

УДК 543.42

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В ПОЧВАХ
МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ
С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ ПРОБЫ**

В.И. Барсуков¹, А.В. Бирюков²

*Кафедры: «Физика» (1); «Агроинженерия» (2), ФГБОУ ВПО «ТГТУ»;
phys@nnn.tstu.ru*

Ключевые слова и фразы: калибровочный и стандартный растворы; метод атомной абсорбции; проба; режим термообработки пробы; чувствительность определения; электротермический атомизатор.

Аннотация: Предложен метод спектрального определения кобальта в почвах, характеризующийся высокой чувствительностью и экспрессностью.

Введение

Академик В.И. Вернадский, показавший связь геохимических процессов, непрерывно происходящих в земной коре, с эволюцией химического элементарного состава растительных и животных организмов в природных условиях, укрепил представление о микроэлементах как об элементах, необходимых растениям и животным.

Доказано, что микроэлементы играют важную и неоспоримую роль в повышении урожайности и улучшении качества продукции сельскохозяйственного производства. Например, в организме животных содержится около 60 макро- и микроэлементов. По их важности особенно выделяются кобальт, цинк, медь и марганец.

Определение содержания кобальта в почвах обусловлено его значимостью для развития растений и животных. В целом ряде исследований показано положительное влияние кобальта на урожай сельскохозяйственных культур: томатов, гороха, картофеля, сахарной свеклы, гречихи, ячменя, овса и др. Отчетливо доказано влияние кобальта на ускорение развития растений, выработки в них засухоустойчивости, увеличение накопления сухой массы и, что не менее важно, улучшение качества сельскохозяйственной продукции.

Кобальт, являясь составной частью витамина В₁₂ (цианкобаламин), обладает высокой биологической активностью, играет важную роль в процессах кровотока животных организмов, в том числе и человека.

Недостаток кобальта в почвах, и соответственно в кормах, провоцирует у сельскохозяйственных животных заболевания акальтозом и сухоткой, резко снижает их продуктивность.

Содержание кобальта в почвах колеблется от 3,1 до 8,6 мг/кг сухой почвы. Наиболее богаты им каштановые и черноземные почвы, а бедны – дерново-подзолистые.

В связи с этим для определения количества кобальта необходимо применение достаточно чувствительных методов, а при проведении массовых анализов желательна и их экспрессность. Одним из таких методов является атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) с применением электротермической атомизации пробы в графитовой печи.

Аппаратура для определения кобальта методом ААС

В работе использовали атомно-абсорбционный спектрофотометр С-302 с измененной электронной частью прибора и спектрометр лабораторного изготовления на базе монохроматора ДМР-4 с регистрацией аналитического сигнала в единицах поглощательной способности по пику [1] или в единицах концентрации с помощью интегрирующего вольтметра ВЗ-23 [2, 4].

Блок-схема прибора приведена на рис. 1.

В качестве источника резонансного излучения 2 применяли лампы типа ЛСП-1 и ЛСП-2; для обдува графитовой печи – газ аргон *Б* высокой степени очистки. Внесение аликвотных объемов пробы в атомизатор (печь) осуществлялось с помощью прокалиброванной полиэтиленовой пипетки или микродозатором. Погрешность дозировки раствора при этом не превышала 1,5 % по объему.

Электротермический атомизатор 3 представляет собой укороченную графитовую печь длиной 12 мм с внутренним диаметром 4,2 мм и вкладышами сегментного сечения для фиксации жидкой пробы [3, 5] (рис. 2). Как показали исследования, такой атомизатор по сравнению с другими типами обладает следующими преимуществами: высокой пространственной изотермичностью, способствующей устранению некоторых химических помех; возможностью внесения в него до 40 мкл пробы для обеспечения более высокой концентрационной чувствительности.

Блок питания атомизатора управляется программатором 4 (см. рис.1), обеспечивающим необходимую температуру при четырех стадиях нагрева атомизатора: сушка пробы T_c , термическая обработка пробы $T_{ТОП}$, атомизация $T_{ат}$, отжиг $T_{от}$. С помощью программатора задавалась временная выдержка в требуемых пределах на всех стадиях нагрева, включая стадию охлаждения.

