

На правах рукописи

ВОЛЖЕНИН Артем Владимирович

**ВОЗМОЖНОСТИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ
СПЕКТРОМЕТРИИ С ДВУХСТАДИЙНОЙ ЗОНДОВОЙ
ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель

доктор технических наук, главный научный сотрудник
Сапрыкин Анатолий Ильич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент, начальник
химико-аналитического центра
Папина Татьяна Савельевна
Институт водных и экологических проблем СО РАН, г. Барнаул

доктор химических наук, зав. лабораторией
Кубракова Ирина Витальевна
ФГБУН науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
г. Москва

Ведущая организация

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

Защита состоится «11» декабря 2019 года в 10.00 час.
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «14» октября 2019г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Определение следовых концентраций элементов играет важную роль в количественном химическом анализе объектов различной природы: геологических, биологических, высокочистых и т.д. Требуемые уровни определения (10^{-6} мас.% и ниже) вполне достижимы для таких методов, как атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), масс-спектрометрия (МС) и атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС), но точному количественному определению зачастую препятствуют значительные матричные помехи и неоднородное распределение аналитов. В связи с этим необходимы отбор и разложение больших (до 10 г) навесок проб, отделение матричных компонентов и концентрирование аналитов, что приводит к увеличению длительности и стоимости КХА, а также к возможности внесения неконтролируемых загрязнений. ООО «АТЗОНД» была разработана специальная приставка для атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической двухстадийной атомизацией (ДЗА-ЭТААС), которая позволяет устранить ряд проблем, обусловленных матричным влиянием при анализе сложных по составу объектов с помощью концентрирования аналита на вольфрамовом зонде, помещенном над дозирующим отверстием графитовой кюветы. Фракционная отгонка основы с концентрированием аналита на вольфрамовом зонде позволяет избавляться от значительной части мешающих компонентов до поступления в прибор исходной смеси, устраняя тем самым нежелательные матричные эффекты. Благодаря этому стало возможным экспрессное определение содержания микропримесей в различных объектах сложного матричного состава. Создание и совершенствование подобных надежных, простых и удобных в эксплуатации серийных приборов и разработка экспрессных методик анализа являются актуальными задачами, учитывая экономическую важность быстрой количественной оценки перспективности бедных месторождений и эффективности вторичной переработки рудных отвалов, извлечения благородных металлов, а также проведения экологического мониторинга состояния окружающей среды: экспрессного определения тяжелых металлов в биологических объектах.

Степень разработанности темы исследования. Группой исследователей из Казанского федерального университета было показано, что матричные помехи при анализе сложных по составу объектов методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии можно уменьшить путем фракционного отделения основы и улавливания аналитов на холодном вольфрамовом зонде с последующим введением зонда в графитовую печь-атомизатор и проведением повторного нагрева печи-атомизатора и вольфрамового зонда с одновременной регистрацией аналитического сигнала аналитов осевших на поверхности зонда. Этот технический прием в сочетании с электротермическим атомно-

абсорбционным анализом был назван двухстадийной зондовой атомизацией. Специально разработанная приставка была применена при определении следовых количеств Ag, Au, Pb и Cd в сложных неорганических матрицах, таких как хлорид натрия и сульфат калия. Были разработаны методики определения содержаний Ag и Au в геологических объектах, Au, Cd, Pb, Se в почвах. Применение ДЗА позволило реализовать прямое определение Cd и Pb в молочных продуктах. К моменту начала работы над диссертацией метод ДЗА-ЭТААС развивался и использовался только в одной организации и нуждался в апробации на большем количестве объектов разнообразной природы, расширении списка определяемых элементов, изучении закономерностей изменения аналитического сигнала от параметров улавливания и оптимизации этих параметров.

Цель работы – расширить сферу применения ДЗА-ЭТААС, оценить аналитические возможности использования приставки АТЗОНД в сочетании с современными атомно-абсорбционными спектрометрами, показать перспективность данного приема и разработать методики определения следовых компонентов в объектах различной природы с использованием ДЗА. В ходе работы решались следующие задачи:

- исследование и оптимизация параметров двухстадийной зондовой атомизации (положение зонда в процессе улавливания, величина потока аргона, температура и длительность стадий температурно-временной программы);

- оценка эффективности многократного концентрирования аналитов на зонд;

- изучение влияния матричного состава образцов на величину аналитического сигнала (АС) аналитов;

- исследование возможностей дополнительного снижения помех путем фиксирования по времени улавливания и использования модификаторов матрицы.

Научная новизна:

- Изучены параметры проведения двухстадийной зондовой атомизации с использованием приставки АТЗОНД в сочетании с атомно-абсорбционным спектрометром Thermo ICE 3500, что позволило в 10 и более раз снизить неселективное поглощение при анализе объектов сложного состава. Разработаны новые методики определения содержания Ag, Au и Pd в образцах горных пород и руд, Cd, Pb и Zn в биологических: пробах крови быков и тканей мидий. Показана возможность прямого ААС определения ряда элементов из одной навески, благодаря регулированию эффективности улавливания изменением величины потока аргона или положения зонда. Для количественного определения не требуется полное переведение проб в раствор, что позволяет существенно упростить процедуру пробоподготовки и получать экспрессные данные о содержании ана-

литов в пробах различного состава. С целью снижения ПО анализов исследована возможность применения многократного концентрирования анализов на зонде.

Пределы обнаружения анализов снижены по сравнению с традиционной ЭТА и составили 3×10^{-3} и 7×10^{-3} г/т для Au и Pd в геологических объектах, 0.01 и 0.2 мкг/л для Cd и Pb в биологических.

