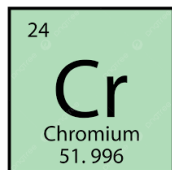
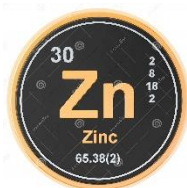


Способ измерения массовой концентрации кобальта, никеля, цинка, кадмия, железа, марганца, молибдена, олова, вольфрама, ванадия, свинца, меди, хрома в воздухе рабочей зоны методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой



Periodic table of elements showing the positions of Tungsten (W), Zinc (Zn), and Chromium (Cr).

Докладчик: **Кузовкова А.А.**,

к.б.н., заведующий лабораторией спектроскопических исследований

Содокладчики: **Дребенкова И.В.**, к.т.н., ведущий научный сотрудник

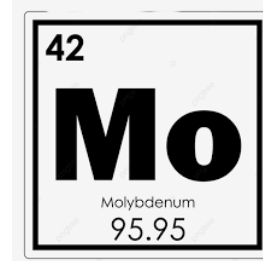
Черник Д.В., ведущий химик
Буховецкая Ю.А., лаборант

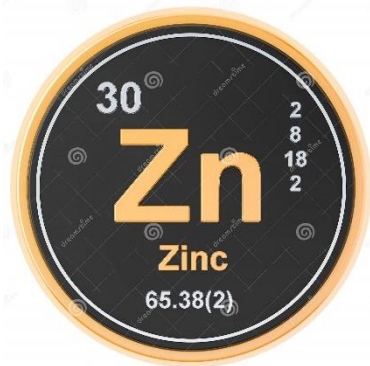
НИИ ГТ ЭВМ РЦГЭиОЗ
Минск, Республика Беларусь

Актуальность.

Санитарно-химический контроль ВРЗ является ведущим звеном в системе обеспечения безопасности условий труда, так как гигиенические заключения и рекомендации основаны на его результатах. Концентрации вредных веществ в воздухе подвержены резким колебаниям и зависят от многих причин: технологического режима, состояния аппаратуры и оборудования, наличия и мощности вентиляции, температуры, влажности и других факторов. Все это свидетельствует о специфических трудностях, возникающих при исследовании воздушной среды на промышленных предприятиях, и одновременно обуславливает высокие требования к качеству санитарно-химического контроля. Основная роль в контроле над содержанием химических веществ в воздухе рабочей зоны отводится санитарно-промышленным лабораториям производственных предприятий или лабораториям, осуществляющим производственный контроль и имеющих аттестат аккредитации на техническую компетентность. Результаты исследования ВРЗ используют для разработки оздоровительных мероприятий. Остается проблемным уровень загрязнения ВРЗ вредными веществами на предприятиях, использующих металлообработку и занимающихся ею.

Проведенный Министерством здравоохранения Республики Беларусь анализ показал, что для широкого перечня вредных веществ отсутствуют методики измерения, позволяющие осуществлять эффективный контроль за их количественным содержанием в ВРЗ. В перечне вредных веществ, требующих совершенствования методического обеспечения при контроле за безопасностью ВРЗ, находятся химические элементы, активно выделяющиеся в ВРЗ при осуществлении широко распространенных технологических процессов на сварочных производствах, в гальванических цехах предприятий республики: кобальт (Co), никель (Ni), цинк (Zn), кадмий (Cd), железо (Fe), марганец (Mn), молибден (Mo), олово (Sn), вольфрам (W), ванадий (V), свинец (Pb), медь (Cu), хром (Cr). Учитывая биологическое действие указанных химических элементов и их широкое применение в различных отраслях промышленности республики, возникает необходимость в проведении систематического контроля за их содержанием в воздухе промышленных предприятий точными и специфичными методиками измерений, соответствующими принципам законодательной метрологии.





Цель. Разработать способ измерения, позволяющий определять массовую концентрацию Co, Ni, Zn, Cd, Fe, Mn, Mo, Sn, W, V, Pb, Cu, Cr в ВРЗ на основе метода АЭС-ИСП.

