

УДК 543

ТИГЕЛЬНЫЙ АТОМИЗАТОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРЕННЫХ И ВЗВЕШЕННЫХ ФОРМ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

В.Н. Орешкин¹, Г.И. Цизин^{2*}

*(¹Институт фундаментальных проблем биологии РАН; ²кафедра аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова; *e-mail: tsisin@analyt.chem.msu.ru)*

Для электротермического атомно-абсорбционного анализа природных вод предложена и испытана модель специализированной микроколонки (тигельный атомизатор-микроколонка), в которой зона выделения взвеси и зона динамического сорбционного концентрирования растворенных форм элементов разделены. После завершения концентрирования возможен независимой прямой анализ твердой взвеси и твердого ДЭТАТА-концентрата. Такой подход использован для определения взвешенных и растворенных форм кадмия и свинца в речной и почвенно-грунтовой воде.

Ключевые слова: электротермический атомно-абсорбционный анализ, пробоподготовка образцов природных вод, тигельный атомизатор.

В природных водах в целях экологических и геохимических исследований важно определять микрокомпоненты (Cd, Pb, Hg и др.) как растворенные, так и находящиеся в составе взвешенных частиц. В речных водах взвешенные формы миграции элементов нередко преобладают. Взвеси чаще всего выделяют методом мембранной фильтрации. Для определения элементов в фильтрате ($Эл_{\text{раств.}}$) и взвеси ($Эл_{\text{взв.}}$) широко используют высокочувствительный электротермический атомно-абсорбционный (АА) анализ. В электротермические атомизаторы обычно помещают растворы после проведения необходимых стадий подготовки фильтрата и взвеси (концентрирование элементов, растворение концентрата и взвеси). При определении низких фоновых концентраций элементов такие процедуры пробоподготовки значительно влияют на качество результатов, возможны внесение загрязнений и потеря аналита [1–3]. Вероятно, это основная причина неудовлетворительного согласия определений элементов в природных водах (оценки кларковых значений могут отличаться в 10 раз и более [4–6]). Проблемы, возникающих на этапе пробоподготовки, остаются актуальными и в настоящее время.

Упрощение пробоподготовки достигается в прямом электротермическом анализе твердых взвесей или концентратов [7–10]. Можно получать концентраты в самом атомизаторе, а не в химической посуде. В тигле-микроколонке концентрировали элементы на ДЭТАТА-сорбенте из фильтратов ($Эл_{\text{раств.}}$), растворов после разложения взвеси

и нефилтрованных образцов ($Эл_{\text{раств.}} + Эл_{\text{взв.}}$, т.е. дополнительно выделяли взвеси) [11–13]. При таких подходах аналитические данные о содержании в воде $Эл_{\text{раств.}}$ и $Эл_{\text{взв.}}$ получены только после мембранной фильтрации образца с применением фильтрационных установок. Но при использовании тигля-микроколонки возможен и другой подход. Например, тигель может иметь не одну общую зону концентрирования и выделения взвеси, а две – зону для выделения взвеси и зону для динамического концентрирования.

В настоящем сообщении оценена возможность такого подхода при определении растворенных и взвешенных форм кадмия и свинца в образцах природных вод.

