

УДК 543

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ТИГЕЛЬНЫХ АТОМИЗАТОРОВ ПРИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ СЛЕДОВ ЭЛЕМЕНТОВ В ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФРАКЦИОННОГО ИСПАРЕНИЯ

В.Н. Орешкин¹, Г.И. Цизин^{2*}

(¹Федеральный исследовательский центр «Пушкинский научный центр биологических исследований»; ²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии; *e-mail: tsisin@analyt.chem.msu.ru)

Показана возможность атомно-абсорбционного определения следов элементов в природных объектах с применением усовершенствованной модели тигельного атомизатора твердых образцов с несколькими зонами конденсации-испарения. Предложен новый вариант фракционного концентрирования, включающий две стадии высокотемпературного и низкотемпературного термического разложения компонентов твердого образца с испарением и конденсацией паров элементов в нагретой и ненагретой зонах. Такой подход способствует более эффективному подавлению неселективных помех и матричных влияний, а также улучшению метрологических характеристик определения элементов в образцах сложного состава.

Ключевые слова: электротермический атомно-абсорбционный анализ, тигельный атомизатор, фракционное испарение.

Электротермическую атомно-абсорбционную (АА) спектрометрию часто применяют для определения ультрамалых количеств редких и рассеянных элементов (Ag, Cd, Hg, Pb, Tl и др.) в объектах окружающей среды и геолого-геохимических образцах. Получили развитие не только варианты анализа растворов, но и варианты прямого анализа твердых образцов и концентратов без предварительной химической пробоподготовки. Такой подход неизменно привлекает внимание аналитиков и геохимиков вследствие упрощения аналитического цикла, уменьшения трудноконтролируемых рисков потерь аналита и внесения загрязнений. Для снижения неселективных помех и матричных влияний в аналитической зоне атомизатора используют разные приемы [1–3]. Весьма эффективно предварительное фракционное испарение твердых образцов с последующей независимой атомизацией конденсата. Этот способ селективного фракционного отделения/концентрирования летучих и среднелетучих элементов [4, 5], давно предложенный в атомно-эмиссионной (АЭ) спектрометрии, постоянно применяют и в АА-анализе [6–16]. В конструкцию атомизаторов вносят изменения – выделяют специальную зону (поверхность) конденсации паров элементов.

Для проведения АЭ- и АА-анализов предложены достаточно простые системы, такие как

«испаритель твердого образца – приемник конденсата», с вертикальным расположением зон испарения и конденсации, работающие на базе графитового тигля с поперечным нагревом, специализированного именно для анализа твердых образцов массой до 10–30 мг и более [5, 6, 12, 15, 17]. В этих системах конструкция тигля остается без изменений. Зона конденсации находится обычно над тиглем (нагреваемым до температуры более 1500 °С) на поверхности близко расположенного графитового стержня (или цилиндра). При увеличении массы образца, температуры и времени фракционного испарения возрастают проблемы, обусловленные влиянием паров основы, нагреванием поверхности конденсации и возможными потерями определяемых элементов. Иной подход использован при определении Ag, Cd, Pb, Tl в концентратах вод, речных и морских взвешей и донных осадках [15]. Предложен тигель-испаритель с двумя вертикально расположенными зонами конденсации: зоной в цилиндре, нагретой до 700–1000 °С, и ненагретой зоной на поверхности стержня, который находится над цилиндром, а не над тиглем (система «тигель – цилиндр – стержень»). Два конденсата после фракционного испарения твердого образца анализировали в трехкамерном графитовом атомизаторе «цилиндр – ячейка – стержень» с двумя

зонами испарения и общей изотермической аналитической зоной в ячейке [15]. Такой подход с промежуточной нагретой зоной конденсации в цилиндре (температура которого значительно ниже температуры тигля с образцом) позволил увеличить температуру испарения, т.е. температуру атомизации образца в тигле, уменьшить помехи в аналитической зоне и потери элементов, а также увеличить массу образца.

