

УДК 543.422

ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ (Pb, Cd) И ДРАГОЦЕННЫХ (Au) ЭЛЕМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНИКИ ДОЗИРОВАНИЯ СУСПЕНЗИЙ И ПАЛЛАДИЙУГЛЕРОДНЫХ МОДИФИКАТОРОВ*А. С. Алемасова, П. В. Белицкий, Н. В. Алемасова*

Предложен новый палладийуглеродный модификатор и оценена его эффективность при прямом электротермическом атомно-абсорбционном определении содержания свинца в суспензии растительных материалов и золота в суспензии полиметаллической руды.

Ключевые слова: электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия, свинец, кадмий, золото, палладийуглеродные модификаторы.

Введение. В работе решается актуальная проблема в области электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии (ЭТААС) – улучшение метрологических характеристик ЭТААС анализа твердых проб. Стадия растворения или сплавления твердых проб нередко приводит к загрязнению образца и потере аналита, а использование большого количества кислот или плавней является причиной завышенных значений холостого опыта и ведет к ухудшению метрологических характеристик методик. В настоящее время существует два варианта анализа твердых проб. Первый метод заключается во введении твердой пробы непосредственно в графитовую трубку атомизатора [1]. Второй включает в себя приготовление суспензии, представительная аликвота которой вводится в атомизатор (так называемая «техника дозирования суспензий – slurry sampling») [2, 3]. Прямой атомно-абсорбционный анализ твердых проб имеет много недостатков: сложное инструментальное исполнение, сложность приготовления образцов сравнения, плохая гомогенность проб, малая представительность, матричные эффекты, высокое неспецифическое поглощение [4].

Техника дозирования суспензий позволяет объединить существенные преимущества прямых методов анализа твердых и жидких образцов. Сокращается время подготовки пробы к анализу, снижается расход реактивов, улучшаются метрологические параметры результатов определения. Однако при этом возможен рост неселективного сигнала из-за присутствия матричных компонентов. Устранить матричные помехи возможно с использованием специально вводимых в суспензию веществ – химических модификаторов.

Эффективными модификаторами суспензий являются модификаторы на основе активированного угля, пропитанного растворами неорганических солей, которые также применяют в виде суспензий. Так, авторы [5-7] использовали палладий содержащий активированный уголь в качестве сорбента-модификатора для предварительного концентрирования арсина из образцов природной воды с последующим определением мышьяка методом ЭТААС с дозированием в графитовую печь водных суспензий сорбента-модификатора. Палладийуглеродные модификаторы на основе активированного угля и карбонизованной ореховой скорлупы показали свою высокую эффективность при ЭТААС определении свинца и кадмия в суспензиях карбонизированных образцов проб с высоким содержанием органической матрицы [8].

Целью данной работы являлось исследование эффективности палладийуглеродных модификаторов при определении свинца и кадмия, а также золота в суспензиях растительных материалов и полиметаллической руды. В работе использовали Александрийский бурый уголь (АБУ), пиролизный графит МПГ и модифицированные высокопористые угли, полученные из Александрийского бурого угля путем модифицирования их КОН (быстрого и медленного нагрева) [9-11]. Последние были предоставлены отделом химии угля института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко.

Построение решения задачи. При использовании металлуглеродных модификаторов в ЭТААС в первую очередь необходимо выяснить степень чистоты угля, т.к. высокая чувствительность метода выдвигает высокие требования к чистоте исходных реагентов и к величине холостого опыта. Химическая природа угля и способ его получения оказывают влияние на величину неселективного (неатомного) поглощения. В предварительных опытах было установлено, что наиболее приемлемым углем для получения палладийуглеродных модификаторов для определения свинца и кадмия является Александрийский бурый уголь, модифицированный КОН при медленном нагреве (АУ-К_{м.н.}).