Практическая значимость работы:

Разработанные методики внедрены в практику работы Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН. Учитывая дешевизну и простоту метода ДЗА-ЭТААС, разработанные методики рекомендованы для экспрессного определения следовых содержаний элементов в различных объектах сложного состава. Достигнутые пределы обнаружения ряда анализов (3×10^{-3} и 7×10^{-3} г/т для Au и Pd в геологических объектах, 0.01 и 0.2 мкг/л для Cd и Pb в биологических) ниже получаемых инструментальным ЭТААС методом и сопоставимы с комбинированными методиками, включающими сложную пробоподготовку.

Методология и методы диссертационного исследования

Методология исследования включает в себя процедуру извлечения благородных металлов и эссенциальных тяжелых металлов с применением кислотного растворения с последующим определением содержания анализов методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией. В ряде случаев использовали микроволновое разложение проб. Для осуществления ДЗА приставка АТЗОНД была установлена на атомно-абсорбционный спектрометр, решались все возникающие в связи с этим технические проблемы. Контроль правильности результатов проводили анализом государственных стандартных образцов и сравнением с результатами независимых методов.

На защиту выносятся:

- результаты исследования аналитических возможностей атомно-абсорбционного спектрометра Thermo ICE 3500, оснащенного приставкой «АТЗОНД» для проведения двухстадийной зондовой атомизации;
- оптимизированные условия регистрации сигналов Ag, Au, Cd, Cu, Pb и Pd в ДЗА-ЭТААС;
- способ снижения ПО путем многократного концентрирования на зонде, исследование поведения АС при концентрировании;
- оценка влияния элементов матрицы на результаты количественного определения Au, Cd, Pb и Pd и способы их устранения;
- разработанные методики определения содержания Ag, Au и Pd в образцах горных пород и руд, Cd, Pb, и Zn в биологических: пробах крови быков и тканей мидий методом ДЗА-ЭТААС. Правильность разработанных методик подтверждена анализом ГСО и результатами независимых методов: атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связан-

ной плазмой (ИСП-АЭС), инверсионной вольтамперометрии (ИВА), сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии с двухструйным дуговым плазмотроном (ДДП-САЭС).

Степень достоверности результатов

Достоверность представленных результатов обеспечена высоким методическим уровнем проведения работы, согласованностью экспериментальных данных, полученных разными методами, между собой и с данными независимых исследований. Достоверность подтверждается также признанием информативности и значимости результатов работы мировым научным сообществом – опубликование в рецензируемых российских и международных журналах и высокая оценка на российских и международных конференциях.

Апробация работы:

Основные результаты работы доложены и обсуждены на конференциях российского и международного уровней: X Аналитика Сибири и Дальнего востока (Новосибирск, Россия, 2016); XXI Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Верхняя Пышма, Россия, 2016); V Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, Россия, 2018); III Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии (Краснодар, Россия, 2019).

Публикации:

По теме диссертационной работы опубликовано 3 статьи, из них 2 статьи в зарубежных рецензируемых журналах, 1 статья в рецензируемом российском журнале и тезисы 4 докладов на всероссийских и международных конференциях. Все журналы входят в списки индексируемых базами данных Web of Science и Scopus. Соавторы публикаций не возражают против использования представленных материалов в диссертационной работе Волженина А.В.

Личный вклад автора

В диссертационную работу включены результаты экспериментальных исследований, полученных автором. Анализ литературных данных по теме диссертации, планирование и выполнение экспериментов, метрологическая оценка полученных результатов и апробация разработанных подходов выполнения анализа на реальных объектах различной природы выполнены лично автором. Обсуждение полученных результатов и подготовка материалов к публикации проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

Структура и объем работы

Работа изложена на 109 страницах, иллюстрирована 28 рисунками и содержит 10 таблиц. Диссертация состоит из 3 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Глава 1 посвящена литературному

обзору по методам снижения матричного влияния в атомно-абсорбционном анализе. Глава 2 включает в себя экспериментальную часть, посвященную оптимизации условий ДЗА-ЭТААС определения аналитов. Глава 3 посвящена использованию метода ДЗА-ЭТААС при анализе объектов различной природы. Список цитируемой литературы включает 210 работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* раскрыта актуальность темы, определены цели и задачи исследований, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит литературный обзор, в котором приводится информация о различных способах пробоподготовки, применяемых для снижения матричных помех при анализе различных по составу объектов спектральными методами.

Определение количественного элементного состава исследуемых материалов является основой многих современных отраслей науки: материаловедения, экологии и других. Перспективными для определения следовых количеств элементов являются многоэлементные методы анализа: ИСП-АЭС, ИСП-МС, нейтронно-активационные и другие. Несмотря на то, что атомно-абсорбционная спектрометрия является одноэлементным методом, она до сих пор наиболее широко используется в различных сферах количественного химического анализа. В преимущества этого метода входят высокая скорость проведения измерений, селективность, чувствительность, повторяемость, большое число определяемых элементов, простота реализации и обслуживания. Однако существенными ограничениями ААС является неселективное поглощение и подавление аналитического сигнала при анализе сложных по составу объектов. Большая часть из перечисленных выше методов также подвержена матричным помехам, поэтому высокое значение имеет отделение матричных компонентов в ходе пробоподготовки. Для этого применяются как инструментальные разработки, так и различные методики химического отделения матрицы от определяемых элементов.

