

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ СЕРИИ «СПЕКТР» В АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Л.Ф. Прищепов, И.А. Земскова, В.А.Кривоzubов, Н.Е.Мальцев
 ОАО «Союзцветметавтоматика»
 Москва, Дмитровское ш., 75

Поступила в редакцию 17 марта 2005 г.

Атомно-абсорбционный метод в настоящее время является одним из основных методов рутинного количественного элементного анализа объектов металлургической и горнодобывающей отраслей.

Приводятся аналитические возможности, достоинства и перечень предприятий, использующих атомно-абсорбционные спектрометры серии "Спектр-5", а также примеры решения конкретных аналитических задач для различных аналитических объектов.

Отмечается перспективность внедрения атомно-абсорбционного анализа в автоматическую систему управления техническим процессом в гидрометаллургии.

Прищепов Леонид Федорович – старший научный сотрудник лаборатории № 54 ОАО «Союзцветметавтоматика».

Земскова Ирина Анатольевна – заведующая лабораторией № 54 оптико-спектральных методов анализа ОАО «Союзцветметавтоматика».

Кривоzubов Валерий Алексеевич – ведущий специалист лаборатории № 54 ОАО «Союзцветметавтоматика».

Область научных интересов: разработка и внедрение атомно-абсорбционных спектрометров.

Мальцев Николай Евгеньевич – заместитель Генерального директора ОАО «Союзцветметавтоматика», кандидат технических наук.

Актуальность проблемы обеспечения экологической безопасности окружающей среды и продовольствия повлекла за собой необходимость разработки методов и инструментов аналитического контроля, обладающих высокой чувствительностью, точностью и производительностью.

В этом аспекте атомно-абсорбционный с атомизацией в пламени спектральный анализ (ПААС) является одним из ведущих в силу очевидных, присущих ему достоинств. Напомним, что метод ПААС основан на селективном поглощении атомным паром определяемого химического элемента резонансного излучения, испускаемого спектральной лампой. Атомизация измеряемого элемента происходит за счёт термодиссоциации веществ при распылении анализируемого раствора сжатым воздухом в пламя горелки.

Основные проблемы при проведении атомно-абсорбционного анализа связаны в основном с устранением эффектов, приводящих к изменению величины аналитического сигнала. При работе со спектрометрами серии «Спектр 5» эти проблемы успешно разрешаются благодаря реализации эффективных препаративных и аппаратных методов коррекции неселективного ослабления света.

Применительно к задачам экоаналитических исследований отметим следующие достоинства метода пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (табл. 1).

Таблица 1

Основные показатели методов спектрального анализа

Показатель	ПААС	ЭТА	ИСП-АЭС	ИСП-МС
Пределы обнаружения	Очень хорошие для некоторых элементов	Превосходные для некоторых элементов	Очень хорошие для всех элементов	Превосходные для большинства элементов
Производительность	10-15 сек на элемент	3-4 мин на элемент	6-60 эл/мин	Все элементы за 2-5 мин
Динамический диапазон	10^3	10^2	10^5	10^5-10^8
Точность				
Короткий период	0,1 – 1,0%	0,5-5%	0,1-2%	0,5-2%
Продолжит. время	2-луч. 1-2% 1-луч. <10%	1-10% (определяется сроком жизни кюветы)	1-5%	< 5%
Помехи				
Спектральные	Очень мало	Очень мало	Много	Незначительные
Химические (матричные)	Много	Очень много	Очень мало	Имеются
Физические (матричные)	Имеются	Очень мало	Очень мало	Имеются
Массовые эффекты	нет	нет	нет	Много
Изотопные	нет	нет	нет	Много
Валовое содержание растворённой соли в растворе образца	0,5-5%	> 20% (суспензия)	1-20%	0,1 - 0,4%
Количество определяемых элементов	68+	50+	73	76
Требуемый объём образца	Большой	Очень маленький	Средний	Средний
Полуколичественный анализ	Нет	Нет	Да	Да
Изотопный анализ	Нет	Нет	Нет	Да
Лёгкость обслуживания	Очень легко	Умеренно трудно	Легко	Умеренно трудно
Возможность работы без оператора	Нет	Есть	Есть	Есть
Капитальные затраты	Низкие	От средних до высоких	Высокие	Очень высокие
Стоимость эксплуатации	Низкая	Средняя	Высокая	Высокая
Стоимость одного элемент-определения	Низкая	Высокая	Средняя	Средняя

Простота аппаратного оформления и возможность автоматизации измерений позволяют использовать этот метод анализа в любых лабораториях (в том числе мобильных), делают его удобным сравнительно- арбитражным методом, например, в сочетании с инверсионной вольтамперометрией, фотокалориметрией, а также независимым методом рутинного анализа большого потока образцов. Продолжительность измерения

одного элемента в растворе пробы не превышает $10 + 15$ с, а производительность составляет не менее 60 измерений в час (таб. 1).

