

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА ВОДЫ

В. И. Барсуков, А. В. Краснова

*Кафедра «Физика», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; phys@nnn.tstu.ru*

**Ключевые слова и фразы:** аналитические линии; калибровочный и стандартный растворы; метод атомно-абсорбционной спектроскопии; пламя; режим работы; чувствительность определения; электротермический атомизатор.

**Аннотация:** Методами плазменной атомно-абсорбционной спектроскопии и атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермическим атомизатором в виде графитового стержня различной конфигурации проведено определение ряда элементов в некоторых питьевых и лечебно-минеральных водах (натрий, калий, кальций, магний и цинк), а также в промышленных сточных водах (хром, никель, кобальт, марганец и железо). При пламенном варианте для регистрации аналитического сигнала использовался цифровой интегрирующий вольтметр с цифropечатью, что способствовало повышению производительности проведения анализа и улучшению его характеристик. При непламенном варианте (электротермический атомизатор) применяли термостабилизатор, позволяющий улучшить не только предел обнаружения элементов, но и точность определения, и стандартизировать условия атомизации.

---

### Введение

Определение содержания ряда элементов, особенно тяжелых металлов, в природных питьевых, лечебно-минеральных и промышленных сточных водах представляет интерес как с медицинской, так и экологической точек зрения.

Знакомство с работой ряда заводских лабораторий и лабораторий, производящих анализ питьевых и минеральных вод, показал, что при решении названной задачи используются, в основном, химические методы, достаточно затратные, трудоемкие и малоэкспрессные. Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) (пламенный и непламенный варианты атомизации пробы), не уступая по чувствительности и точности определения химическим, значительно превосходит их по экспрессности и затратности, особенно если этот метод частично или полностью автоматизирован.

### Определение элементов методом пламенной ААС

В лаборатории спектрального анализа ТГТУ в отсутствие спектральных приборов последнего поколения применили серийный атомно-абсорбционный спектрофотометр С-302 (в пламенном варианте) в совокупности с интегрирующим цифровым вольтметром и цифropечатающим устройством [1 – 3].

После ряда исследований по определению взаимного влияния элементов, применению различных схем регистрации аналитического сигнала, сравнению чувствительности и точности, проведен анализ промышленных сточных вод на содержание в них хрома, никеля, кобальта, марганца и железа. Анализу также

подверглись некоторые питьевые и лечебно-минеральные воды на содержание в них натрия, калия, кальция, магния и цинка.

При проведении анализа использовались пламена пропан-бутан-воздушной смеси и смеси ацетилен-воздух, горелки с различными насадками. Источниками монохроматического излучения служили лампы с полым катодом типа ЛСП-1 на указанные элементы. Выбраны следующие аналитические линии при определении этих элементов в промышленных сточных водах, нм: 357,9 – для хрома; 232,0 – никеля; 240,7 – кобальта; 279,5 – марганца; 248,3 – железа. При анализе питьевых и лечебных вод выбраны аналитические линии, нм: 589,0 и 589,6 – для натрия; 766,5 – калия; 422,7 – кальция; 285,2 – магния и 213,9 – цинка.

Исследования показали, что при использовании низкотемпературного пропан-бутан-воздушного пламени и трехщелевой насадки длиной 110 мм наблюдается значительный матричный эффект при определении практически всех названных элементов в сточных водах. Для его устранения пришлось применить комплексные эталоны, а в некоторых случаях избирательную экстракцию. Питьевые и лечебные воды необходимо разбавлять до концентраций 1:1000.

Было также показано, что применение пламени ацетилен-воздух и однощелевой насадки 110×0,7 мм практически снимает матричный эффект и позволяет использовать более простые эталоны. Не потребовалась и процедура избирательной экстракции. При определении хрома его переводили в шестивалентное состояние с использованием персульфата аммония. В целях исключения влияния железа в растворы добавляли до 0,1 % хлористого аммония.

