

## ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ, ЦИНКА И СВИНЦА В КИСЛОТНЫХ ВЫТЯЖКАХ ИЗ ПОЧВ МЕТОДОМ МП-АЭС

Аналитические решения  
Markets and Applications Programs



**Agilent Technologies**

Authorized Partner Laboratory

### Авторы

Ольга Рогова

ГНУ Почвенный институт им.  
В.В.Докучаева

Игорь Иванов, Дмитрий Волков  
и Михаил Проскурнин

Московский государственный  
университет имени  
М.В.Ломоносова / партнерская  
лаборатория Agilent



Предложено последовательное определение меди, цинка, и свинца в кислотных вытяжках из почв при помощи атомно- (оптико-)эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой (МП-АЭС [МП-ОЭС]). Использован оптический эмиссионный спектрометр Agilent 4100 MP-AES с аксиальным обзором плазмы. Предложенная методика определения названных элементов характеризуется высокой чувствительностью, хорошей прецизионностью и экономичностью по сравнению с существующими пламенными атомно-абсорбционными (ГОСТ Р 50683-94, Р 50684-94, Р 50686-94 и РД 52.18.191-89).

### Введение

Избыток потенциально токсичных веществ в почвах вызывает изменение активности ферментов, ингибирование роста корней, нарушение фотосинтеза и передвижения фитоассимилянтов, торможение роста растений, снижение их продуктивности. При этом важно определять не само присутствие таких элементов в почвах, а их уровни концентраций в природных объектах, так как многие из них в физиологически обоснованных количествах являются необходимыми для функционирования живых организмов микроэлементами. Уровни концентраций потенциально опасных элементов определяются нормативными документами, позволяющими определить уровень загрязнения почв и оценить степень воздействия на почву источников загрязнений. Вследствие того, что современные источники загрязнения почв, чаще всего многоэлементны, актуален одновременный контроль сразу нескольких показателей. Кроме этого, нормативы определения ПДК ГН 2.1.7.2041-06 включают определение подвижных форм меди, хрома, никеля, цинка и марганца, извлекаемых ацетатно-аммонийным буферным раствором с рН 4,8, кобальта с рН 3,5 или 4,7 в зависимости от типа почв, а также валового количества сурьмы, марганца, ванадия, свинца, мышьяка и ртути. Нормы ОДК включают определение валовых количеств никеля, меди, цинка, мышьяка, кадмия и свинца ГН 2.1.7.2511-09. Такие исследования являются обязательными при проведении любого рода проектных изысканий, связанных с реализацией проектов, оказывающих влияние на почвы: строительство дорог, мостов, трубопроводов, очистных сооружений, различного рода производственных комплексов («Федеральный закон об охране окружающей среды» в ред. Федеральных законов от 11.07.2011 N 190-ФЗ).



Помимо этого, для прогнозирования изменения степени экологической опасности, часто применяется анализ изотерм сорбции почвами элементов-загрязнителей. Для построения таких изотерм измеряется равновесная концентрация элемента в отфильтрованной суспензии, куда анализируемый элемент вводится на фоне 0.02М раствора  $\text{CaCl}_2$ .

Существует много факторов, которые необходимо принимать во внимание при выборе аналитического метода для решения задачи определения валового содержания тяжелых металлов в почвах, донных отложениях и осадках сточных вод. Поскольку несколько методов обеспечивают диапазоны определяемых содержаний, подходящие для определения тяжелых металлов в почвах, то для выбора необходимо учитывать требования к производительности анализа, простоте использования и эксплуатационным расходам. Именно поэтому в небольших лабораториях, где редко требуется проведение длительных серий или высокая производительность, для определения тяжелых металлов в почвах используют плазменную атомно-абсорбционную спектроскопию (ПААС) (ГОСТ Р 50686-94 «Почвы. Определение подвижных соединений цинка по методу Крупского и Александровой в модификации ЦИНАО»; ГОСТ Р 50683-94 «Почвы. Определение подвижных соединений меди и кобальта по методу Крупского и Александровой в модификации ЦИНАО»; ГОСТ Р 50684-94 «Почвы. Определение подвижных соединений меди по методу Пейве и Ринькиса в модификации ЦИНАО»; РД 52.18.191-89 «Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом»). В ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.36-02 определяется методика выполнения измерений валового содержания меди, цинка и свинца в почвах, донных отложениях и осадках сточных вод методом плазменной атомно-абсорбционной спектроскопии. Пробоподготовка производится кислотным разложением на электрической плитке предварительно прокаленных (озоленных) в течение 2 ч при 400–450°C проб. Анализ при этом, чаще всего, является одноэлементным, проводится с использованием двух разных газовых смесей горючих газов, что требует перенастройки прибора.