Однако применение этого способа не всегда позволяет решать аналитические задачи. На стадии фракционного испарения твердых образцов (особенно органоминеральных) в тигле нередко наблюдаются интенсивное выделение газообразных продуктов, выброс частиц, образование аэрозолей и их конденсация на поверхности цилиндра и стержня. Возрастают помехи в аналитической зоне и ухудшаются метрологические характеристики анализа. Дальнейшее развитие вышеприведенного подхода может заключаться в следующем. Например, если тигельный атомизатор-испаритель дополнить еще одной зоной конденсации, то можно продолжить термическое разложение компонентов образца с фракционным испарением-конденсацией паров элементов в нагретой и ненагретой зонах.

В предлагаемом нами сообщении дана оценка возможности применения усовершенствованной модели тигля-испарителя с зонами конденсации для определения следов элементов в твердых образцах.

Экспериментальная часть

Приборы и оборудование. В настоящей работе, как и ранее, использовали АА-спектрофотометр «Сатурн-2», а также лабораторную многоканальную АА, АФ-установку на основе полихроматора с дейтериевым корректором фона [10, 12, 15]. Приборы оборудованы блоками атомизации, которые представляют собой модификацию базовой модели, рассмотренной в [10]. Эти модели имеют несколько пар охлаждаемых графитовых держателей-электроконтактов, между которыми фиксируют графитовые блоки атомизатора-испарителя – тигель с образцом, цилиндры и стержень. Расстояние между блоками регулируют в пределах 0,5–2,0 мм. Таким образом, была сконструирована система «испаритель твердого образца – приемник конденсата». В этой системе осуществляли термическое разложение и фракционное испарение твердых образцов – конденсацию паров элементов. После завершения цикла фракционного испарения между вторым цилиндром и стержнем устанавливали

(без зазора) другой микроблок – графитовую ячейку с просвечиваемой аналитической зоной, имеющую собственные держатели (электроконтакты). Конструкция трехкамерного атомизатора «цилиндр – ячейка – стержень» не отличалась от использованной в работе [15] (атомизатор позволяет одновременно анализировать два конденсата с испарением элементов в общую изотермическую аналитическую зону в ячейке). В экспериментах использовали тигли высотой 7–12 мм и внутренним диаметром 3–5 мм. Высота цилиндра ≤ 8 мм, а внутренний диаметр 4,5–6,5 мм. Просвечиваемая аналитическая зона в ячейке имела диаметр 2,5–4,0 мм. Все графитовые блоки предварительно обжигали (~ 2100 °С) для удаления загрязняющих примесей. Источниками излучения служили лампы с полым катодом (ЛСП-1,2) и высокочастотные безэлектродные шариковые лампы (ВСБ-2).

Образцы и их подготовка. Анализировали образцы вод, взвесей, донных осадков и почв, полученные при проведении полевых работ в районе Приокско-террасного государственного заповедника (пойма р. Ока) [18]. В тигель-испаритель помещали части мембранного фильтра с образцом взвеси или порошки (до 30–50 мг) взвесей, донных осадков и почв (обычно разбавленных графитовым порошком в соотношении 1:1 и 1:5). Образцы сравнения готовили добавлением растворов элементов в реальные образцы и графитовый порошок. Кроме того, реальные образцы смешивали с графитовым порошком с известным содержанием элементов. В речных водах возможно определение элементов после концентрирования на ДЭТАТА-сорбенте в статических или динамических условиях из нефилтрованных образцов (общее содержание $\text{Эл}_{\text{раст.}} + \text{Э}_{\text{взв.}}$) или фильтратов ($\text{Эл}_{\text{раст.}}$). Методики концентрирования приведены в [15, 18]. В тигель-испаритель дозированно помещали навески ДЭТАТА-концентратов, образцов сравнения, а также концентраты контрольного (холостого) опыта. Динамический вариант концентрирования проводили в тигле-микростолонке, которая и служила испарителем в цикле фракционного испарения.

Определение элементов в твердых образцах и концентратах. Цикл фракционного испарения матрицы в тигле проводили при постепенном повышении температуры до 1700–1900 °С (10–30 с), с некоторой задержкой повышали температуру цилиндра над тиглем до 1000 °С (первой зоны конденсации). На второй стадии цикла температуру этого цилиндра постепенно увеличивали до 1700–1900 °С (5–10 с), а температуру второго

цилиндра до 1000 °С. Конденсаты анализировали в атомизаторе «цилиндр – ячейка – стержень» с общей изотермической зоной в ячейке [15, 17]. Температура автоматизации составляла 1600–2000 °С (3–8 с). На второй стадии фракционного испарения нагревали также тигель, а на стадии атомизации – первый цилиндр. В работе использовали интегральный и импульсный способы регистрации сигналов (Ag 328,1 нм; Cd 228,8 нм; Tl 276,8 нм).

