УДК 543.42
ВАК 02.00.02
Аналитика 2/2016(27)

ЧИСТОЕ РАБОЧЕЕ МЕСТО – КОМПЛЕКСНОЕ РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ПРОБ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ СЛЕДОВОГО ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА

Д.Коркина, Ю.Кларк-Карская, А.Иванова, А.Захарова к.х.н., **А.Кузин** к.х.н., **И.Гринштейн** к.х.н.
ООО "Аналит Продактс"
ds@analit-spb.ru

Проблема загрязнения аналитической пробы из среды лаборатории – одна из основных при проведении следового элементного анализа на уровне десятков микрограмм на литр и ниже. Для распространенных элементов этот фактор становится определяющим, так как их фоновые содержания могут быть очень велики, что в конечном счете, приводит к серьезным ошибкам определения концентрации. В статье описана разработка компании "Аналит Продактс" – "чистое рабочее место" для проведения элементного анализа. Приведена оценка его эффективности для снижения вероятности загрязнения анализируемых растворов из окружающей среды лаборатории. На примере широко распространенных элементов Al, Ca, Fe, Mg, Na, Si и Zn доказано уменьшение случайной и систематической ошибок анализа. Измерения проводили методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией.

Задача определения следовых концентраций элементов в разнообразных объектах – одна из актуальнейших в аналитической химии и касается практически всех областей жизни человека. Например, в экологии – это анализ содержания элементов в различных типах вод и грунтов. Следовые количества примесей влияют на качество питьевой воды. Процессы жизнедеятельности живой клетки также обусловлены содержанием в ней микроэлементов, что предполагает необходимость контроля их перемещения в биосистемах, особенно от почв к растениям и животным и, следовательно, к человеку. Известно о влиянии низких концентраций примесей на широкий круг физических свойств материалов и химических процессов, действию которых эти материалы подвергаются. Современная техника связана с использованием электрических, магнитных и оптических свойств сверхчистых материалов, например, при изготовлении полупроводников, волоконной оптики, сверхпроводников и ферромагнетиков, лазеров. Следовые количества примесей зачастую определяют качество этих материалов. Незначительные вариации в составе примесей влияют на свойства базового полупроводникового материала до такой степени, что могут изменить тип его проводимости на прямо противоположный (p- и n-полупроводники). Огромное значение имеет контроль примесей в лекарственных препаратах [1].

Под термином "следы" понимают очень малые количества элемента, содержащиеся в пробе, причем верхний предел содержания элементов составляет 10^{-2}% масс. Для концентраций ниже 10^{-4}% масс. используют термин "ультраследы" [2]. Для абсолютных содержаний вещества в пробе (в граммах) используются понятия субмикроколичества (10^{-9} г), ультрамикро- (10^{-6} г), микро- (10^{-3}–10^{-2} г), полумикро- (10^{-2}–10^{-1} г) и макроколичества (>10^{-1} г) [2].

Современные инструментальные методы, такие как атомно-абсорбционный анализ с элек-

тротермической атомизацией (ААС с ЭТА), атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) дают возможность осуществлять надежные и точные определения следовых и ультраследовых содержаний элементов.

На первый взгляд кажется, что все возрастающие возможности современных аналитических приборов сами по себе способны обеспечивать высокую точность результатов анализа. На самом деле это не так. В случае следового и ультраследового анализа основными факторами, лимитирующими правильность и воспроизводимость получаемых результатов, являются пробоотбор, пробоподготовка и подготовка всех сопутствующих анализу реактивов, устройств и материалов. Одно из главных условий правильности всего анализа – выбор способа приготовления анализируемой пробы и калибровочных растворов. Корректный отбор и подготовка проб позволяют получить необходимую и достоверную информацию о концентрации элементов. При выборе метода анализа и пробоподготовки нужно учитывать многие факторы: уровень концентраций элементов, тип и качество материала, влияние матрицы, число определяемых элементов, необходимость концентрирования, полного или частичного разложения, а также требования к воспроизводимости и точности измерений [1]. И чем ниже содержание определяемого элемента, тем выше вероятность определить его со значительной ошибкой, особенно для тех аналитов, которые содержатся в значимых количествах в окружающей среде лаборатории.

Метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой позволяет производить одновременное определение многих элементов в достаточно широком диапазоне концентраций с высокой чувствительностью. Минимальные определяемые концентрации, в зависимости от элемента, находятся в диапазоне 1–10 ppt (нг/л) [3]. При этом ИСП-МС, как и любой другой аналитический метод, не лишен ограничений. Влияние матричных элементов на результаты анализа методом ИСП-МС может быть значительно более существенно, чем ИСП-АЭС. Если в атомно-эмиссионном методе возможен анализ растворов, содержащих до 1–2% матричного элемента, без заметного влияния на аналитический сигнал примесного элемента в отсутствие спектральных наложений, то в ИСП-МС содержание основы должно быть, по крайней мере, на порядок меньше [3].

Атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой – распространенный экспрессный высокочувствительный метод. В зависимости от элемента возможно определение концентраций на уровнях единиц ppb (мкг/л) и ниже. Этот метод обладает широким динамическим диапазоном и позволяет производить определение примесей в растворах с высоким солевым фоном [4].

Метод атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией характеризуется низкими пределами обнаружения (0,05–1 нг/л), высокой селективностью и, как следствие, высокой надежностью результатов (метод практически свободен от спектральных влияний), возможностью прямого анализа твердых, жидких и газообразных проб, включая микропробы. Выбор этого метода целесообразен при количественном определении с высокой надежностью нескольких элементов в диапазоне концентраций 0,1–1 мкг/л, особенно на фоне избытка элементов основы, имеющих развитый эмиссионный спектр, и при анализе микропроб. В этих случаях ААС с ЭТА предпочтителен по сравнению с ИСП-АЭС и ИСП-МС [5].

Одна из основных проблем при анализе объектов высокой чистоты в обычной спектральной лаборатории – влияние естественного и техногенного фона определяемых элементов на результаты анализа. Особенно это выражено для распространенных металлов – Al, Ca, Mg, Fe и др. [5]. Если в макро- и полумикроанализе загрязнения от окружающей среды считаются несущественными, то при определении микроколичеств веществ (концентрации ниже 1 ppm (мг/л) они становятся определяющими. Яркий пример – оценка загрязнения Мирового океана тяжелыми металлами. Первые данные о содержании элементов, в первую очередь ртути, меди, свинца и цинка (несколько позднее – кадмия), в океанских водах появились в 20–30 годах 20 века. При этом концентрации указанных элементов были установлены на уровне 0,1–1 мг/л. Затем на протяжении последующих 60–70 лет результаты неоднократно пересматривались в сторону снижения. Сегодня содержание большинства указанных элементов оценивается до 0,001–0,01 мг/л [6].

