

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ И ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ  
В ПОЧВАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО  
СПЕКТРОМЕТРА С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ**

**Т. Хеттипатирана<sup>1</sup>, М.И. Мельник<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Agilent Technologies, Мельбурн, Австралия*

*<sup>2</sup>Agilent Technologies, Москва, Россия*

В статье представлены результаты определения содержания металлов в почвах, с использованием нового, простого в эксплуатации и эффективного в анализе атомно-эмиссионного спектрометра с микроволновым (СВЧ) возбуждением плазмы (MP-AES, Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometer). Спектрометр позволяет анализировать водные пробы и пробы в органических растворителях и работать с концентрациями до 3% общего содержания солей в растворе. Результаты анализ проб почв, полученные с помощью нового метода и нового спектрометра 4100 МП-АЭС Agilent, показывают, что атомно-эмиссионный спектрометр с микроволновой плазмой пригоден для анализа почв на содержание металлов и дает надежные и адекватные результаты. Метод характеризуется высокой чувствительностью, хорошей прецизионностью и экономичностью и является хорошей альтернативой существующим методам с использованием атомно-абсорбционных спектрометров с пламенной атомизацией.

**DETERMINATION OF HEAVY AND TOXIC METALS IN SOILS USING ATOMIC  
EMISSION SPECTROMETER WITH MICROWAVE PLASMA**

**T. Hettipathirana<sup>1</sup>, M. Melnik<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Agilent Technologies, Melbourne, Australia*

*<sup>2</sup>Agilent Technologies, Moscow, Russian Federation*

The article presents the results of the determination of metals in soils, using the new Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometer (MP-AES). 4200 MP-AES is simple to use and effective in the analysis. The spectrometer allows to analyze aqueous solutions and sample in organic solvents and to operate with concentrations up to 3% of total dissolved solids content. The results of analysis of soil samples obtained by the new method and the new spectrometer 4100 MP-AES Agilent, show that atomic emission spectrometer with microwave plasma is suitable for the analysis of metal content in the soil and provides a reliable and adequate results. The method is characterized by high sensitivity, good precision and efficiency. This method is the good alternative to existing methods with using of atomic absorption spectrometry with flame atomization.

**ВВЕДЕНИЕ**

Общеизвестно, что присутствие повышенных уровней содержания металлов (например, As, Cr, Cu, Pb, Ni и Zn) представляет собой значительный риск для здоровья человека и для деятельности сельскохозяйственных и животноводческих хозяйств и компаний, для открытых водоемов и источников питьевой воды. Кроме того, некоторые металлы, например, Cu и Zn, в определенных количествах являются исключительно важными микроэлементами для здоровья человека и биологической жизни. Поэтому существуют эффектив-

ные пороговые значения, как для дефицита данных элементов, так и для их чрезмерного содержания, приводящего к токсичности. Присутствие этих металлов в окружающей среде чаще всего становится результатом сброса сточных вод предприятиями, выхлопов автомобилей, слива бытовых стоков, беспорядочного применения удобрений и содержащих металлы пестицидов, а также утилизации твердых отходов в незащищенных местах. Эти источники загрязнения могут потенциально засорить не только сельскохозяйственные и городские территории, но и поверхностные и грунтовые воды, используемые для бытового потребления и в сельском хозяйстве. Поэтому очевидно, что контроль загрязнения тяжелыми металлами почв имеет критическое значение для экологического мониторинга и определения воздействия этих металлов на здоровье человека.

В данной статье представлены результаты определения содержания металлов в почвах, с использованием нового, простого в эксплуатации и эффективного в анализе атомно-эмиссионного спектрометра с микроволновым (СВЧ) возбуждением плазмы (MP-AES, Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometer). Спектрометр МП-АЭС Agilent генерирует плазму на азоте с помощью микроволнового возбуждения, используя специально сконструированную горелку. Ввод проб в МП-АЭС осуществляется с использованием стандартной системы ввода проб - концентрического распылителя, камеры распыления циклонного типа. Атомно-эмиссионный спектрометр с микроволновой плазмой это последовательный спектрометр, эмиссионные линии регистрируются с помощью монохроматора Черни-Тернера и CCD (ПЗС) детектора. Спектрометр позволяет анализировать водные пробы и пробы в органических растворителях и работать с концентрациями до 3% общего содержания солей в растворе. Информация о технических характеристиках атомно-эмиссионного спектрометра с микроволновой плазмой представлена в статье [1].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Подготовка проб

В качестве объектов анализа использовали стандартные образцы почв: Стандартный эталонный материал NIST Standard Reference Material 2710 — Montana Soil (повышенные концентрации микропримесей).

