

## Х и м и я

УДК 543.422

**НЕКОТОРЫЕ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭТААС  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРИДОБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ (AS, SB, SE, TE)  
В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ*****З. А. Темердашев<sup>1</sup>, М. Ю. Бурьлин<sup>2</sup>, А. А. Внукова<sup>3</sup>*****SOME SCIENTIFIC AND METROLOGICAL ASPECTS OF ETAAS DETERMINATION OF  
HYDRIDEFORMING ELEMENTS (AS, SE, SB, TE) IN ENVIRONMENTAL SAMPLES****Temerdashev Z. A., Buryilin M. Yu., Vnukova A. A.**

Nickel nitrate and activated carbon-based composition as a modifier was proposed for ETAAS determination of elements (As, Se, Sb and Te) and it has thermostabilizing properties. Conditions for ETAAS determination of As, Se, Sb and Te with the proposed modifier: pyrolysis and atomization temperatures, the modifier mass and nickel nitrate content in this modifier were optimized. The efficiency of this composition on the base of nickel nitrate and activated carbon was confirmed by analysis environmental samples.

В условиях все возрастающего антропогенного воздействия на окружающую природную среду происходит накопление токсикантов в воде, почве, атмосферном воздухе, растениях, живых организмах и, следовательно, в продуктах питания [1]. Характерной особенностью всех микроэлементов является то, что они жизненно важны для организма, однако, при избытке становятся токсичными и приводят к губительным последствиям [2]. Поэтому в основе всех мероприятий по предотвращению или снижению загрязнений окружающей среды лежит контроль содержания вредных веществ.

При определении следов As, Sb, Se и Te в объектах окружающей среды предпочтительны неразрушающие методы анализа, обладающие высокой чувствительностью и селективностью, так как любая пробоподготовка связана с опасностью загрязнения

проб [3]. Наиболее перспективным в этом отношении является метод электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии (ЭТААС), позволяющий проводить прямое определение элементов (даже в твердых пробах) на уровне пикограммов [4].

Существуют серьезные трудности при ЭТААС определении As, Sb, Se и Te, связанные с высокой летучестью элементов и присутствием подавляющего количества компонентов матрицы в образцах. Для уменьшения подобных влияний широко применяются химические модификаторы матрицы [5,6]. В качестве таковых наибольшее распространение получили различные соединения палладия, никеля, магния и их смеси, а также некоторые органические кислоты (аскорбиновая, щавелевая) [7–11], которые позволяют стабилизировать элементы до 1 000–1 300°C и улучшить метрологические параметры опре-

<sup>1</sup>Темердашев Зауаль Ахлоевич, д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Кубанского государственного университета.

<sup>2</sup>Бурьлин Михаил Юрьевич, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии Кубанского государственного университета.

<sup>3</sup>Внукова Анастасия Александровна, аспирант кафедры аналитической химии Кубанского государственного университета.

деления. Предварительно прокаленную сажу используют для концентрирования и определения гидридобразующих элементов путем внесения полученной суспензии в атолизатор [12]. В работе [4] представлены результаты исследований, которые свидетельствуют об эффективном сочетании модифицирующих свойств металла и углерода специально синтезированными композициями палладия и активированного угля при ЭТААС определении мышьяка.

Целью данной работы является разработка схемы экоаналитического slurry sampling ЭТААС определения токсичных элементов (As, Sb, Se и Te) с использованием модификатора матрицы на основе никеля и активированного угля.