Перечислим источники загрязнения проб и калибровочных растворов: воздух лаборатории, вода и другие реагенты, посуда, аппаратура и сам аналитик. При определении микроэлементов для учета возможных загрязнений обычно используют "холостую" пробу, результат анализа которой вычи-

тают из результатов анализа реальных проб. Такой способ учета загрязнений не совсем корректен по следующим причинам [6]. Во-первых, загрязнения из большинства источников невоспроизводимы. Например, степень загрязнения воздуха отличается в разных лабораториях, а также в одной лаборатории в различные периоды времени. Загрязнения, вызванные поверхностью химической посуды, в значительной степени зависят от истории ее применения, способа очистки, а также состава раствора, который различен для пробы и контрольного опыта. Во-вторых, при выполнении анализа могут одновременно происходить как потери элементов, так и загрязнение образца. Причем эти процессы для контрольного раствора и пробы могут протекать по-разному. Возможна ситуация, при которой потери элементов будут компенсированы загрязнением пробы.

Поэтому при определении микроколичеств элементов для получения правильных результатов необходимо максимально снизить уровень загрязнений, чтобы сигнал от них не превышал одной десятой части аналитического сигнала. При правильной постановке эксперимента возможен учет загрязнений отдельно из разных источников.

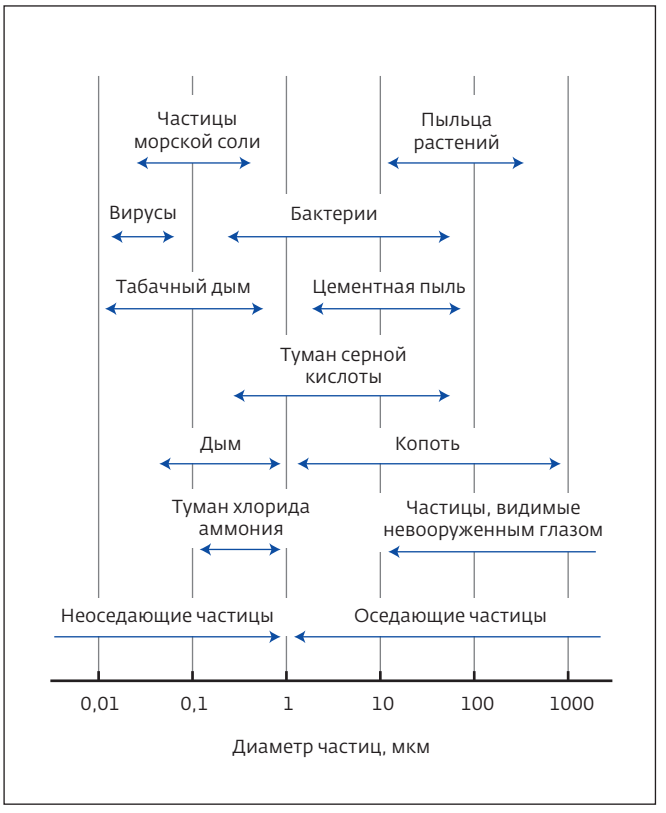

Рис.1. Приблизительные размеры различных типов частиц в воздухе

Например, загрязнения из реактивов оценивают анализом большого количества реагента в условиях, гарантирующих незначительные загрязнения из воздуха и материала посуды.

В воде, растворителях и растворах кислот содержатся различные примеси, некоторые из которых – на уровне всего 10^{-7}% масс. В процессе подготовки к анализу все вспомогательные концентрированные минеральные кислоты очищают от следов металлов путем дистилляции. Реагенты должны подвергаться анализу и при необходимости – доочистке. Так как примесей достаточно много, возможно удаление только нежелательных для анализа.

Источником загрязнения реактивов и проб может быть посуда, в которой они хранятся. Причем не обязательно, чтобы грязь содержалась в самом материале – примеси могут быть адсорбированы на внутренней поверхности сосуда, в частности, перейти на нее при анализе предыдущей пробы. Такое явление получило название "эффекта памяти", при этом результат анализа пробы в ряду понижающихся концентраций определяемого компонента оказывается завышен, а в ряду повышающихся – занижен. Так как потери и загрязнения, связанные с используемыми материалами, трудно предсказать и оценить, необходимо обращать особое внимание на их очистку, хранение и учитывать их предысторию. Чтобы уменьшить загрязнения, необходимо соблюдать несколько правил: использовать одноразовую посуду из химически инертных материалов (полипропилен и полиэтилен); выбирать наиболее чистые коммерческие реактивы, дополнительно очищая их непосредственно перед применением; соблюдать сроки хранения химикатов и подготовленных проб перед анализом; добавлять минимальные количества дополнительных реагентов.

Наибольшая вероятность загрязнения пробы возникает при проведении пробоподготовки, в частности концентрирования. Чтобы оценить влияние этого фактора, проводят аналогичные процедуры с холостой пробой, не содержащей определяемого элемента (вещества), или со стандартным образцом с известным (аттестованным) содержанием определяемого компонента. Однако опасность неколичественного загрязнения пробы при концентрировании существенно возрастает.

Загрязнения из воздуха наиболее трудно устранимы и мало предсказуемы. Воздух содержит различные виды твердых и жидких частиц как природного (пыль, морская соль, вулканическая

Таблица 1. Концентрации различных элементов в воздухе Санкт-Петербурга и их поступление в лабораторию атомно-абсорбционного анализа РНЦ "Прикладная химия"

Элемент	Содержание		Поступление в лабораторию		
	в воздухе, мкг/м^3	в земной коре, %	в час, мг	в день, мг	в день на 1 см^2 площади, нг
Si	5,9	27,0	17,0	119	170
Al	1,8	8,1	5,2	36	48
Fe	1,5	4,6	4,3	30	40
Ca	3,3	3,0	9,4	66	89
K	0,4	2,6	1,2	8,4	11
Mg	2,9	1,9	8,4	59	76
Na	0,4	2,5	1,0	7,0	9,0
Mn	0,3	0,1	0,7	4,9	7,0
Zn	0,3	0,02	0,9	6,0	8,5
Cu	0,1	0,005	0,3	2,1	3,0
Pb	0,02	0,0002	0,04	0,3	0,4
Ni	0,003	0,006	0,008	0,06	0,09
Cr	0,002	0,008	0,006	0,04	0,06

зола, пыльца растений, бактерии и др.), так и искусственного (копоть, дым, цемент и др.) происхождения, которые проникают в помещение аналитических лабораторий. На рис.1 показаны приблизительные размеры этих частиц [6], а в табл.1 приведено содержание различных элементов в воздухе Санкт-Петербурга [7].