Рассмотрены методы с использованием кислотного растворения в различных системах, пробирная плавка, галогенирование (газофазное и жидкофазное фторирование, окислительное фторирование твёрдым тетрафторборатом калия, хлорирование) щелочная плавка, соосаждение, экстракция, а также методики с фракционным концентрированием аналитов. В ходе концентрирования образец превращается в химически более простую форму, компоненты неконденсирующей матрицы улетучиваются, и тогда аналитический сигнал аналита подвергается меньшим помехам на стадии атомизации. В литературе имеются работы о применении раз-

личных поверхностей, размещенных внутри графитового трубчатого атомизатора: вставки из тантала, охлаждаемые потоком аргона, тугоплавкая проволока. Матричные помехи действительно уменьшаются из-за стадии фракционного концентрирования, проводимой таким образом. Тем не менее, до сих пор ни один из этих методов уменьшения матричных помех не достиг такого уровня производства, как платформа Львова, преимуществами которой являются ее простота и универсальность. Методы с фракционного концентрирования, активно развивающиеся в настоящее время, предполагают значительное усложнение атомизатора.

Группой исследователей под руководством Ю.А. Захарова был предложен способ устранения матричных помех при анализе сложных по составу объектов методом ЭТААС путем фракционного отделения основы и улавливания аналитов на зонде с использованием техники двухстадийной зондовой атомизации. Принцип действия ДЗА заключается в следующем - электротермическую атомизацию проводят в две стадии: на первой стадии атомизации (улавливание) над дозировочным отверстием графитового атомизатора помещают вольфрамовый зонд (рис. 1б), к которому внутренний поток аргона направляет пары пробы. Аналиты или их труднолетучие соединения конденсируются на холодном зонде, а пары большинства матричных компонентов (или их летучие соединения) выносятся потоком аргона. На следующей стадии зонд возвращают в исходное положение (рис. 1, а), а кювету нагревают до более высокой температуры для удаления остатков матричных компонентов.

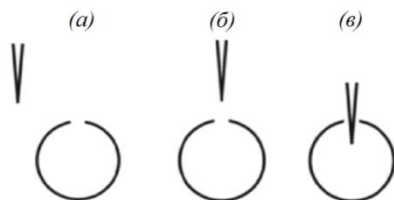


Рис. 1. Положения зонда относительно графитовой кюветы, показанной в поперечном сечении: начальное (а), улавливание (б) и вторичная атомизация (в).

Преимущества ДЗА были продемонстрированы при определении следовых количеств Ag, Au, Pb и Cd в сложных неорганических матрицах, таких как хлорид натрия, сульфат калия. Были разработаны методики определения содержаний Ag и Au в геологических объектах, Cd, Pb, Se, Au в почвах. Применение ДЗА позволило реализовать прямое определение Cd и Pb в молочных продуктах. Эффективность метода ДЗА-ЭТААС заключается в значительном снижении уровня фона неселективного поглощения, что позволяет в несколько раз увеличить отношение сигнал/фон и, соответственно, в разы снизить пределы обнаружения по срав-

нению с традиционными методиками, использующими одностадийную атомизацию. Авторами были установлены закономерности формирования поглощающих слоев и соответствующих сигналов абсорбции, получаемых с помощью ДЗА, получены результаты, представляющие основу для создания атомно-абсорбционных спектрометров нового поколения с улучшенными аналитическими характеристиками за счет применения ДЗА, найдены оптимальные характеристики зонда: форма, размер, материал. Важно подчеркнуть, что метод ДЗА-ЭТААС позволяет значительно упростить пробоподготовку, а, следовательно, сократить время анализа.

Из литературного обзора можно сделать следующие выводы:

Все инструментальные методы анализа в той или иной степени подвержены матричным влияниям, обусловленными спектральными наложениями, подавлением сигнала аналитов, высоким фоновым поглощением и др. Использование различных методов химического отделения основы является длительным и трудоемким процессом, многократно усложняющим пробоподготовку. Требования к чистоте реактивов и вероятность внесения загрязнения, необходимость разбавления и нахождения компромиссных условий для комбинированных методик определения содержания ряда элементов из одной навески – все это вынуждает искать новые пути разделения и концентрирования определяемых элементов, в том числе и разработку инструментальных приборов и приставок.

Способ двухстадийной зондовой атомизации, разработанный для ЭТААС, освобождает от необходимости полного химического вскрытия проб, отделения основы и концентрирования аналитов, что позволяет сократить продолжительность анализа с 1–2 дней до 1–2 ч. ДЗА позволяет существенно снизить неселективное поглощение и в ряде случаев полностью устранить матричное подавление АС. На данный момент способ ДЗА нуждается в апробации на большем количестве объектов разнообразной природы (геологических, технологических, биологических), атомно-абсорбционных спектрометрах разной модели, расширении списка определяемых компонентов, оптимизации параметров ДЗА и изучении закономерностей изменения аналитического сигнала от исследуемых параметров. Этому и посвящена данная диссертационная работа.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальной части работы. Приведены характеристики оборудования и программного обеспечения, объектов исследования и состав стандартных образцов, используемых в работе. Работу проводили на атомно-абсорбционном спектрометре Thermo ICE 3500, оснащенного приставкой АТЗОНД-1 для проведения двухстадийной зондовой атомизации. Зонд, вводимый в графитовый атомизатор, изготовлен из вольфрамовой проволоки диаметром 0.9 мм, имеет U-образную форму и длину 30 мм. Использовалась возможность программируемого нагрева зонда путем пропускания по нему электрического