Для выяснения стабильности водно-угольных суспензий нами были изучены характеристики устойчивости водно-угольных суспензий с концентрацией 40 мг/мл методом осветленного слоя [12]. Установлено, что наиболее устойчивая суспензия получается при использовании модифицированного Александрийского угля медленного нагрева – время появления двухсантиметрового осветленного слоя составляет 230 секунд.

Палладийуглеродный модификатор (Pd-AУ-K_{м.н.}) получали описанным ранее в литературе методом пропитки [8] и методом сорбции соединений палладия на угле в статических условиях. По методу пропитки навеску угля массой 0,20 г помещали в бюкс, приливали 2 мл раствора Pd(NO₃)₂ с концентрацией 0,025 моль/л, перемешивали. Концентрация палладия в таком модификаторе составляла 1,2%. Бюкс помещали в сушильный шкаф и высушивали уголь при температуре 105°C до постоянной массы. После высушивания модификатор измельчали.

По методу сорбции навеску угля массой 0,40 г переносили в коническую колбу, приливали 10 мл стандартного раствора палладия(II) с концентрацией 1 мг/мл. Добавляли раствор гидроксида калия с концентрацией 1 моль/л для создания pH ~ 8-9 и встряхивали 45 минут. По окончании сорбции уголь отфильтровывали через фильтр Шотта, высушивали. Фильтрат после сорбции анализировали на содержание в нем остаточного палладия пламенным атомно-абсорбционным методом. По количеству остаточного палладия судили о степени сорбции палладия углем.

При дозировании суспензий в графитовую печь их нужно периодически встряхивать с целью гомогенизации. Учитывая это, нами было исследовано межфазное распределение солей палладия в гетерофазных системах суспензий модификаторов, полученных двумя методами – сорбцией и пропиткой. Полученные данные представлены в табл. 1.

Степень десорбции Pd с модификатора при десятикратном интенсивном встряхивании суспензии модификатора

Таблица 1

Модификатор	Способ получения модификатора	Степень десорбции Pd при гомогенизации суспензии, %
Pd-AУ-K _{м.н.}	Пропитка угля раствором Pd(II) и высушивание при 105°C	6,0
	Сорбция Pd(II) на угле, pH 8-9	0

Из данных табл. 1 видно, что для модификатора, полученного путем сорбции Pd(II) на угле, многократное встряхивание при гомогенизации суспензии модификатора не приводит к десорбции палладия и его концентрация в твердых частицах суспензии модификатора не меняется. Следовательно, термостабилизирующая способность такого модификатора будет оставаться постоянной во всех опытах.

Было изучено влияние концентрации палладия, сорбированного на модификаторе, на термостабилизирующую способность последнего при ЭТААС определении свинца и кадмия (рис. 1).

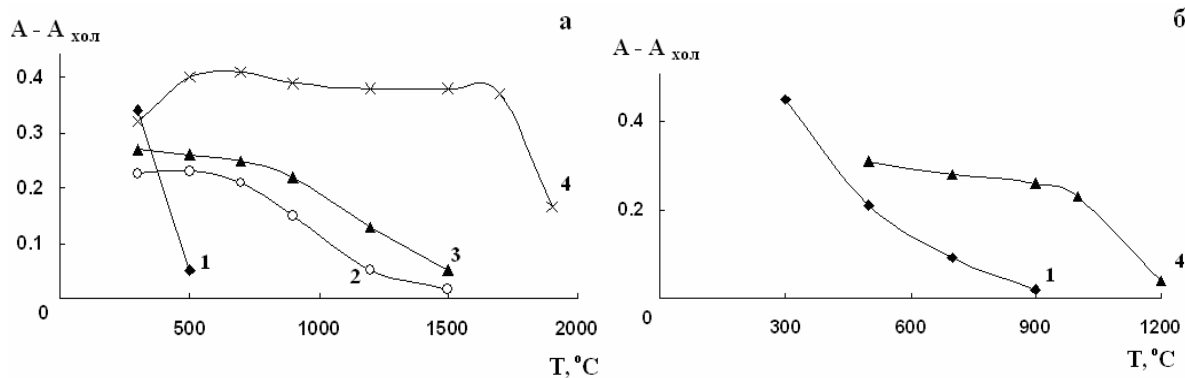


Рис. 1. Кривые пиролиза свинца (а) и кадмия (б): 1 – водные растворы; 2–4 – суспензии модификатора с массовой долей палладия (в %): 2 – 0,5; 3 – 1,5; 4 – 2,5.

