



Приложение 48

Анализ рассолов на ULTIMA 2 ICP-AES

Матье Шосье, Софи Лебуаль, HORIBA Scientific, Лонжумо, Франция

1 Вступление

Всем известно, что соль используется в кулинарии, но также существует множество производственных процессов, использующих насыщенные растворы соли, рассолы, содержащие от 20 до 30% хлорида натрия. В пищевой промышленности рассолы используются в качестве консервантов продуктов питания. При этом, спрос на поваренную соль в пищевой промышленности составляет лишь 30% от общего объема спроса. Химическая промышленность использует порядка 60% добытой соли, концентрируя насыщенные рассолы для производства химических соединений: хлора, каустической и кальцинированной соды, для производства чистых металлов, натрия и магния. Нефтедобывающая промышленность использует соленые растворы в качестве специальных буровых растворов способных блокировать ферментацию, увеличить плотность извлечения или же стабилизировать бурение в соленосных толщах. Последние 10% произведенной соли уходит на обслуживание дорог, используется в осмотических системах водной очистки и других второстепенных приложениях.

Производство большего количества производимой в мире соли осуществляется солнечным испарением морской воды или природных рассолов (солнечная соль), а также разработкой природных залежей каменной соли (природный минерал называется Галит). Годовой объем мирового производства соли превышает 250 млн. тонн и постоянно увеличивается, в связи с растущим спросом химической промышленности Китая. С ростом значения поваренной соли в мировой экономике, появилась необходимость в промышленном производстве особо чистого хлорида натрия.

В промышленности, важным моментом в анализе рассолов на микропримеси является работа с очень концентрированными растворами, и детектирование в них микроконцентраций. Важным аспектом анализа рассолов для пищевой промышленности, является контроль содержания тяжелых металлов, для химического производства, способность точного определения токсичных примесных элементов в продуктах химического производства, избыточное содержание которых, может представлять опасность для жизни. Например, избыточное содержания магния в электролитах, способствуют выделению газообразного водорода на аноде, и образованию взрывоопасной смеси с хлором, что ведет к взрывоопасной ситуации с высвобождением токсичного хлора, опасного для окружающей среды.

В этом приложении проводится анализ насыщенных растворов соли с помощью ИСП-ОЭС спектрометра ULTIMA 2 (рис.1). Спектрометр прекрасно подходит для решения этой задачи, т.к. не требует разбавления растворов и выполняет многоэлементный анализ содержаний с низкими пределами детектирования.

2 Подготовка образцов

Образцы для анализа изготавливались растворением NaCl в воде, до получения финальной концентрации 250 г/л. Для получения достоверных результатов выбран метод стандартных добавок.

Метод стандартных добавок позволяет работать в матрице образца, исключая вероятность дрейфа интенсивности в плазме из-за матричных эффектов, из-за различия в составе стандартных и анализируемых растворов. Более того, этот метод позволяет уйти от использования чистых реактивов для имитации матрицы в градуировочных стандартах.

Из-за отсутствия доступных стандартных материалов, настройка параметров метода проводилась по концентрированным растворам соли с добавкой многоэлементного раствора с известным содержанием.

3 Параметры метода анализа.

Характеристики ИСП - спектрометра ULTIMA 2 приведены в таблице 1.

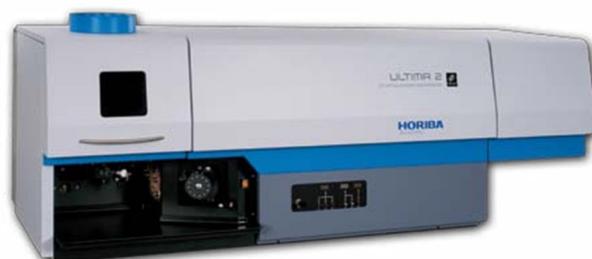


Рис1: ULTIMA 2 ИСП – ОЭС высокого разрешения.