тока. Температурно-временная программа нагрева атомизатора для работы в режиме ДЗА согласована с программой блока АТЗОНД-1, который автоматически срабатывает при запуске нагрева графитового атомизатора. В ходе работы применяли лампы полого катода и графитовые кюветы с пиропокрытием. Известно, что на величину АС при анализе методом ЭТААС-ДЗА влияют различные факторы. Так, количество улавливаемого зондом аналита зависит от положения зонда над дозировочным отверстием и потока газа в направлении зонда на стадии первичной атомизации пробы. Зависимость объясняется следующим образом: если зонд расположен слишком низко, он нагревается и конденсации не происходит. Если слишком высоко, то пары пробы рассеиваются и не достигают поверхности зонда. При этом может существенно влиять конструкция атомизатора. Необходимо было выбрать положение зонда, обеспечивающее максимальную эффективность улавливания аналитов на вольфрамовом зонде. На рис. 2 приведены зависимости величины АС Ag, Au, Cu и Pd от расстояния между зондом и дном графитовой кюветы. Видно, что оптимальное расстояние зонда от дна кюветы на стадии улавливания варьируется от 5 до 8 мм для различных элементов.

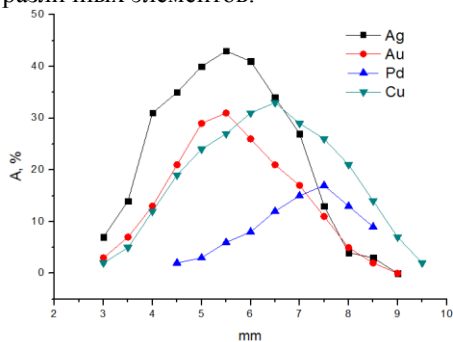


Рис. 2. Зависимости величины аналитического сигнала Ag, Au, Cu и Pd от высоты зонда над дном печи (h , мм) при внутреннем потоке аргона на стадии улавливания 0.1 л/мин.

Внутренний поток аргона выносит пары аналита через дозировочное отверстие на зонд, поэтому его значение имеет прямое влияние на величину улавливания. Увеличение потока аргона с 0.1 до 0.3 л/мин приводит к сдвигу максимума улавливания в сторону увеличения расстояния от дна кюветы (рис. 3), поэтому при определении Au и Pd использовали минимально возможную по техническим характеристикам спектрометра скорость потока – 0.1 л/мин.

Реакция АС на усиление внутреннего потока аргона согласуется с литературными данными для выдуваемой из дозировочного отверстия печи струей пара.

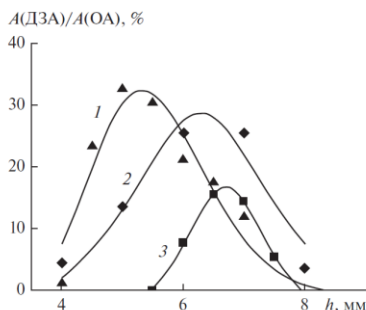


Рис. 3. Зависимость величины АС раствора с концентрацией 0.075 мкг/мл Au от h при потоке аргона 0.1 (1), 0.2 (2), 0.3 (3) л/мин.
АДЗА и АОА – сигналы абсорбции при ДЗА и одностадийной атомизации соответственно.

Как было показано на рис.2, эффективность улавливания аналитов колеблется от 15% до 35% при условии, что все рабочие параметры оптимизированы. Хотя значение аналитического сигнала в 3-4 раза ниже, метод ДЗА позволяет удалять матричные компоненты, что уменьшает фоновый уровень в десятки раз, увеличивает соотношение сигнал/фон. Чтобы достичь лучших результатов в ДЗА, следует сгладить факт неполного улавливания аналитов зондом. Нельзя увеличить аликвоту, помещенную в графитовую печь во время одностадийной атомизации в случае сложных геологических объектов, так как большое количество суспензии вызывает слишком много дыма при атомизации, ухудшает воспроизводимость и срок службы графитовой трубки. Но есть возможность выполнить несколько циклов сушки, пиролиза и улавливания перед проведением последней атомизации и регистрации сигнала. Для этого температурная программа была дополнена так, что этапы сушки, пиролиза, атомизации и очистки повторялись несколько раз до проведения измерения. Используя эту программу, мы получили сигналы Au и Pd в зависимости от количества циклов концентрирования. На рис. 4 представлены аналитические сигналы одно- и пятикратно сконцентрированных растворов Au и Pd. Как видно, аналитический сигнал растет, а фоновый уровень остается практически неизменным, зависимость сигнала от количества циклов улавливания является линейной, а площадь сигнала увеличивается в пять раз после пяти циклов концентрирования, то есть для стандартных растворов количество возможных циклов практически неограничено.

Таким образом, была проведена оптимизация условий улавливания и регистрации сигнала аналитов: выбраны оптимальные параметры: температурная программа, поток аргона, положение вольфрамового зонда.

В *третьей главе* изложены результаты применения способа ДЗА для анализа объектов со сложной матрицей.

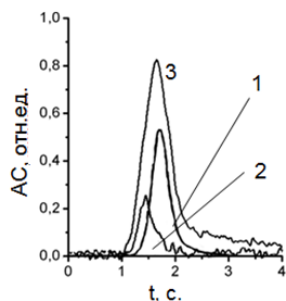


Рис. 4. АС раствора сравнения Au с концентрацией 0.075 мкг/мл при концентрировании на вольфрамовом зонде: без концентрирования (1), однократное концентрирование (2) и пятикратное концентрирование (3).