Высокая чувствительность метода ПААС. В зависимости от природы определяемых элементов и условий нижняя граница количественных определений в растворах составляет $10^{-4} + 10^{-6}$ %. Применяемые в настоящее время приёмы увеличения чувствительности аа-измерений (проточ-

ная техника предконцентрирования тяжёлых и драгоценных металлов в режиме «on line», генерирование «холодного» пара с накоплением и без накопления ртути на твёрдом коллекторе, при-

менение метода летучих гидридов при определении As, Sb, Se, Bi, Sn позволяют многократно снизить пределы обнаружения элементов (Табл. 2, 3).

Таблица 2

Пределы обнаружения для элементного анализа различными методами (мкг/дм³)

Метод	Пределы обнаружения, ррб
Пламенная ААС	1 – 1000
ИСП – АЭС (радиальная ориентация горелки)	1 - 100
ИСП – АЭС (аксиальная ориентация горелки)	0,1 - 10
ААС с генератором гидридов	0,005 – 0,5
ААС – ЭТА	0,007 – 0,12
ИСП – МС	0,001 – 0,012
УФ-флуоресцентный (флуорат)	0,01 – 10
Инверсионная вольтамперометрия (ИВА)	0,1 - 10
Рентгено-флуоресцентный	500 - 50000

Таблица 3

Типичные пределы обнаружения отдельных элементов различными методами (3s, ррб)

Элемент	Пламенная ААС	ЭТА	ИСПАЭС (радиальная)	ИСПАЭС (аксиальная)	ИСПМС
1	2	3	4	5	6
Ag	2	0,05	2	0,5	0,01-0,1
Al	30	0,25	6	1,5	0,1-10
As	300	0,33	0,33	12	2
Au	8	0,15	6	0,6	0,01-0,1
B	500	43	0,5	0,2	10-100
Ba	50	0,3	18	2	0,01-0,1
Ca	1	0,04	0,03	0,03	1-100
Cd	1,5	0,02	1	0,1	0,01-0,1
Ce	100000		8	-	0,01-0,1
Co	5	0,5	2	0,5	0,1-1
Cr	6	0,025	2	0,4	0,1-1
Cs	4	0,3	3200	-	0,01-0,1
Cu	3	0,07	2	0,3	0,1-1
Dy	40	1,8	0,3	-	0,01-0,1
Er	35	3,8	0,7	-	0,01-0,1
Eu	1,5	0,8	0,3	-	0,01-0,1
Fe	6	0,06	1	0,3	0,1-100
Ga	65	23	7	-	0,1-10
Gd	2000	-	3	-	0,01-0,1
Ge	100	0,5	10	-	1-10
Hf	2000	-	4	-	0,01-0,1
Hg	145	18	9	1,2	1-10
Ho	60	-	0,5	-	0,01-0,1
In	40	0,3	18	-	0,01-0,1
Ir	500	4	4	-	0,01-0,1
K	2	0,02	6,5	0,5	0,01-100

1	2	3	4	5	6
La	2000	-	0,02	-	0,01-0,1
Li	2	0,1	1	-	0,01-1
Mg	0,3	0,01	0,1	0,03	0,1-1
Mn	2	0,03	0,3	0,05	0,1-1
Mo	20	0,14	4	0,5	0,01-0,1
Na	0,3	0,05	1	0,2	0,1-100
Nb	2000	-	4	-	0,01-0,1
Nd	850	-	2	-	0,01-0,1
Ni	10	0,24	6	0,4	0,1-10
Os	100	-	5	-	0,01-0,1
P	4000	100	18	13	-
Pb	10	0,04	14	1	0,01-0,1
Pd	10	0,5	2	-	0,01-0,1
Pr	5000	-	0,8	-	0,01-0,1
Pt	75	4,5	20	-	0,01-0,1
Rb	5	0,06	35	-	0,01-0,1
Re	800	-	11	-	0,01-0,1
Rh	3	0,4	5	-	0,01-0,1
Ru	100	0,75	4	-	0,01-0,1
Sb	40	0,35	18	2	0,01-0,1
Sc	30	-	0,2	0,05	1-10
Se	500	0,65	20	5	1-100
Si	200	0,8	5	2	>1,000
Sn	95	0,6	0,1	0,01	0,01-0,1
Sr	2	0,1	0,1	0,01	0,01-0,1
Ta	1500	-	9	-	0,01-0,1
Te	30	0,5	27	-	1-10
Ti	70	1,6	0,6	0,09	0,1-1
Tl	20	0,75	16	3	0,01-0,1
U	40000	-	3,5	0,4	0,01-0,1
V	50	0,7	2	0,5	0,01-10
W	750	-	17	-	0,01-0,1
Y	350	-	0,2	-	0,01-0,1
Zn	1,0	0,0075	1	0,06	0,1-10
Zr	1500	-	0,8	-	0,01-0,1

