

**ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНЕ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ
ПЛЮМБУМУ В ПРИРОДНИХ ВОДАХ З ВИКОРИСТАННЯМ
ОРГАНІЧНИХ КОМПЛЕКСОУТВОРЮВАЧІВ В ЯКОСТІ ХІМІЧНИХ
МОДИФІКАТОРІВ**

В.Б. Іщенко, кандидат хімічних наук,

В.М. Іщенко, кандидат хімічних наук,

Т.К. Панчук, кандидат хімічних наук

Розроблено методику електротермічного атомно-абсорбційного визначення Плюмбуму в природних водах з різною мінералізацією. Досліджено вплив макрокомпонентного складу природних вод на атомізацію в графітовій кюветі. Показано, що оптимальним хімічним модифікатором при електротермічному визначенні Плюмбуму в природних водах є аскорбінова кислота з концентрацією в розчині 0,001 моль/л. Методику перевірено на модельних розчинах а також на реальних об'єктах природних вод.

Ключові слова: електротермічна атомно-абсорбційна спектроскопія, хімічні модифікатори, природна вода

Активна техногенна діяльність людини приводить до забруднення гідросфери сполуками токсичних металів, в тому числі й Плюмбом. Підвищення вмісту Плюмбуму в водах проходить, в основному, за рахунок промислових стічних вод та використання етилованих бензинів [1]. Збільшення вмісту Плюмбуму негативно впливає на кровотворну, нервову, шлунково-кишкову та ниркову систему органів [2]. Гранично допустима концентрація (ГДК) вмісту Плюмбуму в питній воді становить 30 мкг/л (Pb^{2+}) [3]. Експресним та чутливим методом визначення Плюмбуму є атомноабсорбційна

спектроскопія в полумєневому [4] та електротермічному [5] варіантах. Проте пряме визначення Плюмбуму на рівні ГДК даними методами часто є ускладненим внаслідок заважаючого впливу матриці середньо- і високомінералізованих природних вод [6]. Поширеним підходом для усунення завад з боку макрокомпонентів природних вод і підвищення чутливості є попереднє сорбційне [7] та екстракційне [8] концентрування Плюмбуму. До недоліків таких підходів можна віднести значне підвищення трудомісткості аналізу та погіршення метрологічних характеристик внаслідок додаткових стадій елюювання аналіту з сорбенту або реекстракції [9]. Більш експресним підходом є прямий аналіз із застосуванням хімічних модифікаторів [10].

Мета даної роботи - розробка методики прямого електротермічного атомно-абсорбційного визначення Плюмбуму в природних високомінералізованих водах з використанням хімічних модифікаторів.

Вихідний розчин Плюмбуму (II) готували розчиненням точної наважки металевого свинцю (99,9%) в нітратній кислоті. Кальцій (II) хлорид, магній (II) нітрат, калій карбонат, амоній гідрогенкарбонат, натрій сульфат, ферум (III) хлорид, лимонну, щавлеву, аскорбінову, сульфосаліцилову винну кислоти, а також триетаноламін та комплексон III кваліфікації „ч.д.а.”, нітратну, соляну, сірчану кислоти кваліфікації „х.ч.” використовували без додаткової очистки. Бідистильовану воду отримували згідно рекомендацій [11].

Роботу проводили на спектрофотометрі «Сатурн-3П-1» (м. Сєверодонецьк). Реєстрацію аналітичного сигналу вели за допомогою програмного забезпечення виробництва НВО “Семі” (м. Суми). Визначення проводили по однопроменевої схемі з компенсацією неатомного поглинання дейтерієвим коректором. Умови роботи спектрофотометра “Сатурн 3 П1” та температурна програма визначення наведено в таблицях 1 і 2. Кислотність розчинів контролювали скляним електродом за допомогою рН-метра рН-340.

Таблиця 1. Умови роботи спектрофотометра “Сатурн 3 П1” при визначенні Плюмбуму

Аналітична лінія Pb, нм	283,3
Щілина монохроматора, нм	0,15
Струм лампи, мА	15
Час інтегрування сигналу, с	5

Таблиця 2. Температурна програма визначення Плюмбуму ЕТААС-методом (об'єм пробби 10 мкл).