Определение Au, Pd в геологических объектах

Поскольку БМ в рудах часто присутствуют в виде самородных частиц размером до нескольких микрометров, без предварительного (неполного) растворения этих частиц невозможно отобрать представительные аликвоты суспензий. Поэтому кислотная обработка является обязательной стадией анализа геологических проб в виде суспензий методом ЭТААС-ДЗА. Для большинства исследованных образцов горных пород и руд подходит следующий способ пробоподготовки: к навеске массой 500 мг добавляли 4 мл смеси конц. HNO_3 и HCl (1 : 3), выдерживали 30 мин, а затем разбавляли деионированной водой для получения суспензии с концентрацией 100 г/л (способ № 1). Однако при таком подходе некоторые ГСО не образовывали подходящую для анализа суспензию из-за недостаточного разложения и образования крупных слипающихся частиц в ходе кислотной обработки. Гомогенизация суспензии происходила только после кислотной обработки в течение 3 суток. Нашей целью являлось создание экспрессной методики определения БМ с минимальной пробоподготовкой и устранением остающихся помех способом ДЗА, поэтому в случае подобных образцов подготовка была дополнена автоклавным разложением в микроволновой печи MARS-5 с добавлением 4 мл аналогичной смеси. Полученные после автоклавной обработки суспензии разбавляли смесь воды и глицерина (1:1) до 10 мл (способ № 2). Добавление глицерина повышает вязкость раствора, что препятствует быстрому оседанию частиц суспензии и способствует повышению представительности отбора проб микродозатором. Перед отбором пробы суспензии перемешивали барботированием.

Получасовая обработка в автоклаве дает полностью однородную суспензию, позволяя представительно отобрать аликвоту. Таким образом, при выполнении рутинного анализа серии образцов следует после обра-

ботки по способу № 1 отобрать пробирки с крупными частицами и использовать для них микроволновое разложение для получения полностью разложенных проб.

Для исследования аналитических возможностей способа ДЗА проводили анализ, используя как двухстадийную атомизацию, так и классическую одностадийную. На рис. 5а представлен АС золота в растворе сравнения с содержанием 0.05 мкг/мл Au при одностадийной атомизации (20 мкл). Сигнал абсорбции от такого же количества Au, но в составе суспензии РМО-5 сопровождается мощным неселективным поглощением (рис. 5б) с амплитудой 1.2, что вызывает эффект перекомпенсации на третьей секунде испарения. АС Au подавляется матрицей как по амплитуде (в ~ 10 раз), так и по площади (в 4 раза) и проводить измерения в этом режиме не представляется возможным. Соответствующие аналитические сигналы, полученные с помощью ДЗА, показаны на рис. 5в,г. Они свободны от эффектов перекомпенсации неселективного поглощения, так как его уровень снижается более чем в 10 раз, значительно снижается и матричное подавление. Чувствительность определения при ДЗА по сравнению с одностадийной атомизацией уменьшается в ~ 4 раза из-за неполного улавливания, однако сигналы имеют правильную форму и длятся не более двух секунд. Аналогичные результаты получены и для других исследованных ГСО. Несмотря на отделение большей части основы, матричные эффекты при ДЗА-анализе некоторых ГСО присутствуют, что выражается в подавлении АС Au на 10% в РМО-5, 30% в СЗХ-3 и 20% в СОП-2-90, поэтому для определения Au в этих рудах необходимо использовать метод стандартных добавок. Добавка вводилась в анализируемую суспензию заранее. Рассчитанный по 3σ -критерию предел обнаружения составил 0.01 г/т.

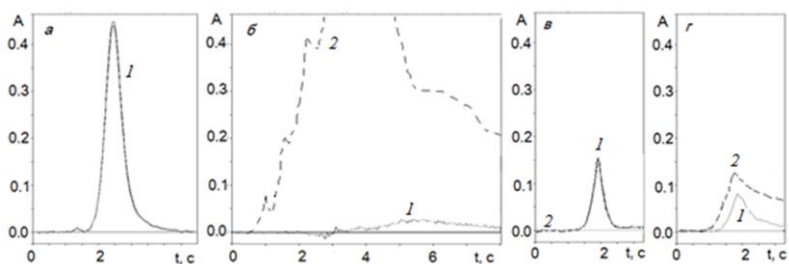


Рис. 5. Атомный (сплошная линия, 1) и неселективный (пунктир, 2) сигналы абсорбции проб (20 мкл) с содержанием 0.05 мкг/мл Au при одностадийной атомизации (а, б) и ДЗА (в, г); (а) и (в) – данные для раствора сравнения, (б) и (г) – для суспензии РМО-5.

На рис. 6а показан АС раствора сравнения с содержанием 0.5 мкг/мл Pd при одностадийной атомизации аликвоты 20 мкл. Аналитический сигнал от идентичного количества Pd в составе суспензии РМО-5 сопровож-

дается неселективным поглощением средней величины (рис. 6б) с амплитудой 0.5. В данном случае сигнал Pd также несколько подавлен матрицей (по амплитуде на 30% и по площади на 20%). Соответствующие сигналы абсорбции, полученные с использованием ДЗА, показаны на рис. 6 в, г. Здесь появляется возможность продемонстрировать селективное по времени улавливание аналита при ДЗА. Как видно из рис. 6а, сигнал палладия при атомизации значительно отстает по времени от большей части пробы, так как температура атомизации палладия выше и составляет 2900°C. Внесение зонда спустя 2.8 с после начала первичной атомизации позволяет селективно уловить значительную часть Pd, практически избегая попадания паров матрицы на зонд, что дополнительно устраняет матричное подавление при использовании ДЗА. Амплитуда неселективного поглощения по сравнению с одностадийной атомизацией снижается в 9 раз. Аналогичное поведение АС Pd наблюдали при анализе других образцов.

