

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАЛОГАБАРИТНОГО АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА С ИСТОЧНИКОМ НЕПРЕРЫВНОГО СПЕКТРА

Никита Анатольевич Колосов

Новосибирский государственный технический университет, 630073, Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, студент; Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1, тел. (923)248-54-21, e-mail: nikitoz2109@yandex.ru

Светлана Сергеевна Болдова

Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1; ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 630090 Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 1, инженер, тел. (953)792-96-94, e-mail: kurilsvet@gmail.com

Статья посвящена оценке аналитических возможностей малогабаритного атомно-абсорбционного спектрометра, отличающегося от традиционных атомно-абсорбционных приборов тем, что позволяет регистрировать весь спектр поглощения пробы за один цикл электротермической атомизации, тем самым существенно увеличивая производительность анализа.

Оценка аналитических возможностей разработанного прототипа производилась на примере анализа сточных вод, поскольку данный вид анализа имеет наименее жесткие требования к пределам обнаружения и количеству определяемых элементов, но при этом является важным объектом контроля.

На основании полученных результатов сделан вывод о том, что на настоящий момент малогабаритный атомно-абсорбционный спектрометр способен определять 9 из 32 нормируемых в сточных водах элементов с пределами обнаружения существенно ниже ПДК. Определение ещё 3 элементов будет возможно после увеличения разрешающей способности спектрометра до 22-24 пм.

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), источник непрерывного спектра, многоэлементный анализ, сточные воды.

ASSESSMENT OF POSSIBILITY OF DETERMINATION ELEMENTAL COMPOSITION OF WASTEWATER USING SMALL-SIZE ATOMIC-ABSORPTION SPECTROMETER WITH CONTINUOUS SPECTRUM SOURCE

Nikita A. Kolosov

Novosibirsk State Technical University, 20, K. Marx Prospect, Novosibirsk, 630073, Russia, Institute of Automation and Electrometry SB RAS, 1, Academician Koptyug Prospect, Novosibirsk, 630090, Russia; student, phone (923) 248-54-21, e-mail: nikitoz2109@yandex.ru

Svetlana S. Boldova

Institute of Automation and Electrometry SB RAS, 1, Academician Koptyug Prospect, Novosibirsk, 630090, Russia; LLC "VMK-Optoelektronika", 1, Academician Koptyug Prospect, Novosibirsk, 630090, Russia, engineer, phone (953) 792-96-94, e-mail: kurilsvet@gmail.com

The article is devoted to the evaluation of analytical capabilities of a small-size atomic absorption spectrometer, which differs from traditional atomic absorption devices in that it allows to register

the whole absorption spectrum of the sample in one cycle of electrothermal atomization, thus significantly increasing the efficiency of the analysis.

The evaluation of the analytical capabilities of the developed prototype was based on the example of wastewater analysis, because this type of analysis has the least stringent requirements for detection limits and the number of elements to be determined, but is also a very important task.

Based on the results obtained, it has been concluded that a small-size atomic absorption spectrometer is capable of detecting 9 out of 32 elements normalized in wastewater with detection limits substantially below the MPC. Determination of another 3 elements will be possible after increasing the resolution of the spectrometer to 22-24 pm.

Key words: atomic-absorption spectral analysis (AAS), continuous spectrum source, simultaneous analysis of multielement samples, wastewaters.

