

УДК 543.42

ПРЯМОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ПОЧВ С ПОМОЩЬЮ ПРИСТАВКИ АТЗОНД-1 ДЛЯ ДВУХСТАДИЙНОЙ ЗОНДОВОЙ АТОМИЗАЦИИ В ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ

**Ю.А. Захаров¹, О.Б. Кокорина¹, Б.Р. Григорьян², Р.В. Окунев²,
Д.С. Ирисов³, Р.Р. Хайбуллин³, М.Ф. Садыков⁴, А.Р. Гайнутдинов⁴**

*Кафедры общей физики¹ и почвоведения²
Казанского (Приволжского) федерального университета
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18*

*³ООО «Атзонд»
420111, г. Казань, ул. Чернышевского, д. 17/38*

*⁴Кафедра промышленной электроники
Казанского государственного энергетического университета
420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51
Yuri.Zakharov@kpfu.ru*

Поступила в редакцию 19 марта 2013 г.,
после исправления – 1 апреля 2013 г.

Предложен новый экономичный способ прямого атомно-абсорбционного анализа почв, вносимых в печь в виде суспензий (~50 мг/мл). Он основан на двухстадийной зондовой атомизации, осуществляемой с помощью оригинальной роботизированной приставки АТЗОНД-1 к стандартной графитовой печи. Удастся снизить матричные помехи, использовать представительные навески почвы (до 12 мг), обходиться без химической подготовки и специальных калибровочных образцов. Нижний предел определяемых содержаний в сухой почве составляет, в мг/кг: Pb – 0.002, Cd – 0.1, Se – 10, Au – 3. Он достаточен для контроля ПДК и золотонности породы. Обеспечена регулировка чувствительности для измерения концентрации Zn, Si, Al и Fe, содержание которых в почве достигает десятков процентов. Правильность проверена на образцах почв СП-1, СП-2 и СП-3, $S_r < 5\%$.

Ключевые слова: прямой атомно-абсорбционный анализ, графитовый атомизатор, двухстадийная зондовая атомизация, почва, суспензия.

Захаров Юрий Анатольевич – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей физики Казанского (Приволжского) федерального университета.

Область научных интересов – атомно-абсорбционная спектрометрия.

Автор 80 научных публикаций.

Кокорина Олеся Борисовна – магистр физики, инженер кафедры общей физики Казанского (Приволжского) федерального университета.

Область научных интересов – атомно-абсорбционная спектрометрия.

Автор 20 научных публикаций.

Григорьян Борис Рубенович – канд. биологич. наук, доцент, заведующий кафедрой почвоведения Казанского (Приволжского) федерального университета.

Область научных интересов – почвоведение и агрохимия.

Автор 125 научных публикаций.

Окунев Родион Владимирович – аспирант Казанского (Приволжского) федерального университета.

Область научных интересов – аналитические методы в почвоведении.

Ирисов Денис Сергеевич – магистр физики, директор ООО «Атзонд».

Область научных интересов – атомно-абсорбционная спектрометрия.

Автор 15 научных публикаций.

Хайбуллин Рустем Раисович – инженер ООО «Атзонд».

Садыков Марат Фердинантович – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры промышленной электроники Казанского государственного энергетического университета.

Область научных интересов – физическое приборостроение.

Автор 70 научных публикаций.

Гайнутдинов Азат Робертович – студент кафедры промышленной электроники Казанского государственного энергетического университета.

Введение

Электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия (ЭТААС) с графитовой печью в качестве атомизатора традиционно считается методом определения следовых элементов. Такой статус обусловлен рекордной чувствительностью и в то же время узким диапазоном определяемых концентраций, составляющим всего один-два порядка [1]. По этому показателю она проигрывает методам эмиссионного спектрального анализа и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Однако у ЭТААС есть уникальное преимущество – возможность прямого введения твердых проб в атомизатор, в частности, в виде суспензий [1-4]. Это особенно важно для исследования почв, грунтов, донных отложений, горных пород и многих других объектов. Ведущие фирмы оснастили свои приборы автодозаторами с ультразвуковым перемешивателем суспензий, а также со встроенными микровесами для взятия навесок непосредственно на графитовой платформе Львова. Тем не менее, прямой анализ твердых проб в коммерческих трубчатых печах с одностадийной атомизацией (ОА) пока не нашел широкого применения. Это обусловлено серьезными техническими и методическими трудностями. Так, например, навеска пробы должна быть представительной, т.е. достаточно массивной. На платформе с приемлемой точностью можно взвешивать и загружать в печь до 5 мг вещества. Как правило, такие навески создают сильное неселективное поглощение, с которым спектрометры не справляются. Кроме того, проявляются матричные помехи различной природы, в частности, из-за вытеснения паров аналита избытком паров матрицы [5]. Для градуировки спектрометра необходимы адекватные по составу стандартные образцы. Предлагаемая в ряде опубликованных методик прямого анализа градуировка по методу стандартных добавок с использованием растворов элементов не является априори пригодной для всех анализируемых объектов. Этот способ градуировки требует предварительного полного смешивания пробы с добавкой, как правило, в жидкой фазе, чего в случае дозирования в печь твердых проб добиться сложно. Отмеченные трудности свидетельствуют о необходимости дальнейшей разработки приборов и методик прямого атомно-абсорбционного анализа твердых проб. Существенным стимулом для развития этого направления также является желание избежать трудоемкой процедуры растворения проб [6-8]. Новейшие атомно-абсорбционные методики анализа суспензий почв и донных отло-

жений в серийных трубчатых графитовых печах, не отраженные в предыдущих ссылках (In [9], Ge [10], Mn, Sr, Ba [11], Ga [12], Sn, Ti [13], Ag, Au [14], V, Mo, Cr [15], Co, Ni, Cu [16], Hg [17], Pb, Cd, Tl [18], Se [19], As, Sb [20]), тоже требуют довольно сложной пробоподготовки. Для снижения матричных помех, в основном обусловленных соединениями Si и Al, суспензии готовят на основе фтороводородной и других кислот с добавлением химических модификаторов индивидуально для каждого элемента, что не очень удобно. Реализовать эти методики в полной мере удастся только на спектрометрах с Зеемановским корректором фона. Дейтериевый корректор далеко не всегда справляется с фоном [19]. В [21] разработаны методики определения Cd, Pb, Cu, Co, Ni, Cr, V и As, основанные на оптимизации скорости нагрева печи, чтобы отделить сигнал атомной абсорбции от импульса неселективного поглощения по шкале времени. Градуировка предлагается по водным растворам солей элементов, опираясь на не очень надежное предположение об отсутствии матричных влияний на амплитуду импульса абсорбции. Эти методики, как отмечают сами разработчики, имеют ограничения по химическому составу почв: $\text{SiO}_2 \leq 92$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 20$, $\text{CaO} \leq 12$, $\text{MgO} \leq 3$, $\text{K}_2\text{O} \leq 2.5$, $\text{Na}_2\text{O} \leq 2$ % мас.

