

## Методы обработки данных

УДК 543.421

### О ВЛИЯНИИ ПРОЦЕДУРЫ ПРОБООТБОРА ПОВЕРХНОСТНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОД И ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК ИЗ ВУЛКАНИЧЕСКОГО ПЕПЛА НА АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В НИХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Е.В. Карташева, А.А. Кузьмина

*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, [analytic@kscnet.ru](mailto:analytic@kscnet.ru)<sup>1</sup>, [annasm@kscnet.ru](mailto:annasm@kscnet.ru)<sup>2</sup>*

Состав растворенных в подземных водах природных соединений определяется, прежде всего, составом литосферы и распространенностью отдельных составляющих ее элементов. Так как содержания минеральных веществ в природных водах различны, среди них выделяются макро- и микрокомпоненты.

Целью работы была оценка возможностей аналитической базы нашего института при исследовании водных объектов именно на содержание микроэлементов, которых, как правило, в природных водах незначительное количество, определяемое миллиграммами, микрограммами и долями микрограмма в  $\text{дм}^3$ .

В аналитическом центре (АЦ) института вулканологии и сейсмологии (ИВиС) ДВО РАН в 2008 г. введен в эксплуатацию новый атомно-абсорбционный спектрофотометр “ThermoElectron SOLAAR M”, укомплектованный пламенным и беспламенным узлами атомизации образцов (рис. 1).



Рис. 1. Атомно-абсорбционный спектрофотометр “ThermoElectron SOLAAR M”

#### Оценка аналитических возможностей и метрологических характеристик метода ААС

Полезным сигналом в атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ААС) является величина поглощения энергии света спектральной лампы при атомизации соответствующего ей химического элемента в ацетиленовом пламени или графитовой

кувете [10]. Схема формирования сигнала при распылении пробы в пламя показана на рис. 2.

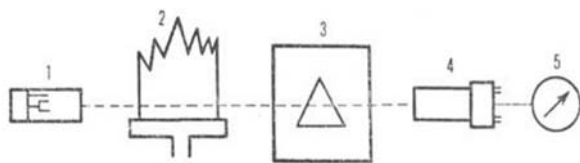


Рис. 2. Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрофотометра. 1-источник излучения; 2-пламя; 3-монохроматор; 4-фотоумножитель; 5-регистрирующий или показывающий прибор

Прибор калибруется по серии эталонных растворов, которые готовятся кратным разбавлением жидких государственных стандартных образцов (ГСО) или составляются из приготовленных в АЦ растворов соответствующих неорганических солей по традиционным методикам. Результатом калибровки является построение линейной регрессии, представляющей собой зависимость величины поглощения энергии луча спектральной лампы соответствующего элемента от его концентрации в исследуемом растворе (рис. 3).

Для метрологической оценки возможностей данного метода были проведены серии исследований реальных проб воды и искусственно приготовленных контрольных растворов (табл. 1 и 2), которые показывают высокую прецизионность метода, что очень важно при определении микрокомпонентов [1, 2, 7, 8].

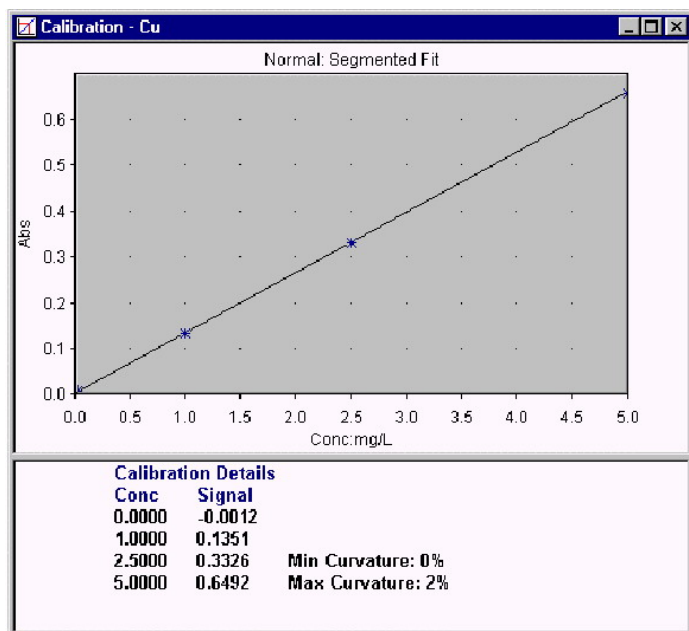


Рис. 3. Калибровочный график для определения концентрации меди в воде.