Высокая селективность метода ПААС обеспечивает при соблюдении несложных условий определение большинства металлических элементов при совместном присутствии в различных, в том числе сложных по ионному составу средах: сточных водах, осадках пищевых проб и кормов, почвенных вытяжках, технологических растворах гидрометаллургических производств, минерализатах горных пород и др. К этому можно добавить возможность прямого определения широкого спектра элементов с применением универ-

сальных приёмов в широком диапазоне определяемых концентраций (10^{-4} ÷ $n \cdot 10$ мкг/см³).

Лёгкость обслуживания, низкие капитальные затраты и стоимость эксплуатации в сочетании с низкой стоимостью одного элементноопределения также являются важными факторами, когда речь идёт о проведении рутинного анализа.

Из сопоставления данных, приведённых в табл. 1-3, следует, что ПААС является наиболее оптимальным методом для проведения элементного анализа в экологической лаборатории в усло-

виях ограниченного финансирования.

Мы придерживаемся того мнения, что при комплектовании лаборатории приборами инструментального элементного анализа рациональнее всего наряду с экономическими показателями руководствоваться принципом комплексного подхода к решению поставленных аналитических задач. Это означает, что одну и ту же аналитическую задачу можно решить с помощью различных средств измерения и выбор таковых следует осуществлять с учётом совокупности показателей (метрологических, экономических, эргономических и др.).

В своей практике заключения договора о продаже и внедрении приборов серии «Спектр-5» мы идём по следующему пути.

Прежде всего анализируются факторы, которые следует учитывать при формировании аналитических требований к прибору:

- количество элементов, подлежащих определению;
- изменится ли их количество в будущем;
- какой тип образцов будет анализироваться, т.е. какова матрица образца;
- будут ли измеряться образцы с сильно меняющимися содержаниями определяемых элементов;
- нужна ли перестройка инструмента под меняющуюся задачу и как часто это придётся делать;
- есть ли в лаборатории другие инструменты, способные выполнить поставленную задачу частично или полностью;
- количество образцов анализируемых в течение дня;
- диапазон определяемых содержаний для разных элементов;
- какие методы пробоподготовки предполагается применять;
- будут ли измеряться ежедневно однотипные образцы;
- следует ли ожидать большое различие типов образцов или разный набор элементов;
- какие образцы будут измеряться в основном: рутинные или случайные;
- будут ли благоприятные условия для приготовления образцов в то время, когда другие измеряются;
- хорошо ли организовано снабжение ацетиленом и пропан-бутановой смесью.

При расчёте стоимости анализов учитываются покупная цена, стоимость эксплуатации, включающая расходные материалы, стандартные образцы, общее количество анализируемых элемен-

тов, оплату сотрудников, стоимость электричества.

В результате анализа всей совокупности показателей определяется перечень конкретных рекомендаций по комплектации и установке атомно-абсорбционного комплекса в конкретном помещении лаборатории, по организации всего аналитического цикла, начиная с подготовки пробы и заканчивая распечаткой протокола анализа.

Практика показывает, что пробоотбор и пробоподготовка являются наиболее трудоёмкими и наименее совершенными и точными операциями анализа. На них приходится более 90 % суммарной погрешности измерений и 90 % общего времени анализа.

ОАО «СоюзЦМА» стремится обеспечивать поставляемые заказчику атомно-абсорбционные приборы методическими материалами, в которых детально излагается процедура подготовки образцов к измерениям и другая информация, касающаяся практики проведения атомно-абсорбционного анализа. Для каждого конкретного случая выбирается по возможности наиболее эффективный, наименее времязатратный метод минерализации пробы, гарантирующий отсутствие потерь измеряемого химического элемента.

Для ускорения пробоподготовки применяются жёсткие физические воздействия на анализируемый образец на различных её стадиях: при растворении проб, при разрушении органических и других соединений, для интенсификации концентрирования, ускорения минерализации и т.д. В качестве этих воздействий применяются обработка ультразвуком, микроволновое, инфракрасное облучение в сочетании с высокими давлениями и температурами на фоне химического воздействия высокоагрессивными агентами. Наиболее эффективным является микроволновое облучение в автоклавах за счёт одновременного воздействия на протекающие в них химические реакции трёх факторов: температуры, давления и энергии излучения. Вследствие этого этот способ нашёл широкое распространение при подготовке пищевых проб к анализу.