Источниками загрязнений воздуха лабораторий могут быть коммуникации, мебель, приборы, реагенты и сам аналитик (одежда, волосы, кожа, косметические средства). Так, металлические трубы водопровода и газовые баллоны окисляются, образуя оксиды, частицы которых попадают в пыль. Качественный и количественный характер загрязнений воздуха неодинаков для различных лабораторий и зависит от их места расположения, конструкции, истории, а также характера выполняемых работ. Для одной и той же лаборатории он меняется со временем. Воздух может содержать почти все элементы Периодической системы, которые загрязняют пробы на нано- или иногда даже микрограммовом уровне. Наиболее часто в растворы из воздуха попадают Na, Ca, Mg, Cu, Fe, Al, Si, Zn и др.

Для снижения загрязнений проб из воздуха анализы выполняют в чистых комнатах, уровень запыленности которых значительно ниже, чем в обычных помещениях лаборатории (см. рис.2 [7]) При проектировании чистых комнат необходимо учитывать следующие требования [7]:

- поверхность материалов, применяемых для изготовления пола, стен, потолка, коммуникаций, мебели не должна быть пористой, сами материалы должны быть устойчивы к окислению, коррозии, истиранию, не крошиться и не расслаиваться. Еще одно требование – низкая адгезия по отношению к пыли и легкая очистка;

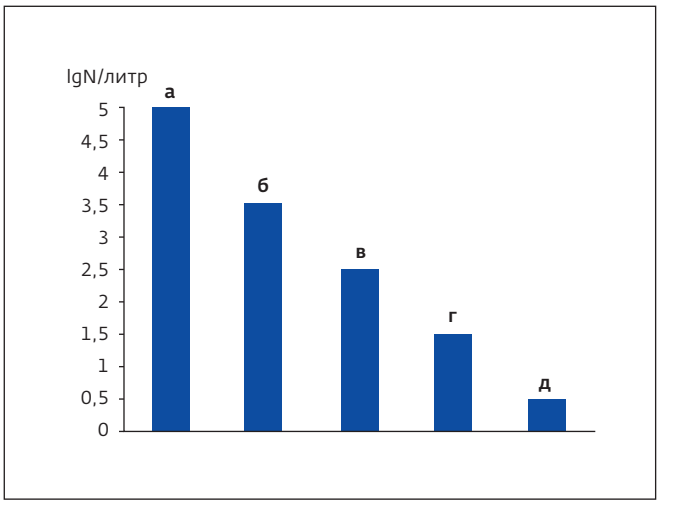

Рис.2. Диаграмма содержания частиц диаметром 5 мкм в воздухе: а) обычное лабораторное помещение; б) тамбур-шлюз обеспыленной лаборатории; в) приборный зал обеспыленной лаборатории; г) помещение для пробоподготовки обеспыленной лаборатории; д) чистая камера обеспыленной лаборатории

- для предотвращения скопления пыли и облегчения уборки помещения все углы в комнате должны быть закругленными. Количество швов при соединении элементов интерьера должно быть минимальным;
- для снижения уровня загрязнений давление воздуха в чистой комнате должно быть повышенным;
- воздух, непрерывно поступающий в чистую комнату, должен очищаться специальными фильтрами;
- в чистых комнатах необходимо поддерживать относительную влажность 50%. Более низкая влажность способствует возникновению электростатических зарядов и, как следствие, притяжению частиц, распыленных в воздухе приборами и растворами. Более высокая влажность может привести к коррозии металлов, находящихся в комнате, и появлению частиц оксидов;
- в комнате следует постоянно поддерживать чистоту;
- аналитики должны пользоваться непылящей спецодеждой. Перед входом в чистую комнату необходимо принять воздушный душ и вытереть ноги о липкий коврик;
- аналитик не должен делать в чистой комнате лишних движений.

Приобретение, обустройство и эксплуатация таких помещений технически сложны, дорогостоящи и не всегда целесообразны. Компания "Аналит Продактс" разработала простую, эффективную, удобную и экономичную замену чистой комнате – "чистое рабочее место" (ЧРМ) для проведения элементного анализа. Внешний вид устройства в сочетании с атомно-абсорбционным спектрометром (AA-7000 Shimadzu) приведен на рис.3.

Рис.3. "Чистое рабочее место" для элементного анализа.
1 – атомно-абсорбционный спектрометр AA-7000,
2 – ЧРМ-А-03

Применение ЧРМ в обычной аналитической лаборатории позволяет существенно снизить загрязнения при подготовке (разложении, разбавлении, концентрировании и др.) и хранении проб и калибровочных растворов. Устройство представляет собой литой пластиковый бокс объемом около 0,7 м^3, не содержащий внутри металлических элементов и, следовательно, абсолютно не подверженный коррозии. Это позволяет избежать загрязнения проб и реактивов образующимися при коррозии оксидами металлов. ЧРМ имеет встроенную систему нагнетания и очистки воздуха и может работать в двух режимах: "пробоподготовка" и "перегонка". Для концентрирования проб упариванием ЧРМ может оснащаться ИК-лампой для рэлеевской отгонки без кипения и комплектом приспособлений для ее установки. Для подготовки посуды пропариванием – специальной установкой с пластиковыми адаптерами.

В режиме "пробоподготовка" внутри ЧРМ создается избыточное давление за счет нагнетания в бокс очищенного от пыли и аэрозоля воздуха. В результате проба, калибровочные растворы, посуда и реактивы не загрязняются при подготовке к анализу. Этот режим также подходит и для процедуры очистки посуды (например, пропаривания). Целесообразно его использование для получения и хранения чистой воды.

В режиме "перегонка" устройство функционирует как вытяжной шкаф без корродирующих элементов, идеально подходящий для получения кислот и других реактивов особой чистоты. Поступающий внутрь шкафа воздух проходит через устройство фильтрации и не загрязняет продукты перегонки.

По сравнению с организацией дорогих и технически сложных чистых помещений применение ЧРМ имеет ряд преимуществ. Оно дешевле, компактнее и не требует подключения к вытяжной вентиляции (если ЧРМ не используется в режиме "перегонка"). Воздух лаборатории нагнетается в него, проходя через систему двухступенчатой фильтрации. Изделие может легко перемещаться в любое место лаборатории, так как расположено на колесной подставке (без подставки ЧРМ можно устанавливать на любом лабораторном столе).

