

метров распада ГПТБ, определенные химическим и хемилюминесцентным методами, сопоставимы.

Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что хемилюминесцентный метод может использоваться для расчета кинетических характеристик разложения гидропероксидов в присутствии координационных соединений с учетом промежуточного комплексообразования.

1. Врещена Н. Б., Никипанчук М. В., Черняк Б. И. Закономерности жидкофазного окисления нонена-1 в присутствии координационных цианидов молибдена (0, II, IV).— Укр. хим. журн., 1981, 47, № 3, с. 282—285.
2. Врещена Н. Б., Никипанчук М. В., Черняк Б. И. О взаимодействии цианистых комплексов молибдена с гидроперекисью третичного бутанола.— Координац. химия, 1979, 5, № 2, с. 202—206.
3. Шляпинтох В. Я. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов.— М.: Наука, 1966.— 300 с.
4. Эмануэль Н. М., Майзус Э. К., Скибида И. П. Гомогенный катализ.— Фрунзе: Илим, 1971.— 131 с.
5. Фарберов М. И., Бондаренко А. В., Стожков Г. А. Эпоксидирование олефинов органическими гидроперекисями.— В кн.: Теория и практика жидкофазного окисления. М.: Наука, 1974, с. 273.

Львовский
политехнический институт

Поступила
9 февраля 1982 г.

УДК 542.61.3/5

ЭКСТРАКЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В МОРСКОЙ ВОДЕ С ПОМОЩЬЮ АТОМИЗАТОРА ПЕЧЬ — ПЛАМЯ

А. Н. Захария, Л. Е. Долгушина, Н. Л. Оленович

Для создания научно-обоснованных критериев выбора района дампинга и изучения поведения материалов сбросов в морской среде необходимо располагать высоконадежными методами определения элементов-токсикантов, в частности свинца. Часто для этих целей используют не-пламенный вариант атомно-абсорбционного метода после предварительного концентрирования и отделения определяемых элементов от макрокомпонентов основы [1—4]. Известно, что наиболее существенное влияние на величину абсорбционности А атомов свинца оказывает присутствие в анализируемых растворах сульфат- и хлорид-ионов [5, 6]. Практический интерес в данном случае представляет атомизатор печь—пламя, обладающий рядом преимуществ перед не всегда доступными коммерческими вариантами печей типа HGA и CRA. К ним относят его универсальность, простоту изготовления и эксплуатации, низкие пределы обнаружения, а также меньшую подверженность результатам анализа отмеченным выше помехам.

Цель исследования состояла в обосновании условий и разработке высоконадежного и экспрессного экстракционно-атомно-абсорбционного метода определения свинца в морской воде, основанного на применении атомизатора печь—пламя. Работу проводили на спектрометре «Сатурн», источником первичного излучения служила спектральная лампа с полым катодом ЛСП-1, аналитическая линия свинца 283,3 нм, ширина щели монохроматора 0,2 мм, постоянная времени 0,5 с, поддиапазон измерений 1:1. Абсорбционность атомов свинца (интегральные значения Q_A) регистрировали на самопишущем приборе КСП-4 с дополнительным реохордом; время пробега шкалы 0,5 с. Конструкция атомизатора печь—пламя аналогична предложенной в работе [7]. Печи

(длина 50, диаметр 6 мм) изготавливали из графитовых стержней марки «ос. ч.» 7—4 с помощью соответствующих стальных фрез.

Анализируемые растворы (20—100 мкл) при помощи градуированной микропипетки вносили в углубление в средней части печи, высушивали ($T=110-120^\circ$, $\tau=30$ с), прокаливали ($T=400-450^\circ$, $\tau=20$ с) и атомизировали при конечной температуре печи 2300° в течение 7 с, что соответствует мощности ее нагрева 0,9 кВА. Температуру поверхности печи контролировали Pt—Ir-термопарой и эталонным оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью $\pm 25^\circ$.

Таблица 1

Основные параметры процесса получения аналитического концентрата, содержащего свинец ($n=5$, $P=0,95$)

Номер пробы	Объем воды, л	Введено Pb, мкг	Найдено Pb ($C \pm \delta$), мкг	S_r	K_n	$K_{об}$
1	2	0,25	$0,23 \pm 0,03$	0,12	0,92	400
2	2	1,00	$0,93 \pm 0,14$	0,12	0,93	400
3	2	2,5	$2,37 \pm 0,29$	0,10	0,96	400
4	1	5,0	$4,83 \pm 0,60$	0,10	0,97	200
5	1	10,0	$9,65 \pm 1,32$	0,11	0,96	200
6	1	50,0	$47,1 \pm 4,7$	0,08	0,94	200
7	0,5	100,0	$96,7 \pm 7,2$	0,06	0,97	100

Свинец концентрировали из морской воды экстракцией в виде диэтилдитиокарбамината в четыреххлористом углероде и последующей реэкстракцией 2 М раствором HCl. Применяли раствор соляной кислоты, приготовленный насыщением бидистиллированной воды газообразным HCl. Раствор диэтилдитиокарбамината натрия (ДДК) очищали экстракцией хлороформом. К морской воде (объемом 1—2 л) в делительной воронке прибавляли 10—15 мл 1 %-ного раствора ДДК и трижды экстрагировали CCl_4 (по 30 мл на одну экстракцию) в течение 10—15 мин. Экстракты объединяли в делительной воронке на 100 мл и свинец реэкстрагировали в течение 5—10 мин 2 М HCl (объем 5 мл).