Объектами исследований являлись следующие модельные пробы ВРЗ: 1) фильтры АФА-ВП-20, АФА-ХП-20, АФА-ХА-20 и обеззолненные фильтры «синяя лента»; 2) матрица фильтров АФА-ХА-20; 3) матрица фильтров АФА-ХА-20 с внесенной смесью стандартных растворов Co, Ni, Zn, Cd, Fe, Mn, Mo, Sn, W, V, Pb, Cu, Cr в количестве 0,025 мг каждого исследуемого элемента. Фильтры АФА-ВП-20, АФА-ХП-20 и АФА-ХА-20 изготовлены ОАО «Кимрская фабрика им. Горького» (Российская Федерация), обеззолненные фильтры «синяя лента» диаметром 20 см – ООО «МЕЛИОР XXI» (Российская Федерация).

Методы. Уровень эмиссии элементов в модельных пробах ВРЗ измеряли с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой iCAP 7000, оснащенный стеклянным концентрическим пневматическим (модель Conikal S322632, 1 ml/min) распылителем пробы, автосамплером (модель AS 500), со спектральным диапазоном 166–847 нм, работающий под управлением программного обеспечения Thermo iTEVA версии не ниже 2.8.0.97 (Thermo Fisher Scientific, США).

Результаты. Фильтры – наиболее удобный и простой в использовании адсорбент для отбора проб ВРЗ. При разработке способа измерения в качестве адсорбента Co, Ni, Zn, Cd, Fe, Mn, Mo, Sn, W, V, Pb, Cu, Cr из ВРЗ были исследованы 4 типа фильтров: 3 специальных для отбора проб ВРЗ АФА-ВП-20, АФА-ХП-20, АФА-ХА-20 и один неспециальный – обеззоленный «синяя лента» для фильтрования растворов.

Важным моментом при разработке способа измерения массовой концентрации Co, Ni, Zn, Cd, Fe, Mn, Mo, Sn, W, V, Pb, Cu, Cr в ВРЗ явился выбор способа извлечения исследуемых металлов из фильтров (десорбции элементов из адсорбента). Для разработки способа измерения массовой концентрации Co, Ni, Zn, Cd, Fe, Mn, Mo, Sn, W, V, Pb, Cu, Cr в ВРЗ была выбрана мокрая минерализация элементов в качестве условий десорбции элементов из фильтров.

Выбранный нами способ мокрой минерализации фильтров оказался полностью приемлем только для фильтров АФА-ХА-20 (таблица 1), поскольку фильтр при обработке азотной и соляной кислотами при нагревании полностью растворялся и все металлы, отобранные на фильтр из ВРЗ, потенциально без потерь будут переходить в раствор (минерализат).

Таблица 1 – Устойчивость фильтров АФА-ВП-20, АФА-ХП-20, АФА-ХА-20, «синяя лента» к обработке азотной и соляной кислотами, нагреванию

Устойчивость фильтров к обработке азотной и соляной кислотами, нагреванию			
Тип фильтра			
АФА-ВП-20	АФА-ХП-20	АФА-ХА-20	«синяя лента»
устойчив	устойчив	не устойчив (полностью растворяется)	не устойчив (набухает, частично растворяется)
смывание элементов ВРЗ с фильтра	смывание элементов ВРЗ с фильтра	растворение элементов ВРЗ вместе с фильтром	растворение элементов ВРЗ частично вместе с фильтром

