

УДК 543

## ПРОБОПОДГОТОВКА В ТИГЕЛЬНЫХ АТОМИЗАТОРАХ ПРИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ КАДМИЯ И СВИНЦА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

В.Н. Орешкин, Г.И. Цизин

*(кафедра аналитической химии; e-mail: tsisin@analyt.chem.msu.ru)*

В тигельных электротермических атомизаторах при определении следов элементов в образцах природных вод атомно-абсорбционным методом перспективно проводить две последовательные стадии пробоподготовки: динамическое концентрирование растворенных форм элементов на твердом сорбенте с одновременным выделением взвеси и последующее термическое разложение концентрата с фракционным испарением-конденсацией аналита. Такой подход позволяет снизить риски внесения загрязнений и потерь элементов. Первая стадия пробоподготовки может быть выполнена вне лаборатории, в полевых условиях.

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

Определение в природных водах фонового ультрамалого количества растворенных ( $Эл_{\text{раств.}}$ ) и взвешенных ( $Эл_{\text{взв.}}$ ) форм тяжелых металлов (Cd, Pb, Hg и др.) остается непростой задачей при использовании любых высокочувствительных методов анализа. Оценки среднего содержания элементов в водах (речные, морские и др.) противоречивы (могут отличаться на порядок величины и более) [1, 2]. При определении следов элементов существенное влияние на качество аналитических результатов, как известно, оказывает этап пробоподготовки [3–5], что, вероятно, недооценивается в практическом анализе. Именно на стадиях пробоподготовки (с ультрафильтрацией, предварительным концентрированием) велик риск появления трудноконтролируемых загрязнений образцов или потерь определяемых элементов (посуда, инструменты, фильтрационные установки, оборудование и воздух лабораторного помещения и др.). Поэтому важно как упрощать пробоподготовку, так и совершенствовать технологии на определенных стадиях концентрирования элементов.

В экоаналитическом контроле и геохимии для определения элементов в воде и взвеси часто применяют электротермический атомно-абсорбционный (АА) анализ. В электротермические атомизаторы помещают обычно растворы (твердые концентраты, взвеси растворяют или десорбируют элементы).

В настоящее время успешно используются и другие подходы. В атомизатор можно вносить твердые образцы взвесей или концентратов [6–8]. Наиболее перспективным является способ получения концентратов в самом атомизаторе: в лабораторных условиях элементы концентрируют на твердом ДЭТАТА-сорбенте и выделяют взвеси в тигельном атомизаторе-микроколонке из образцов воды и растворов. Затем пробоподготовку продолжают с применением нескольких способов подавления влияния матричных компонентов [9, 10].

В настоящей работе оценена возможность применения в аналитическом цикле двух последовательных стадий пробоподготовки в тигельном атомизаторе с концентрированием кадмия и свинца непосредственно при отборе образцов для экологического контроля речной воды.

### Экспериментальная часть

**Электротермические атомизаторы-испарители. Оборудование.** Для последовательного применения двух стадий пробоподготовки пригодны тигельные атомизаторы-испарители с попереочным нагревом (рис. 1) [10, 11]. Динамическое концентрирование элементов и выделение взвеси проводили в графитовых тиглях-микроколонках (высота 7,5–12 мм, внутренний диаметр 2–3 мм) с микроотверстиями в дне и графитовым (или графитовым+мембранным) фильтром (рис. 1).

