

УДК 543.068.3

© Л. А. Костерева, А. Л. Москвин, А. В. Можухин, Е. В. Телегина

ДВУХДЕТЕКТОРНАЯ СХЕМА УЧЕТА НЕСПЕЦИФИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ ПРОТОЧНОМ АНАЛИЗЕ

Предложен метод учета неспецифического поглощения в непрерывном проточном анализе с использованием двухдетекторной системы регистрации и обработки сигнала. Проверка метода проведена на примере измерения массовой концентрации ионов марганца в растворах с различными значениями мутности и цветности.

Кл. сл.: проточный анализ, фотометрия, неспецифическое поглощение, цветность, мутность

ВВЕДЕНИЕ

В связи с постоянным ростом количества нормируемых показателей качества природных вод традиционные методы анализа в последние годы не могут обеспечить обследование акватории и внутренних водоемов в полном объеме. Как следствие, все большее признание получает концепция, сочетающая традиционный анализ и скрининговый анализ водных объектов. Скрининговый анализ позволяет оперативно обследовать и выявлять участки акваторий со значениями показателей качества природных вод, существенно отличающимися от фоновых значений. При этом скрининг возможен как в варианте выполнения анализа в режиме off-line с доставкой массы проб в лаборатории [1], так и в режиме on-line с использованием судовых природоохранных комплексов [2]. Для участков акваторий, в которых значения контролируемых показателей не отличаются от фоновых значений, выполнение последующего детального анализа не требуется, а для выявленных аномальных участков необходим покомпонентный анализ с использованием высокоинформативных методов атомной спектromетрии, хроматографии, масс-спектрометрии и т. д. Данная схема анализа водных объектов позволяет значительно повысить эффективность контроля и снизить трудозатраты.

Из двух уже упоминавшихся подходов для оперативного обследования акваторий более предпочтителен скрининг, выполненный в режиме on-line с помощью судовых природоохранных комплексов. Но в этом случае наиболее широко используемые в проточном анализе фотометрические методы оказываются малоинформативными из-за существенного влияния на аналитический сигнал фотометрического детектора внешних факторов. К таким внешним факторам в случае природных

вод относятся цветность, вызванная прежде всего содержанием в воде гуминовых кислот, и мутность пробы, вызванная присутствием взвешенных частиц минерального и биологического происхождения. В результате становится невозможным применение для контроля воды в режиме on-line непрерывного проточного анализа (НПА) и возникает необходимость переключения анализаторов в режим проточно-инжекционного анализа (ПИА), позволяющий в одном цикле измерений учесть влияние внешних факторов [3]. Но при переключении в режим ПИА время отклика на изменение состава контролируемой воды увеличивается, т. к. измерение производится циклами, включающими периодическое сравнение аналитического сигнала с фоновым уровнем. Это приводит к пропуску небольших по протяженности загрязненных зон акватории, т. к. нарушается непрерывность анализа.

Целью настоящей работы являлась разработка алгоритма фотометрического анализа в режиме НПА для скринингового анализа on-line.

В качестве алгоритма непрерывного фотометрического анализа on-line предлагается параллельная схема регистрации двух аналитических сигналов с помощью двухдетекторной системы. Подобные системы известны и используются для одновременного измерения нескольких компонентов. Однако применение второго детектора для учета внешних влияний в проточном анализе пока не рассматривалось.

Использование двухдетекторной системы может быть основано на законе аддитивности оптических плотностей, исходя из которого оптическая плотность раствора, в котором содержатся несколько светопоглощающих компонентов, равна сумме оптических плотностей всех содержащихся в растворе компонентов. Использование закона