## 1. Экспериментальная часть

В работе использованы: атомно-абсорбционный спектрометр AAS-3 с дитериевой коррекцией неселективного поглощения и блоком электротермической атомизации EA-3 (Carl Zeiss, Германия); атомно-абсорбционный спектрометр SpectrAA с дитериевой коррекцией фона, блоком электротермической атомизации GTA-100 и автодозатором (Varian, Австралия). Дозировку суспензии модификатора и исследуемого раствора в графитовую печь с пиролизическим покрытием (VEB Elektrokohle Lichtenberg, Германия) атолизатора EA-3 производили микродозаторами «Plastomed» объемами 10 и 25 мкл. Графитовые трубки атолизатора GTA-100 снабжены интегрированной платформой. Измеряемым параметром являлась площадь пика (интегральная абсорбция). В качестве источников резонансного излучения служили лампы с полым катодом: мышьяк (ЛТ6М, ООО «Кортек», Россия), селен, теллур (ЛС, «Союзцветавтоматика», Россия); сурьма (Varian, Австралия). Режимы работы спектрометров AAS-3 и SpectrAA приведены соответственно в табл. 1 и 2.

Все используемые в работе реактивы имели квалификацию х.ч. и о.с.ч. Исследуемые растворы элементов с определенной концентрацией готовили разбавлением головных стандартных растворов деионизованной водой с добавкой 2 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  на 100 мл раствора. Для проведения экспериментальных исследований использовались стандартные образцы мышьяка (ГСО

7344–98) и теллура (ГСО 6082–91) с концентрацией элементов 1000 мкг/мл. Головные стандартные растворы остальных элементов готовили самостоятельно с учетом рекомендаций [13]. Нитратный раствор никеля готовили растворением металлической фольги в концентрированной  $\text{HNO}_3$  с содержанием элемента не менее 99,99%. Солянокислый раствор никеля готовили растворением навески  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в воде с добавлением хлористоводородной кислоты (1 мл на 100 мл раствора). Модифицирующие композиции были приготовлены смешиванием 5 г активированного угля (размолотый до тонкодисперсного состояния таблетированный активированный уголь (ЗАО «Медисорб», г. Пермь) и 10 мл раствора никеля (солянокислого, нитратного) с последующим высушиванием смеси при  $110^\circ\text{C}$ . Содержание никеля в конечном продукте регулировали концентрацией металла в растворе перед смешиванием с активированным углем. Таким способом готовили образцы модификаторов составом  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{C}$  и  $\text{NiCl}_2 + \text{C}$ , содержащих 0,5; 1,0; 2,0 и 4,0% Ni.

Термостабилизирующие действие синтезированных композиций изучались по зависимостям аналитического сигнала (АС) элементов от температуры стадий пиролиза и атомизации. Для этого 5 мг модификатора со средним содержанием Ni, равным 2,0%, смешивали с 1 мл раствора исследуемого элемента в стаканчике объемом 2 мл. После гомогенизации суспензии микродозатором «Plastomed» (100 мкл) необходимый ее объем (10 или 25 мкл) дозировали в графитовую печь и включали температурную программу блока EA-3. Исследуемые диапазоны температур указаны в табл. 1 и 2.

Изучение эффективности модифицирующих свойств системы, содержащей никель и углерод, по отношению к анионам проводили измерением АС суспензий растворов с содержанием аниона в диапазоне концентраций 0,05–5,0 г/л. Для сопоставления проводились измерения АС металлов в присутствии известного модификатора — смеси нитратов палладия и магния [14].

Апробация предлагаемой схемы анализа осуществлена slurry-sampling ЭТААС определением содержания мышьяка в стандартном образце состава водорослей морских (ламинарий) ГСО 8243–2003. Для этого готовили суспензии, содержащие навеску растертых в порошок водорослей, 30 мг модификатора

Т а б л и ц а 1

Режимы работы спектрометра AAS-3 и блока атомизации ЕАЗ

| Параметр                     | Элемент                                                                 |       |        |        |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------|--------|--------|
|                              | Мышьяк                                                                  | Селен | Теллур | Сурьма |
| Длина волны, нм              | 193,7                                                                   | 196,0 | 214,3  | 217,8  |
| Щель, нм                     | 0,7                                                                     | 0,8   | 0,2    | 0,2    |
| Ток лампы, мА                | 8,0                                                                     | 11,0  | 8,0    | 10,0   |
| Шаг температурной программы* | Температура, °С/Скорость нагрева, °С·с <sup>-1</sup> /Время выдержки, с |       |        |        |
| – сушка                      | 98/10/20                                                                |       |        |        |
| – термическая обработка      | 400–1 500**/100/10                                                      |       |        |        |
| – атомизация                 | 900–2 500**/>2 000/2                                                    |       |        |        |
| – очистка***                 | 2 600/1 000/3                                                           |       |        |        |