Результаты и их обсуждение

Эксперименты показали перспективность развития предложенного подхода на базе тигельных атомизаторов-испарителей. Систему «тигель – цилиндр – стержень» можно снабдить еще одним блоком – графитовым цилиндром (т.е. использовать блочно-модульный принцип конструирования атомизаторов [17]) и таким образом осуществить две последовательные стадии высокотемпературного и низкотемпературного разложения компонентов образца с конденсацией паров в нагретой и ненагретой зонах. Усовершенствованная блочная модель системы «испаритель – приемник» приведена на рис. 1. Как видно, эта конструкция остается достаточно простой.

Процедура термического разложения и фракционного испарения исходного образца имеет один цикл, но две стадии (рис. 2). На первой стадии нагревается тигель с образцом (высокотемпературное фракционное испарение) и зона конденсации-испарения в цилиндре над тиглем (низкотемпературное фракционное испарение). На второй стадии испарителем при температуре

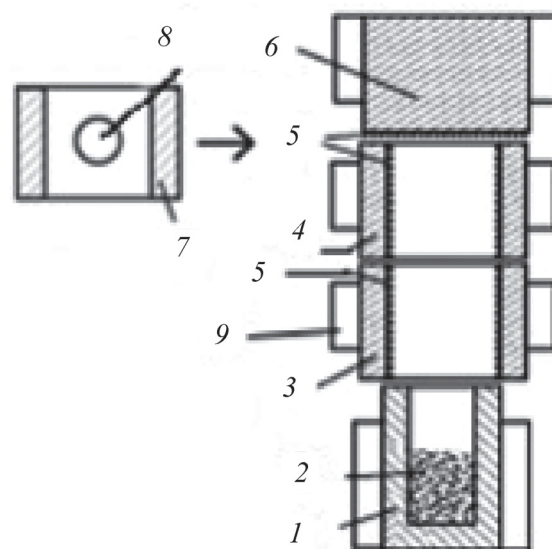


Рис. 1. Графитовый многокамерный тигельный атомизатор-испаритель для термического разложения твердых образцов и фракционного испарения-конденсации паров элементов: 1 – графитовый тигель (испаритель); 2 – твердый образец; 3, 4 – графитовые цилиндры (приемники-испарители); 5 – конденсат; 6 – графитовый стержень (приемник); 7 – графитовая ячейка с аналитической зоной, помещаемая на стадии атомизации конденсатов; 8 – аналитическая зона; 9 – сменные охлаждаемые графитовые держатели электроконтактов

>1500 °С становится первая зона конденсации в цилиндре. На этой стадии нагревается и зона конденсации-испарения на поверхности второго цилиндра, но только до 1000 °С. Ненагреваемой и на первой и на второй стадиях остается только зона конденсации на поверхности стержня. Необходимо подчеркнуть, что реализации