В крупных лабораториях выбор аналитического метода для определения тяжелых металлов, в том числе меди, цинка и свинца в почвах, часто падает на оптико-эмиссионную спектроскопию с индуктивно связанной плазмой (ИСП-ОЭС), которая обеспечивает значительно большую экспрессность, многоэлементность и более высокую чувствительность, однако требует значительных объемов аргона как плазмообразующего газа.

Атомно-эмиссионная спектроскопия с микроволновой плазмой (МП-АЭС) имеет ряд преимуществ перед этими двумя основными аналитическими методами. По многим факторам, таким как чувствительность, диапазон определяемых содержаний и экспрессность анализа МП-АЭС занимает компромиссное положение между ПААС и ИСП-ОЭС [1].

В отличие от ПААС, в МП-АЭС не используют горючие газы, и применение азота воздуха в качестве рабочего газа делает работу безопаснее, значительно уменьшает стоимость. Использование воздуха делает МП-АЭС особенно удобным способом определения тяжелых металлов в образцах разных отраслей геологии, геохимии, нефтехимии.

В этом руководстве рассмотрено атомно-эмиссионное определение Cu, Zn и Pb при помощи оптической атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой и существенно более простой пробоподготовкой, чем в ПААС. Использован атомно-эмиссионный спектрометр микроволновой плазмы Agilent 4100 MP-AES.

## Экспериментальная часть

### Аппаратура

В работе использован МП-АЭС спектрометр Agilent 4100 MP-AES с аксиальным обзором плазмы (рис. 1) в нижеприведенной конфигурации (табл. 1). Параметры измерений сведены в табл. 2.

### Вспомогательное оборудование

Микрообъемы отбирали механическими автоматическими дозаторами Eppendorf Pro ( $20 \pm 0.1$ ) – ( $200 \pm 0.1$ ) мкл, ( $100 \pm 1$ ) – ( $1000 \pm 1$ ) мкл, ( $500 \pm 1$ ) – ( $5000 \pm 1$ ) мкл.

### Посуда и расходные материалы

Базовые растворы готовили в стеклянной мерной колбе А-класса объемом 100 мл. Градуировочные растворы готовили в стеклянных мерных колбах А-класса объемом 50 мл. Пробы после разложения количественно переносили в стеклянные мерные колбы А-класса объемом 50 мл или 100 мл, в зависимости от величины исходной навески. Для приготовления растворов использовали пипетки мерные стеклянные с одной отметкой вместимостью 1, 2, 5, 10, 20 см<sup>3</sup>. Растворы переносили в виалу на 2 мл и анализировали.

### Программное обеспечение

MP Expert II (версия 1.1.1.45895)

### Реактивы

- Стандартный образец меди, ГСО 8210-2002 (Экоаналитика, партия номер 13).
- Стандартный образец цинка, ГСО № 7758-2000 (Экоаналитика, партия номер 13).
- Стандартный образец свинца ГСО 7878-2000 (Экоаналитика, партия номер 13).
- Азотная кислота ос.ч. (Реахим, Россия)

### Пробоподготовка

Почвенные образцы растирали в агатовой ступке до состояния пудры. Навески растертой почвы массой 0.3 или 0.5 г разлагали азотной кислотой в системе микроволнового разложения по стандартной для этого оборудования методике. Полученные растворы количественно переносили в мерные колбы объемом 50 или 100 мл, нерастворившийся остаток отделяли на фильтровальной бумаге (синяя лента) и доводили растворы до метки дистиллированной водой.



Рисунок 1. МП-АЭС Спектрометр Agilent 4100 MP-AES с аксиальным обзором плазмы.

Описание	Номер по каталогу
Cyclonic Spray Chamber, double pass	G8000-7007
Concentric nebulizer for 4100 MP-AES	G8000-70004
MP-AES Torch	G8000-70002
Window UV Silica	G8000-64112

Таблица 1. Конфигурация спектрометра Agilent 4100 MP-AES.

Параметры измерений	Значение
Время забора (с)	20
Задержка на стабилизацию (с)	15
Насос (оборотов/мин)	15
Репликации	2
Реплика, время чтения (с)	3
Число пикселей	7
Быстрая промывка	вкл.
Подача воздуха	выкл.

Таблица 2. Параметры измерений.