Из проведенного обзора существующих трудностей следует, что для экспрессного прямого атомно-абсорбционного анализа твердых проб необходимо обеспечить три основных требования: 1) устранить чрезмерное неселективное поглощение; 2) реализовать полное смешение пробы со стандартной добавкой любой природы непосредственно в атомизаторе; 3) иметь возможность регулировать чувствительность детектирования на много порядков, в том числе в сторону уменьшения (для определения макроэлементов).

Эти требования можно реализовать с помощью двухстадийной зондовой атомизации (ДЗА) [22-28]. Суть метода состоит в следующем. Пробу в виде суспензии и стандартный раствор дозируют в серийный атомизатор с продольным или поперечным нагревом (типа HGA или THGA), затем высушивают и атомизируют обычным образом с внутренним продувом печи аргоном. При этом пар пробы выходит из дозировочного отверстия печи наружу и аналит конденсируют на подставном вольфрамовом зонде с комнатной температурой. Неконденсирующиеся на зонде фракции паров пробы (оксиды азота и углерода, галогены, их соединения и т.п.) удаляются. При последующем погружении зонда в нагретую печь для испарения конденсата и регистрации аналитического

сигнала они уже не могут помешать. Более того, элементы пробы и стандартной добавки, оседая на зонде, оказываются внедренными в единую матрицу, т.е. полностью перемешаны. Поэтому сигнал атомной абсорбции от испарения пробы в виде такого конденсата пригоден для градуировки по методу стандартных добавок. При повышенных содержаниях элемента в пробе, приводящих к резкому увеличению аналитического сигнала, можно уменьшить количество конденсата, образующегося на зонде без снижения навески, вносимой в печь пробы. Это достигается усилением потока аргона и увеличением расстояния между зондом и дозирующим отверстием на стадии конденсации. Такие приемы успешно апробированы нами на жидких пробах и позволяют детектировать с помощью стержневого зонда 33 из 59 доступных для ЭТААС элементов на их самых чувствительных спектральных линиях: Ag, Al, As, Au, B, Be, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Ir, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Sb, Se, Si, Sn, Te, Tl, V и Zn, а также Ba и Ca на менее чувствительных линиях 350.1 и 239.9 нм соответственно. Остальные элементы имеют резонансные линии в длинноволновой части спектра и не могут детектироваться на них из-за засветки фотоприемника, создаваемой стержневым зондом.

Целью данной работы является исследование аналитических и функциональных возможностей, предоставляемых новым прибором – зондовой приставкой АТЗОНД-1 для осуществления прямого атомно-абсорбционного анализа твердых проб в виде суспензий в серийных трубчатых графитовых печах на примере определения содержания микроэлементов Pb, Zn, Cd, Se, Au и макроэлементов Si, Al, Fe в почвах.

Аппаратура и материалы

Использовали спектрометр ААС-30 (Германия) с графитовым атомизатором ЕА-3 и автодозатором МРЕ, лампы полого катода. Выбранные спектральные линии элементов, нм: Pb 283.3; Zn 213.9, Cd 228.8, Au 242.8, Si 288.2, Al 309.3, Fe 248.3. Для Se (196.0 нм) применяли высокочастотную лампу EDL-1. Атомизатор оснащен приставкой – манипулятором зонда АТЗОНД-1 (Россия). Зонд изготовлен из прямого отрезка вольфрамовой проволоки длиной 40 мм и диаметром 1 мм.

Применяли стандартные пиропокрытые графитовые трубчатые печи продольного нагрева длиной 28 мм, внутренним диаметром 6 мм и толщиной стенок 1 мм. Спектрометр градуировали водными растворами солей указанных элементов, приготовленными из стандартных образцов типа ГСОПМ. Аналитическим сигналом служила интегральная атомная абсорбционность. Атомизатор продували аргоном высокой чистоты.

В качестве анализируемых объектов использовали государственные стандартные образцы почв марки СП-1 (курский чернозем), СП-2 (московская

дерново-подзолистая) и СП-3 (прикаспийская светло-каштановая). Для определения микроэлементов из образца почвы готовили суспензию с концентрацией 50 г/л в пластиковом флаконе вместимостью 15 мл с крышкой помещением навески 700 мг и доведением до объема 14 мл 50 %-м водным раствором глицерина. Вязкость глицериновой суспензии не позволяла частицам почвы быстро оседать на дне стаканчика автодозатора после взбалтывания перед очередным дозированием. Для определения макроэлементов использовали суспензию 1 г/л. Ее получали разбавлением 50 %-м водным раствором глицерина одного миллилитра суспензии 50 г/л в пластиковом флаконе вместимостью 50 мл. Такие же суспензии готовили на чистой воде, чтобы проверить характеристики дозирования ручным дозатором при отборе аликвоты сразу же после взбалтывания флакона. На стенку печи наносили от 5 до 240 мкл суспензии в зависимости от элемента. Стандартные растворы при градуировке прибора дозировали в печь отдельно от суспензии. Преобразование пробы в процессе фракционирования изучено на электронном сканирующем микроскопе СМА-PHENOM.

Результаты и их обсуждение

Настройка приставки АТЗОНД-1. Приставка изготовлена в виде робота, состоящего из двух шаговых двигателей для перемещения штанги с зондом в горизонтальном и вертикальном направлениях относительно атомизатора, блока управления и компьютера (рис. 1). Приставка легко помещается рядом с атомизатором в сравнительно узкой шахте спектрометра ААС-30 и спектрометров других моделей. Она не препятствует присоединению к атомизатору автодозатора и использованию их в штатном режиме. Для уменьшения перекрытия просвечивающего пучка зондом атомизатор сместили по горизонтали от оптической оси на 1 мм. Движение зонда осуществляется по компьютерной программе, синхронизированной с температурно-временной программой атомизатора. Оптимизированные для выбранных элементов параметры даны в табл. 1 и 2. Юстировка поло-