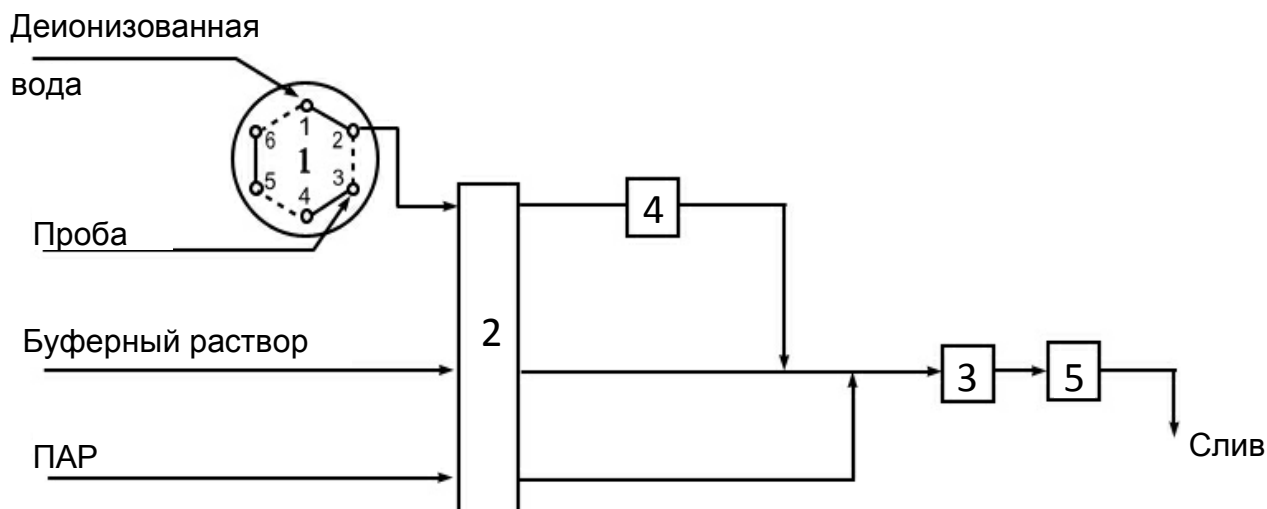


Рис. 1. Схема гидравлическая.
1 — кран-переключатель; 2 — перистальтический насос; 3 — термостат; 4, 5 — фотометрический детектор

аддитивности величины оптической плотности возможно, если использовать систему из двух одинаковых, параллельно работающих фотометрических детекторов, настроенных на одну длину волны: на первом идет учет неспецифического поглощения, а второй обеспечивает измерение аналитического сигнала, соответствующего определяемому компоненту. Особо необходимо подчеркнуть требование к идентичности геометрических размеров фотометрических кювет или необходимость введения коэффициента пересчета, учитывающего эти различия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования предлагаемой схемы регистрации параллельно двух аналитических сигналов проводили на анализаторе ПИАКОН-03 с двумя фотометрическими детекторами на примере определения в воде ионов марганца II (рис. 1). В качестве реагента на марганец был выбран ПАР, т. к. коэффициент молярного поглощения его комплекса с ионом марганца превосходит коэффициент поглощения с другими широкодоступными реагентами [4]. Условия проведения реакции выбраны в соответствии с данными, приведенными в [5]. Оба детектора были настроены на длину волны 520 нм. Проба поступала на первый детектор, где измерялась ее мутность и цветность. После чего ту же пробу, объединенную с потоком с 0.02 % ПАР в буферном растворе (аммиачно-хлоридный буфер рН 10), подавали на второй детектор. При этом соотношение расходов пробы и расходов буферного раствора ПАР составляло 4 : 1; объединенный по-

ток пробы и реагента термостатировался при 40 °С.

Градуировку второго детектора проводили на растворах марганца в деионизованной воде, при этом показания первого детектора принимались равными нулю. По каналу пробы последовательно подавали растворы с различными концентрациями ионов марганца в деионизованной воде. После установления постоянного уровня сигнала регистрировали показания детектора через каждые 30 с. По полученным данным был построен градуировочный график.

При проведении градуировки первого детектора в качестве раствора с нулевой оптической плотностью принимали деионизованную воду, а для второго смесь деионизованной воды и буферного раствора ПАР в пропорции, соответствующей их расходам по каналам проточного анализатора.