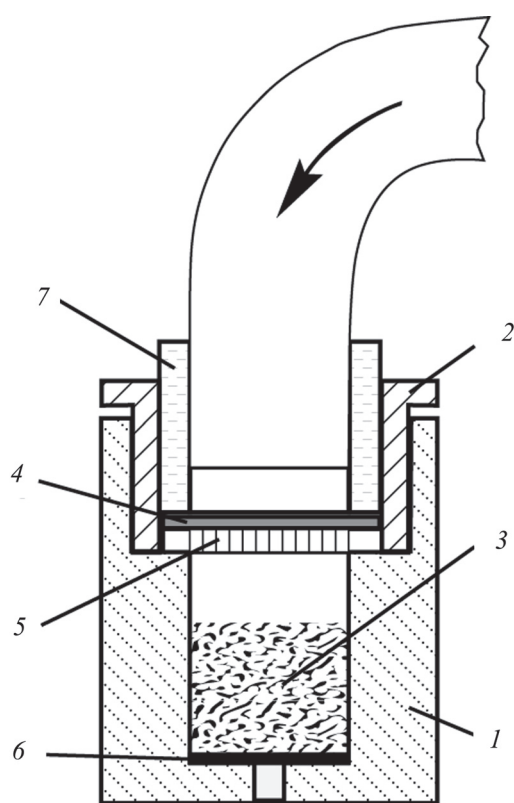
Экспериментальная часть

Оборудование. Тигельный атомизатор-микроколонка. В работе использовали АА-спектрофотометр «Сатурн-2» с дейтериевым корректором фона. На приборе установлена экспериментальная модель блока атомизации (подобная рассмотренной в [14]) с несколькими парами охлаждаемых электроконтактов. Между сменными графитовыми держателями электроконтактов устанавливали тигельные и стержневые атомизаторы-испарители для термообработки и атомизации твердых образцов.

Для выделения взвеси и динамического концентрирования растворенных форм кадмия и свинца из природных вод на базе однокамерного тигля-микроколонки [11] предложена двухкамерная модель

тигля-микроколонки (рисунок). Микроколонка состоит из графитового тигля (высота 10–15 мм) с зоной для динамического концентрирования растворенных форм элементов диаметром 2–3 мм, заполненной ДЭТАТА-сорбентом, и графитового цилиндра с внутренним диаметром 4,0–5,5 мм. Цилиндр соединен с тиглем и имеет в основании графитовый диск-подложку с микроотверстиями, на который помещен мембранный фильтр диаметром 4,0–5,5 мм (зона выделения взвеси). Кольцо-цилиндр из тефлона фиксирует положение фильтра и жидкостной магистрали.

Подготовка образцов. Анализировали образцы речной (р. Ока, Московская обл.) и почвенно-грунтовой воды (пойма р. Оки) с содержанием тонких взвешенных частиц менее 10 мг/л [12]. Процедура концентрирования проведена через ~60 мин после отбора образцов. Тигель-микроколонку с ДЭТАТА-сорбентом (5–10 мг) и кружком мембранного фильтра (размер пор 0,7 мкм) устанавливали в гнездо штатива из оргстекла. Жидкостную магистраль фиксировали в штативе



Тигель-микроколонка с зонами для выделения взвешенных и растворенных форм элементов: 1 – графитовый тигель; 2 – графитовый цилиндр; 3 – ДЭТАТА-сорбент; 4 – мембранный фильтр; 5 – графитовый диск-подложка с микроотверстиями; 6 – графитовый или графитовый+мембранный фильтры; 7 – тефлоновое кольцо-цилиндр

дополнительными кольцами из тефлона и с помощью перистальтического насоса прокачивали 3–20 мл образца со скоростью 0,4–2,0 мл/мин [11, 12]. После завершения концентрирования цилиндр извлекали из тигля и отделяли кружок мембранного фильтра. Затем вновь помещали цилиндр с графитовой подложкой в тигель-микроколонку. При таком подходе можно заменять кружки мембранного фильтра и последовательно прокачивать небольшие объемы образца с последующим одновременным анализом нескольких кружков фильтра. Так, при анализе речной воды использовали 2–3 мембранных фильтра.