Стандартный эталонный материал NIST Standard Reference Material 2711 — Montana Soil (средние концентрации микропримесей).

Для подготовки проб использовали методику US EPA Method 200.2, которая позволяет извлечь элементы из донных осадков, шламов и грунтов. Краткое описание этой процедуры приведено ниже.

В кварцевые пробирки поместили по 1,0 г образцов почв, для разложения образцов в пробирки добавляли по 10 мл концентрированной азотной кислоты  $\text{HNO}_3$ , разбавленной водой в соотношении 1:1. Пробирки с образцами нагревали при температуре  $95 \pm 10$  °C в течение 15 минут. После охлаждения в пробирки добавили 5 мл  $\text{HNO}_3$  и нагревали в течение 30 минут. После охлаждения к полученному раствору добавляли по 2 мл воды и 3 мл 30% раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , после чего образцы нагревали до  $95 \pm 5$  °C. Процедуру повторяли несколько раз. Полученные растворы переносили в мерные колбы на 50 мл и доводили до метки водой. Перед проведением элементного анализа подготовленные пробы почвы были разбавлены в десять раз. В конечных расчетах учитывались 2% массовой доли влаги в стандартных образцах, указанные в сертификатах для NIST 2710a и NIST 2711a [2].

### АППАРАТУРА

Для анализа проб почв использовали атомно-эмиссионный спектрометр с микроволновой плазмой. В таблице 1 приведены параметры настроек МП-АЭС, которые использовались при элементном анализе проб.

Таблица 1.

Параметры настроек 4100 МП-АЭС Agilent при проведении химического анализа образцов почв

Анализируемый элемент	Длина волны (нм)	Время считывания (с)	Давление газа на распылителе (кПа)	Поправка на фон
Al	396,152	3	240	Автоматическая
As	234,984	3	120	FLIC
Cr	425,433	3	240	Автоматическая
Cu	510,554	3	220	Автоматическая
Fe	259,940	3	120	Автоматическая
Mn	259,372	3	120	Автоматическая
Ni	341,476	3	200	Автоматическая
Pb	405,781	3	120	Автоматическая
Zn	472,215	3	120	Автоматическая

#### СИСТЕМЫ КОРРЕКЦИИ ФОНА И УСТРАНЕНИЯ ИНТЕРФЕРЕНЦИЙ

Для коррекции фона использовалась функция автоматической поправки, которая входит в состав программного обеспечения MP Expert. При анализе As использовали эмиссионную линию 234,984 нм, для устранения помех железа использовали патентованный метод коррекции спектральных интерференций – быстрая линейная корректировка интерференций (FLIC, Fast Linear Interference Correction).

Как показано на рис. 1, такой тип помех можно легко скорректировать, используя спектр холостого раствора, спектр анализируемого элемента и спектр помехи.

#### ПОСТРОЕНИЕ ГРАДУИРОВочНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ

Для количественного анализа была сделана калибровка с использованием многоэлементных стандартных растворов, за исключением As. Для As использовались отдельные калибровочные растворы из-за спектральных помех от Fe на линии As 234,984 нм. В

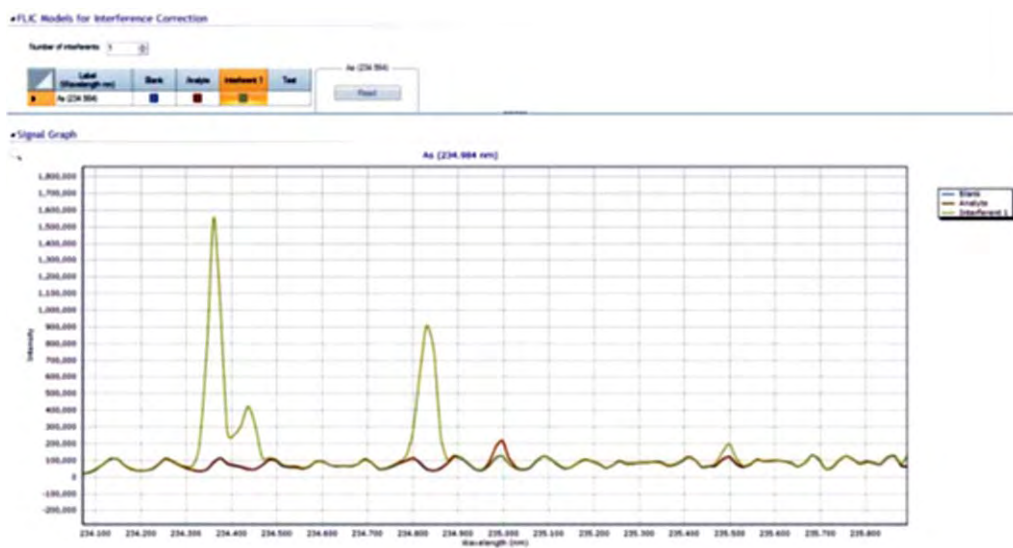


Рис. 1. Иллюстрация поправки на спектральные помехи с помощью FLIC.