Анализ предложенных проб показал, что в питьевых и лечебно-питьевых водах содержится, мкг/мл: натрия и калия – 250...1800; кальция – 60...180; цинка – 0,01...0,15 и магния – до 100. В лечебно-минеральных, мкг/мл: натрия – до 2500; калия – до 800; магния – 4200...5100; кальция – 250...600 и цинка – 0,04...0,25. В сточных водах, мкг/мл: цинка – до 0,70; меди – до 1,20 и хрома – до 243,0, в зависимости от технологических процессов.

В результате проведенных исследований и измерений показано, что при применении в схеме регистрации аналитического сигнала цифрового интегрирующего вольтметра при анализе вод, значительно увеличилась производительность, почти вдвое уменьшилась величина стандартного отклонения, а предел обнаружения уменьшился до 20 раз [1] по сравнению с обычными методами регистрации аналитического сигнала.

### **Определение элементов методом непламенной ААС с электротермическим атомизатором**

Наряду с пламенным вариантом определения элементов в водах применен метод ААС с электротермической атомизацией (ЭТА) исследуемой пробы [4 – 11]. При определении цинка, меди и хрома в промышленных сточных водах выбрали регистрацию аналитического сигнала по методу «пика» [7, 8]. При использовании этого метода отсутствовал целый ряд влияний как со стороны основы пробы, так и со стороны взаимных влияний определяемых элементов. В качестве примера для некоторых элементов в табл. 1 представлены условия проведения анализа для выбранного метода.

Основные стандартные растворы готовили путем растворения в одном литре дистиллированной воды навесок следующих солей: 0,455 г  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  при определении цинка (0,10 г/л Zn), 3,800 г  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  при определении меди (1 г/л Cu) и 7,692 г  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  при определении хрома (1 г/л Cr). Промежуточные растворы содержали соответственно, мкг/мл: 0,5 Zn; 5 Cu и 50 Cr.

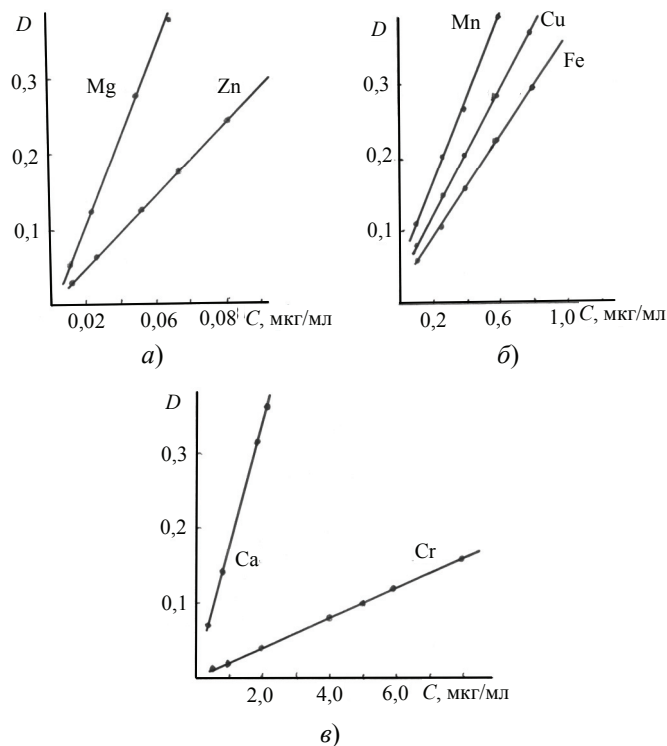
Таблица 1

**Параметры проведения анализа при определении Zn, Cu и Cr  
в промышленных сточных водах**

Определяемый элемент	Аналитическая линия, нм	Ширина щелей монохроматора, мм			Ток через лампу ЛСП-1, мА	Расход аргона, л/ч	Температура атомизации, К	Высота светового пучка над ЭТА, мм
		входная	средняя	выходная				
Цинк	213,9	2,30	1,58	3,30	20,0	28	2273	7
Медь	324,8	0,03	1,03	0,03	15,0	58	2473	3
Хром	357,9	0,02	1,00	0,04	27,0	63	2473	3

Эталонные растворы готовили из промежуточных путем кратного их разбавления так, чтобы они содержали 0,01; 0,025; 0,05; 0,075 и 0,100 мкг/мл при определении цинка; 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 и 1,00 мкг/мл при определении меди и 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 мкг/мл при определении хрома. Количество вносимой пробы в кратер угольного электротермического атомизатора с помощью калиброванной микропипетки или микрошприца составляло 3...5 мкл.