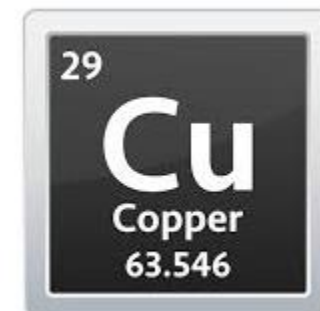
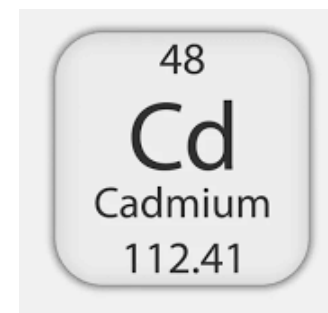
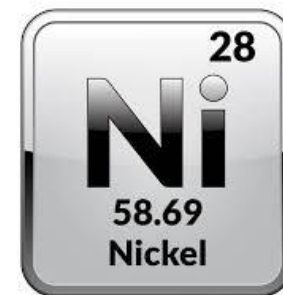
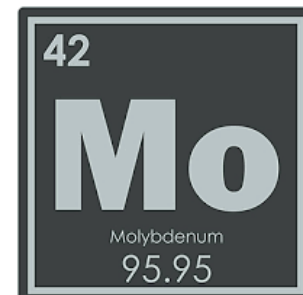
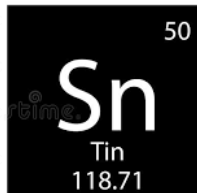
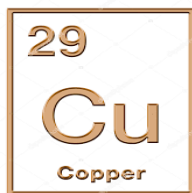


Таблица 2 – Предположительные рабочие характеристики способа измерения массовой концентрации Co, Ni, Zn, Cd, Fe, Mn, Mo, Sn, W, V, Pb, Cu, Cr в ВРЗ



№ п/п	Элемент	ПДК _{мр} , мг/м ³	ПДК _{ссм} , мг/м ³	Диапазон массовых концентраций, мг/м ³
1	Ванадий	0,7 / 1,0	–	0,2 – 2,0
2	Вольфрам	–	6,0	2,0 – 20,0
3	Железо	–	10,0 / 4,2 (Fe ₂ O ₃)	2,0 – 20,0
4	Кадмий и его неорганические соединения	0,05	0,01	0,0025 – 0,025 0,025 – 0,200
5	Кобальт и его неорганические соединения	0,05	0,01	0,0025 – 0,025 0,025 – 0,200
6	Марганец	0,19 (MnO ₂) / 0,3 / 0,6	0,032 (MnO ₂) / 0,1 / 0,2	0,015 – 0,150 0,15 – 1,50
7	Свинец	0,1	0,05	0,025 – 0,250
8	Медь	1,0 / 1,5	0,5	0,2 – 2,0 2,0 – 20,0
9	Молибден	2,0 / 3,0 / 4,0 / 6,0	0,5 / 1,0	0,2 – 2,0 2,0 – 20,0
10	Никель	0,005 / 0,050	–	0,0025 – 0,025 0,025 – 0,200
11	Олово	6,3 (по расчетам, исходя из ПДК по фтору)	1,3 (по расчетам, исходя из ПДК по фтору)	0,2 – 2,0 2,0 – 20,0
12	Хром (III) и (VI) и его соединения	В пересчете на хром 0,03 / 0,06 / 3,00	0,01 / 0,02 / 1,00	0,005 – 0,05 0,05 – 0,50 0,5 – 5,0
13	Цинк и его соединения	в пересчете на цинк 1,2 / 3,35 / 5,03	в пересчете на цинк 0,4	0,2 – 2,0 2,0 – 20,0

Конечный объем минерализата элементов – это одно из ключевых условий десорбции элементов из адсорбента (фильтра). Для его определения необходимо определиться с диапазонами измерений массовой концентрации Co, Ni, Zn, Cd, Fe, Mn, Mo, Sn, W, V, Pb, Cu, Cr в ВРЗ. Исходя из ПДК (ПДК максимально разовая – далее ПДК_{мр}, ПДК – среднесменная – далее ПДК_{ссм}) элементов в ВРЗ и правила для границ диапазона измерений массовой концентрации токсических веществ в ВРЗ (не уже, чем от 0,5 ПДК до 2 ПДК, были установлены диапазоны измерений массовой концентрации Co, Ni, Zn, Cd, Fe, Mn, Mo, Sn, W, V, Pb, Cu, Cr в ВРЗ (таблица 2).

