



УДК 543.421

Е. В. Карташёва, А. А. Кузьмина

*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
Петропавловск-Камчатский, 683 006;
e-mail: analytic@kscnet.ru, annasm@kscnet.ru*

К вопросу об исследовании образцов природных вод и вытяжек из вулканического пепла атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией проб

Данный доклад посвящён развитию и совершенствованию методов исследования природных объектов (вод, вытяжек из вулканических пеплов, снего-пепловых смесей) в Аналитическом центре (АЦ) и является продолжением работы по расширению спектра показателей состава этих объектов.

Введение

Состав литосферы определяет состав растворённых в подземных и поверхностных водах макро- и микроэлементов. В последнее время АЦ вплотную приступил к отработке методик определения концентраций таких микрокомпонентов, как Cu, Mn, Zn, Ni, Co, Pb, V, Al, Ag, Ti, Se, Ba, Zr, As, Sr, Cd при электротермической атомизации (ЭТА) проб [5, 8].

Для этих целей в АЦ используется атомно-абсорбционный спектрофотометр (ААС) «ThermoElectron SOLAAR M». Принцип действия ААС основан на измерении величины поглощения луча света, проходящего через атомный пар исследуемой пробы. Для превращения исследуемого вещества в атомный пар используется электротермический атомизатор (ЭТА) (рис. 1). Через слой атомных паров пробы, получаемых с помощью атомизатора, пропускают излучение в диапазоне 180–900 нм. В результате поглощения квантов света атомы переходят в возбуждённые энергетические состояния. Этим переходам в атомных спектрах соответствуют так называемые резонансные линии, характерные для данного элемента. В качестве источника света используется различные узкополосные источники света (спектральные лампы). ААС — прецизионные высокоавтоматизированные устройства, обеспечивающие воспроизводимость условий измерений, автоматическое введение проб и регистрацию результатов измерения.

ААС «ThermoElectron SOLAAR M» воплотил в себе все последние достижения в области аналитического приборостроения и является одним из лучших на сегодняшний день инструментов для атомно-абсорбционной спектроскопии.

Электротермическая атомизация

Атомно-абсорбционный анализ — метод количественного элементного анализа по атомным спектрам поглощения (абсорбции). Проба помещается

в кювету, выполненную из электропроводящего материала. Через кювету пропускают ток, который разогревает кювету, и находящуюся внутри пробу. Преимущества данного метода в том, что вещество остаётся в замкнутом объёме, и в отличие от приборов с пламенной атомизацией, не уносится газовым потоком. Материал кюветы — электропроводный, выдерживает высокие температуры, не реагирует с атомными парами и обладает высокой коррозионной устойчивостью. Единственным подходящим материалом является графит.



Рис. 1. Автосамплер и электротермический атомизатор атомно-абсорбционного спектрофотометра «ThermoElectron SOLAAR M»

Таблица 1. Контроль повторяемости результатов анализа.

Элемент	Проба	Первое определение мкг/л	Второе определение мкг/л	Относительное расхождение результатов, %	Норматив повторяемости, %
Mn	1	47,17	47,08	0,2	21
	2	3,51	3,25	7,7	33
Ni	1	11,39	11,35	0,3	37
	2	2,153	2,147	0,3	37
Al	1	7,52	7,34	2,5	28
	2	348,5	345,4	0,9	28
V	1	8,15	7,95	2,5	21
	2	1,7	1,6	6,6	21
Co	1	7,64	7,68	0,4	24
	2	3,05	2,95	3,3	24

Таблица 2. Оценка метрологических характеристик точности (правильности и прецизионности) результатов анализа методом ААС по ГСО (оперативный контроль точности).

Элемент	Аттестованное значение, мкг/л	Полученное значение, мкг/л	Расхождение, мкг/л	Норматив контроля точности, мкг/л
Mn	5,00	5,04	0,04	1,47
	10,00	10,02	0,02	2,94
Ni	5,00	5,04	0,04	1,68
	10,00	9,99	0,02	3,36
Al	5,00	5,24	0,24	1,26
	10,00	10,06	0,06	2,52
V	5,00	5,38	0,38	0,84
	10,00	9,95	0,06	1,68
Co	5,00	4,95	0,05	1,05
	10,00	9,89	0,11	2,10

После прохождения через атомные пары исследуемой пробы луч света поступает на монохроматор, а затем на приёмник, который и регистрирует интенсивность излучения.

Как известно, исследуемые нами объекты имеют различную природу, различную минерализацию, т. е. минеральную матрицу, оказывающую существенное влияние на этапе непосредственного формирования полезного сигнала при съёмке интенсивности излучения искомого элемента. Для устранения матричных эффектов в данном приборе применяется коррекция Зеемана, т. е. снижение влияния фона за счёт магнитного поля высокой частоты.

Оценка аналитических возможностей и метрологических характеристик метода ААС с ЭТА

Полезным сигналом в атомно-абсорбционной спектрофотометрии является величина поглощения энергии света спектральной лампы при атомизации соответствующего ей химического элемента в ацетиленовом пламени или графитовой кювете [9].