По эталонным растворам строились графики зависимости оптической плотности от концентрации элемента (рисунок). Затем проводился ориентировочный анализ пробы с неизвестной концентрацией элемента и при необходимости



**Градуировочные графики для определения элементов методом  
ААС с электротермическим атомизатором:**

а – для Mg и Zn; б – для Mn, Cu, Fe; в – для Ca и Cr

проба кратно разбавлялась так, чтобы определяемая концентрация попадала в интервал эталонных растворов. После проведения трех параллельных определений по среднему значению их оптической плотности и градуировочному графику находилась концентрация элемента в анализируемой пробе воды.

Выполнена сравнительная оценка результатов предлагаемого способа с другими, проводимыми как в лаборатории спектрального анализа Тамбовского государственного технического университета (ТГТУ), так и в центральной заводской лаборатории (ЦЗЛ) (табл. 2).

Таблица 2

**Результаты определения цинка, меди и хрома (мкг/мл)  
в промышленных сточных водах**

№ пробы	Цинк				Медь			Хром	
	ЦЗЛ	ТГТУ			ЦЗЛ	ТГТУ		ЦЗЛ	ТГТУ
	ФЭК	ФЭК	ААПФ	ААСФ	ФЭК	ФЭК	ААСФ	ФЭК	ААСФ
1	0,035	0,040	0,050	0,037	Следы	–	0,010	110,0	94,0
2	0,410	0,420	0,450	0,470		Следы	0,130	8,0	10,0
3	0,680	0,600	0,750	0,680	0,750	0,700	0,800	16,0	20,0
4	Следы			0,009	следы	–	0,060	62,0	56,0
5				0,027			0,030	0,050	216,0
6				0,020	0,028		0,010	34,0	38,0
7				0,014	Следы		0,010	7,8	8,5
8	0,350	0,400	0,300	0,320		0,013	9,0	9,0	
9	Следы	0,050	Следы	0,040		Следы	11,5	13,5	
10	Следы	0,060		0,065	0,010	69,0	65,0		

Примечание: ФЭК – фотоэлектроколориметрический метод; ААПФ – атомно-абсорбционный пламеннофотометрический метод; ААСФ – атомно-абсорбционный спектрофотометрический метод с использованием графитового ЭТА и регистрацией сигнала по методу «пика».

Таблица 3

**Количественные характеристики метода ААС  
с электротермическим атомизатором**

Элемент	Интервал рабочих концентраций, мкг/мл	Предел обнаружения		Относительная ошибка, %
		относительный, мкг/мл	абсолютный, г	
Цинк	$5 \cdot 10^{-3} \dots 7 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-13}$	2,5
	$1 \cdot 10^{-2} \dots 7 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-12}$	2,5
Медь	$1 \cdot 10^{-1} \dots 7 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	3,0
	$1 \cdot 10^0 \dots 3 \cdot 10^0$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	1,5

Таблица 4

**Максимальная относительная ошибка измерения при работе на одном угольном стержне с применением термостабилизатора (1) и без него (2)**

Элемент	Относительная ошибка			
	до 80 замеров		от 80 до 160 замеров	
	1	2	1	2
Магний	2,5	6,0	5,0	8,5
Цинк	2,7	6,8	6,5	8,1

Из таблицы 2 видно, что предлагаемый метод ААСФ с использованием ЭТА по чувствительности определения элементов не уступает другим. Однако следует заметить, что метод обладает большей экспрессностью, значительно меньшими финансовыми затратами на химреактивы и большей чувствительностью, в качестве примера которой для двух элементов приведена табл. 3.

Кроме того применение термостабилизатора [6, 9] в ААСФ с ЭТА позволяет увеличить число замеров на одном угольном стержне (табл. 4); улучшить не только предел обнаружения и точность определений, но и стандартизировать условия атомизации при различных конечных температурах нагрева стержня.

