



and flocculation from contaminated water in Macedonia // *Zastita Materijala*. 2012. Vol. 53. P. 57–61.

7. *Hering J. G., Chen P. J., Wilkie J. A., Elimelech M.* Arsenic removal from drinking water during coagulation // *J. Environ. Eng.* 1997. Vol. 8. P. 800–807.
8. *Wickramasinghe S. R., Han B., Zimbron J., Shen Z., Ka-*

rim M. N. Arsenic removal by coagulation and filtration : comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh // *Desalination*. 2004. Vol. 169. P. 224–231.

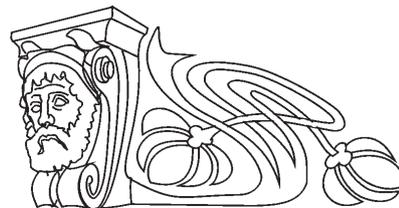
9. *Вейцер Ю. И., Минц Д. М.* Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. М. : Стройиздат, 1984. 201 с.

УДК 543.421

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЫШЬЯКА, РТУТИ, МЕДИ, НИКЕЛЯ И ЦИНКА В ПОЧВЕ И ВЕНТВЫБРОСАХ МЕТОДОМ ААС

А. Л. Лобачев, Е. А. Якунина, А. А. Редькин, И. В. Лобачева, Е. В. Ревинская

Самарский государственный университет
E-mail: lobachev@samsu.ru



Методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) определено содержание подвижных форм меди, никеля и цинка и валовое содержание ртути и мышьяка в образцах почв, отобранных в жилой зоне г. Самары, и меди в вентвыбросах. Для почв оценен вклад стадии пробоподготовки в общую погрешность аналитического определения. Для обеспечения правильности определения содержания меди в вентвыбросах рассчитан поправочный коэффициент, учитывающий наличие систематической погрешности. **Ключевые слова:** атомно-абсорбционная спектроскопия, неорганические загрязнители, содержание, почва, вентвыбросы.

Determination of the Contents of Arsenic, Mercury, Copper, Nickel and Zinc in the Soil and Ventilating Emissions by Method of Atomic Absorption Spectrometry (AAS)

A. L. Lobachev, E. A. Yakunina, A. A. Redkin,
I. V. Lobacheva, E. V. Revinskaya

The method of atomic absorbing spectrometry (AAS) determined the content of mobile forms of copper, nickel and zinc, and total content of mercury and arsenic in the soil samples selected in a residential zone Samara, and copper in the ventilating emissions. For soils the sample preparation stage contribution to the general error of analytical definition is estimated. For ensuring correctness definition of the content of copper in the ventilating emissions the correction coefficient considering existence of a systematic mistake is calculated.

Key words: atomic absorbing spectrometry, inorganic contaminants, content, soil, ventilating emissions.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-40-43

Введение

Современное оборудование для ААС позволяет решать такие задачи экоаналитического контроля, как определение содержания неорганических загрязнителей в водах различного происхождения, почвах, вентвыбросах и т.д. Наилучшие результаты получаются при работе

с пробами воды. Особенностью работы с почвами является сложная процедура их подготовки к анализу. Обычно минерализация проводится во фторопластовых стаканах в течение 3–4 ч с использованием смеси азотной кислоты с пероксидом водорода при программировании температуры в автоклаве от 160 °С до 200 °С, что зачастую приводит к частичной потере аналитов. Аналогичная картина наблюдается при определении содержания металлов в вентвыбросах. Нужный объем газообразной пробы прокачивается через обеззоленные бумажные фильтры, после чего следует длительная процедура их озонения.

В настоящей работе для оценки правильности проведения аналитического измерения по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 рассчитана величина вклада стадии пробоподготовки в общую погрешность методики выполнения измерения при определении содержания подвижных форм меди, никеля и цинка, а также валового содержания ртути и мышьяка в образцах почв, отобранных в черте г. Самары, и меди в вентвыбросах.