Таблица 3.

Параметры калибровки, установленные в рабочем листе МП-АЭС при элементном анализе проб почв

Анализируемый элемент	Длина волны (нм)	Тип аппроксимации	Взвешенный подбор	Использовать бланк
Al	396,152	Рациональный	Вкл.	Вкл.
As	234,984	Линейный	Вкл.	Вкл.
Cr	425,433	Рациональный	Вкл.	Вкл.
Cu	510,554	Линейный	Вкл.	Вкл.
Fe	259,940	Рациональный	Вкл.	Вкл.
Mn	259,372	Рациональный	Вкл.	Вкл.
Ni	341,476	Линейный	Вкл.	Вкл.
Pb	405,781	Рациональный	Вкл.	Вкл.
Zn	472,215	Рациональный	Вкл.	Вкл.

таблице 2 приведены параметры калибровки, установленные в рабочем листе МП-АЭС. Рациональная аппроксимация представляет собой подбор нелинейного уравнения для описания градуировочной зависимости, что позволяет расширить рабочий диапазон. Как результат, для анализа проб достаточно использовать одну длину волны для каждого элемента, при этом нет необходимости разбавления пробы. На рис. 2 показана типичная нелинейная градуировочная зависимость при использовании рациональной аппроксимации. Критерием приемлемости для градуировочной зависимости являлось значение коэффициента корреляции 0,999.

**Результаты и обсуждение**

Существует несколько методов разложения, которые используются при элементном анализе почв. Например, в методе US EPA Method 3050B для разложения донных

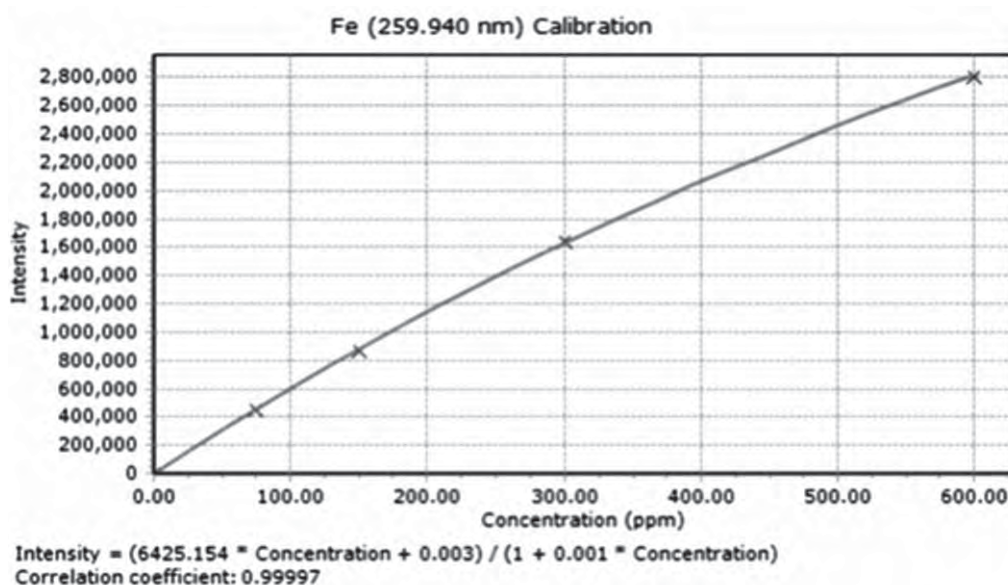


Рис. 2. Типичная нелинейная градуировочная зависимость для МП-АЭС.

Таблица 3.

