

УДК 608.2

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС НА ОСНОВЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ И ГЕНЕРАТОРА ГИДРИДОВ

Е.А. Быковская, И.Б. Максакова

Рассмотрена необходимость разработки новой методики измерений массовой концентрации токсичных металлов в пробах воды, в целях чего создан новый универсальный аналитический комплекс на основе атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой и генератора гидридов. Оценены режимы работы спектрометра с подключением генератора гидридов и без него. Исследована работа универсального аналитического комплекса в зависимости от скорости подачи инертного газа-носителя. Установлено, что следует продолжить дальнейшие исследования по определению дозирования реагентов для уменьшения чувствительности и увеличения диапазона работы комплекса, что даст возможность определения загрязняющих веществ на низких уровнях содержания, с учетом естественного фона и с большей чувствительностью и точностью.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектрометрия, генерация гидридов, мышьяк, сурьма, экологический мониторинг, методика измерений.

Введение

В результате активного воздействия цивилизации на окружающую среду степень загрязнения последней возрастает с каждым годом. Среди всех загрязняющих окружающую среду веществ выделяется особая группа – металлы, представляющие наибольший интерес не только из-за их высокой токсичности, но и из-за их стабильности в водной среде. Попав в экосистему, тяжелые металлы совершают круговорот, никуда не исчезая, а лишь мигрируя по различным ее звеньям. Прежде всего интерес представляют те металлы, которые в наибольшей степени загрязняют атмосферу из-за использования их в значительных объемах в производственной деятельности. В результате накопления во внешней среде они представляют серьезную опасность с точки зрения их биологической активности и токсических свойств. К таким металлам относят: свинец, ртуть, кадмий, цинк, висмут, кобальт, никель, медь, олово, сурьму, ванадий, марганец, хром, молибден и мышьяк.

В настоящее время существует несколько методов химического и физико-химического анализа для определения содержания металлов: химические (титриметрический, гравиметрический), спектральные и электрохимические. Однако химические и электрохимические методы не позволяют определять содержание некоторых металлов с достаточной чувствительностью и избирательностью.

Наиболее часто применяемыми методами определения токсичных металлов в воде являются спектральные методы: фотометрический, спектрофотометрический, рентгено-флуоресцентный, атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), масс-спектрометрический с индуктивно-связанной плазмой [1].

Одной из основных задач экологического мониторинга является выяснение причин загрязнения – наличие природных компонентов или влияние антропогенной деятельности человека. Например, такие металлы, как мышьяк (As) и сурьма (Sb), могут попадать в природные воды как от естественных, так и от антропогенных источников [2–4]. При этом токсичность этих элементов зависит от их степени окисления и вида соединения, так, например, соединения, содержащие Sb (III), намного более токсичны, чем соединения, которые содержат Sb (V). Для количественного определения различных форм или фаз, в которых данные элементы присутствуют в водной среде, применяют метод генерации гидридов [5].

В настоящее время генераторы гидридов в основном применяются совместно с атомно-абсорбционной спектроскопией и анализаторами ртути. При этом недостатками являются одноэлементность и трудоемкость анализа (для выполнения измерений выбранных металлов требуется смена источника возбуждения ионов).

Целью работы являлось (впервые в России) создание универсального аналитического комплекса на основе АЭС-ИСП и генератора гидридов (далее комплекса), а также разработка методики измерений (МИ) массовой концентрации токсичных металлов в пробах воды. Эксперимент проводился в химико-аналитическом центре «Арбитраж» ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» на многоканальной аналитической установке на базе атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой «ЭРИДАН-500/250В» [6]. При эксперименте использовались государственные стандартные образцы растворов металлов для градуирования спектрометра и пробы реальной воды.

Обоснование выбора метода АЭС-ИСП

В работе был выбран метод атомно-эмиссионной спектрометрии с термическими источниками возбуждения атомов, так как это – высокочувствительный, многоэлементный, производительный, гибкий метод анализа, позволяющий получать воспроизводимые результаты с малой абсолютной погрешностью при определении, как микро-, так и макроконцентраций элементов в самых разных по составу объектах.

Метод основан на термическом возбуждении атомов (пламя, дуга, искра, плазменные источники) и регистрации оптического спектра испускания возбужденных атомов. Интенсивность излучения I зависит от значения массовой концентрации элемента в растворе анализируемой пробы и выражается формулой [7]:

$$I = BN_0 \exp(-E_m/kT),$$

где B – константа; N_0 – число невозбужденных атомов (пропорциональное их концентрации); E_m – энергия возбужденного уровня; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Каждый элемент имеет свой собственный характеристический ряд энергетических уровней и, таким образом, свой собственный уникальный ряд длин волн поглощения и эмиссии.