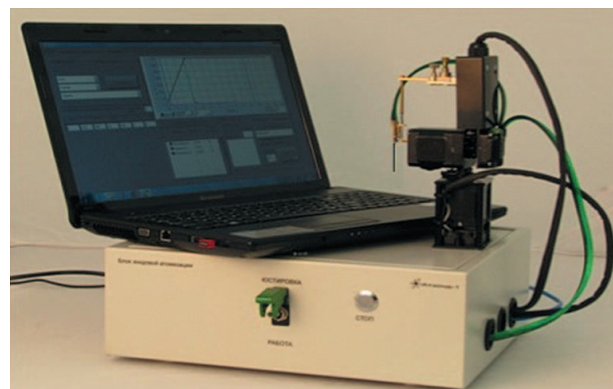


Рис. 1. Приставка АТЗОНД-1 с блоком управления и компьютером

Таблица 1

Температурная программа для определения содержания микроэлементов

Стадия	T, °C	Время, с		Внутренний поток Ar, мл/мин	Зонд над дном печи, мм
		Подъем	Выдержка		
I - дозирование	25	—	—	0	90
II - сушка	100	5	30	250	90
III - пиролиз	300	5	15	250	90
IV - первичная атомизация	1500 - Cd; 1800 - Au, Se; 2000 - Pb; 2100 - Zn;	1	3	40; 280 - Zn	9; 20 - Zn
V - очистка	2600	1	5	280	90
VI - атомизация и регистрация	2000 - Pb; 2100 - Cd, Zn; 2500 - Au, Se;	1	5	0	1
VII - очистка	2800	1	5	280	1
XIII - охлаждение	25	5	5	280	1

Таблица 2

Температурная программа для определения содержания макроэлементов

Стадия	T, °C	Время, с		Внутренний поток Ar, мл/мин	Зонд над дном печи, мм
		Подъем	Выдержка		
I - дозирование	25	—	—	0	90
II - сушка	120	5	20	160	90
III - пиролиз	1300	13	10	160	90
IV – атомизация	2800	1	10	280	22 - Si; 18 - Fe, Al
VI - охлаждение	25	5	5	280	22 - Si; 18 - Fe, Al
VII - атомизация	2800	1	10	280	22 - Si; 18 - Fe, Al
VIII - охлаждение	25	5	5	280	22 - Si; 18 - Fe, Al
IX - атомизация и регистрация	2500 - Fe; 2600 - Al; 2700 - Si	1	5	0 - Si, Fe; 80 - Al	1
X - очистка	2800	1	10	280	1
XI - охлаждение	25	5	5	280	1

жения кончика зонда относительно дозировочного отверстия печи выполняется посредством винтов на штанге с зондом, выносного радио-джойстика и веб-камеры, показывающей на экране компьютера полость печи. Синхронизация манипулятора и спектрометра осуществляется путем соединения сигнального кабеля приставки с питанием клапана подачи аргона для внешнего обдува печи. Срабатывание клапана запускает манипулятор. Кроме этого, в блоке управления манипулятором имеется аналого-цифровой преобразователь для записи в память персонального компьютера сигналов абсорбции с выхода спектрометра.

Параметры температурно-временной программы для ДЗА простых водных растворов элементов, содержатся в компьютерной базе данных

приставки. Они легко переносятся в спектрометр благодаря оригинальному интерфейсу АТЗОНД-1 (рис. 2). Пользователь открывает нужный файл с названием химического элемента, и параметры программы выводятся на экран в табличном и графическом виде. Моменты времени перемещения зонда обозначены на графике цветными вертикальными отрезками – метками. Координаты меток с шагом 10 мс отображаются в таблице под графиком. При необходимости программу можно оптимизировать и сохранить в отдельном файле, добавив необходимую сопутствующую информацию с учетом особенностей анализируемого образца. Для этого спектрометр настраивают так, чтобы регистрировать на одном графике импульсы первичной и вторичной атомизации. На рис. 3 представлен типичный пример такой

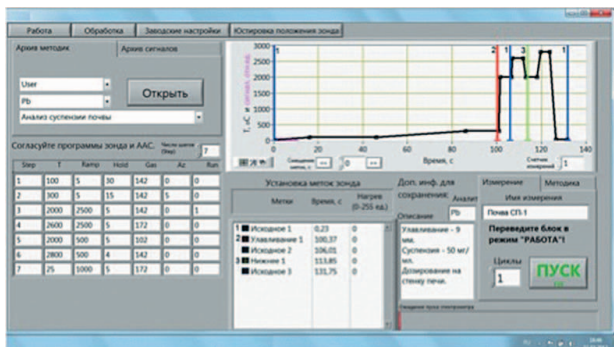


Рис. 2. Компьютерный интерфейс АТЗОНД-1 с табличным и графическим представлением температурно-временной программы атомизатора для синхронизации работы приставки и спектрометра. Цифрами 1-3 на графике обозначены метки времени перемещения зонда

регистраграммы при атомизации суспензии почвы. Первичный сигнал атомизации сопровождается сильным неселективным поглощением (пунктирная линия 3), препятствующим нормальной регистрации атомной абсорбции (виден эффект перекомпенсации). Этот поток паров фракционируется на зонде. После очистительного отжига печи при повышенной температуре ее охлаждают до температуры оптимальной для получения финального аналитического сигнала, и затем вводят зонд в печь. Зонд, частично перекрывая просвечивающий пучок, создает ступеньку неселективного поглощения. На его фоне возникает вторичный импульс неселективного поглощения от конденсата пробы, который существенно меньше первичного из-за фракционирования паров. Поэтому вторичный импульс атомной абсорбции не испытывает прежних помех.

Допустимым считается, если в отсутствие матричных влияний вторичный импульс атомной абсорбции по площади меньше первичного не более чем в полтора-два раза при расстоянии между кончиком зонда и дозирующим отверстием печи 2-3 мм и внутреннем продуве аргоном 40-80 мл/мин [22-25]. Это легко проверить, используя водный стандартный раствор определяемого элемента. По подобной регистраграмме оценивают содержание элемента в реальной пробе и принимают решение о том, в каком варианте применить зонд.

Если вторичный импульс имеет амплитуду в оптимальном диапазоне абсорбционности 0.1-0.5 Б, то можно сразу проводить градуировку и расчет концентрации.

Если первичный и, соответственно, вторичный сигналы очень малы для надежного фотометрирования, то определяемый элемент можно сконцентрировать на зонде перед финальным испарением конденсата, и таким образом повысить чувствительность с одновременным удалением матричных помех так, как это показано в [23].

