

УДК 543.422:544.723

А.С. Алемасова, Е.А. Белова, А.К. Трофимчук, Т.Г. Шендрик, Ю.В. Быстрова

**СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СВИНЦА (Pb), КАДМИЯ (Cd)
И ИХ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
В СУСПЕНЗИЯХ СОРБЕНТОВ**

Исследованы факторы, влияющие на метрологические характеристики гибридного сорбционно-атомно-абсорбционного определения свинца (Pb) и кадмия (Cd) в суспензиях сорбентов.

Электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия (ЭТААС) эффективна для определения тяжелых металлов в водах, однако матричные помехи оказывают значительное влияние на правильность и воспроизводимость результатов. Предварительное сорбционное концентрирование позволяет снизить предел обнаружения, повысить избирательность, дает возможность непосредственно на месте отбора пробы получить концентрат различных сосуществующих форм тяжелых металлов, пригодный для дальнейшего анализа в условиях стационарной лаборатории, позволяет унифицировать процедуру градуировки. Наиболее рациональным методом сочетания сорбционного концентрирования с ЭТААС является непосредственное внесение сорбента в электротермический атомизатор в виде суспензии в воде или органических растворителях, что позволяет избежать разбавления концентратов при элюировании или их загрязнения в процессах озонирования. В гибридном сорбционно-атомно-абсорбционном методе метрологические характеристики методики в значительной степени зависят от природы и свойств сорбента, степени дисперсности частиц, густоты суспензии и условий нагрева атомизатора.

В настоящей работе исследованы факторы, влияющие на метрологические характеристики чувствительности и сходимости гибридного сорбционно-атомно-абсорбционного метода при прямом внесении суспензий концентрата-сорбента в электротермический атомизатор.

При сорбционном концентрировании тяжелых металлов, в том числе свинца (Pb) и кадмия (Cd), используют активные угли, синтетические иониты, модифицированные сорбенты с комплексообразующими группами, привитыми к неорганической или полимерной матрице, а также полимерные комп-

лексообразующие органические сорбенты [1—4]. Последние отличаются термической устойчивостью, довольно значительным неселективным поглощением, что ухудшает метрологические характеристики результатов атомно-абсорбционного определения [4].

Для выбора сорбента, сочетающегося с электротермическим атомно-абсорбционным определением оптимальным образом, нами исследовано собственное неселективное поглощение активированного угля (основа угольных сорбентов), а также оксидов алюминия и кремния, которые чаще всего выступают основой современных модифицированных сорбентов, в диапазоне 214—330 нм с использованием сплошного источника D₂-лампы. Для этого в мерных пробирках готовили водные суспензии исследуемых сорбентов (5 мг/мл), интенсивно перемешивали их встряхиванием в течение 1—2 мин. Аликвоту 20 мкл суспензии дозатором наносили на графитовую платформу печи с пиролитическим покрытием атомно-абсорбционного спектрофотометра Сатурн-3. Нагрев печи проводили по следующей программе: сушка при 105 °С в течение 25 с, пиролиз — при плавном подъеме температуры до 900 °С в течение 20 с и атомизация при 2200 °С в течение 5 с. Регистрировали сигнал неселективного поглощения при определенной длине волны. Спектры, представленные на рис. 1, демонстрируют преимущество угольных и кремнеземных сорбентов, имеющих в исследованном диапазоне значительно меньшее собственное неселективное поглощение, которое не превышает 0.2 ед. Сорбенты на основе Al₂O₃ имеют большое поглощение, обусловленное, вероятно, молекулярным поглощением AlCN (максимум поглощения в области 250—290 нм) и Al₂C₂ (полосы поглощения при 206, 214 и 255 нм) [5]. Кроме того, при работе с су-

© А.С. Алемасова, Е.А. Белова, А.К. Трофимчук, Т.Г. Шендрик, Ю.В. Быстрова, 2008

спензиями сорбентов на основе цеолитов обязательной стадией является дополнительная очистка печи от остатков сорбента при температуре 2800 °С, что увеличивает время анализа.