пропорциональна концентрации определяемого элемента в анализе. Электро-термический (беспламенный) вариант в АН опробован, он является высокочувствительным способом анализа, поэтому требования, предъявляемые к пробоотбору, пробоподготовке и чистоте анализа очень высоки.

По результатам анализа серии стандартных растворов со следовыми содержаниями элементов были также зафиксированы пределы обнаружения элементов в воде. Экспериментально установленные величины пределов обнаружения приведены в табл. 3.

Второй вариант использования этого прибора – применение беспламенного узла (рис. 4), в котором приведение аналита в атомарное состояние происходит в графитовой печи [3]. Образец впрыскивается в атомизатор при помощи системы автоматического дозирования в объеме не более 20 мкл. В печи, в токе аргона, происходит поглощение энергии излучения спектральной лампы, величина которой прямо

Таблица 1. Данные контроля повторяемости результатов анализов.

Элемент	Проба	Первое определение	Второе определение	Относительное расхождение результатов, %	Норматив повторяемости, %
Zn	1	0,0524	0,0529	0,950	12,75
	2	0,0199	0,0198	0,50	25,51
	3	0,0229	0,0222	3,10	25,51
Mn	1	0,2006	0,1986	1,00	12,75
	2	0,0855	0,0803	6,27	12,75
Rb	1	0,0015	0,0013	14,28	25,51
	2	0,0015	0,0016	6,45	25,51
Pb	1	0,0016	0,0004	120	25,51
	2	0,0092	0,0008	168	25,51
Co	1	0,0016	0,0004	120	25,51
	2	0,0113	0,0046	84,28	12,75
Fe	1	0,6841	0,6890	0,71	10,20
	2	0,0852	0,0911	6,69	10,20
	3	0,7816	0,7804	0,15	10,20

Таблица 2. Метрологические характеристики точности результатов анализа методом ААС по ГСО (оперативный контроль точности).

Элемент	Аттестованное значение, мг/л	Полученное значение, мг/л	Расхождение, мг/л	Норматив контроля точности, мг/л
Li	0,01	0,0110	0,0010	0,0042
	0,1	0,1277	0,0277	0,0336
	1,0	1,0525	0,0525	0,2940
Ni	0,503	0,5199	0,0169	0,4225
Zn	0,05	0,0499	0,0001	0,0105
	0,503	0,5137	0,0107	0,0633
Mn	0,05	0,0467	0,0033	0,0210
	0,5	0,5073	0,0073	0,1050
Fe	0,05	0,0417	0,0083	0,0084
Cu	0,05	0,0353	0,0147	0,0105
Pb	0,05	0,0519	0,0019	0,0084

В табл. 4 приведены диапазоны концентраций микроэлементов в воде, определенные двумя методами – ААС и спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (СИСП). Сравнение методов показывает, как минимум, целесообразность развития беспламенной ААС и необходимость расширения спектра определяемых микрокомпонентов [4-5].

#### Пробоотбор и пробоподготовка

Стремление к наиболее высоко-точному и высокочувствительному анализу проб природных вод для научных исследований побудило нас вновь заострить внимание коллег на особенностях отбора образцов для обнаружения и количественного определения микрокомпонентов [6]. Если в задачу исследования входит, помимо определения ионного макросостава воды, снега или вытяжки из вулканического пепла, также оценка концентраций микроэлементов [9], необходимо производить отбор пробы

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

Элемент	Предел обнаружения, мг/дм <sup>3</sup>
Литий	0,005
Медь	0,01
Цинк	0,005
Свинец	0,01
Никель	0,005
Кобальт	0,01
Ванадий	0,01
Железо	0,005
Марганец	0,005
Рубидий	0,005
Цезий	0,005