Из данных рис. 1 видно, что наибольшую термостабилизирующую способность имеет модификатор с массовой долей палладия 2,5%. В его присутствии максимально допустимая температура стадии пиролиза может быть увеличена на 600°C для кадмия и на 1500°C для свинца.

Проведенные исследования были использованы нами при разработке ЭТААС методики определения свинца в растениях с использованием техники дозирования суспензий и палладийуглеродного модификатора. В качестве объекта исследования были выбраны растения, произрастающие в устье реки Новая Крынка. Пробы были подготовлены студентами и аспирантами биологического факультета ДонНУ.

Определение концентрации свинца проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре Сатурн-3 с электротермическим атомизатором серии Графит на резонансной линии 283,3 нм; ширина щели монохроматора 0,2 нм; источник резонансного излучения – лампа с полым катодом ЛТ-2.

Растения были предварительно высушены, измельчены и просеяны через сито с диаметром отверстий 0,5 мм. Суспензии растений готовили путем гомогенизации навески 0,200 г растений и 0,100 г полученного ранее методом сорбции химического модификатора Pd-AУ-K_{м.н.} с 5 мл 5% раствора глицерина с целью дополнительной стабилизации суспензии. Согласно данным работы [13] глицерин является оп-

тимальним стабилизатором водно-угольних суспензій при визначенні свинцю. Холостий опыт готовили таким же образом без растений.

Суспензію енергично перемешивали встряхиванием в течение 10-15 секунд, отбирали аликвоту 20 мкл ручным дозатором и помещали ее на графитовую платформу в печи. Нагрев атомизатора осуществляли по следующей программе: сушка – 100°C, 20 с; пиролиз – 1800°C, 30 с; атомизация – 2200°C, 5 с. Работу осуществляли по однолучевой схеме с дейтериевым корректором фона. Регистрировали интегральную интенсивность аналитического сигнала. Концентрацию свинца находили по методу добавок. Для этого к приготовленной суспензии, как было описано ранее, добавляли аликвоты стандартного раствора свинца до получения необходимой концентрации. С целью проверки правильности полученных результатов параллельно проводили атомно-абсорбционное определение свинца после предварительного кислотного вскрытия проб растений, которое проводили по стандартной методике [14]. Полученные данные представлены в табл. 2.

Таблица 2
Определение свинца в растениях, произрастающих в устье реки Новая Крынка (P = 0,95; n = 3)

Метод анализа	Содержание свинца в пробе, мг/кг	Относительное стандартное отклонение S_r
ЭТААС с использованием техники дозирования суспензии и палладийуглеродного модификатора	2,42 ± 0,24	0,04
ЭТААС после кислотного вскрытия проб	1,83 ± 0,76	0,17

Проверка результатов, полученных двумя методами, по F и t-критериям свидетельствует, что различие между средними значениями результатов двух сравниваемых выборок статистически не значимо, что подтверждает правильность результатов, полученных по новой методике новой методики.

Золото в рудах традиционно определяют атомно-абсорбционным методом после длительного и трудоемкого переведения пробы в раствор (сплавлением или кислотным разложением) [15-18]. В случае низкого содержания золота в пробах проводят его предварительное концентрирование. Например, ЭТААС определение золота в бедных рудах проводят с предварительным экстракционным концентрированием изоамиловым спиртом, а также метилизобутилкетонем [19].