Материалы и методы исследования

В работе использовали *реактивы*: азотную кислоту (ГОСТ 11125-84), аммиак водный (ГОСТ 9-92), кислоту соляную (ГОСТ 3118-77), воду бидистиллированную (ГОСТ 6709-72), перекись водорода (ГОСТ 177-88), уксусную кислоту (ГОСТ 19814-74), натрия боргидрид NaBH_4 (ТУ-6-02-656), натрия гидроксид (ГОСТ 4328-77), ГСО с аттестованным содержанием меди, никеля, свинца, цинка, мышьяка, ртути. *Газы*: ацетилен (ГОСТ 5457-75), аргон газообразный высший сорт (ГОСТ 9293-74), азот (ГОСТ 9293-74).



Оборудование и материалы: атомно-абсорбционный спектрофотометр Spectra AA 200; Varian (пламенная атомизация) с набором ламп и гидридной приставкой с газожидкостным сепаратором; атомно-абсорбционный спектрофотометр «Analytic Jena», модель ZEE nit 700P (электротермическая атомизация, лампа на медь), а также автоматический дозатор МРЕ60, перемешивающее устройство ЛАБ-ПУ-01, автоклав-НПВФ АНКОТ-АТ-2 (ТУ 48-0572-31-259), фторопластовые стаканы, универсальная мельница М 20, ИКА; рН-метр «Mettler Toledo» МР 220, печь муфельная SNOL 7,2/1100, сушильный шкаф SNOL 58/350, тигли фарфоровые (ГОСТ 9147-80), фильтры обеззоленные (синяя лента) ТУ 6-09-1678-95, сита капроновые (1 мм), мерная посуда.

Отбор проб почвы проводился в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83; ГОСТ 17.4.4.02-84 и ГОСТ 28168-89. Подготовка и хранение проб выполнялись в соответствии с ГОСТ 41-08-249. Образцы почв доводили до воздушно-сухого состояния, затем с помощью мельницы дробили до порошка и просеивали через капроновое сито с размером ячеек 1 мм.

Содержание в образцах почв подвижных форм меди, никеля, цинка и валовое содержание ртути и мышьяка определялось после их предварительного кислотного озоления [1–3]. Определение содержания в отобранных пробах почв валового содержания ртути и мышьяка проводилось с использованием гидридной приставки. Все государственные стандартные образцы (ГСО) хранились в соответствии с указанными изготовителем требованиями.

Результаты и их обсуждение

Градуирование оборудования. В работе использовался метод абсолютной градуировки с использованием ГСО. Для всех аналитов получены линейные уравнения зависимости аналитического сигнала от концентрации, при этом значение коэффициентов корреляции превышало 0,999 (табл. 1). Интервал концентраций ГСО составил 0,1–1,0 мг/дм³ для меди и никеля и 0,01–0,1 мг/дм³ для цинка, для ртути и мышьяка соответственно 0,5–5,0 мкг/дм³ и 2–10 мкг/дм³.

Таблица 1

Градуировочные графики

Медь/атомизация	Никель (подвижный)	Цинк (подвижный)	Ртуть (валовое)	Мышьяк(валовое)
подвижная (пламя): $y = 0,048x + 0,001$ вентвыбросы (электротермическая): $y = 0,993x + 0,011$	$y = 0,031x + 0,001$	$y = 0,217x$	$y = 1,980x + 0,016$	$y = 0,014x$

Предел обнаружения составлял: для меди – 0,08 мкг/см³, для никеля – 1,9 мкг/см³, для цинка – 0,05 мкг/см³.

Известно, что в экоаналитическом контроле особенно нежелательным является занижение содержания загрязнителя, что вполне вероятно при использовании сложной процедуры пробоподготовки (как в нашем случае). Именно стадия пробоподготовки в основном определяет погрешность используемой методики. Проверка правильности проведения аналитического измерения путем увеличения массы навески и использования метода добавок невозможна как при работе с почвами, так и при работе с вентвыбросами (определение содержания меди). В связи с этим целью исследования являлась оценка вклада стадии измерения и стадии подготовки пробы

в общую погрешность определения. Для этого брали 4–5 проб одного и того же образца почвы и проводили парные определения содержания в ней аналита. Все результаты получены в условиях повторяемости. Одновременно в лаборатории непрерывно реализовывалась процедура контроля стабильности получаемых результатов путем построения контрольных карт Шухарта. За весь период проведения эксперимента получаемые в ходе контрольной процедуры результаты не превышали предела предупреждения (тревожный признак), что позволяет говорить о выполнении всех требований, предъявляемых к аналитическому оборудованию и квалификации персонала.

