## ———— ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ ——

УДК 543.423.1+549.24

# ОПТИМИЗАЦИЯ ОПЕРАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ МЫШЬЯКА И СУРЬМЫ

© 2020 г. А. В. Майорова<sup>*a*, *b*, \*, А. А. Белозерова<sup>*a*, *b*</sup>, Т. Г. Окунева<sup>*a*</sup>, К. Ю. Шуняев<sup>*a*, *b*</sup></sup>

<sup>а</sup>Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия <sup>b</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия \*e-mail: imeturoran@mail.ru Поступила в редакцию 19.07.2018 г. После доработки 29.10.2018 г. Принята к публикации 21.06.2019 г.

Оптимизированы значения операционных параметров атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) (скорость пробоподающего потока аргона, скорость подачи анализируемого раствора в плазму разряда, высокочастотная мощность) для определения примесей мышьяка и сурьмы в материалах, содержащих макроколичества Fe, W, Mo и Cr. Установлено, что использование при анализе оптимальных операционных параметров приводит к увеличению интенсивности спектральных линий As I 189.042 нм, Sb I 206.836 нм на 20 и 30% соответственно относительно значений, получаемых в "стандартных" условиях. Средние значения результатов АЭС-ИСПопределения содержания мышьяка и сурьмы в стандартных образцах состава ферровольфрама, ферромолибдена и стали легированной, полученные при оптимизированных операционных параметрах спектрометра, ближе к аттестованным значениям концентрации аналитов. Разброс результатов анализа уменьшен в 2 раза по сравнению со значениями, полученными с использованием параметров спектрометра, рекомендованных производителем.

Ключевые слова: мышьяк, сурьма, показатель "жесткости" плазмы, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, операционные параметры спектрометра.

DOI: 10.31857/S0044450220010119

Известно, что в атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на интенсивность спектральной линии (І) определяемых элементов сильно влияют используемые операционные параметры спектрометра, такие как скорость пробоподающего потока аргона ( $V_{Ar}$ ), скорость подачи анализируемого раствора в плазму разряда ( $V_{p-p}$ ), высокочастотная мощность (W) [1-4]. Для снижения пределов обнаружения элементов, в том числе имеющих высокие значения энергии ионизации (например, As, Sb, Se и др. [5]), а также влияния матричных неспектральных помех необходимо оптимизировать операционные параметры АЭС-ИСП-спектрометра. Для этого широко используют критерий "жесткости" плазмы, обычно выражаемый соотношением интенсивностей ионной и атомной линий магния Mg II 280.270 нм/Mg I 285.213 нм [6-9]. Установлено, что использование параметров спектрометра, при которых I Mg II 280.270 нм/I Mg I 285.213 нм > 8, приводит к минимизации матричных неспектральных эффектов [10–12] и снижению пределов обнаружения аналитов [13, 14].

В ряде работ [15-17] исследована возможность оптимизации операционных параметров АЭС-ИСП-спектрометра с использованием соотношения интенсивностей ионных и атомных линий ряда альтернативных элементов: Zn II 206.200/Zn I 213.857; Zn II 202.551/Zn I 213.857; Cd II 226.502/Cd I 228.802; Cd II 214.439/Cd I 228.802; Ni II 231.604/Ni I 232.138; Ni II 221.648/Ni I 232.138; Pb II 220.353/Pb I 217.000; Pb II 220.353/Pb I 283.307; Cr II 267.716/Cr I 357.868; Cr II 205.559/Cr I 357.868; Cu II 224.261/Cu I 324.754; Cu II 224.261/Cu I 327.396: In II 230.609/In I 325.609: TI II 190.864/ТІ І 276.787; Mn II 259.373/Mn I 279.827 нм. Установлено, что при варьировании параметров из всех рассмотренных соотношений интенсивностей соответствующих линий элементов только для I Cr II 267.716 нм/I Cr I 357.868 нм наблюдается пропорциональная зависимость снижения матричных неспектральных помех с увеличением

значений этого соотношения. Авторы предполагают, что показатель "жесткости" плазмы – *I* Cr II 267.716 нм/*I* Cr I 357.868 нм – можно использовать при оптимизации операционных параметров АЭС-ИСП-спектрометра, подобно широко применяемому соотношению *I* Mg II 280.270 нм/ *I* Mg I 285.213 нм. В последнее время использованию альтернативных показателей "жесткости" плазмы при оптимизации параметров спектрометра уделяется, с нашей точки зрения, неоправданно мало внимания.