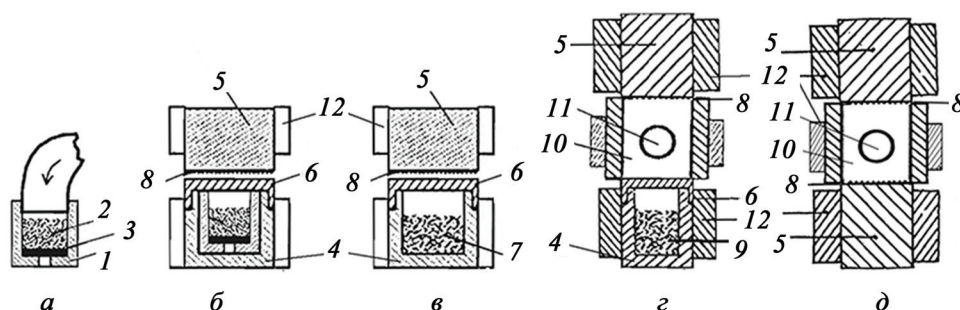


Рис. 1. Графитовые тигельные электротермические атомизаторы-испарители для пробоподготовки образцов вод, твердых концентратов и взвесей: *a* – тигель-микроколонка для динамического концентрирования элементов из вод и растворов и выделения взвеси; *б, в* – системы «тигель–стержень с графитовым фильтром» для термического разложения твердых концентратов, взвесей и фракционного испарения-конденсации элементов; *г* – трехкамерный электротермический атомизатор «тигель–ячейка–стержень» с двумя зонами испарения и общей аналитической зоной; *д* – трехкамерный электротермический атомизатор «стержень–ячейка–стержень» с двумя зонами испарения и общей аналитической зоной (1 – тигель-микроколонка; 2 – ДЭТАТА-концентрат или ДЭТАТА-концентрат + взвесь; 3 – пористый графитовый или графитовый и мембранный фильтры; 4 – графитовый тигель-испаритель; 5 – графитовый стержень – приемник-испаритель конденсата; 6 – графитовая пористая диафрагма-фильтр; 7 – твердый ДЭТАТА-концентрат (после концентрирования в статическом режиме) или взвесь (после мембранной ультрафильтрации); 8 – конденсат (концентрат); 9 – термомодифицированный твердый концентрат или взвесь; 10 – ячейка (зона атомизации); 11 – просвечиваемая аналитическая зона; 12 – сменные независимые графитовые держатели-электроконтакты

На второй стадии пробоподготовки твердых концентратов и взвесей (термическое разложение и фракционное испарение-конденсация элементов) применяли известную систему: графитовый тигель с образцом (испаритель) – графитовый стержень-электрод (приемник конденсата) [4, 12] с пористой графитовой диафрагмой-фильтром между испарителем и приемником (толщиной 0,3–0,5 мм).

Для атомизации термомодифицированных образцов и конденсатов в тигле и на торце стержня использовали трехкамерные атомизаторы типа «тигель–ячейка–стержень» и «стержень–ячейка–стержень» с двумя зонами испарения и общей изотермичной аналитической зоной в ячейке [10, 11] (рис. 1).

Тигли, стержни, ячейки фиксировали между 2-3 парами держателей-электроконтактов блока атомизации. Базовая модель блока рассмотрена ранее [13]. Блок атомизации был установлен на АА-спектрофотометре «Сатурн-2» и других приборах с дейтериевым корректором фона [7, 9, 13]. Перед экспериментами графитовые атомизаторы-испарители обжигали при температуре ~2500°C для удаления загрязнений.

В качестве источников излучения использовали лампы с полым катодом или высокочастотные безэлектродные шариковые лампы.

Применяли интегральный и импульсный способы измерения аналитических сигналов (аналитические линии: Cd 228,8 нм; Pb 283,3 нм).

### Результаты и их обсуждение

#### *Пробоподготовка нефiltroванных образцов и фильтратов в тигельном атомизаторе*

Элементы определяли в нефiltroванных образцах речной воды, а также в фильтратах и взвесьях (р. Ока, Московская обл., Приокско-террасный заповедник, 2013 г.). Мембранную ультрафильтрацию по методике [14] (фильтры с диаметром пор 0,45 мкм) проводили в лабораторных условиях через 30–60 мин после отбора образца. Элементы концентрировали и выделяли взвеси в тигле-микроколонке из нефiltroванных образцов в специально подготовленном помещении на берегу реки (~0,5 м от берега) сразу же после отбора образца, а также в стационарной лаборатории. Учитывали опыт динамического концентрирования в тиглях-микроколонках [9, 10]. На столике устанавливали штатив из оргстекла. В гнезда штатива помещали тигли, наполненные ДЭТАТА-сорбентом (5–10 мг). Жидкостную магистраль фиксировали кольцами из тефлона и с помощью перистальтического насоса пропускали 3–20 мл образца со скоростью 1–2 мл/мин. Значение pH образ-

ца устанавливали в интервале 4–5 добавлением очищенного 1 М раствора ацетата аммония. Микроколонку промывали 0,5 мл того же буферного раствора. При таких условиях достигается количественное извлечение кадмия и свинца из речных вод в присутствии неорганических и органических природных комплексообразователей [15, 16]. Тигли с концентратом помещали в герметичные тефлоновые капсулы и хранили до анализа. Подобную процедуру применяли и для концентрирования элементов из фильтрата сразу же после отделения взвеси в стационарной лаборатории. Образцы сравнения получены на основе реального образца воды, очищенного ДЭТАТА-сорбентом, с последующим добавлением элементов.