На основании данных рис. 1 для концентрирования Pb (II) и Cd (II) и их электротермического атомно-абсорбционного определения непосредственно

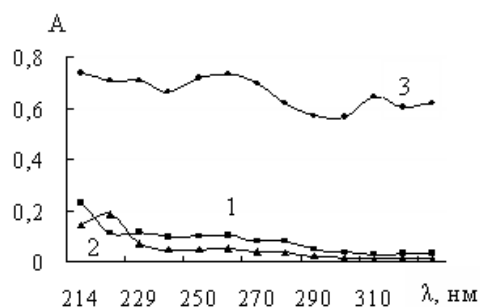


Рис. 1. Спектры неселективного поглощения суспензий сорбентов: 1 — силикагель Silika Gel 60 (Merck); 2 — активированный уголь; 3 — Al_2O_3 .

венно в сорбенте нами были выбраны сорбенты на основе угля и силикагеля, а именно, группа угольных модифицированных сорбентов, позволяющих проследить влияние свойств сорбента на величину аналитического сигнала определяемых элементов, а также химически модифицированный силикагель с привитыми 3-меркаптопропильными группами (табл. 1).

В работе использовали кислотно-модифицированный активированный уголь, сорбенты из отходов добычи бурого угля и смолы коксования, из александрийского бурого угля, из угля и смывных нефтяных отходов, из бурого угля и смолы Авдеев-

ского коксохимзавода, природный уголь Атаман (антрацит), активированный уголь из абрикосовых косточек.

Сорбцию Pb (II) и Cd (II) проводили в статических условиях из растворов их солей с концентрацией (мкмоль/л) соответственно: Cd — 0.004, Pb — 0.04. Для приготовления стандартных растворов Pb (II) и Cd (II) использовали стандартные образцы состава растворов ионов металлов СКТЬ с ОП ФХИ НАНУ, Одесса. Распределение Pb (II) и Cd (II) контролировали атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Сатурн-3. В качестве источников использовали лампы ЛТ-2. Измерение абсорбционности Pb (II) и Cd (II) проводили на резонансных линиях 283.3 нм (Pb) и 228.8 нм (Cd) с D_2 -корректором фона. После окончания сорбции сорбент-концентрат отфильтровывали через фильтр Шотта, промывали водой, сушили на воздухе и готовили водную суспензию сорбента с концентрацией 2.5 мг/мл в градуированной пробирке. Содержимое пробирки тщательно перемешивали до равномерного распределения твердой фазы по объему раствора, 20 мкл суспензии микродозатором вносили на платформу графитовой печи с пиролитическим покрытием и анализировали. Перемешивание повторяли перед каждым измерением. Условия нагрева электротермического атомизатора были следующие: сушка при 105 °С в течение 20 с, пиролиз при плавном подъеме температуры до 700 (Pb) и 600 °С (Cd) в течение 25 с и атомизация при 2200 (Pb) и 2100 °С (Cd) в течение 5 с в режиме остановки защитного газа.

Были оптимизированы условия сорбции и в оптимальных условиях исследована степень извлече-

Т а б л и ц а 1

Сорбенты для концентрирования кадмия (II) и свинца (II)

Название сорбента	Обозначение	Способ модификации сорбента	Удельная поверхность, m^2/g
Активированный уголь из абрикосовых косточек	I	800 °С, 2 ч, CO_2	800
Сорбент из углистых глин (отходы добычи бурого угля + смола коксования)	II	—	295
Александрийский бурый уголь + смывные нефтяные отходы	III	800 °С, 1 ч, аргон	699
Бурый уголь + смола Авдеевского коксохимического завода	IV	—	353
Уголь Атаман	V	800 °С, аргон	390
Медицинский активированный кислотномодифицированный уголь	VI	Обработка царской водкой	400
Силикагель* с привитыми к поверхности SiO_2 3-меркаптопропильными группами	VII	Модифицирован 3-меркаптопропилтриэтоксисиланом в толуоле	370

* Химическое модифицирование проводили на силикагеле Silika Gel 60 фирмы Merck, средний диаметр пор 12 нм.

ния Pb (II) и Cd (II) выбранными сорбентами. Контроль степени сорбции проводили пламенным атомно-абсорбционным методом после кислотной десорбции свинца (II) и кадмия (II) концентрированной азотной кислотой по методике [6]. Полученные данные представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Степень сорбции свинца (II) и кадмия (II) и величина приведенной абсорбционности $((A-A_{хол})/m)$ при их определении в суспензии сорбента (2.5 мг/мл)*

Сорбент	Степень сорбции, %		$(A-A_{хол})/m$	
	Cd (II)	Pb (II)	Cd (II)	Pb (II)
	Угольные			
I	99	99	22221	1071
II	67	90	11940	422
III	99	99	0	0
IV	69	99	0	384
V	60	70	20000	2429
VI	99	99	0	0
	На основе силикагеля			
VII	99	99	60101	2000

* $m_{сорб}=0.1$ г; pH 7.5 ± 0.5 ; $V=50$ мл; $t=3$ ч (сорбенты I—VI) и 30 мин (сорбент VII); C_m (мкмоль/л): Cd — 0.004; Pb — 0.04).