Таблица 1. Характеристики ICP - спектрометра ULTIMA 2

Параметр	Описание
Оптическая схема	Черни-Тернера
Фокусное расстояние	1 метр
Дальний УФ опция	Есть
Дифракционная. решетка, мм	2400 штр./мм
Разрешение	5 нм 120-320 нм 10 нм 320-800 нм
Температурная стабилизация	32 +/- 0.1 °C
Тип генератора	40.68 МГц, твердотельный с водным охлаждением
Расположение горелки	Вертикальное
Направление обзора	Радиальное, с Полным обзором плазмы *

* Полный обзор плазмы – высокочувствительное измерение сигнала от всей аналитической зоны (НАЗ) в плазме.

Таблица 2. Характеристики системы транспортировки растворов.

Параметр	Описание
Распылитель	Концентрический К3
Распылительная камера	Циклонного типа, стекло
Расход раствора аналита	1 мл/мин
Увлажнитель аргона	Есть
Диаметр инжектора	3мм
Патрубки перистальт. насоса	Чёрный-чёрный, для образцов Серый-серый, дренаж

Концентрический распылитель и распылительная камера циклонного типа используются совместно с запатентованным мембранным высокоэффективным увлажнителем аргона. Концентрический К3 распылитель используется для создания качественного аэрозоля, в то время как, циклонная камера используется для достижения наилучших пределов обнаружения метода, и обладает лучшими качествами, в сравнении с камерами с двухходовыми распылительными камерами.

Спектрометр ULTIMA 2 оборудован полностью разборным блоком горелки с 3 мм алуновым инжектором и запатентованным HORIBA Scientific камерой смешения для оболочного газа. Инжектор 3 мм способствует увеличению резидентного времени аэрозоля пробы в плазме и приводит к увеличению чувствительности и снижению матричных эффектов. При этом, оболочный газ понижает вероятность контакта аэрозоля пробы с инжектором, предохраняет инжектор от образования нагара и эффекта памяти.

Параметры плазменного источника и распределение газовых потоков на плазму, оптимизированных в расчете на получение лучшей чувствительности при долгосрочной стабильности измерений сигнала, приведены в таблице 3.

Table 3: Параметры плазменного источника ICP спектрометра

Параметр	Описание
Мощность ВЧ генератора	1200 Вт
Плазменный газ	14 л/мин
Вспомогательный газ	0.8 л/мин
Оболочный газ	0.3 л/мин
Поток на распылитель, расход	0.8 л/мин

Все измерения проводились с использованием комбинации щелей 20/15 мкм, и временем интеграции от 3 до 10 секунд

на элемент.

4 Аналитические результаты

Чистый холостой раствор NaCl 250 г/л в воде, использован для определения пределов детектирования метода. Раствор анализировался 10 раз, непосредственно после калибровки метода, пределы детектирования вычислялись следующим образом:

$ПД=3 \times C_{хол}$, где ПД - пределы детектирования в мкг/л и $C_{хол}$ среднеквадратичное отклонение результатов 10 измерений холостого раствора.

В это же время, проводились измерения растворов со стандартной добавкой для настройки бездрейфовой работы спектрометра ULTIMA 2. Тест на стабильность результатов проводился в течение 5 часов без перекалибровки спектрометра и применения методики измерения с внутренним стандартом.

4.1 Пределы детектирования

Пределы определения указаны в таблице 4. В связи со сложностью доступа чистых растворов Ca, Mg, Sr, K, Si и Ba, полученные пределы детектирования не так низки, как ожидалось.

Таблица 4: Пределы обнаружения в мкг/л, полученные при измерении фонового раствора, с содержанием NaCl 250г/л.