П р и м е ч а н и е: \* — внутренний защитный поток аргона 160 мл/мин, кроме шага атомизации (газ-стоп);

\*\* — исследовалась;

\*\*\* — максимальная скорость внутреннего защитного потока аргона 280 мл/мин.

Т а б л и ц а 2

Режимы работы спектрометра SpectrAA и термического атомизатора

| Стадия                | Температура, °С | Время выдержки, с | Поток газа, л/мин |
|-----------------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| Сушка                 | 1 85            | 5,0               | 3,0               |
|                       | 2 95            | 40,0              | 3,0               |
|                       | 3 120           | 20,0              | 3,0               |
| Термическая обработка | 4 1000–1600*    | 5,0               | 3,0               |
|                       | 5 1000–1600*    | 20,0              | 3,0               |
|                       | 6 1000–1600*    | 2,0               | 3,0               |
| Охлаждение            | 7 100           | 14,9              | 3,0               |
|                       | 8 100           | 20                | 0,0               |
| Атомизация            | 9 2300          | 1,1               | 0,0               |
|                       | 10 2300         | 3,0               | 0,0               |
| Очистка печи          | 11 2600         | 6,0               | 3,0               |

П р и м е ч а н и е: \* — исследовалась.

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{C}$ , 100 мкл  $\text{HNO}_3$ , 100 мкл  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 1,5 мл дистиллированной воды. Концентрацию мышьяка определяли с использованием градуировочной зависимости, определенной по серии рабочих стандартных растворов мышьяка с добавкой вышеуказанного модификатора.

## 2. Результаты и их обсуждение

Основной эффект, который оказывает модификатор матрицы — термическая стабилизация определяемого элемента на стадии предварительной термической обработки. Мерой такого эффекта в исследуемых процессах

выступает величина максимальной температуры на этой стадии, при которой не наблюдаются его потери [6]. Регистрация АС элементов в отсутствии модификатора показала, что при определении As, Se, Sb и Te происходит их нежелательное испарение уже при температуре 500°С. При использовании модификатора состава  $\text{NiCl}_2 + \text{C}$  неселективное поглощение было велико, а АС некорректен. Применение композиции  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{C}$  позволило устранить вышеперечисленные недостатки и повысить температуру термической обработки селена, сурьмы, теллура (до 1 100°С) и мышьяка (до 1 300°С) (рис. 1), что свидетельствует об образовании термостабильных си-