Работы [10, 14, 18] посвящены оптимизации с помощью *I* Mg II 280.270 нм/*I* Mg I 285.213 нм операционных параметров АЭС-ИСП-спектрометра при анализе различных пищевых продуктов, текстильных материалов, в том числе на содержание в них As и Sb. Однако сведения об оптимизации операционных параметров спектрометра при определении содержания As и Sb в металлургических материалах (стали, сплавы) отсутствуют. Отметим, что из-за спектральных наложений на аналитические линии As и Sb линий присутствующих в составе металлургических материалов макрокомпонентов при АЭС-ИСП-определении As и Sb требуется отделение матрицы [19, 20].

Ранее нами исследованы различные способы разделения микрокомпонентов As и Sb и матрицы (легированные стали, ферровольфрам), содержащей макроколичества Fe, W, Mo и Cr: соосаждение As и Sb на гидроксидах [21]; спекание материала с добавкой серы с последующим осаждением вольфрама из анализируемого раствора с помощью Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> [22]; осаждение макрокомпонентов с помощью NaF [23] или Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>/NaOH [24]. Тем не менее, при AЭС-ИСП-определении содержания As и Sb в анализируемых растворах использовали "стандартные" параметры спектрометра, предложенные производителем, без их оптимизации.

Цель настоящей работы — использование показателей "жесткости" плазмы при оптимизации операционных параметров АЭС-ИСП-спектрометра для достижения максимальных значений интенсивности аналитических спектральных линий мышьяка и сурьмы, уменьшения погрешности при измерении эмиссии, повышения точности одновременного определения содержания аналитов в металлургических материалах.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление растворов. В термостойкие фторопластовые стаканы помещали определенное количество раствора ионов W(VI), Mo(VI), Fe(III), Cr(III), As(III) и Sb(III) (соответствующего составу материала, мас. %: W = 10, Mo = 10, Fe = 70, Cr = 10, As = 0.002 и Sb = 0.002). Добавляли 30 мл смеси конц. HNO<sub>3</sub> и HCl (3 : 1) и 10 мл конц. НГ (40 мас. %). Нагревали на электроплитке до начала кипения раствора (75°С). Затем для отделения матрицы (Cr, Fe, Mo и W) к полученному раствору порциями при постоянном перемешивании добавляли 75 мл конц. СН<sub>3</sub>СООН (95 мас. %) и 30 мл раствора Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> с концентрацией 50.0 г/л. Доводили значение рН до 4.3 с помощью индикаторной бумаги, приливая порциями при постоянном перемешивании 2 М раствор NaOH. Выпавший осалок вылерживали в течение 10 мин при температуре кипения раствора, отфильтровывали через фильтр "белая лента" и промывали уксусной кислотой и дистиллированной водой. Полученные осадки отбрасывали. Фильтрат переносили в мерную колбу из полипропилена емк. 250 мл и дополнительно вводили государственные стандартные образцы (ГСО) состава раствора нитрата магния до концентрации Mg(II) 2 мг/л, далее разбавляли дистиллированной водой до метки и перемешивали.

После процедуры отделения матрицы в анализируемых растворах остается до 2 мг/мл Fe, Мо и W и до 0.2 мг/мл Cr.

Условия измерения атомной эмиссии As и Sb. Атомную эмиссию измеряли с использованием АЭС-ИСП-спектрометра Optima 2100 DV (Perkin Elmer) с кварцевой горелкой. Использовали распылительную систему, устойчивую к агрессивному воздействию фтороводородной кислоты.