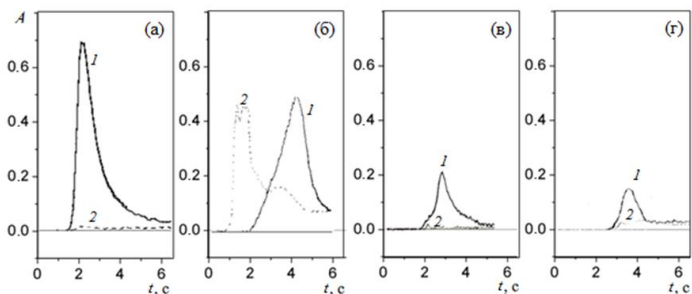


Рис. 6. Атомный (сплошная линия, 1) и неселективный (пунктир, 2) сигналы абсорбции проб (20 мкл) с содержанием 0.5 мкг/мл Pd при ОА (а) (б) и ДЗА (в, г); (а) и (в) – данные для раствора сравнения, (б) и (г) – для суспензии РМО-5.

Содержание Pd в руде РМО-5 почти в 11 раз выше, чем Au, поэтому при их одновременном определении в одной суспензии АС Pd выходит за пределы линейности градуировочного графика. Это можно исправить благодаря изменению положения зонда или увеличению потока газа, что снижает чувствительность и тогда содержание палладия можно определять в той же суспензии, что и Au, устраняя необходимость разбавления пробы. Вносимое количество образца при определении Pd в рудах следует ограничить 2.5 мг (как и для Au) в связи со снижением срока службы печи и зонда. Ввиду отсутствия влияния матрицы в изученном диапазоне концентраций содержание аналита определяли по градуировочному графику, построенному с использованием рабочих растворов сравнения. Рассчитанный по 3σ -критерию предел обнаружения Pd составил 0.04 г/т.

В табл. 1 приведены результаты ДЗА-ЭТААС анализа ГСО горных пород и руд. Значимые систематические погрешности отсутствуют. На

примере анализа ГСО руд РМО-5, СЗХ-3, СОП-2-90 и СЧС-1 оптимизирована представительность отбора порошковых проб, температурная программа, положение зонда и потока аргона во время фракционного разделения при анализе методом ЭТААС-ДЗА, что позволило количественно определять Au и Pd с пределами обнаружения 0.01 и 0.04 г/т соответственно. Верхняя граница определяемых содержаний аналитов при варьировании положения зонда и потока газа на стадии первичной атомизации составляет 50–100 г/т. Разработанная методика имеет перспективы при экспрессной оценке бедных месторождений БМ и эффективности вторичной переработки рудных отвалов.

Т а б л и ц а 1

**Результаты (г/т) анализа стандартных образцов методом ЭТААС-ДЗА
(n = 5, P = 0.95)**

Образец	Аттестованное содержание аналита		Найдено	
	Au	Pd	Au	Pd
РМО-5	1.4 ± 0.1	16.0 ± 0.4	1.4 ± 0.2	16.1 ± 0.4
СЗХ-3	0.9 ± 0.1	n/a	1.0 ± 0.2	-
СОП-2-90	0.64 ± 0.03	0.30 ± 0.06	0.7 ± 0.1	0.20 ± 0.06
СЧС-1	0.10 ± 0.02	-	0.12 ± 0.02	-

Определение Au и Pd в отходах металлообрабатывающей промышленности

Благородные металлы находят широкое применение при изготовлении печатных плат и электронных схем. В промышленности используются проводники из золота, серебра. Основное количество БМ сосредоточено в контактах и гальваническом покрытии, конденсаторах, диодах и других деталях. Таким образом, печатные платы и детали электронных схем являются важным вторичным источником благородных металлов. Определение БМ в таких объектах является сложной и трудоемкой аналитической задачей. Платы предварительно измельчают, но полное переведение в раствор даже измельченных деталей невозможно без использования микроволнового разложения. Способ ДЗА позволяет избежать микроволнового разложения. Измельченные платы растворяли в царской водке в течение 10 минут при нагревании на водяной бане, при этом получали суспензии с высоким либо низким содержанием БМ в зависимости от предоставленного образца.

Сходимость результатов определения как Au, так и Pd методом ДЗА-ЭТААС с результатами независимого метода ДДП-САЭС достаточно высокая (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

**Результаты (г/г) определения Au и Pd в печатных платах
(n = 5, P = 0.95)**

Образец	Au		Pd	
	ДДП-САЭС	ДЗА-ЭТААС	ДДП-САЭС	ДЗА-ЭТААС
П-1	9.6±3.4	12.4±0.2	3.5±1.4	3.5±0.1
П-2	155±33	119±7	57±22	58±3

Также метод ДЗА-ЭТААС применяли для анализа углеродного сорбента в виде порошка. Образец был проанализирован методами: ДЗА-ЭТААС, ДДП-АЭС и ДДП-САЭС. Результаты анализа приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

**Результаты (г/г) определения Au и Pd в углеродном сорбенте
(n = 5, P = 0.95)**

Элемент	ДДП-САЭС	ДЗА-ЭТА-ААС	ДДП-АЭС
Au	0.21±0.08	0.30±0.04	<0.5
Pd	<0.003	<0.007	<1