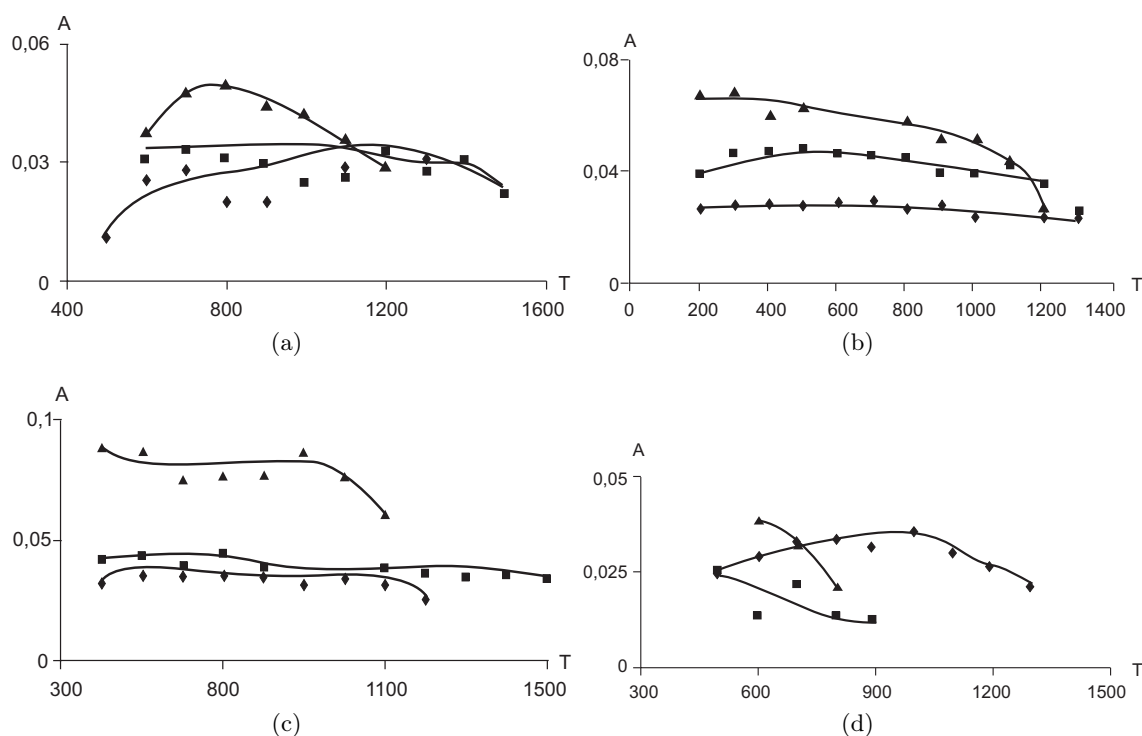


Рис. 1. Пиролизационные зависимости элементов: а) мышьяка, б) селена, в) сурьмы, д) теллура (концентрации элементов в стандартных растворах без модификатора в 2 раза больше, чем в системах с модифицирующими композициями); —▲— без модификатора; —■— с применением композиции  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ; —◆— с применением композиции  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{C}$

стем исследуемых элементов с модифицирующим веществом.

В результате изучения зависимостей АС исследуемых элементов при оптимальных температурах стадий термической обработки и атомизации от массы модификатора при постоянном содержании никеля (рис. 2 на примере селена и теллура) установлено, что стабильный, воспроизводимый АС для всех элементов регистрируется при использовании модификатора массой 10–30 мг на 1 мл исследуемого раствора. По результатам исследования зависимости величины АС определяемых элементов от содержания нитрата никеля в активированном угле было установлено, что использование металлоглеродного модификатора, содержащего 6% нитрата никеля (т.е. 2% металлического никеля) является наиболее оптимальным.

Эффективность модификатора матрицы также существенно зависит от возможности проведения определений элементов в присутствии мешающих компонентов. Изучение зависимостей АС элементов при этих условиях показало, что присутствие хлоридов практически не влияет на их значения (лишь в

случае селена и теллура наблюдается незначительное снижение, до 5% относительно, в присутствии хлоридов в количестве 1,0 г/л и более), карбонаты незначительно повышают АС элементов (только для теллура происходит небольшое снижение АС). Присутствие сульфатов уже в количестве 0,1 г/л приводит к значительному снижению АС. На основании полученных данных можно сделать вывод, что композиция нитрат никеля — активированный уголь проявляет свои модифицирующие свойства в присутствии хлоридов и карбонатов (при условии, что концентрация анионов меньше 5 г/л).

Результаты исследования модифицирующих свойств известной смеси нитратов палладия и магния приведены на рис. 1 и в табл. 3. Сравнение максимальных значений температур термической обработки элементов, одного из показателей эффективности модификатора, позволило установить, что предлагаемая композиция стабилизирует As и Te лучше, чем смесь нитратов магния и палладия. По отношению к Se и Sb эффективность обоих модификаторов практически одинакова. При использовании  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  АС

