

ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНЕ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ХРОМУ В ПРИРОДНИХ ВОДАХ

В.М.ЩЕНКО, кандидат хімічних наук, Національний університет харчових технологій,

Т.К.ПАНЧУК, кандидат хімічних наук, Національний університет біоресурсів і природокористування України

Розроблено методику електротермічного атомно-абсорбційного визначення Хрому в природних водах з різною мінералізацією. Досліджено вплив макрокомпонентного складу природних вод на атомізацію в графітовій кюветі. Встановлено, що оптимальним хімічним модифікатором при електротермічному визначенні Хрому в природних водах є калій хлорид з концентрацією в розчині 0,2 моль/л. Методику перевірено на модельних розчинах, а також на реальних об'єктах природних вод.

Для екології важливе значення має визначення окремих елементів, їх сполук в об'єктах довкілля. Це пов'язано з тим, що майже всі елементи Періодичної системи входять до складу живих тканин, причому кожен елемент може відігравати двояку роль – біогенну і токсичну. Хром є важливим мікробіогенним елементом, який відіграє роль активатора ферментів і вітамінів. Для організму людини отруйними є сполуки Хрому VI, які викликають подразнення і запалення слизової оболонки носа, а при тривалій дії викликають загальне захворювання організму [1]. Вміст Хрому в природних водах коливається в межах $n \cdot 10^{-1}$ - $n \cdot 10^1$ мкг/л. Для питної води гранично допустима концентрація становить 0,5 мг/л для Хрому(III) і 0,05 мг/л для Хрому(VI) [2].

Тому, питання швидкого і ефективного визначення Хрому в природних водах є актуальним. Поширеним методом визначення загального вмісту Хрому є фотометричний метод з дифенілкарбазидом [3], який застосовують при концентраціях Хрому від 0,01 до 1 мг/мл. Більш експресним і чутливим методом є атомно-абсорбційний аналіз, який широко застосовується для визначення Хрому в різних матеріалах і об'єктах довкілля [4,5]. В наш час все більш широке застосування набуває неполуменевий спосіб атомізації - електротермічний у графітовій кюветі (ЕТААС метод) [6, 7].

Чутливість методу ЕТААС для прямого визначення Хрому в природних водах може бути недостатньою. У цьому випадку необхідно використовувати концентрування. Одним із поширених методів концентрування природних вод є випаровування, яке не потребує складного устаткування та дефіцитних реактивів. Оскільки природні води можуть бути різні за макрокомпонентним складом, а при випаровуванні вміст макрокомпонентів буде збільшуватись, то

при подальшому електротермічному атомно-абсорбційному аналізі матричний склад може проявляти депресуючу або стимулюючу дію на визначення Хрому [8, 9]. У випадках, де після випаровування може бути сильний вплив макрокомпонентного складу природної води, використовують метод стандартних добавок. Цей метод дозволяє у певній мірі врахувати вплив макрокомпонентного складу, проте збільшує затрати часу на проведення аналізу і характеризується поганою прецизійністю. В монографії [8] наводяться дані дослідження впливу добавок органічних комплексоутворюючих реагентів на аналітичний сигнал і показано, що за допомогою цих реагентів можна модифікувати і знешкодити вплив основи об'єктів, що аналізуються.

Мета роботи - визначити оптимальні умови атомізації Хрому у графітовій кюветі; дослідити вплив макрокомпонентного складу природних вод на аналітичний сигнал Хрому; розробити методику атомно-абсорбційного визначення Хрому в природних водах з попереднім концентруванням шляхом випаровування останніх та подальшою атомізацією концентрату у графітовій кюветі.

Роботу проводили на спектрофотометрі «Сатурн-3П-1». Реєстрацію аналітичного сигналу вели за допомогою програмного забезпечення виробництва НВО «Семі» (м. Суми).

В таблицях 1 і 2 наведено умови роботи спектрофотометра «Сатурн 3 П1» та температурна програма визначення Хрому. У роботі використовували дейтерієвий коректор неселективного поглинання і захисний інертний газ – аргон кваліфікації "ч.д.а."

