69	2.67	0.99				



**Рис. 1.** Изменение величины аналитического сигнала при увеличении давления распылительного потока азота. (а): 1 – Sn 317.505, 2 – Na 588.995, 3 – Al 393.152, 4 – Re 346.046; (б): 1 – Ga 417.204, 2 – Mo 379.825, 3 – Fe 371.993, 4 – Sr 407.771; (в): 1 – Ba 455.403, 2 – Li 670.784, 3 – Cr 425.433, 4 – Mg 285.213; (г): 1 – Rb 780.027, 2 – Sb 231.147, 3 – K 766.491, 4 – As 193.695; (д): 1 – Bi 306.772, 2 – Cd 228.802, 3 – Hf 339.980, 4 – Be 234.861, 5 – B 249.772; (е): 1 – Ti 334.941, 2 – Nb 309.418, 3 – Te 214.281, 4 – Si 251.611; (ж): 1 – W 400.875, 2 – V 309.311, 3 – Zr 343.823, 4 – Ta 268.473; (з): 1 – Co 345.351, 2 – Ni 352.454, 3 – Cu 324.754, 4 – Ca 393.366.

**Таблица 4.** Результаты (мас. %) анализа стандартных образцов состава цинка VSZ1-4 и VSZ1-2 ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )

Элемент	VSZ1-4		VSZ1-2	
	аттестовано	найдено	аттестовано	найдено
As	$(2.8 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$< 4 \times 10^{-3}$	$(4.9 \pm 0.6) \times 10^{-4}$	$< 4 \times 10^{-3}$
Cd	$(2.42 \pm 0.25) \times 10^{-3}$	$(2.6 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	$(2.9 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	$(2.4 \pm 0.3) \times 10^{-4}$
Cu	$(2.38 \pm 0.25) \times 10^{-3}$	$(2.3 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$(5.4 \pm 0.6) \times 10^{-4}$	$(5.7 \pm 0.6) \times 10^{-4}$
Fe	$(7.4 \pm 0.8) \times 10^{-3}$	$(7 \pm 1) \times 10^{-3}$	$(5.3 \pm 0.5) \times 10^{-4}$	$(5.6 \pm 0.6) \times 10^{-4}$
Mg	$(2.7 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$(2.4 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	$< 2 \times 10^{-4}$
Pb	$(4.9 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	$(4.3 \pm 0.6) \times 10^{-3}$	$(1.12 \pm 0.10) \times 10^{-3}$	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-3}$
Sb	$(1.1 \pm 0.7) \times 10^{-2}$	$(1.3 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$(1.18 \pm 0.15) \times 10^{-3}$	$(1.5 \pm 0.2) \times 10^{-3}$
Sn	$(2.06 \pm 0.18) \times 10^{-3}$	$(2.2 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$(5.9 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-3}$

фонового сигнала хорошо обрабатываются выбором границ учета с обеих сторон пика (режим “слева–справа”), и только для линий Be 313.042, Re 346.046, Sb 217.581 и Sn 303.412 нм необходим односторонний учет фонового сигнала. Результаты эксперимента введено–найдено для выбранных линий и вариантов учета фона приведены в табл. 3. “Аналитическая открываемость” (отношение найденного значения к добавке с учетом содержания в растворе пробы) составляет для большинства элементов 0.90–1.08, для As, В, Ga, Si, Ti – 0.79–1.26.

**Проверка правильности.** Дополнительно для проверки правильности проанализировали стандартный образец состава цинка с содержанием примесей на уровне  $n \times 10^{-3}\%$  (табл. 4). Видно, что полученные результаты хорошо совпадают с аттестованными содержаниями, что свидетельствует об отсутствии значимой систематической погрешности. Погрешность анализа не превышает 10% для двух параллельных определений. Пределы обнаружения примесей в цинке, рассчитанные по 3s-критерию, составили  $n \times 10^{-6}$ – $10^{-3}$  мас. %.