Крок програми	Температура, К	Час, с	Потік газу, дм ³ /хв
Сушка	368	20	3
Сушка	380	5	3
Озолення	673	5	3
Атомізація	1673	5	-
Відпалювання	2373	3	3

Оскільки метою роботи передбачалось розробити методику визначення Pb в природних водах з різною мінералізацією, то необхідно було вивчити вплив макрокомпонентного складу природних вод на атомізацію Pb в графітовій кюветі. Загальна мінералізація більшості природних вод складає від 1 до 10 г/л [12]. Із літературних джерел відомо [6], що при електротермічній атомізації елементів вплив сторонніх компонентів проявляється в значній мірі. Для вивчення залежності макрокомпонентного складу природних вод на атомізацію Плюмбуму готували штучні розчини, які імітують природний склад вод з різною мінералізацією. Розчини з мінералізацією 10 г/л (табл. 3) готували розчиненням відповідних наважок солей у дистильованій воді. Розчини з меншою мінералізацією готували відповідним розведенням вихідних. Кислотність розчинів підтримували в діапазоні рН 6-7, що відповідає кислотності природних вод.

Для дослідження впливу макрокомпонентного складу води готували серію розчинів зі сталою (0,3 мг/л) концентрацією розчину Плюмбуму із різною мінералізацією (0-10 г/л).

Таблиця 3. Склад модельних розчинів. Сумарний вміст неорганічних компонентів 10,633 г/л.

Сполуки	Вміст, г/л	Сполуки	Вміст, г/л
CaCl ₂	1,778	NH ₄ HCO ₃	0,632
Mg(NO ₃) ₂	2,96	Na ₂ SO ₄	0,568
K ₂ CO ₃	2,208	FeCl ₃	1,93

На рис.1 наведено атомний сигнал 0,3 мг/л Плюмбуму в залежності від сольового фону. Видно, що збільшення сольового фону природних вод до 2 г/л призводить до зменшення величини аналітичного сигналу Pb(II) більш ніж на 60 відсотків. Подальше збільшення величини мінералізації до 10 г/л практично не викликає впливу на величину відгуку. Для стабілізації депресуючого впливу сольового складу виявилось необхідним провести дослідження по усуненню депресуючого впливу матриці природних вод на процес атомізації Pb(II) шляхом підбору відповідного хімічного модифікатора.

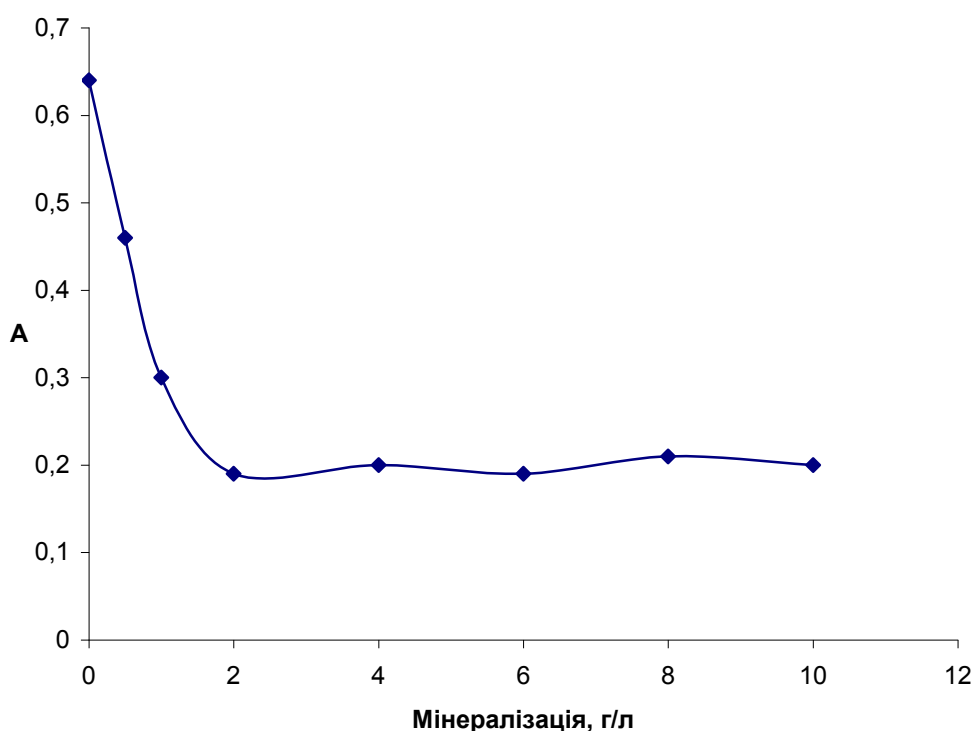


Рис 1. Залежність аналітичного сигналу свинцю від солевого складу природних вод. $C_{Pb} = 0,3$ мкг/мл.