Таблиця 1. Умови роботи спектрофотометра «Сатурн 3 П1» при визначенні Хрому

Аналітична лінія Cr, нм	357,9
Щілина монохроматора, нм	0,2
Струм лампи, мА	20
Час інтегрування сигналу, с.	3

Таблиця 2. Температурна програма визначення хрому ЕТААС-методом (Об'єм проби 10 мкл)

Крок програми	Температура, К	Час, с.	Вихід газу, дм ³ /хв
Висушування проби	343	10	3
Висушування проби	373	15	3
Піроліз	873	5	3
Атомізація	2773	5	-

Очистка кювети	2373	3	3
----------------	------	---	---

Дослідження показали, що за оптимальних умов величина аналітичних сигналів для Хрому III і Хрому VI практично однакова і перебуває у межах допустимої похибки приладу. Тому подальші дослідження проводили з розчинами, що містили Хром (III). Стандартний розчин Хрому (2 мг/мл) готували розчиненням точної наважки металічного хрому кваліфікації «хч» у хлоридній кислоті кваліфікації «хч».

Відомо, що основними макрокомпонентами природніх вод є гідрогенкарбонат, сульфат-, хлорид-, фосфат- іони, а також такі катіони, як NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} [3]. Для дослідження впливу названих іонів на атомізацію Хрому брали таку їх концентрацію, яка може бути в природніх водах низької мінералізації з врахуванням їх концентрування шляхом випаровування із об'єму 0,5 - 1,0 л води до об'єму 25 мл. Гідрогенкарбонати при обробці концентрату кислотою розкладаються. Хлорид-, нітрат-, сульфат- і фосфат- іони при цьому накопичуються у концентраті. Було перевірено вплив вказаних аніонів на атомізацію Хрому при встановлених оптимальних умовах. Для цього створювали серію штучних розчинів, в яких концентрацію аніонів імітували солями амонію. Виходили з того, що на останній стадії піролізу ($t^0 = 600^0\text{C}$) амонійні солі розкладаються і видаляються із робочої зони під час продування кювети захисним інертним газом, а в матриці залишається компонента аніону. Одночасно, через всі стадії аналізу завжди проводили розчин контрольного досліджу. Результати досліджень наведені на рис. 1.

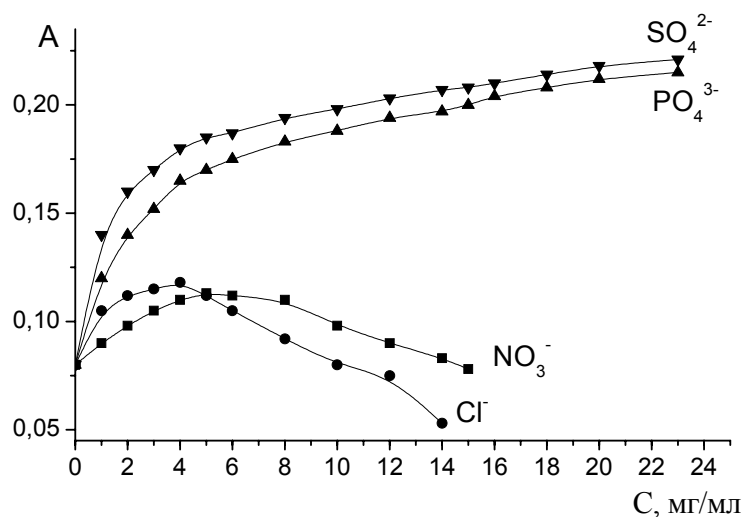


Рис. 1. Вплив аніонної компоненти природніх вод на атомізацію Хрому. $C(\text{Cr}^{3+}) = 0,08$ мкг/мл.

Як видно із рисунка, збільшення концентрації хлорид- та нітрат-іонів призводить до деякого збільшення аналітичного сигналу Хрому. Так при вмісті хлорид- і нітрат- іонів 5 мг/мл, аналітичний сигнал Хрому підвищується на

40%, але при подальшому збільшенні концентрації цих аніонів до 15 мг/мл просліджується значна депресуюча дія на абсорбцію Хрому. У нітратних розчинах величина аналітичного сигналу Хрому наближається до початкового значення, а у хлоридних розчинах зменшується на 40% по відношенню до початкового значення. Сульфат- і фосфат- іони збільшують аналітичний сигнал Хрому майже удвічі, а при їх концентрації більше 5 мг/мл спостерігається повільне зростання величини абсорбції. Слід зазначити, що збільшення вмісту сульфатів і фосфатів призводить до утворення в процесі атомізації великої кількості парів оксидів Сульфуру і Фосфору, які можуть спричинити неатомне поглинання [4].