Фильтраты анализировали также с предварительным концентрированием элементов в статических условиях. Методика приведена в работе [7]. Продолжительность сорбции (50 мл образца и 50 мг сорбента) при перемешивании составляла 60 мин. Концентрат отфильтровывали, промывали и после высушивания навеску (3–10 мг) помещали в тигель. Порошки взвесей, выделенные на мембранных фильтрах, смешивали с графитовым порошком (1:1, 1:5) и навеску 3–10 мг помещали в тигель. Малое количество взвеси (в виде тонкого плотного слоя) не отделяли от фильтра, а вырезали кружки диаметром 3–5 мм и помещали в атомизатор «стержень с диафрагмой – стержень» [10] и анализировали.

При таком подходе при определении следов элементов в атомизаторе возрастает роль пробоподготовки твердых концентратов и взвесей, которая необходима для уменьшения неселективных помех и матричных влияний в аналитической зоне.

#### ***Подготовка твердых концентратов и взвесей в тигельном атомизаторе***

На протяжении длительного времени задача подавления влияния основных компонентов твердого образца при определении следов элементов в АА-анализе решается по-разному [17, 18]. Применяют разные подходы: оптимизируют режим предварительной термической обработки (озоления) образца, испаряют элементы в изотермичную аналитическую зону атомизатора, увеличивают скорость нагрева, добавляют в атомизатор реагенты-модификаторы, фильтруют пары элементов через графитовые фильтры, селективно испаряют и конденсируют элементы в атомизаторе. Показана эффективность ана-

лиза сложных по составу органоминеральных концентратов и взвесей с предварительным термическим разложением и селективным фракционным испарением-конденсацией элементов в атомизаторе [10, 11]. Способ селективного фракционного отделения-концентрирования элементов, давно предложенный в атомно-эмиссионном методе [4, 12], в последние годы применяется и в АА-анализе образцов сложного состава.

Графитовый тигель имеет простую («идеальную») форму и для динамического сорбционного концентрирования элементов, и для фракционного испарения твердых образцов-конденсатов элементов, т.е. для проведения двух последовательных стадий пробоподготовки при анализе вод. Термическую обработку и фракционное испарение твердых концентратов и взвесей проводили в известной системе «испаритель – приемник – тигель – стержень (электрод)» [4, 12] дополненной пористой графитовой диафрагмой для предотвращения поступления частиц и аэрозолей в зону конденсации и увеличения степени атомизации компонентов образца (рис. 1). Эксперименты показали, что при таком подходе следует уменьшить диффузионные потери через микроотверстия дна тигля-микроколонки. Поэтому микроколонку с концентратом помещали в другой графитовый тигель (т.е. анализировали как образец). Также поступали и с микроколонками, в которых находились образцы сравнения. В результате фракционного испарения на торце стержня получали конденсат фильтрованных паров элементов. Однако на стадии термообработки и испарения органических и органоминеральных образцов (взвеси могут содержать до 50% и более органического вещества) при температуре  $>1500^{\circ}\text{C}$  возможны потери летучих кадмия и свинца из-за нагрева зоны конденсации (0,5–2,0 мм от испарителя) [11]. Поэтому стадия термического разложения и фракционного испарения-конденсации разделена на две последовательные с двумя независимыми приемниками конденсата: низкотемпературную ( $700\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ ) и высокотемпературную ( $>1500^{\circ}\text{C}$ ). Такой подход применяли для анализа матрицы концентрат+взвесь и взвесей. Определение кадмия и свинца в однородной матрице ДЭТАТА-концентратов и свинца в порошках взвесей (при содержании  $>5$  мкг/г) возможно с применением одной низкотемпературной стадии термического разложения и фракционного испарения. Таким образом, в практическом

