

А.С. Алемасова, Н.В. Мещанинова, К.С. Луговой, Р.Ю. Кудрявцев

ИСПАРЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА (II) И КАДМИЯ (II) ИЗ КОНЦЕНТРАТОВ В ПОЛУЗАКРЫТОМ И ОТКРЫТОМ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИХ АТОМИЗАТОРАХ

Исследованы процессы образования свободных атомов свинца и кадмия для водных растворов и концентратов в полузакрытом и открытом электротермических атомизаторах. Предложены возможные схемы атомизации, определены значения условной энергии активации процессов испарения.

При определении фоновых количеств соединений Pb (II) и Cd (II) в объектах окружающей среды, пищевых продуктах электротермическим атомно-абсорбционным методом с использованием атомизаторов разного типа для снижения предела обнаружения и повышения специфичности определения используют методы предварительного разделения и концентрирования [1]. Для рационального выбора метода разделения и концентрирования необходимо учитывать влияние природы концентрата на характер процессов образования и переноса свободных атомов определяемых элементов в аналитической зоне.

Механизм атомизации соединений Pb (II) и Cd (II) в полузакрытых электротермических атомизаторах (печь Массмана) для водных растворов достаточно хорошо изучен [2—7]. Для концентратов (органических экстрактов, твердых сорбентов, коллекторов и др.) подобные систематические исследования практически не проводились. В случае открытого электротермического атомизатора типа “печь–пламя”, являющегося оптимальным атомизатором при анализе твердых проб, в том числе и твердых концентратов, отсутствуют систематические исследования механизма образования свободных атомов как для водных растворов, так и для концентратов.

Целью данной работы являлось исследование влияния природы матрицы концентрата (органического экстракта и карбонизата пищевых продуктов) на процессы атомизации соединений Pb (II), Cd (II) при анализе концентратов в электротермическом атомизаторе серии Графит и комбинированном атомизаторе “печь–пламя”.

При исследовании процессов атомизации соединений Pb (II) и Cd (II) использовали растворы азотнокислых солей этих металлов, органические экстракты пирролидиндитиокарбаматов Pb (II) и Cd (II) в бутилацетате (ПДТК-БАЦ). Экстракцию

пирролидиндитиокарбаматных комплексов Pb (II), Cd (II) проводили согласно [8]. Все реактивы имели квалификацию ч.д.а. и х.ч. Для исследований использовали спектрофотометр Сатурн-3 с дейтериевым корректором фона и серийными электротермическими атомизаторами Графит и “печь–пламя”, а также дифрактометр ДРОН-2, с использованием медного отфильтрованного излучения, — для рентгенофазовых измерений. Скорость перемещения счетчика составляла 1 °/мин.

Условную энергию активации процессов испарения соединений Pb (II) и Cd (II) из водных растворов и органических экстрактов на основе системы ПДТК-БАЦ в электротермическом атомизаторе Графит определяли по методике [7]. Аликвоты растворов нитратов Pb (II) и Cd (II), а также органических экстрактов пирролидиндитиокарбаматов Pb (II), Cd (II) в БАЦ объемом 3 мкл дозировали на графитовую платформу без пиропокрытия. Концентрация Pb (II) и Cd (II) в водных растворах и органических экстрактах, дозируемых в печь, изменялась в зависимости от температуры на стадии атомизации для достижения максимальной точности измерения аналитического сигнала (табл. 1). Пробу высушивали при температуре 378 К (водный раствор) и 403 К (органический экстракт) в течение 15 с, проводили пиролиз при температуре 573 К (Pb) и 473 К (Cd) в течение 20 с, атомизировали при варьировании температуры при отключенном потоке защитного газа. Продолжительность стадии атомизации была достаточной для полной регистрации импульса абсорбции (10—50 с). На стадии атомизации регистрировали аналитический сигнал на самописце КСП-4 при скорости движения диаграммной ленты 54000 мм/ч.

