

УДК 543.42

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ/АТОМНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АТОМИЗАТОРА – МИКРОКОЛОНКИ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

© 1999 г. В. Н. Орешкин*, Г. И. Цизин**, Г. Л. Внуковская***

*Институт фундаментальных проблем биологии Российской академии наук
142292 Московская обл., Пущино**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет
117234 Москва, Воробьевы горы***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
117975 Москва, ул. Косыгина, 19

Поступила в редакцию 08.01.98 г., после доработки 22.04.99 г.

Предложен новый высокочувствительный атомно-абсорбционный/атомно-флуоресцентный метод определения Ag, Bi, Cd, Pb и Tl(III) в природных водах, включающий динамическое концентрирование металлов непосредственно в тигле-микроколонке. Тигель выполняет функцию как независимо нагреваемой камеры электротермического атомизатора, так и микроколонки для динамического концентрирования металлов на ДЭТАТА-сорбенте. Пределы обнаружения металлов в водах составили (нг/л): Ag, Cd – 0.3–1.0; Bi, Pb, Tl – 2–10. Правильность определения ультраследов металлов в речной, морской воде и атмосферных осадках подтверждена методом “введено–найдено” и анализом образцов независимым методом.

Для определения фоновых концентраций растворенных форм рассеянных элементов (Ag, Bi, Cd, In, Pb, Tl и др.) в незагрязненных природных водах широко используют методы атомно-абсорбционной (АА) и атомно-флуоресцентной (АФ) спектроскопии в сочетании с предварительным концентрированием [1]. Предложены комбинированные атомно-абсорбционные/атомно-флуоресцентные (АА/АФ) методы определения ряда металлов с прямой атомизацией твердого концентрата в двухкамерном электротермическом атомизаторе “тигель–локализирующая ячейка” с раздельным независимым нагревом зоны испарения и атомизации [2]. Металлы концентрировали в статических условиях на полистирольном сорбенте, содержащем конформационно подвижные аминокислотные группировки ($K_{\text{конц}} = 1000$). Однако опыт аналитических работ свидетельствует, что в значительном числе проб океанских, морских и речных вод (до 50–80%) растворенные формы металлов содержатся на уровне предела обнаружения (5–30 нг/л) или ниже. Кроме того, в геохимических исследованиях нередко возникает необходимость определения элементов в небольших объемах иловых растворов или уникальных образцов [2, 3].

В настоящем сообщении с целью дальнейшего снижения пределов обнаружения металлы концентрировали в динамических условиях непосредственно в зоне испарения электротермичес-

кого атомизатора. Было учтено, что ДЭТАТА-сорбенты отличаются высокой динамической емкостью, практически не извлекают матричные элементы и успешно применены для концентрирования ряда металлов ($K_{\text{конц}} \leq 10^4$) в динамическом режиме с последующим АА- или АЭС-ИСП-анализом элюата или рентгенофлуоресцентным анализом сорбционного фильтра [4, 5]. При этом объем микроколонки для концентрирования элементов может составлять 0.02–0.03 мл, что приблизительно соответствует объему применяемых тигельных атомизаторов. С другой стороны, процедуру концентрирования элементов из вод, растворов, воздуха в графитовых печах, тиглях (например, соосаждением [6]), электродах для АА- и АЭ-анализа иногда использовали в аналитических исследованиях (обзор [1]).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали графитовые двухкамерные атомизаторы типа тигель–ячейка с независимым нагревом зон испарения и атомизации. Атомизаторы установлены на АА-спектрофотометре “Сатурн-2” и экспериментальной многоканальной АА/АФ установке [7]. Пробы воды после отбора, фильтрации через мембранный фильтр с диаметром пор 0.45 мкм для отделения взвеси подкисляли конц. HCl или HNO₃ до pH 1.5–2. С целью более полного разрушения природных металлов-

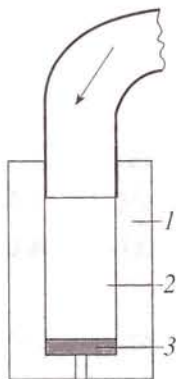


Рис. 1. Схема динамического концентрирования металлов в тигле-микроколонке с ДЭТАТА-сорбентом. 1 – тигель, 2 – сорбент, 3 – пористый графитовый фильтр.

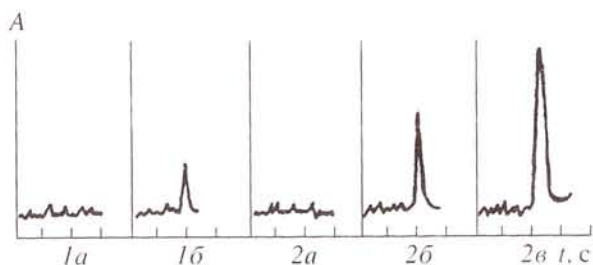


Рис. 2. Типичные АА-сигналы кадмия (масса сорбента 7.5 мг). 1а, б – после концентрирования в статических условиях: 1а – сорбент, контрольный опыт, 1б – сорбент-концентрат ($K_{\text{конц}} = 1000$); 2а, б, в – после динамического концентрирования: 2а – сорбент, контрольный опыт, 2б – сорбент-концентрат ($K_{\text{конц}} = 2600$), 2в – сорбент-концентрат ($K_{\text{конц}} = 4000$).

