

# Методы определения тяжелых металлов

На сегодняшний день существуют две группы основных аналитических методов, определяющие наличие тяжелых металлов в почве:

## 1. Электрохимические

Электрохимические методы классифицируют по природе аналитического сигнала. Так, в ходе анализа можно измерять потенциал одного из электродов (*потенциометрия*), сопротивление ячейки или электропроводность раствора (*кондуктометрия*). Во многих случаях на электроды накладывают внешнее напряжение, после чего измеряют силу тока, проходящего через раствор (*вольтамперометрические методы*, в частности *полярография*). При этом на поверхности электродов протекают окислительно-восстановительные реакции, то есть идет электролиз раствора. Если провести электролиз до конца и измерить количество электричества, пошедшего на окисление (или на восстановление) определяемого вещества, можно рассчитать массу этого вещества. Такой метод называют *кулонометрией*. Иногда содержание определяемого вещества рассчитывают по привесу электрода, т. е. по массе выделившегося на нем продукта электролиза (*электрогравиметрия*). [3]

Электрохимические методы довольно селективны (кроме кондуктометрии), поэтому с их помощью количественно определяют одни элементы в присутствии других, отдельно определяют разные формы одного элемента, делят сложные смеси и идентифицируют их компоненты, а также концентрируют некоторые микропримеси. Электрохимические методы широко применяют для контроля состава природных и сточных вод, почв и пищевых продуктов, технологических растворов и биологических жидкостей. Соответствующие методики не требуют сложного оборудования, в них не используются высокие температуры и давления. Разные электрохимические методы различаются по чувствительности, точности, экспрессности и другим показателям, а потому хорошо дополняют друг друга [5].

Рассмотрим методы электрохимической группы:

### ***вольтамперометрии:***

Вольтамперометрическими называют методы анализа, основанные на регистрации и изучении зависимости тока, протекающего через электролитическую ячейку, от внешнего наложенного напряжения. Графическое изображение этой зависимости называют вольтамперограммой. Анализ вольтамперограммы даёт информацию о качественном и количественном составе анализируемого вещества.

Для регистрации вольтамперограмм нужна электролитическая ячейка, состоящая из индикаторного электрода и электрода сравнения. Электродом сравнения обычно служит насыщенный каломельный электрод или слой ртути на дне электролизёра. В качестве индикаторного используют ртутный капающий электрод, микродисковые платиновый или графитовый электроды.

В зависимости от типа индикаторного электрода вольтамперометрические методы принято делить на полярографию и собственно вольтамперометрию. Если в качестве индикаторного электрода используют ртутный капающий электрод, то

полученные зависимости силы тока от напряжения называют полярограммами и соответственно метод анализа – полярографией. Метод был создан выдающимся чешским электрохимиком лауреатом Нобелевской премии Яр. Гейровским (1922). При работе с любым другим индикаторным электродом, в том числе и со стационарным ртутным, дело имеют с вольтамперометрией.

### ***потенциометрии:***

Потенциометрический анализ – это измерение показателей тех веществ, которые находятся в ионном состоянии. Иными словами, под объектами исследования выступают растворы, практически всегда водные, хотя анализ твердых веществ также осуществляется в случае, если есть наличие растворимых элементов. Для того чтобы исследовать некоторые частицы, может потребоваться электрод с чувствительной мембраной определенной формы, что поможет произвести анализ вязких веществ или гелей [3].

Потенциометрический анализ проводится несколькими вариантами. Первый – это прямая потенциометрия. Чаще всего такой метод проводят для измерения уровня pH и зависит он от самого типа измерительного электрода. Этот метод самый простой. Второй метод – это потенциометрическое титрование, который осуществляется во множестве вариантов. Его суть состоит в том, что для вычисления показателей осуществляют ряд химических реакций под контролем ионоселективного электрода. Этот метод отличается от предыдущего большими трудозатратами, но и более точным результатом. И третий метод – метод добавок – родственник вышеописанному. Его проводят во множестве вариантов, которые и позволяют сделать анализ малых концентраций [4].