Принимая во внимание разнообразие и сложность состава морской воды, уточняли основные параметры процесса получения аналитических концентратов. К ним относятся коэффициент извлечения примеси K_n , представляющий долю примеси, перешедшую в концентрат из исходного объема анализируемой пробы, и коэффициент обогащения $K_{об}$, представленный отношением объема исходной пробы к конечному объему концентрата. Таким образом, $K_n = C/C_0$, где C — содержание примеси в концентрате, мг, а C_0 — в исходной пробе; $K_{об} = W/w$, где W — объем исходной пробы, w — объем концентрата, мл. Для установления этих параметров по методике, предложенной в работе [8], готовили синтетическую морскую воду, содержащую известные добавки свинца (от 0,5 до 100 мкг·л⁻¹). Значения K_n и $K_{об}$ в полученных концентратах находили эмиссионным спектральным методом после упаривания реэкстракта на угольном порошке [9]. Мы установили, что независимо от содержания свинца в морской воде величина K_n составляет 0,92—0,97 при $K_{об} = 100-400$ (табл. 1).

Выбор оптимальных условий атомно-абсорбционных измерений при работе с атомизатором печь—пламя осуществляли, исходя из того, что эффективная толщина n_1 поглощающего слоя атомов элемента в любой точке пламени по его высоте h над поверхностью печи может быть аппроксимирована выражением [10]

$$n_1 = \frac{0,280 \cdot n_0}{\sqrt{DVh}}, \quad (1)$$

где n_0 — скорость испарения атомов элемента с поверхности печи, $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$; D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; V_0 — скорость частиц газов пламени, $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$, равная U/S , где U — общий расход газов пламени в единицу времени, $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; S — суммарная площадь отверстий в насадке к газовой горелке Меккера, составляющая в данном случае $0,251 \text{ см}^2$.

Из рис. 1 и 2 следует, что при заданной мощности нагрева печи (0,9 кВА) оптимальная высота h спектрометрируемой зоны пламени

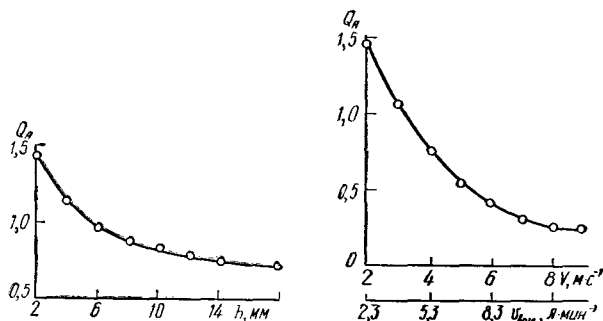


Рис. 1. Зависимость абсорбционности атомов Q_A свинца от высоты h просвечиваемой зоны пламени над поверхностью печи.

Рис. 2. Зависимость абсорбционности атомов Q_A свинца от скорости V частиц газов-пламени.

над ее поверхностью составляет 2,0—2,5 мм, а скорость частиц газов пламени $V = 2,0 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, что соответствует расходу ацетилена $0,7$ и воздуха — $2,3 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$. Точность измерений Q_A при этом характеризуется величиной относительного стандартного отклонения S_r $0,06$ — $0,14$, а нижняя граница определяемых концентраций свинца составляет $2,0 \cdot 10^{-9} \text{ г}$, что соответствует $50 \text{ нг} \cdot \text{л}^{-1}$.

Таблица 2

Результаты экстракционно-атомно-абсорбционного определения свинца в морской воде ($n=5$, $P=0,95$)

Номер пробы	Найдено атомно-абсорбционным методом ($\bar{C} \pm \delta$), $\text{мкг} \cdot \text{л}^{-1}$	S_r	Найдено эмиссионным методом ($\bar{C} \pm \delta$), $\text{мкг} \cdot \text{л}^{-1}$	S_r
14	$0,050 \pm 0,009$	0,14	$0,053 \pm 0,009$	0,14
39	$0,082 \pm 0,11$	0,11	$0,087 \pm 0,016$	0,15
41	$0,127 \pm 0,014$	0,09	$0,132 \pm 0,021$	0,13
28	$0,287 \pm 0,036$	0,10	$0,279 \pm 0,045$	0,13
34	$0,594 \pm 0,052$	0,07	$0,605 \pm 0,083$	0,11
21	$1,61 \pm 0,24$	0,12	$1,55 \pm 0,21$	0,11
3	$0,983 \pm 0,146$	0,12	$0,972 \pm 0,121$	0,10
51	$1,96 \pm 0,17$	0,07	$2,04 \pm 0,30$	0,12
64	$2,39 \pm 0,18$	0,06	$2,29 \pm 0,26$	0,09
53	$2,61 \pm 0,29$	0,09	$2,57 \pm 0,38$	0,12

Проверку надежности результатов определения свинца в морской воде, взятой в различных районах Мирового океана, проверяли сопоставлением полученных данных с данными эмиссионного спектрального анализа (табл. 2). Отмечена хорошая сходимость результатов двух методов.