Если сигнал превышает обозначенный уровень, то пробу необходимо разбавить с помощью зонда, то есть повторить измерение этого образца, усилив

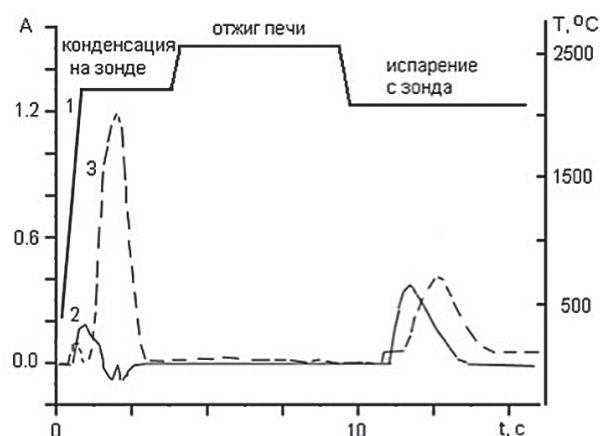


Рис. 3. Типичная регистраграмма абсорбции в процессе ДЗА суспензии почвы при оптимизации температурно-временной программы печи. Температура печи (1), сигналы атомной (2) и неселективной (3) абсорбции

продувку аргоном на первичной стадии атомизации и/или отодвинув зонд от дозирующего отверстия. Одно-два пробных измерения позволяют получить аналитический сигнал в оптимальном диапазоне абсорбционности и затем, проведя градуировку при этих условиях, определить искомую концентрацию.

На практике нередко бывает так, что пары матрицы полностью подавляют сигнал атомной абсорбции на первой стадии атомизации (рис. 3). Однако после фракционирования таких паров на зонде аналитический сигнал отчетливо проявляется. В таком случае зонд необходимо удерживать над дозирующим отверстием в течение всего времени первичной атомизации. Если отрезок времени существования первичного импульса атомной абсорбции на регистраграмме четко определен, то зонд разумно подносить к дозирующему отверстию именно на этот период, чтобы не улавливать те пары матрицы, которые появляются до и после вылета атомной фракции. Этот прием [26, 28] дополнительно освобождает вторичный сигнал от помех. Таким образом, приставка АТЗОНД-1 предоставляет аналитику дополнительные инструментальные способы оптимизации аналитического сигнала, когда возможности ОА исчерпаны.

Преобразование пробы в результате фракционирования на зонде. Фотография исходного порошкообразного образца почвы СП-1 показана на рис. 4, а. Размер частиц почвы достигает 20 мкм. На рис. 4, б видна светлая после очистительного отжига вольфрамовая поверхность зонда с черными крупинками приставшего графита. Пар почвы, осаждающаяся на зонде, формирует сплошной слой тонкодисперсного вещества с размером кристалликов менее 1 мкм (рис. 4, в). Такое преобразование положительно сказывается на аналитическом сигнале, так как, во-первых, почва, изначально содержащая органические компоненты, полностью минерализуется, во-вторых, исчезает

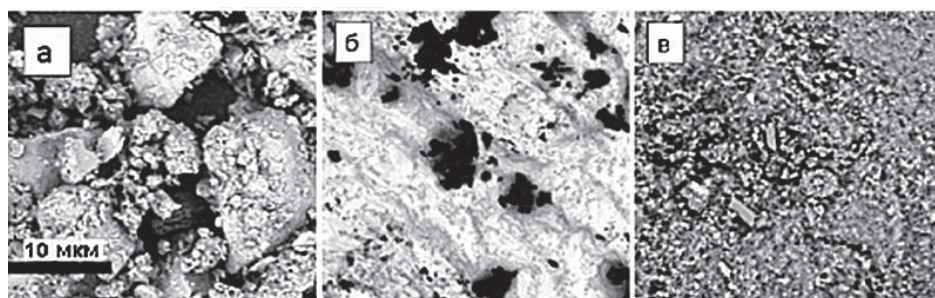


Рис. 4. Фотографии исходных частиц суспензии почвы СП-1 (а), поверхности вольфрамового зонда отожженной (б) и после конденсации на ней паров почвы (в)

зависимость от исходной дисперсности суспензии и, в-третьих, проба компактно локализуется в центре стабилизированной по температуре печи. Действительно, эксперименты с водными растворами элементов показали, что относительное стандартное отклонение S_r величины вторичного импульса атомной абсорбции практически не отличается от S_r первичного импульса. Причем в случае реальных проб значение S_r вторичного сигнала не изменялось даже тогда, когда первичный импульс не удавалось регистрировать из-за матричных помех. Известным недостатком ОА массивных проб является образование конденсатных отложений матрицы на холодных концах печи и контактах. Для их удаления вынуждены применять многократный отжиг перед каждым последующим измерением, который сокращает время жизни печи. ДЗА не имеет этого недостатка, поскольку первичная атомизация проводится в потоке газа, который выносит весь пар наружу и препятствует его отложениям внутри атомизатора. Поэтому ресурс печи не сокращается, несмотря на двухстадийную атомизацию.

Определение содержания микроэлементов почвы. Мы применили описанные выше способы оптимизации аналитического сигнала при АА определении в почве тех элементов, для которых ОА не позволяет достичь удовлетворительных метрологических характеристик. К ним с уверенностью можно отнести Pb, Cd, Se, Au и Zn. Из табл. 1 видно, что в отличие от ОА нет необходимости

подбирать индивидуальную температуру стадии пиролиза – она одинакова для каждого элемента и служит скорее для полного удаления влаги из суспензии. Температуры стадии первичной атомизации лежат в интервале от 1500 °С для Cd до 2100 °С для Zn. В принципе все выбранные элементы можно атомизировать при одинаковой температуре 2100 °С, но это не целесообразно для ресурса графитовой печи, если можно обойтись низкой температурой. Пятый шаг очистки печи с продувом удаляет из нее остатки труднолетучих компонентов пробы. Температура стадии вторичной атомизации выбрана с учетом летучести определяемых элементов и экономии ресурса печи. Вариация этой температуры в пределах ± 100 градусов не критична для аналитического сигнала. Газовые потоки и положение зонда заданы одинаковыми для всех элементов, кроме Zn, так как для него потребовалось закругление чувствительности спектрометра. Седьмой шаг очищает печь и зонд от остатков пробы, а восьмой шаг необходим для охлаждения зонда в инертной атмосфере. Видно, что ДЗА увеличивает время получения аналитического сигнала по сравнению с традиционной ОА всего на 20-35 с при общей длительности измерительного цикла 60-80 с.