Було вивчено вплив катіонної компоненти природних вод. Оскільки у процесі пробопідготовки природних вод шляхом випарювання, додається нітратна або хлоридна кислота, то подальші дослідження проводили із нітратних або хлоридних розчинів. Концентрацію катіонів створювали таку, яка може бути максимальною при випаровуванні природних вод з об'єму 1,0 л води до об'єму 25 мл. На рис.2 наведено результати досліджень впливу хлоридів деяких металів на атомізацію Хрому. Видно, що катіони Феруму стимулюють процес атомізації Хрому із хлоридних і нітратних розчинів. Таку ж дію має катіон Натрію в хлоридних розчинах, хоча в нітратних розчинах при вмісті іонів Натрію більше 1 мг/мл настає стабілізація аналітичного сигналу Хрому. Катіони Кальцію і Магнію, як в хлоридних, так і в нітратних розчинах, спочатку різко збільшують величину абсорбції Хрому, після чого вона стабілізується. Збільшення вмісту Калію практично не впливає на процес атомізації Хрому, що дає можливість використання солей Калію, як модифікаторів матриці природних вод. Цей факт було перевірено на штучних розчинах природних вод з різною мінералізацією (від 0 до 3 г/л). Концентрацію катіонів-макрокомпонентів створювали додаванням до дистильованої води хлоридів або нітратів, а концентрацію хлориду (нітрату) калію у розчинах створювали таку, щоб вміст іонів Калію становив 7,8 мг/мл, а хрому - 0,08 мг/л. Результати досліджень показали, що величина аналітичного сигналу Хрому у всіх випадках практично однакова і лежить у межах похибки приладу. Це дає можливість запобігти впливові макрокомпонентного складу природних вод на визначення Хрому. Додаткові дослідження показали, що використовуючи штучні розчини, з добавкою калій хлориду, можна проводити аналіз природних вод на вміст Хрому за калібрувальним графіком.

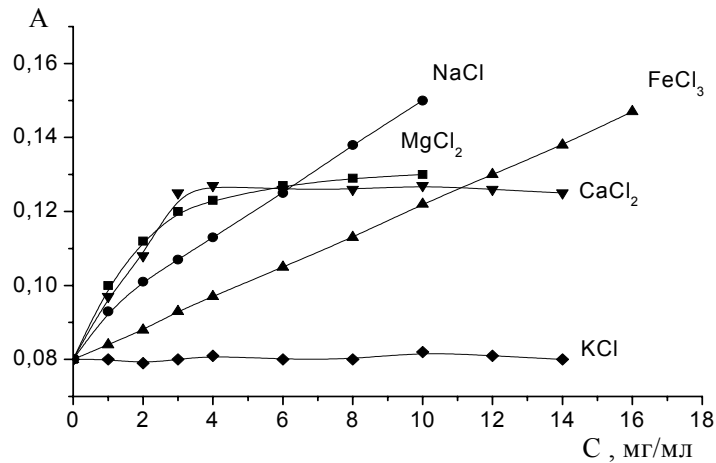


Рис. 2 Атомізація Хрому з хлоридних розчинів у присутності катіонної компоненти. $C(\text{Cr}^{3+}) = 0,08$ мкг/мл.

Проведені дослідження дозволили розробити методику визначення Хрому атомно-абсорбційним методом з використанням електротермічного атомізатора, яка полягала в наступному.

Пробу води відбирають відповідно до ГОСТ 17.1.5-85. Пробопідготовку проводять наступним чином: 1,0 л води випаровують порціями в скляному стакані місткістю 0,7-1,0 л, в який було поміщено кілька порцелянових кип'ятильників для прискорення випаровування. Коли в стакані лишилося приблизно 5-10 мл води, додають 1-2 мл концентрованого розчину HNO_3 кваліфікації «хч» і кількісно переносять в мірну колбу місткістю 25 мл. Потім додають модифікуючий розчин з врахуванням, щоб концентрація іонів Калію становила 7,8 мг/мл, доводять до мітки дистильованою водою, перемішують і подають в атомізатор спектрофотометра. Концентрацію Хрому в досліджуваних розчинах визначають за градуовальним графіком, який будують за штучними розчинами. Останні готують таким чином: в серію мірних колб місткістю 25 мл вносять стандартний розчин Хрому в межах 0,01-0,1 мкг/мл, додають модифікуючий розчин з розрахунку, щоб концентрація іонів Калію становила 7,8 мг/мл, додають по 2 мл концентрованого розчину HNO_3 , доводять дистильованою водою до мітки, перемішують і аналізують за апаратних умов встановлених раніше.