*Список литературы*

1. 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.
2. Барсуков, В. И. Универсальный атомно-абсорбционный спектрометр на базе пламенного спектрофотометра С-302 / В. И. Барсуков, М. В. Гребенников // Журнал прикладной спектроскопии. – 1983. – Т. 39, № 1. – С. 157 – 159.
3. Барсуков, В. И. Инструментальные способы повышения чувствительности пламенно-фотометрических методов анализа / В. И. Барсуков // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 1997. – Т. 3, № 4. – С. 467 – 473.
4. О влиянии процесса сушки, диффузии элементов и пористости поверхности атомизатора на величину аналитического сигнала при атомно-абсорбционном анализе жидких проб / Б. Н. Иванов [и др.] // XIX Всесоюзный съезд по спектроскопии : тез. докл. / Академия наук СССР, Сиб. отд-ние ; Томский гос. ун-т. – Томск, 1983. – Ч. V. Спектральный анализ. – С. 421 – 423.
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.
6. Изменение характеристик градуировочных графиков при непламенной атомизации на угольном стержне с применением термостабилизатора / Б. Н. Иванов [и др.] // Повышение качества аналитического контроля металлургического производства в X пятилетке : тез. докл. VIII Укр. респ. науч.-техн. конф. – Днепропетровск, 1977. – С. 124 – 127.
7. Иванов, Б. Н. Исследование спектроаналитических характеристик электротермического атомизатора с рабочими элементами в виде графитовых стержней различной конфигурации / Б. Н. Иванов, В. И. Барсуков, А. В. Карякин // Применение спектральных методов анализа в народном хозяйстве : тез. докл. IX Тамбовской обл. науч.-техн. конф. по спектроскопии. – Тамбов, 1990. – С. 8–9.
8. 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.

9. Применение термостабилизатора в атомно-абсорбционной спектроскопии с непламенной атомизацией пробы / Б. Н. Иванов [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 1978. – Т. 28, № 5. – С. 782 – 785.

10. Барсуков, В. И. Особенности сушки пробы при атомно-абсорбционном определении элементов в жидких пробах / В. И. Барсуков, Б. Н. Иванов, А. А. Емельянов // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2003. – Т. 9, № 2. – С. 271 – 276.

11. Барсуков, В. И. О некоторых параметрах процесса испарения пробы с поверхности электротермического атомизатора / В. И. Барсуков, О. С. Дмитриев // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2006. – Т. 12, № 3А. – С. 760 – 764.

---

## Application of Atomic Absorption Spectroscopy to Analyze Different Water Composition

V. I. Barsukov, A. V. Krasnova

Department "Physics", TSTU; [phys@nnn.tstu.ru](mailto:phys@nnn.tstu.ru)

**Key words and phrases:** analytical lines; calibration and standard solutions; detection sensitivity; electrothermal atomizer; flame; method of atomic absorptive spectroscopy; mode of operation.

**Abstract:** By the methods of plasma atomic absorption spectroscopy and atomic absorption spectroscopy with electrothermal atomizer in the form of a graphite rod of various configurations a number of elements in some drinking and therapeutic mineral waters (sodium, potassium, calcium, magnesium and zinc) as well as in industrial wastewater (chromium, nickel, cobalt, manganese and iron) were identified. In order to register analytical signal in the flame option we used integrating digital voltmeter with digital printing, thereby improving the analysis performance and its characteristics. In the flameless option (electrothermal atomizer) we used a heat stabilizer that improves the limit and the accuracy of element detection and enables to standardize the conditions of atomization.

### References

1. Barsukov V.I. *Plammeno-emissionnye i atomno-absorbtsionnye metody analiza i instrumental'nye sposoby povysheniya ikh chuvstvitel'nosti* (Flame emission and atomic absorption methods of analysis and instrumental methods to increase their sensitivity), Moscow: Mashinostroenie-1, 2004, 172 p.

2. Barsukov V.I., Grebennikov M. V. *Journal of Applied Spectroscopy*, 1983, vol. 39, no. 1, pp. 157-159.

3. Barsukov V.I. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 1997, vol. 3, no. 4, pp. 467-473.

4. Ivanov B.N., Barsukov V.I., Emel'yanov A.A., Karyakin A.V., in *XIX Vsesoyuznyi s"ezd po spektroskopii* (XIX All-Union Congress on Spectroscopy), Abstracts of Papers, part V. "Spektral'nyi analiz", 1983, Tomsk, pp. 421-423.