Для атомизатора “печь–пламя” аликвоту 5 мкл растворов нитратов Pb (II) и Cd (II) дозировали в углубление в графитовом стержне, пробу высушивали при 378 К в течение 10 с, проводили

пиролиз при температуре 573 К в течение 20 с. Затем под стержень подвели горелку с пламенем ацетилен—воздух (расход C_2H_2 — 1.7 л/мин, воздуха — 15 л/мин) и проводили атомизацию в течение 10 с. При сохранении всех постоянных параметров изменяли температуру на стадии атомизации в пределах, указанных в табл. 1. На стадии атомизации регистрировали сигнал абсорбционности на самописце КСП-4 при скорости движения диаграммной ленты 18000 мм/ч.

Т а б л и ц а 1

Условия определения условной энергии активации для электротермических атомизаторов Графит и "печь-пламя"

Элемент	Концентрация раствора, мкг/л		Диапазон температур атомизации, К	
	Графит	"печь-пламя"	Графит	"печь-пламя"
Pb	200–10000	10000	1123–1673	923–1473
Cd	50–2000	1500	783–1273	973–1273

Условную энергию активации определяли из уравнения Аррениуса. Константу скорости испарения k устанавливали по импульсу абсорбции. Регистрируя спад импульса абсорбции при установившейся температуре печи, рассчитывали величину k , соответствующую данной температуре T , К:

$$k = \frac{\lg(A_1/A_2)}{t_2 - t_1},$$

где A_1 и A_2 — абсорбционность в моменты времени t_1 и t_2 .

Зависимость величины аналитического сигнала на спаде импульса атомной абсорбции A_t от времени t при постоянной температуре поверхности испарения носит экспоненциальный характер:

$$A_t = A_0 e^{-kt}.$$

Строили зависимость $\ln k$ от величины $1/T$ и по наклону графика определяли условную энергию активации процесса испарения. Зависимости $\ln k = f(1/T)$, полученные при испарении проб с платформы, представлены на рис. 1. Значения условной энергии активации (E_a) составили соответственно (в кДж/моль) при испарении: $Cd(NO_3)_2$ 44 ± 5 , экстракта ПДТК Cd (II) в БАЦ 44 ± 5 ; $Pb(NO_3)_2$ 69 ± 5 , экстракта ПДТК Pb (II) в БАЦ

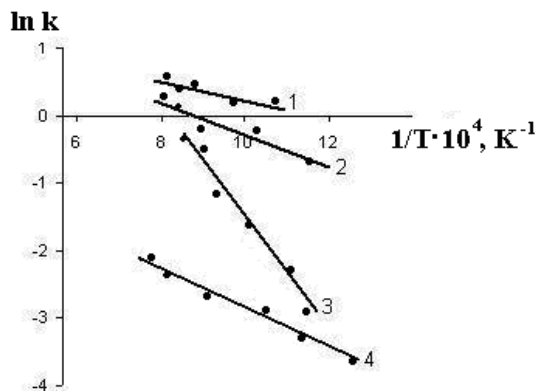


Рис. 1. Зависимость $\ln k = f(1/T)$ для атомизатора Графит: 1 — экстракт пирролидиндитиокарбамата свинца (II) в БАЦ; 2 — раствор $Cd(NO_3)_2$; 3 — раствор $Pb(NO_3)_2$; 4 — экстракт пирролидиндитиокарбамата кадмия (II) в БАЦ.

11 ± 5 . Следует отметить, что нами принимались во внимание не абсолютные значения условной энергии активации, а относительное изменение ее величины при переходе от водных растворов к концентратам при проведении измерений в одинаковых условиях.

Величина E_a процесса испарения кадмия из $Cd(NO_3)_2$ и экстракта одинакова, что свидетельствует о сохранении механизма образования свободных атомов кадмия при переходе от водного раствора к органическому экстракту. При испарении экстракта свинца наблюдается уменьшение значения условной энергии активации. Это можно объяснить изменением химического состава испаряющегося с поверхности графитовой платформы соединения.