Під хімічним модифікатором (ХМ) в ЕТААС прийнято розуміти добавки, які перетворюють в зручну для атомізації форму визначуваний елемент чи компонент матриці. Застосування ХМ дозволяє знизити межу виявлення методу ЕТААС при аналізі об'єктів складного вмісту в 10-100 разів та усунути вплив матриці складного зразку. Одним з найбільш поширених ХМ є паладій (II) нітрат [10]. Проте висока вартість паладію в якості модифікатора обмежує його застосування в екоаналізі. Іншим підходом є застосування ХМ органічної природи – органічних кислот та комплексоутворювачів. Такі модифікатори не поступаються паладій (II) нітрату за ефективністю, проте значно дешевші у використанні.

В монографії [13] приводяться дослідження впливу добавок органічних комплексоутворюючих реагентів на аналітичний сигнал і запропоновано можливі механізми їх дії.

Для визначення впливу органічних модифікаторів на процес абсорбції Плюмбуму в присутності макрокомпонентів природних вод було обрано наступні органічні речовини: лимонна кислота, щавлева кислота, триетаноламін, аскорбінова кислота, сульфосаліцилова кислота, винна кислота, комплексон III. Для цього готували по дві серії розчинів в яких концентрація Плюмбуму була постійною (0,2 мкг/мл), в одній серії мінералізації становила 0 г/л, а концентрація ХМ змінювалась, в другій серії мінералізація становила біля 10 г/л, а концентрація ХМ змінювалась аналогічно першій серії. Всі розчини підкислювалися нітратною кислотою (1:1).

Встановлено, що оптимальні концентрації ХМ становлять 0,001 моль/л, що приблизно дорівнює загальному сольовому складу природних вод. При цьому органічні модифікатори сприяють збільшенню чутливості визначення Плюмбуму, покращенню умов атомізації і зводять до мінімуму завади, які створює солева компонента природних вод.

Також було досліджено модифікуючу дію органічних реагентів на процес абсорбції свинцю при змінній мінералізації природних вод. Показано, що з збільшенням мінералізації природних вод в присутності триетаноламіну і

лимонної кислоти спочатку спостерігається деяке підвищення аналітичного сигналу Плюмбуму; подальше збільшення мінералізації призводить до зменшення аналітичного сигналу. В присутності сульфосаліцилової кислоти і комплексону III спостерігається незначне зниження аналітичного сигналу з підвищенням мінералізації. У випадку винної кислоти спостерігається підвищення аналітичного сигналу Плюмбуму з ростом мінералізації. Лише в присутності аскорбінової і щавлевої кислот аналітичний сигнал стабілізується, водночас спостерігається підвищення чутливості; це може бути пов'язано як з їх комплексоутворюючою здатністю, так і відносними властивостями на стадії атомізації в графітовій кюветі.

Виходячи з цього, було досліджено процес атомізації Плюмбуму в присутності аскорбінової кислоти в залежності від мінералізації природних вод. Готували дві серії розчинів: в першій концентрація модифікатора матриці була постійною 0,001 М, мінералізація близько 10 г/л, а концентрація Плюмбуму змінювалась від 0,1 до 0,5 мкг/мл.

В другій серії (рис.2) концентрація ХМ (аскорбінова кислота) була постійною – 0,001 моль/л, концентрація Плюмбуму змінювалась від 0,1 до 0,5 мкг/мл, мінералізація при такій концентрації металу становила 1, 4 і 8 г/л. Всі розчини підкислювалися нітратною кислотою до рН 0,5.