Цель нашего исследования состояла в выяснении влияния находящихся в воздухе лаборатории загрязнений на результаты определения массовой концентрации наиболее часто встречающихся эле-

АНАЛИТ

WWW.ANALIT-SPB.RU

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ДИСТРИБЬЮТОР

SHIMADZU
Excellence in Science

ГРУППА КОМПАНИЙ **«АНАЛИТ»**

более 20 лет является экспертом в области оснащения лабораторий, поставляя современное аналитическое и испытательное оборудование для различных отраслей производства, научно-исследовательских центров и контролирующих организаций.

СПЕКТРАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ • ГАЗОВЫЕ И ЖИДКОСТНЫЕ ХРОМАТОГРАФЫ И ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРЫ
БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ • РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРОМЕТРЫ И ДИФРАКТОМЕТРЫ
ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОБОПОДГОТОВКИ • ИСПЫТАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Новейшая разработка компании **«АНАЛИТ»** — **ЧИСТОЕ РАБОЧЕЕ МЕСТО** для следового спектрального анализа

Новейшая разработка компании «АНАЛИТ» — **МОБИЛЬНОЕ «ЧИСТОЕ РАБОЧЕЕ МЕСТО»** для подготовки и хранения проб, калибровочных растворов, реактивов и посуды при следовом анализе методами ААА, ИСП-ОЭС и ИСП-МС. **«ЧИСТОЕ РАБОЧЕЕ МЕСТО»** позволяет создать «чистую рабочую зону» в любой лаборатории, существенно снизить вероятность загрязнения проб на всех стадиях пробоподготовки и приготовления калибровочных растворов и значительно увеличить чувствительность анализа.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ «АНАЛИТ»:

- Комплексное оснащение лабораторным оборудованием (аналитическое, испытательное, вспомогательное оборудование)
- Гарантийное и постгарантийное обслуживание аналитического оборудования
- Стажировка и обучение персонала лабораторий
- Разработка методик анализа, методическая поддержка пользователей
- Выполнение анализов различной степени сложности
- Консалтинговые услуги в области аналитической химии

НАШИ ПРЕИМУЩЕСТВА:

- Собственная аккредитованная лаборатория
- Методическая и сервисная поддержка на всех этапах работы
- Обучение персонала лабораторий
- Собственное производство
- Широкий ассортимент лабораторного оборудования и приборов ведущих мировых производителей в сочетании с собственными оригинальными разработками

199106, Санкт-Петербург, 26-я линия В.О., д. 15, корп. 2, лит. А, офис 9.06
Тел./факс: 8 (812) 325-5502, 325-4008 | info@analit-spb.ru

Офис в Москве: (495) 640-7631 | Офис в Уфе: (347) 233-8831
Офис в Н. Новгороде: (831) 228-4685 | Офис в Казани: (843) 519-4617

WWW.ANALIT-SPB.RU

ментов Na, Ca, Mg, Cu, Fe, Al, Si, Zn при работе с концентрациями менее 20 мкг/л. Проведено сравнение результатов определения концентраций элементов при приготовлении градуировочных растворов и проб параллельно в ЧРМ и в обычном вытяжном шкафу лаборатории методами атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа проведена на базе аккредитованной испытательной лаборатории "Аналит". Растворы для измерений готовили в ЧРМ и параллельно в лабораторном вытяжном шкафу. Определение концентраций элементов проводили с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой ICPE-9820 (Shimadzu) и атомно-абсорбционного спектрофотометра AA-7000 (Shimadzu). Для очистки воды использовали систему Simplicity (Millipore), работающую на предварительно очищенной бидистиллированной воде. В ходе эксперимента применяли одноразовую посуду из полипропилена, одноразовые наконечники дозаторов, предварительно подготовленные пропариванием парами подкисленной очищенной воды.

Эксперимент включал в себя три этапа: оценка систематической ошибки, вносимой загрязнениями из воздуха при приготовлении градуировочных растворов; оценка случайной ошибки при повторном приготовлении растворов одинаковой концентрации; оценка загрязнений, попадающих в раствор при длительном хранении на воздухе.

На первом этапе проводили сравнение градуировочных характеристик, полученных с использованием растворов, приготовленных в ЧРМ и в обычном вытяжном шкафу. Стандартные растворы элементов Al, Ca, Fe, Mg, Na, Si и Zn готовили параллельно, затем анализировали методами ИСП-АЭС и ААС.

Условия анализа методом ИСП-АЭС. Анализ производили с использованием мини-горелки. Мощность высокочастотной катушки устанавливали 1,2 кВт. Использовали потоки газа: плазмообразующий – 10 л/мин, вспомогательный – 0,6 л/мин, газ носитель – 0,55 л/мин. Время экспозиции – 30 с.

Условия анализа методом ААС. Для всех элементов, кроме натрия, измерения проводили с использованием электротермической атомизации в графитовой печи. Кювета с пиропокрытием, без платформы; температурные программы стандартные для прибора AA-7000 для каждого элемента. Натрий анализировали в режиме эмиссии при пламенной атомизации.

По результатам эксперимента строили градуировочные зависимости по методу наименьших квадратов. Все зависимости описывали уравнением вида $y=kx+b$. При сравнении результатов оценивали коэффициенты корреляции. Уровень систематической ошибки определяли по значению коэффициента b в уравнении. Примеры полученных градуировочных зависимостей приведены на рис.4–5. На графиках линии 1 и 2 – прямые, построенные для растворов, приготовленных в ЧРМ и в обычном вытяжном шкафу соответственно.

Вторая часть эксперимента посвящена сравнению разброса результатов при анализе растворов

