

Ю.Д. Слуккина, Е.Я. Черняк, А.А. Баранов

ТЕРМИЧЕСКАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ КАК МЕТОД ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

Рассмотрены возможности и ограничения метода термической масс-спектрометрии в экологическом мониторинге на примере анализа почв. В работе предложена методика оценки загрязнения почв на содержание ртути. Поставлены задачи по совершенствованию, улучшению и расширению использования метода термической масс-спектрометрии при анализе твердых образцов.

масс-спектрометр, термический анализ, почва, ртуть, тяжелые металлы.

Введение

Цель работы – разработка методики экологического мониторинга почв на содержание вредных веществ с помощью термической масс-спектрометрии.

Термическая масс-спектрометрия является деструктивным методом анализа синтетических и природных высокомолекулярных соединений по продуктам их термического разложения и позволяет определить его химический и фазовый состав, а также получить информацию о свойствах. Основным параметр термического анализа – величина экзотермического (эндотермического) эффекта, возникающего в определенном температурном интервале при нагревании образца. Масс-спектрометр КМС-01/250 и пиролитическая ячейка, объединенные в один комплекс, расширяют возможности исследователя при изучении продуктов деструкции образца. Предлагаемый комплекс предназначен для анализа состава твердых тел и жидкостей, испытывающих фазовые и(или) химические превращения в температурном диапазоне от 20 до 1000 °С, а также для анализа состава газовых смесей.

Описание комплекса

Структура комплекса показана на рисунке 1. Масс-спектрометр КМС-01/250 состоит из анализатора, генератора ВЧ (3), программно-управляемого блока питания, персонального компьютера (12). В состав анализатора с термостатированием (1) входит квадрупольный преобразователь, натекатель, высоковакуумная камера с краном форвакуумной откачки, патрубков с фланцем для подключения магниторазрядного насоса НМД-0,16 (2), создающего и поддерживающего необходимый вакуум в аналитической камере. Аналитическая система прогревается нагревательной лентой с целью исключения осаждения выделяемых при нагреве образца веществ на стенках вакуумной камеры и деталях квадрупольного преобразователя.

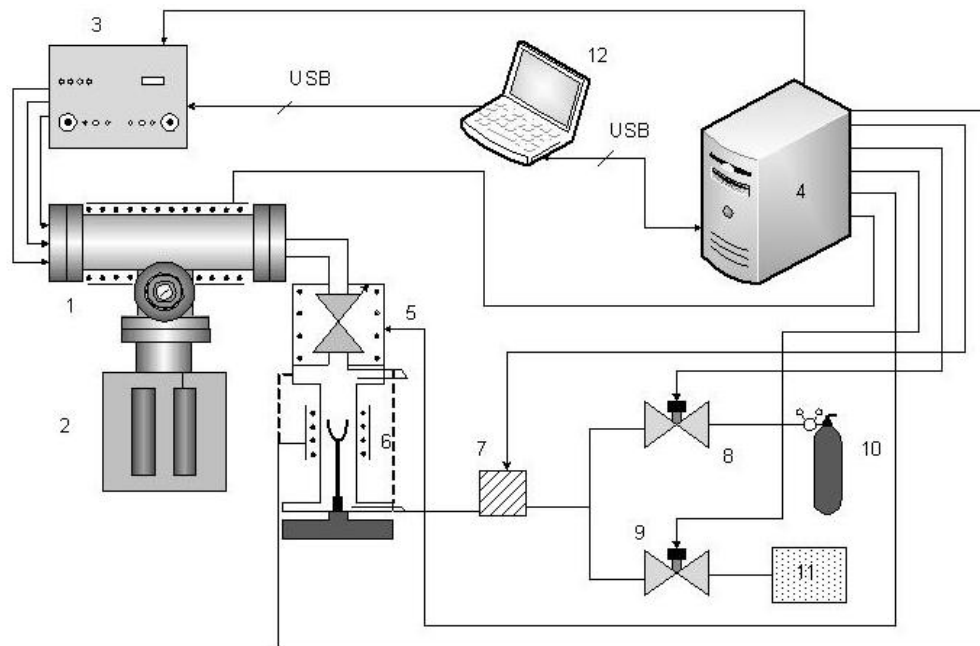


Рис. 1. Схема комплекса:

