

# КОМПЛЕКСИРОВАНИЕ МЕТОДИК АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ПРИ АНАЛИЗЕ СОПРЯЖЁННЫХ СРЕД «ПОРОДА–ПОЧВА–ВОДА–РАСТЕНИЕ»

**Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Забанов Ю.А.**

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: shev@igc.irk.ru*

Актуальной проблемой эколого-геохимических исследований является разработка научно-методических основ прогнозирования степени техногенного загрязнения и его последствий. Локализация микроэлементов в почвах зависит от их химических форм, унаследованных от подстилающей породы, либо поступающих в почву через атмосферу путём осаждения паров, аэрозолей, пыли или с дождём и снегом в виде растворимых и нерастворимых соединений. Почвы обладают высокой сорбционной ёмкостью и за счёт органической составляющей могут аккумулировать до 90% токсичных элементов, которые мигрируют по ландшафтному профилю и поступают в природные воды (грунтовые, поверхностные, почвенные) и в растворённом виде становятся доступными для питания растений. В исследованиях, направленных на сохранение окружающей среды и здоровья населения, широко применяются прямые методики атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) благодаря возможностям:

- определения элементного состава природных и техногенных сред;
- одновременного определения широкого круга макро- и микроэлементов;
- нахождения содержания элементов в диапазоне от кларка до десятков процентов;
- установления состава разнообразных химических соединений (фаз или форм нахождения элементов), в которые входят определяемые элементы.

В связи с этим сочетание атомно-эмиссионных методик оказывается перспективным и экономически выгодным при решении эколого-геохимических задач. Если геохимические объекты анализа составить в цепочку сопряжённых сред «порода–почва–вода–растение», в которой образцы находятся в жидком и твёрдом состоянии, с максимально широкими вариациями макро- и микроэлементного состава, то для любого объекта можно подобрать методику прямого атомно-эмиссионного анализа. Эти методики будут отличаться только источниками возбуждения атомов и способами ввода вещества в плазму. Выбор источника возбуждения атомов в АЭС, в первую очередь, связан с физическим состоянием исследуемого вещества, например:

- дуговой разряд (ДР) для определения элементного состава и фазового нахождения элементов в порошковых пробах пород и почв – навеска порошкообразного образца может варьировать от 5 до 150 мг;
- индуктивно связанная плазма (ИСП) для определения в воде, растворах валового элементного состава или содержаний элементов, представленных индивидуальными формами в вытяжках или экстрактах – объём раствора варьирует от 3 до 50 мл;
- лазерное излучение (ЛИ) для многоэлементного анализа порошковых проб растений, пород, осадков и почв – навеска порошкообразного образца изменяется от 3 до 20 мг.

При выполнении геолого-геохимических и экологических работ основная задача аналитика сводится к разработке методов, способов и методик анализа, обеспечивающих высокую производительность и точность результатов при одновременном измерении в широких диапазонах содержаний большого числа элементов в пробах переменного состава.

Развитие микроэлектроники и компьютерных технологий привели к интенсивному развитию техники атомной спектроскопии. Модернизация атомно-эмиссионных приборов обеспечивает автоматизацию рутинных методик и приводит к улучшению качества аналитических результатов. Однако использование наработанных эмпирических и полуэмпирических приёмов (рациональный выбор градуировочных стандартных образцов,

специальная подготовка проб, использование внутреннего стандарта, применение специальных источников возбуждения спектров) в прямой АЭС без привлечения методов кибернетики и теории информации [Райхбаум, 1980] не даёт значительных улучшений пределов обнаружения, расширение круга и диапазонов содержания одновременно определяемых элементов. Это связано с тем, что при использовании любого источника возбуждения атомов в прямом атомно-эмиссионном анализе наблюдается наличие больших систематических погрешностей в результатах анализа проб разнообразного валового и минерального состава из-за фракционного испарения вещества, матричных влияний и спектральных помех. С целью учёта влияния этих эффектов было создано программное обеспечение «Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров» (ПО АРДЭС) [Интегрированный ..., 2006]. Из-за отсутствия физической модели, описывающей происходящие в дуговом разряде процессы с необходимой для количественного анализа точностью, при разработке ПО АРДЭС был использован информационный подход, когда для декодировки аналитических сигналов используются методы многомерного анализа данных. Наши исследования показали перспективность объединения возможностей многоканальной фотоэлектрической регистрации спектров и преимуществ методов многомерного статистического анализа при обработке спектральных данных для учёта спектральных и матричных эффектов по сравнению с одномерными моделями градуировки, применяемыми в коммерческом программном обеспечении [Васильева, Шабанова, 2009]. В ПО АРДЭС обработка данных основана на применении многомерных регрессионных моделей. Это позволяет использовать единые многомерные градуировки для образцов разнообразного состава, расширить диапазон определяемых содержаний аналитов, снизить пределы их обнаружения, обеспечить точность количественных определений.