Для оптимизации операционных параметров спектрометра варьировали высокочастотную мощность (W) в диапазоне 1000-1500 Вт с шагом 100 Вт; пробоподающий поток аргона ( $V_{\rm Ar}$ ) в диапазоне 0.6-1.0 л/мин с шагом 0.1 л/мин; скорость подачи раствора (V<sub>p-pa</sub>) в диапазоне 1.2-1.8 мл/мин с шагом 0.15 мл/мин. Проводили три серии экспериментов, в каждом из которых значения двух из операционных параметров ( $W, V_{Ar}, V_{p-pa}$ ) фиксировали, а третий варьировали. Эмиссию измеряли для всех возможных сочетаний операционных параметров. Остальные операционные параметры спектрометра фиксировали: вспомогательный поток аргона — 0.2 л/мин; плазмообразующий поток аргона — 15.0 л/мин; способ наблюдения плазмы радиальный; высота горелки - 15 мм; время распыления образца – 40 с. Число измерений интенсивностей линий Mg, Fe, W, As и Sb было равно 5. Интенсивность аналитических спектральных линий измеряли по высоте в максимуме пика. Используемые аналитические спектральные линии, нм: As I 189.042; Sb I 206.836; Mg II 280.270; Mg I 285.213; Fe II 249.330; Fe I 254.210; W II 207.911; W I 213.856.

**Градуировка спектрометра.** Растворы для градуировки спектрометра готовили разбавлением государственных стандартных образцов состава растворов ионов мышьяка, сурьмы. При этом в них добавляли аликвоты холостого раствора так,

Элемент	№ раствора для градуировки спектрометра							
	1	2	3					
As	1.00	0.50	0.10					
Sb	0.50	0.10	1.00					

Таблица 1. Концентрации (мг/л) ионов As и Sb в градуировочных растворах

чтобы концентрации кислот, ацетата свинца и ионов натрия (содержатся в холостом растворе) соответствовали их концентрациям в анализируемых растворах. Концентрации определяемых элементов в растворах для градуировки представлены в табл. 1.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизация операционных параметров АЭС-ИСП-спектрометра. С помощью справочных материалов [5, 25, 26] выбрали элементы и их аналитические спектральные ионные и атомные линии, соотношение которых теоретически можно использовать в качестве показателя "жесткости" плазмы (см. табл. 2). Выбор осуществляли по следующим критериям: энергетическая сумма [энергия ионизации атомов ( $E_{at}$ ) + энергия возбуждения атомной или ионной линии (*E*<sub>l</sub>)] должна нав диапазоне 14-17 ходится эB; энергии возбуждения ионной и атомной линий должны быть близки; выбранная пара линий должна находится в одном спектральном диапазоне. Отметим, что Se и Te имеют наиболее близкие значения E<sub>at</sub> и E<sub>1</sub> атомных линий к соответствующим характеристикам As и Sb (см. табл. 2). однако отсутствие у них интенсивных ионных линий ограничивает их использование в качестве показателя "жесткости" плазмы. В табл. 2 представлены также энергетические характеристики ионной и атомной линий магния, соотношение интенсивностей которых наиболее часто используют в качестве показателя "жесткости" плазмы [6-12].

Из табл. 2 видно, что значения  $E_{at}$  As и Sb наиболее близки к  $E_{\rm at}$  вольфрама, а значения  $E_{\rm l}$  и  $E_{\rm at} + E_{\rm 1}$  аналитов близки к соответствующим энергетическим характеристикам железа. Для магния значения всех рассматриваемых энергетических характеристик меньше по сравнению с аналитами. При исследованиях в качестве показателей "жесткости" плазмы мы выбрали соотношение интенсивностей следующих пар линий. нм: Mg II 280.270/Mg I 285.213; Fe II 249.330/Fe I 254.210; W II 207.911/W I 213.856.

Положительными критериями оптимизации параметров АЭС-ИСП-спектрометра считали максимальные значения, во-первых, показателей "жесткости" плазмы; во-вторых, интенсивности линий As I 189.042 нм и Sb I 206.836 нм. Факторы оптимизации: высокочастотная мощность (W, Вт); пробоподающий поток аргона (V<sub>Ar</sub>, л/мин); скорость подачи раствора (V<sub>р-р</sub>, мл/мин). Диапазон варьирования параметров выбран по схеме:  $\pm 20\%$  от значений операционных параметров, рекомендованных производителем ( $W_{np} = 1300$  Вт,  $V_{npAr} = 0.8$  л/мин,  $V_{np p-p} = 1.5$  мл/мин). Верхний используемый предел высокочастотной мощности используемого АЭС-ИСП-спектрометра равен 1500 Вт. Стабильность плазмы контролировали по колебаниям (относительному стандартному отклонению, s<sub>r</sub>) интенсивности линии Ar I 420.069 нм. Плазму считали стабильной при значениях  $s_r < 2\%$ .