1. Воробьева С. Е., Гончарова Н. Н. Атомно-абсорбционное определение свинца в различных объектах с использованием импульсных способов атомизации.— В кн.: Геохимические методы поисков. Методы анализа. Иркутск: Сиб. ин-т геохимии, 1977, с. 188—193.

2. Рябинин А. И., Лазарева Е. А. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение меди, серебра и кадмия в воде Черного моря.— Журн. аналит. химии, 1978, 33, № 2, с. 298—302.
3. Орадовский С. Г. Анализ морской воды.— Там же, 1980, 35, № 4, с. 762—774.
4. Holliday M. C., Hongton C., Ottaway J. M. Direct detection of lead in polluted sea water by carbon-furnace atomic absorption spectrometry.— Anal. chim. acta, 1980, 119, N 1, p. 67—74.
5. Johansson K., Frech W., Cedergren A. Investigation of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Pt. 4. A study of some factors influencing the determination of lead in sulfate matrices.— Ibid., 1977, 94, N 3, p. 245—249.
6. Segar D. A., Gonzalez J. G. Evaluation of atomic absorption with heated graphite atomizer for the direct determination of trace transition metals in sea water.— Ibid., 1972, 58, N 1, p. 7—14.
7. Универсальный штатив для использования различных типов электротермически нагреваемых атомизаторов в атомно-абсорбционном анализе / Б. В. Львов, Л. П. Кругликова, Д. А. Кацков, В. И. Манчиков.— Журн. прикл. спектроскопии, 1976, 24, № 2, с. 372—374.
8. Брусевич С. В. Элементарный состав воды Мирового океана.— Тр. ин-та океанологии АН СССР, 1948, т. 2, с. 340.
9. Захария Н. Ф., Назарова Т. Ф., Щегольков С. В. Определение малых примесей в угольном и графитовом порошке.— В кн.: Спектроскопия атомов и молекул. Киев: Наук. думка, 1969, с. 26—31.
10. Распределение атомов в поглощающей зоне атомизатора капсула — пламя / Л. П. Кругликова, Б. В. Львов, Д. А. Кацков, Л. К. Ползик.— В кн.: Последние достижения в области атомно-абсорбционного анализа. Л.: ЛДНТП, 1976, с. 25—29.

Одесский
государственный университет

Поступила
26 апреля 1982 г.

УДК 541.128:515.379

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ МЕДИ НА ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ЛЮМИНОЛА С ПЕРКАПРИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Я. П. Скоробогатый, В. С. Зинчук, Н. А. Петровская, П. З. Загнийная

Исследованию хемилюминесцентной реакции люминола H_2L с пероксидом водорода в присутствии ионов меди посвящено ряд работ [1—4], но нет единого мнения относительно химизма каталитического действия меди в данной реакции. В связи с этим необходимо было исследовать влияние ионов меди при окислении люминола другими пероксидными соединениями, в частности высшими алифатическими пероксидными соединениями. Последние являются более сильными окислителями, чем пероксид водорода, в обычных условиях относительно устойчивы, а в водных растворах разлагаются с измеримой скоростью.

Экспериментально было показано, что максимальный каталитический эффект ионы меди проявляют в хемилюминесцентной реакции люминола с перкаприновой кислотой (ПКК). Данное сообщение посвящено изучению каталитического влияния меди на интенсивность хемилюминесценции в реакции люминол — ПКК — медь и скорость распада перекислоты в условиях возбуждения хемилюминесценции.

В работе применяли реактивы квалификации «ос. ч.», «х. ч.» и «ч. д. а.», которые очищали перекристаллизацией или перегонкой. Все растворы готовили на дважды перегнанной воде. Люминол — препарат фирмы «Хемапол» — очищали двукратной перекристаллизацией из 3 М раствора HCl и растворяли в 0,1 М растворе $NaOH$. Перкаприновую кислоту синтезировали из каприновой кислоты и перекиси водорода в сернокислой среде по методике [5]. Содержание активного вещества в готовом препарате составляло 99—100 %.

Вследствие малой растворимости перекислоты в воде в работе использовали ее свежеприготовленные этанольные растворы. Интенсивность хемилюминесценции в относительных единицах измеряли на