Основными критериями выбора являются:

- плазма как высокотемпературный источник возбуждения электронов, что позволяет порождать одновременно большое число энергетических уровней для всех выбранных элементов и совместно измерять эмиссию нескольких различных элементов;
- высокая чувствительность и, как следствие, небольшие количества пробы, необходимые для анализа содержания металлов;
- быстрота анализа (измерение одного образца занимает около двух минут, при этом в пробе анализируется одновременно от одного до сорока элементов).

Метод генерации гидридов

Несмотря на ряд преимуществ метода АЭС-ИСП, существует ряд трудностей при определении некоторых элементов, например, таких как мышьяк и сурьма. Так как мышьяк и сурьма – слабо возбуждаемые в плазме элементы, то энергии, необходимой для полного возбуждения As и Sb в жидкой пробе, недостаточно в связи с тем, что большая ее часть расходуется на нагрев и распад воды. Наблюдаются матричные эффекты от других элементов раствора, спектральные помехи, а также потери в распылительной камере.

Существует способ, который способен решить перечисленные проблемы. Это генерация гидридов – метод определения элементов, способных образовывать летучие газообразные гидриды – мышьяка, фосфора, сурьмы, селена, теллура, германия, олова. Гидриды образуются при восстановлении пробы боргидридом натрия (NaBH_4) в кислой среде (рис. 1), далее током инертного газа они отгоняются в кварцевую ячейку, установленную в оптическом пути спектрометра. Далее гидриды разлагаются при нагревании (либо с помощью пламени, либо с использованием электрического трубчатого нагревателя), образуют атомный пар, который и вызывает испускание света.

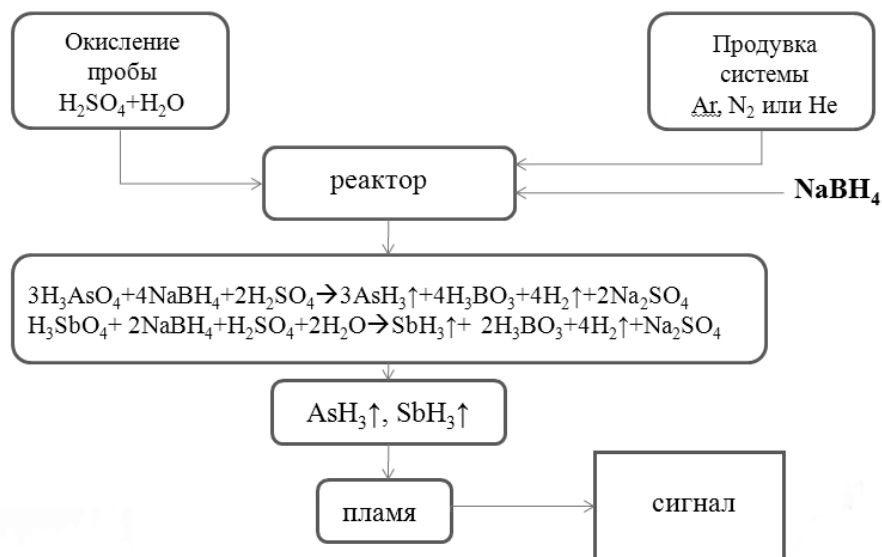


Рис. 1. Схема гидридной системы

Существующие методики измерений As и Sb в водных образцах

Из сравнения двух существующих методов измерения (МИ) (таблица) для определения As и Sb в водных растворах [8, 9] можно сделать вывод о том, что при использовании метода фотометрии предел обнаружения находится на границе предельно допустимых концентраций (ПДК) As и Sb (ПДК (As) – 0,05 мг/дм³, ПДК (Sb) – 0,05 мг/дм³), что недостаточно для качественного экологического мониторинга. Также наблюдается большая погрешность при определении низких концентраций исследуемых элементов как фотометрическим методом, так и методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ААС с ЭТ). Использование в разрабатываемой методике метода генерации гид-

ридов позволит достичь большей точности при определении As и Sb на низких уровнях и повысить метрологические характеристики при определении низких концентраций (достигается относительная погрешность 10–15%, тогда как существующие методы определения обеспечивают относительную погрешность на уровне 40–50%).