Свинец. Найденное нами содержание Pb совпало с аттестованным значением (табл. 3). Матричные помехи полностью устранены приставкой АТЗОНД-1, и поэтому градуировку можно осуществ-

Таблица 3

Проверка правильности результатов АА определения микроэлементов с помощью приставки АТЗОНД-1 ($n = 5$; $P = 0.95$)

Определяемый элемент	Наименование стандартного образца почвы / аттестованное содержание, мг/кг	Найдено	
		$C \pm \delta$, мг/кг	S_r
Свинец	СП-1 / 16 ± 3	16 ± 2	0.04
	СП-2 / 14 ± 1	14 ± 2	0.05
	СП-3 / 16 ± 3	16 ± 3	0.06
Кадмий	СП-1 / не аттестовано	0.050 ± 0.005	0.04
	СП-2 / не аттестовано	0.060 ± 0.005	0.03
	СП-3 / не аттестовано	0.080 ± 0.005	0.02
Цинк	СП-1 / 52 ± 2	54 ± 3	0.02
	СП-2 / 45 ± 6	44 ± 4	0.03
	СП-3 / 73 ± 2	75 ± 4	0.02

влять по водным растворам свинца. Значимой разницы в погрешности определения при ручном и автоматическом дозировании проб не обнаружено. Это объясняется тем, что аналитический сигнал при ДЗА перестает зависеть от распределения пробы по поверхности печи после дозирования в отличие от сигнала при ОА. При обычных объемах дозируемой в печь суспензии 5-10 мкл нижний предел определяемых содержаний составляет 0.1 мг/кг. Соответствующий сигнал абсорбции по амплитуде равен примерно 0.01 Б. На этом уровне сигнала случайная составляющая погрешности фотометрирования остается приемлемой для количественных измерений [1]. Следовательно, предложенный нами подход позволяет с хорошим запасом по чувствительности и точности контролировать ПДК, составляющую 30 мг/кг [28]. Эксперименты показали, что сигнал атомной абсорбции остается свободным от матричных помех при увеличении объема дозируемой в печь суспензии вплоть до 240 мкл. Большое количество пробы создает слишком сильное неселективное поглощение при атомизации с зонда. Соответственно, нижний предел измерения содержания Рb в почве с помощью приставки АТЗОНД-1 и стержневого зонда около 2 мкг/кг. Предел обнаружения, вычисляемый по критерию 3 σ холостого опыта, как правило, на порядок ниже.

Кадмий. Содержание кадмия в исследуемых нами образцах почв не аттестовано. Тем не менее, с помощью приставки АТЗОНД-1 оно в них надежно измеряется. Правильность представленных в табл. 3 результатов проверена градуировкой по методу стандартных добавок водных растворов кадмия. Уровень неселективного поглощения на аналитической линии Cd существенно выше, чем на линии Рb. Поэтому свободный от помех сигнал абсорбции получается при дозировке в печь не более 10 мкл приготовленной нами суспензии (т.е. 0.5 мг почвы). Тем не менее, этого количества пробы достаточно для надежного контроля содержания кадмия на уровне ПДК 2 мг/кг [28], так как нижний предел измерения содержания Cd в почве получается равным 0.1 мг/кг.

Селен. Пример полного подавления импульса атомной абсорбции селена с амплитудой 0.6 Б от водного раствора добавкой суспензии, содержащей 0.3 мг почвы, при ОА показан в работе [19], где исследовано влияние на этот процесс со стороны оксидов кремния, алюминия и железа – основных компонентов почвы. Предел обнаружения селена без химической обработки суспензии в этом случае превышает ПДК 10 мг/кг [28]. Известно, что температура атомизации и время, необходимые для полного испарения селена из почвы в графитовой печи, заметно меньше, чем для Si, Al и Fe. Поэтому стадия улавливания селена на зонде при оптимальной для него температуре атомизации в принципе позволяет частично отделить труднолетучую матрицу, остатки которой удаляются из печи

на последующей стадии промежуточного отжига. С приставкой АТЗОНД-1 предел обнаружения Se составил 1 мг/кг. Содержание в исследуемых нами образцах почв оказалось ниже этой величины, что вполне естественно, так как обычный фон находится на уровне 0.5 мг/кг [19]. Диапазон измерения повышенных концентраций в наших образцах был определен методом «введено-найденно» с помощью водных стандартных добавок селена к суспензии. В результате минимальное количественно определяемое содержание селена в почве составило необходимые для экологического контроля 10 мг/кг. Образец такой концентрации создает импульс абсорбции с амплитудой 0.01 Б.

Золото. Определение золота в почвах и близких по составу горных породах интересно в первую очередь для геологоразведки. Согласно литературным данным первичный атомно-абсорбционный импульс водного раствора Au, например, с амплитудой 0.2 Б полностью подавляется и сопровождается сильным неселективным поглощением, если в печь добавить 0.3 мкг почвы. Соответствующие сигналы при ОА показаны в работе [14]. По этой причине детектировать Au в суспензиях почв и донных отложений с помощью ОА без химической обработки суспензий невозможно, если его содержание менее 100 мг/кг. Такой чувствительности явно недостаточно, например, при оценке золотоносности породы с критерием 3 мг/кг.

При использовании ДЗА сигнал атомной абсорбции на линии 242.8 нм от водного раствора Au не испытывает помех при внесении в печь до 2 мг почвы. Учитывая, что характеристическая масса Au для графитовых атомизаторов около 20 пг [1, 3], то предел его обнаружения в почвах и аналогичных по составу грунтах составляет 0.01 мг/кг. Содержание золота в исследуемых образцах оказалось меньше этого предела. Теперь, применяя АТЗОНД-1, достаточно размолоть породу в порошок по установленным правилам, приготовить из него суспензию с концентрацией 70 мг/мл и ввести в атомизатор 40 мкл полученной пробы, чтобы через полторы минуты работы спектрометра получить аналитический сигнал, пригодный для оценки золотоносности. В геологоразведке представительность пробы особенно важна. Поэтому берут навески породы, достигающие десятков мг. Такие навески растворяют, а золото концентрируют на сорбенте. Например, в работе [29] предложена сорбция благородных металлов на кремнийорганический сорбент ПСТМ-3Т массой 200 мг из растворов, полученных после кислотного разложения навесок породы 10 г для последующего дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа вдуванием высушенного сорбента с пределом измерения 0.001 мг/кг. Расходятся такие реагенты как HNO_3 , HF, HCl, H_3BO_3 , Na_2O_2 , Na_2CO_3 и дорогостоящие стандартные образцы для градуировки. Достигается 50-кратное концентрирование при общих затратах времени более 8 часов. Только на

сушку сорбента перед вдуванием уходит около 2 часов. Полученные нами данные показывают, что применение приставки АТЗОНД-1 может существенно сократить расходы на определение золота в породах и гарантировать представительность проб. Это реализуется разными путями. Во-первых, можно готовить мелкодисперсную хорошо усредненную суспензию породы и проводить многократные измерения с последующим усреднением результатов. Простой расчет показывает, что 10 г породы можно пропустить через атомно-абсорбционный спектрометр за 500 циклов измерения в полностью автоматическом режиме менее чем за 2 часа. Причем параллельно будет получена дополнительная информация о дисперсности частиц золота в породе. Во-вторых, приставка АТЗОНД-1 позволяет сократить время анализа по методикам на основе применения сорбентов. Например, путем прямого анализа суспензии самого сорбента с поглощенным Au (кремниевая основа сорбента аналогична основе исследованной нами почвы), экономя на стадии его подготовки к вдуванию в дугу и дополнительно выигрывая в чувствительности и селективности за счет метода атомной абсорбции.