Определение элементов. ДЭТАТА-концентраты подвергали термическому разложению и фракционному испарению в системе тигель-микроколонка–стержень [15, 16]. При этом проводили следующие процессы: сушка (100–120 °С, 20–30 с), озоление (450–550 °С, 30–60 с), фракционное испарение (1700–1800 °С, 10–20 с) с постепенным повышением температуры. Такие же стадии (но в системе стержень с диафрагмой – стержень) осуществляли и в цикле анализа кружков мембранного фильтра [15, 16]. На заключительной стадии продукты конденсации атомизировали (1800–2000 °С, 3–6 с) в двухкамерном атомизаторе стержень–ячейка с изотермической аналитической зоной [15, 16]. Образцы (концентраты) сравнения готовили введением в реальные фильтрованные образцы воды, очищенные ДЭТАТА-сорбентом, растворов кадмия и свинца с последующим концентрированием элементов. Растворы кадмия и свинца вводили также на кружки мембранных фильтров и в графитовый порошок. С применением предварительной фракционной конденсации элементов получали градуировочные зависимости. В контрольном («холостом») опыте повторяли все процедуры без введения элементов в анализируемые матрицы.

Использовали следующие аналитические линии: 228,8 (Cd) и 283,3 (Pb). Источниками излучения служили лампы с полым катодом или безэлектродные шариковые лампы. Применяли интегральный и импульсный способы измерения аналитических сигналов. Перед проведением экспериментов графитовые тигли-микроколонки и атомизаторы-испарители обжигали при температуре более 2000 °С для удаления загрязняющих микрокомпонентов.

Результаты и их обсуждение

Для прямого АА-анализа твердых образцов применяют электротермические атомизаторы раз-

ных типов: графитовые кюветы, печи, тигли, стержни, капсулы и др. [7, 14, 17]. На базе тигля (и стержня) предложены двух-, трехкамерные модели с несколькими независимо нагреваемыми зонами [14–16]. В таких атомизаторах с изотермической аналитической зоной анализировали твердые концентраты кадмия, свинца и других элементов после сорбционного концентрирования из фильтратов природных вод (на ДЭТАТА-сорбенте в статических условиях), а также порошки твердых взвесей на мембранных фильтрах [9]. Цилиндрический тигельный стаканчик в отличие от других типов атомизаторов имеет «идеальную» форму для динамического концентрирования, что и было использовано. В первых экспериментах в наполненной ДЭТАТА-сорбентом тигле-микроколонке с графитовым или графитовым и мембранным фильтрами проводили динамическое концентрирование элементов из небольших объемов фильтратов вод ($Эл_{\text{раств.}}$) [11]. Показана возможность концентрирования из нефилтрованных образцов воды с дополнительным выделением в тигле (в общей зоне) взвешенных частиц ($Эл_{\text{раств.}} + Эл_{\text{взв.}}$) [12, 13]. Такая пробоподготовка нефилтрованных образцов (особенно сразу после отбора) позволяет максимально уменьшить риски загрязнений или потерь аналита. При этом добавление в образец буферных растворов и других реагентов может изменять соотношение $Эл_{\text{раств.}}$ и $Эл_{\text{взв.}}$, но не изменяет их общего содержания.

Определение общего содержания позволило выявить аномальные данные независимых отдельных определений $Эл_{\text{раств.}}$ и $Эл_{\text{взв.}}$, которые всегда осуществлялись после мембранной фильтрации образца воды вне атомизатора в лабораторных или полевых условиях [12].

Перспективно одновременное, но раздельное выделение $Эл_{\text{взв.}}$ и $Эл_{\text{раств.}}$ не в химической посуде, а в тигле-микроколонке с последующим независимым анализом взвеси и ДЭТАТА-концентрата. В данном эксперименте определяли кадмий и свинец в речной (р. Ока) и почвенно-грунтовой (пойма р. Оки) водах. При постановке эксперимента были учтены следующие особенности. ДЭТАТА-сорбент позволяет количественно извлекать эти элементы из речных вод и растворов в широком диапазоне pH (3–8) и в присутствии неорганических и органических (в основном фульвокислоты) природных компонентов-комплексобразователей [3, 18]. В ландшафтах суши резко преобладают слабокислые, нейтральные и слабощелочные поверхностные воды [19]. Так, использованные в данной работе и ранее образцы