Введение

Анализ бытовых, поверхностных и производственных сточных вод важная аналитическая задача [1-4]. Гигиенический норматив ГН 2.1.5.689-98 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования» приводит перечень и ПДК нормируемых химических элементов (Al, Ba, Be, B, Br, V, Bi, W, Cd, Co, Si, Li, Mn, Cu, Mo, As, Na, Ni, Nb, Hg, Rb, Pb, Se, Ag, Sr, Sb, Tl, Ti, Te, P, F, Zn) концентрация которых может быть определена следующими методами: методом пламенной фотометрии [5], фотометрический методом [6], флуориметрический методом [7], методом традиционной атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией [8-9], методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой [10-11]. Большинство этих методов позволяет определять ограниченное число химических элементов, в связи с чем аналитические лаборатории вынуждены иметь в своём распоряжении большое число принципиально разных приборов. Использование методов, таких как атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, позволяющих определять большое количество элементов с низкими пределами обнаружения, зачастую сильно удорожает себестоимость анализа, к тому же цена подобных приборов очень велика. На этом фоне качественно выделяется метод атомно-абсорбционной спектроскопии с источником непрерывного спектра [12-14]. Он позволяет определять подавляющее большинство нормируемых в сточных водах элементов одновременно, достигать относительно низких пределов обнаружения, не требует больших объёмов проб для анализа, за счёт отсутствия в конструкции с электротермическим атомизатором источников открытого пламени, имеет более низкие требования к обеспечению безопасности рабочего места, а так же, имеет сравнительно небольшую стоимость.

Разработанный прототип [15-16] имеет компактные размеры за счёт использования в его конструкции малогабаритного спектрального прибора «Колибри-2» [17-18], содержащего одну линейку фотодиодов и имеющего сравнительно невысокое разрешение.

Целью данной работы является оценка возможности применения малогабаритного атомно-абсорбционного спектрометра для решения задачи анализа сточных вод.

Методы и материалы

Схема установки

Принципиальная схема малогабаритного атомно-абсорбционного спектрометра приведена на рис. 1.

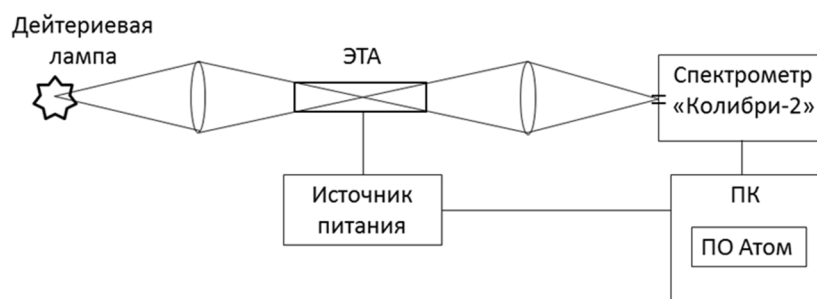


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки

Он включает в себя дейтериевую лампу в качестве источника непрерывного спектра [19], электротермический атомизатор [20] и спектральный прибор «Колибри-2» с рабочим спектральным диапазоном – 190-360 нм и разрешением 0,1 нм. Управление спектральным прибором и источником питания атомизатора осуществлялось через персональный компьютер с программным обеспечением «Атом 3.3».

Измерение и расчёт сигналов

Анализ производится путём дозирования в электротермический атомизатор (ЭТА) жидкой пробы, поочередно выполняются этапы сушки, озоления и атомизации. На этапе атомизации сухой остаток переводится в состояние атомного пара посредством быстрого нагрева до высоких температур [20-24]. Излучение дейтериевой лампы, проходя через поглощающий слой парообразных атомов, ослабляется на резонансных линиях элементов, содержащихся в пробе, и регистрируется спектральным прибором. На завершающем этапе производится очистка печи для дальнейшей работы.

Учет фонового поглощения и расчет сигналов поглощения аналитических линий подробно описан в статье [25]. Спектральный прибор регистрирует спектр источника излучения до атомизации (I_0) и во время атомизации (I). Поглощение вычисляется согласно формуле:

$$A = \lg \frac{I_0}{I}$$

Стандартные образцы

В связи с тем, что в нашем распоряжении отсутствовали стандартные образцы сточных вод, был приготовлен раствор, имитирующий своим элементным составом реальные сточные воды. Для этого использовались многоэлементный стандарт MerckCertipur® SP21 и смесь многоэлементных стандартов МЭС-2, МЭС-3, МЭС-4 производства НПП «Скат». Основным недостатком приготовленной пробы являлось несоответствие соотношения концентраций элементов реальным образцам сточных вод.