## Измерение и обработка данных

Градуировочные растворы (концентрации катионов в стандартных растворах указаны в табл. 3) и пробы вводят в МП-АЭС спектрометр и регистрируют излучение (рис. 2). Коррекцию базовой линии проводят автоматически

программными средствами. По полученным данным строят градуировочную зависимость и из нее находят содержание искомых элементов в исследуемом образце.

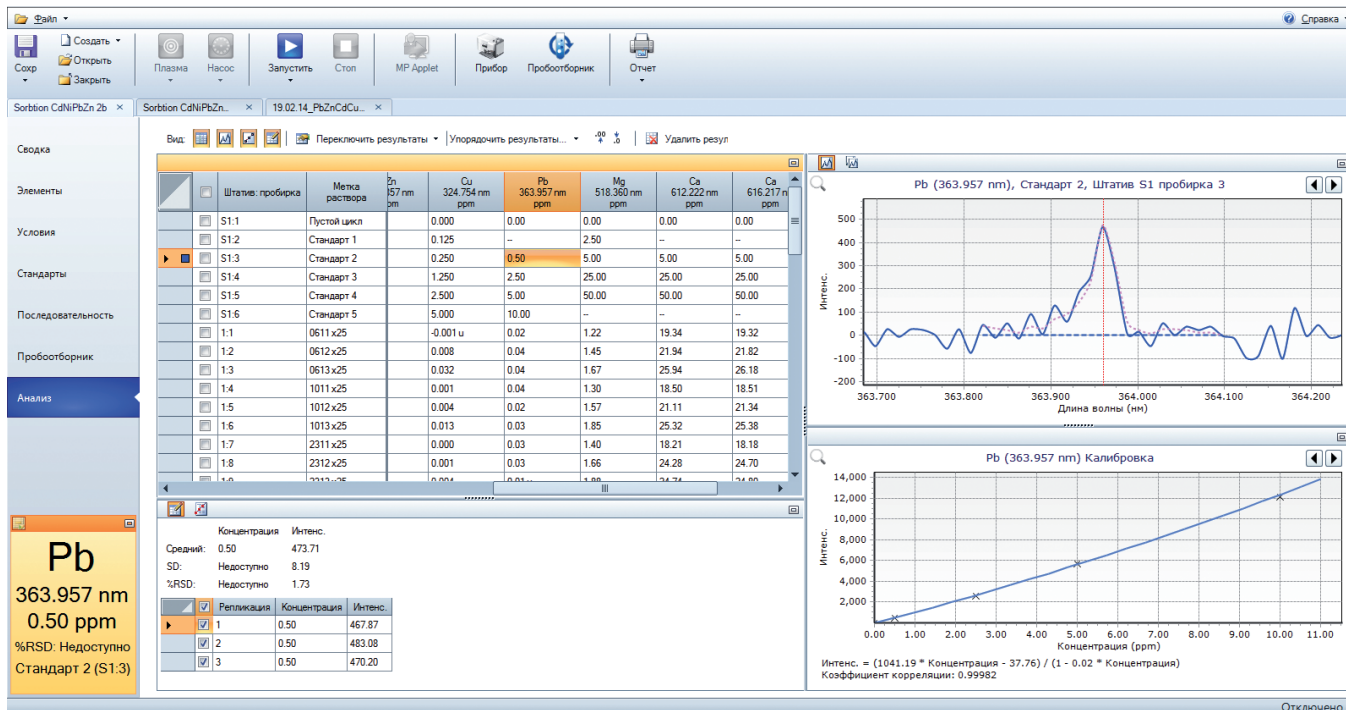


Рисунок 2. Рабочий экран MP Expert II (версия 1.1.1.45895), показывающий детали градуировочной зависимости и ее графическое изображение, а также профиль рабочей линии свинца Pb 363.957 нм.

Номер калибровочного раствора	Pb	Cu	Zn
1	0,05	0,05	0,06
2	0,25	0,25	0,28
3	2,50	2,50	2,75
4	5,00	5,00	5,50
5	10	10	11,00

Таблица 3. Концентрации калибровочных растворов (мг/л).

## Результаты и их обсуждение

Agilent MP 4100 — атомно-эмиссионный спектрометр с микроволново-насыщаемой (микроволновой) плазмой с твердотельным ПЗС-детектором предназначен для элементного анализа. Прибор может действовать без вмешательства оператора, не потребляет горючих и дорогостоящих газов, рабочий газ, азот, поступает из воздуха.