Предлагаемый подход, по-видимому, применим для Pt и Pd, которые часто определяют в породах параллельно с золотом.

Цинк. Как известно, по сравнению с другими элементами атомно-абсорбционное определение Zn характеризуется наибольшей чувствительностью – характеристическая масса в отсутствие матричных помех достигает 0.04 пг на линии 213.9 нм при ОА. Соответственно содержания Zn в пробах, дозируемых в атомизатор, должны составлять примерно от десяти до двухсот характеристических масс, то есть от 0.4 пг до 80 пг, чтобы попасть в оптимальный диапазон градуировочного графика. Содержание Zn даже в 5 мкл приготовленных нами суспензий почв составляет от 11250 пг до 18250 пг. Единственная доступная менее чувствительная линия в спектре цинка 307.6 нм грубее в 8000 раз [30], и, казалось бы, подходит для анализа. Однако

ее применение при ОА, с одной стороны, требует специальных стандартных образцов такого же матричного состава, как и анализируемая проба, а с другой, не всегда избавляет от сильного не-селективного поглощения. Действительно, эксперимент со стандартной добавкой Zn к суспензии почвы выявил матричные помехи. Поэтому переход на эту слабую линию не устраняет проблемы. Более того, даже для простых водных растворов, где отсутствуют матричные влияния, интервал содержаний Zn должен составлять 3200-160000 пг для этой линии. Пробы же с промежуточным содержанием необходимо разбавлять до сорока раз, чтобы затем профотометрировать на более чувствительной короткой длине волны. Во-первых, автодозаторы спектрометров не обеспечивают такого разбавления, поэтому его приходится проводить в дополнительной емкости вручную. Во-вторых, такое сильное разбавление недопустимо, так как ухудшается представительность суспензии. ДЗА позволяет легко преодолеть указанные неудобства. Благодаря усиленному продуву атомизатора на стадии первичной атомизации и эмпирически подобранному более высокому положению зонда над дозирующим отверстием (см. табл. 1, Стадия IV), удастся сконденсировать нужную уменьшенную порцию паров цинка для последующего измерения их абсорбции в оптимальном по точности диапазоне работы спектрометра, не перестраиваясь с основной линии 213.9 нм. В данном случае, зондовый манипулятор позволил плавно уменьшить чувствительность определения почти в 15000 раз и обеспечил правильный и достаточно точный результат методом стандартных добавок, взятых в виде простых водных растворов. Итак, диапазон определяемых концентраций цинка на линии 213.9 нм чисто инструментальным способом [32] удалось расширить на четыре порядка. Если перейти на линию 307.6 нм, то это добавит еще почти четыре порядка. При этом спектрометр будет способен точно регистрировать аналитические сигналы цинка, составляющего уже десятки процентов от

Таблица 4

Проверка правильности результатов АА определения макроэлементов с помощью приставки АТЗОНД-1 ($n = 5$; $P = 0.95$)

Определяемый элемент	Наименование стандартного образца почвы / аттестованное содержание, %	Найдено	
		$C \pm \delta$, %	S_r
Кремний	СП-1 / 32.4 ± 0.2	32 ± 3	0.03
	СП-2 / 36.5 ± 0.1	35 ± 3	0.03
	СП-3 / 30.7 ± 0.1	31 ± 3	0.03
Железо	СП-1 / 2.6 ± 0.05	3 ± 0.1	0.02
	СП-2 / 2.04 ± 0.05	2 ± 0.1	0.02
	СП-3 / 3.36 ± 0.04	3 ± 0.1	0.02
Алюминий	СП-1 / 5.4 ± 0.1	5 ± 0.3	0.02
	СП-2 / 5.2 ± 0.1	5 ± 0.3	0.02
	СП-3 / 6.6 ± 0.1	7 ± 0.3	0.02

исследуемой пробы. Работу спектрометра в таком диапазоне содержаний иллюстрируют данные об определении макроэлементов почвы Si, Al, и Fe.

Определение содержания макроэлементов почвы

Кремний. Содержание Si в исследуемых нами образцах почв достигает почти 40 % мас. (см. табл. 4). Оно слишком велико для прямого атомно-абсорбционного определения в серийных графитовых атомизаторах с ОА. Поэтому кремний в таких пробах в настоящее время определяют другими методами. Однако быстрое определение как можно более широкого круга элементов из приготовленной суспензии на одном атомно-абсорбционном спектрометре представляется привлекательным для многих лабораторий. Использованная нами линия Si 288.2 нм в 20 раз менее чувствительна и достаточно интенсивна по сравнению с резонансной линией. Первичную атомизацию (стадия IV табл. 2) проводили при усиленном внутреннем продуве 280 мл/мин, а зонд устанавливали в 22 мм над дном печи. При таком значительном удалении на зонд попадает существенно уменьшенная часть выдуваемых из дозирующего отверстия печи паров кремния. Очевидно, лимитирующим обстоятельством в таком подходе является скорость испарения аналита при максимально возможных температуре и времени первичной атомизации. Важно, чтобы все атомы аналита попали в поток паров, омывающий зонд. На рис. 5 представлена типичная настроечная регистраграмма абсорбции кремния из суспензии СП-2, дозированной в печь в объеме 25 мкл. Сигнал стадии первичной атомизации (1) в данной ситуации является очень большим (зашкаливает). За десятисекундный шаг нагрева при 2800 °С Si не успел полностью испариться. Поэтому этот шаг повторили после промежуточного охлаждения печи, не смещая зонда из положения улавливания. В результате получили импульс (2), свидетельствующий о том, что теперь весь Si покинул печь. После промежуточного охлаждения печи (с 30-й по 40-ю секунду регистраграммы) ее снова нагрели, внутренний продув отключили и ввели зонд. В результате испарения конденсата финальный сигнал (3) оказывается в

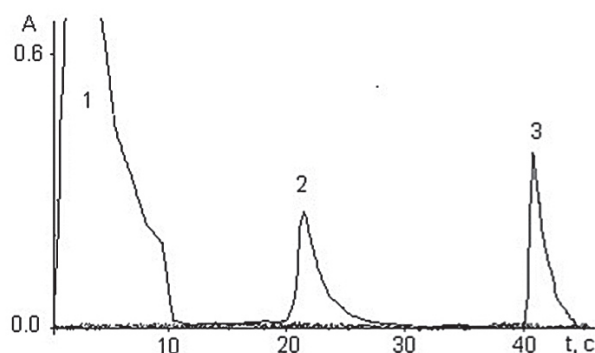


Рис. 5. Первичные (1, 2) и финальный (3) сигналы атомной (сплошная линия) и неселективной (пунктир) абсорбции 9.14 мкг Si суспензии почвы при ДЗА

оптимальном диапазоне абсорбционности. После того как температурно-временная программа оптимизирована, выводить на экран всю регистраграмму рис. 5 не обязательно: время регистрации можно ограничить длительностью финального импульса (3). Рис. 6, а показывает градуировочный график для кремния, построенный введением различных количеств (от 5 до 30 мкл) суспензии почвы. Тип почв не влиял на его наклон. Несложный расчет по графику показывает, что с помощью зондовой приставки удалось понизить чувствительность детектирования Si на выбранной линии в 94 раза, а если отталкиваться от его наиболее чувствительной линии 251.6 нм, то в 1875 раз.