За даною методикою проаналізовано природні води в м. Києві. Отримані результати наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Результати аналізу природних вод розробленою методикою, мг/л
($P=0,95$, $n=3$)

Місце відбору проби	Вміст Хрому

	$\bar{X} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$
м. Київ, Голосієво, артезіанське джерело, 115 м	0,083±0,002
м. Київ, вул. Кіквідзе, артезіанське джерело, 90 м	0,063±0,001
м. Київ, Совки, джерело	0,11±0,02
м. Київ, Нижні Сади 11, криниця, 6 м	0,10±0,01
м. р. Либідь, в районі Столичного шосе	0,29±0,02

Висновок

У роботі показано, що застосування калій хлориду в якості хімічного модифікатора дозволяє усунути заважаючий вплив макрокомпонентів при електротермічному атомно-абсорбційному визначенні Хрому у високомінералізованих матрицях. Метрологічні характеристики розробленої методики електротермічного атомно-абсорбційного визначення Хрому перевірені на реальних об'єктах. Встановлено, що методика характеризується достатньою відтворюваністю.

Література

1. Рейли К. Металлические загрязнения пищевых продуктов: Пер. с англ. – М.: Агропромиздат, 1985. – 184 с.
2. Беспмятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.
3. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища. –К.: Либідь, 1996. – 304 с.
4. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М.: Техносфера, 2009. – 783 С.
5. Ying Gu and Xiashi Zhu Speciation of Cr(III) and Cr(VI) ions using a β -cyclodextrin-crosslinked polymer micro-column and graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Microchimica Acta*. – 2011. – Vol.173, Issue 3-4, – P.433-438.
6. Teresa Siles Cordero, Elisa I. Vereda Alonso, Amparo Garcera de Torres and Josep M. Cano Pavorn Development of a new system for the speciation of chromium in natural waters and human urine samples by combining ion exchange and ETA-AAS // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2004. – Vol. 19. – P. 398–403.
7. Irina Karadjova Determination of Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and Pb in natural waters, alkali and alkaline earth salts by electrothermal atomic absorption spectrometry after preconcentration by column solid phase extraction // *Microchimica Acta*. – 1998. – 1998. – Vol. 130. – P.185-190.

8. Алемасова А. С. Высокотемпературные процессы превращения комплексообразователей и комплексов металлов в атомно-абсорбционном анализе. - Донецк, 1997.
9. Wang Fuyi and Jiang Zucheng Study of the determination of trace amounts of chromium by electrothermal atomic absorption spectrometry with a poly(tetrafluoroethylene) slurry as a chemical modifier // Anal. At. Spectrom. – 1998. – Vol.13. – P.539–542.

Электротермическое атомно-абсорбционное определение Хрома в природных водах

В.Н. Ищенко

Т.К. Панчук

Разработано методику электротермического атомно-абсорбционного определения Хрома в природных водах с различной минерализацией. Исследовано влияние макрокомпонентного состава природных вод на атомизацию в графитовой кювете. Показано, что оптимальным химическим модификатором при определении Хрома в природных водах является калий хлорид с концентрацией в растворе 0,2 моль/л. Методику проверено на модельных растворах, а также на реальных объектах природных вод.

Electrothermic atomic-absorption determination of Chromium in natural waters

V.N. Ischenko

T.K. Panchuk

The method of electrothermal atomic absorption determination of chromium in natural waters with different mineralization has been developed. The influence of macrocomponents of natural water of atomization in the graphite cuvette has been investigated. It is established that the optimal chemical modifier in electrothermal determination of chromium in natural waters is a potassium chloride solution with a concentration in 0.2 mol / liter. Method is tested on model solutions and real samples of natural waters.