В арсенале лаборатории оптического спектрального анализа и стандартных образцов ИГХ СО РАН имеется несколько методик прямого атомно-эмиссионного анализа с ДР, отличающихся количеством и списком одновременно определяемых аналитов, способом введения вещества в плазму (испарение из канала графитового электрода или вдувание-просьпка) и способом регистрации спектров (интегральный и сцинтилляционный):

определение 17-22 элементов по способу вдувания-просьпки – методика КХА ФР. 31.01.2008.05150, навеска 150 мг [ФР. 31.01.2008.05150, 2007];

определение фтора по способу вдувания-просьпки – методика предприятия, навеска 75 мг;

определение 15-35 элементов по способу полного испарения вещества с использованием фракционной дистилляции – СТП ИГХ-015-01; навеска 10 мг;

сцинтилляционное определение валовых содержаний Au и Ag, навеска 150 мг [Шабанова и др., 2012];

сцинтилляционное определение валовых содержаний Pt и Pd, навеска 150 мг [Шабанова и др., 2012];

Объектами анализа этих методик являются измельчённые до 75 мкм пробы горных пород, рудного и нерудного минерального сырья, продуктов его технологической переработки, почв, грунтов, илов, донных отложений, пыли и техногенных образований. Сцинтилляционная регистрация незаменима при определении содержаний, состава фаз рудных минералов, крупности частиц благородных металлов и некоторых их спутников. Методики АЭС с дугой, горящей на воздухе, не позволяют определять S, Se, C, O, H, N, что возможно при использовании АЭС-ЛИ.

Способ вдувания-просьпки характеризуется неполным сгоранием вещества пробы в плазме дуги (около 70 %), поэтому его применение рационально при определении 17-22 элементов легкой и средней летучести. Методики АЭА на его основе отличаются высокой степенью автоматизации получения спектра, хорошей сходимостью определений, несмотря на то, что интенсивность спектральных линий зависит от вариации силы тока дуги, скорости потока воздуха, формирующего факел дуги, испаряемой массы образца, валового и минерального состава проб, коэффициента использования паров и пр. Однако наличие

больших систематических погрешностей в результатах проб разнообразного состава наблюдается даже для элементов, которые полностью успевают испариться из поступающей в разряд аналитической навески (Ag, As, Bi, Ge и др.). Для снижения систематических погрешностей в методике ФР. 31.01.2008.05150 используются оптимальные многомерные градуировочные зависимости для каждого аналита, в которые включены аналитические линии макроэлементов, линии-аналоги мешающих элементов, а также несколько линий аналита (одновременно атомные и ионные). Эти приёмы обеспечивают соответствие точности получаемых результатов определения 20 элементов требованиям КХА. Такой подход позволил расширить диапазоны определения содержаний Li, P, W, Sb, As, Tl, Ge за счёт снижения пределов определения и ввести в круг определяемых элементов В и Mn [Васильева, Шабанова, 2012].

Способ полного испарения из канала графитового электрода незаменим при определении пороодообразующих элементов, как в горных породах, так и в пробах с содержанием органического вещества до 70-90 мас.% (донные отложения, сапропели). В этом способе для снижения систематических погрешностей при определении микроэлементов используются физическое моделирование вещества и фракционная дистилляция. Для анализа природных и синтетических образцов с содержанием органического вещества перспективно использование АЭС с лазерным испарением и возбуждением пробы (АЭС-ЛИ). Применение в этих методиках маленьких аналитических навесок, с одной стороны, является преимуществом при исследовании состава микрофаз, а с другой стороны, может приводить к систематическим погрешностям, обусловленным непредставительностью пробы при оценке валового состава.

Содержание микроэлементов в растениях для некоторых элементов может иметь корреляцию с их содержанием в почвах и подстилающих породах. Однако данных о валовом составе почв недостаточно, чтобы прогнозировать возможную миграцию элементов при изменении условий окружающей среды и вероятность их усвоения растениями или другими живыми организмами. Физико-химическая подвижность, биологическая доступность и токсичность элементов в природных объектах в значительной степени зависят от их форм нахождения и способности этих соединений к миграции или накоплению. С помощью последовательной экстракции и анализа получаемых жидких продуктов незаменимым прямым методом является АЭС-ИСП. Количество определяемых элементов значительно не меняется по сравнению с АЭС-ДР, хотя появляется возможность определения S и Se. При использовании ИСП снижение пределов обнаружения для некоторых элементов достигается применением специальных систем ввода образцов и/или генерацией гидридов. АЭС-ИСП для анализа твёрдых веществ неэффективна в рутинном исполнении из-за продолжительной и недешёвой пробоподготовки и высоким требованиям к квалификации химика-аналитика.