### ***кулонометрии:***

Кулонометрия - электрохимический метод анализа, основанный на измерении количества электричества, необходимого для электрохимического превращения определяемого вещества. В кулонометрии различают два вида анализа:

*прямую кулонометрию;*

*кулонометрическое титрование.*

### ***кондуктометрии:***

Кондуктометрические методы анализа основаны на измерении электропроводности исследуемых растворов. Существует несколько методов кондуктометрического анализа:

· прямая кондуктометрия – метод, позволяющий непосредственно определять концентрацию электролита путем измерения электропроводности раствора с известным качественным составом;

· кондуктометрическое титрование – метод анализа, основанный на определении содержания вещества по излому кривой титрования. Кривую строят по измерениям удельной электропроводности анализируемого раствора, меняющейся в результате химических реакций в процессе титрования;

· хронокондуктометрическое титрование – основано на определении содержания вещества по затраченному на титрование времени, автоматически фиксируемого на диаграммной лентерегистратора кривой титрования.

Таким образом, можно найти и вычислить содержание тяжёлых металлов с низким пределом обнаружения в почвенном образце.

## 2. Экстракционно-фотометрические методы

Эти методы применяют в аналитической химии очень даже широко, причем определение анализируемого компонента в экстракте может производиться как фотометрическим, так и другим методом: полярографическим, спектральным.

Вместе с тем существуют некоторые группы экстракционных методов, в которых фотометрическое окончание является наиболее эффективным, обеспечивая необходимую быстроту и точность определения. Эти методы называются экстракционно-фотометрическими. Весьма распространенной является методика, по которой определенный микроэлемент переводят в растворимое в воде окрашенное соединение, экстрагируют его и экстракт фотомоделируют. Такая методика позволяет устранить мешающее влияние посторонних компонентов и увеличивает чувствительность определения, так как при экстракции происходит концентрирование микропримесей. Например, определение примесей железа в солях кобальта или никеля проводят экстракцией его тиоцианатных комплексов амиловым спиртом [3].

### Спектрофотометрия

Спектрофотометрический метод анализа основан на спектрально-избирательном поглощении монохроматического потока световой энергии при прохождении его через исследуемый раствор. Метод позволяет определять концентрации отдельных компонентов смесей окрашенных веществ, имеющих максимум поглощения при различных длинах волн, он более чувствителен и точен, чем фотоэлектроколориметрический метод. Известно, что фотоколориметрический метод анализа применим только для анализа окрашенных растворов, бесцветные растворы в видимой области спектра обладают незначительным коэффициентом поглощения. Однако многие бесцветные и слабо окрашенные соединения (особенно органические) обладают характерными полосами поглощения в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра, что используют для их количественного определения. Спектрофотометрический метод анализа применим для измерения светопоглощения в различных областях видимого спектра, в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра, что значительно расширяет аналитические возможности метода.

Спектрофотометрический метод в ультрафиолетовой области спектра позволяет индивидуально определять двух- и трехкомпонентные смеси веществ. Количественное определение компонентов смеси основано на том, что оптическая плотность любой смеси равна сумме оптических плотностей отдельных компонентов.

### Атомно – абсорбционной спектроскопии

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии в настоящее время является самым удобным для определения содержания металлов в объектах окружающей среды, пищевых продуктах, почвах, различных сплавах. Также метод используется в геологии для анализа состава горных пород, металлургии для определения состава сталей.

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии рекомендуется большей частью государственных стандартов для определения подвижного цинка в почве, природных и водах, а также во множестве цветных сплавов [5].

Метод основан на поглощении электромагнитного излучения свободными атомами в стационарном (невозбужденном) состоянии. При длине волны, соответствующей переходу атома из основного в возбужденное электронное состояние, заселенность основного уровня уменьшается. Аналитический сигнал зависит от числа невозбужденных частиц в анализируемом образце (т.е. от концентрации определяемого элемента), следовательно, измеряя количество поглощенного электромагнитного излучения можно определить концентрацию определяемого элемента в исходном образце [4].