Изменение показателя "жесткости" плазмы и интенсивностей аналитических линий аналитов при варьировании операционных параметров спектрометра иллюстрирует рис. 1. Видно, что варьирование в условиях эксперимента операцион-

Элемент	$E_{\rm at}, \Im {f B}$	Длина волны, нм	<i>E</i> <sub>1</sub> , эВ	$E_{\rm at} + E_{\rm l},  \Im \mathbf{B}$
Mg	7.64	Mg I 285.213	4.34	11.98
		Mg II 280.270	4.42	12.06
Fe	7.87	Fe I 254.210	7.48	15.35
		Fe II 249.330	7.60	15.47
W	7.98	W I 213.856	6.90	14.88
		W II 207.911	6.72	14.70
As	9.81	As I 189. 042	6.56	16.37
Sb	8.64	Sb I 206.836	8.04	16.68
Se	9.75	Se I 196.090	6.32	16.07
		Se II	Не найдено	_
Te	9.01	Te I 214.281	5.78	14.79
		Te II	Не найдено	-

Таблица 2. Энергетические характеристики элементов и их спектральных атомных и ионных линий [5, 25, 26]

#### ОПТИМИЗАЦИЯ ОПЕРАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ

**Таблица 3.** Рассчитанные значения коэффициента корреляции ( $R^2$ ) линейных зависимостей *I* (As I 189.042 нм; Sb I 206.836 нм) = *f* (показатель "жесткости" плазмы) при варьировании операционных параметров АЭС-ИСП-спектрометра

Параметр			Значение <i>R</i> <sup>2</sup>						
			As			Sb			
<i>Т</i> , К	V <sub>Ar</sub> , л/мин	V <sub>p-p</sub> , мл/мин	Mg II/Mg I	W II/W I	Fe II/Fe I	Mg II/Mg I	W II/W I	Fe II/Fe I	
Варьирование	0.8	1.2	0.9795	0.9790	0.8100	0.9769	0.9749	0.8416	
в диапазоне	0.8	1.35	0.8074	0.9981	0.9065	0.9131	0.9653	0.8288	
1100-1500	0.8	1.5	0.8980	0.9617	0.9992	0.6001	0.9738	0.8947	
	0.8	1.65	0.9579	0.6626	0.9445	0.9541	0.9616	0.6236	
	0.8	1.8	0.5300	0.6033	0.9064	0.7221	0.7858	0.7607	
Сумма <i>R</i> <sup>2</sup>			4.1727	4.2048	4.5665	4.1663	4.6615	3.9495	
Варьирование	0.6	1.5	0.6308	0.9887	0.8209	0.6308	0.9887	0.8209	
в диапазоне	0.7	1.5	0.4308	0.9852	0.5825	0.5446	0.9999	0.6918	
1100-1500	0.8	1.5	0.8980	0.9617	0.9992	0.6001	0.9738	0.8947	
	0.9	1.5	0.7327	0.9905	0.6359	0.9888	0.7254	1.0000	
	1.0	1.5	0.6954	0.8357	0.9989	0.9664	0.9997	0.8237	
Сумма <i>R</i> <sup>2</sup>			3.3878	4.7619	4.0374	3.7307	4.6876	4.2312	
1300	Варьирование	1.20	0.9240	0.8662	0.7731	0.7985	0.7130	0.6092	
	в диапазоне 0.6—1.0	1.35	0.9695	0.9870	0.9260	0.9706	0.9849	0.9195	
		1.5	0.9796	0.9857	0.9872	0.9714	0.9832	0.9927	
		1.65	0.9561	0.9528	0.9933	0.9561	0.9522	0.9932	
		1.8	0.6313	0.9158	0.9613	0.6565	0.9433	0.9713	
Сумма <i>R</i> <sup>2</sup>			4.4605	4.7075	4.6410	4.3532	4.5766	4.4858	
Общая сумма <i>R</i> <sup>2</sup>			12.0209	13.6741	13.2449	12.2501	13.9257	12.6666	