Установленные диапазоны измерений массовой концентрации вышеперечисленных элементов в ВРЗ (таблица 2), а также возможная первая точка градуировочной зависимости в АЭС-ИСП, определили объем пробы ВРЗ, который необходимо отобрать для испытаний – 0,02 м³ для вольфрама, 0,2 м³ – для остальных элементов.

Все вышеперечисленное позволило нам методом расчета установить конечный объем минерализата элементов, который оставил 25 см³ (0,025 м³).

Следующим этапом при разработке способа измерения массовой концентрации Co, Ni, Zn, Cd, Fe, Mn, Mo, Sn, W, V, Pb, Cu, Cr в ВРЗ явилось исследование влияния матрицы фильтра АФА-ХА-20 на величину эмиссии вышеперечисленных элементов (установление матричных эффектов).

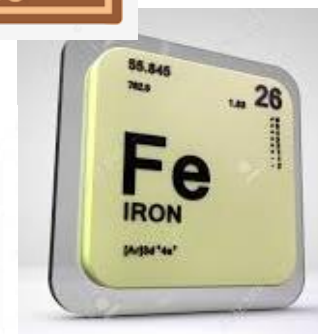
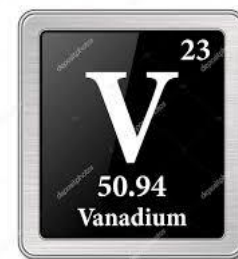
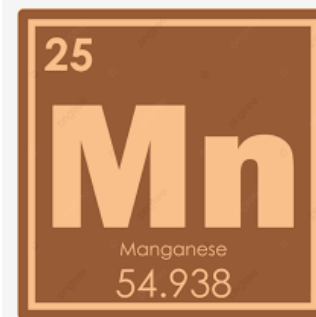
Матричные эффекты и спектральные наложения – это две основные категории причин интерференции в атомно-эмиссионных спектрах.

Фильтры АФА-ХА-20 для отбора проб ВРЗ изготовлены из органических веществ и представляют собой углеродсодержащие матрицы. Анализ углеродсодержащих матриц с помощью АЭС-ИСП является сложной задачей из-за возникновения как спектральных, так и неспектральных помех.

Для исследования влияния углеродсодержащей матрицы фильтра АФА-ХА-20 на величину эмиссии Co, Ni, Zn, Cd, Fe, Mn, Mo, Sn, W, V, Pb, Cu, Cr был проведен следующий эксперимент, результаты которого представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты исследования влияния матрицы фильтра АФА-ХА-20 на величину эмиссии Co, Ni, Zn, Cd, Fe, Mn, Mo, Sn, W, V, Pb, Cu, Cr (приписанное значение массовой концентрации элементов в полученных растворах – 1,0 мг/дм³)

Элемент	Массовая концентрация элементов, мг/дм ³	Элемент	Массовая концентрация элементов, мг/дм ³
Co	0,985±0,008	Sn	1,672±0,015
Ni	0,928±0,009	W	0,949±0,002
Zn	0,918±0,016	V	0,941±0,011
Cd	0,719±0,010	Pb	0,956±0,019
Fe	1,104±0,001	Cu	0,987±0,001
Mn	0,895±0,010	Cr	0,973±0,015
Mo	0,991±0,019	–	–



Изменение эмиссии ряда элементов в матрицах фильтров для отбора проб ВРЗ может быть следствием интерференции исследуемых элементов между собой. Можно выделить три типа спектральных наложений: 1) полное совпадение длин волн интересующей и мешающей спектральных линий; 2) частичное перекрывание интересующей эмиссионной линии мешающей линией, лежащей в непосредственной близости; 3) локальное повышение или понижение уровня фона.

Интерференцией называется явление, вызывающее несоответствие интенсивности аналитического сигнала элемента в образце сигналу того же самого элемента в калибровочном растворе такой же концентрации.