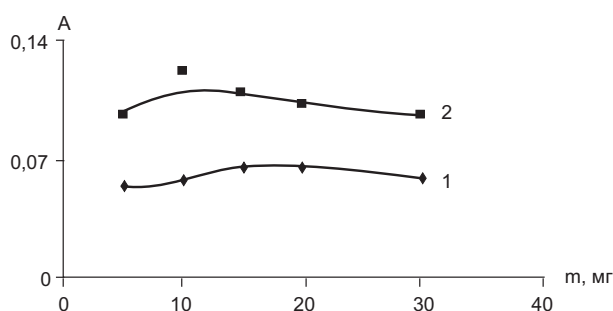


Рис. 2. Зависимость АС исследуемых элементов: селена (1), теллура (2) от массы композиции нитрат никеля — активированный уголь

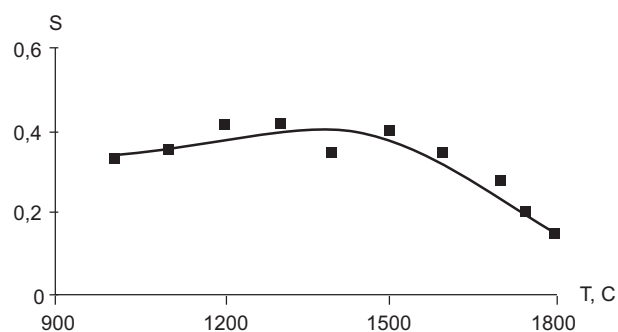


Рис. 3. Пиролизационная зависимость мышьяка в морских водорослях в присутствии композиции  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{C}$  модификатора

Т а б л и ц а 3  
Сравнение модифицирующих свойств систем  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{C}$  и  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

| Элемент | $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ |                                 | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{C}$ |                                 |
|---------|-------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|
|         | $t_{\text{то}}, ^\circ\text{C}$                       | $t_{\text{ат}}, ^\circ\text{C}$ | $t_{\text{то}}, ^\circ\text{C}$       | $t_{\text{ат}}, ^\circ\text{C}$ |
| As      | 1200                                                  | 2300                            | 1300                                  | 2300                            |
| Te      | 700                                                   | 2300                            | 1100                                  | 2400                            |
| Sb      | 1200                                                  | 2400                            | 1100                                  | 2400                            |
| Se      | 1100                                                  | 2300                            | 1100                                  | 2300                            |

теллура значительно уменьшается в присутствии карбонат-ионов (в количестве 1 г/л) и хлоридов-ионов (в количестве 2,5 г/л) и наблюдается снижение сигнала селена в присутствии 3 г/л карбонат-ионов. В случае остальных элементов степень влияния матричных анионов практически одинакова для обоих модификаторов. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что никельсодержащий активированный уголь обладает модифицирующими свойствами, не уступающими свойствам смеси нитратов магния и палладия. Необходимо также отметить, что для проведения измерений с разработанной композицией исключается расход благородного металла, а никеля требуется практически вдвое меньше, чем палладия (5 и 10 мкг соответственно).

Известно, пробоподготовка является самой длительной и трудоемкой стадией анализа, нередко приводящей к потерям определяемого компонента или загрязнению проб. Исследована возможность проведения прямого ЭТААС определения летучих элементов без пробоподготовки в объектах окружающей среды, обладающих сложной матрицей. Проведена оценка правильности предлагаемой схемы анализа путем определения со-

держания мышьяка в стандартном образце водорослей морских (ламинарий) ГСО 8243–2003. Установлено, что использование модификатора матрицы состава  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{C}$  стабилизирует мышьяк в суспензии водорослей вплоть до температуры стадии термической обработки 1500°C (рис. 3). Проведение анализа при такой температуре позволяет практически полностью избежать влияния матричных компонентов на результаты измерений, что делает возможным исключение стадии пробоподготовки без потерь летучего мышьяка. Предварительные исследования также показали, что в случае анализа водорослей для получения стабильного воспроизводимого АС необходимо использовать 30 мг модификатора для приготовления суспензий. Результаты определений содержания мышьяка по разработанной экоаналитической схеме ( $32,4 \pm 2,1$  мг/кг для  $n = 5$  и  $P = 0,95$ ) показали удовлетворительное совпадение с аттестованными значениями ( $32,8 \pm 1,2$ ), величина относительного стандартного отклонения ( $S_r$ ) не превысила 6,5%.