Прогнозировать химический состав соединений Pb (II) и Cd (II) в конденсированной и газовой фазах полузакрытого электротермического атомизатора на стадии пиролиза и судить о предполагаемом составе испаряющегося соединения можно на основе компьютерного термодинамического моделирования термохимических процессов для водных растворов и органических экстрактов.

С помощью программного комплекса Астра-4 и банка данных ИВТАНТЕРМО рассчитан состав конденсированной и газовой фаз условной аналитической зоны при заданных температурах по методике [9]. В табл. 2 представлены результаты термодинамического моделирования только для преобладающих при данной температуре соединений Pb (II) и Cd (II). Исходя из химического со-

Т а б л и ц а 2

Преобладающие соединения аналита (моль/кг условной зоны) по результатам термодинамического моделирования термохимических процессов на стадии пиролиза

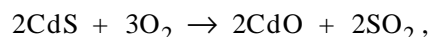
Температура, К	Водный раствор азотнокислой соли		Экстракт пирролидиндитиокарбамата в БАЦ	
	конденсированная фаза	газовая фаза	конденсированная фаза	газовая фаза
Кадмий				
573	Cd – 3.40	Cd – 0.69·10 ⁻³	CdS – 2.40	Cd – 0.85·10 ⁻¹⁶
873	Cd – 2.01	Cd – 1.40	CdS – 2.40	Cd – 0.13·10 ⁻⁶
973	Cd – 0	Cd – 3.43	CdS – 2.40	Cd – 0.11·10 ⁻⁴
1373	Cd – 0	Cd – 3.43	CdS – 1.64	Cd – 0.78
Свинец				
573	Pb – 1.67	Pb – 0.10·10 ⁻¹⁰	PbS – 1.94	PbS ₂ – 0.24·10 ⁻¹⁰ PbS – 0.34·10 ⁻¹¹
873	Pb – 1.67	Pb – 0.87·10 ⁻⁵	PbS – 1.94	PbS ₂ – 0.32·10 ⁻⁴ PbS – 0.24·10 ⁻⁴ Pb – 0.16·10 ⁻⁹
1173	Pb – 1.66	Pb – 0.74·10 ⁻²	PbS – 1.86	PbS ₂ – 0.51·10 ⁻² PbS – 0.07 Pb – 0.30·10 ⁻⁴
1373	Pb – 1.56	Pb – 0.11	PbS – 0.07	PbS ₂ – 0.05 PbS – 1.81

става конденсированной и газовой фаз атомизатора при испарении водных растворов нитратов Pb (II), Cd (II), можно сделать вывод, что определенные значения E_a соответствуют испарению восстановленного из оксида металла — свинца и кадмия.

При испарении экстрактов пирролидиндитиокарбаматов Pb (II), Cd (II) преобладающими соединениями на стадии их пиролиза в конденсированной фазе, по данным термодинамического моделирования, являются сульфиды PbS и CdS. Результаты проведенного нами рентгенофазового анализа продуктов пиролиза пирролидиндитиокарбаматов Pb (II) и Cd (II), полученных озолением их в муфельной печи при температуре соответственно 773 и 573 К, подтвердили образование соответствующих сульфидов. Поскольку значение E_a для экстракта Cd (II) не изменилось, то, вероятно, образование свободных атомов кадмия происходит согласно схеме $Cd_T \rightarrow Cd_{(r)}$. Сульфид

кадмия термически устойчив до температуры 1753 К [10], в то же время экспериментальные и данные термодинамического моделирования свидетельствуют о появлении аналитического сигнала кадмия уже при 1073 К.

Объясняется это, видимо, протеканием в конденсированной фазе реакции предварительного окисления сульфида кадмия до оксида:

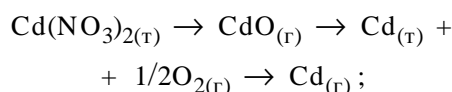


который затем разлагается до свободного кадмия. Эта реакция, согласно [10], протекает при 1073 К, что соответствует температуре, при которой кадмий становится преобладающим компонентом газовой фазы атомизатора. При этом температура появления атомных паров кадмия соответственно увеличивается по сравнению с атомизацией из водного раствора $Cd(NO_3)_2$.