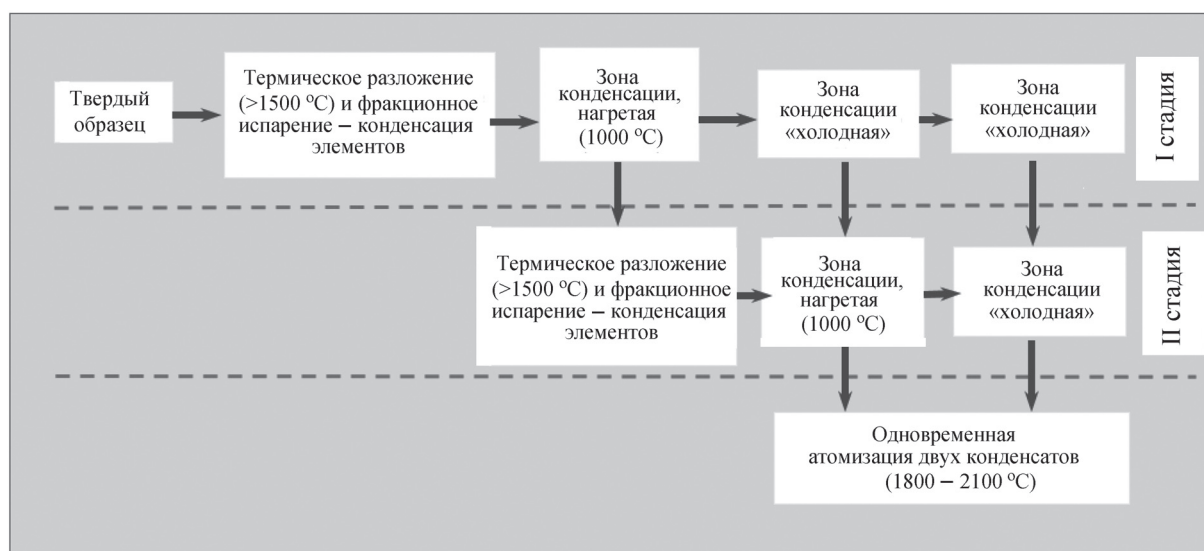


Рис. 2. Процедура термомодификации твердых образцов и фракционного испарения-конденсации элементов в тигельном атомизаторе

Т а б л и ц а 1

Отношение сигнала абсорбции элемента к сигналу неселективного поглощения при анализе твердого образца донного осадка

Элемент	Без стадии фракционного испарения	Одна стадия фракционного испарения	Две стадии фракционного испарения
Ag	0,09	0,42	1,23
Cd	0,21	0,53	1,75
Pb	0,06	–	0,64

такого подхода способствовала разработка модели атомизатора с двумя зонами испарения и общей изотермической аналитической зоной, предназначенного для одновременного анализа двух матриц [15, 17].

В табл. 1 приведены результаты эксперимента с образцом морского донного осадка, для которого характерно интенсивное испарение основы (содержит биогенные, хемогенно-гидрогенные и литогенные компоненты). Этот образец неоднократно анализировали, причем в цикле предварительного преобразования твердых компонентов разными способами старались уменьшить влияние матричного состава [15]. Применение двух стадий высокотемпературного и низкотемпературного фракционного испарения компонентов образца способствует росту величины отношения сигнала абсорбции элемента к сигналу неселективного поглощения. На рис. 3 показаны сигналы, полученные при определении таллия

в сложном по составу концентрате речной воды (ДЭТАТА сорбент+взвесь). Определить этот элемент в образце не удалось без предварительного фракционного испарения. Однако при использовании и одной стадии фракционного испарения в системе «тигель – цилиндр – стержень» [15] аналитический сигнал таллия недостаточно хорошо отделяется от сигнала неселективного поглощения. Цикл фракционного испарения в предлагаемой модели тигельного атомизатора позволяет лучше разделить помехи и аналитический сигнал, следовательно, определение общего содержания растворенных и взвешенных форм элемента в речной воде возможно. Подобные тенденции можно проследить и при определении элементов в образцах других природных объектов.

В табл. 2 приведены некоторые результаты определения элементов в речной воде, взвесьях, донном осадке и почве (правильность определения проверяли разными способами). Кроме