Схема выполнения измерений предусматривала пропускание через первый детектор растворов, имитирующих природную воду для регистрации их мутности и цветности. После смешения с раствором реагента эти растворы поступали на второй детектор, по показаниям которого определялся суммарный аналитический сигнал.

Полезный аналитический сигнал A_x , соответствующий концентрации марганца, находили по формуле

$$A_x = A_2 - A_1 \cdot k,$$

k — отношение расхода пробы к суммарному расходу через второй детектор; A_1 — аналитический сигнал первого детектора; A_2 — аналитический сигнал второго детектора.

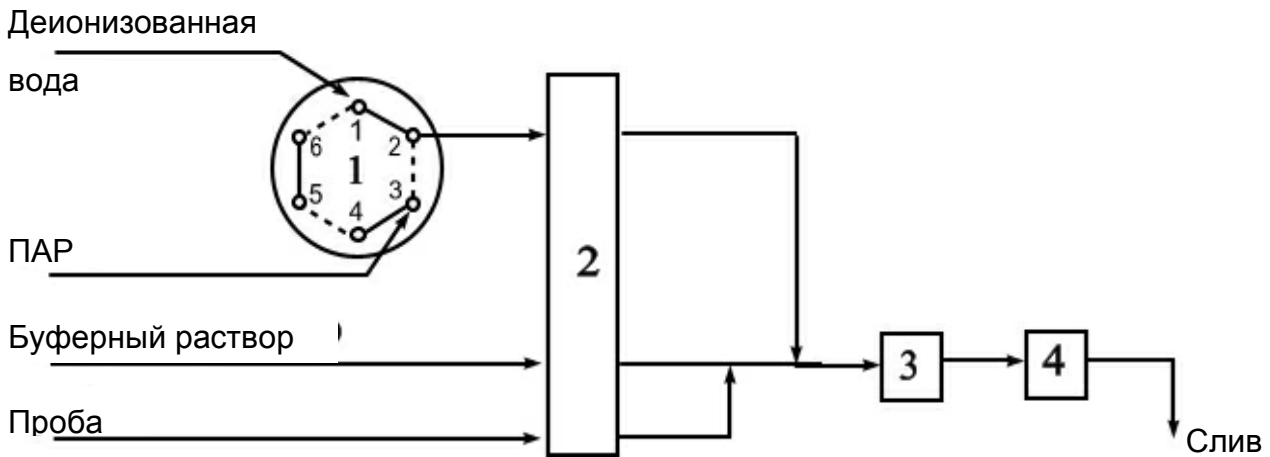


Рис. 2. Схема гидравлическая ПИА. 1 — кран-переключатель; 2 — перистальтический насос; 3 — термостат; 4 — фотометрический детектор

Марганец 80 мкг/дм³ при концентрации сульфата бария 0 мг/дм³,
50 мг/дм³ (80 ЕМФ) и 100 мг/дм³ (150 ЕМФ)