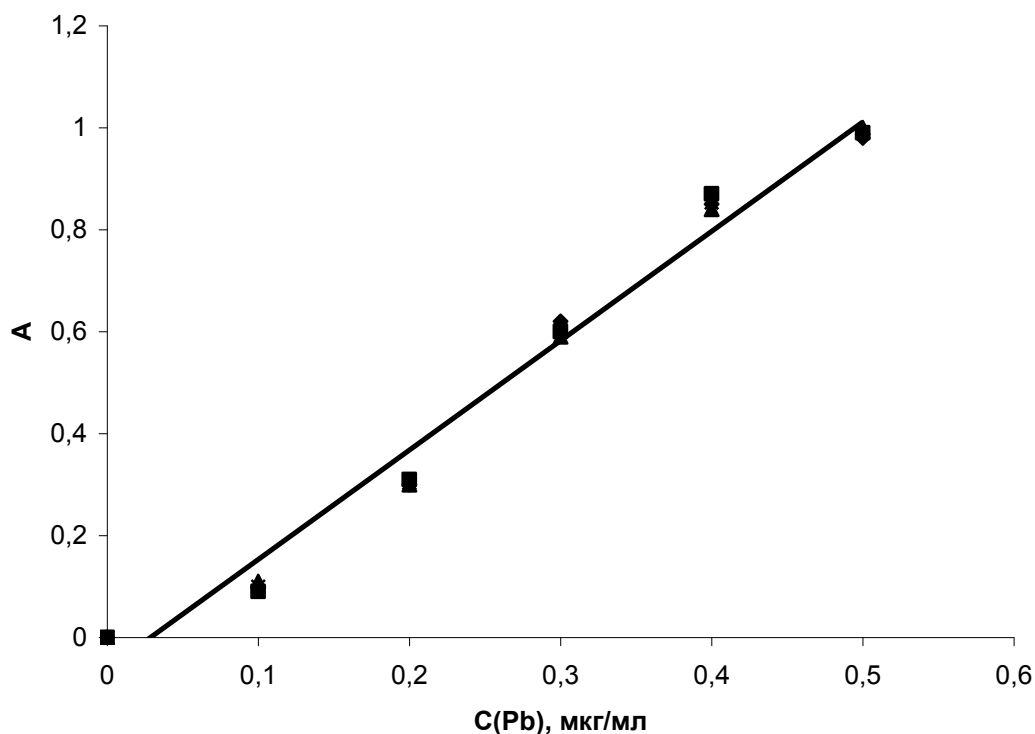


Рис 2. Залежність аналітичного сигналу Плюмбуму від його концентрації при різній мінералізації природних вод в присутності 0,001 моль/л аскорбінової кислоти (мінералізація: ■- 1 г/л, ▲ – 4 г/л, ● – 8 г/л).

Результати досліджень показують, що при значній мінералізації природних вод кращі результати спостерігаються при визначенні Плюмбуму в присутності аскорбінової кислоти: при цьому спостерігається вища чутливість, градувальний графік характеризується більшою лінійністю; також покращуються умови атомізації і відтворюваність результатів вимірювань. З рис.2 видно, що із зміною мінералізації води залежність аналітичного сигналу Плюмбуму в присутності аскорбінової кислоти практично не залежить від мінералізації. Характеристична маса Плюмбуму становить 88 пг при об'ємі проби, що вводиться в атомізатор 10 мкл. Межа виявлення аналітичної процедури обчислена за [14] становить 0,058 мкг/мл, межа кількісного визначення 0,110 мкг/мл.

Визначення Плюмбуму в модельних розчинах.

Визначення проводили методом «введено-знайдено». Для цього було приготовлено серію модельних розчинів, в яких мінералізація була сталою (2 г/л), концентрація аскорбінової кислоти 0,001 М, а концентрація Плюмбуму змінювалась. Всі розчини підкислювалися додаванням 1мл нітратної кислоти (1:1). Загальний об'єм кожного розчину становив 25 мл.

Концентрацію Плюмбуму в штучних розчинах визначали за калібрувальним графіком побудованим таким чином: готували серію розчинів в яких концентрація аскорбінової кислоти була 0,001 М, мінералізація 2 г/л, а концентрація свинцю змінювалась від 0,1 до 0,5 мкг/мл. Одержані результати наведено в таблиці 4.

Таблиця 4. Результати визначення свинцю в модельних природних водах, (n = 3, P = 0,95)

Введено, мкг/мл.	Знайдено, мкг/мл. $\bar{X} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$
0,082	0,089 ± 0,009
0,33	0,31 ± 0,04
0,165	0,16 ± 0,01
0,41	0,38 ± 0,05
0,25	0,23 ± 0,03
0,49	0,44 ± 0,06
0,45	0,44 ± 0,02
0,25	0,26 ± 0,02
0,12	0,10 ± 0,02
0,21	0,19 ± 0,02

Видно, що методика характеризується задовільною правильністю і відтворюваністю.

Методика визначення Плюмбуму в природних водах з мінералізацією до 10 г/л.

Проби води фільтрувались від механічних домішок та консервували підкисленням нітратною кислотою (1:1). Визначення Плюмбуму проводили після 25-кратного концентрування випаровуванням. Далі додавали модифікатор матриці так, щоб у кінцевому розчині його концентрація становила 0,001 моль/л. Визначення Плюмбуму проводили за умов (температурна програма), встановлених раніше.

Об'єктами досліджень була річкова вода (р. Либідь, середня мінералізація 0,905 г/л), і озерна вода (гирло озера Голосіївського парку, мінералізація 2 г/л). Отримані результати наведено в табл. 5.