Пределы обнаружения

Для оценки пределов обнаружения (ПО) каждого химического элемента необходимо построить градуировочный график по аналитической линии. Градуировочный график представляет собой зависимость величины поглощения от концентрации стандартных образцов. Далее производится регистрация 10-ти «пустых» проб, т.е. не содержащая химических элементов. Значение сигнала равное утроенному СКО «пустых» проб отмечается на градуировочном графике каждого химического элемента и соответствует пределам обнаружения.

На рис. 2 представлен градуировочный график для аналитической линии серебра Ag 328, 068 нм. Для каждой точки приведены соответствующие концентрации, а также отмечены пределы обнаружения.

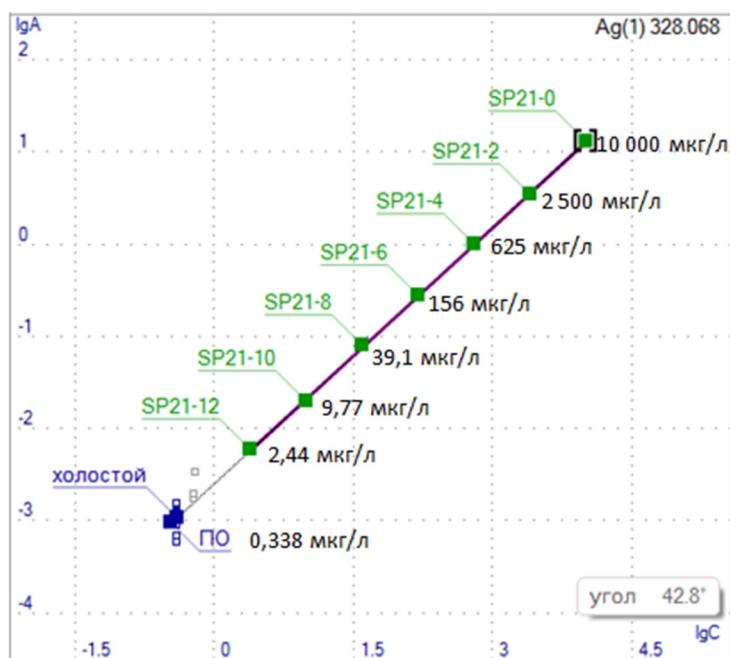


Рис. 2. Градуировочный график для серебра

Результаты

Величины предельно-допустимых концентраций и пределы обнаружения для указанных элементов

Отношение ПДК/ПО, приведённое в таблице, является критерием оценки возможности определения каждого из элементов. Малогабаритный атомно-абсорбционный спектрометр может применяться только для анализа тех элементов в сточных водах, для которых отношение ПДК/ПО ≥ 1 .

Отношение ПДК к пределам обнаружения

Наименование вещества	Обозначение	Длина волны, нм	ПДК, мкг/л	ПО, мкг/л	ПДК/ПО
Алюминий	Al	309,28	500	0,2	2336,4
Барий	Ba	307,16	0,1	63,8	0,002
Бериллий	Be	234,86	0,0002	0,1	0,002
Бор	B	249,77	500		
Бром	Br		200		
Ванадий	V	318,40	100	1,4	69,9
Висмут	Bi	223,06	10	3,3	3,1
Вольфрам	W	255,14	50		
Кадмий	Cd	228,80	1	0,6	1,6
Кобальт	Co	241,16	100	1,9	53,2
Кремний	Si	251,61	10000	34,3	291,5
Литий	Li	323,26	30	35,9	0,8
Марганец	Mn	279,48	100	0,2	598,8
Медь	Cu	327,40	1000	0,4	2518,9
Молибден	Mo	313,26	250		
Мышьяк	As	193,70	0,05		
Натрий	Na	330,24	200	3,2	62,5
Никель	Ni	232,00	0,1	2,0	0,05
Ниобий	Nb		0,01		
Ртуть	Hg	253,65	0,5		
Рубидий хлорид	RbCl		100		
Свинец	Pb	283,31	30	3,0	10,1
Селен	Se	196,03	10	17,7	0,6
Серебро	Ag	328,07	50	0,3	147,9
Стронций	Sr	242,81	7000	27,6	253,6
Сурьма	Sb	217,58	0,05	2,29	0,02
Таллий	Tl	276,79	0,0001	0,2	0,0005
Титан	Ti	306,67	100	2,9	34,5
Теллур	Te	214,28	0,01	41,3	0,0002
Фосфор	P		0,1		
Фтор	F		1200		
Цинк	Zn	213,86	1000	0,1	7692,3