ганических комплексов проводили УФ обработку фильтрата. В качестве микроколонки для проточного динамического концентрирования металлов использовали графитовые тигли с внутренним диаметром 2 мм, высотой 7–12 мм и пористым графитовым фильтром (диском) в качестве дна. Пористый графитовый диск получали обжигом, как предложено в работе [8]. Подобные пористые фильтры-электроды неоднократно использовали в эмиссионном спектральном анализе [9]. Тигли-микроколонки после изготовления подвергали кратковременной термообработке при 2500°C для удаления микропримесей. Тигель заполняли порошком сорбента (~5–10 мг). Через эту микроколонку с помощью перистальтического насоса прокачивали аликвотную часть раствора (5–50 мл) со скоростью 0.4–2.0 мл/мин с учетом результатов работы [10]. Для удобства работы тигель-микроколонку помещали в гнездо контейнера из оргстекла, а жидкостную магистраль фиксировали в тигле кольцом из тефлона; рН пробы устанавливали в пределах 4–5 добавлением очищенного 1 М рас-

твора $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ (рН 5.0). Для удаления остаточных количеств химически и механически удержанных матричных элементов после концентрирования через тигель-микроколонку пропускали 0.3–0.5 мл того же раствора. Тигель помещали между графитовыми держателями электроконтактов нагревателя, над ним фиксировали локализующую ячейку для АА-анализа или ее модификацию для одновременного АА- и АФ-анализа с просвечиваемой зоной, также имеющую собственные электроконтакты [2, 7]. Нагрев тигля-микроколонки с концентратом включал сушку (100–120°C, 30–40 с), озоление (400–500°C, 30–60 с), импульсную атомизацию (1800–2600°C, 2.5–5 с). На стадии атомизации с некоторым опережением независимо нагревали локализующую ячейку для испарения элементов в “горячую” зону атомизации [7]. Образцы сравнения для построения градуировочного графика готовили введением в реальные пробы воды после очистки (в статическом режиме) ДЭТАТА-сорбентом аликвотных порций аттестованных растворов металлов. Последующие стадии проводили так же, как и с обычными пробами воды. Контрольный опыт не содержал лишь добавок металлов. Аналитические линии (нм): Ag 328.1; Bi 306.8 и 223.1; Cd 228.8; Pb 283.3; Tl 276.8 и 377.6.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прямой АА/АФ-анализ сорбентов-концентратов позволяет исключить стадию десорбции металлов или растворения концентратов, вносящую дополнительную погрешность в результаты определения. Перспективен динамический вариант концентрирования, не требующий разделения фаз и обеспечивающий извлечение металлов на минимальном количестве сорбента. Схема динамического концентрирования металлов в тигле-микроколонке приведена на рис. 1. Концентрирование в динамических условиях экспрессно, менее трудоемко и снижает риск загрязнения концентрата. Так, в статических условиях реально достигают $K_{\text{конц}}$ до 10^3 [2], а при пропускании 20–50 мл через тигель-микроколонку – до 10^4 . Это необходимо при определении фоновых концентраций рассеянных элементов в природных водах, особенно Ag, Bi и Tl [2, 3]. Регулирование чувствительности комбинированного АА/АФ-определения металлов, включающего динамическое концентрирование в тигле-микроколонке, легко достигается варьированием объема прокачиваемой пробы.

На рис. 2 показаны типичные регистрограммы испарения кадмия из порошкового концентрата, полученного в тигле-микроколонке. Для сопоставления здесь же приведена регистрограмма испарения элемента из концентрата, полученного в статических условиях [2]. АА-сигналы Bi, Ag, Pb и Tl

Результаты АА-определения металлов в водах с использованием динамического сорбционного концентрирования в тигле-микроколонке с ДЭТАТА-сорбентом (нг/л)

Проба	Металл				
	Ag	Bi	Cd	Pb	Tl*
Речная вода (р. Ока)	20 ± 3	<5	27 ± 5	60 ± 8	4 ± 2
Та же**	11 ± 2	31 ± 5	10 ± 1	28 ± 3	32 ± 4
Та же***	17 ± 3	<10	26 ± 4	67 ± 5	<10
Морская вода (Атлантический океан)	2	<5	8	17	10 ± 5
Та же**	11 ± 2	33 ± 4	9 ± 3	29 ± 3	34 ± 6
Атмосферная вода (Моск. обл.)	7 ± 1	≤5	24 ± 2	77 ± 8	8 ± 5
Та же***	6 ± 1	<20	23 ± 3	84 ± 7	<30

* Для окисления Tl(I) до Tl(III) использовали бромную воду.