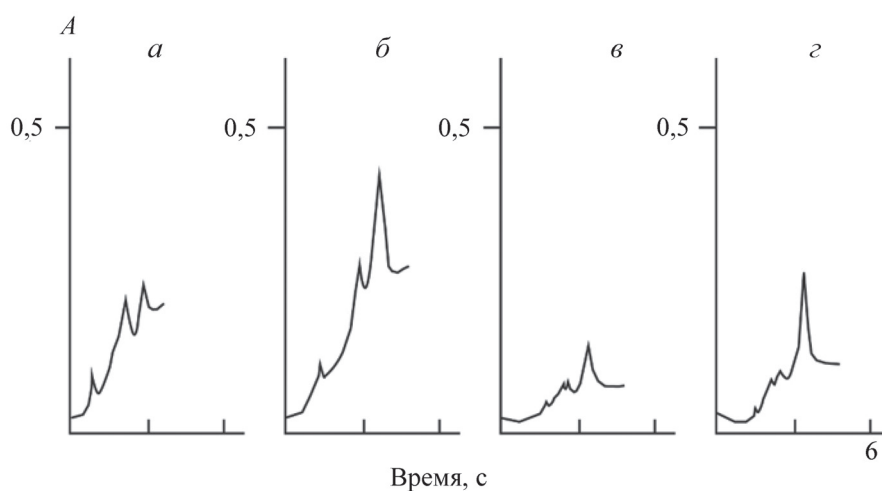


Рис. 3. Сигналы, полученные при определении таллия в концентрате речной воды (ДЭТАТА-сорбент+взвесь): *а* – одна стадия фракционного высокотемпературного и низкотемпературного фракционного испарения [15]; *б* – то же с добавкой элемента (0,5 мкг/г); *в* – две стадии высокотемпературного и низкотемпературного фракционного испарения (данная работа); *г* – то же с добавкой элемента (0,5 мкг/г)

Т а б л и ц а 2

Результаты определения элементов в природных объектах (р. Ока, район Приокско-террасного государственного заповедника)

Элемент	Речная вода, мкг/л		Речная взвесь, мкг/г			Донный осадок, мкг/г		Аллювиальная пойменная почва, мкг/г		Стандарт G-2 (гранит), мкг/г	
	введено	данная работа	введено	данная работа	сорбционный АА-метод [18]	данная работа	сорбционный АА-метод [18]	данная работа	сорбционный АА-метод [18]	данная работа	обзор [19]
Ag	0 0,1	0,011±0,004 0,11±0,03	0 0,1	0,060±0,010 0,15±0,02	0,053	0,090±0,010	0,11	0,074±0,08	0,083	0,032 (0,034)	0,040
Cd	0 0,1	0,018±0,005 0,13±0,02	0 0,5	0,18±0,03 0,66±0,07	0,14	0,23±0,06	–	0,13±0,03	0,11	0,027 (0,022)	0,016
Pb	0 0,1	0,004±0,001 0,09±0,02	0 0,5	0,39±0,08 1,0±0,2	0,45	1,1±0,2	1,0+	0,55±0,05	0,59	1,1 (1,1)	0,91

П р и м е ч а н и е: при определении элементов в геохимическом стандарте G-2 использованы образцы сравнения, приготовленные на основе смеси донного осадка и графитового порошка в соотношении 1:1 и соотношении 1:1 и соотношении, указанном в скобках.

того, в настоящей работе, как и ранее, анализировали международный стандарт горной породы G-2 (гранит), разбавленный графитовым порошком в отношении 1:1 и 1:5. Эти смеси в виде навесок по 150–200 мг длительное время хранили в герметичных тefлоновых капсулах и перед экспериментом многократно встряхивали. Минеральный состав стандарта лишь частично совпадает по составу с исследованными образцами (взвеси, донные осадки и почвы). Но стандарт горной породы G-2 относится к числу немногих, имеющих оценки содержания Ag, Cd и Tl [19]. При анализе учитывали, что применение фракционного испарения значительно уменьшает влияние матричного состава. В табл. 2 приведены также результаты определения элементов, полученные при предварительном разложении образцов и селективном динамическом концентрировании элементов из растворов на ДЭТАТА-сорбенте в тигле-микроколоне с последующим прямым анализом однородной матрицы концентрата [18]. На основании полученных данных можно сделать вывод об отсутствии значимой систематической погрешности при определении элементов.

Таким образом, предложенный подход не сложно реализовать, если использовать блочно-модульный принцип построения тигельных атомизаторов с вертикальным расположением зон

испарения, конденсации и атомизации. Эксперименты показали, что новый вариант фракционного испарения позволяет достичь большей степени атомизации минеральных и органических фаз твердых образцов, уменьшить помехи в аналитической зоне и усилить эффект отделения/концентрирования аналитов. Относительные пределы обнаружения элементов в твердых образцах, для которых характерны значительное неселективное поглощение и матричное влияние, снижены до $(0,3-1,0) \cdot 10^{-6}\%$ для Ag и Cd и до $(0,1-0,5) \cdot 10^{-5}\%$ для Tl, т.е. в 2–5 раз по сравнению с вариантом анализа в системе «тигель – цилиндр – стержень» [15]. Относительное стандартное отклонение вдали от предела обнаружения обычно не превышает 0,20. Следует учесть, что в работе использованы экспериментальные модели атомизаторов лабораторного изготовления.