Метод основан на поглощении ультрафиолетового или видимого излучения атомами газов. Чтобы провести пробу в газообразное атомное состояние, ее впрыскивают в пламя. В качестве источника излучения применяют лампу с полым катодом из определяемого металла. Интервал длин волн спектральной линии, испускаемой источником света, и линии поглощения того же самого элемента в пламени очень узок, поэтому мешающее поглощение других элементов практически не сказывается на результатах анализа. Метод атомно-абсорбционного спектрального анализа отличается высокой абсолютной и относительной чувствительностью. Метод позволяет с большой точностью определять в растворах около восьмидесяти элементов в малых концентрациях, поэтому он широко применяется в биологии, медицине (для анализа органических жидкостей), в геологии, почвоведении (для определения микроэлементов в почвах) и других областях науки, а также в металлургии для исследований и контроля технологических процессов.

Через слой атомных паров пробы, получаемых с помощью атомизатора пропускают излучение в диапазоне 190-850 нм. В результате поглощения квантов света атомы переходят в возбужденные энергетические состояния. Этим переходам в атомных спектрах соответствуют т. наз. резонансные линии, характерные для данного элемента. Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, мерой концентрации элемента служит оптическая плотность  $A = \lg(I_0/I)$ , где  $I_0$  и  $I$  - интенсивности излучения от источника соответственно до и после прохождения через поглощающий слой.

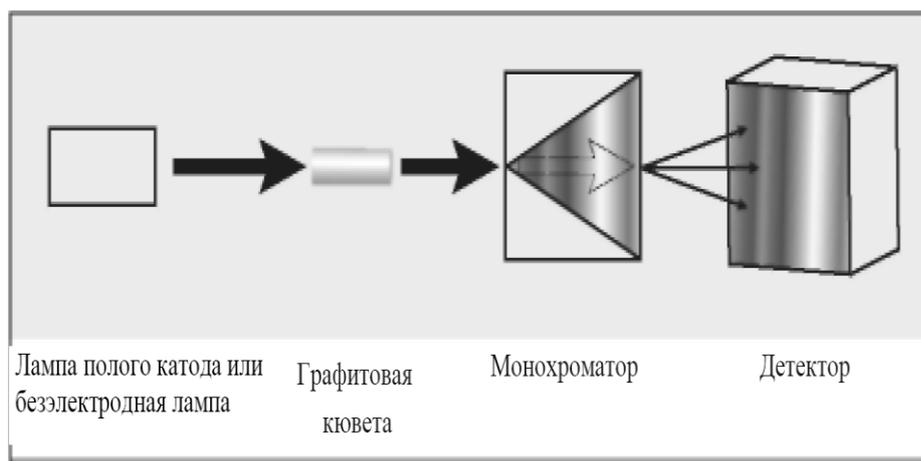


Рисунок 1.1. Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрометра: 1- лампа полого катода или безэлектродная лампа; 2-графитовая кювета; 3- монохроматор; 4-детектор

По точности и чувствительности этот метод превосходит многие другие; поэтому его применяют при аттестации эталонных сплавов и геологических пород (путем перевода в раствор).

Существенным отличием атомной абсорбции от пламенно-эмиссионной спектрометрии является то, что в последнем методе измеряется излучение, испускаемое атомами в возбужденном состоянии в пламени, а атомная абсорбция основана на измерении излучения, поглощенного нейтральными, невозбужденными атомами, находящимися в пламени, которых в пламени во много раз больше, чем возбужденных. Этим объясняется высокая чувствительность метода при определении элементов, имеющих высокую энергию возбуждения, т. е. трудно возбуждающихся [4].