** После двукратной очистки с использованием ДЭТАТА-сорбента в образец введены добавки металлов 10 (Ag, Cd); 30 (Bi, Pb, Tl) нг/л.

*** Определение после упаривания на графитовом коллекторе.

имеют похожий вид. Как видно, переход к динамическим условиям сорбции увеличивает аналитический сигнал при одной и той же массе сорбента. При этом величина помех (шумов) практически не возрастает. Низкий уровень шумов обусловлен как свойствами сорбента, практически не извлекающего матричные элементы вод [4], так и подавлением помех вследствие независимого регулируемого нагрева зон испарения и атомизации в данном атомизаторе. Отношение сигнал/шум при прямом АА/АФ-анализе порошкового концентрата в микроколонке-тигле существенно возрастает. Следствие этого – снижение пределов обнаружения элементов в водах. Динамическое концентрирование в тигле-микроколонке при выбранных экспериментальных условиях приводит к снижению пределов обнаружения элементов в водах в 3–8 раз по сравнению с реализованными после концентрирования в статических условиях [2]; при концентрировании из 20–50 мл раствора они составили 0.3–1 (Ag, Cd) и 2–10 (Bi, Pb, Tl) нг/л. Пределы обнаружения ограничены обычно или флуктуациями остаточных паров матрицы в зоне поглощения и рассеяния света, или флуктуациями содержания элементов в контрольном опыте.

Анализ проб речной, морской воды и атмосферных осадков с фоновыми концентрациями металлов показал, что концентрация кадмия и свинца во всех пробах выше пределов обнаружения предложенным методом, висмут, серебро и таллий могут быть надежно определены только в части проб [3].

Для проверки правильности определения металлов использован метод “введено–найдено”.

Кроме того, в пресной речной и дождевой воде для сравнения металлы определяли прямым АА/АФ-методом после выпаривания аликвотной части образца воды на графитовом порошке. После фильтрации все эти пробы были подвергнуты УФ-обработке для разрушения природных металлорганических комплексов. Полученные данные приведены в таблице; они показали отсутствие систематической погрешности. Относительное стандартное отклонение единичного определения рассеянных элементов обычно находится в пределах 0.1–0.3, что удовлетворяет целям геохимических и экологических исследований.

Следует отметить целесообразность использования тиглей-микроколонок с ДЭТАТА-сорбентом для пробоподготовки в экспедиционных условиях непосредственно при отборе проб воды. После концентрирования металлов тигель-микроколонку помещают в герметичную упаковку (тефлоновые капсулы) для последующего прямого АА/АФ-анализа в стационарных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. М.: Наука, 1988. 286 с.
2. Орешкин В.Н., Цизин Г.И., Внуковская Г.Л. // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 7. С. 755.
3. Гордеев В.В., Орешкин В.Н. // Геохимия. 1990. № 2. С. 244.
4. Пантелеев Г.П., Цизин Г.И., Формановский А.А. и др. // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 2. С. 355.

5. Цизин Г.И., Серегина И.Ф., Сорокина Н.М. и др. // Заводск. лаборатория. 1993. Т. 59. № 10. С. 1.
6. Nichols J.A., Woodriff R. // J. Assoc. Anal. Chem. 1980. V. 63. № 3. P. 500.
7. Орешкин В.Н., Беляев Ю.И., Внуконская Г.Л. // Заводск. лаборатория. 1990. Т. 56. № 12. С. 50.
8. Карпенко Л.И., Фадеева Л.А., Бельтюкова С.В. // Журн. аналит. химии. 1966. Т. 21. № 7. С. 864.
9. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. М.: Химия, 1987. 304 с.
10. Веницианов Е.А., Ковалев И.А., Цизин Г.И. // Теория и практика сорбционных процессов. Межвуз. сб. научн. трудов. Вып. 23. Воронеж: Воронежск. университет, 1998. С. 24.

Atomic Absorption/Atomic Fluorescence Determination of Trace Elements in Natural Water Using a Concentrating Microcolumn Atomizer

V. N. Oreshkin*, G. I. Tsizin**, and G. L. Vnukovskaya***

* *Institute of Fundamental Problems of Biology, Russian Academy of Sciences, Pushchino, Moscow oblast, 142292 Russia*

** *Department of Chemistry, Moscow State University, Vorob'evy gory, Moscow, 117234 Russia*

*** *Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 19, Moscow, 117975 Russia*

A new highly sensitive atomic absorption/atomic fluorescence procedure for determining Ag, Bi, Cd, Pb, and Tl(III) in natural-water was proposed. The procedure involves the dynamic preconcentration of the metals directly in a microcolumn crucible. The crucible serves as an independently heated chamber of an electrothermal atomizer and as a microcolumn for the dynamic preconcentration the metals on DETATA adsorbents. The detection limits of metals in waters range from 0.3 to 1.0 ng/l for Ag and Cd and from 2 to 10 ng/l for Bi, Pb, and Tl. The accuracy of determining ultratrace amounts of metals in river and sea waters and in atmospheric precipitates was confirmed by the added-found method and in the analyses of samples by an independent method.