Основной элемент узла возбуждения плазмы — устойчивый и надежный промышленный магнетрон. Работа генератора плазмы основана на иницировании плазмы во внешнем потоке аргона при поддержании дальнейшего процесса азотом. Для накачки энергии СВЧ в плазму используется не электрическое, а магнитное поле, что ведет к образованию более устойчивой плазмы, свойства которой не нарушаются даже при исследовании сложных проб. Пределы обнаружения, обеспеченные плазменным источником с магнитным возбуждением, гораздо лучше, чем в пламенной ААС. Горелка с аксиальным обзором плазмы ориентирована вертикально.

У Agilent MP 4100 относительно ИСП-АЭС низкая температура азотной плазмы (6000 и 10000°C, соответственно), что дает более простой эмиссионный спектр. При этом Agilent 4100 превосходит ПААС по чувствительности, линейности диапазона до пяти порядков, пределам определения и быстродействию.

Приемным элементом излучения плазмы является широкополосный детектор на приборах с зарядовой связью (ПЗС), который одновременно регистрирует как спектр, так и фон, обеспечивая низкие пределы обнаружения и точность анализа. Система подачи проб организована в виде цельной кварцевой горелки с автоматической юстировкой и трехканального перистальтического насоса. Охватываемый спектральный диапазон — 178–780 нм. Спектральное разрешение (FWHM) 0.050 нм, чувствительность определения может достигать уровня частей на миллиард (ppb, мкг/л) в растворе.

## Выбор длин волн эмиссии

Предварительно проводили калибровку спектрометра по стандартным растворам (табл. 3). Получали линейную зависимость интенсивности сигнала от концентрации.

Для каждого металла измерение проводилось по двум длинам волн (табл. 4, рис. 3–5). Значения концентраций по разным длинам волн отличаются. Предпочтение отдавалось результатам, на которые оказывал наименьшее влияние фоновый сигнал, функциональная зависимость интенсивности сигнала от длины волны имела наиболее правильную форму, коэффициент корреляции имел наибольшее значение. В соответствии с этими критериями для свинца решено использовать длину волны 405,781 нм, для Zn — 481,053 нм, (рис. 3 и 4). В случае с медью форма функциональной зависимости интенсивности от длины волны одинаковая для 324,754 и 327,395 нм, калибровочные коэффициенты корреляции отличаются незначительно (рис. 6), полученные значения концентраций хорошо коррелируют между собой: результаты, полученные при 324,754 нм, незначительно выше результатов при 327,395 нм. Для дальнейших расчетов применяли экспериментальные данные для меди, полученные при 327,395 нм. Для определения микроэлементов в сложных почвенных системах при помощи МП-АЭС требуется тщательная подборка длины волны измерений.

Элемент	Длина волны, нм
Zn	213,857
	<u>481,053</u>
Cu	324,754
	<u>327,395</u>
Pb	283,305
	<u>405,781</u>

Таблица 4. Длины волн регистрации эмиссии (подчеркнуты выбранные длины волн).

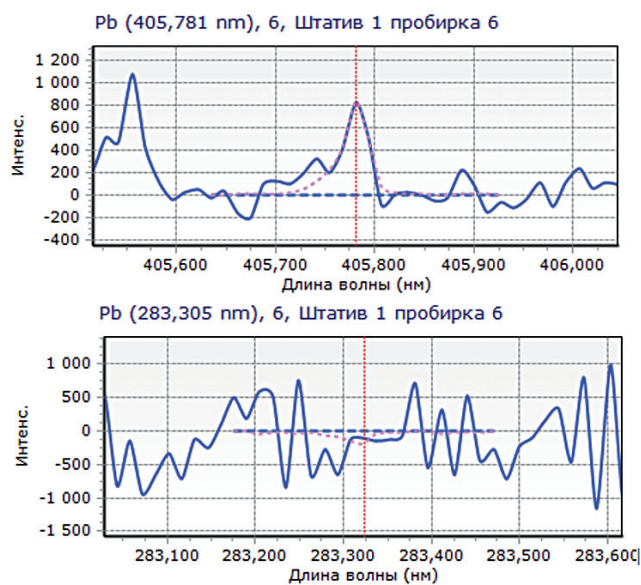


Рисунок 3. Функциональная зависимость интенсивности сигнала от длины волны, полученная для диапазона, включающего характеристические пики для свинца: 283,305 и 405,781 нм. Видно, что при 283,305 нм интенсивность фонового сигнала превосходит интенсивность предполагаемого сигнала Pb (экспорт из программы MPExpert).