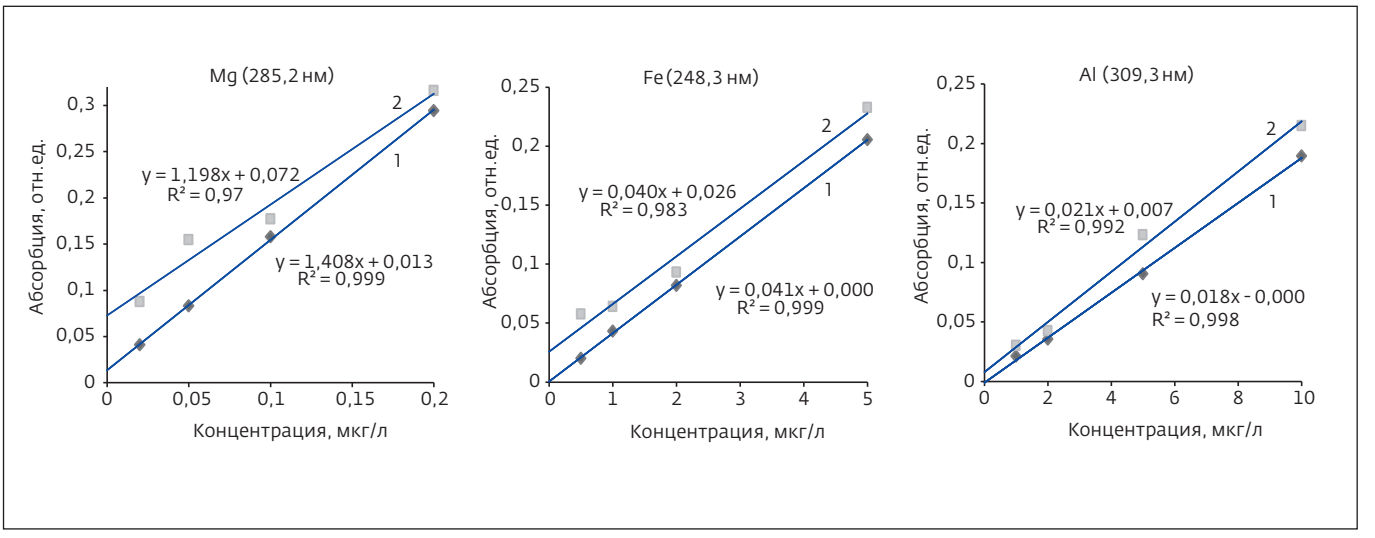

Рис.4. Градуировочные характеристики, построенные при анализе методом ААС. Прямые 1 – для растворов, приготовленных в ЧРМ, 2 – в обычном вытяжном шкафу

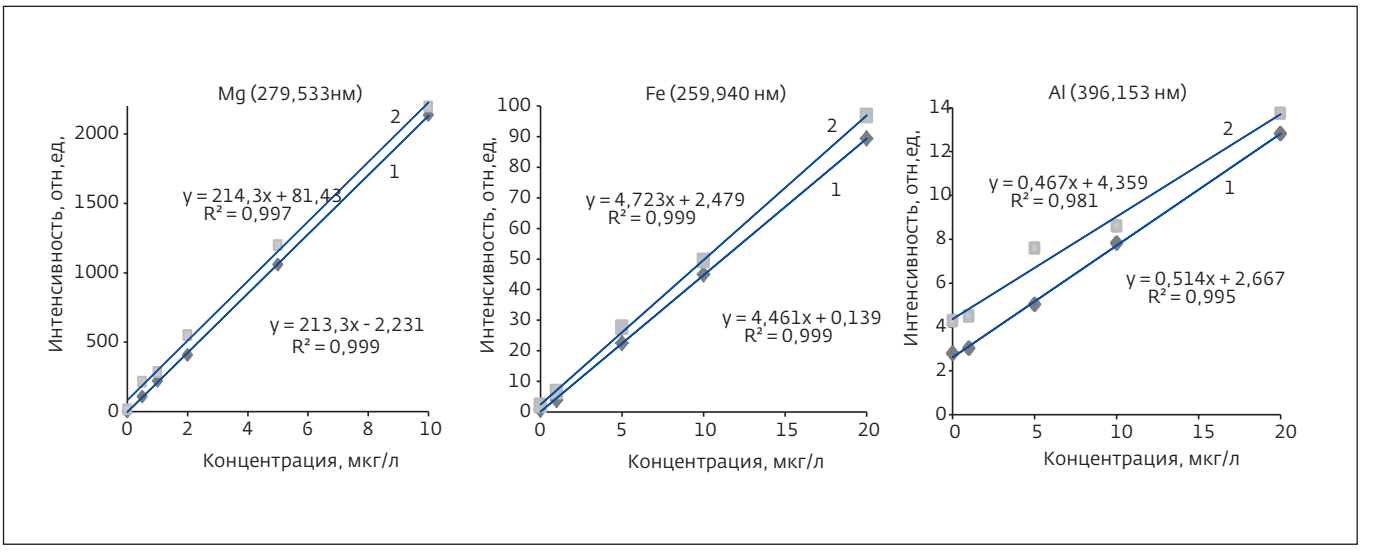

Рис.5. Градуировочные характеристики, построенные при анализе методом ИСП-АЭС. Прямые 1 – для растворов, приготовленных в ЧРМ, 2 – в обычном вытяжном шкафу

с одинаковой концентрацией, приготовленных в ЧРМ и в обычном вытяжном шкафу, что позволяет оценить вклад случайных загрязнений при приготовлении растворов. Результаты, полученные методом ИСП-АЭС, приведены на рис.6–7, методом ААС – на рис.8–9.

В третьей части исследования оценивали изменения концентраций растворов при длительном контакте с воздухом. Для этого готовили две серии растворов с одинаковой концентрацией, одну из которых хранили в ЧРМ, а вторую – в помещении лаборатории. Оба раствора хранились открытыми. Растворы анализировали через один, три, пять и семь часов после приготовления. Результаты приведены на рис.10–11 в виде графических зависимостей концентраций растворов от времени контакта с воздухом. Сплошные линии относятся к результатам, полученным в ЧРМ, пунктирные – в помещении лаборатории.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для всех исследованных элементов (Na, Ca, Mg, Cu, Fe, Al, Si, Zn) при анализе градуировочных прямых наблюдалась одинаковая тенденция, как для метода ИСП-АЭС, так и ААС: ближе к единице коэффициенты корреляции зависимостей, построенных для растворов, приготовленных в ЧРМ по сравнению с вытяжным шкафом.