Обсуждение

Из таблицы, следует, что элементы Al, V, Co, Mn, Cu, Na, Pb, Ag, Zn могут быть определены в составе многоэлементной пробы при концентрациях существенно ниже предельно допустимых.

Элементы Br, P и F не анализируются методом атомно-абсорбционной спектроскопии [26-27]. Анализ Hg с использованием аналитической линии на длине волны 253,65 не возможен в связи с серьёзным влиянием спектральных наложений линий Fe и Ni. Более того, карбидообразующие элементы B, Mo, Nb, Ti, W, возможно, Si, так же не поддаются прямому анализу в связи с высокой температурой разложения их карбидов, предположительно образующихся в процессе проведения анализа.

Определение мышьяка с использованием его аналитической линии As 193,70 нм, находящейся в области наибольшей концентрации молекулярных линий поглощения кислорода и азотистых соединений, невозможно.

Пределы обнаружения для Ba, Be, Ni, Sb, Se, Te и Tl не соответствуют требуемому уровню.

Анализ ряда элементов в составе многоэлементных проб с использованием малогабаритного атомно-абсорбционного спектрометра затруднён, в связи с прямым влиянием спектральных наложений. Данные по этим элементам приведены ниже. Идентификация спектральных помех производилась путём наложения спектров, полученных на малогабаритном атомно-абсорбционном спектрометре и спектров многоэлементной пробы М-5, зарегистрированных с использованием спектрометра, разрешающая способность которого порядка 10 пм.

Влияние спектральных наложений

На рис. 3 приведён пример спектральных наложений в спектрах многоэлементных проб. Линии элементов, разделённые в спектре с разрешением 10 пм (Ni 350,08; Ba 350,11; Co 350,22; Co 350,26) сливаются в одну широкую линию в спектре с разрешением 100 пм.

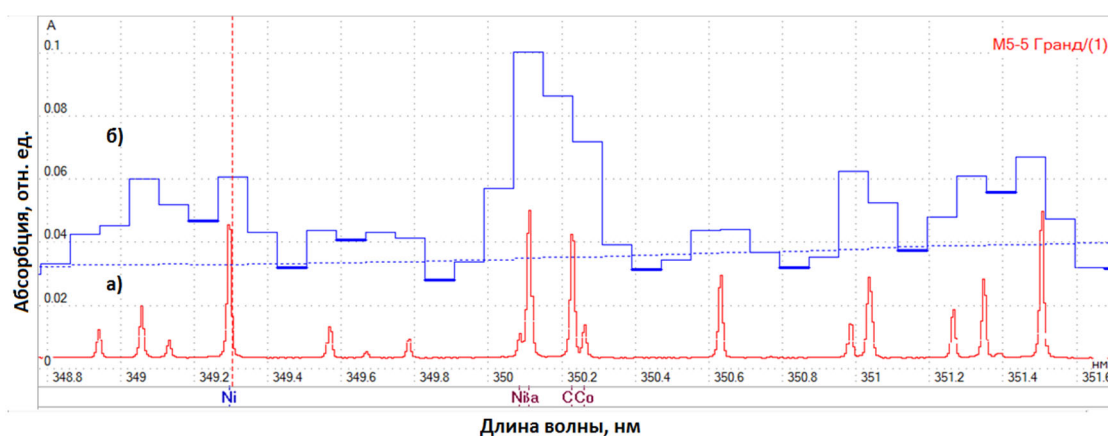


Рис. 3. Спектральные наложения. Спектр с разрешением 10 пм (а), с разрешением 100 пм (б)

Вследствие того, что производилась регистрация не стандартных образцов сточных вод, а пробы моделирующей их, необходимо было оценить степень влияния спектральных наложений на результаты определения Bi, Cd, Li, Se и Sr с учётом реальных концентраций этих элементов и элементов дающих спектральные наложения в сточных водах.