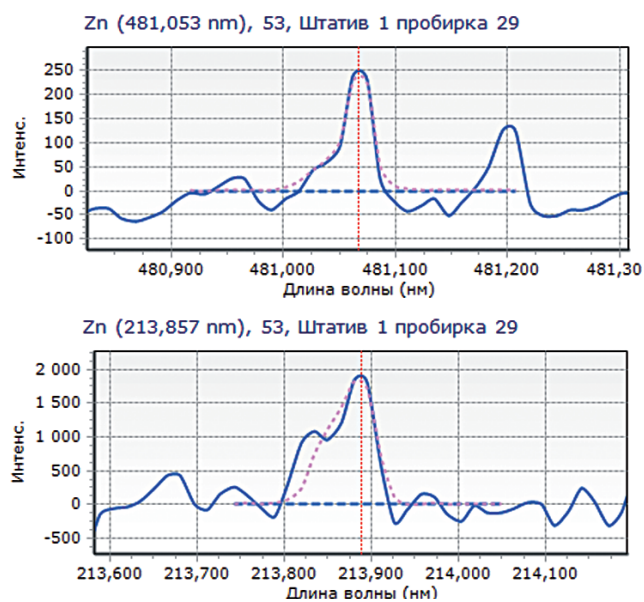


Рисунок 4. Функциональная зависимость интенсивности сигнала от длины волны, полученная для диапазона, включающего характеристические пики для цинка 481,053 и 213,857 нм (экспорт из программы MPExpert).

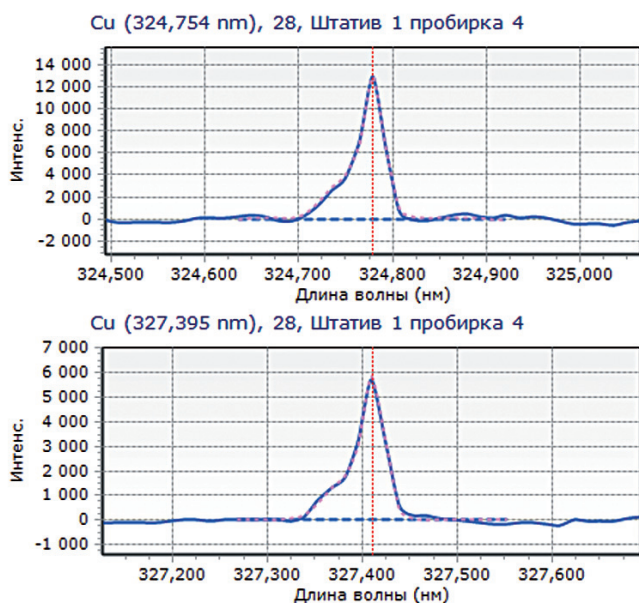


Рисунок 5. Функциональная зависимость интенсивности сигнала от длины волны, полученная для диапазона включающего характеристические пики для меди: 324,754 и 327,395 нм. В обоих случаях форма кривых одинакова (экспорт из программы MPExpert).

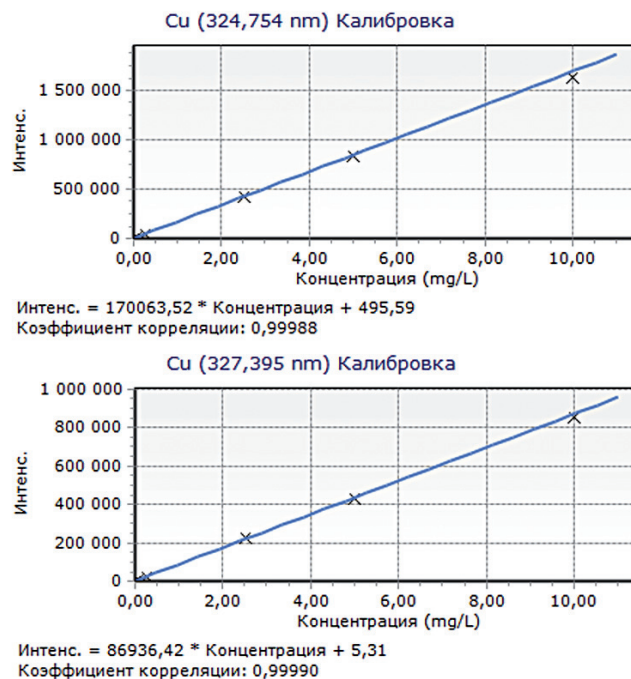


Рисунок 6. Градуировочная зависимость для определения меди. Коэффициенты корреляции отличаются не значительно (экспорт из программы MPExpert).