Источником света в ААС служит лампа с полым катодом, испускающая свет, имеющий очень узкий интервал длин волн, порядка 0, 001нм. Линия поглощения определяемого элемента несколько шире испускаемой полосы, что позволяет измерять линию поглощения в ее максимуме. Прибор содержит необходимый набор ламп, каждая лампа предназначена для определения только одного какого-либо элемента.

«Кюветой» в ААС служит само пламя. Поскольку в ААС соблюдается закон Бэра, чувствительность метода зависит от длины поглощающего слоя пламени, которая должна быть постоянной и достаточно большой.

Применяют пламя, для получения которого в качестве горючего используют ацетилен, пропан или водород, а в качестве окислителя - воздух, кислород или оксид азота (1). Выбранная газовая смесь определяет температуру пламени. Воздушно-ацетиленовое пламя и воздушно-пропановое имеют низкую температуру (2200-2400 °С). Такое пламя используют для определения элементов, соединения которых легко разлагаются при этих температурах. Воздушно-пропановое пламя используют тогда, когда имеются затруднения в получении ацетилена; такая замена осложняет работу, поскольку в техническом пропане имеются примеси, загрязняющие пламя. При определении элементов, образующих труднодиссоциирующие соединения используют высокотемпературное пламя (3000-3200 °С, создаваемое смесью оксид азота (1) -

ацетилен. Такое пламя необходимо при определении алюминия, бериллия, кремния, ванадия и молибдена. Для определения мышьяка и селена, превращенных в их гидриды, требуется восстановительное пламя, образующееся сжиганием водорода в аргоно-воздушной смеси. Ртуть определяют (беспламенным методом), поскольку она может существовать в парообразном состоянии и при комнатной температуре.

Сравнительная оценка возможностей и характеристик различных оптических методов не может носить абсолютного характера в связи с большим разнообразием и спецификой задач анализа. Различными могут быть требования к концентрационному диапазону, точности и нижним границам количественных определений. В зависимости от массы анализируемой пробы существенно различны требования к характеристике пределов обнаружения, достигаемых применяемым методом анализа. Так, располагая большой массой пробы, можно решить задачу определения микропримесей с помощью методов анализа, характеризующихся низкими относительными пределами обнаружения. Если же в распоряжении аналитика имеется лишь малая масса пробы, метод анализа должен характеризоваться низкими абсолютными пределами обнаружения интересующих элементов-примесей. Не последнюю роль в оценке недостатков и достоинств различных методов играет экономичность этих методов: стоимость аппаратуры, расход энергии, трудовые затраты, продолжительность анализа [5].

Атомно-эмиссионный спектральный анализ - практически самый распространенный экспрессный высокочувствительный метод идентификации и количественного определения малых содержаний элементов. Важным достоинством метода по сравнению с другими оптическими спектральными, а также многими химическими и физико-химическими методами анализа является возможность одновременного количественного определения большого числа элементов в широком интервале концентраций с приемлемой точностью при использовании малой массы пробы [4].

Достоинствами метода атомно-флуоресцентного анализа являются сравнительно низкий уровень фона, высокая селективность измерений, малые спектральные помехи, что позволяет детектировать слабые аналитические сигналы и соответственно очень малые абсолютные количества элементов. К недостаткам метода атомно-абсорбционной и в определенной мере атомно-флуоресцентной спектрометрии следует отнести затруднительность одновременного определения нескольких элементов [3].

С точки зрения возможности определения ультрамалых абсолютных содержаний элементов-примесей (#10-11-10-12 г) из оптических атомно-спектральных методов заслуживают особого внимания новые атомно-флуоресцентные и атомно-ионизационные методы с возбуждением и ионизацией атомов с помощью перестраиваемых лазеров на красителях, а также некоторые современные варианты оптических атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного методов анализа. В последнее время широкое распространение получил атомно-эмиссионный анализ с возбуждением спектров в высокостабильной индуктивно-связанной плазме (ИСП-АЭС). Современные анализаторы на основе этого метода обычно включают полихроматор с решеткой и приемники с зарядовой связью. Такая оптическая схема позволяет одновременно регистрировать все спектральные линии в ультрафиолетовом и видимом диапазонах. Программное обеспечение современных ИСП-АЭС-анализаторов способно автоматически

рассчитывать концентрацию определяемых элементов по интенсивности их спектральных линий с коррекцией фона и возможных спектральных наложений. Соответственно такие анализаторы отличаются высокой точностью и продуктивностью [4].