5. Barsukov V.I., Ivanov B.N. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2002, vol. 8, no. 2, pp. 316-320.

6. Ivanov B.N., Bukreev Yu.F., Grigor'ev V.F., Barsukov V.I., Zolotavin V.L., in *Povyshenie kachestva analiticheskogo kontrolya metallurgicheskogo proizvodstva v X pyatiletke* (Improving the quality of the analytical control of steel production in the tenth five-year plan), Abstracts of Papers of the VIII Ukrainian Republican Scientific and Technical Conference, 1977, Dnepropetrovsk, pp. 124-127.

7. Ivanov B.N., Barsukov V.I., Karyakin A.V., in *Primenenie spektral'nykh metodov analiza v narodnom khozyaistve* (Use of spectral analysis techniques in the national economy), Abstracts of Papers of the IX Tambov Regional Scientific Conference on Spectroscopy, 1990, Tambov, pp. 8-9.

8. Barsukov V.I., Ivanov B.N., Lyashenko Yu.P. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2001, vol. 7, no. 4, pp. 641-650.

9. Ivanov B.N., Bukreev Yu. F., Alabichev A.I., Zolotavin V.L. *Journal of Applied Spectroscopy*, 1978, vol. 28, no. 5, pp. 782-785.

10. Barsukov V.I., Ivanov B.N., Emel'yanov A.A. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2003, vol. 9, no. 2, pp. 271-276.

11. Barsukov V.I., Dmitriev O.S. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2006, vol. 12, no. 3A, pp. 760-764.

---

### **Anwendung der Methode der atomabsorbierenden Spektroskopie für die Analyse verschiedenen Bestandes des Wassers**

**Zusammenfassung:** Von den Methoden der atomabsorbierenden Plasmaspektroskopie und der atomabsorbierenden Spektroskopie mit dem elektrothermischen Feinzerstäuber in Form vom Graphitkern verschiedener Konfiguration ist die Bestimmung der Reihe der Elemente in einigen trinkbar durchgeführt und es ist (das Natrium, das Kalium, das Kalzium, das Magnesium und das Zink), sowie in den industriellen Abwässern (das Chrom, das Nickel, das Kobalt, das Mangan und das Eisen). Bei der flammenden Variante für die Registrierung des analytischen Signals wurde das digitale integrierende Voltmeter mit dem Digitaldrucker verwendet, was zur Erhöhung der Produktivität der Durchführung der Analyse und der Verbesserung seiner Charakteristiken beitrug. Bei der nicht flammenden Variante (elektrothermischer Feinzerstäuber) verwendeten den Thermostabilisator, zulassend, nicht nur die Grenze des Entdeckens der Elemente zu verbessern, sondern auch die Genauigkeit der Bestimmung und, die Bedingungen der Atomisierung zu standardisieren.

---

### **Application de la méthode de la spectroscopie d'atome et d'adsorption pour l'analyse de la différente composition de l'eau**

**Résumé:** Est effectuél la définition d'une séries des éléments dans l'eau minérale et de cure (sodium, nickel, cobalt, magnésium et zink) ainsi que dans l'eau usée (chrome, manganèse et fer) par la méthode de la spectroscopie d'atome et d'absorption. Lors de la variante enflammée d'enregistrement du signal analytique a été utilisé le voltmètre intégrant avec une impression numérique contribuant à l'augmentation de la capacité de travail et au perfectionnement des caractéristiques. Lors de la variante non enflammée (atomiseur électrothermique) a été utilisé le thermostabilisateur permettant d'améliorer les limites de la détection des éléments ainsi que la précision de la définition et standarter les conditions de l'atomisation.

---

**Авторы:** *Барсуков Владимир Иванович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Физика»; *Краснова Анастасия Владимировна* – магистрант, ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

**Рецензент:** *Лазарев Сергей Иванович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Прикладная геометрия и компьютерная графика», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».