## Определение металлов в почвах

В результате, градуировочные характеристики характеризуются следующими уравнениями (табл. 5). МП-АЭС показывает низкие пределы обнаружения и позволяет работать в области низких концентраций, которых нельзя было достичь с помощью ПААС. Для обеспечения максимальной прецизионности измерений необходимо готовить градуировочные растворы перед каждой серией измерений реальных проб. В этих условиях получены градуировочные зависимости с достаточно высокими коэффициентами чувствительности и пределами обнаружения на уровне десятков ррб, что хорошо согласуется с чувствительностью МП-АЭС в целом.

Предварительные эксперименты показали, что наилучшие результаты получаются при использовании кислотных, а не солевых вытяжек почв, и такие вытяжки предпочтительнее

использовать для определения тяжелых металлов при помощи МП-ОЭС. Для поддержания стабильности плазмы и предотвращения влияния матрицы, в которую, в случае анализа солевых вытяжек из почв, входят органические вещества, требуется разбавлять исходные растворы почвенных вытяжек. В нашем случае концентрация разбавленных анализируемых растворов не превышала 0,13 мМ (разбавляли растворы в 10 раз).

В таблице 6 сведены данные по сравнению результатов, для Cu и Zn из кислотных вытяжек, полученных при помощи МП-АЭС и ПААС. Видно, что МП-АЭС показывает хорошее согласие с результатами для ПААС, при этом для всех стандартных образцов почв получено хорошее согласие результатов для обоих металлов с паспортными значениями содержаний этих металлов.

Элемент	Градуировочная характеристика	Коэффициент корреляции	Предел обнаружения, ррб
Zn	$I = (6740c + 16.14)/(1 + 0.04c)$	0.9999	60
Cu	$I = (240000c - 3.6)/(1 + 0.010c)$	0.9998	12
Pb	$I = 4860.1c - 35.4$	0.9999	20

Таблица 5. Градуировочные зависимости определения элементов и пределы обнаружения (с — концентрация испытуемого элемента в анализируемом растворе).

Стандартный образец	Паспортное содержание, %		Найдено, МП-АЭС, %		Найдено, ПААС, %	
	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu
СП-1-1	0.0054	0.0023	0.005 ± 0.001	0.0027 ± 0.0004	—	—
СП-1-2	0.0054	0.0023	0.005 ± 0.001	0.0027 ± 0.0004	—	—
СП-2-1	0.0042	0.0018	0.004 ± 0.001	0.0017 ± 0.0001	0.004 ± 0.001	0.0017 ± 0.0002
СП-2-2	0.0042	0.0018	0.004 ± 0.001	0.0017 ± 0.0001	0.004 ± 0.001	0.0017 ± 0.0003
СП-2-3	0.0042	0.0018	0.0035 ± 0.0006	0.0017 ± 0.0001	—	—
СП-2-4	0.0042	0.0018	0.0035 ± 0.0010	0.0017 ± 0.0001	—	—
СП-3-1	0.0073	0.003	0.0065 ± 0.0010	0.0030 ± 0.0004	0.006 ± 0.001	0.0030 ± 0.0001
СП-3-2	0.0073	0.003	0.0065 ± 0.0010	0.0035 ± 0.0004	0.006 ± 0.001	0.0030 ± 0.002
СП-3-3	0.0073	0.003	0.0065 ± 0.0010	0.0034 ± 0.0005	—	—
СП-3-4	0.0073	0.003	0.0062 ± 0.0002	0.0034 ± 0.0005	—	—

Таблица 6. Сравнение паспортных данных стандартных образцов почв по Cu и Zn с данными по кислотным вытяжкам, полученным при помощи МП-АЭС и ПААС.

## Заключение

Таким образом, в этой технической статье показано, что МП-АЭС является отличной альтернативой ПААС и ИСП-АЭС и может быть использована для определения Pb, Cu, Zn в кислотных вытяжках из почв на уровне ppm. Подобраны длины волн, обеспечивающие наилучшую чувствительность определения.

## Список литературы

1. Теория и практика химического анализа почв. Ред. Л.А. Воробьевой // МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва. Геос, **2006**. С.400

Контакты: Agilent MAPs:  
**maps\_agilent@agilent.com**

Дополнительная информация:  
**<http://www.your-analytical-solution.com>**

This information is subject to change without notice.

© Agilent Technologies, Inc. 2014  
Published in USA, April 7, 2014  
5991-4358RURU