в две разные емкости. Если первая (на определение макросостава воды) отбирается обычным способом, то вторая (на определение микрокомпонентов воды). Если в задачу исследования входит, помимо определения ионного макросостава воды, снега или вытяжки из вулканического пепла, также оценка концентраций микроэлементов [9], необходимо производить отбор пробы в две разные емкости. Если первая (на определение макросостава воды) отбирается обычным способом, то вторая (на определение микрокомпонентов воды) должна быть законсервирована на месте отбора образца. Его объем – не более 100 см<sup>3</sup>, для ЭТА – 20-50 см<sup>3</sup> [3, 6, 11-12]. Требования и рекомендации

к пробоотбору кратко заключаются в следующем:

- пробы отбираются в плотно закрывающиеся полимерные емкости или посуду из боросиликатного стекла.

- полимерную посуду ополаскивают ацетоном, разбавленным соляной кислотой. Стекланную посуду моют хромовой смесью (кроме посуды, предназначенной для хранения и определения хрома) или концентрированной серной кислотой. Затем посуда тщательно споласкивается простой и дистиллированной водой. Просушивается.

- для получения достоверных результатов анализа емкости предварительно ополаскивают не менее чем 5 полными объемами отбираемой пробы.

- пробы без видимой взвеси фильтруют через нейлоновый фильтр с диаметром пор 0.45 мкм. Пробы с взвесью сначала центрифугируют. Для чистых вод допускается фильтрование через 3 чистых отмытых фильтра «синяя лента». Фильт-



Рис. 4. Электротермический атомизатор ЭТА (графитовая кювета) с автосамплером.

ры необходимо отмыть деионизированной водой и высушить.

- пробы для определения микрокомпонентов консервируют подкислением до pH менее 2. Вместе с пробами прилагается «холостая» проба, состоящая из деионизированной воды и кислоты-консерванта, добавленной в том же объеме, что и в пробе.
- максимальный рекомендуемый срок хранения воды - 1 месяц.

Таблица 4. Пределы обнаружения микроэлементов в воде при анализе на ААС с ЭТА и эмиссионного ICP.

ААС с ЭТА		Эмиссионный ICP	
Элемент	Диапазон обнаружения, мг/л	Элемент	Диапазон обнаружения, мг/л
Алюминий	от 0,01 до 0,1	Алюминий	от 0,01 до 50
Барий	от 0,01 до 0,2	Барий	от 0,01 до 50
Ванадий	от 0,005 до 0,05	Ванадий	от 0,001 до 50
Кадмий	от 0,0001 до 0,01	Кадмий	от 0,0001 до 10
Кобальт	от 0,001 до 0,05	Кобальт	от 0,001 до 0,05
Марганец	от 0,001 до 0,05	Марганец	от 0,001 до 10
Медь	от 0,001 до 0,05	Медь	от 0,001 до 50
Мышьяк	от 0,005 до 0,3	Мышьяк	от 0,005 до 50
Никель	от 0,001 до 0,05	Никель	от 0,001 до 10
Свинец	от 0,001 до 0,05	Свинец	от 0,001 до 10
Хром	от 0,001 до 0,05	Хром	от 0,001 до 50
Цинк	от 0,001 до 0,05	Цинк	от 0,005 до 50

Для того, чтобы продемонстрировать каким образом процедура отбора и консервирования проб влияет на результат химического анализа, мы провели следующий эксперимент. На анализ поступила проба, отобранная по всем правилам. Мы определяли в ней концентрацию марганца три раза: 1) из законсервированного азотной кислотой образца, 2) из неподкисленной пробы, 3) из остатка после анализа пробы по определению макросостава, впоследствии подкисленной нами в необходимом соотношении. Результаты эксперимента приведены в табл. 5. Очевидно, что микроэлементный состав природных вод меняется во времени. Возможно осаждение металлов на стенки сосудов, соосаждение с другими элементами с образованием осадка (особенно в железистых пробах), фазовые переходы металлов с переменными степенями окисления в незаконсервированных пробах и, как следствие, также частичное выпадение в осадок [13]. Это, естественно, нарушает первоначальное состояние пробы и ведет к искажению результата анализа.