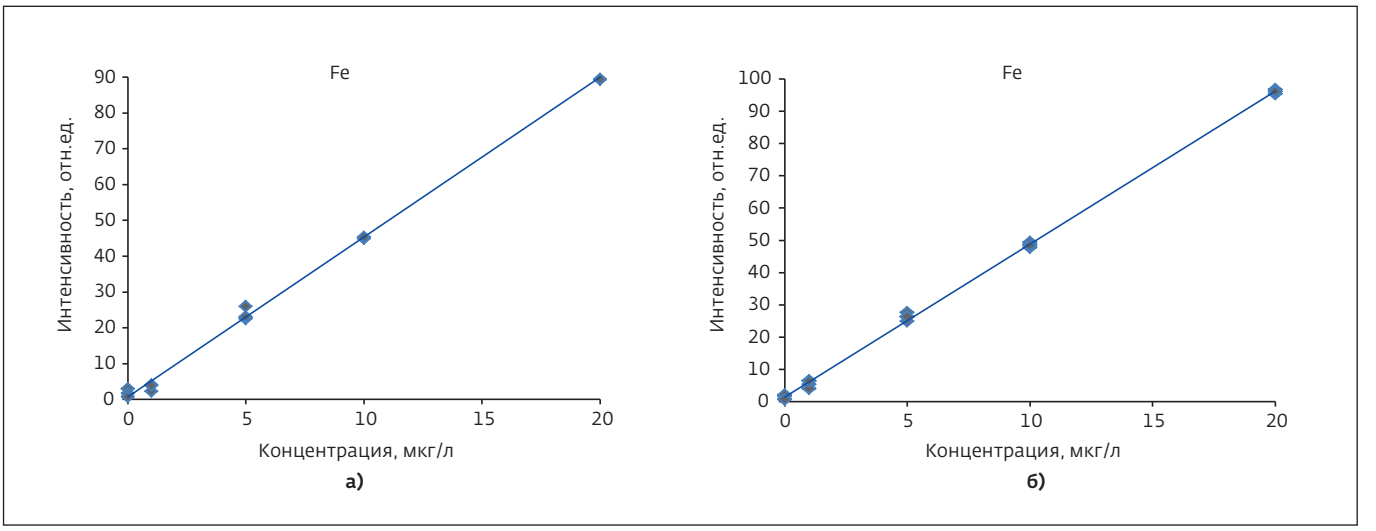

Рис.6. Разброс результатов при анализе методом ИСП-АЭС растворов с одинаковой концентрацией Fe, приготовленных в ЧРМ (а) и в обычном вытяжном шкафу (б)

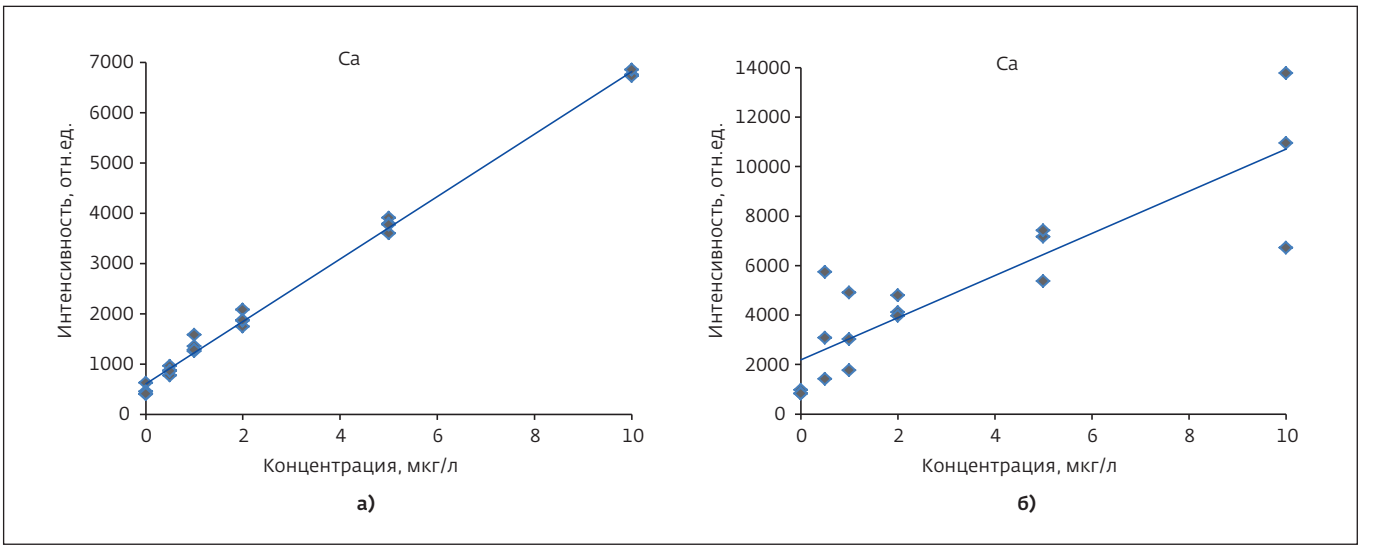

Рис.7. Разброс результатов при анализе методом ИСП-АЭС растворов с одинаковой концентрацией Ca, приготовленных в ЧРМ (а) и в обычном вытяжном шкафу (б)

Систематическая ошибка (коэффициент b в уравнении прямой) была выше для градуировочных зависимостей, построенных для растворов, приготовленных в вытяжном шкафу. Это связано с постоянным проникновением определяемых элементов в анализируемые растворы из воздуха. Для элементов, которые имеют различную чувствительность определения методами ИСП-АЭС и ААС, например, для железа, магния, видно, что чем ниже определяемая концентрация, тем сильнее загрязнение раствора на воздухе в обычном вытяжном шкафу.

Разброс между значениями интенсивности при измерении растворов с одинаковой концентрацией, приготовленных в вытяжном шкафу, больше, чем при измерении этих же растворов, приготовленных в ЧРМ (см. рис.6–9). Особенно заметна данная тенденция для кальция и натрия. Градуировочная зависимость для железа, полученная методом ИСП-АЭС для растворов из ЧРМ, практически не отличается по случайному разбросу точек от аналогичной для вытяжного шкафа. Однако данные для этого элемента, полученные методом ЭТА-ААС, различны в зависимости от места приготовления растворов. Это связано с разной чувствительностью методов. Чем ниже определяемая концентрация элемента и чем больше вероятность его присутствия в окружающей среде, тем выше опасность загрязнения, приводящего в конечном счете к неверному результату.