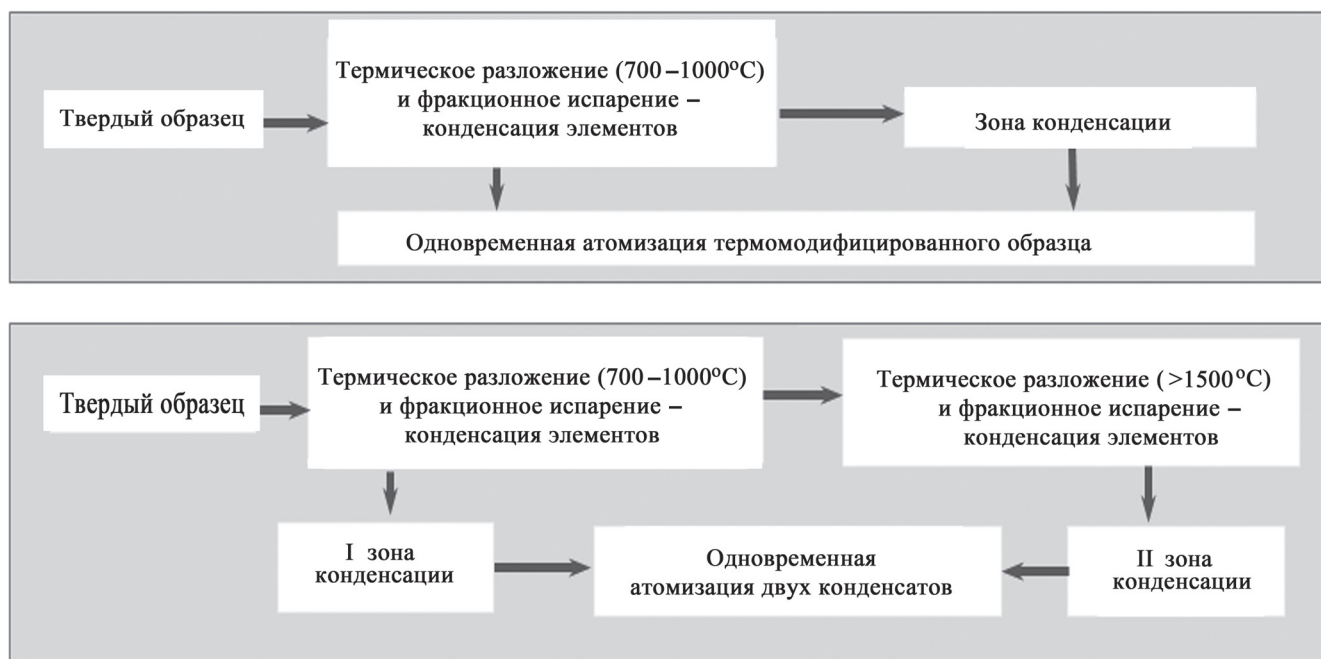


Рис. 2. Схемы пробоподготовки твердых образцов концентратов и взвесей в тигельных электротермических атомизаторах-испарителях (1 – пробоподготовка с применением низкотемпературной стадии термического разложения и фракционного испарения-конденсации элементов в системе «тигель–стержень» с последующей одновременной атомизацией термомодифицированного образца и конденсата в трехкамерном атомизаторе «тигель–ячейка–стержень»; 2 – пробоподготовка с применением двух последовательных стадий низкотемпературного и высокотемпературного термического разложения и фракционного испарения-конденсации элементов в системе «тигель–стержень» с последующей одновременной атомизацией конденсатов в трехкамерном атомизаторе «стержень–ячейка–стержень»)

анализе реализована схема (рис. 2), позволяющая снизить и влияние матричных компонентов, и потери анализов. Конкретная процедура термической подготовки образцов включала следующие стадии:

прогрев (сушка) при 105–120°C, 30–60 с;

озоление – низкотемпературное фракционное испарение, конденсация при 700–1000°C, 20–60 с;

термическое разложение – высокотемпературное фракционное испарение-конденсация при 1600–2000°C, 10–30 с (с постепенным повышением температуры на каждой стадии).

Вероятно, такую пробоподготовку твердых матриц в атомизаторах-испарителях следует отнести к категории «чистых», поскольку исключено применение реагентов-модификаторов, а также уменьшены риски потерь летучего аналита. Важно и то, что очистка графитовых атомизаторов-испарителей и приемников конденсата легко достигается обжигом.

#### **Атомизация продуктов термического разложения и фракционного испарения**

Тигли и стержни (т.е. блоки систем для фракционного испарения) использовали для

сборки трехкамерных тигельных и стержневых атомизаторов «тигель–ячейка–стержень» и «стержень–ячейка–стержень» (рис. 1). Эти атомизаторы имеют две независимо нагреваемые зоны испарения и расположенную между ними зону атомизации (аналитическую), также независимо нагреваемую. В атомизаторе «тигель–ячейка–стержень» возможен анализ термомодифицированных образца и конденсата, в атомизаторе «стержень–ячейка–стержень» можно анализировать два конденсата с испарением элементов в общую изотермичную аналитическую зону в ячейке, нагреваемой с опережением. Температура атомизации составляла 1800–2100°C (3–6 с).