Таблиця 5. Визначення РЬ в природних водах (n = 6, P = 0,95)

Місце відбору проби.	$C_{Pb}, \text{мг/л}$ $\bar{X} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$
р. Либідь (гирло)	< 0,04
Нижнє озеро Голосіївського парку	0,276 ± 0,016

Висновки:

1. Досліджено вплив мінералізації природних вод на атомізацію Плюмбуму. Результати свідчать, що при збільшенні мінералізації природних вод аналітичний сигнал Плюмбуму зменшується більш ніж на 60%.
2. Для усунення депресуючого впливу матриці природних вод проведено дослідження впливу ХМ, які б усували, або стабілізували негативний вплив солевого складу на процес атомізації. Встановлено, що за вибраних умов атомізації Плюмбуму різні модифікатори матриці по-різному впливають на аналітичний сигнал. Кращі результати спостерігаються при визначенні

Плюмбуму в присутності аскорбінової кислоти: чутливість збільшується в 2 рази; покращуються умови атомізації і метрологічні характеристики вимірювань.

3. Розроблена методика визначення Плюмбуму в природних водах з мінералізацією до 10 г/л атомно-абсорбційним методом з електротермічною атомізацією в присутності аскорбінової кислоти. Характеристична концентрація становить 0,058 мкг/мл.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Полянский Н.Г. Аналитическая химия элементов. Свинец. – М.: Наука, 1986. – 247 с.
2. Рейли К. Металлические загрязнения пищевых продуктов: Пер. с англ. – М.: Агропромиздат, 1985. – 184 с.
3. Беспаятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.
4. Фомин Г.С.. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во Протектор. 2000. – 848С.В.
5. Ермаченко Л.А., Ермаченко В.М. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью. М.: ПАИМС, 1998. 219 с.
6. Welz, M. Sperling, *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd edition, Wiley-VCH, Weinheim, 1999
7. Camel V. Solid phase extraction of trace elements // *Spectrochim. Acta B.* – 2003. – Vol.58. – P.1177–1233
8. Madson de Godoi Pereira, Marco Aure'lio Zezzi Arruda Trends in Preconcentration Procedures for Metal Determination Using Atomic Spectrometry Techniques // *Microchim. Acta.* – 2003. – Vol.141. – P.115–131.
9. Owen T. Butler, Jennifer M. Cook, Chris F. Harrington, Steve J. Hill, John Rieuwerts and Douglas L. Miles Atomic spectrometry update. Environmental analysis // *J. Anal. At. Spectrom.* - 2009. – Vol.24. – P.131-177

10. Volynsky A. B. Comparative efficacy of platinum group metal modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry // Spectrochim. Acta B. – 2004. – Vol.59. – P. 1799– 1821.
11. Коростелев Т.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ.- М.:Химия,1967.-304 с.
12. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в поверхностных водах. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 270 с.
13. Алемасова А.С. Высокотемпературные процессы превращения комплексообразователей и комплексов металлов в атомно-асборбционном анализе – Донецк: Изд-во ДонГУ, 1997. – 297 с.
14. ДСТУ ISO 11843-2:2004 Статистичний контроль. Здатність до виявлення. Частина 2. Методологія у випадку лінійного калібрування (ISO 11843-2:2000, IDT)

ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СВИНЦА (Pb) В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ
ХИМИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ

В.Б. Ищенко,

В.М. Ищенко.

Т.К. Панчук

Разработана методика электротермического атомно-абсорбционного определения свинца в природных водах с разной минерализацией. Исследовано влияние макрокомпонентного состава природных вод на атомизацию в графитовой кювете. Показано, что оптимальным химическим модификатором является аскорбиновая кислота при её концентрации в растворе 0,001 моль/л. Методика проверена при анализе модельных растворов и реальных объектов.

Ключевые слова: электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия, химические модификаторы, природные воды.

ELECTROTHERMIC ATOMIC-ABSORPTION DETERMINATION OF LEAD (II)
IN NATURAL WATERS WITH THE APPLICATION OF ORGANIC
COMPLEXING AGENTS AS CHEMICAL MODIFIERS

V.B. Ischenko,

V.M. Ischenko,

T.K. Panchuk

New method of electrothermic atomic-absorption determination of lead (II) in natural waters with high salt content has been developed. It was shown, that $0.001 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ascorbic acid is effective as chemical modifier. To test the method applicability synthetic and natural waters were analyzed.

Keywords: electrothermic atomic-absorption spectrometry, chemical modifiers, natural waters.