Расчеты дисперсий (B – этап измерения, $B+T$ – общая погрешность методики) проводили по формулам [4]:

$$S_B^2 = \frac{\sum(x_1 - \bar{x})^2}{2m} \quad \text{и} \quad S_{B+T}^2 = S_B^2 + n_A \cdot S_T^2 = \frac{n_A \cdot \sum(\bar{x} - \bar{x})^2}{m-1},$$

где \bar{x} – общее среднее; \bar{x} – среднее в паре; m – число проб; n_A – число параллельных определений.

Полученные результаты приведены в табл. 2

(определение содержания в почве подвижных форм меди, никеля, цинка) и табл. 3 (определение в почве валового содержания ртути и мышьяка).



Таблица 2

Определение содержания подвижных форм меди, никеля и цинка

№ пробы	Концентрация, мг/кг									
	меди			никеля			цинка			
	X_1	X_2	Сред.	X_1	X_2	Сред.	X_1	X_2	Сред.	
1	2,0	1,9	1,95	3,3	3,1	3,20	46	45	45,5	
2	1,9	1,8	1,85	3,6	3,6	3,60	44	44	44,0	
3	2,0	2,0	2,00	3,7	3,6	3,65	45	43	44,0	
4	2,0	1,9	1,95	3,2	3,1	3,15	46	46	46,0	
5	–			3,7	3,6	3,65	45	45	45,0	
–			Общее среднее	–			Общее среднее	–		Общее среднее
				1,9				3,5	45	
Измерение (дисперсия)			4x10 ⁻³				7x10 ⁻³			5x10 ⁻¹
Общая погрешность (дисперсия)			1x10 ⁻¹				1x10 ⁻¹			1,6

Как видно из приведенных в табл. 2 результатов, во всех случаях определения содержания подвижных форм меди, никеля и цинка в образцах почв общая погрешность аналитической процедуры многократно превышает погрешность стадии измерения. При этом оценка относительной погрешности методики в условиях неопределенности ($p = 0,95$) показала, что она не превышает 10%, что полностью удовлетворяет требованиям нормативных документов. Следует отметить, что содержание подвижных форм ионов в отобранных для работы образцах почв многократно превышало пределы обнаружения для используемого оборудования. При более низком содержании загрязнителя в почвах возможно получение

результатов, не удовлетворяющих требованиям ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 [5], что объясняется несоответствием характеристик оборудования, используемого для разложения пробы, уникальным возможностям атомно-абсорбционной спектроскопии. В дальнейшем планируется провести для стадии пробоподготовки замену автоклава на микроволновую печь или HPAS. Иная картина наблюдается при определении содержания ртути и мышьяка в виде гидридов (см. табл. 3). В этом случае дисперсии стадии измерения и общая погрешность методики практически одинаковы, а принципиальными являются характеристики средства измерения (атомно-абсорбционного спектрометра с гидридной приставкой).

Таблица 3

Определение валового содержания ртути и мышьяка

№ пробы	Концентрация, мг/кг						
	ртути			мышьяка			
	X_1	X_2	Сред.	X_1	X_2	Сред.	
1	0,41	0,40	0,405	0,62	0,62	0,620	
2	0,41	0,41	0,410	0,63	0,62	0,625	
3	0,42	0,42	0,420	0,61	0,62	0,615	
4	0,43	0,42	0,425	0,61	0,61	0,610	
5	0,42	0,42	0,420	0,61	0,61	0,610	
–			Общее среднее	–			Общее среднее
				0,42			
Измерение (дисперсия)			2x10 ⁻⁵				2x10 ⁻⁵
Общая погрешность (дисперсия)			3x10 ⁻⁵				1x10 ⁻⁴



Оценка относительной погрешности методики определения содержания в почве валового содержания ртути и мышьяка в условиях неопределенности ($p = 0,95$) показала, что она не превышает 3% и удовлетворяет требованиям нормативных документов.