Ультразвуковая пробоподготовка успешно применяется для озонения почв при проведении мониторинговых исследований почвенных ресурсов и донных отложений водоёмов. Для этой цели могут быть использованы УЗ-диспергаторы УЗДН-1 и УЗДН-1М. При облучении с частотой 22 кГц и интенсивностью 3,9 Вт/см² необходимое время экспозиции не превышает 5 мин.

Задача определения микросодержаний тяжё-

лых металлов, золота и металлов платиновой группы в водах различного происхождения легко решается с помощью проточной измерительной техники (БПИ-М), поставляемой к приборам «Спектр-5». При работе комплекса «Спектр-5» БПИ-М в режиме «on-line» чувствительность измерений повышается в 20 – 50 раз.

В районах, труднодоступных для транспорта и удалённых от промцентров, имеют место проблемы снабжения баллонными ацетиленом и пропаном. Учитывая ценовой фактор и повышенный расход ацетилена в сравнении с пропан-бутановой смесью, мы уделяем особое внимание рациональному применению типа пламени при решении конкретной аналитической задачи. В пламени пропан-бутан-воздух можно определять цветные (Cu, Cd, Zn, Pb, Ni, Co, Bi, Sb и др.), благородные (Ag, Au, Pt, Pd, Rh, Os) и щелочные металлы при отсутствии заметных химических влияний матрицы. В пламени ацетилен-воздух, предоставляющем существенно большие аналитические возможности, определяются кроме перечисленных выше металлов также Fe, Mn, Cr, Ca, Mg. Пламя ацетилен-динитроксид позволяет определять Al, Si, Ti, W, V и др. трудноатомизируемые элементы.

Спектрометры серии «Спектр-5» традиционно широко применяются в рудоперерабатывающей и металлургической отраслях при определении состава руд и концентратов, сертификации продуктов обогащения, контроле гидрометаллургических процессов. При контроле технологического процесса извлечения золота на золотоизвлекательных фабриках и при кучном выщелачивании золота атомно-абсорбционный анализ является основным. При этом определение золота и серебра осуществляется в пламени пропан-бутан-воздух.

В региональных и других крупных аналитических центрах (г.г. Красноярск, Улан-Удэ) прибо-

ры «Спектр-5» используются для измерения широкого круга металлов в образцах горных пород для последующей оценки их природных запасов.

При измерении содержания золота в рудах атомно-абсорбционный метод применяется как наряду с пробирным, (который даёт возможность измерять не менее 0,2 г/т) самостоятельно (с экстракцией –0,05 г/т), либо в сочетании с пробирным (–0,05 г/т). Нижний предел аа-определения серебра в рудах составляет 5 г/т.

В лабораториях служб Водоканала, центров агрохимической службы, Госсанэпиднадзора, ветеринарии, Гидрометеослужбы спектрометры «Спектр-5» несут основную нагрузку по части определения металлов во всех средах.

Чрезвычайно актуальным является контроль содержания металлов в сырье и продуктах переработки нефти (Fe, Pb, Cu, V, Ni, Co, Mo), в воздухе в районе нефтеперерабатывающих предприятий (Ni, Cr, Mn, Pb), содержание свинца в местах интенсивного движения транспорта. Все эти задачи легко решаемы с привлечением ПААС.

Отечественная проточная техника позволяет в течение 1 + 3 минут сконцентрировать нужный химический элемент из неорганического раствора пробы в небольшом количестве раствора с тем, чтобы впоследствии в условиях стационарной лаборатории провести его атомно-абсорбционное определение. Это открывает широкие возможности в проведении мониторинга любых, в том числе малодоступных водоёмов.

Учитывая опыт эксплуатации приборов «Спектр-5», пожелания пользователей и специфику аналитических задач и условий на объектах пользования, ОАО «СоюзЦМА» подготовил к выпуску две новые модели аа-спектрометра. Они отличаются от ныне выпускаемой модели «Спектр-5-3» ещё большей степенью автоматизации, более компактны и транспортабельны, имеют более совершенное программное обеспечение.

* * * * *

THE USAGE OF ATOMIC-ABSORPTION SPECTROMETERS OF THE "SPECTRUM" SERIES IN ANALYTICAL RESEARCH

L.F. Prischevov, I.A. Zemskova, V.A. Krivozubov, N.E. Maltzev

Nowadays the atomic-absorption method is one of the basic methods in routine quantitative element analysis of objects in metallurgy and mining.

The article puts forward analytical possibilities, advantages and the list of enterprises where the atomic-absorption spectrometers of the SPECTRUM – 5 series are used and also shows the solutions of concrete analytical problems for various objects of analysis.

The perspectiveness of adoption of atomic-absorption analysis in automatic process control system in hydro-metallurgy is marked.