ных параметров АЭС-ИСП-спектрометра приводит как к монотонному увеличению (при вариации  $V_{p-p}$ , W), так и к экстремальному изменению (при вариации  $V_{\Delta r}$ ) значений показателя "жесткости" плазмы и интенсивностей спектральных линий мышьяка и сурьмы. Дрейф значений интенсивностей больше при варьировании V<sub>Ar</sub> и W, чем при изменении V<sub>p-p</sub>. Визуально зависимости интенсивностей линий аналитов и показателей "жесткости" плазмы от изменения операционных параметров похожи. В этих условиях трудно оценить, какой из рассматриваемых показателей "жесткости" плазмы наилучшим образом описывает изменения интенсивности линий As I 189.042 нм, Sb I 206.836 нм при варьировании параметров спектрометра.

На рис. 2 в качестве примера показаны линейные зависимости интенсивности линий мышьяка и сурьмы от соотношения интенсивностей спектральных линий (нм) Mg II 280.270/Mg I 285.213; Fe II 249.330/Fe I 254.210; W II 207.911/W I 213.856 соответственно; в табл. 3 приведены рассчитанные

ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 75 № 3 2020

значения коэффициента корреляции всех полученных в результате эксперимента линейных зависимостей I (As I 189.042 нм; Sb I 206.836 нм) = f (показатель "жесткости" плазмы).

Из рис. 2 и табл. 3 видно, что изменение значений интенсивностей As I 189.042 нм, Sb I 206.836 нм при варьировании операционных параметров спектрометра лучше всего описывается соотношением интенсивностей линий W II 207.911 нм/ W I 213.856 нм (наибольшие суммарные значения  $R^2$  13.67 и 13.92 соответственно). Менее точно изменение интенсивностей линий As и Sb описывает соотношение интенсивностей Fe II 249.330 нм/ Fe I 254.210 нм, а в случае Mg II 280.270 нм/Mg I 285.213 нм для обоих аналитов (As, Sb) суммарное значение  $R^2$  наименьшее (12.02 и 12.25 соответственно).

В табл. 4 приведены значения операционных параметров АЭС-ИСП-спектрометра, при которых "жесткость" плазмы и интенсивность спектральных линий As I 189.042 нм, Sb I 206.836 нм принимают максимальные значения.



**Рис. 1.** Значения показателя "жесткости" плазмы и интенсивностей спектральных линий As I 189.042 нм, Sb I 206.836 нм при варьировании операционных параметров спектрометра ( $V_{Ar}$ ,  $V_{p-p}$ , W): (a) –  $V_{Ar} = 0.8$  л/мин, (б) –  $V_{p-p} = 1.50$  мл/мин, (в) – W = 1300 Вт.



**Рис. 2.** Зависимости соотношений интенсивностей ионных и атомных линий (*1* – W II 207.911/W I 213.856 нм, *2* – Mg II 280.27/Mg I 285.21 нм, *3* – Fe II 249.330/Fe I 254.210 нм) от интенсивностей линий мышьяка и сурьмы [(a) – As I 189.042 нм, (б) – Sb I 206.836 нм] при варьировании *W* в диапазоне 1100–1500 Вт. *V*<sub>Ar</sub> = 0.8 л/мин, *V*<sub>p-p</sub> = 1.35 мл/мин.

Из табл. 4 видно, что максимальные значения интенсивности As I 189.042 нм, Sb I 206.836 нм соответствуют максимальным значениям соотношения интенсивностей линий (нм) W II 207.911/W I 213.856 и Fe II 249.330/Fe I 254.210. В этих операционных условиях (W = 1500 BT,  $V_{\rm Ar} = 0.7$  л/мин,  $V_{\rm p-pa} = 1.8$  мл/мин) интенсивность спектральных линий мышьяка и сурьмы увеличивается на 20 и 30% соответственно по сравнению со значениями, полученными в условиях, рекомендованных производителем. Отметим, что если бы операционные параметры подбирались по отношению I Mg II 280.270 нм/I Mg I 285.213 нм, то интенсивность As I 189.042 нм, Sb I 206.836 нм увеличилась бы только на 15 и 20% соответственно.