элемент	Длина волны, (нм)	Предел обнаружения, (мкг/л)	элемент	длина волны, (нм)	предел определения (мкг/л)
Al	167.020	0.98	Mg	279.553	0.16
Al	396.152	2.3	Mn	257.610	0.17
As	189.042	2.9	Mo	202.030	1.4
B	249.773	2	Ni	221.647	1.6
Ba	455.403	0.10	P	178.229	2.6
Be	313.042	0.24	Pb	220.353	6.3
Ca	396.847	0.15	Si	251.611	7
Cd	228.802	0.24	Si	212.412	8
Co	228.616	1.3	Si	288.458	12
Cr	205.552	0.98	Sn	189.989	2.5
Cr	267.716	1.1	Sr	407.771	0.21
Cu	324.754	0.48	Ti	337.280	0.78
Fe	259.940	0.87	Tl	190.864	5.1
K	766.490	40	V	292.402	1.2
Li	670.784	2	Zn	213.856	0.15

Пределы детектирования достаточно малы для всех элементов и близки к значениям, полученным для водных растворов, даже для «трудных» элементов, As, Pb, Sn, Tl. Это стало возможным благодаря минимизации спектральных помех в плазме, из-за широкого 3 мм инжектора, и радиального режима наблюдения сигнала.



Таблица 5: Результаты количественного анализа образцов с добавкой, без добавки, % сходимости.

Элемент	Длина волны, (нм)	Образец «Рассол»		Образец «Рассол» с добавкой (100мкг/л)			
		Содержание, (мг/л)	RSD (%)	Содержание, (мг/л)	RSD (%)	Ожидаемое содержание (мг/л)	Сходимость (%)
Al	167.020	0.234	1.0	0.338	0.4	0.334	101
Al	396.152	0.274	1.4	0.368	2.1	0.374	98
As	189.042	0.028	7.5	0.120	3.5	0.128	94
B	208.959	6.61	0.5				
B	249.773	6.72	0.5				
Ba	455.403	0.059	0.3	0.154	0.3	0.159	97
Be	313.042	0.0011	4.0	0.097	0.7	0.101	96
Ca	396.847	13.6	0.6				
Cd	228.802	< 0.0002		0.102	0.6	0.100	102
Co	228.616	< 0.0013		0.097	0.8	0.100	97
Cr	267.716	< 0.0011		0.098	1.2	0.100	98
Cu	324.754	< 0.0005		0.103	1.0	0.100	103
Fe	259.940	0.002	6.5	0.104	0.9	0.102	102
K	766.490	19.35	1.4				
Li	670.784	0.210	1.6	0.304	1.0	0.310	98
Mg	279.553	0.018	1.2	0.125	0.6	0.118	106
Mn	257.610	< 0.0002		0.095	0.4	0.100	95
Mo	202.030	< 0.0014		0.104	0.9	0.100	104
Ni	221.647	< 0.0016		0.096	0.9	0.100	96
P	178.229	0.067	3.8	0.175	1.4	0.167	105
Pb	220.353	<0.006		0.095	2.6	0.100	95
Si	212.412	5.85	1.5				
Si	251.611	5.87	0.8				
Si	288.458	5.8	0.4				
Sn	189.989	0.013	12.8	0.120	1.9	0.113	106
Sr	407.771	0.154	0.4	0.250	0.2	0.254	98
Ti	337.280	0.003	8	0.101	0.3	0.103	98
Tl	190.864	<0.005		0.095	2.6	0.100	95
V	292.402	0.004	6.3	0.102	1.3	0.104	98
Zn	206.200	0.004	2.3	0.107	0.7	0.104	103
Zn	213.856	0.006	0.7	0.102	0.4	0.106	97

4.2 Процесс анализа образцов

В качестве образцов проанализированы насыщенные солевые растворы с добавкой мультиэлементного стандартного раствора с содержанием 100 мкг/л. Результаты количественного анализа растворов образца со стандартной добавкой и без добавки, а также процентное отношение между измеренным и ожидаемым значением содержания (сходимость %) даны в таблице 5.

Элементы с содержаниями значительно выше добавленных стандартных значений не оценивались на сходимость, т.к. колебания интенсивности не существенны для этого диапазона содержаний.