\* \* \*

Показано, что давление распылительного потока существенно влияет на величины аналитических сигналов элементов в АЭС-МП. Максимальные интенсивности аналитических сигналов получены при максимальном давлении или в середине рабочего диапазона в зависимости от суммы энергий возбуждения и ионизации, а также природы элемента. Показана возможность определения 36 элементов-примесей в металлическом цинке на уровне от  $10^{-6}$ – $10^{-3}$  мас. %. Широкий круг определяемых примесей дает возможность рассчитать содержание основного элемента по разности между 100% и суммарным содержанием примесей в одном анализе. Метод можно рекомендовать для определения состава сплавов на

основе цинка, а также цинка технического в качестве альтернативы АЭС-ИСП или атомно-эмиссионной спектроскопии с дугой постоянного тока [29].

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inorganic Chemical Biology: Principles, Techniques and Applications / Ed Gasser G. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2014. 432 p.
2. Handbook of Mineral Elements in Food / Eds de la Guardia M., Garrigues S. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2015. 768 p.
3. Handbook of Trace Analysis. Fundamentals and Applications / Ed. Baranowska I. Springer International Publishing, 2016. 453 p.
4. Jankowski K.J., Reszke E. Microwave induced plasma analytical spectrometry / RSC Analytical Spectroscopy Monographs. № 12. The Royal Society of Chemistry, 2011. 248 p.
5. Helmecci E., Wang Y., Brindle I.D. A novel methodology for rapid digestion of rare earth element ores and determination by microwave plasma-atomic emission spectrometry and dynamic reaction cell-inductively coupled plasma-mass spectrometry // Talanta. 2016. V. 160. P. 521.
6. Zhdanov P.A., Seregin I.F., Bol'shov M.A., Volkov A.I., Seregin A.N. Determination of forms of element occurrence in samples of vanadium slag and slime // Inorg. Mater. 2016. V. 52. P. 1431.
7. Balogh Z., Harangi S., Gyulai I., Braun M., Hubay K., Tóthmérész B., Simon E. Exploring river pollution based on sediment analysis in the Upper Tisza region (Hungary) // Environ. Sci. Pollut. Res. 2017. V. 24. P. 4851.
8. Karlsson S., Sjöberg V., Ogar A. Comparison of MP AES and ICP-MS for analysis of principal and selected trace elements in nitric acid digests of sunflower (Helianthus annuus) // Talanta. 2015. V. 135. P. 124.
9. Simon E., Kis O., Jakab T., Kolozsvári I., Málnás K., Harangi S., Baranyai E., Miskolczi M., Tóthmérész B., Dévai Gy. Assessment of contamination based on trace