Видно, что угольные сорбенты I, III, VI и модифицированный сорбент на основе силикагеля VII практически полностью сорбируют свинец (II) и кадмий (II) в слабощелочной среде. Для других сорбентов степень сорбции меньше. Однако, если проводить определение этих элементов не в элюате, а в суспензии сорбента, то следует принимать во внимание дополнительные факторы, а именно, процессы пиролиза самого сорбента и влияние этих процессов на химический состав конденсированной и газовой фаз атомизатора.

Так, известно, что органическая матрица углеродсодержащих сорбентов образует на поверхности активный углерод, который выполняет роль своеобразной платформы, увеличивая максимально допустимую температуру стадии пиролиза на $150-200$ °C, препятствует диффузии металла в тело графита, увеличивает восстановительные свойства газовой фазы атомизатора [4, 7, 8].

Учитывая неполную сорбцию Pb

(II) и Cd (II) исследуемыми угольными сорбентами, а также различное собственное неселективное поглощение самих сорбентов и их возможное загрязнение, для оценки чувствительности атомно-абсорбционного определения Pb (II) и Cd (II) в водной суспензии сорбента нами предложено использовать величину приведенной абсорбционности, которую рассчитывают как отношение $(A-A_{хол})/m$, где A и $A_{хол}$ — значение абсорбционности Pb (II) и Cd (II) в суспензии сорбента-концентрата и в холостом опыте; m — масса кадмия (II) и свинца (II) в твердой фазе сорбента (в мкг), рассчитываемая с учетом исходной концентрации сорбируемых элементов, объема водной фазы и степени сорбции. Чем больше приведенная абсорбционность, тем чище сорбент, меньше его собственное поглощение и тем выше чувствительность определения непосредственно в суспензии.

Из данных табл. 2 можно сделать вывод, что, по-видимому, для Pb (II) и Cd (II) фактор чистоты сорбента, оцениваемый по величине $A_{хол}$, можно рассматривать как лимитирующий при его первичном выборе. Так, из угольных сорбентов только угли Атаман, из абрикосовых косточек и из углистых глин, отходов добычи бурого угля и смолы коксования имеют достаточно большое значение приведенной абсорбционности как для Cd (II), так и для Pb (II). Для остальных наблюдается большая величина холостого опыта, соизмеримая с величиной аналитического сигнала. Причем очистка сорбентов по описанным методикам, например по [6], существенно не повышает чистоту угольных сорбентов.

Чувствительность определения кадмия в суспензии сорбента на основе силикагеля выше, чем для угольных сорбентов, для свинца — примерно одинакова. В целом чувствительность определения для кадмия выше, чем для свинца, что соответствует чувствительности определения этих элементов в водных растворах. В дальнейшем при оптимизации условий и исследовании метрологических характеристик электротермического сорбционно-атомно-абсорбцион-

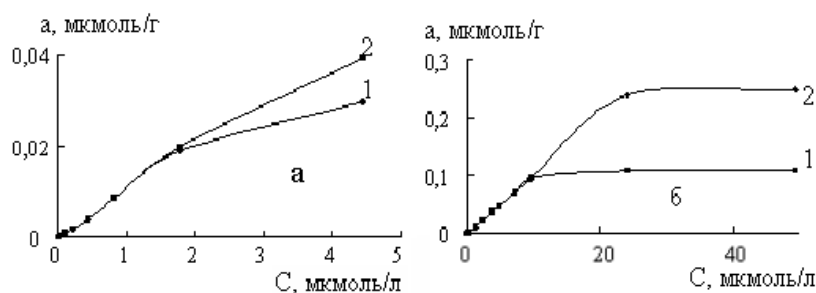


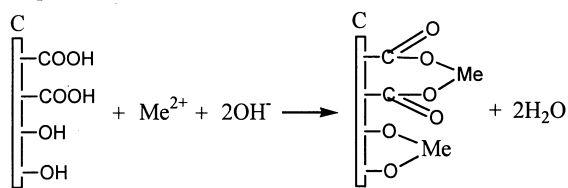
Рис. 2. Изотермы сорбции Cd (II) (а) и Pb (II) (б) на сорбентах VII (1) и I (2). pH 7.5 ± 0.5 ; $V/m=500$ мл/г.