Данные относительного среднеквадратичного отклонения (RSD%) параллельных измерений, даже для низких содержаний, хорошие значения сходимости образцов с многоэлементной добавкой 100 мкг/л с ожидаемыми содержаниями, демонстрируют прекрасную чувствительность, краткосрочную стабильность и надежность параметров плазмы ICP-спектрометра ULTIMA 2.

4.2 Тест стабильности

Оценка стабильности результатов анализа проводилась на основе измерения содержания концентрированного раствора NaCl 250 г/л с многоэлементной добавкой 200 мкг/л. Тестовое измерение проводилось без внутреннего стандарта и повторных калибровок в течение 5 часов. Результаты анализа графически отображены на рисунке 1. Полученные значения СКО (RSD) не превышают 1.5% по 15 элементам и указывают на отличную долгосрочную стабильность параметров плазмы спектрометра ULTIMA 2, что обеспечено конфигурацией системы с вертикальным расположением горелки, с 3 мм инжектором и патентованным смесителем оболочного газа.

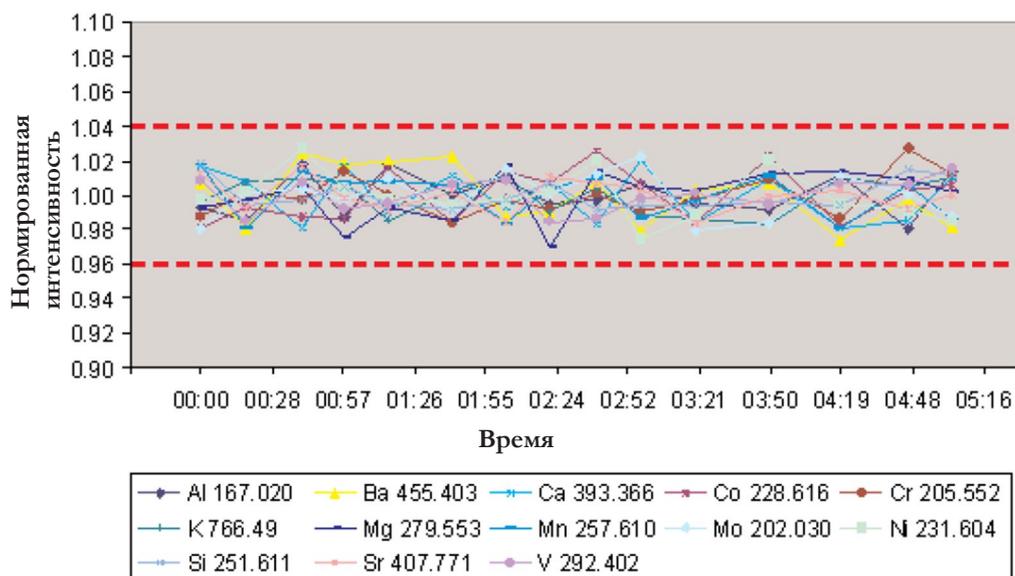


Рисунок 1. Результаты 5 часового теста на стабильность раствора 250 г/л NaCl.

5. Заключение

Анализ высокосолёных растворов с лёгкостью выполняется на ULTIMA 2. Низкие пределы детектирования получены благодаря сбалансированной конфигурации системы ввода с радиальным обзором плазмы, способной проводить анализ концентрированных растворов с высокой чувствительностью, без разбавления. Смеситель оболочного газа, установленный перед инжектором горелки, обеспечивает хорошую краткосрочную и долгосрочную стабильность системы в рутинном анализе, без внутреннего стандарта, повторной калибровки и корректирующих процедур.

Хорошая долгосрочная стабильность позволяет использовать оптимальные настройки параметров плазмы и оптимизируя время интегрирования сигнала, дополнительно увеличивать производительность системы.

Эксклюзивный дистрибьютор "HORIBA Scientific" в РФ:

ЗАО «Найтек Инструментс»

т/ф. +7 495 661-0681

nytek@nytek.ru

www.nytek.ru