Нами была исследована возможность прямого определения массовой доли золота в полиметаллической руде с использованием техники дозирования суспензии и химического модификатора. В качестве химических модификаторов суспензий исследовали нитрат никеля, разрыхляющие и сульфидирующие добавки – хлорид аммония, диэтилдитиокарбамат натрия, серу, палладийуглеродный модификатор Pd-AU-K_{м.н.}.

Эффективность модификатора оценивали по приросту абсорбционности золота в суспензии руды в присутствии модификатора и без него (отношение A/A_0), а также по величине относительного стандартного отклонения результатов измерения абсорбционности золота S_r . Полученные данные представлены в табл. 3.

Таблица 3
Эффективность химических модификаторов при ЭТААС определении золота в полиметаллической руде с использованием техники дозирования суспензий (n = 3; P = 0,95); концентрация суспензии руды – 30 мг/мл; концентрация модификатора – 6 мг/мл

Модификатор	A/A_0	S_r
Без модификатора	–	0,31
Нитрат никеля	1,1	0,37
Диэтилдитиокарбамат натрия	1,0	0,25
Сера	1,0	0,45
Палладийуглеродный модификатор Pd-AU-K _{м.н.}	1,2	0,32

Из полученных данных видно, что синтезированный нами палладийуглеродный модификатор, а также традиционно используемые модификаторы практически не влияют на чувствительность и сходимость ЭТААС определения золота, а в случае серы даже ухудшают сходимость. Это может быть обусловлено вероятным механизмом атомизации золота, который сводится в испарению золота $Au_{тв} \rightarrow Au_{г}$. В полиметаллической руде золото находится в самородном состоянии, не требуется его предварительного восстановления из предатомизационных соединений и модификаторы не эффективны. Дальнейшее определение содержания золота в руде проводили без химического модификатора.

Было установлено, что описанные в литературе температурно-временные программы не подходят для анализа суспензии руды, т.к. по окончании цикла атомизации в печи остается и накапливается сухой

остаток, мешающий дальнейшему определению. Предложена оптимальная температурно-временная программа нагрева атомизатора, представленная в табл. 4, которая обеспечивает полное испарение пробы.

Таблица 4
Температурно-временная программа нагрева атомизатора при определении золота в суспензии полиметаллической руды (концентрация суспензии – 30 мг/мл)

Стадия нагрева	Время, с	Температура, °С
Сушка	25	110
Пиролиз	20	плавный подъем до 200
	40	выдержка при 200
	20	плавный подъем до 300
	60	выдержка при 300
	20	плавный подъем до 600
	60	выдержка при 600
Атомизация	7	2500

Используя приведенную выше температурно-временную программу, было проведено ЭТААС определение золота в суспензии полиметаллической руды. Суспензии готовили следующим образом: навеску тщательно гомогенизированной полиметаллической руды массой 0,150 г помещали в градуированную пробирку вместимостью 10 мл, приливали 5 мл дистиллированной воды. Концентрация руды в суспензии составляла 30 мг/мл. Градуировку проводили по методу добавок. С целью проверки правильности полученных результатов параллельно проводили атомно-абсорбционное определение золота после предварительного кислотного вскрытия руды (анализ раствора).

Кислотное вскрытие проводили следующим образом [20, 21]. Навеску полиметаллической руды массой 1 г, взятую с точностью до четвертого знака, помещали в термостойкий стакан, приливали 20 мл царской водки и выпаривали до влажных солей. Процедуру повторяли несколько раз. Далее прибавляли небольшое количество азотной кислоты, растворяли сухой остаток при слабом нагревании и фильтровали содержимое в мерную колбу вместимостью 25 мл через фильтр «красная лента». Фильтр промывали азотной кислотой (1:5). Разбавляли водой до метки и перемешивали. Аликвоту 20 мкл полученного раствора дозировали на графитовую платформу и проводили определение по следующей температурно-временной программе: сушка – 110°С, 25 с; пиролиз – 610°С, 45 с; атомизация – 2500°С, 5 с. В обоих случаях на стадии атомизации отключали поток аргона во внутренней полости графитовой печи. Работу проводили по однолучевой схеме с дейтериевым корректором фона. Полученные результаты представлены в табл. 5.