**Результаты элементного анализа стандартных образцов почв  
NIST SRM© 2710 и NIST SRM© 2711– Montana Soil**

Анализируемый элемент	Результаты анализа, полученные с использованием МП-АЭС, мг/кг	Диапазон концентраций элементов для стандартов NIST, мг/кг [3,4]
<b>NIST SRM 2710</b>		
Al	24300 ± 400	12000–26000
As	550 ± 20	490–600
Cr	21 ± 1	15–23
Cu	2800 ± 20	2400–3400
Fe	28000 ± 300	22000–32000
Mn	8500 ± 200	6200–9000
Ni	9,5 ± 0,6	8,8–15
Pb	5600 ± 300	4300–7000
Zn	6100 ± 200	5200–6900
<b>NIST SRM 2711</b>		
Al	20000 ± 200	12000–23000
As	90 ± 15	88–110
Cr	21 ± 3	15–25
Cu	90 ± 1	91–110
Fe	23000 ± 2000	17000–26000
Mn	600 ± 10	400–620
Ni	17 ± 3	14–20
Pb	1400 ± 30	930–1500
Zn	300 ± 10	290–340

осадков, шламов и грунтов используются сильные кислоты, но данный метод разложение не позволяет провести полное выщелачивание элементов из почв. Метод US EPA Method 200.2 – это процедура подготовки проб для спектрохимического определения содержания всех восстанавливаемых элементов. Аналитические лаборатории, занимающиеся поточным экологическим контролем, обычно используют именно метод US EPA Method 200.2 из-за его простоты при большом пробопотоке. Однако результаты такого химического анализа могут отличаться от цифр, полученных с помощью других методов пробоподготовки.

Результаты анализа стандартных образцов NIST 2710 и 2711 вместе со справочными данными по концентрации элементов [3,4] представлены в таблице 3. При выполнении анализа с помощью МП-АЭС каждая проба имела три параллели. Необходимо отметить, что приведенный для стандартов NIST справочный диапазон концентраций элементов, был предоставлен несколькими лабораториями в рамках работ по договору для US EPA и некоторые из этих лабораторий использовали альтернативные или модифицированные процедуры разложения проб почв, поэтому, как можно видеть в таблице 3, диапазон концентраций элементов широкий. Справочные результаты концентрации элементов в стандартах почв NIST не являются сертифицированными значениями.

Результаты, полученные с помощью спектрометра МП-AES, хорошо укладываются в диапазон справочных данных, что позволяет сделать вывод о том, что МП-AES пригоден для проведения атомно-спектрометрического элементного анализа почв.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты анализ проб почв, полученные с помощью нового метода и нового спектрометра 4100 МП-АЭС Agilent, показывают, что атомно-эмиссионный спектрометр с микроволновой плазмой пригоден для анализа почв на содержание металлов и дает надежные и адекватные результаты. Разработка метода и процедур, оптимизация спектрометра, непосредственно элементный анализ проб и обработка результатов легко выполняются с помощью интуитивно понятного программного обеспечения MP Expert. Рабочий диапазон анализируемых концентраций можно легко расширить посредством подбора соответствующего метода рациональной аппроксимации градуировочных зависимостей при измерении на одной длине волны, что позволяет избежать разбавления большинства проб. Спектральные интерференции легко корректируются с помощью патентованного алгоритма Agilent (FLIC). Чрезвычайно стабильная, самоподдерживающаяся плазма генерируется на азоте, что обеспечивает очень низкие эксплуатационные расходы для коммерческих лабораторий, которые выполняют большое количество анализов. Простота спектрометра и удобное в использовании программное обеспечение MP Expert позволяют проводить анализ даже операторам-новичкам, которые прошли минимальное обучение, необходимое для выполнения повседневного рутинного анализа проб.

### ЛИТЕРАТУРА

- Hammer M.R. 2008.** A magnetically excited microwave plasma source for atomic emission spectroscopy with performance approaching that of the inductively coupled plasma // *Spectrochimica Acta*, 456-464, 63B.
- Mackey E.A., Christopher S.J., Lindstrom R.M., et al. 2010.** Certification of Three NIST Renewal Soil Standard Reference Materials for Element Content: SRM 2709a San Joaquin Soil, SRM 2710a Montana Soil I, and SRM 2711a Montana Soil II // NIST Special Publication 260-172.
- NIST Standard Reference Material® 2710.** Montana Soil. Highly Elevated Trace Element Concentrations. 2003. [http://www.clu-in.org/conf/tio/xrf\\_082808/cd/nist-standard-reference-materials/nist\\_srm\\_2710.pdf](http://www.clu-in.org/conf/tio/xrf_082808/cd/nist-standard-reference-materials/nist_srm_2710.pdf)
- NIST Standard Reference Material® 2711.** Montana Soil. Moderately Elevated Trace Element Concentrations. 2003. [http://www.clu-in.org/conf/tio/xrf\\_082808/cd/nist-standard-reference-materials/nist\\_srm\\_2711.pdf](http://www.clu-in.org/conf/tio/xrf_082808/cd/nist-standard-reference-materials/nist_srm_2711.pdf)