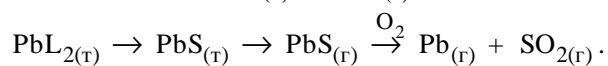
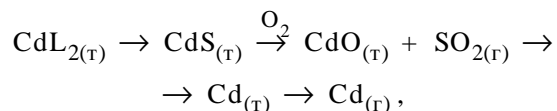
Окисление PbS до PbO протекает при более высоких температурах; кроме того, по данным термодинамического моделирования, основным соединением в газовой фазе является сульфид свинца. Склонность PbS к возгонке [10, 11] и уменьшение значения E_a при определении свинца в экстракте

могут служить косвенным доказательством того, что с поверхности платформы при пиролизе экстракта ПДТК Pb (II) испаряется именно PbS. Образование свободных атомов свинца происходит уже в газовой фазе в результате распада PbS. Это не противоречит известным данным о термической устойчивости сульфида свинца вплоть до 1273 К [11].

На основании проведенных кинетических и термодинамических исследований, литературных данных о свойствах соединений свинца (II) и кадмия (II), предполагаемый механизм атомизации Pb (II) и Cd (II) при испарении водных растворов и органических экстрактов можно представить следующим образом (стадия сушки опущена, индексы "т" и "г" обозначают твердую и газовую фазы): водный раствор —



экстракт пирролидиндитиокарбамата кадмия (II), свинца (II) (CdL_2 , PbL_2) —



Таким образом, при выборе в качестве экстракционных реагентов серосодержащих лигандов следует учитывать термическую устойчивость и летучесть сульфида и оксида определяемого элемента.

Для открытого комбинированного электро-термического атомизатора “печь–пламя” можно было ожидать, что наличие пламени, как источника восстановительной атмосферы, при формировании аналитического сигнала в этом типе атомизатора приведет к изменению механизма атомизации свинца и кадмия в водных растворах по сравнению с полузакрытым атомизатором серии Графит. По методике, описанной выше, нами были определены условные энергии активации процесса испарения соединений свинца (II) и кадмия (II) при анализе водных растворов и карбонизата кукурузной крупы, который можно рассматривать как модель твердого концентрата. Карбонизат крупы получали по [12], обугливая крупу в муфельной печи при температуре 873 К. Этот прием, часто использующийся при атомно-абсорбционном анализе пищевых продуктов, позволяет увеличить концентрацию определяемых элементов в карбонизате в 2–3 раза и значительно сокращает время пробоподготовки. Навеску карбонизата массой 0.002 г помещали в углубление графитового стержня с помощью дозатора [13]. Данные температурной зависимости констант скоростей испарения соединений Pb (II) и Cd (II) в атомизаторе “печь–пламя” для водных азотнокислых растворов (кривые 1, 2) и карбонизата крупы (кривая 3) представлены на рис. 2.

Определенные значения E_a составили соответственно (в кДж/моль): для свинца в водном растворе 15 ± 4 и в карбонизате кукурузной крупы 15 ± 3 , для кадмия в водном растворе 24 ± 5 , и они значительно меньше, чем для полузакрытого электро-термического атомизатора. Вероятно, объяснением этому является изменение процессов испарения и атомизации в атомизаторе данного типа. Вначале в температурном интервале 293–673

К на графитовом стержне происходит разложение нитратов Cd (II) и Pb (II) с образованием соответствующих оксидов. Затем под стержень подводится горелка ацетилен-воздушного пламени и стержень дополнительно нагревается до 1273–1473 К. При этом происходит испарение оксидов,