Параметры сравнения	Фотометрия	ААС с ЭТ
Методика	ПНД Ф 14.1:2.49-96 [8]	ПНД Ф 14.1:2.4.140-98 [9]
Разработчик	ФГУ «Федеральный научно-методический центр анализа и мониторинга окружающей среды МПР России – ФГУ «ФЦАМ»	Аналитический центр контроля качества воды ЗАО «РОСА» (г. Москва)
Диапазон измеряемых концентраций, мг/дм ³	0,05–0,8	0,0005–5
Показатель точности ±δ, %	41 (0,05–0,25 мг/дм ³) 28 (0,25–0,8 мг/дм ³)	60 (0,0005–0,0025 мг/дм ³) 15 (0,05–0,3 мг/дм ³) 10 (0,3–5 мг/дм ³)
Показатель повторяемости σ _p , %	12 (0,05–0,25 мг/дм ³) 8 (0,25–0,8 мг/дм ³)	20 (0,0005–0,0025 мг/дм ³) 5 (0,05–0,3 мг/дм ³) 3 (0,3–5 мг/дм ³)
Показатель воспроизводимости σ _R , %	16 (0,05–0,25 мг/дм ³) 11 (0,25–0,8 мг/дм ³)	28 (0,0005–0,0025 мг/дм ³) 7 (0,05–0,3 мг/дм ³) 5 (0,3–5 мг/дм ³)

Таблица. Нормативная документация (МИ) на методы определения As и Sb в воде
Экспериментальная часть

При внедрении в практику совместного применения метода генерации гидридов и АЭС-ИСП был использован генератор гидридов HGX-200 фирмы СЕТАС.

На первом этапе работы с использованием государственных стандартных образцов (ГСО) растворов металлов были оценены режимы работы спектрометра напрямую и с подключением генератора гидридов. При анализе приготовленных растворов с различным содержанием As (0,005 мг/дм³; 0,01 мг/дм³; 0,05 мг/дм³; 0,1 мг/дм³; 0,5 мг/дм³; 1,0 мг/дм³) при двух режимах работы спектрометра были получены градуировочные графики (рис. 2).

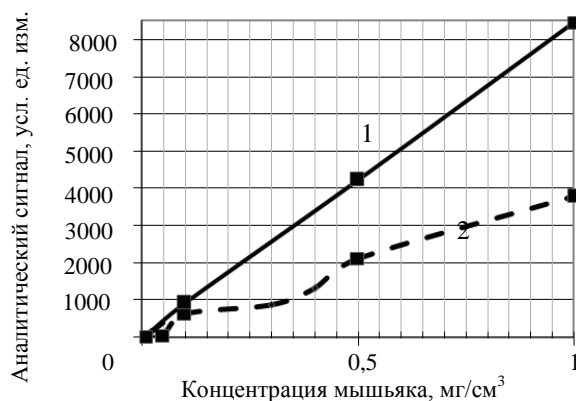


Рис. 2. Градуировочные графики двух режимов работы спектрометра:
1 – АЭС-ИСП без генератора гидридов; 2 – АЭС-ИСП с генератором гидридов

При концентрации в растворе As менее 0,5 мг/дм³ его обнаружение без использования генератора гидридов невозможно. Спектры образцов, полученные без подключения генератора гидридов, представляют собой сплошную линию шумов (рис. 3), где выделить сигнал от As с учетом критерия 3σ-шум не представляется возможным.

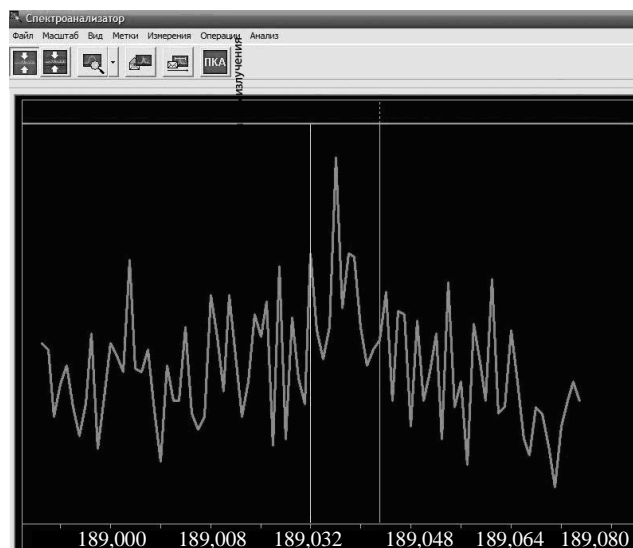


Рис. 3. Зависимость интенсивности излучения от длины волны (нм), полученная при прямом вводе

На втором этапе была оценена работа комплекса в зависимости от скорости подачи инертного газа-носителя (аргона-Ar) (рис. 4). Исследовались ГСО (№7143-95) с концентрацией мышьяка $0,1 \text{ мг/дм}^3$.