Железо и алюминий. При переходе от Si к определению Fe и Al параметры атомизации меняются незначительно (табл. 2). Регистраграммы аналогичны рис. 5, а соответствующие градуировочные графики показаны на рис. 6, б и в. Характеристическая масса Fe за счет зонда увеличена в 550 раз с 5 пг до 2750 пг, а у Al – в 1430 раз, благодаря дополнительному загроблению сигнала продувом атомизатора аргоном на стадии регистрации. Известно, что Al относится к группе элементов (Yb, Mn, La), ОА которых сопровождается возникновением случайных всплесков абсорбции на фоне основного сигнала [33, 34]. Из-за них определять повышенные содержания Al на единственной менее чувствительной (в 6 раз) и подходящей по интенсивности линии 394,4 нм

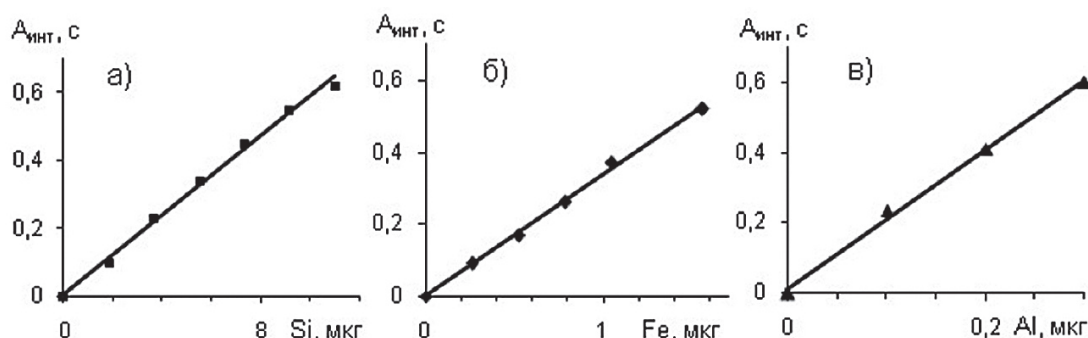


Рис. 6. Градуировочные графики для определения Si (а), Fe (б) и Al (в) в графитовой печи в режиме загробления чувствительности с помощью ДЗА

невозможно. Перегонка Al на вольфрамовый зонд с последующим испарением его в изотермичной печи устраняют первопричину всплесков (непосредственный контакт пробы с графитом на фоне нарастающей температуры) и позволяют проводить измерения без такого рода помех в гораздо более широком диапазоне концентраций.

Выводы

Показана эффективность двухстадийной зондовой атомизации для прямого атомно-абсорбционного анализа суспензий почв на примере определения Pb, Cd, Se, Au, Zn, Si, Al и Fe с помощью компактной автоматизированной приставки АТЗОНД-1 к стандартной графитовой печи. Существенно снижены матричные помехи. Это дает возможность вносить в печь представительные навески почвы (до 12 мг), определять валовое содержание токсичных микроэлементов на уровне ПДК и золотонность породы. Реализована регулировка чувствительности для прямого измерения концентрации макроэлементов, содержание которых в почве достигает десятков процентов. Обеспечена корректность градуировки спектрометра методом добавок независимо от природы стандартных образцов. Погрешность определения содержания как микро-, так и макроэлементов менее 15 % при $n = 5$ и $P = 0.95$. Время на измерение аналитического сигнала не превышает 1.5 минут. Таким образом, оснащение спектрометра приставкой АТЗОНД-1 для осуществления двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи позволяет существенно расширить аналитические возможности и исключить химическую пробоподготовку.

Авторы признательны к.х.н. Ширяевой О.А. и к.х.н. Дальновой О.А. (ГИРЕДМЕТ, г. Москва) за полезное обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. 782 с.
2. Kurfürst U. Solid Sample Analysis: Direct and Slurry Sampling Using GF-AAS and ETV-ICP. Berlin: Springer, 1998. 423 p.
3. Schlemmer G., Radziuk B. Analytical Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry: A Laboratory Guide. Basel: Birkhauser. Verlag, 1999. 266 p.
4. Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). A literature review from 1990 to 2000 / M.J. Cal-Prieto et [al.] // Talanta. 2002. V. 56. P. 1-51.
5. Holcombe J.A. Vapor expulsion and loss from a graphite furnace atomizer // Spectrochim. Acta. 1983. V. 38B. P. 609-615.
6. Пройдакова О.А., Васильева И.Е. Способ совершенствования схем пробоподготовки и атомно-абсорбционного анализа геохимических проб // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75, № 4. С.6-15.