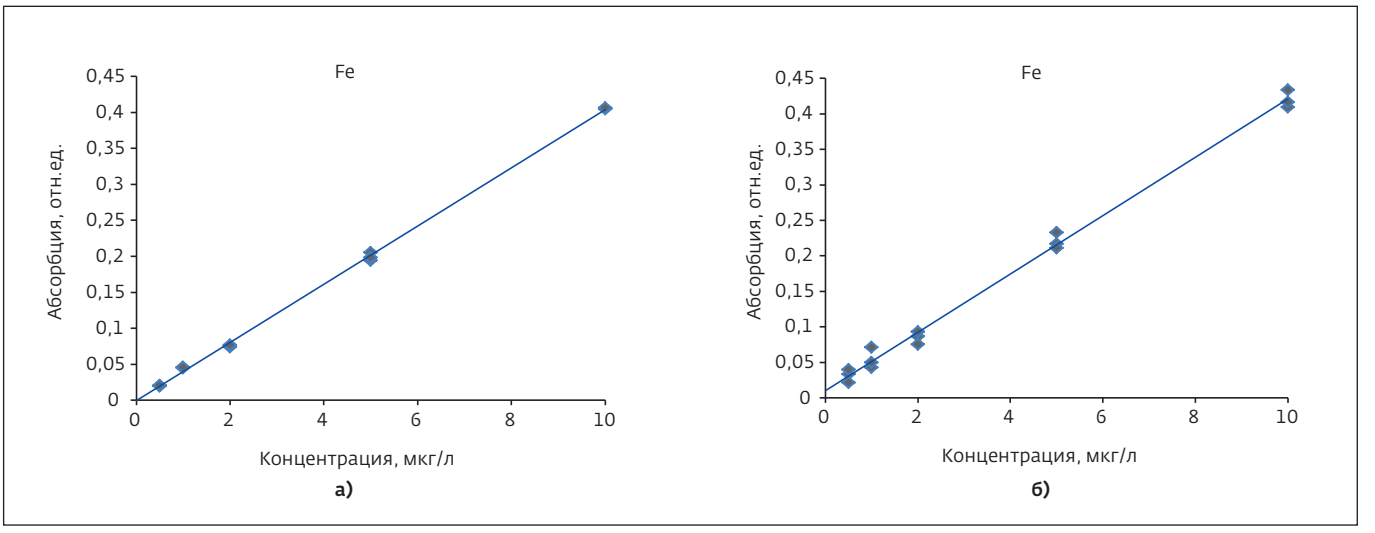

Рис.8. Разброс результатов при анализе методом ААС растворов с одинаковой концентрацией Fe, приготовленных в ЧРМ (а) и в обычном вытяжном шкафу (б)

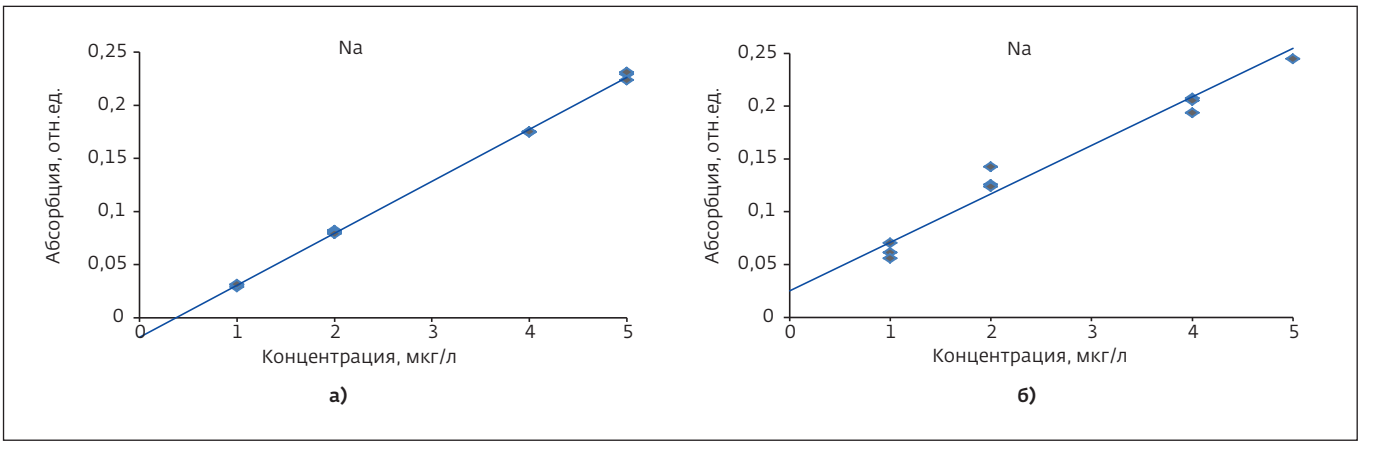

Рис.9. Разброс результатов при анализе методом ААС растворов с одинаковой концентрацией Na, приготовленных в ЧРМ (а) и в обычном вытяжном шкафу (б)

При хранении растворов в течение дня происходит их загрязнение элементами из воздуха, циркулирующего в помещении лаборатории (см. рис.10–11). Загрязнение растворов железом, кальцием, магнием и цинком не существенно на уровне концентраций 1–5 мкг/л, но становится заметным при анализе растворов на уровне концентраций < 0,5 мкг/л. Особенно значима эта тенденция для железа. Также можно заметить, что концентрации растворов растут не равномерно, что связано, по-видимому, с присутствием в воздухе микрочастиц, которые случайным образом попадают в раствор.

В заключение следует подчеркнуть, что все описанные выше сравнительные эксперименты выполнены в одном и том же лабораторном помещении, приспособленном для спектрального анализа. Те же эксперименты, проведенные в обычном лабораторном помещении, привели бы, безусловно, к еще более существенным различиям в пользу ЧРМ.

ВЫВОДЫ

Использование "чистого рабочего места" (ЧРМ) существенно снижает загрязнение анализируемых растворов, источником которого являются пыль, аэрозоль, металлические изделия лаборатории и сотрудники. При этом уменьшаются как систематическая, так и случайная погрешности, обусловленные попаданием определяемых элементов из окружающей среды.

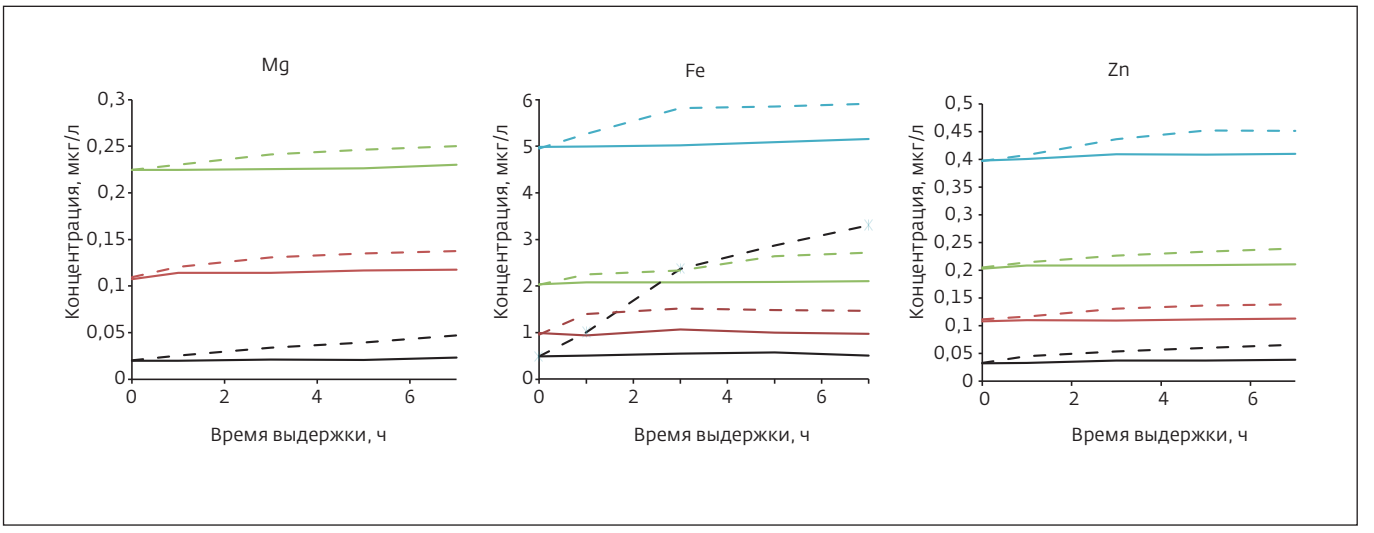

Рис.10. Зависимость концентрации растворов от времени контакта с воздухом, метод ААС. Сплошные линии – результаты, полученные в ЧРМ, штриховые – в лаборатории