Таким образом, проведенный эксперимент позволяет найти оптимальные операционные условия измерения эмиссии для двух аналитов, как индивидуально, так и совместно. Кроме того, в нашем случае использование вольфрама или железа в качестве показателя "жесткости" плазмы не требует дополнительного их введения в анализируемый раствор (их остаточное содержание в растворе после процедуры отделения матрицы составляет до 2 мг/мл), что уменьшает трудозатраты при пробоподготовке и расход соответствующих реагентов.

Одновременное АЭС-ИСП-определение содержания мышьяка и сурьмы в материалах с большим содержанием Fe, W, Mo и Cr. Для экспериментальной проверки эффективности применения оптимизированных операционных параметров АЭС-ИСП-спектрометра при определении содержания мышьяка и сурьмы использовали ГСО состава ферровольфрама, ферромолибдена и стали легированной.

Пробоподготовка стандартных образцов к АЭС-ИСП-определению содержания мышьяка и сурьмы включала две стадии: растворение; осаждение и отделение основы материала (см. "Экспериментальную часть").

Результаты одновременного определения содержаний мышьяка и сурьмы в стандартных образцах, полученные с использованием оптимизированных операционных параметров АЭС-ИСПспектрометра (параметры № 1: *W* = 1500 Вт, *V*<sub>Ar</sub>=

Операционные параметры АЭС-ИСП-спектрометра		Показатель "жесткости" плазмы			Интенсивность спектральной линии, имп/с		
<i>W</i> , Вт	<i>V</i> <sub>р-р,</sub> мл/мин	<i>V</i> <sub>Ar,</sub> л/мин	W II/W I Mg II/Mg I Fe II/Fe I		As I 189.042 нм	Sb I206.836 нм	
1300	1.5	0.7	33.70	14.88	8.89	1157	616
1500	1.8	0.7	35.19	14.90	8.90	1266	737
1500	1.8	0.8	33.41	14.94	7.95	1235	659
1300*	1.5*	0.8*	29.79	13.50	7.57	1047	570
1500	2.0	0.7	34.90	14.55	8.90	1248	729

Таблица 4. Максимальные значения показателя "жесткости" плазмы и интенсивности спектральных линий мышьяка и сурьмы при варьировании операционных параметров АЭС-ИСП-спектрометра

\* Операционные параметры, рекомендованные фирмой-производителем.

## МАЙОРОВА и др.

		As		Sb			
Стандартный образец	аттестовано	най с исполы операционны	дено зованием іх параметров	аттестовано	найдено с использованием операционных параметров		
		<b>№</b> 1	<b>№</b> 2	-	<b>№</b> 1	Nº 2	
ГСО 765-92П (Ф18б)	$0.028 \pm 0.001$	0.0271 0.0273	0.0257 0.0276	0.0069 ± 0.0006	0.0064 0.0066	0.0068 0.0071	
ферроволь- фрам		0.0265 0.0272 0.0281	0.0247 0.0272 0.0283		0.0069 0.0061 0.0072	0.0059 0.0078 0.0074	
	Среднее значение	0.0272 (2.1)*	0.0267 (5.5)	Среднее значение	0.0066 (6.7)	0.0070 (10.3)	
ГСО 10223- 2013 (Ф48) ферроволь- фрам	0.037 ± 0.001	0.0368 0.0371 0.0362 0.0363	0.0365 0.0367 0.0369 0.0368	0.014 ± 0.001	0.0128 0.0134 0.0139 0.0129	0.0134 0.0127 0.0134 0.0130	
	Среднее зна- чение	0.0364 0.0366 (1.0)	0.0348 0.0363 (2.4)	Среднее значение	0.0135 0.0133 (3.4)	0.0125 0.0130 (3.1)	
ГСО 1052-91П (С28д) сталь легированная	Ориентиро- вочное значение 0.002	0.00254 0.00242 0.00199 0.00234 0.00197	0.00230 0.00195 0.00265 0.00198 0.00251	0.0004 ± 0.0001	0.00058 0.00052 0.00043 0.00062 0.00050	0.00045 0.00047 0.00042 0.00060 0.00042	
	Среднее значение	0.00225 (11.5)	0.00228 (13.7)	Среднее значение	0.00053 (13.8)	0.00047 (16.4)	
ГСО 1772-88П (Ф17г) ферромолиб- ден	0.0111 ± 0.0005	0.0112 0.0105 0.0101 0.0115 0.0108	0.0110 0.0101 0.0118 0.0102 0.0119	0.0039 ± 0.0004	0.00368 0.00418 0.00431 0.00396 0.00372	0.00353 0.00349 0.00457 0.00351 0.00368	
	Среднее значение	0.0108 (5.1)	0.0110 (7.7)	Среднее значение	0.00397 (7.0)	0.00376 (12.3)	