На рис. 4 приведено соотношение основной Li323,26 и мешающей Ni323,29 аналитических линий при одинаковой концентрации элементов в пробе. Как видно из соотношения линий в спектре с разрешением 10 пм, основной вклад в сигнал линии в спектре 100 пм даёт аналитическая линия лития.

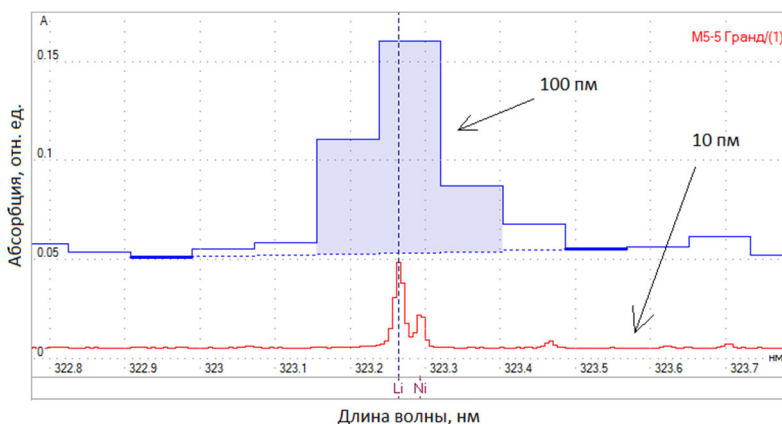


Рис. 4. Спектры с разрешением 10 пм и 100 пм в окрестностях аналитических линий Li323,2644 и Ni323,2932- 312,5 мкг/л

Однако в ситуации, когда концентрации лития и никеля в пробе будут 0,03 мг/л и 0,1 мг/л соответственно, что соответствует ПДК этих элементов в сточных водах, основной вклад в сигнал уширенной линии в спектре с разрешением 100 пм будет давать мешающая линия никеля (рис. 5). В результате этого будет возникать ошибка определения лития с использованием его аналитической линии на длине волны 323,2644 нм.

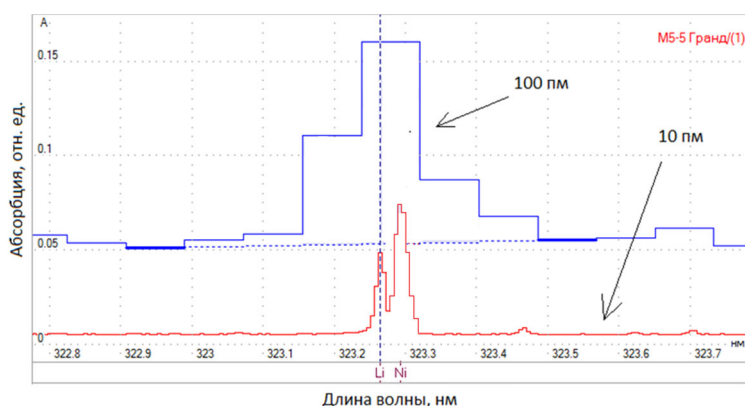


Рис. 5. Спектры с разрешением 10 пм и 100 пм в окрестностях аналитических линий Li 323,2644- 0,03 мг/л и Ni323,2932- 0,1 мг/л

В случае спектрального наложения линии $\text{Co}242,9226$ на основную аналитическую линию $\text{Sr}242,810$ проблем с анализом стронция не возникает ввиду того, что мешающая линия кобальта примерно в 400 раз слабее аналитической линии стронция с учётом того что концентрации стронция и кобальта будут равны предельно-допустимым для сточных вод.