Таблица 5
ЭТААС определение массовой доли золота в полиметаллической руде (P = 0,95; n = 3)

Кислотное вскрытие руды, анализ раствора		Прямое дозирование в графитовую печь суспензии полиметаллической руды (30 мг/мл), градуировка методом добавок	
$\bar{C} \pm \delta, \%$	S_r	$\bar{C} \pm \delta, \%$	S_r
$(7,9 \pm 4,2) \cdot 10^{-5}$	0,22	$(8,2 \pm 6,4) \cdot 10^{-5}$	0,31

Проверка результатов двух выборок по F и t-критериям свидетельствуют, что средние значения результатов двух методов принадлежат одной выборке, что подтверждает правильность результатов разработанной нами методики. Видно, что разработанная методика практически не отличается от стандартной методики по сходимости. Предел обнаружения по 3S-критерию составляет $2 \cdot 10^{-5} \%$. Время анализа сокращено с 4-5 часов до 15 минут, при этом исключена работа с летучими токсичными кислотами, что соответствует принципам «зеленой химии».

Таким образом, оптимизированы условия прямого электротермического атомно-абсорбционного определения следов металлов в суспензиях растений, полиметаллической руды. Разработаны новые усовершенствованные методики определения содержания золота в суспензии руды и свинца в суспензиях речных растений с палладийуглеродным химическим модификатором, исследованы метрологические характеристики методик и доказана их правильность сравнением с результатами атомно-абсорбционного метода после кислотного вскрытия проб.

РЕЗЮМЕ

Запропоновано новий паладійуглецевий модифікатор та оцінено його ефективність при прямому електротермічному атомно-абсорбційному визначенні вмісту свинцю в суспензії рослинних матеріалів та золота в суспензії полиметалічної руди.

Ключові слова: електротермічна атомно-абсорбційна спектроскопія, свинець, кадмій, золото, паладійуглецевий модифікатор.

SUMMARY

A new palladium-carbon modifier was proposed and its effectiveness was estimated while direct electrothermal atomic absorption determination of lead content in plant material slurry and gold in polymetallic ore slurry.