1 – анализатор квадрупольного масс-спектрометра с термостатом; 2 – вакуумный насос НМД-0,16; 3 – ВЧ-генератор и устройство сопряжения; 4 – блок управления и контроля; 5 – нагреватель натекателя; 6 – пиролитическая ячейка; 7 – регулятор расхода газа-носителя; 8, 9 – электромагнитные клапаны; 10 – баллон с азотом; 11 – побудитель расхода воздуха

В вакуумной камере поступающие через натекатель (5) молекулы содержащихся в образце веществ в преобразователе квадрупольного масс-спектрометра посредством электронного удара превращаются в положительные ионы, которые проходят через фильтр масс-преобразователя, питаемый изменяющимся во времени по амплитуде высокочастотным напряжением с генератора ВЧ (3), на вторично-электронный умножитель ВЭУ-6 и далее на устройство регистрации.

Управление генератором ВЧ и подсчет частоты импульсов осуществляются компьютером через устройство сопряжения, построенное на базе микроконтроллера.

Устройство сопряжения масс-спектрометра с компьютером предназначено для выполнения операций преобразования сигналов, выдаваемых аппаратурой масс-спектрометра, к форме, адаптированной для последующей обработки данных компьютером, а также для преобразования управляющих данных, поступающих из компьютера, в сигналы управления масс-спектрометром. Кроме этого, оно обеспечивает привязку сигналов, выдаваемых на масс-спектрометр, и сигналов, принимаемых от масс-спектрометра, к реальному времени, в котором работает комплекс.

Исследуемый образец помещается в кювету из кварца и вводится в камеру пирокамеры (6), представляющую собой металлическую трубку из жаропрочной стали, на которой размещен керамический изолятор, поверх которого намотан нихромовый нагреватель. Нагрев образца в пирокамере программно управляется посредством ПИД-регулятора и лежит в диапазоне 20–1000 °С. Анализ проводится в среде инертного газа-носителя при небольшом избыточном давлении. Воздух или кислород в качестве газов-носителей применяется в тех случаях, когда продукты термолитического разложения устойчивы по отношению к окислителям (H₂O, CO₂), либо анализируемые соединения удобнее определять по продуктам их окисления (определение С, Н, N, S в элементном анализе, сульфидов, элементарной серы). Напуск азота осуществляется из баллона (10) через редуктор, понижающий давление до 0,5–5 атм, а с помощью клапана (8) и регулятора расхода газа (7) поток газа-носителя регулируется с высокой точностью в диапазоне от 1 до 100 мл/мин. Напуск воздуха осуществляется побудителем расхода (11) через клапан (9) и регулятор расхода. Пирокамерная ячейка соединяется с ионным источником масс-спектрометра через обогреваемый натекающий коллектор, температура которого поддерживается на уровне 320–350 °С и исключает конденсацию наиболее тяжелых продуктов термолитического разложения. Измерители-регуляторы контролируют и управляют температурами натекающего коллектора и камеры масс-спектрометра с помощью термопар, которые поддерживают заданную температуру.

Блок управления и контроля содержит измерители-регуляторы температуры, модули ввода-вывода и блок питания квадрупольного масс-спектрометра. Используемое гибкое микропроцессорное управление нагревателями и клапанами позволяет задавать различные режимы нагрева печи, обеспечивая анализ образца в инертной или окислительной (воздушной, кислородной) среде.

Фирма ООО «ШИББОЛЕТ» предлагает комплекс КМС-01/250 с пирокамерной ячейкой, где в качестве анализатора используется квадрупольный масс-спектрометр. Анализ продуктов термического разложения происходит в диапазоне от 1 до 250 а.е.м. с разрешающей способностью на уровне 10 процентов интенсивности линий масс-спектра – не менее 1 а.е.м. Скорости нагрева образца регулируются и составляют не менее 50 °С в минуту во всем диапазоне рабочих температур. Предел допускаемого значения среднеквадратического отклонения случайной составляющей относительной погрешности составляет 2 процента.

Методика эксперимента

Метод термической масс-спектрометрии открывает новые возможности для решения существующих аналитических задач и позволяет ставить новые цели и занимать значимое положение среди методов элементарного анализа, характеристики веществ и материалов. С появлением любого метода измерений исследователь получает новый инструмент для решения проблем. Однако иногда проходит довольно много времени с момента разработки до его повсеместного использования.