- element concentrations in *Gomphus flavipes* (Odonata: Insect) larvae of the Upper Tisza Region // *Ecotoxicol. Environ. Safety*. 2017. V. 136. P. 55.
10. Zhao Y., Li Z., Ross A., Huang Z., Chang W., Ou-yang K., Chen Y., Wu C. Determination of heavy metals in leather and fur by microwave plasma-atomic emission spectrometry // *Spectrochim. Acta B*. 2015. V. 112. P. 6.
  11. Harangi S., Baranyai E., Fehér M., Tóth C.N., Herman P., Stündl L., Fábrián I., Tóthmérész B., Simon E. Accumulation of metals in juvenile carp (*Cyprinus carpio*) exposed to sublethal levels of iron and manganese: survival, body weight and tissue // *Biol. Trace Elem. Res*. 2017. V. 177. P. 187.
  12. Ozbek N., Akman S. Microwave plasma atomic emission spectrometric determination of Ca, K and Mg in various cheese varieties // *Food Chem*. 2016. V. 192. P. 295.
  13. Ozbek N., Akman S. Method development for the determination of calcium, copper, magnesium, manganese, iron, potassium, phosphorus and zinc in different types of breads by microwave induced plasma-atomic emission spectrometry // *Food Chem*. 2016. V. 200. P. 245.
  14. Gallego Ríos S.E., Peñuela G.A., Ramírez Botero C.M. Method validation for the determination of mercury, cadmium, lead, arsenic, copper, iron, and zinc in fish through microwave-induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES) // *Food Anal. Methods*. 2017. V. 10. P. 3407.
  15. Ozbek N., Akman S. Determination of boron in Turkish wines by microwave plasma atomic emission spectrometry // *LWT – Food Sci. Technol*. 2015. V. 61. P. 532.
  16. Ozbek N., Koca M., Akman S. A practical method for the determination of Al, B, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, and Zn in different types of vinegars by microwave induced plasma optical emission spectrometry // *Food Anal. Methods*. 2016. V. 9. P. 2246.
  17. Eken M.D., Akman B. Evaluation of pollution from rivers in northeastern mediterranean region: Heavy metals. // *Fresenius Environ. Bull*. 2017. V. 26. P. 4845.
  18. Sungur Ş., Gülmez F. Determination of metal contents of various fibers used in textile industry by MP-AES. // *J. Spectrosc*. 2015. ID 640271. <https://www.hindawi.com/journals/jspec/2015/640271/> (07.09.2017).
  19. Hettipathirana T.D., Determination of boron in high-temperature alloy steel using non-linear inter-element correction and microwave plasma-atomic emission spectrometry. // *J. Anal. At. Spectrom*. 2013. V. 28. P. 1242.
  20. Feng X.-J. Microwave plasma atomic emission spectrometric determination of copper, lead, iron, cadmium and manganese in zinc oxide produced by direct process. // *Yejin Fenxi / Metallurgical Analysis*. 2014. V. 34. P. 58.
  21. Amarin A. Direct determination of Al, B, Co, Cr, Mo, Ti, V and Zr in HF acid-digested nickel alloy using the Agilent 4210 Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometer. Agilent Technologies Inc., 2016. Pub. № 5991-7283EN. <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-7283EN.pdf> (07.09.2017).
  22. Li W., Simmons P., Shrader D., Herrman T.J., Dai S.Y. Microwave plasma-atomic emission spectroscopy as a tool for the determination of copper, iron, manganese and zinc in animal feed and fertilizer // *Talanta*. 2013. V. 112. P. 43.
  23. Башилов А., Рогова О. Атомно-эмиссионная спектроскопия микроволновой плазмы: новый метод элементного анализа // *Аналитика*. 2013. Т. 5. С. 48. (Bashilov A., Rogova O. Microwave plasma atomic emission spectroscopy: New elemental analysis method // *Analytics*. 2013. V. 5. P. 48.) [http://www.j-analytics.ru/files/article\\_pdf/3/article\\_3881\\_102.pdf](http://www.j-analytics.ru/files/article_pdf/3/article_3881_102.pdf) (07.09.2017).
  24. Todoli J.L., Gras L., Hernandis V., Mora J. Elemental matrix effects in ICP-AES // *J. Anal. At. Spectrom*. 2002. V. 17. P. 142.
  25. Donati G.L., Amais R.S., Williams C.B. Recent advances in inductively coupled plasma optical emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom*. 2017. V. 32. P. 1283.
  26. Dubuisson C., Poussel E., Mermet J.M. Comparison of ionic line-based internal standardization with axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry to compensate for sodium effects on accuracy // *J. Anal. At. Spectrom*. 1998. V. 13. P. 1265.
  27. Goncalves D.A., McSweeney T., Donati G.L. Characteristics of a resonant iris microwave-induced nitrogen plasma // *J. Anal. At. Spectrom*. 2016. V. 31. P. 1097.
  28. Цыганкова А.Р., Макашова Г.В., Шелпакова И.Р. Зависимость интенсивности спектральных линий элементов от мощности ИСП-плазмы и расхода аргона // *Методы и объекты химического анализа*. 2012. Т. 7. С. 138. (Tsygankova A.R., Makashova G.V., Shelpakova I.R. The dependence of the intensity of spectral lines on the power of inductively coupled plasma and on the nebulization gas flow rate // *Methods and Objects of Chemical Analysis*. 2012. V. 7. P. 138.) [http://www.moca.net.ua/12/3/pdf/07032012\\_138-142.pdf](http://www.moca.net.ua/12/3/pdf/07032012_138-142.pdf) (07.09.2017).
  29. ГОСТ 17261-2008. Цинк. Методы атомно-эмиссионного спектрального анализа. М.: Стандартинформ. 2016. 16 с.