Определение кадмия и свинца в крови быков

Поскольку методика ДЗА устраняет влияние матрицы в различных типах объектов, мы оценили ее возможности при анализе биологических объектов, органическая матрица которых может доставлять немало проблем. Биологические объекты зачастую содержат сложную органическую матрицу, и в этом случае необходима максимальная температура пиролиза, поэтому использовали модификатор Pd(NO₃)₂. Это позволяет повысить температуру пиролиза для более полного разложения пробы. Применение Pd(NO₃)₂ позволило увеличить аналитический сигнал Cd и температуру пиролиза Cd и Pb до 600°C и 900°C соответственно. Раствор модификатора, содержащий 5 мкг Pd²⁺, вводили в графитовую кювету вместе с аликвотой образца. Это количество является оптимальным и определялось экспериментально. Также были опробованы различные температуры атомизации с использованием полученных условий пиролиза. Максимальный аналитический сигнал наблюдался при 1500°C и 1800°C для Cd и Pb соответственно. Традиционная атомизация Cd и Pb в исследуемых образцах крови демонстрирует высокий уровень неселективной абсорбции и матричного подавления, поэтому для такого анализа требуются полностью разложенные образцы и использование метода стандартных добавок. Использование ДЗА вместе с палладиевым модификатором устраняет

матричное подавление, поэтому концентрации аналитов определяли с использованием растворов сравнения. Сигнал аналитов уменьшается из-за неполного улавливания, но эта проблема была решена концентрированием. Аналитические сигналы кадмия, полученные в одностадийной ЭТААС, ДЗА с однократным и 5-ти кратным концентрированием, представлены на рис. 7. Наблюдается снижение уровня фона. В результате соотношение сигнал/фон значительно увеличивается, подтверждая эффективность ДЗА при анализе данного объекта. Аналогичная ситуация с аналитическим сигналом свинца. Для проверки правильности использовался независимый метод – инверсионная вольтамперометрия. Данные, полученные с помощью ДЗА-ЭТААС и ИВА, приведены в табл. 4. Результаты хорошо согласуются, значительных расхождений не наблюдается.

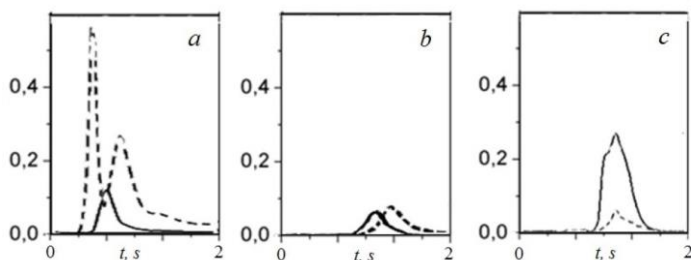


Рис. 7. АС Cd в образцах крови с использованием Pd модификатора: (а) без ДЗА, (б) ДЗА (в) 15-кратное концентрирование с ДЗА.

Пунктирная линия – сигнал неселективного поглощения.

Т а б л и ц а 4

Результаты (мкг/л) определения содержания Cd и Pb (P = 0.95, n = 5)

№	Элемент	ДЗА-ЭТААС	ИВА
6-7123	Cd	5.5±0.4	5.3±0.7
	Pb	39±2	37±2
7-7133	Cd	7.9±0.5	7.2±1.0
	Pb	40±3	41±2
8-7081	Cd	8.2±0.5	7.6±0.6
	Pb	63±5	67±4

Благодаря концентрированию ПО снизились в 10 раз для Pb и 15 для Cd по сравнению с результатами, полученными в ходе однократного улавливания (3s-тест), и составили 0.01 и 0.2 мкг / л для Cd и Pb соответственно. Относительное стандартное отклонение для концентрации 5.1 мкг / л Cd составляло 6.4% и 7.5% для 26 мкг/л Pb (n = 5).

Большинство из известных в литературе ПО выше, чем в настоящей работе. Сопоставимые ПО были получены с использованием предварительного вскрытия с помощью микроволнового разложения или осажде-

ния белков, которые усложняют анализ: значительно продлевают время анализа и приводят к риску загрязнения, в то время как предварительная обработка в случае ДЗА-ЭТААС минимальна. Во многих случаях образцы разбавляли в 10 и более раз. Некоторые методики ИСП-МС анализа обеспечивают значительно более низкие пределы обнаружения, что обусловлено возможностями этого метода. Таким образом, предлагаемая методика ДЗА-ЭТААС имеет преимущества, когда не требуется многоэлементный анализ (ИСП-МС): низкая стоимость и простота в обслуживании.

ДЗА-ЭТААС определение Cd и Pb в мидиях

Мидии являются актуальным объектом для анализа состояния окружающей среды из-за их образа жизни, включающего фильтрацию огромного объема воды в течение жизни. Благодаря этому они являются аккумуляторами различных тяжелых металлов и более перспективным и показательным объектом для анализа, нежели пробы воды. Была проведена работа по оценке возможностей ДЗА-анализа таких биологических объектов и разработана методика для определения уровня концентрации токсичных металлов в тканях мидий. Пробоподготовка и температурная программа атомизатора использовались те же, что и при определении этих металлов в крови. Проверка правильности проводилась сравнением с результатами, полученными методом ИСП-АЭС (табл 5).

Результаты ДЗА-ЭТААС анализа покупных мидий (пр-во Чили) и отобранных на побережье Японского моря хорошо соотносятся с таковыми, полученными ИСП-АЭС методом. Установлено, что содержание токсичных металлов находится в пределах норм, установленных для тканей моллюсков и ракообразных как в покупных мидиях, так и в добытых в Японском море. Успех опробованной методики подтверждает применимость метода ДЗА-ЭТААС для мониторинга содержания тяжелых металлов в экологических объектах практически без пробоподготовки.