#### **Результаты определения элементов в воде и взвеси**

Оценки метрологических характеристик анализа вод с применением тигельных атомизаторов показали, что элементы могут быть определены в воде на уровне фонового кларкового содержания и ниже в интервале 0,001–0,1 мкг/л (Cd) и 0,01–1 мкг/л (Pb), в твердых взвешях в интервале (0,1–10) 10<sup>-6</sup>% (Cd), (0,05–10) 10<sup>-4</sup>% (Pb) [10]. Относительное стандартное отклоне-

ние результатов определения находится обычно в пределах 0,1–0,3, что удовлетворительно для целей экологического контроля и геохимических исследований. Необходимо учитывать, что как в нашей работе, так и в предыдущих использованы экспериментальные модели атомизаторов и блоков атомизации. С применением двух стадий пробоподготовки элементы определены в речной воде в разные сезоны года (табл. 1), а также в образце с добавками элементов (для подтверждения отсутствия значимой систематической погрешности, табл. 2). Анализировали также порошки взвесей после мембранной ультрафильтрации образца воды (табл. 3). Полученные данные использовали для расчета содержания  $Cd_{взв.}$  и  $Pb_{взв.}$  в объеме воды. Эксперимент показал, что результаты определения общего содержания элементов с концентрированием в тигле-микроколонке сразу после отбора образца и в стационарной лаборатории (через 30–60 мин) близки и согласу-

ются с данными отдельного определения  $Эл_{раств.}$  и  $Эл_{взв.}$  (после ультрафильтрации образца). При концентрировании элементов в динамическом и статистическом режимах из фильтрата также получены сопоставимые данные за исключением  $Pb_{раств.}$  (в образце, отобранном в сентябре). По-видимому, произошли потери  $Pb_{раств.}$  на стадии концентрирования в статическом режиме и выделения порошка концентрата на мембранном фильтре. Об этом свидетельствует сопоставление результатов независимого определения  $Эл_{раств.} + Эл_{взв.}$  и  $Эл_{взв.}$  (табл. 1). Таким образом, графитовый тигель может быть использован для проведения в аналитическом цикле двух последовательных стадий пробоподготовки образцов воды при определении следов элементов: сначала динамического концентрирования на твердом сорбенте и выделения взвеси, а затем термического разложения образца и селективного фракционного испарения-конденсации аналита в рабочем объеме (без применения

Т а б л и ц а 1

**Результаты определения кадмия и свинца в речной воде р. Ока (Московская обл.)  
(мкг/л, n = 4 – 6, P = 0,95)**

Определяемые формы элементов	Cd		Pb	
	1	2	1	2
май				
* $Эл_{раств.} + Эл_{взв.}$	0,05±0,01		0,7±0,1	
** $Эл_{раств.} + Эл_{взв.}$	0,045±0,005		0,53±0,09	
$Эл_{раств.}$	0,040±0,005	0,037±0,005	0,15±0,03	0,20±0,02
*** $Эл_{взв.}$	0,0042		0,36	
июнь				
* $Эл_{раств.} + Эл_{взв.}$	0,032±0,007		0,60±0,10	
** $Эл_{раств.} + Эл_{взв.}$	0,03±0,01		0,75±0,08	
$Эл_{раств.}$	0,020±0,003	0,016±0,05	0,43±0,07	0,35±0,08
*** $Эл_{взв.}$	0,0095		0,37	
сентябрь				
* $Эл_{раств.} + Эл_{взв.}$	0,036±0,009		2,1±0,04	
** $Эл_{раств.} + Эл_{взв.}$	0,034±0,005		2,2±0,03	
$Эл_{раств.}$	0,027±0,006	0,031±0,007	0,62±0,05	0,05±0,01
*** $Эл_{взв.}$	0,0052		1,45	

П р и м е ч а н и е. 1 – концентрирование в тигле-микроколонке на ДЭТАТА-сорбенте; 2 – концентрирование на ДЭТАТА-сорбенте в статическом режиме (\*в полевых условиях после отбора образца, \*\*в стационарной лаборатории, \*\*\*оценка по результатам анализа взвеси).