речных и грунтовых вод всегда имели $pH < 7,5$. Следовательно, необходимо было выделить в тигле зону отбора взвеси, независимую от зоны концентрирования растворенных форм элемента. Поэтому конструкция однокамерного тигля-микроколонки [11] была изменена. Тигель дополнен другим блоком – графитовым цилиндром и кружком мембранного фильтра на графитовой подложке с микроотверстиями. Таким образом, в предлагаемой модификации тигля-микроколонки зона выделения взвеси и зона сорбционного концентрирования разделены. После проведения процедуры концентрирования возможен независимый прямой анализ кружка мембранного фильтра с образцом взвеси и ДЭТАТА-концентрата в тигле-микроколонке с применением предложенных ранее методик. Взвеси анализировали с предварительным термическим разложением – фракционным испарением в системе стержень–стержень. В случае ДЭТАТА-концентратов использовали систему тигель-микроколонка–стержень с последующей атомизацией продуктов термомодификации и фракционной конденсации в двухкамерном атомизаторе стержень–ячейка с изотермической аналитической зоной в ячейке [15, 16]. Такие подходы позволяют уменьшить влияние матричных компонентов в аналитической зоне при определении микроколичества элементов [16]. Предел обнаружения кадмия в твердых концентратах и взвеси составил $(0,3–1,0) \times 10^{-6} \%$, свинца – $(0,5–1,0) \times 10^{-5} \%$. Относительное стандартное отклонение результатов определения обычно находится в пределах 0,1–0,3, что вполне удовлетворительно, если учесть использованные экспериментальные модели атомизаторов и блока атомизации.

В табл. 1 приведены результаты определения растворенных и взвешенных форм кадмия и свинца в речной и почвенно-грунтовой воде с использованием в аналитическом цикле предложенного подхода и других процедур пробоподготовки образцов. Полученные результаты с применением тигля-микроколонки с разделенными зонами для выделения взвеси и концентрирования растворенных форм элементов удовлетворительно согласуются с данными определений после мембранной фильтрации образца вне атомизатора [12]. Лишь при определении $Cd_{\text{раств.}}$ в почвенно-грунтовой воде установлено существенное отличие (0,6 и 0,22 мкг/л). Для подтверждения правильности определения этот образец анализировали также с добавками элементов (введено-найденно). Результаты приведены в табл. 2. Можно сделать вывод, что общее содержание элементов в образце возросло на величину добавки. Содержание $Cd_{\text{взв.}}$

Т а б л и ц а 1

Результаты определения растворенной и взвешенной форм кадмия и свинца в образцах вод (мкг/л)

Образец	Элемент	1		2	3	4	5
		Эл _{раств.}	Эл _{взв.}	Эл _{раств.} + Эл _{взв.}	Эл _{раств.}	Эл _{взв.}	Эл _{взв.}
Речная вода (р. Ока)	Cd	0,08±0,02	0,05±0,01	0,12	0,095	0,049	0,040
	Pb	0,42±0,05	0,35±0,05	0,81	0,37	0,30	0,33
Почвенно- грунтовая вода (пойма р. Оки)	Cd	0,6±0,1	0,10±0,02	0,75	0,22	0,12	0,09
	Pb	1,3±0,3	0,24±0,06	1,6	1,05	0,30	0,26

Пр и м е ч а н и е: 1 – данная работа; 2 – одновременное определение после фильтрования воды через тигель-микроколонку [12]; 3 – сорбционно-АА-определение после мембранной фильтрации воды [12]; 4 – прямое АА-определение во взвеси после мембранной фильтрации; 5 – АА-определение после разложения взвеси и дозирования раствора в графитовую печь.

Т а б л и ц а 2

Результаты определения растворенной и взвешенной форм кадмия и свинца в почвенно-грунтовой воде с добавками элементов (0,5 мкг/л Cd; 1,5 мкг/л Pb)

Элемент	Эл _{раств.}	Эл _{взв.}	Эл _{раств.} + Эл _{взв.}	Эл _{раств.} + Эл _{взв.} *
Cd	1,2±0,2	0,11±0,03	1,3	0,7
Pb	2,9±0,4	0,31±0,05	3,2	1,5

*Без добавок (см. табл. 1).