Трудности возникают также при определении содержания меди в вентвыбросах [6]. В этом случае занижение содержания загрязнителя за счет присутствия систематической погрешности является практически очевидным. Действительно, отбираемый объем пробы пропускается через фильтр, который озоляется при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч, полученный при этом зольный остаток растворяется в смеси соляной и азотной кислот, после чего избыток кислот удаляют и переносят пробу в мерную колбу объемом 50 см^3 . Выявление численного значения систематической погрешности возможно в ходе проведения процедуры оперативного внутрилабораторного контроля с использованием ГСО. Анализ проводился на ААС «Analytic Jena», модель ZEE nit 700P (электротермическая атомизация, предел обнаружения меди при $324,8\text{ нм}$ с коррекцией фона по Зеemanу – $0,15\text{ мкг/л}$). Поскольку содержание меди в вентвыбросах одного из предприятий г. Самары многократно определялось ранее, процедура градуирования оборудования проводилась для более узкого интервала концентраций меди – до $0,2\text{ мкг/см}^3$ (коэффициент корреляции более $0,999$). Фильтр помещался в тигель и смачивался $0,5\text{ см}^3$ раствора меди (ГСО с концентрацией $10,0\text{ мкг/мл}$), что соответствовало присутствию в анализируемой пробе 5 мкг меди. Далее фильтр озолялся и обрабатывался кислотами так, как было описано выше. Концентрация меди определялась в мкг/см^3 . Было проведено парное определение содержания меди в 30 контрольных пробах. По первым 20 результатам определялись характеристики, необходимые для построения контрольной карты Шухарта и карты систематической погрешности (ранее такие результаты в лаборатории не были получены), другие использовались для проведения оперативного внутрилабораторного контроля. Относительная погрешность определения составила $16,8\%$, что можно признать удовлетво-

рительным, так как в работе [6] для такого интервала концентраций разрешена относительная погрешность $\pm 20\%$. Однако все полученные в лаборатории результаты были занижены за счет присутствия линейно меняющейся погрешности. Численное значение систематической погрешности, рассчитанное в соответствии с [4], составило $0,83$. Для этапа измерения $\text{СКО} = 2 \times 10^{-3}$, а для стадии пробоподготовки – 4×10^{-3} . На основании рассчитанного поправочного коэффициента был оценен показатель правильности методики, который составил $98,5\text{--}101,4\%$.

Таким образом, проведенное исследование позволяет утверждать, что наличие систематической погрешности при определении содержания загрязнителей в почве и вентвыбросах может быть учтено и минимизировано при правильном подборе оборудования для разложения проб почвы и введением поправочных коэффициентов для вентвыбросов.

Список литературы

1. РД 52.18.289-90. Методика выполнения измерений массовой доли подвижных форм металлов (меди, никеля, цинка) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом. М. : Госкомитет СССР по гидрометеорологии, 1991. 11 с.
2. МУК 4.1.1471-03. Атомно-абсорбционное определение массовой концентрации ртути в почвах и твердых минеральных материалах. М. : Стандартформ, 2003. 12 с.
3. ПНД Ф 16.1:2.2:3.17-98. Методика выполнения измерений массовой доли мышьяка и сурьмы в твердых сыпучих материалах атомно-абсорбционным методом с предварительной генерацией гидридов. М. : Стандартформ, 2004. 11 с.
4. Руководство по аналитической химии / под ред. Ю. А. Клячко. М. : Мир, 1975. С. 14–41.
5. ГОСТ 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 6. Использование значений точности на практике. М. : Изд-во стандартов, 2002. 42 с.
6. МВИ-М-34-04. Методика выполнения измерений массовой концентрации металлов в воздухе рабочей зоны и выбросах в атмосферу промышленных предприятий атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией. СПб. : ООО «Мониторинг», 2004. 25 с.