Определение разрешения спектрального прибора, достаточного для анализа сточных вод

Путём анализа наиболее вероятных фактов спектральных наложений приводящих к невозможности анализа того или иного химического элемента, была выявлена необходимость увеличения разрешающей способности спектрального прибора «Колибри-2» в 4,2 раза, до значения 22-26 пм (рис.6). В качестве исходного выбирался спектр в окрестностях аналитической линии элемента подверженного влиянию спектральных наложений с разрешением 10 пм. Далее производилось постепенное снижение разрешения исходного спектра до момента, когда пропадает точка перегиба между основной и мешающей спектральными линиями.

В случае если модернизированный вариант спектрального прибора будет иметь разрешение близкое к требуемому, появится возможность определения V_i , Cd , и Li при концентрациях близких к ПДК.

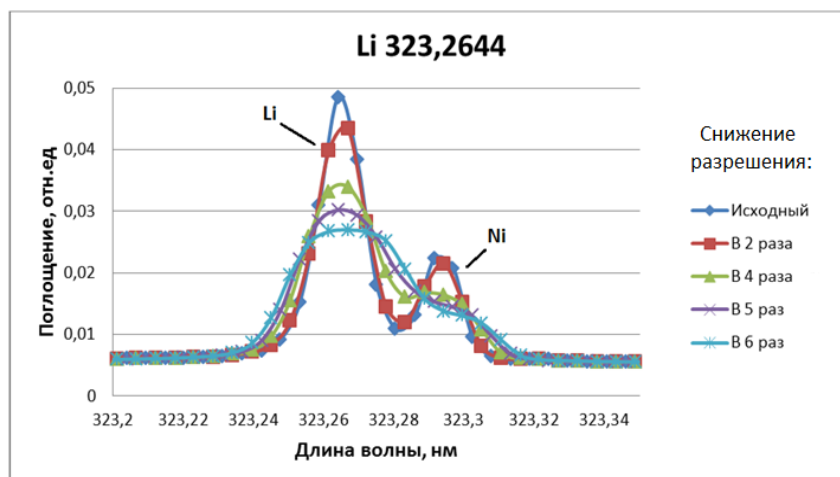


Рис. 6. Снижение разрешения исходного спектра в окрестностях аналитической линии $\text{Li } 323,2644$

Заключение

В существующей конфигурации экспериментальная установка малогабаритного атомно-абсорбционного спектрометра способна одновременно определять 9 элементов таблицы Менделеева с пределами обнаружения значительно ниже предельно-допустимых концентраций для этих элементов в сточных водах.

Проблему влияния спектральных помех может решить увеличение разрешающей способности спектрометра до значения 22-26 пм. При этом появится возможность дополнительно определять ещё 3 химических элемента с пределами обнаружения близкими к предельно-допустимым для сточных вод.