Таблица 5. Результаты (мас. %) АЭС-ИСП-определения содержания мышьяка и сурьмы в стандартных образцах

значение (5.1) \* В скобках приведены значения *s*<sub>г</sub>, %.

= 0.7 л/мин,  $V_{p-pa}$  = 1.8 мл/мин) и параметров, рекомендованных производителем (параметры № 2: W= 1300 Вт,  $V_{Ar}$ = 0.8 л/мин,  $V_{p-pa}$  = 1.5 мл/мин) приведены в табл. 5. Как видно, среднее значение результатов анализа, полученных в оптимизированных условиях, в большинстве случаев ближе к аттестованным значениям концентрации исследуе-

мых аналитов, чем значения, полученные с использованием "стандартных" параметров. Разброс результатов анализа, характеризуемый величиной *s*<sub>r</sub>, в среднем в 2 раза меньше при использовании оптимизированных параметров спектрометра. Полученные результаты доказывают эффективность предложенного подхода для оптимизации операционных параметров АЭС-ИСП-спектрометра с целью определения содержаний элементов с высокими энергиями ионизации (например, As и Sb) с высокой точностью.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования центра коллективного пользования "Урал-М".

## СПИСОК ИТЕРАТУРЫ

- Vanini G., Souza M.O., Carneiro M.T.W.D., Filgueiras P.R., Bruns R.E., Romão W. Multivariate optimisation of ICP OES instrumental parameters for Pb/Ba/Sb measurement in gunshot residues // Microchem. J. 2015. V. 120. P. 58.
- Matusiewicz H., Ślachciński M. Trace determination of Hg together with As, Sb, Se by miniaturized optical emission spectrometry integrated with chemical vapor generation and capacitively coupled argon microwave miniplasma discharge // Spectrochim. Acta B. 2017. V. 133. P. 52.
- Santos J.S., Teixeira L.S.G., Araújo R.G.O., Fernandes A.P., Korn M.G.A., Ferreira S.L.C. Optimization of the operating conditions using factorial designs for determination of uranium by inductively coupled plasma optical emission spectrometry // Microchem. J. 2011. V. 97. P. 113.
- 4. *Sert S.* Comparison method for uranium determination in ore sample by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) // Appl. Spectrosc. 2013. V. 67. № 7. P. 731.
- Sansonetti J.E., Martin W.C. Handbook of basic atomic spectroscopic data // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. V. 34. P. 1559.
- Mermet J.M. Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics // Anal. Chim. Acta. 1991. V. 250. P. 85.
- Silva J.C.J., Baccan N., Nóbrega J.A. Analytical performance of an inductively coupled plasma optical emission spectrometry with dual view configuration // J. Braz. Chem. Soc. 2012. V. 23. № 4. P. 753.
- Souza S.O., Costa S.S.L., Santos D.M., Pinto J.S., Garcia C.A.B., Alves J.P.H., Araujo R.G.O. Simultaneous determination of macronutrients, micronutrients and trace elements in mineral fertilizers by inductively coupled plasma optical emission spectrometry // Spectrochim. Acta B. 2014. V. 96. P. 1.
- Velitchkova N.S., Velichkov S.V., Karadjov1 M.G., Daskalova N.N. Optimization of the operating conditions in inductively coupled plasma optical emission spectrometry // Bulg. Chem. Comm. 2017. V. 49. Sp. Issue G. P. 152.
- Mitić M., Pavlović A., Tošić S., Mašković P., Kostić D., Mitić S., Kocić G., Mašković J. Optimization of simultaneous determination of metals in commercial pumpkin seed oils using inductively coupled atomic emission spectrometry // Microchem. J. 2018. V. 141. P. 197.
- Fariñas J.C., Rucandio I., Pomares-Alfonso M.S., Villanueva-Tagle M.E., Larrea M.T. Determination of rare earth and concomitant elements in magnesium alloys by inductively coupled plasma optical emission spectrometry // Talanta. 2016. V. 154. P. 53.