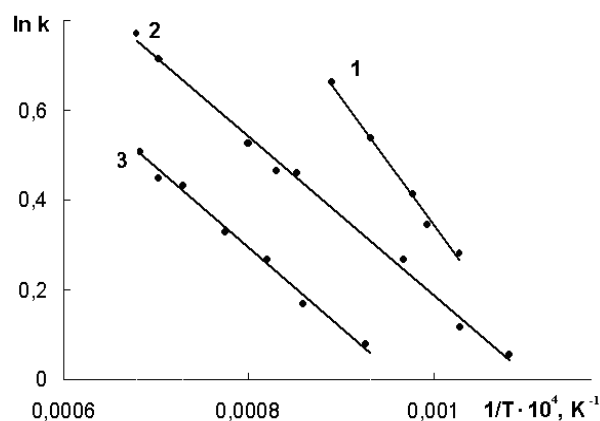
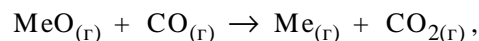


Рис. 2. Зависимость $\ln k=f(1/T)$ для атомизатора “печь–пламя”: 1 — раствор $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$; 2 — раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 3 — карбонизат кукурузной крупы (для свинца).

образование свободных атомов и появление импульса абсорбции в самом пламени вследствие протекания термохимических реакций восстановления либо диссоциации оксидов, например:



Близость значений E_a для водного раствора свинца и карбонизата (твердого концентрата) кукурузной крупы свидетельствует об одинаковом механизме образования свободных атомов свинца при анализе карбонизата пищевого продукта.

Таким образом, при электро-термическом атомно-абсорбционном определении Pb (II) и Cd (II) в органических экстрактах механизм образования свободных атомов определяется природой донорных атомов экстракционного реагента и свойствами соединений определяемых металлов. При пиролизе экстракта пирролидиндитиокарбаматов Pb (II) и Cd (II) схема образования свободных атомов кадмия остается неизменной по сравнению с водными азотнокислыми растворами и изменяется для свинца. В атомизаторе “печь–пламя” механизм образования свободных атомов свинца из твердого концентрата (карбонизата кукуруз-

ной крупы) не изменяется по сравнению с водными растворами.

РЕЗЮМЕ. Досліджено процеси утворення вільних атомів плюмбуму та кадмію для водних розчинів та концентратів у напівзакритому та відкритому електро-термічних атомізаторах. Запропоновано можливі схеми атомізації, визначено значення умовної енергії активації процесів випаровування.

SUMMARY. Processes of lead and cadmium free atoms formation for water solutions and concentrates in half-closed and closed electrothermal atomizers were investigated. Possible schemes of atomization were offered, values of seeming activation energy of evaporation processes were determined.

1. *Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М.* Концентрирование микроэлементов. -М.: Химия, 1982.
2. *Львов Б.В.* Терморазложение твердых и жидких веществ. -СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2006.
3. *Седых Э.М., Беляев Ю.И., Ожегов П.И.* // Журн. аналит. химии. -1979. -**34**, № 10. -С. 1984—1991.

4. *Львов Б.В., Рябчук Г.Н.* // Там же. -1981. -**36**, № 11. -С. 2085—2096.
5. *Львов Б.В., Фернандес Г.Х.А.* // Там же. -1984. -**39**, № 2. -С. 221—231.
6. *Садагов Ю.М., Лантев С.А.* // Журн. аналит. химии. -1998. -**53**, № 10. -С. 1051—1059.
7. *Кацков Д.А., Гринштейн И.Л., Кругликова Л.П.* // Журн. прикл. спектроскопии. -1980. -**33**, № 5. -С. 804—812.
8. *Фомин Г.С.* Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. -М.: Протектор, 1995.
9. *Пупышев А.А., Губанова А.Н.* Термодинамическое моделирование термохимических процессов. -Екатеринбург: УГТУ, 1996.
10. *Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.* Химические свойства неорганических веществ. -М.: Химия, 2000.
11. *Справочник химика.* -Л.: Химия, 1964. -Т. 2.
12. *Бурьлин М.Ю., Темердашев З.А., Малинин Е.В.* // Изв. вузов. Пищевая технология. -2000. -№ 2-3. -С. 73—75.
13. *Пат. 8147 України, МКИ G01 F11/24.* -Опубл. 15.07.2005; Бюл. № 7. -С. 5.115.

Донецкий национальный университет

Поступила 04.08.2008