ного метода определения Pb (II) и Cd (II) в суспензиях сорбентов были выбраны угольный сорбент I и сорбент на основе силикагеля VII, для которых приведенная абсорбционность выше.

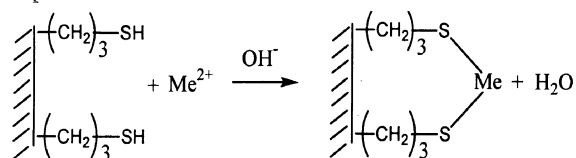
Изотермы сорбции Pb (II) и Cd (II) сорбентами I и VII представлены на рис. 2. Полученные изотермы типичны для микропористых сорбентов.

ИК-спектроскопическое исследование угольного сорбента I и известные литературные данные о способе модификации кремнеземного сорбента VII [9] позволили предположить следующий механизм сорбции Cd (II) и Pb (II) на этих сорбентах:

сорбент I



сорбент VII



Наличие данных о сорбционной способности Cd (II) и Pb (II) различными по происхождению и термохимическим свойствам угольными сорбентами I—VI (табл. 2) позволили проследить влияние свойств этих сорбентов и их поведения в процессах пиролиза на величину аналитических сигналов Cd (II) и Pb (II). В свою очередь, это позволит предложить прогнозные параметры для целенаправленного синтеза новых угольных сорбентов в гибридном сорбционно-атомно-абсорбционном методе.

Нами были выбраны и определены по методикам [10] некоторые параметры, характеризующие угольные сорбенты, которые могут, по нашему мнению, влиять на свойства газовой и конденсированной фаз графитового атомизатора, а также на состояние его поверхности (табл. 3). В табл. 3 представлены также коэффициенты корреляции этих параметров с величиной приведенной абсорбционности свинца и кадмия $(A-A_{\text{хол}})/m$ при их определении в суспензии сорбента-концентра.

С увеличением выхода летучих веществ аналитические сигналы Pb и Cd падают, что обусловлено, по-видимому, механическим захватом частиц сорбента газообразными продуктами пиролиза и выносом их из печи на ранних стадиях. Коэффициент корреляции этого параметра с приведенной абсорбционностью для Cd достаточно велик, для Pb нес-

Т а б л и ц а 3

Некоторые параметры угольных сорбентов и корреляция их значений с величиной приведенной абсорбционности кадмия (II) и свинца (II)

Сорбент	Выход летучих веществ, %	Зольность, %	Теплоты сгорания, ккал/кг	
			высшая	низшая
I	7.81	7.0	8260	6799
II	9.08	61	8679	2879
III	13.8	28	6998	4883
IV	10.0	24	—	—
V	10.1	18	8324	6313
VI	15.7	7.0	8262	6403
$k_{\text{кор}}(\text{Pb})$	0.629	0.606	0.889	0.901
$k_{\text{кор}}(\text{Cd})$	0.893	0.663	0.623	0.601

* Коэффициент корреляции с величиной $(A-A_{\text{хол}})/m$.

колько меньше. Хуже коррелирует с величиной аналитического сигнала Pb и Cd параметр зольности — коэффициенты корреляции составляют около 60%. По-видимому, этот параметр можно в какой-то степени использовать для прогнозирования чистоты угольных сорбентов.

Достаточно хорошие корреляции наблюдаются для Pb с теплотой сгорания сорбентов (89—90%) и менее этот параметр согласуется с аналитическим сигналом Cd. В целом исследованные нами свойства угольных сорбентов в оптимальных условиях анализа (дозирование на платформу, интегральная регистрация сигнала, максимальная температура пиролиза, D₂-корректор, отключение аргона на стадии атомизации) незначительно влияют на чувствительность гибридного сорбционно-атомно-абсорбционного метода.

Это связано, вероятно, с незначительной массой вносимого в печь вместе с аликвотой суспензии сорбента (50 мкг) и его практически полным пиролизом в оптимальных условиях.