Таблица 5. Результаты определения концентрации марганца в воде при различном пробоотборе

Концентрация Mn (мг/дм <sup>3</sup> ) в образце А	Концентрация Mn (мг/дм <sup>3</sup> ) в образце Б	Концентрация Mn (мг/дм <sup>3</sup> ) в образце В
0,321	0,018	0,507

### Выводы

Природная вода является очень динамичным по своей природе объектом исследования, поэтому наличие консервирующего агента, введенного в пробу воды в

момент отбора, стабилизирует микроэлементы в растворе и дает возможность их наиболее правильного количественного определения.

Наиболее эффективным подходом к повышению достоверности данных является заблаговременное планирование экспериментальной части научных исследований, основанной на химическом анализе. Это позволит грамотно подготовить специалистов, отвечающих за отбор проб в полевых условиях, обеспечить их всем необходимым для этого (посудой, реактивами, материалами). Такой подход должен быть применен и при отборе твердых образцов (горных пород, руд, вулканических пеплов) и проб газа.

#### Список литературы

1. ГОСТ 27384-2002. Вода. Нормы погрешностей измерений показателей состава и свойств. Госкомитет по стандартам. М: издательство стандартов, 2002. 9с.
2. ГОСТ Р 51232. Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества. М. 1998. С. 217-236.
3. ГОСТ Р 51309099. Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии. М: Госстандарт России, 1999. 22 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. *Лосев В.Н., Волкова Г.В., Мазняк Н.В., Лычакова С.Н.* Сорбционно-атомно-абсорбционное определение золота с использованием хемосорбционных волокон ВАО // Журнал аналитической химии. 2000. Том 55. № 2. С. 144-147.
7. МУ № 80. Управление качеством аналитических работ. Внутренний лабораторный контроль воспроизводимости результатов количественного химического анализа. М: ВИМС, 1999. 58 с.
8. *МИ 2336-2002.* Показатели точности, правильности и прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. ФГУП УНИИМ, Екатеринбург, 2004. 45 с.
9. *Орешкин В.Н., Цизин Т.И.* Определение следов элементов в морских и речных водах атомно-абсорбционным методом с применением электротермического тигельного атомизатора твердых проб с двумя зонами испарения // Журнал аналитической химии, 2008. Том 63. № 11. С. 1164-1168.
10. *Столярова И.А., Филатова М.П.* Атомно-абсорбционная спектроскопия при анализе минерального сырья. Ленинград: Недра, 1981. 152 с.
11. *Brancaioni M.L., Sabadini E., Arruda M.A.* Description of thermospray Formed at Low Flow Rate in Thermospray Flate Furnace Atomic Absorbtion Spectrometry Based on High-Speed images // Analytical chemistry, 2007.79(17). P. 6527-6533.
12. *Hazelton S.G., Pierse D.T.* Ultratrace determination of inorganic Selenium without signal calibration // Analytical chemistry, 2007.79(12). P. 4558-4563.
13. *Sturgeon R.E.* Factors affecting atomization and measurements in graphite furnace atomic absorbtion spectrometry // Analytical chemistry, 1977.49(14). P. 1255A-267A.

## **TECHNIQUE OF SAMPLING SURFACE AND GROUNDWATERS AND WATER EXTRACTS FROM VOLCANIC ASH: EFFECT ON DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS BY ATOMIC ABSORPTION METHOD**

**E.V. Kartashova, A.A. Kuzmina**

*The Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS, 683006, Petropavlovsk-Kamchatsky*  
[analytic@kscnet.ru](mailto:analytic@kscnet.ru)

SOLAR spectrophotometer manufactured by THERMO ELECTRON has been employed to determine the trace-element contents (Cu, Mn, Ni, Co, Pb, Cr, V, Fe, and Zn) in liquid objects using atomic absorption technique. Samples of liquid objects have been analyzed earlier many times to identify the effect of sampling technique on the results of chemical analyzes. Another perspective method of determining the composition of substances is flameless atomic absorption analysis of natural liquid objects which is at the moment in preparation. Further most sensitive method of atomic absorption spectrometry is graphite furnace which allows quantitative determination of trace elements at  $<0,005$  mg/dm.