практически не изменилось, а $Pb_{взв.}$ слабо возросло. Если учитывать содержание $Cd_{раств.} + Cd_{взв.}$, $Cd_{взв.}$ и величину добавки, содержание $Cd_{раств.}$ в образце без добавки составляет 0,7 мкг/л, что близко к полученному значению (табл. 1). Следовательно, дополнительно подтверждены потери $Cd_{раств.}$ в фильтрате, вероятно, на стадии мембранной фильтрации образца вне атомизатора [12]. Данные табл. 1, 2 свидетельствуют об отсутствии значимой систематической погрешности при определении элементов.

Г.И. Цизин благодарит Российский научный фонд за финансовую поддержку работ по концентрированию элементов в атомизаторах, выполненных в рамках проекта № 14-23-00012.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. М., 1988.
- Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М., 2003.
- Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. М., 2007.
- Гордеев В.В. Реки Российской Арктики: потоки осадочного материала с континента в океан / Новые идеи в океанологии. Т. 2. М., 2004. С. 1113.
- Гордеев В.В., Орешкин В.Н. // Геохимия. 1990. № 2. С. 244.
- Gallardet J., Viers J., Dupre B. Trace elements in river water / Treatise of Geochemistry. Vol. 5. Amsterdam, 2004. P. 225.
- Пунышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., 2009.
- Kubrakova I.V., Kudinova T.F., Formanovsky A.A., Kuzmin N.M., Tsysin G.I., Zolotov Yu.A. // Analyst. 1994. Vol. 119. P. 24.
- Орешкин В.Н., Цизин Г.И., Внуковская Г.Л. // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. С. 755.
- Cal-Prieto M.I., Filipe-Sotelo M., Carlosena A. // Talanta. 2002. Vol. 56. P. 1.
- Орешкин В.Н., Цизин Г.И., Внуковская Г.Л. // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. С. 1163.
- Орешкин В.Н., Цизин Г.И. // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. С. 1153.
- Орешкин В.Н., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. С. 923.

14. Орешкин В.Н., Беляев Ю.И., Внуковская Г.Л. // Заводская лаборатория. 1990. Т. 56. С. 50.
15. Орешкин В.Н., Цизин Г.И. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. С. 14.
16. Орешкин В.Н., Цизин Г.И. // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. С. 307.
17. L'vov B.V. // Talanta. 1976. Vol. 23. P. 109.
18. Пантелеев Г.П., Цизин Г.И., Формановский А.А., Старишинова Н.И., Седых Э.М., Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. С. 355.
19. Перельман А.И. Геохимия природных вод. М., 1982.

Поступила в редакцию 12.03.16

CRUCIBLE ATOMIZER FOR THE DETERMINATION OF DISSOLVED AND SUSPENDED ELEMENTS FORMS IN NATURAL WATERS

V.N. Oreshkin¹, G.I. Tsysin^{2*}

¹*Institute of Basic Biological Problems of the Russian Academy of Sciences;* ²*Division of Analytical Chemistry;* **e-mail: tsysin@analyt.chem.msu.ru*)

For electrothermal atomic absorption analysis of natural waters a model of the specialized crucible atomizer-microcolumn has been proposed and tested, in which the zone of selection of suspended matter and the zone of dynamic preconcentration of dissolved forms of elements are separated. Independent direct analysis of solid suspended matter and DETATA-concentrate is possible after completion of preconcentration. Such approach is used for determination of suspended and dissolved forms of cadmium and lead in river and soil-ground waters.

Key words: electrothermal atomic absorption analysis, natural water samples preparation, crucible atomizers.

Сведения об авторах: Орешкин Валентин Николаевич – вед. науч. сотр. Института фундаментальных проблем биологии РАН, канд. хим. наук; Цизин Григорий Ильич – глав. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук, профессор (tsysin@analyt.chem.msu.ru).