Т а б л и ц а 2

Результаты определения кадмия и свинца в образце воды, мкг/л ( $n = 4 - 6$ ,  $P = 0,95$ )

Элемент	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	* Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л
Cd	0	0,05±0,01	0	<0,01
	0,3	0,4±0,1	0,1	0,12±0,03
Pb	0	0,61±0,08	0	<0,05
	1,0	1,7±0,2	1,0	0,9±0,2

\*После сорбционной очистки образца.

Т а б л и ц а 3

Результаты определения кадмия и свинца в речной взвеси (мкг/г,  $n = 4 - 6$ ,  $P = 0,95$ )

Время отбора проб р. Ока (Московская обл.)	Cd	Pb
Май	0,38±0,05	33±5
Июнь	1,2±0,1	47±8
Сентябрь	0,17±0,04	40±10

реагентов-модификаторов). Следовательно, риски внесения загрязнений или потерь определяемых элементов уменьшены, поскольку обе стадии отделения-концентрирования осуществляются не в химической посуде, а в атомизаторе без извлечения концентрата после первой стадии. В этом заключается преимущество тигельных атомизаторов по

сравнению с традиционными графитовыми печами. Внелабораторное концентрирование и выделение взвеси сразу после отбора образца еще более уменьшает эти риски. Кроме того, такой подход позволяет контролировать результаты определения Эл<sub>раств.</sub> и Эл<sub>взв.</sub> после общей подготовки образца в стационарной лаборатории.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-23-00012).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордеев В.В. Реки Российской Арктики: потоки осадочного материала с континента в океан / Новые идеи в океанологии. Т. 2. М., 2004. С. 1113.
2. Gaillardet J., Viers J., Dupre B. Trace elements in river water / Treatise of Geochemistry. Vol. 5. J.L. Drever-ed. Amsterdam, 2004. P. 225.
3. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М., 2003. 243 с.
4. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. М., 1988. 286 с.
5. Москвин Л.Н., Царицына Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Л., 1991. 256 с.
6. Kubrakova I.V., Kudinova T.F., Formanovsky A.A., Kuzmin N.M., Tsysin G.I., Zolotov Yu.A. // Analyst. 1994. Vol. 119. P. 24.
7. Орешкин В.Н., Цизин Г.И., Внукоская Г.Л. // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. С. 755.
8. Cal-Prieto M.J., Felipe-Sotelo M., Carlosena A., Andrade J.M., López-Mahía P., Muniategui S., Prada D. // Talanta. 2002. Vol. 56. P. 1.
9. Орешкин В.Н., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. С. 923.
10. Орешкин В.Н., Цизин Г.И. // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. С. 307.
11. Орешкин В.Н., Цизин Г.И. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 10. С. 14.
12. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х.И.Зильберштейна. Л., 1971. 416 с.
13. Орешкин В.Н., Беляев Ю.И., Внукоская Г.Л. // Заводская лаборатория. 1990. Т. 56. № 2. С. 50.
14. Исследования по химии моря / Под ред. Гордеева В.В., Брюгманна Л.М. М., 1991. 194 с.
15. Пантелеев Г.П., Цизин Г.И., Формановский А.А., Старшинова Н.И., Седых Э.М., Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. С. 355.
16. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. М., 2007. 320 с.
17. L'vov B.V. // Talanta. 1976. Vol. 23. P. 109.
18. Путьшев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., 2009. 784 с.

## **SAMPLE PREPARATION IN CRUCIBLE ATOMIZERS AT ATOMIC ABSORPTION DETERMINATION OF CADMIUM AND LEAD IN NATURAL WATERS**

**V.N. Oreshkin, G.I. Tsisin**

*(Division of Analytical Chemistry)*

**In crucible electrothermal atomizers at determination of trace elements in the samples of natural waters by atomic absorption it is promising to carry out two consecutive stages of sample preparation: dynamic preconcentration of the dissolved forms of the elements on solid sorbent with simultaneous selection of suspended matter and subsequent thermal decomposition of the concentrate with fractional evaporation-condensation analyte. Such an approach allows as to reduce risks of introduction of pollution and losses of the elements. The first stage of sample preparation can be executed out of the laboratory, in field conditions.**

**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, докт. хим. наук, профессор (tsisin@analyt.chem.msu.ru).