Подтверждением этому является определенное нами значение характеристических масс (объективный показатель чувствительности) для Pb и Cd с использованием угольного сорбента I и сорбента на основе силикагеля VII. В оптимальных условиях для обоих сорбентов характеристические массы составили соответственно (пг): для Pb 12 ± 2 и для Cd 0.42 ± 0.04 . Эти данные хорошо согласуются с теоретически рассчитанными значениями — 0.46 пг для Cd и 10 пг для Pb [11].

Не менее важным метрологическим параметром гибридного сорбционно-атомно-абсорбционного метода является сходимость, которая в данном случае определяется как условиями измерения сигналов определяемых элементов, так и стабильностью раствора суспензии. Очевидно, что в обоих случаях одним из основных факторов является размер частиц сорбента. Все угольные сорбенты были предварительно измельчены нами на лабораторной планетарной шаровой мельнице, методом микрофотографии определен размер частиц сорбентов и исследовано влияние гранулометрического состава сорбентов на сходимость результатов измерений аналитического сигнала Pb и Cd, характеризуемую величиной S_r (табл. 4). Из данных табл. 4 видно, что при анализе суспензий сорбентов электротермическим атомно-абсорбционным методом размер частиц сорбента и их структура влияет как на сходимость результатов измерений, так и на максимально допустимую температуру на стадии пиролиза. Эта температура в какой-то степени коррелирует со значением приведенного аналитического сигнала (табл. 2). Чем больше температура пиролиза, тем полнее можно разложить и отогнать сорбент на предварительных стадиях и тем меньше будет величина фонового неселективного поглощения и выше значения приведенной абсорбционности. На величину максимальной температуры пиролиза влияет также степень кристалличности углерода. Например, уголь Атаман, имеющий крупные частицы с характерной формой кристаллитов — протяженные сетки или микрокристаллы, состоящие преимущественно из sp^2 -гибридизованных атомов углерода, обладает большей термостабилизирующей способностью.

В целом при определении Cd и Pb в суспензиях угольных сорбентов I—VI максимально допусти-

мая температура пиролиза Cd и Pb может быть увеличена на 300—500 °C по сравнению с водными растворами. Таким образом, углеродные сорбенты и продукты их пиролиза выступают в роли термостабилизаторов определяемых элементов.

Очевидно также, что сходимость результатов при определении Cd и Pb в суспензиях сорбентов-концентратов меньше, чем для водных растворов, для которых S_r составляет 0.04—0.06, что, очевидно, связано со стабильностью суспензий.

Величина S_r хорошо коррелирует с размером частиц угольных сорбентов — чем меньше размер частиц и однороднее сорбент (преобладание мелкой фракции), тем лучше сходимость результатов измерения сигнала Cd и Pb. При увеличении размера частиц или образовании агрегатов сходимость резко ухудшается (сорбенты IV, V). Очевидно, что основной задачей при сорбционно-атомно-абсорбционном определении Cd и Pb является получение однородной суспензии с воспроизводимым составом. Для всех исследованных нами сорбентов установлено, что седиментация их суспензий с концентрацией 2.5 мг/мл даже в течение 30 мин не приводит к необратимой коагуляции ее частиц, так как повторное перемешивание дает исходное значение аналитического сигнала и в отсутствие стабилизатора, что позволяет отнести анализируемые суспензии к типу агрегативно устойчивых. Это согласуется с данными авторов [12].

Таким образом, исследованы основные факторы, влияющие на чувствительность и сходимость электротермического атомно-абсорбционного определения Cd (II) и Pb (II) в суспензиях сорбентов. Установлено, что в оптимальных условиях анализа параметры зольности, выхода летучих веществ, теплоты сгорания угольных сорбентов незначительно влияют на аналитический сигнал Cd и Pb. Лимитирующим фак-

Т а б л и ц а 4

Влияние размера частиц угольных сорбентов на сходимость (S_r) и максимально допустимую температуру пиролиза (T_{max}) при определении кадмия и свинца в водных суспензиях сорбентов-концентратов (2.5 мг/мл)

Сорбент	Размер частиц, мкм	Примечание	T_{max} , °C		S_r ($n=5$; $P=0.95$)	
			Cd	Pb	Cd	Pb
I	1–2	Однородность размера зерен	790	1120	0.11	0.12
II	1–2	Преобладает мелкая фракция	770	1170	0.080	0.098
III	1–3	Агрегаты	720	1020	0.072	0.089
IV	2–3	Образование агрегатов	720	1020	0.18	0.17
V	300–500	Крупные частицы характерной формы, свежие поверхностно активные сколы	820	1120	0.20	0.18
VI	1–2	Преобладает фракция мелких частиц	710	1010	0.045	0.067

тором при выборе сорбентов для концентрирования и выделения Cd (II) и Pb (II) является чистота сорбента. Основной вклад в сходимость результатов измерения вносит размер и структура частиц сорбента, их фракционный состав. Показана необходимость стабилизации суспензий сорбентов-концентратов при их электротермическом атомно-абсорбционном анализе.