Прибор калибруется по серии эталонных растворов, которые готовятся кратным разбавлением

ГСО (государственных стандартных образцов). Результатом калибровки является построение линейной регрессии, представляющей собой зависимость величины поглощения энергии луча спектральной лампы соответствующего элемента от его концентрации в исследуемом растворе.

При отработке методик определения каждого элемента нами проводилась метрологическая оценка каждой методики. В таблице представлены результаты контроля повторяемости, которые демонстрируют очень высокую воспроизводимость результатов. Это объясняется тем, что при анализе применяется автоматическое дозирование и разведение образцов (табл. 1.) [1, 2, 3, 6, 7].

Точность анализа оценивалась по серии стандартных растворов. Показатели точности вполне удовлетворительные. Это тоже связано с автоматизацией процесса дозирования и разбавления, т. е. минимизации человеческого фактора (табл. 2.) [1, 2, 3, 6, 7].

В ходе отработки методик для определения каждого элемента были выявлены пределы обнаружения для каждого из них [11] (табл. 3.). Методики для определения стронция, бария, циркония, кад-

Таблица 3. Пределы обнаружения микроэлементов в воде при электротермической атомизации.

Элемент	Предел обнаружения, мг/дм ³
Cu	0,001
Ag	0,001
Pb	0,001
Ni	0,001
Co	0,001
V	0,001
Zn	0,005
Al	0,005
Mn	0,001

мия, титана, селена, мышьяка находятся в стадии отработки.

Основные достоинства атомно-абсорбционного анализа:

- высокая селективность,
- низкие пределы обнаружения,
- возможность определять несколько элементов из одного раствора,
- высокая чувствительность (возможность его использования при анализе особо чистых веществ на примесные составляющие),
- высокая избирательность.

Из недостатков отметим только, что одномоментно в пробе определяется только один элемент. Сжигание образца в графитовой кювете происходит в потоке аргона и этот метод анализа довольно газоёмкий.

Выводы

Основным выводом после проведения анализа нескольких партий проб природных вод и вытяжек из пепла является то, что основная погрешность анализа может быть заключена в процедуре пробоотбора, т. к. само исследование — высокоавтоматизированный процесс. Контейнеры для образцов в автоматическом дозаторе — одноразовые, реактивы используемые для анализа проходят тщательную проверку в АЦ путём измерения холостых сигналов. Наиболее эффективным подходом к повышению достоверности данных является заблаговременное планирование экспериментальной части научных исследований, основанной на химическом анализе. Это позволит подготовить специалистов, отвечающих

за отбор проб в полевых условиях, обеспечить их для этого всем необходимым (посудой, реактивами, материалами).

Благодарности

Авторы выражают благодарность за помощь в подготовке В. Ф. Лунькову за монтаж и наладку прибора, Г. А. Карпову за помощь в приобретении спектральных ламп и ГСО, А. В. Сокоренко за подготовку видеоматериалов к докладу.

Список литературы

1. ГОСТ 27 384–2002 Вода. Нормы погрешностей измерений показателей состава и свойств. Госкомитет по стандартам. М: издательство стандартов, 2002. 9 с.
2. ГОСТ Р 51 232 Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества. М. 1998. С. 217–236.
3. ГОСТ Р 51 309–99 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии. М: Госстандарт России, 1999. 447–470 с.
4. *Карякин А. В., Грибовская И. Ф.* Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. М: Химия, 1987. 304 с.
5. *Крайнов С. Р., Рыженко Б. Н., Швец В. М.* Геохимия подземных вод. Теоретические прикладные и экологические аспекты. М: Наука, 2004. 680 с.
6. МУ № 80. Управление качеством аналитических работ. Внутренний лабораторный контроль воспроизводимости результатов количественного химического анализа. М: ВИМС, 1999. 58 с.
7. МИ 2336–2002. Показатели точности, правильности и прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. ФГУП УНИИМ, Екатеринбург, 2004. 45 с.
8. *Орешкин В. Н., Цизин Т. И.* Определение следов элементов в морских и речных водах атомно-абсорбционным методом с применением электротермического тигельного атомизатора твёрдых проб с двумя зонами испарения // Журнал аналитической химии, 2008. Том. 63. № 11. С. 1164–1168.
9. *Столярова И. А., Филатова М. П.* Атомно-абсорбционная спектроскопия при анализе минерального сырья. Ленинград: Недра, 1981. 152 с.
10. *Branca Lion M. L., Sabadini E., Arruda M. A.* Description of thermospray Formed at Low Flow Rate in Thermospray Flate Furnace Atomic Absorbption Spectrometry Based on High-Speed images // Analytical chemistry, 2007, 79(17). P. 6527–6533.
11. *Sturgeon R. E.* Factors affecting atomization and measurements in graphite furnace atomic absorbption spectrometry // Analytical chemistry, 1977, 49(14). P. 1255A–1267A.