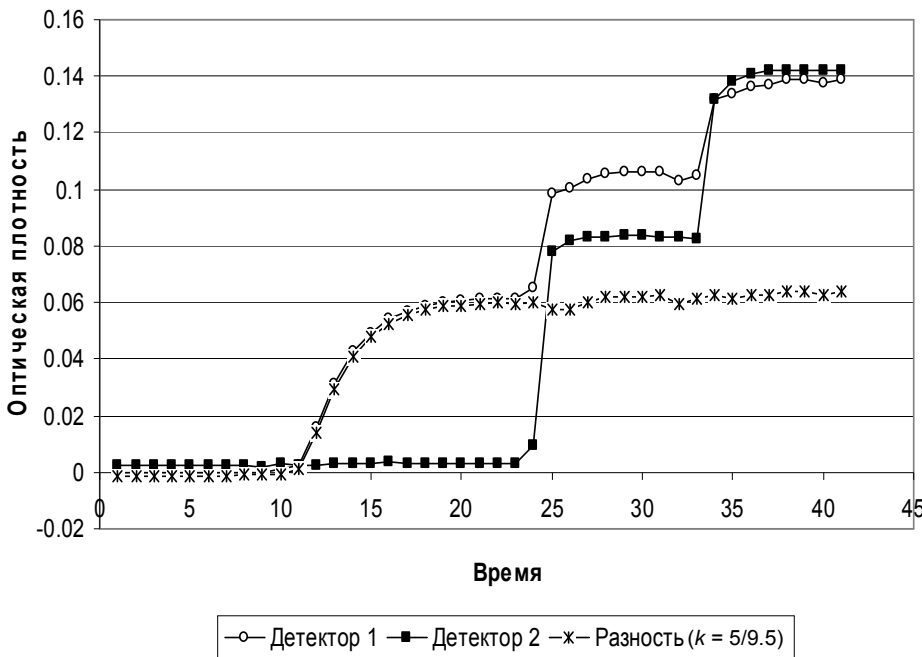


Рис. 3. Изменение оптической плотности растворов комплекса ПАР с ионами марганца в зависимости от концентрации сульфата бария, режим ПА. k — отношение расхода пробы к суммарному расходу

Для проверки правильности определения марганца в пробе по схеме с учетом неспецифического поглощения полученные значения концентраций сравнивали со значениями, зарегистрированными в режиме ПИА (фон — деионизованная вода) при использовании метода обратного ПИА

(рис. 2), позволяющего в одном цикле измерений учесть изменения фонового уровня аналитического сигнала, обусловленного цветностью и (или) мутностью пробы.

Для того чтобы аналитические сигналы, полученные в НПА с учетом неспецифического погло-

щения (НПА НП) и ПИА можно было сравнивать, цикл подачи пробы в режиме ПИА был увеличен до времени, достаточного для установления постоянного уровня сигнала. В связи с тем, что использовали метод обратного ПИА, из полученного аналитического сигнала вычитали величину фонового сигнала, регистрируемого при прохождении через детектор деионизованной воды, смешанной с буферным раствором ПАВ.

Проверка корректности предложенного алгоритма работы была проведена с использованием растворов, имитирующих изменения неспецифического поглощения, обусловленного мутностью и присутствием растворенных органических веществ (в первую очередь гуминовой кислоты). Суммарным показателем содержания взвешенных частиц является параметр мутности, выраженный

в единицах формазинной или каолиновой мутности [6]. Проведенные исследования показали, что использование для создания мутности непосредственно формазинной суспензии приводит к неустойчивым результатам, что связано с сорбцией тяжелых металлов на частицах суспензии. В связи с этим для создания мутности использовалась взвесь сульфата бария. Создаваемая таким образом мутность сопоставлялась с формазинной шкалой. На рис. 3 представлено изменение оптической плотности от мутности для первого детектора, второго детектора и полученная разность между показаниями детекторов.

Значения аналитических сигналов, полученные в ПИА и результирующий аналитический сигнал для двухдетекторной системы, удовлетворительно совпадают (табл. 1).

Табл. 1. Сравнение имитационных измерений методами НПА НП и ПИА

Концентрация марганца П в пробе, мкг/ дм ³	Концентрация сульфата бария, мкг/ дм ³	Найдено			
		Метод НПА НП		Метод ПИА	
		Концентрация марганца, мкг/ дм ³	$s_r (n = 5)$	Концентрация марганца, мкг/ дм ³	$s_r (n = 5)$
0	0	0.1	0.05	0	0.04
80	0	78	0.07	80	0.06
80	50	80	0.07	81	0.07
80	100	81	0.06	81	0.07