В настоящее время в лаборатории разрабатывается спектральный прибор, способный заменить «Колибри-2», не превосходящий его существенно по габаритам и позволяющий не отходить от концепции «настольного прибора», однако имеющий при этом разрешающую способность близкую к требуемой для устранения влияния спектральных наложений. Планируется его испытание на данной экспериментальной установке и оценка его аналитических характеристик.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Водохозяйственный словарь / Совет экономической взаимопомощи. — М., 1974
2. Гарин В. М., Клёнова И. А., Колесников В. И. Экология для технических вузов Серия «Высшее образование». Под ред. В. М. Гарина. Ростов н/Д:Феникс, 2003. — 384 с. ISBN 5-222-03768-1 стр. 145—175
3. Попов А. М., Румянцев И. С. Природоохранные сооружения. — М.: Колос, 2005. — 520 с.: ил. ISBN 5-9532-0262-8 стр. 72—74
4. Черкинский С. Н. Санитарные условия спуска сточных вод в водоемы. — М.: Стройиздат, 1977. — 224 с.
5. Полуэктов Н.С., Методы анализа по фотометрии пламени, 2 изд., М., 1967; Петерс Д., Хайес Дж., Хифтге Г., Химическое разделение и измерение, пер. с англ., кн. 1-2, М., 1978.
6. Марченко З., Фотометрическое определение элементов, пер. с польск., М., 1971; Булатов М.И., Калинкин И.П., Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа, 4 изд., Л., 1976; Пешкова В.М., Громова М.И., Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии, М., 1976.
7. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия, Ч.1 / Редкол.: Калинкин И. П. и др. — СПб.: АНО НПО «Мир и семья», 2002. — 964 с.
8. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. — Москва: «Наука», 1966 — 392 с.
9. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. Москва: Техносфера, 2009 — 784с.
10. Томпсон М., Уолш Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. Пер. с англ. М.: Недра, 1988.
11. Чудинов Э.Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой. М.: ВИНТИ, 1990.
12. Simultaneous Multi-Element Electrothermal Atomic Absorption Determination Using a Low Resolution CCD Spectrometer and Continuum Light Source: The Concept and Methodology, D.A. Katskov and G.E. Khanye, S. Afr. J. Chem., 2010, 63, 45-57
13. Кацков Д., Одновременное определение элементов в атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т.85, № 1.
14. D.A.Katskov. Low-resolution continuum source simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: Steps into practice // Spectrochim. ActaPartB. 2015. V. 105 p. 25-37.
15. Болдова С.С., Путьмаков А.Н., Лабусов В.А., Боровиков В.М., Селюнин Д.О., Бейзель Н.Ф., Гуськова Е.А. О создании прибора для одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного спектрального анализа на основе спектрометра высокой дисперсии и источ-

ника непрерывного спектра // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 148-153.

16. С. С. Болдова, В. А. Лабусов, Д. А. Кацков, В. М. Боровиков, Д. О. Селюнин, А. С. Халфин. Атомно-абсорбционный спектрометр с непрерывным источником спектра для одновременного многоэлементного анализа // Применение анализаторов МАЭС в промышленности : материалы 15 междунар. симп., Академгородок, Новосибирск, 16–18 авг. 2016 г. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2016. – С. 166-170. - ISBN 978-5-7692-1509-4.

17. Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Саушкин М.С., Зарубин И.А., Селюнин Д.О. Многоканальный спектрометр «Колибри-2» и его использование для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск, 2007, т. 73. С. 35–39.

18. Лабусов В.А., Зарубин И.А., Саушкин М.С., Селюнин Д.О. Малогабаритный спектрометр с низким уровнем фонового излучения // Труды IX Международной конференции «Прикладная оптика-2010» (Санкт-Петербург, Россия, 18–22 октября 2010), т. 1 (1). С. 188–190.

19. Deuteriumlamp (X2D2 lamp) L9518 [электронныйресурс]: <https://www.hamamatsu.com/us/en/product/type/L9518/index.html> (дата обращения 26.03.2020)

20. Massmann H. Vergleich von atomabsorption und atomfluoreszenz in der graphitküvette // Spectrochim. Acta. Part B. 1967. V.23, № 4. P. 215-226.

21. Analytical methods for graphite tube atomizers / Ed. E. Rothery. Varian Australia Pty Ltd, 1988. 193 p.

22. Пупышев А.А. Теоретическая оценка температуры стадии пиролиза при электротермической атомизации проб // Ж. аналит. химии, 2000. Т. 55, №8. С. 790-798.

23. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. Л.: Химия, 1983. 144 с.

24. Brown A.A. Atomic Absorption with electrothermal atomization. Phillips Scientific, 1989. 67 p.

25. Ващенко П.В., Болдова С.С., Лабусов В.А. Алгоритм обработки последовательностей атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником излучения // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 153-157.

26. В. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek and U. Heitmann, High-resolution Continuum Source AAS: The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005.

27. В. Welz and M. Sperling, Atomic Absorption Spectrometry, 3rd edn., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1999.

© Н. А. Колосов, С. С. Болдова, 2020