В условиях ускоренного научно-технического развития и бурного роста промышленного производства охрана окружающей среды стала одной из важнейших проблем современности, решение которой неразрывно связано с охраной здоровья настоящего и будущего поколений людей. Это вызвано тем, что по мере развития производительных сил общества, роста масштабов использования природных ресурсов происходит все большее загрязнение окружающей среды отходами производства, ухудшается качество среды обитания человека и других живых организмов.

Учитывая важность экологических проблем, для их решения привлекаются современные методы аналитической химии: газовая хроматография и масс-спектрометрия, электроаналитические, радиохимические, флуоресцентные методы, атомно-эмиссионная и атомно-абсорбционная спектрометрия. В системе мониторинга окружающей среды особое место занимает контроль загрязнения почв как одного из центральных звеньев экосистемы. Поскольку анализ почв традиционными способами представляет собой сложную и трудоемкую задачу, весьма актуальной является разработка новых альтернативных методов быстрого и корректного определения разнообразных загрязняющих веществ в почвах, а также илах и донных отложениях.

Получение достоверных критериев и данных трансформации свойств природных геосистем под воздействием техногенных факторов, основным из которых является загрязнение почв как одной из важных задач при экологической безопасности территории. Существующие в настоящее время методы оценки качества объектов окружающей среды, используемые государственными контрольными службами, в основном устарели, не отражают реального состояния геосистем и не могут в рамках проводимого мониторинга корректно отслеживать динамику измерения их состояния. Необходимы не только новые подходы к экодиагностике территорий, но и современные методы экологического контроля и мониторинга. Рассмотрим применение термической масс-спектрометрии для исследования почв города Рязани на содержание ртути.

Подготовка к анализу. На все вещества установлены предельно допустимые концентрации содержания этого элемента в почве, для ртути оно составляет 2,1 мг/кг. Для того чтобы количественно рассчитать содержание ртути в правильном соотношении, необходимо провести калибровку. В качестве эталонного образца был взят оксид ртути (HgO), и теоретически получено содержание веществ, выделившихся при термическом разложении в процентном содержании. Результаты калибровки приведены в таблице 1.

Таблица 1

Количественное разложение оксида ртути (HgO)

Вещество	Содержание в 1 г	
	%	мг/г
Кислород	94,6	0,946
Ртуть	5,4	0,054

Далее калибруем масс-спектрометр и получим пики, соответствующие ртути и ее изотопам: 196 (0,2 %), 198 (10,0 %), 199 (16,8 %), 200 (23,1 %), 201 (13,2 %), 202 (29,8 %), 204 (6,9 %). На рисунке 2 можно увидеть пики ртути и ее изотопы.

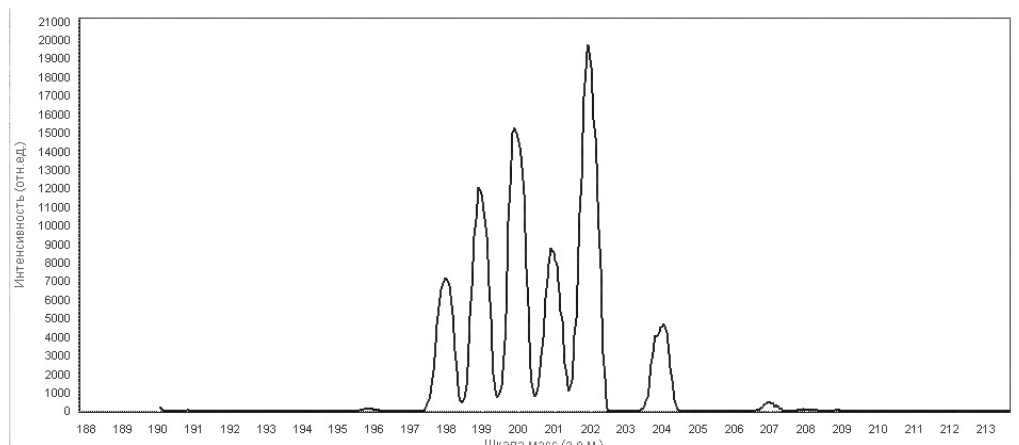


Рис. 2. Ртуть

Процесс разложения оксида ртути представлен на рисунке 3, на котором темной линией обозначена ртуть, светлой – кислород. При температуре около 650 °С происходит химическое разложение с выделением Hg и O₂.