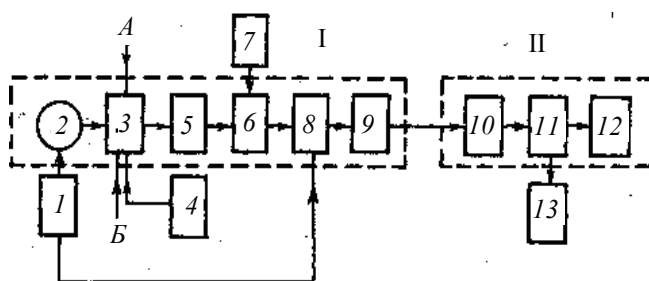


Рис. 1. Блок-схема спектрометра: оптический I и измерительный II блоки; 1 – прибор питания спектральных ламп ППСЛ-1; 2 – спектральная лампа; 3 – электротермический атомизатор; 4 – программатор с блоком нагрева атомизатора; 5 – монохроматор; 6 – фотоэлектрический преобразователь ФЭУ-39А; 7 – блок питания ФЭУ БНВЗ-05; 8 – усилитель с синхронным детектором; 9 – запоминающий амплитудный детектор; 10 – логарифматор; 11 – усилитель с глубокой отрицательной обратной связью; 12 – показывающий прибор; 13 – цифровой интегрирующий вольтметр ВЗ-23; *А* – проба; *Б* – аргон

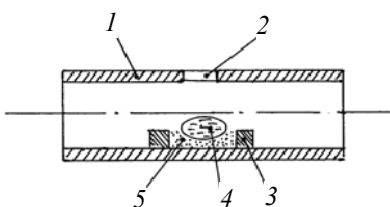


Рис. 2. Фиксация жидкой пробы в графитовой печи: 1 – печь; 2 – отверстие для ввода пробы; 3 – вкладыши; 4 – жидкая проба; 5 – паровая пленка

10 или 100, 5 или 50, 2 или 20, 1 или 10. При вводе в атомизатор пробы с неизвестным содержанием кобальта получали показания в единицах концентрации – n или $n \cdot 10^{-1}$ мкг/мл.

Ход эксперимента

Навеску 600 мг тонко растертой в агатовой ступке почвы прокаливают в муфеле при температуре $t = 550^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. После этого навеску помещают во фторопластовый стакан, добавляют 3 мл «царской водки» и 15 мл 40%-й фтористоводородной кислоты (HF), содержимое перемешивают тefлоновой палочкой и закрывают крышкой. Стакан ставят в металлическую обойму, плотно заворачивают крышкой и помещают в термостат, где выдерживают при 120°C в течение 1,5–2 ч. После охлаждения в стакан добавляют 3 г борной кислоты (H_3BO_3), тщательно перемешивают, переносят в мерный цилиндр и доводят бидистиллированной водой до объема 30 мл.

Растворы для калибровки прибора или построения калибровочного графика готовили по этой же методике путем растворения почвенных стандартных образцов. В зависимости от типа почв применяли стандартные образцы: СП-1, СП-2 или СП-3. При определении кобальта в черноземных почвах использовали стандартный образец СП-1 (воронежский чернозем). Содержание кобальта в нем 0,0010 % или 10 мг/кг сухого образца.

Методика проведения анализа

Подготовленный по описанной выше методике из стандартного образца СП-1 исходный (стандартный) раствор содержит 0,2 мкг/мл кобальта, что соответствует с учетом разбавления 10 мг/кг сухого образца. Предварительные исследования образцов почв показали, что содержание кобальта в них меньше, чем в стандартном образце. Поэтому калибровочные растворы готовили из стандартного раствора путем разбавления его в 1, 2, 5 и 10 раз бидистиллированной водой. Полученные растворы содержали 0,2; 0,1; 0,04 и 0,02 мкг/мл кобальта, что в переводе на сухой образец составляет 10, 5, 2 и 1 мг/кг кобальта в почве соответственно.

Растворы вводили в графитовую печь калиброванной микропипеткой или микрошприцем, объем пробы 15 мкл. Обдув печи производили аргоном с постоянным расходом 0,5 л/мин.

В качестве монохроматического источника света применялась лампа с полым катодом типа ЛСП-1 на кобальт. Длина волны аналитической линии $\lambda_{\text{Co}} = 240,7$ нм, ток в лампе 20 мА. Длина волны для коррекции фона $\lambda_{\text{ф}} = 239,3$ нм.