Т а б л и ц а 5

Результаты (мкг/кг) ДЗА-ЭТААС и ИСП-АЭС анализа мидий

Проба	ДЗА-ЭТААС		ИСП-АЭС	
	Cd	Pb	Cd	Pb
Потроха, Чили	1.6±0.2	0.4±0.1	1.9±0.2	0.3±0.1
Мантия, Чили	1.3±0.1	0.10±0.05	1.6±0.2	0.2±0.1

ВЫВОДЫ

1. Исследованы аналитические возможности комплекса, состоящего из атомно-абсорбционного спектрометра Thermo ICE 3500, оснащенного приставкой АТЗОНД-1, при определении содержания Au, Ag, Cu, Cd, Ga, Pb, Pd и Zn.

2. Определены условия максимального осаждения аналитов на поверхность зонда (положение зонда, поток аргона, температурная программа).

3. Предложен способ снижения ПО аналитов путем многократного концентрирования на зонде. Исследованы возможности и рамки применения данного способа для различных объектов. Показано, что многократное концентрирование дополнительно позволяет снизить пределы обнаружения золота и палладия в горных породах и рудах в 5 раз, кадмия и свинца в биологических объектах – в 15 и 10 раз соответственно.

4. Продемонстрирована возможность прямого анализа элементов из одной навески. Это достигается благодаря регулированию чувствительности посредством изменения величины потока аргона или положения зонда в процессе улавливания.

5. Используемый в работе подход ДЗА позволяет многократно упростить пробоподготовку, заменив разложение в микроволновой печи на кратковременную (до 30 мин.) обработку смесью кислот. Таким образом, для выполнения анализа не требуется полное переведение проб в раствор, применение методов разделения, что позволяет получать экспрессные данные о содержании аналитов в пробах различного состава. Время анализа в среднем было сокращено с нескольких дней до часа (в случае геологических объектов).

6. Разработаны методики прямого определения содержания Au и Pd в геологических объектах (горные породы и руды), технологических (печатные платы, углеродные сорбенты), а также кадмия, свинца и цинка в биологических (кровь быков, ткани мидий). Проведена оценка влияния элементов матрицы на результаты количественного определения Au, Cd, Pb, Pd и способы их устранения. ПО золота и палладия в геологических объектах составили 0.003 и 0.007 г/т соответственно. ПО кадмия и свинца в биологических объектах находятся на уровне 0.01 и 0.2 мкг/л. Достигнутые пределы обнаружения ниже получаемых традиционной ЭТААС либо сопоставимы в случаях, когда применялось трудоемкое отделение матрицы и концентрирование сорбцией или экстракцией. Разработанные методики внедрены в практику работы аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

Список основных публикаций по теме диссертации:

1) Волженин А.В., Петрова Н.И., Медведев Н.С., Ирисов Д.С., Сапрыкин А.И. Атомно-абсорбционное определение золота и палладия в горных породах и рудах с использованием двухстадийной зондовой атомизации // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. № 2. С. 129-136.

2) Volzhenin A.V., Petrova N.I., Medvedev N.S., Saprykin A.I. Multiple probe concentrating for Au and Pd determination by AAS with two-stage probe atomization for geological samples // Microchemical Journal. 2018. V. 138. P. 390-394.

3) Volzhenin A.V., Petrova N.I., Skiba T.V., Saprykin A.I. Two-stage probe atomization GFAAS for direct determination of trace Cd and Pb in whole bovine blood // Microchemical Journal. 2018. V. 141. P. 210-214.

4) Волженин А.В., Петрова Н.И., Медведев Н.С., Сапрыкин А.И. Атомно-абсорбционное определение золота и палладия в геологических объектах с использованием двухстадийной зондовой атомизации // X международная конференция Аналитика Сибири и Дальнего Востока. 12-17.09 сентября 2016, Барнаул. С. 29.

5) Волженин А.В., Петрова Н.И., Медведев Н.С., Сапрыкин А.И. Атомно-абсорбционное определение золота в горных породах и рудах с использованием приставки АТЗОНД для двухстадийной зондовой атомизации // XXI международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов», 14-18 ноября 2016, Екатеринбург, Россия. С. 44.

6) Волженин А.В., Петрова Н.И., Медведев Н.С., Сапрыкин А.И. Атомно-абсорбционное определение благородных металлов в геологических и технологических объектах с использованием двухстадийной зондовой атомизации // Материалы 3-го Всероссийского съезда аналитиков, 8-13 октября 2017, Москва, Россия. С. 364.

7) Волженин А.В., Петрова Н.И., Медведев Н.С., Сапрыкин А.И. Концентрирование Au и Pd на вольфрамовом зонде при анализе геологических объектов методом атомной абсорбции с двухстадийной зондовой атомизацией // Материалы V Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии, 7-13.10.2018, Краснодар, Россия. С. 105.

8) Волженин А.В., Петрова Н.И., Медведев Н.С., Сапрыкин А.И. Прямое атомно-абсорбционное определение Cd и Pb в мидах с использованием двухстадийной зондовой атомизации // III Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием, 29.09-5.10.2019, Краснодар, Россия. С. 215.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.т.н. Сапрыкину Анатолию Ильичу за постановку задачи, помощь при выполнении работы и обсуждении полученных результатов, аналитической лаборатории ИНХ СО РАН за помощь, поддержку и обсуждение работы.

ВОЛЖЕНИН Артем Владимирович

**ВОЗМОЖНОСТИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ
СПЕКТРОМЕТРИИ С ДВУХСТАДИЙНОЙ ЗОНДОВОЙ
ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 10.10.2019.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 202

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090