

Определение содержания молибдена и меди в воде методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии

Разыков З. А., Ходжибаев Д. Д., Шерматов Дж. Н., Юнусов М. М.

Горно-металлургический институт Таджикистана, ул. Московская 6, 735730, г. Чкаловск, Республика Таджикистан
Email: zafarazykov@mail.ru, daler_8788@mail.ru, jamshed8808@mail.ru, yunusov2001@mail.ru

Тезисы

В современной аналитической практике самым распространённым селективным методом определения элементов является атомно-абсорбционный анализ. Современные атомно-абсорбционные спектрометры оснащенные двумя методами, в сочетании пламенного и электротермического метода, позволяют определять содержание и следы элементов в образцах. [2]

Наиболее высокой чувствительностью отличается атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией (ЭТААС), которая позволяет определять элементы на уровне ($10^{-9} - 10^{-12}$) г. Значительное улучшение пределов обнаружения в графитовой кювете по сравнению с пламенем обеспечивается совместным действием следующих основных факторов:

- Локализация атомных паров в ограниченном пространстве графитовой трубки;
- Весь дозируемый в электротермический атомизатор объем пробы участвует в формировании сигнала;
- Инертная атмосфера атомизатора, предотвращающая связывание аналита в трудноразложимые оксидные соединения; [1]

При разработке аналитического метода определения аналита в конкретной матрице необходимо прежде всего выбрать оптимальные аппаратные параметры атомно-абсорбционного спектрометра. Электротермическая графитовая печь может генерировать температуру для атомизации свыше 2600 °С (AAnalyst 800). [3]

Современные графитовые электротермические атомизаторы имеют возможность программирования ряда параметров, включая температуру, время, скорость повышения температуры. В используемом нами приборе во время работы печи на дисплее можно видеть выбранные параметры, а также в графическом представлении изменение поглощения со временем в течении любого выбранного участка температурного цикла. [1].

В программном обеспечении атомно-абсорбционных приборов (в нашем примере прибор AAnalyst 800) обязательно заложена процедура проверки характеристической массы определяемого элемента.

Температура атомизации и скорость нагрева атомизатора от температуры озоления до температуры атомизации влияют на чувствительность анализа. Оптимальная температура обычно, для элементов в водной матрице должна быть минимальной температурой, дающей максимальную абсорбцию. Время и температура атомизации для некоторых труднолетучих элементов, таких как стронций, ванадий, титан и молибден являются важными параметрами для минимизации эффектов памяти. [2]. В случае, если определяемый элемент не полностью испаряется и удаляется в течении стадии атомизации, в результате возможно увеличение сигнала при последующей атомизации. Повышение температуры атомизации влияет на пик абсорбции но тем временем уменьшает жизнь графитовых кювет.[4]

Было исследовано влияние температуры атомизации на абсорбцию элемента молибдена и меди электротермическим методом на приборе AAnalyst 800. В программном обеспечении прибора заложена процедура проверки характеристической массы и рекомендуемые параметры температур для молибдена, меди и других элементов.

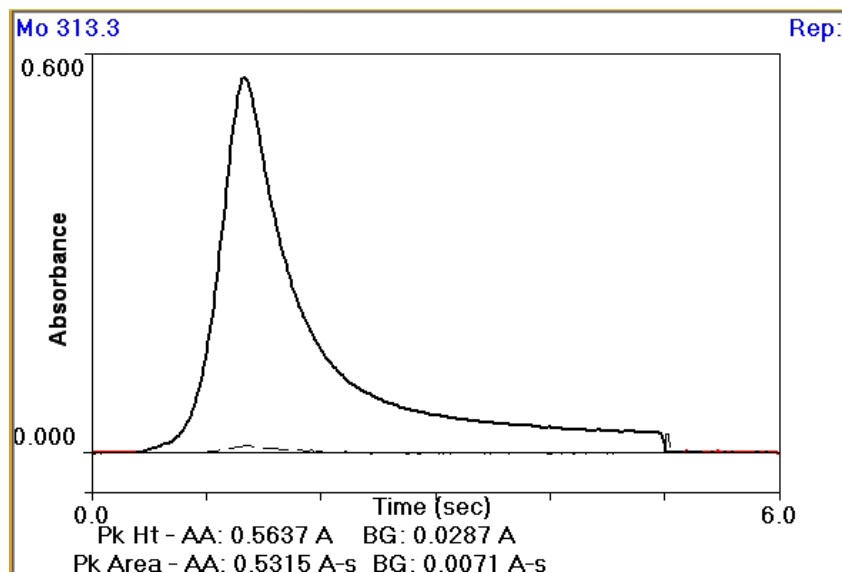
Таблица 1

Длина волны, λ нм	Температуры $^{\circ}\text{C}$		m_0 pg	Чувствительность		Rollover, Абс.
	пиролиз	атомизация		мкг/л	A-c	
313.3	1500	2450	12	20	0.15	1.80

В таблице указано, что при рекомендуемых параметрах программы анализа на графитовой печи для концентрации 20 мкг/л должно получиться 0,15 Абсорбции. Так как условия использования прибора не везде одинаковы абсорбция может отклониться на $\pm 20\%$ от рекомендуемых значений. Это можно вычислить самому или воспользоваться калькулятором вложенной в меню ПО WinLab32 из программы: *Analys > Characteristic mass* и в появившемся окне указать концентрацию проверяемого раствора.