Основными особенностями МГА-915-М является: универсальность и селективность. Анализатор МГА-915М, благодаря своей высокой селективности, позволяет определять содержание широкого круга элементов в пробах самого разного состава – без или с минимальной пробоподготовкой. ААС с ЭТА и зеемановским корректором неселективного поглощения во всем мире признан в качестве референтного метода при определении малых содержаний элементов в пробах сложного состава [5].

Пределы обнаружения элементов на уровне лучших атомно-абсорбционных спектрометров, предлагаемых на рынке аналитического оборудования.

Автоматизация измерений. МГА-915М является полным автоматом с автоматической сменой источников излучения и установкой соответствующих резонансных линий, присутствует турель на 6 ламп (компьютерная перестройка с одного элемента на другой без необходимости ручной юстировки). Для ввода проб в МГА-915М используется автосемплер с 55 ячейками для проб. Полученные данные могут непрерывно передаваться в АСУ для управления технологическим процессом. Анализ воздуха - с электростатическим осаждением аэрозолей воздуха непосредственно в графитовом атолизаторе. Анализ низких содержаний гидридообразующих элементов (в частности Se, As, и др.) и ртути в природных водах с помощью ртутно-гидридной приставки. Возможно проведение прямого анализа питьевых, сточных и морских вод и биожидкостей (без предварительной пробоподготовки). Прибор имеет автономную систему охлаждения. Спектрометр «МГА-915М» может применяться в экологии, геологоразведке, контроле технологических процессов, производственной санитарии, научных исследованиях [5].

#### ***Экологический контроль:***

- измерение содержания различных элементов в воде, почве, донных отложениях, атмосферном воздухе, а также тканях растительного и животного происхождения.

#### ***Технологический контроль:***

- экспресс-анализ и непрерывный контроль состава веществ в технологических процессах;
- входной контроль, контроль готовой продукции.

#### ***Медицина:***

- анализ тканей и жидкостей биологического происхождения (кровь, моча, волосы и т.д.)

#### ***Криминалистика:***

- идентификация примесей и следовых количеств элементов.

### ***Ветеринарные лаборатории:***

- корма, кровь, продукты животноводства.

### ***Контролирующие и сертифицирующие лаборатории:***

- анализ пищевых продуктов и кормов, анализ сточных, природных, питьевых вод и воздуха.

### ***Контроль качества вин и крепких напитков:***

- содержание широкого круга элементов в ликероводочной продукции;
- определение подлинности напитков.

Спектрометр измеряет концентрацию элементов, аналитические линии которых лежат в рабочей области спектра спектрометра, методом атомно-абсорбционного (АА) анализа с электротермической атомизацией. Управление процессом измерения и обработка полученной информации производится с помощью компьютера с установленным программным обеспечением. Дозирование жидкой пробы в печи атомизатора может проводиться либо ручным микродозатором объемом 5...50 мкл, либо с помощью автодозатора (автосемплера).



Рисунок 1.2. Атомно-абсорбционный спектрометр «МГА-915М»

«МГА-915» предназначен для измерения содержания элементов (Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Ru, Se, Sn, Sb, Sr, Ti, V, Zn и др.) в широком круге объектов: различных типах вод (питьевые, природные, сточные, морские), атмосферном воздухе, почвах, донных отложениях и осадках сточных вод, пищевых продуктах и сырье (в том числе в напитках), биологических тканях и жидкостях (кровь, моча), продуктах нефтехимического производства, а также металлах и сплавах и иных объектах.