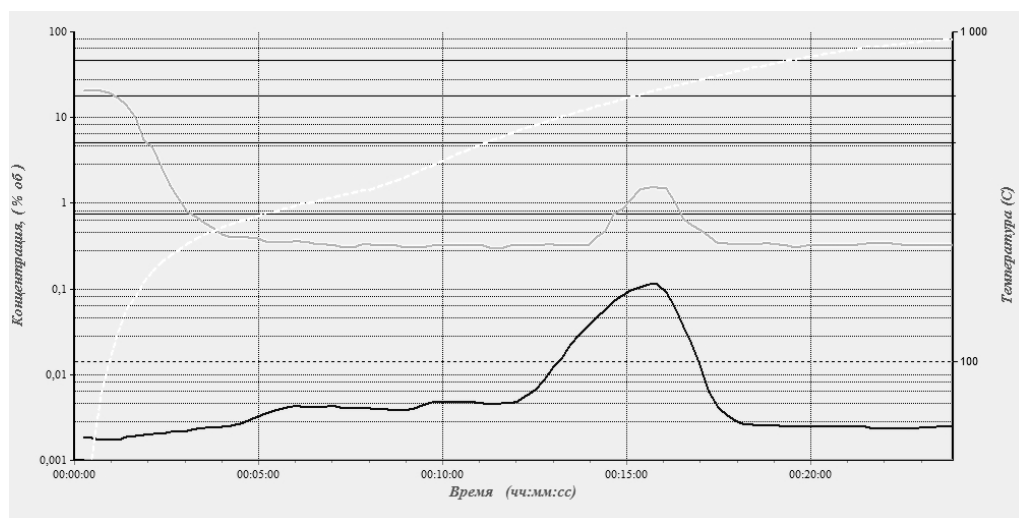


Рис. 3. Термическое разложение оксида ртути

После завершения анализа программа автоматически рассчитывает количество вещества, которое сравниваем с теоретически полученными результатами (см. рис. 4).

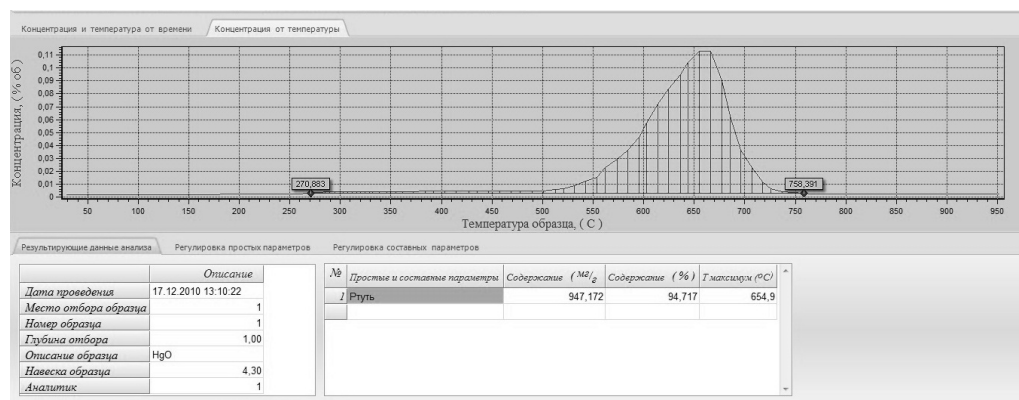


Рис. 4. Расчет содержания ртути

Подготовка пробы к анализу. В качестве образца используется почва, взятая на территории города Рязани. Подготовка почвы к термическому анализу заключается в придании почве однородности. Однородность образца достигается его высушиванием, тщательным перемешиванием, измельчением структурных отдельностей, составляющих твердую среду почвы, удалением микроскопических включений органического происхождения. После просушки почву необходимо размельчить в ступе до размера частиц 100–200 мкм, определяемого на микроскопе.

Анализ. Измельченный образец взвешивается на аналитических весах с точностью до $\pm 0,1$ мг, навеска не должна превышать 100 мг. В программе устанавливаются необходимые режимы анализа, представленные в таблице 2.