РЕЗЮМЕ. Досліджено фактори, що впливають на метрологічні характеристики сорбційно-атомно-абсорбційного визначення свинцю(II) та кадмію(II) у суспензіях сорбентів.

SUMMARY. The factors influencing on the metrological characteristics of hyphenated sorption-atomic-absorption determination of lead (II) and cadmium (II) in sorbents slurries were investigated.

1. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. -М.: Химия, 1988.

2. Полянский Н.Г. Аналитическая химия свинца. -М.: Наука, 1986.
3. Щербов Д.П., Матвеев М.А. Аналитическая химия кадмия. -М.: Наука, 1973.
4. Седых Э.М., Мясоедова Г.В., Ишимярова Г.Р., Касимова О.Г. // Журн. аналит. химии. -1990. -**45**, № 10. -С. 1895—1903.
5. Львов Б.В., Рябчук Г.Н. // Журн. прикл. спектроскопии. -1980. -**33**, № 6. -С. 1013—1018.
6. Мехмет Яман // Журн. аналит. химии. -2003. -**58**, № 5. -С. 513—516.
7. Орешкин В.Н., Малофеева Г.И., Внуковская Г.Л. и др. // Там же. -1986. -**41**, № 3. -С. 481—485.
8. Ширяева О.А., Колонина Л.Н., Владимирская И.Н. и др. // Там же. -1982. -**37**, № 2. -С. 281—284.
9. Трофимчук А.К., Дьяченко Н.А., Легенчук А.В., Лосев В.Н. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 1. -С. 34—37.
10. Тайц Е.М., Андреева И.А. Методы анализа и испытания углей. -М.: Недра, 1983.
11. Львов Б.В., Николаев В.Г., Норманн Е.А. и др. // Журн. аналит. химии. -1989. -**4**, № 5. -С. 802—809.
12. Романов С.Н., Шевчук И.А. // Там же. -2006. -**61**, № 5. -С. 513—517.

Донецкий национальный университет
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк

Поступила 31.01.2007

УДК 543.2+542.61+611.185.1

С.А. Куличенко, В.А. Дорошук, О.И. Федорчук

ЛИОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФЕНОЛ-ИНДУЦИРОВАННЫХ МИЦЕЛЛЯРНЫХ ФАЗ НЕИОННОГО ПАВ ОП-10

Изучены состав и лиофильные свойства мицеллярных фаз, образующихся нагреванием индивидуальных растворов неионного поверхностно-активного вещества ОП-10 и при введении гидротропных добавок. Исследовано влияние фенола на параметры фазового расслоения в системе. Показана возможность целенаправленного регулирования лиофильных свойств мицеллярных фаз неионных поверхностно-активных веществ для их эффективного использования в целях концентрирования субстратов различной природы.

Предварительное концентрирование является важным этапом аналитического цикла при определении микрокомпонентов в реальных объектах. Наиболее изученными и используемыми являются экстракционные и сорбционные методы концентрирования [1]. Оба метода основаны на межфазном распределении субстрата, причем, в большинстве случаев, одной из фаз является вода. Важным фактором, определяющим эффективность и избирательность концентрирования, являются лиофильные свойства принимающей органической фазы или сор-

бента [2]. Наиболее распространенной в практике анализа является традиционная экстракция органическими растворителями. Помимо очевидных преимуществ, традиционная экстракция имеет и ряд недостатков — невысокие коэффициенты абсолютного концентрирования, токсичность используемых растворителей, невозможность концентрирования ионных форм субстратов, определенные ограничения при работе с биоматериалами [2].

Удобной и рациональной альтернативой традиционной экстракции растворителями выступа-

© С.А. Куличенко, В.А. Дорошук, О.И. Федорчук, 2008