В результате проверки стандартного раствора концентрацией Mo 100 мкг/л с использованием рекомендованной программой печи (табл. 1) получена Абсорбция:

Рисунок 1 Пик на 100 мкг/л до изменения программы печи на методе



После этого с помощью вкладки *Analys > Characteristic mass* (программного обеспечения WinLab32 V7.0) была проверена характеристическая масса.

Видно, что отклонение от рекомендуемых значений не удовлетворяет вышесказанным условиям ($Abs \pm 20\%$); $16.6 \text{ pg} - 12 \text{ pg} = 4.6$; $4.6 / 12 \text{ pg} = 0,38$ то есть отклонение составляет 38 %. Кроме того, как видно на рис. 1 график в конце атомизации не пересекает абсциссу, это означает что не весь аналит атомизируется и

некоторое количество остается в графитовой печи создавая эффект памяти, что сказывается при следующих абсорбциях.

Element: Mo		
Mass of Analyte Atomized:		
Solution Volume (uL)	20	
Solution Concentration (ug/L) . . .	100.000	
Mass of Analyte (ng)	2.00	
Instrument Readings:		
Test Solution:	0.5315	Blank: 0.0000 Net: 0.5315
Measured Characteristic Mass . . .	16.6 pg/0.0044 A-s	
Comparison Characteristic Mass . .	12 pg/0.0044 A-s	

Рисунок 2 Проверка характеристической массы.

Исходя из этого был изменена программа печи на:

Таблица 2

Длина волны, λ нм	Температуры $^{\circ}\text{C}$		m _o pg	Чувствительность		Rollover, Абс.
	пиролиз	атомизация		мкг/л	А-с	
313.3	1500	<u>2580</u>	12	<u>20</u>	0.15	1.80

Она в мониторе выглядит таким образом:

Step #	Temp (C)	Ramp Time	Hold Time	Internal Flow	Gas Type
1	110	1	30	250	Normal
2	130	15	30	250	Normal
3	1500	10	20	250	Normal
4	<u>2580</u>	0	5	0	Normal
5	2580	1	3	250	Normal
6					
7					
8					

Рисунок 3 Программа графитовой печи

После был получен график:

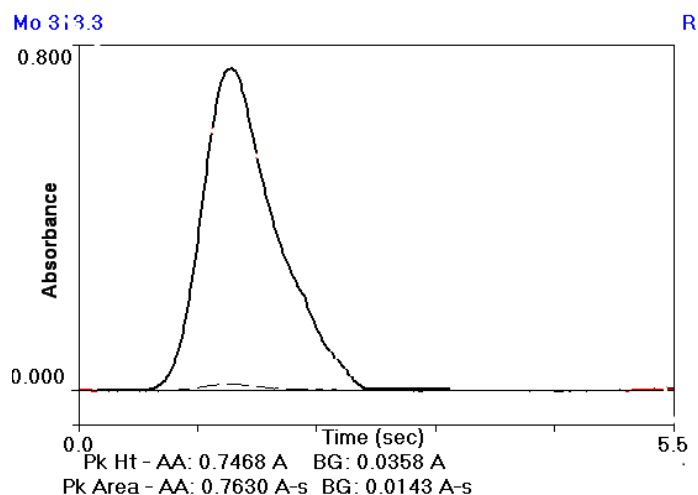


Рисунок 4 Пик на 100 мкг/л после изменения программы печи на проводимом методе

Element: Mo		
Mass of Analyte Atomized:		
Solution Volume (uL)	20	
Solution Concentration (ug/L)	100.000	
Mass of Analyte (ng)	2.00	
Instrument Readings:		
Test Solution:	0.7630	Blank: 0.0000 Net: 0.7630
Measured Characteristic Mass	11.5 pg/0.0044 A-s	
Comparison Characteristic Mass	12 pg/0.0044 A-s	

Рисунок 5 Проверка характеристической массы с помощью программы.