Таблица 2

Этапы термического анализа

Этап	Диапазон температур, °C	Время, с	Расход газа, мг/мин	Газ-носитель
1	230–231	20	90	азот
2	231–330	360	15	азот
3	330–920	800	15	азот
4	920–950	100	25	воздух

Результаты и их обсуждение

Получена масс-термограмма на содержание ртути (темная линия) в образце почвы весом 76 мг, взятой на территории города Рязани методом термической масс-спектрометрии (рис. 5).

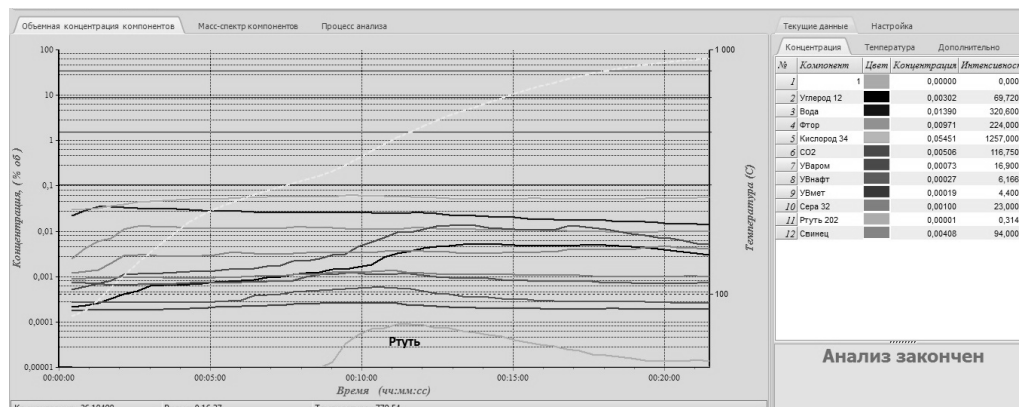


Рис. 5. Масс-термограмма образца

Масс-спектр в диапазоне 100–220 а.е.м. подтверждает содержание ртути в образце (рис. 6).

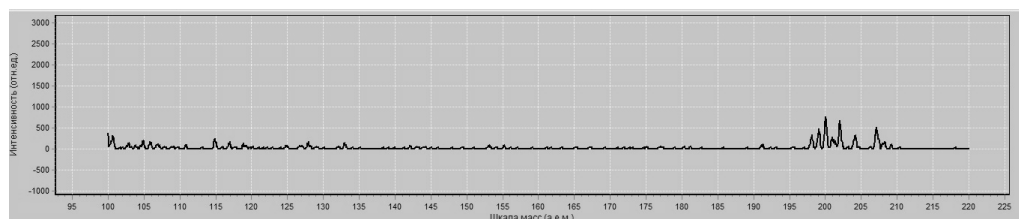


Рис. 6. Масс-спектр почвы

Количество ртути в исследуемом образце составило 31,6 мг/кг с учетом фона по данному региону, что в 15 раз превышает ПДК по этому веществу (2,1 мг/кг).

Для точного определения концентрации ртути, значения которых ниже нормы ПДК, требуется дополнительная пробоподготовка с целью увеличения достоверности результатов анализа.

Заключение

В настоящей статье показана целесообразность использования термической масс-спектрометрии в экологическом мониторинге твердых образцов с ус-

ловием повышения чувствительности данного метода. Возможности данного прибора и программного обеспечения позволяют проводить комплексные исследования почв и донных отложений при дополнительном методическом обеспечении.

Планируемые дополнительные исследования связаны с определением общего загрязнения почв по новым веществам с соответствующей по ним калибровкой, а также подбором новых оптимальных режимов проведения высокочувствительного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аналитическая химия. Проблемы и подходы [Текст] : пер. с англ : в 2 т / под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. – М. : Мир : АСТ, 2004. – Т. 1. – 608 с.
2. Ладонин, Д.В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы исследования [Текст] // Почвоведение. – 2002. – Вып. 6. – С. 682–692.
3. Лебедев, А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии [Текст]. – М. : Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.
4. Хмельницкий, Р.А. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений [Текст] / Р.А. Хмельницкий, И.М. Лукашенко. – М. : Химия, 1980. – 280 с.