Таким образом, объединяя преимущества разных источников возбуждения атомов, различных способов регистрации с одновременным использованием многомерного анализа данных (ПО АРДЭС), достигается высокая производительность, улучшение метрологических характеристик и увеличение информативности результатов анализа проб (табл. 1). При комплексировании методик АЭС появляется возможность ограничить число аналитических операций при одновременном определении макро- и микро элементов, а для анализа пород и почв – отпадает необходимость перевода проб в раствор. Получаемые количественные результаты прямых методик атомно-эмиссионной спектроскопии являются экономически выгодными и могут быть использованы как для поисковых и оценочных геолого-геохимических работ, так и экологического мониторинга состояния окружающей среды.

В докладе показаны конкретные примеры комплексирования методик атомно-эмиссионной спектроскопии при анализе сопряжённых сред «порода–почва–вода–растение» для решения задач биогеохимической индикации экологического состояния урбанизированных территорий [Шабанова и др., 2011] и оценки эффективности процессов ремедиации почвенного покрова [Воронин и др., 2011].

Таблица 1

Количество определяемых элементов в геохимических объектах разными методами АЭС

Определение элементов	Валовые содержания			Фазовый состав	Подвижные формы	
Физическое состояние пробы	Твёрдое вещество		Раствор	Твёрдое вещество	Раствор	
Метод анализа	АЭС-ДР (канал)	АЭС-ДР (просыпка)	АЭС-ЛИ (лазер)	АЭС-ИСП	АЭС-ДР (сцинтилляция)	АЭС-ИСП
Количество определяемых породообразующих элементов	Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K, Ti, Mn, P	Mn, P	Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K, Ti, Mn, P	Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K, Ti, Mn, P	–	Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K, Ti, Mn, P
Количество определяемых микроэлементов	Ba, Sr, Li, B, Ni, Co, V, Cr, W, Mo, Be, Sc, Ga, Sn, Pb, Cu, Zn, Ag, Au, Pt, Pd, Sb, As, Tl, Ge, In, Bi, Cd, Zr, Nb, Hf, La, Ce, Gd, Yb, Y, U, Rb, Hg	Li, B, Ni, Co, V, Cr, W, Mo, Ga, Sn, Pb, Cu, Zn, Ag, Au, Sb, As, Tl, Ge, In, Bi, Cd, U, Hg, F	Ba, Sr, Li, B, Ni, Co, V, Cr, W, Mo, Be, Ga, Sn, Pb, Cu, Zn, Ag, Sb, As, Ge, In, Bi, Cd, Se, Sc, La, Y	Ba, Sr, Li, B, Ni, Co, V, Cr, W, Mo, Be, Ga, Sn, Pb, Cu, Zn, Ag, Sb, As, Ge, Bi, Cd, S, Rb, Se, Hg, Sc, La, Ce, Y	Ag, Au, Pt, Pd, As, Sb, Hg, Bi, Cd, W	Ba, Sr, Li, B, Ni, Co, V, Cr, W, Mo, Be, Ga, Sn, Pb, Cu, Zn, Ag, Sb, As, Ge, Bi, Cd, S, Rb, Se, Hg

### Литература

- Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78 № 1(2). С. 14-24.
- Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Моделирование структуры данных при использовании многомерной градуировки в атомно-эмиссионной спектрометрии // Аналитика и контроль. 2009. Т. 13. № 1. С. 23-32.
- Воронин В.И., Швецов С.Г., Осколков В.А., Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Фиторемедиация грунта, загрязненного мышьяком // Геоэкологические, экономические и социальные проблемы природопользования: Материалы науч. конф. и симпозиума, посвящ. 30-летию ИПрЭК СО РАН (27-30 сентября 2011 г.). – Чита: Изд. ЗабГГПУ, 2011. С. 21-23.
- Интегрированный программный продукт «Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров» (ИПП АРДЭС) / Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Павлов С.М. / Реестр программ для ЭВМ Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и торговым знакам РФ (Св-во № 2006610490 от 01.02.2006 г.)
- Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. – М.: Наука, 1980. – 158 с.
- ФР.1.31.2008.05150. Атомно-эмиссионный анализ геологических образцов по способу вдувания-просыпки / Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Павлов С.М. / Иркутск, ИГХ СО РАН, 2007.
- Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Пройдакова О.А., Васильева И.Е. Определение мышьяка в сопряженных средах «вода–почва–растение» атомно-эмиссионными методиками // Геология Западного Забайкалья: Материалы Всеросс. молодеж. науч. конф. (7-9 апреля 2011 г.). – Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2011. С. 134-137.
- Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Бусько А.Е. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78 № 1(2). С. 24-33.