Для проведения атомизации пробы выбрана следующая программа:

Температура сушки T_c , °С;.....	100
Время сушки τ , с	30
Температура термической обработки пробы $T_{ТОП}$, °С	1100
Время обработки $\tau_{ТОП}$, с.....	20
Температура атомизации $T_{ат}$, °С	2450
Время атомизации $\tau_{ат}$, с.....	4

В целях снижения помех, связанных с неселективным поглощением комплексами сопутствующих компонентов и продуктами их пиролиза при термическом нагреве атомизатора, совместно с пробой в печь вносили 10 мкл 2%-й щавелевой кислоты.

По результатам измерений строили калибровочный график, по которому определяли содержание кобальта в почве. В случае применения интегрирующего вольтметра содержание кобальта находили непосредственно по показаниям прибора. Содержание кобальта в предложенных к анализу образцах показало, что его наличие колеблется в пределах от 3,7 до 7,2 мг/кг сухой почвы. Характеристическая концентрация кобальта, рассчитанная на 1 % поглощения (оптическая плотность 0,005), равна 0,04 мг/кг ($4 \cdot 10^{-6} \%$).

Относительное стандартное отклонение при надежности $P = 0,95$ (число измерений $n = 10$) во время регистрации аналитического сигнала интегрирующим цифровым вольтметром на уровне содержания кобальта в образце, равном 4 мг/кг, не превысило 2,7 %.

Заключение

На основе проведенных исследований предложена методика прямого определения кобальта в почвенных образцах с использованием спектральных приборов средней дисперсии и электротермической атомизацией пробы в графитовой кювете. Предложенная методика исключает процесс обогащения пробы дорогостоящими реагентами, значительно сокращает время проведения анализа и не уступает по аналитическим характеристикам приборам с высокой дисперсией.

Список литературы

1. Барсуков, В.И. Исследование спектроаналитических характеристик прибора для определения цинка, магния и меди в сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии / В.И. Барсуков, Б.Н. Иванов, Ю.П. Ляшенко // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2001. – Т. 7, № 4. – С. 641–650.
2. Барсуков, В.И. Пламенно-эмиссионные и атомно-абсорбционные методы анализа и инструментальные способы повышения их чувствительности / В.И. Барсуков. – М. : Машиностроение-1, 2004. – 172 с.
3. Барсуков, В.И. Особенности сушки пробы при атомно-абсорбционном определении элементов в жидких растворах / В.И. Барсуков, Б.Н. Иванов, А.А. Емельянов // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2003. – Т. 9, № 2. – С. 271–276.
4. Барсуков, В.И. Универсальный атомно-абсорбционный спектрометр на базе пламенного спектрофотометра С-302 / В.И. Барсуков, М.В. Гребеников // Журнал прикладной спектроскопии. – 1983. – Т. 39. – Вып. 1. – С. 157–159.
5. Барсуков, В.И. О некоторых экспериментальных исследованиях спектроаналитических характеристик рабочих элементов электротермического атомизатора / В.И. Барсуков, Б.Н. Иванов // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2002. – Т. 8, № 2. – С. 316–320.

Determining Cobalt in Soils by Atomic Absorption Method with Electrothermal Atomization

V.I. Barsukov¹, A.V. Biryukov²

Departments: "Physics" (1); "Agro Engineering" (2), TSTU;
phys@nnn.tstu.ru

Key words and phrases: calibration and standard solutions; detection sensitivity; electrothermal atomizer; method of atomic absorption; sample; sample thermal treatment.

Abstract: The paper proposes the method of spectral determination of cobalt in soils characterized by high sensitivity and rapidity.

Bestimmung des Kobalts in den Böden durch die Methode der Atomabsorption mit der elektrothermischen Atomisierung der Probe

Zusammenfassung: Es ist die von der hohen Empfindlichkeit und von der Expressivität charakterisierende Methode der spektralen Bestimmung des Kobalts in den Böden vorgeschlagen.

Définition du cobalt dans les sols par la méthode de la spectrométrie d'atome et d'absorption avec une atomisation électrothermique de l'échantillon

Résumé: Est proposée la méthode de la définition spectrale du cobalt dans les sols caractérisée par une haute sensibilité et expressivité.

Авторы: *Барсуков Владимир Иванович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Физика»; *Бирюков Артем Владимирович* – магистрант кафедры «Агроинженерия», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Попов Николай Сергеевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Природопользование и защита окружающей среды», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».