В заключение отметим перспективность применения вариантов фракционного испарения для анализа образцов с высоким содержанием органического вещества (речные и морские взвеси, а также верхние горизонты почв могут содержать до 50% и более органического вещества), поскольку возможен выбор в широком диапазоне режимов термического разложения и «доозоления» летучих элементоорганических соединений на двух стадиях высокотемпературного и низкотемпературного фракционного испарения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00289-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Львов Б.В. // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 4. С. 434.
2. Путьшев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., 2009.
3. Волынский А.Б. // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 11. С. 1164.
4. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. М., 1988.
5. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х.И. Зильберштейна Л., 1971.
6. Беляев Ю.И., Орешкин В.Н., Внуковская Г.Л. // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. № 3. С. 503.
7. Рчеулишвили А.Н. // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. № 10. С. 1889.
8. Алексеенко А.Н., Гулецкий Н.Н., Коренной Е.П., Туркин Ю.И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1984. Т. 41. № 3. С. 377.
9. Rettberg T.M., Holcombe J.A. // Spectrochim. Acta. 1984. Vol. 39 B. N 2/3. P. 249.
10. Орешкин В.Н., Беляев Ю.И., Внуковская Г.Л. // Заводская лаборатория. 1990. Т. 56. № 12. С. 50.
11. Hocquillet P. // Spectrochim. Acta. 1992. Vol. 47 B. N 5. P. 719.
12. Орешкин В.Н., Внуковская Г.Л., Цизин Г.И. // Геохимия. 1998. Т. 36. № 1. С. 108.
13. Grinshtein I.L., Vilpan Y.A., Saraev A.V., Vasilieva L.A. // Spectrochim. Acta. 2001. Vol. 56 B. N 3. P. 261.
14. Нагулин К.Ю., Гильмутдинов А.Х., Гришин Л.Ф. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 4. С. 439.
15. Орешкин В.Н., Цизин Г.И. // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 10. С. 925.
16. Захаров Ю.А., Кокорина О.Е., Лысогорский Ю.В., Староверов А.Е. // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 8. С. 790.
17. Орешкин В.Н., Цизин Г.И. // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 3. С. 307.
18. Орешкин В.Н., Цизин Г.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2015. Т. 56. № 4. С. 205.
19. Govindaraju K. // Geostand. Newslet. 1989. Vol. 13. Special Issue. P. 1.

Поступила в редакцию 12.11.2018
Получена после доработки 16.11.2018
Принята к публикации 18.11.2018

NEW POSSIBILITY OF A CRUCIBLE ATOMIZER AT ATOMIC ABSORPTION DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN SOLID OBJECTS USING FRACTIONAL EVAPORATING

V.N. Oreshkin¹, G.I. Tsisin^{2*}

(¹ *Institute of Basic Biological Problems RAS*; ² *Division of analytical Chemistry, Moscow State University*; **e-mail: tsisin@analyt.chem.msu.ru*)

A possibility of atomic absorption determination of the elements in natural objects using the improved model of a crucible atomizer of solid samples with several condensation – evaporation zones has been shown. A new variant of fractional preconcentration has been proposed, including two stages of high-temperature and low-temperature thermal decomposition of the components of the solid sample with evaporation and condensation of vapors of the elements in the heated and unheated zones. This approach contributes to the more effective suppression of non-selective interference and matrix influences, improving metrological characteristics of determination of the elements in the samples of complex composition.

Key words: electrothermal atomic absorption analysis, crucible atomizers, fractional evaporation.

Сведения об авторах: *Орешкин Валентин Николаевич* – вед. науч. сотр. Института фундаментальных проблем биологии РАН (г. Пущино), канд. хим. наук (ifpb@issp.serpukhov.su); *Цизин Григорий Ильич* – глав. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук (tsisin@analyt.chem.msu.ru).