Марганец 50 мкг/дм³ и 100 мкг/дм³ при концентрации гуминовой кислоты 10 мг/дм³

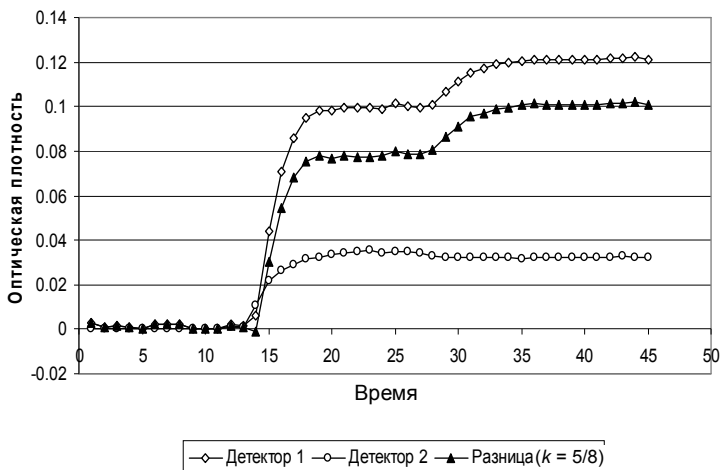


Рис. 4. Изменение оптической плотности растворов комплекса ПАВ с ионами марганца в зависимости от концентрации гуминовой кислоты, режим ПА. k — отношение расхода пробы к суммарному расходу

Табл. 2. Результаты измерений концентрации марганца в пробе при ее различной цветности, найденные методами ПИА и НПА НП

Концентрация марганца II в пробе, мкг/дм ³	Концентрация гуминовой кислоты, мг/дм ³	Метод НПА НП		Метод ПИА	
		Концентрация марганца, мкг/дм ³	$s_r (n = 5)$	Концентрация марганца, мкг/дм ³	$s_r (n = 5)$
0	0	0.1	0.06	0	0.05
50	10	45	0.07	50	0.07
100	10	108	0.06	100	0.07

Проверка влияния цветности проводилась путем введения в пробу различных концентраций гуминовой кислоты. На рис. 4 представлено изменение регистрируемой детектором оптической плотности при изменении цветности пробы для первого и второго детекторов и полученная разность между их показаниями. Концентрация гуминовой кислоты 10 мг/дм³ соответствует 70 градусам цветности по хром-кобальтовой шкале.

Концентрации марганца в пробе при ее различной цветности, найденные методом ПИА и с помощью двух детекторов, также практически совпадают (табл. 2).

ВЫВОДЫ

Предлагаемая схема НПА с двумя фотометрическими детекторами, один из которых регистрирует неселективное поглощение анализируемой среды, расширяет аналитические возможности систем непрерывного контроля и мониторинга природных вод в режиме on-line.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Золотов Ю.А.* Скрининг массовых проб // ЖАХ. 2001. Т. 56, № 5. С. 794.
2. *Москвин А.Л., Москвин Л.Н.* Вода и водные среды: химический анализ "on-line", проблемы и решения // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 2. С. 155–163.
3. *Москвин А.Л., Мозжухин А.В., Москвин Л.Н.* Проточные анализаторы с фотометрическим детектированием для непрерывного контроля природных и сточных вод // Заводская лаборатория. 1996. № 1. С. 7–11.
4. *Барбалат Ю.А., Власов Ю.Г., Демин В.А. и др.* Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. III. СПб.: АНО НПО "Мир и Семья", АНО НПО "Профессионал", 2004. 264 с.
5. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 294 с.
6. ИСО 7027-1999.

ЗАО НПО "Гранит-НЭМП", Санкт-Петербург

Контакты: *Москвин Алексей Леонидович*,
ap2005@rosanalyt.ru

Материал поступил в редакцию 11.03.2011.

THE SCHEME WITH TWO DETECTORS FOR ACCOUNTING NONSPECIFIC ABSORPTION FOR PHOTOMETRIC FLOW ANALYSIS

L. A. Kostereva, A. L. Moskvina, A. V. Mozguchin, E. V. Telegina

Closed Corporation "Granit-NEMP", Saint-Petersburg

The method of nonspecific absorption accounting for continuous-flow analysis using two detectors registration and signal processing is proposed. The method was verified using standard manganese solutions with various values of turbidity and chromaticity.

Keywords: flow analysis, photometry, nonspecific absorption, chromaticity, turbidity