При увеличении скорости подачи газа (от $0,05 \text{ л/мин}$ до $0,1 \text{ л/мин}$) увеличивается количество ионов, прошедших в единицу времени через аналитическую зону плазмы. Наибольший сигнал получен при скорости подачи газа $0,1 \text{ л/мин}$ – $0,15 \text{ л/мин}$, это свидетельствует, что количество ионов, образовавшихся в единицу времени, равно количеству ионов, прошедших через плазму. Оптимальная скорость расхода газа составляет $0,15 \text{ л/мин}$, так как при меньшей скорости подачи реакции восстановления протекают нестабильно, а при большей реакция восстановления может пройти неполностью.

Для разработки МИ, уменьшения чувствительности и увеличения диапазона определения проводятся дальнейшие исследования по определению дозирования реагентов.

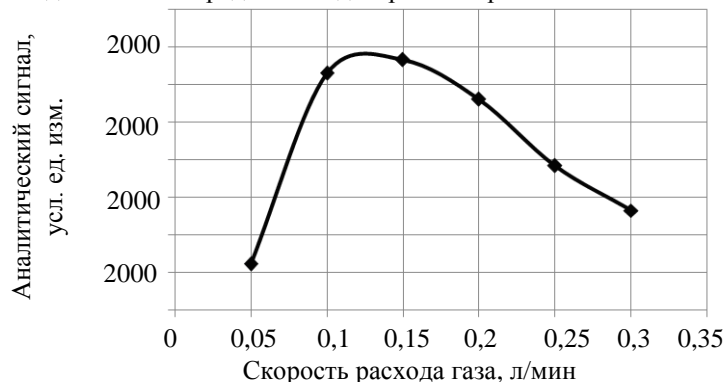


Рис. 4. Зависимость аналитического сигнала от скорости расхода газа-носителя

Заключение

В результате проведенных исследований по оценке основных характеристик работы универсального аналитического комплекса на основе АЭС-ИСП и генератора гидридов на примере мышьяка установлено, что использование техники получения гидридов позволяет существенно повысить чувствительность анализа и снизить предел обнаружения. В соответствии с полученной градуировочной характеристикой диапазон измерений составляет $0,003$ – $1,0 \text{ мг/дм}^3$, а предел обнаружения – $0,001 \text{ мг/дм}^3$.

Показано, что на величину аналитического сигнала мышьяка оказывает заметное влияние скорость подачи газа-носителя. Так, для используемых в эксперименте параметров, при которых достигался максимальный сигнал аналита, оптимальная скорость составляла $0,15 \text{ л/мин}$.

Последующие исследования с использованием отработанного на примере мышьяка алгоритма для других гидридообразующих элементов индивидуально и при их совместном присутствии в пробе позволят снизить пороги обнаружения, увеличить чувствительность анализа элементов в несколько раз; снизить уровень мешающих влияний матрицы и т.д. и лечь в основу новых методик измерений наиболее опасных элементов в различных типах воды (водопроводной, природной, питьевой и т.п.).

Литература

1. Линник Р.П., Линник П.Н., Запорожец О.А. Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах (Обзор) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.nbu.gov.ua/portal/>, свободный. Яз. рус., укр. (дата обращения 25.01.2011).
2. Голубев Д.А., Сорокин Н.Д. Охрана окружающей среды, природопользование и обеспечение экологической безопасности в Санкт-Петербурге в 2007 году. – СПб: Сезам-Принт, 2008. – 472 с.
3. Перевозников М.А., Богданова Е.А. Тяжелые металлы в пресноводных экосистемах. – СПб: ГосНИОРХ, 1999. – 228 с.
4. Лазарев Н.В. Вредные вещества в промышленности. – Л.: Химия, Ленингр. отделение, 1977. – 608 с.
5. Niedzielski P., Sierak M. Determination of different forms of arsenic, antimony, and selenium in water samples using hydride generation // Polish Journal of Environment Studies. – 2006. – V. 11. – P. 219–224.
6. Спектрометр эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой «Эридан 500». Руководство по эксплуатации. – 2005. – 34 с.
7. Томпсон М., Уолш Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. – М.: Недра, 1988. – 288 с.
8. ПНД Ф 14.1:2.49-96. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов мышьяка в природных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом серебра. – Введ. 26.03.1996. – М.: Минприроды РФ. – 17 с.
9. ПНД Ф 14.1:2.4.140-98. Методика выполнения измерений массовой концентрации бериллия, ванадия, висмута, кадмия, кобальта, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, сурьмы и хрома в питьевых, природных, сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией. – Введ. 25.06.1998. – М.: Государственный комитет РФ по охране окружающей среды. – 46 с.

Быковская Елена Александровна

– Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, студентка, brownies@mail.ru

Максакова Ирина Борисовна

– ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», руководитель сектора, imax@b10.vniim.ru