- Velitchkova N., Velichkov S., Daskalova N. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry — Optimization of the operating conditions in the determination of trace of elements in line-rich emission matrices // Spectrochim. Acta B. 2007. V. 62. P. 386.
- Peixoto R.R.A., Oliveira A., Cadore S. Multielemental determinations in chocolate drink powder using multivariate optimization and ICP OES // J. Agric. Food Chem. 2012. V. 60. P. 8117.
- Mrmošanin J.M., Pavlović A.N., Krstić J.N., Mitić S.S., Tošić S.B., Stojković M.B., Micić R.J., Dorđević M.S. Multielemental quantification in dark chocolate by ICP OES // J. Food Compos. Anal. 2018. V. 67. P. 163.
- Dennaud J., Howes A., Poussel E., Mermet J.M. Study of ionic-to-atomic line intensity ratios for two axial viewing-based inductively coupled plasma atomic emission spectrometers // Spectrochim. Acta B. 2001. V. 56. № 1. P. 101.
- van Veen E.H., de Loos-Vollebregt M.T.C. On the use of line intensity ratios and power adjustments to control matrix effects in inductively coupled plasma optical emission spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 1999. V. 14. P. 831.
- Borkowska-Burnecka J., Leśniewicz A., Żyrnicki W. Comparison of pneumatic and ultrasonic nebulizations in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry – matrix effects and plasma parameters // Spectrochim. Acta B. 2006. V. 61. P. 579.
- Rezić I., Zeiner M., Steffan I. Determination of 28 selected elements in textiles by axially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry // Talanta. 2011. V. 83. P. 865.
- Thangavel S., Dash K., Dhavile S.M., Sahayamn A.C. Determination of traces of As, B, Bi, Ga, Ge, P, Pb, Sb, Se, Si and Te in high-purity nickel using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) // Talanta. 2015. V. 131. P. 505.
- 20. Xu Yu., Zhou J., Wang G., Zhou J., Tao G. Determination of trace amounts of lead, arsenic, nickel and cobalt in high-purity iron oxide pigment by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after iron matrix removal with extractant-contained resin // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 584. P. 204.
- 21. Белозерова А.А., Майорова А.В., Печищева Н.В., Боярникова Н.Г., Шуняев К.Ю. Методика определения мышьяка, сурьмы и висмута в материалах с высоким содержанием вольфрама и меди методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 6. С. 10.
- 22. Майорова А.В., Белозерова А.А., Печищева Н.В., Шуняев К.Ю., Боярникова Н.Г. Теоретическая и экспериментальная оценка эффективности отделения вольфрама и железа для дальнейшего определения мышьяка и сурьмы в ферровольфраме методом ИСП-АЭС // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 41. № 1. С. 31.
- 23. Майорова А.В., Мельчаков С.Ю., Окунева Т.Г., Воронцова К.А., Машковцев М.А. Изучение процесса соосаждения мышьяка и сурьмы при отделении макроколичеств железа, хрома в виде Na<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub>, Na<sub>3</sub>CrF<sub>6</sub> // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 3. С. 281.

ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 75 № 3 2020

24. Майорова А.В., Белозерова А.А., Мельчаков С.Ю., Машковцев М.А., Суворкина А.С., Шуняев К.Ю. Определение содержания мышьяка и сурьмы в ферровольфраме методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 7. Приложение. С. S24. (Maiorova A.V., Belozerova A.A., Mel'chakov S.Yu., Mashkovtsev M.A., Suvorkina A.S., Shunyaev K.Yu. Determination of arsenic and antimony in ferrotungsten by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // J. Analyt. Chem. 2019. V. 74. № 7. P. S746.)

- Зайдель А.Н., Прокофьев В., Шрейдер Е., Райский С., Славный В. Таблицы спектральных линий. М.: Наука. 1977. 800 с.
- 26. *Schierle C., Thorne A.P.* Inductively coupled plasma Fourier transform spectrometry: A study of element spectra and a table of inductively coupled plasma lines // Spectrochim. Acta B. 1995. V. 50. P. 27.