Keywords: electrothermal atomic absorption spectroscopy, lead, cadmium, gold, palladium-carbon modifier.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Темердашев З.А. Атомно-абсорбционное определение легколетучих и гидридообразующих элементов / З.А. Темердашев, М.Ю. Бурылин. – Краснодар: Типография «Артг-Офис», 2007. – 217 с.
2. Концентрирование сурьмы и мышьяка на хелатообразующем сорбенте ПОЛИОРГС IX с целью атомно-абсорбционного определения / О.Г. Касимова, Н.И. Щербинина, Э.М. Седых [и др.] // Журн. аналит. химии. – 1984. – Т. 39, № 10. – С. 1823-1827.
3. Орешкин В.Н. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение следов элементов в природных водах с одновременной атомизацией твердого концентрата и взвеси / В.Н. Орешкин, Г.И. Цизин // Журн. аналит. химии. – 2001. – Т. 56, № 11 – С. 1153-1157.
4. Электротермическое атомно-абсорбционное определение мышьяка после автоклавной пробоподготовки / В.А. Орлова, Э.М. Седых, В.В. Смирнов [и др.] // Журн. аналит. химии. – 1990. – Т. 45, № 5. – С. 933-941.
5. Бурылин М.Ю. Определение мышьяка методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии после концентрирования арсина на сорбентах, содержащих палладий / М.Ю. Бурылин, З.А. Темердашев, В.П. Полищученко // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57, № 7. – С. 715-720.
6. Бурылин М.Ю. Концентрирование арсина на палладийсодержащих сорбентах для аналитических целей / М.Ю. Бурылин, З.А. Темердашев, В.П. Полищученко // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2001. – № 4. – С. 6-9.
7. Бурылин М.Ю. Электротермическое атомно-абсорбционное спектрометрическое определение мышьяка с дозированием в графитовую печь водных суспензий палладийсодержащих сорбентов / М.Ю. Бурылин, З.А. Темердашев, В.П. Полищученко // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2001. – № 4. – С. 10-13.
8. Бурылин М.Ю. Атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия методом дозирования суспензий карбонизованных образцов с применением Pd-содержащего активированного угля в качестве модификатора / М.Ю. Бурылин, З.А. Темердашев, С.Ю. Бурылин // Журнал аналитической химии. – 2006. – Т. 61, № 1. – С. 42-49.
9. Получение активированных углей при термоллизе бурого угля, активированного гидроксидом натрия или калия / Ю.В. Тамаркина, Л.А. Маслова, Т.В. Хабарова [и др.] // Вопросы химии и хим. технологии. – 2007. – № 5. – С. 193-197.
10. Адсорбенты из углей и углеродсодержащих отходов / Т.Г. Шендрик, Ю.В. Тамаркина, Т.В. Хабарова [и др.] // Экологическая безопасность: проблемы и пути решения: IV междунар. науч.-практ. конф. : сб. науч. ст. В 2-х т. – Т.2 / УкрНДИЕП. – Х., 2008. – С. 428-433.
11. Адсорбционные свойства углеродных материалов, полученных термоллизом бурого угля в присутствии гидроксидов щелочных металлов / Ю.В. Тамаркина, Л.А. Маслова, Т.В. Хабарова [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2008. – Т. 81, № 7. – С. 1088-1091.
12. Баранова В.И. Практикум по коллоидной химии / В.И. Баранова, Н.М. Бибик, Н.М. Кожевникова; под ред. И.С. Лаврова. – М.: Высш. шк., 1983. – 216 с.
13. Модифицирование концентратов в комбинированных и гибридных атомных и молекулярных абсорбционных методах анализа: монографія / А.С. Алемасова, Т.Н. Симонова, А.Н. Рокун, и др. – Донецк: Вебер, 2009. – 181 с.
14. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов: ГОСТ 26929-94. – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 12 с. – (Межгосударственный стандарт).
15. Юделевич И.Г. Атомно-абсорбционное определение благородных металлов / И.Г. Юделевич, Е.А. Старцева. – Новосибирск: Наука, 1981. – 158 с.
16. Бусев И.А. Аналитическая химия золота / И.А. Бусев, В.М. Иванов. – М.: Наука, 1973. – 262 с.
17. Groenevald T. Determination of gold in ores by atomic absorption spectrometry / T. Groenevald // Anal. Chem. – 1969. – Vol. 41. – P. 1012-1016.
18. Assarsson G.O. Determination of gold in ore by flame atomic absorption spectrometry / G.O. Assarsson, K. Petersen, A.M. Asklund // Z. anal. chem. – 1960. – Vol. 174. – P. 194-199.
19. Law S.L. Comparison between isobutyl methyl ketone and diisobutyl ketone for the solvent extraction of gold and its determination in geological materials using atomic absorption spectrometry / S.L. Law., T.E. Green // Anal. Chem. – 1969. – Vol. 41 – P. 1008-1013.
20. Лом и отходы драгоценных металлов и сплавов. Методы определения золота: ДСТУ 2829.1-94. – Киев: Госстандарт Украины, 1996. – 231 с. – (Национальный стандарт Украины).
21. Самчук А.И. Аналитическая химия минералов / А.И. Самчук, А.Т. Пилипенко. – Киев: Наукова думка, 1982. – 200 с.

Поступила в редакцию 08.11.2011 г.