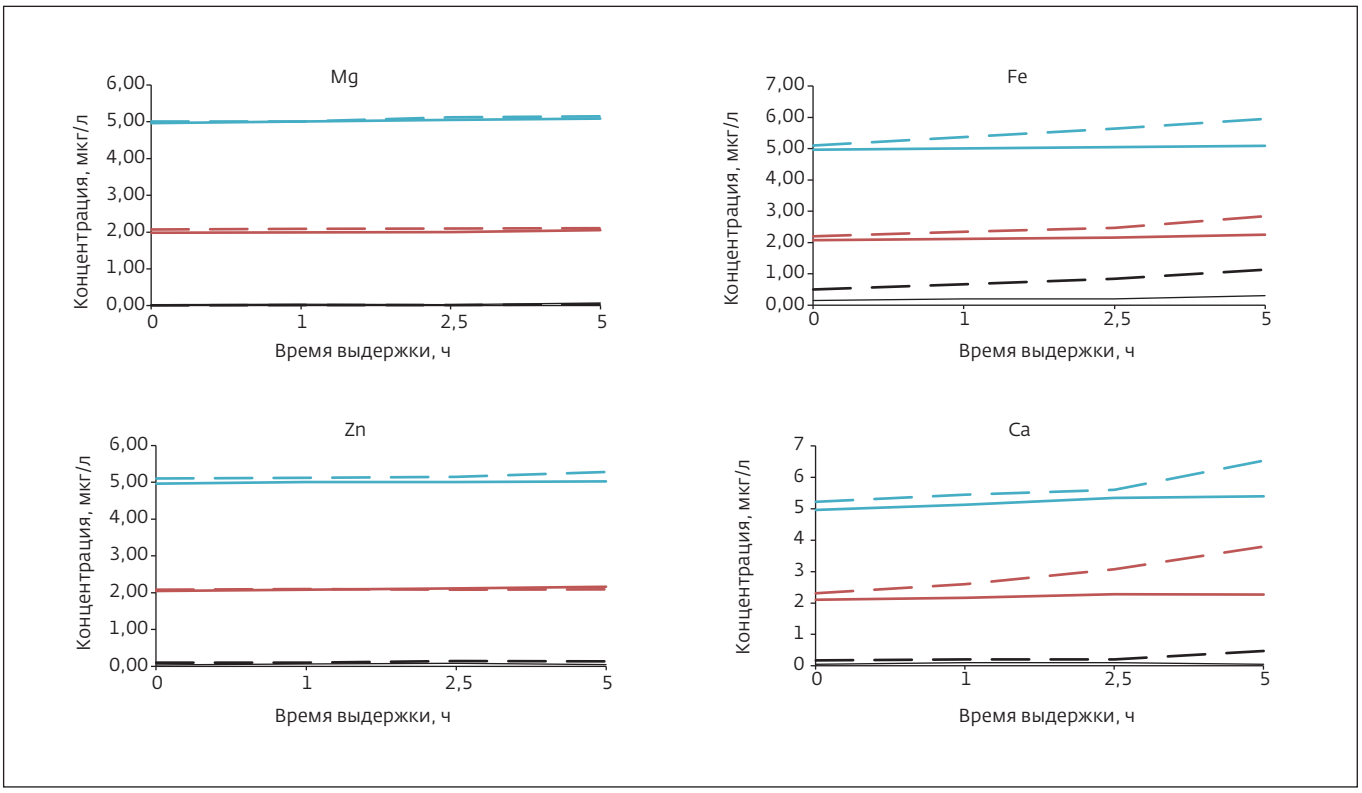

Рис.11. Зависимость концентрации растворов от времени контакта с воздухом, метод ИСП-АЭС. Сплошные линии – результаты, полученные в ЧРМ, штриховые – в лаборатории

Целесообразно также применение ЧРМ для получения и хранения сверхчистой воды и реактивов. Поскольку при проведении всех манипуляций оператор находится вне зоны приготовления, это исключает возможность загрязнения от рук, волос и одежды.

Таким образом, ЧРМ снижает уровень интегральных загрязнений анализируемых растворов и позволяет увеличить точность определения концентрации элементов в пробах.

В ходе проведения эксперимента отмечено удобство использования ЧРМ. Его можно легко и быстро передвинуть внутри помещения от одного прибора к другому. При этом рабочее место для приготовления растворов и оборудование для проведения анализа находятся рядом и возможность загрязнения анализируемых растворов при переносе соответствующих емкостей снижается.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Стойкова Е.Е., Порфирьева А.В., Евтюгин Г.А.** Анализ следовых количеств веществ. – Казанский федеральный университет, 2010.
2. **Мицуике А.** Методы концентрирования в неорганическом анализе. – Химия, 1986.
3. **Карандашев В.К., Туранов А.Н., Орлова Т.А., Лежнев А.Е., Носенко С.В., Золотарева Н.И., Москвина И.Р.** Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды // Заводская лаборатория. Диагностика материалов 2007. Т. 73. № 1. С. 12–22.
4. **Richard J.C. Brown, Martin J.T. Milton** Analytical techniques for trace element analysis: an overview // Trends in Analytical Chemistry 2005. Vol. 24. No. 3.
5. **Welna M., Szymczycha-Madeja A., Pohl P.** Quality of the Trace Element Analysis: Sample Preparation Steps // Wide Spectra of Quality Control 2011. P. 53–70.
6. **Elarina N. Dkhar, Paul S. Dkhar,** and **Jasha Momo H. Anal.** Trace Elements Analysis in Drinking Water of Meghalaya by Using Graphite Furnace-Atomic Absorption Spectroscopy and in relation to Environmental and Health Issues // Journal of Chemistry. V. 2014. Article ID 975810.
7. **Гринштейн И.Л., Копейкин В.А., Васильева Л.А., Вильпан Ю.А., Розен Н.В., Полякова Л.П.** Оптимизация условий атомно-абсорбционного анализа с графитовыми электротермическими атомизаторами // Заводская лаборатория. 1997. № 4. С. 14–25.