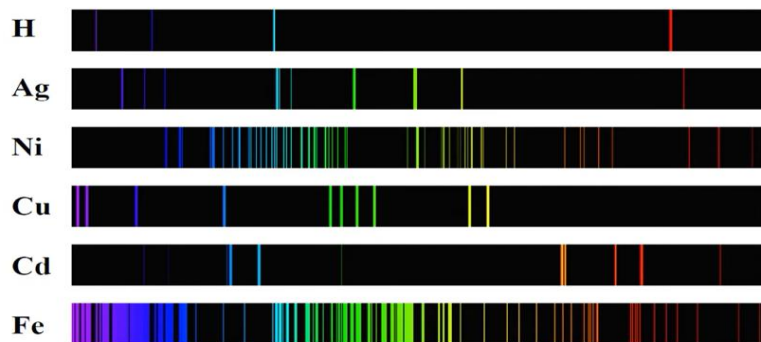


Таблица 4 – Результаты исследования влияния спектральной интерференции Co, Ni, Zn, Fe, Mn, Mo, W, V, Pb, Cu, Cr на эмиссию Sn, Cd и Mn в матрице АФА-ХА-20 (приписанное значение массовой концентрации элементов в полученных растворах – 1,0 мг/дм³)

Элемент	Массовая концентрация элементов, мг/дм ³
Sn	0,829±0,011
Cd	1,007±0,005
Mn	1,072±0,003

Полученные результаты эксперимента, изложенного выше, указывают, что изменение эмиссии Sn и Cd в матрице АФА-ХА-20 может быть следствием интерференции (спектральных наложений, взаимные перекрывания линий на эмиссионных спектрах) исследуемых элементов между собой или между остальными 11 исследуемыми элементами, поскольку все они одновременно присутствовали в растворах в одинаковой концентрации 1 мг/дм³. Для подтверждения / опровержения данной гипотезы был проведен эксперимент, результаты которого представлены в таблице 4

Полученные результаты указывают на наличие как матричных эффектов на эмиссию Sn в матрице фильтров АФА-ХА-20 (снижение эмиссии на 17,1 %) (таблица 4), так и значительной спектральной интерференции эмиссии Sn за счет присутствия в матрицах других элементов (увеличение эмиссии на 67,2 %) (таблица 3). В то же время эмиссия Cd в отсутствии других элементов в матрице фильтров АФА-ХА-20 не изменилась, что говорит о наличии в первом эксперименте (таблица 3) исключительно спектральной интерференции Co, Ni, Zn, Fe, Mn, Mo, W, V, Pb, Cu, Cr, Sn на эмиссию Cd (снижение эмиссии на 28,1 %) без влияния матрицы фильтров.

Установлены следующие параметры режима измерений АЭС-ИСП iCAP 7000:

тип горелки: вертикальная;
 распылитель: пневматический;
 спектральный диапазон: 166–847 нм;
 фокусное расстояние спектрометра: 0,383 м;
 схема наблюдения плазмы: радиальная;
 высота радиального наблюдения: 12 мм;
 частота твердотельного радиочастотного генератора: 27,12 МГц;
 скорость потока газа плазмы: 12 дм³/мин;
 скорость распылительного потока: 0,4 дм³/мин;
 скорость вспомогательного газа: 0 дм³/мин;
 мощность генератора: 950 Вт;
 тип распылительной камеры: циклоническая;
 Распылитель: пневматический;
 поток распылителя: 0,5 дм³/мин;
 вспомогательный поток: 0,5 дм³/мин;
 длительность промывки системы ввода проб: 30 с;
 скорость промывки (перистальтический насос): 45 об/мин;
 время интегрирования: 20 с;
 количество повторных измерений: 2;
 Газ: аргон;
 длины волн излучения (аналитические линии) представлены в таблице 5.