Проведенные экспериментальные исследования позволяют сделать вывод о возможности применения композиции  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{C}$  для прямого определения легколетучих ток-

сичных элементов в растительных объектах окружающей среды методом ЭТААС с использованием техники дозирования суспензий проб и модификаторов. При этом исключается необходимость полной деструкции образца и перевода его в раствор. Разработанный никельуглеродный модификатор способствует выравниванию условий атомизации элементов из стандартных растворов и суспензий проб, что в свою очередь делает возможным применить простой способ определения градуировочной зависимости — по серии водных стандартных растворов.

### Литература

1. Чмиленко Ф. А., Бакланов А. Н. Интенсификация пробоподготовки при определении элементов-примесей в пищевых продуктах // Журн. анал. химии. 1999. Т. 54. № 1. С. 6–16.
2. Торгов В. Г., Демидова М. Г., Косолапов А. Д. Экстракционно-абсорбционный метод определения селена в водах, растениях и почвах // Журн. анал. химии. 1998. Т. 53. № 9. С. 964–969.
3. Гринштейн И. Л., Васильева Л. А., Вильпан Ю. А., Кусс Х.-М. Прямой атомно-абсорбционный анализ экологических и экобиологических объектов со сложной матрицей // Анализ объектов окружающей среды: Тез. докл. III Всерос. конф. «Экоаналитика-98» с междунар. участием. Краснодар, 1998. С. 230–231.
4. Бурыйлин М. Ю., Темердашев З. А., Полищученко В. П. Определение мышьяка методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии после концентрирования арсина на сорбентах, содержащих палладий // Журн. анал. химии. 2002. Т. 57. № 7. С. 715–720.
5. Волынский А. Б. Химические модификаторы в современной ЭТААС // Химический анализ веществ и материалов: Тез. докл. Всерос. конф. М., 2000. С. 306–307.
6. Бейзель Н. Ф., Даман Ф. И., Фукс-Поль Г. Р., Юделевич И. Г. Применение модификаторов матрицы при определении микропримесей в сложных объектах методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // Журн. анал. химии. 1993. Т. 48. № 8. С. 1254–1279.
7. Xu Y., Liang Y. Combined nickel and phosphate modifier for lead determination in water by electrothermal atomic absorption spectrometry // J. Anal. Atom. Spectrom. 1997. V. 12. № 4. P. 471–474.
8. Volynsky A., Krivan V. Comparison of Various Form of palladium used as chemical modifier for the determination of selenium by electrothermal atomic absorption spectrometry // J. Anal. Atom. Spectrom. 1996. V. 11. № 2. P. 159–164.
9. Shiue M. Y., Mierzwa J., Yang M. H. Mechanism of the action of palladium-magnesium nitrate modifiers used in the determination of tellurium by electrothermal atomic absorption spectrometry // J. Anal. Atom. Spectrom. 2001. V. 16. P. 1172–1179.
10. Пупышев А. А., Обозрелова С. А. Термостабилизация селена в графитовой печи на стадии пиролиза в присутствии никелевого модификатора // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5. № 3. С. 275–288.
11. Волынский А. Б. Использование органических модификаторов матрицы в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 1. С. 4–29.
12. А.с. 1117500 СССР. 1984. МКИ G 01 N 21/74. Способ атомно-абсорбционного определения гидридобразующих элементов.
13. Карякин А. В., Грибовская И. Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. М: Химия, 1987. 259 с.
14. ГОСТ Р 5130999. Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии. М: Изд-во стандартов, 1999. 17 с.

Статья поступила 20 мая 2004 г.

Кубанский государственный университет

© Темердашев З. А., Бурыйлин М. Ю., Внукова А. А., 2004