По расчетам характеристической массы удовлетворяет рекомендованным условиям: (Abs ± 20%).

$$11.5 \text{ pg} - 12 \text{ pg} = -0.5 \text{ pg}$$

$$-0.5 \text{ pg} / 12 \text{ pg} = -0.042$$

То есть Abs = -4.2 %, что вполне соответствует рекомендованным условиям для проведения калибровки и в последующем выполнении анализов образцов проб для определяемого элемента Mo. В результате удалось получить абсорбцию при изменении программы печи из создаваемого метода. Таким образом, был получен метод определения Mo в пробах электротермическим способ на атомно-абсорбционном приборе AAnalyst 800.

При определении микроколичеств меди в различных объектах широко применяется метод ЭТААС, благодаря низкому пределу определения, точности и ускоренного анализа.

Однако, прямое электротермическое атомно-абсорбционное определение микрограммовых количеств элементов в природных водах затруднено из-за мешающего влияния сопутствующих компонентов. Для устранения этого влияния

применяются различные подходы, такие как модификация матрицы с помощью нитрата палладия и нитрата магния (для определения содержания меди 5 мкг/л $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + 3 \text{ мкг/л } \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) в 10 мл деионизированной воды с проводимостью 18 мОм). Кроме того, эти модификаторы используются для повышения температуры озоления проб в графитовую печь атомизатора, перед введением в нее аликвотной части подготовленной пробы, добавляется модификатор, приготовленный в соответствии с рекомендациями фирмы-изготовителя прибора. При этом данную процедуру проводят и при градуировке прибора.

Допускается добавлять модификатор матрицы непосредственно в анализируемые пробы, соответствующие градуировочные растворы и в холостую пробу. Нами изучено электротермическое атомно-абсорбционное определение меди в реке Сырдарья.

Основной раствор меди 25 мкг/л в 0.5 %-ном растворе азотной кислоты марки ОСЧ бы подготовлен из растворов стандартных образцов компании Fluka с концентрацией 1000 мг/л.

В качестве объектов исследования была выбрана вода реки Сыр - дарья. Измерения проводились на атомно-абсорбционном спектрометре ААС-800 с дейтериевым корректором фона и электротермическим атомизатором «графитовая печь ТНГА» с автодозатором AS-800. Были использованы графитовые кюветы с пиролитическим покрытием, спектральную лампу с полым катодом фирмы “Perkin Elmer”. В качестве защитного газа применялись высокочистый аргон. Атомное поглощение измерялись по резонансной линии меди 324.8нм при ширине щели 0.7 нм.

Анализируемые растворы в объеме 20 мкл с помощью автоматического дозирования вводилась в графитовую печь и проводилась термическая обработка по заданной программе: высушивание 30 сек. при 110 °С, озоление 10 сек. при 700 °С, атомизация 5 сек. при 2000-2300 °С.

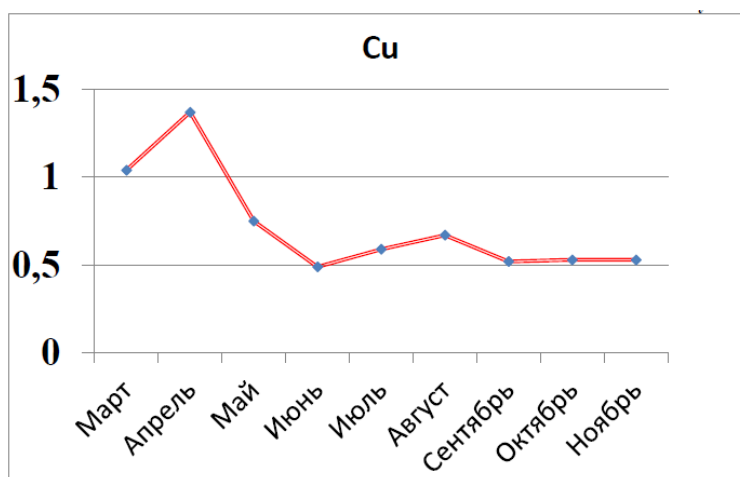


Рисунок 6 Средние значения результатов анализа на содержание меди.

Измеряемые образцы вод перед определением подкислялись путем добавления 0.5 %- азотной кислоты по объему образца.

Для проверки правильности результатов измерения содержания меди в воде реки Сырдарья использовались сертифицированные стандартные образцы EnviroMAT.

Средние значения результатов анализа на содержание катионов меди в пробах воды реки Сырдарья по месяцам приведены на рисунке 6 (значения в мкг/л)

Ключевые слова: ЭТААС; молибден; медь; метод; AAnalyst 800

Литература:

Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. -784с.

Ермаченко Л.А., Ермаченко В.М. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью: Методическое пособие/ Под ред. Л.Г. Подуновой. М.: ПАИМС, 1999. -220 с

AAnalyst 800. Atomic Absorption Spectrometer/User's Guide. USA.: Perkin Elmer,

The THGA Graphite furnace: Techniques and recommended Conditions./ USA.: Perkin Elmer