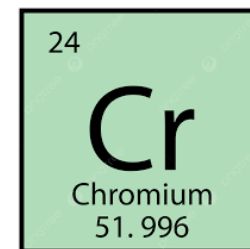
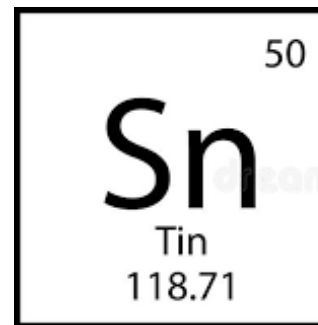
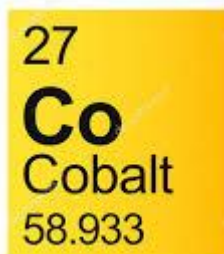
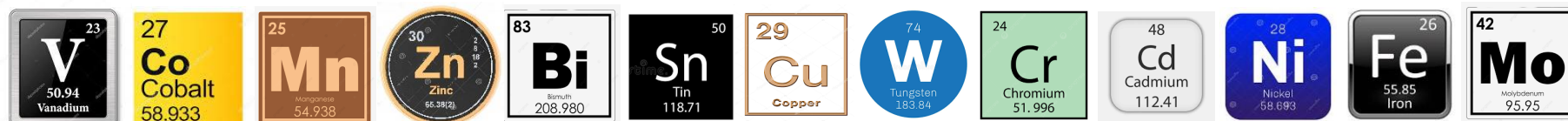


Таблица 5 — Длины волн детекции, используемые при работе АЭС-ИСП iCAP 7000

Элемент	Длина волны, нм	Элемент	Длина волны, нм
Co	228,616	Sn	283,999
Ni	231,604	W	239,709
Zn	202,548	V	292,402
Cd	226,502	Pb	261,418
Fe	275,574	Cu	324,754
Mn	257,610	Cr	267,716
Mo	202,030	–	–

Градуировочные зависимости величины эмиссии элементов от их концентрации в градуировочных растворах строят в следующих диапазонах: Cd, Co, Ni – от 0,02 до 0,20 мг/дм³ и от 0,2 до 2,0 мг/дм³; Pb – от 0,2 до 2,0 мг/дм³; V, W – от 1,6 до 16,0 мг/дм³; Fe – от 16,0 до 160,0 мг/дм³; Zn, Mo, Sn, Cu – от 1,6 до 16,0 мг/дм³ и от 16,0 до 160,0 мг/дм³; Mn – от 0,12 до 1,20 и от 1,2 до 12,0 мг/дм³; Cr – от 0,04 до 0,40 мг/дм³, от 0,4 до 4,0 мг/дм³ и от 4,0 до; 40,0 мг/дм³. Построенные градуировочные зависимости величины эмиссии 13 гигиенически значимых элементов от их концентрации в градуировочных растворах были линейны в заданных диапазонах массовых концентраций, коэффициенты корреляции были выше 0,999, за исключением градуировочного графика Pb (0,998). Значения пределов количественного определения для всех элементов были ниже первой точки градуировочного графика, что подтверждает приемлемость выбранных условий спектрометрического анализа для измерения элементов в заданных диапазонах массовых концентраций.

Заключение. Таким образом, разработан способ измерения массовой концентрации концентрации 13 гигиенически значимых элементов в пробах ВРЗ. Способ базируется: 1) на отборе проб воздуха на фильтры АФА-ХА-20 в объеме 0,2 м³ (200 дм³) для Co, Ni, Zn, Cd, Fe, Mn, Mo, Sn, V, Pb, Cu, Cr и 0,02 м³ (20 дм³) для W; 2) десорбции элементов из фильтра путем мокрой минерализации с использованием азотной и соляной кислот при нагревании (при конечном объеме минерализата 0,025 дм³ (25 см³)); 3) измерении массовой концентрации Co, Ni, Zn, Cd, Fe, Mn, Mo, Sn, W, V, Pb, Cu, Cr в ВРЗ методом АЭС-ИСП с использованием абсолютной калибровки.



Исследования выполнены в рамках задания 02.17 «Разработать и внедрить метрологически аттестованную методику измерений массовой концентрации кобальта, никеля, цинка, кадмия, железа, марганца, молибдена, олова, вольфрама, ванадия, свинца, меди, хрома в воздухе рабочей зоны методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой» подпрограммы «Безопасность среды обитания человека» ГНТП «Научно-техническое обеспечение качества и доступности медицинских услуг», 2021–2025 годы (Республика Беларусь).