7. Анализ силикатных материалов с использованием микроволновой пробоподготовки / Н. В. Корсакова и [др.] // Завод. лаб. 2009. Т. 75, № 4. С. 23-27.
8. Способы пробоподготовки почвы, донных отложений и твердых отходов для атомно-абсорбционного определения тяжелых металлов / В.И. Сафарова и [др.] // Завод. лаб. 2010. Т. 76, № 2. С. 10-14.
9. Lopez-Garcia I., Rivas R.E., Hernandez-Cordoba M. Use of sodium tungstate as a permanent chemical modifier for slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometric determination of indium in soils // Anal. Bioanal. Chem. 2008. V. 391. P. 1469-1474.
10. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of germanium in soils using ultrasound-assisted leaching / I. Lopez-Garcia et [al.] // Analytica Chimica Acta. 2005. V. 531. P. 125-129.
11. Use of suspensions for the determination of manganese, strontium, and barium in soil, sediment, and sludge samples by electrothermal atomic absorption spectrometry / I. Lopez-Garcia et [al.] // Atomic Spectroscopy. 2004. V. 25. P. 88-93.
12. ETAAS determination of gallium in soils using slurry sampling / I. Lopez-Garcia et [al.] // J. Anal. Atom. Spectrom. 2004. V. 19. P. 935-937.
13. Determination of tin and titanium in soils, sediments and sludges using electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sample introduction / I. Lopez-Garcia et [al.] // Talanta. 2004. V. 62. P. 413-419.
14. Slurry sampling for the determination of silver and gold in soils and sediments using electrothermal atomic absorption spectrometry / I. Lopez-Garcia et [al.] // Spectrochim. Acta. 2003. V. 58B. P. 1715-1721.
15. Determination of vanadium, molybdenum and chromium in soils, sediments and sludges by electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sample introduction / N. Campillo et [al.] // J. Anal. Atom. Spectrom. 2002. V. 17. P. 1429-1433.
16. Lopez-Garcia I., Sanches-Merlos M., Hernandez-Cordoba M. Slurry Sampling for the Rapid Determination of Cobalt, Nickel and Copper in Soils and Sediments by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry // Mikrochim. Acta. 1999. V. 130. P. 295-300.
17. Lopez-Garcia I., Sanches-Merlos M., Hernandez-Cordoba M. Determination of mercury in soils and sediments by graphite furnace atomic absorption spectrometry with slurry sampling // Spectrochim. Acta. 1997. V. 52B. P. 2085-2092.
18. Lopez-Garcia I., Sanches-Merlos M., Hernandez-Cordoba M. Slurry sampling for the determination of lead, cadmium and thallium in soils and sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry with fast-heating programs // Analytica Chimica Acta. 1996. V. 328. P. 19-25.
19. Lopez-Garcia I., Sanchez-Merlos M., Hernandez-Cordoba M. Fast determination of selenium in soils and sediments using slurry-electrothermal atomic absorption spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 1996. V. 11. P. 1003-1007.

20. Lopez-Garcia I., Sanchez-Merlos M., Hernandez-Cordoba M. Arsenic and antimony determination in soils and sediments by graphite furnace atomic absorption spectrometry with slurry sampling // *Spectrochim. Acta*. 1997. V. 52B. P. 437-443.
21. Кахнович З.Н. Электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия в почвоведении: методология и ее практическая реализация. Дис. ... д-ра с.-х. наук. М., 2004. 240 с.
22. Захаров Ю.А., Гильмутдинов А.Х., Кокорина О.Б. Электротермическая атомизация веществ с фракционной конденсацией определяемого элемента на зонде // *Журн. прикл. спектр.* 2005. Т. 72. С. 124-128.
23. Захаров Ю.А., Кокорина О.Б., Гильмутдинов А.Х. Концентрирование определяемых элементов на зонде в электротермическом атомизаторе // *Журн. прикл. спектр.* 2005. Т. 72. С. 256-259.
24. Пространственная структура поглощающих паров в графитовом атомизаторе поперечного нагрева с зондом / Ю.А. Захаров и [др.] // *Оптика и спектроскопия*. 2006. Т.100. С. 963-970.
25. Динамика фракционной конденсации вещества на зонде для спектрального анализа / Ю.А. Захаров и [др.] // *Оптика и спектроскопия*. 2008. Т. 105. С. 744-749.
26. Способ спектрального анализа / Ю.А. Захаров, О.Б. Кокорина Пат. № 2273843 Рос. Федерация, заявл. 08.10.2004; опубл. 10.04.2006. Бюл. № 10. 5 с.
27. Компьютерное моделирование двухстадийной атомизации в графитовых печах для аналитической атомной спектрометрии / Ю.А. Захаров и [др.] // *Журн. аналит. химии*. 2012. Т. 67, № 8. С. 790-798
28. Захаров Ю. А., Кокорина О. Б. Электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия с двухстадийной зондовой атомизацией и обратной связью по первичному сигналу абсорбции // *Журн. аналит. химии*. 2012. Т. 67, № 6. С. 782-789
29. ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. Введ. 1.04.2006. М.: Бюллетень нормативных актов федеральных органов исполнительной власти 10, 2006.
30. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием сорбента ПСТМ-3Т / И.Е. Васильева и [др.] // *Аналитика и контроль*. 2010. Т. 14, № 1. С.16-24.
31. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М.: Мир, 1976. 358 с.
32. Способ спектрального анализа / Ю.А. Захаров, О.Б. Кокорина. Пат. № 2273842 Рос. Федерация, заявл. 08.10.2004; опубл. 10.04.2006. Бюл. № 10. 6 с.
33. L'vov B.V. Gaseous carbide mechanism of the reduction of oxides by carbon: from a graphite furnace to a blast furnace // *Spectrochim. Acta*. 1989. V. 44B. P. 1257-1271.
34. Mechanism of aluminium spike formation and dissipation in electrothermal atomic absorption spectrometry / M. Lamoureaux et al. // *Spectrochim. Acta*. 1995. V. 50B. P. 1847-1867.

DIRECT ATOMIC ABSORPTION ANALYSIS OF SOILS WITH ACCESSORY ATZOND-1 FOR DOUBLE-STAGE PROBE ATOMIZATION IN THE GRAPHITE FURNACE

Y.A.Zakharov¹, O.B. Kokorina¹, B.R.Grigoryan², R.V. Okunev², D.S. Irisov³, R.R. Haibullin³, M.F.Sadykov⁴, A.R.Gainutdinov⁴

*Departments of ¹General Physics and ²Soil Science of Kazan (Volga region) Federal University
420008, Kazan, Kremlevskaya Str., 18
³ LLC «Atzond»*

420111, Kazan, Chernyshevskii Str., 17/38

*⁴Department of Industrial Electronics of Kazan State Power Engineering University
420066, Kazan, Krasnoselskaya Str., 51
Yuri.Zakharov@kpfu.ru*

The new economic method of the direct atomic absorption analysis of the soils as suspensions (~50 mg/ml) is offered. It is based on the double-stage probe atomization which is carried out by means of an original robotized accessory ATZOND-1 to a commercial graphite furnace. It is possible to remove matrix interferences, to use rather representative sample weight of the soil (up to 12 mg), to do without chemical preparation and special calibration standards. The limits of determination in the dry soil for Pb – 0.002, Cd – 0.1, Se – 10, Au – 3 mg/kg. It is sufficient for maximum allowable concentrations control and gold content in the rock. Sensitivity adjustment for measurement of Zn, Si, Al and Fe concentrations which contents reaches tens percent is provided. Validation is checked using soil reference materials SP-1, SP-2 and SP-3, $S_r < 5\%$.

Keywords: direct atomic absorption analysis, graphite atomizer, double-stage probe atomization, soil, suspension.