

УДК 543.3:615.327.074:546.817

А.К. Трофимчук, А.В. Латаева, А.В. Чуенко

**СОРБЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОДАХ**

Приведены результаты электротермического атомно-абсорбционного определения свинца в высокоминерализованных водах. Показана возможность устранения мешающего влияния хлорид-ионов путем предварительного концентрирования пробы на химически модифицированных N-аллил-N'-пропилтиомочевинной силикагелях. Проведен метрологический контроль методики и подтверждена возможность ее применения при анализе этих природных объектов. Предел обнаружения свинца составляет  $0.6 \text{ мкг/дм}^3$ , относительное стандартное отклонение  $S_r = 0.15$  ( $n=8$ ,  $P=0.95$ ).

Благодаря низкому пределу обнаружения и экспрессности анализа, атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией (ЭТААС) нашла широкое применение при определении свинца в разнообразных объектах. Однако прямое атомно-абсорбционное определение низких содержаний свинца в сложных объектах, таких, как высокоминерализованные воды, затруднено из-за влияния матричных компонентов (хлориды, сульфаты, гидрокарбонаты, натрий, калий, магний, кальций). Наиболее сильное мешающее влияние при определении свинца оказывают хлорид-ионы [1].

Для устранения влияния макрокомпонентов применяют несколько различных подходов, из которых следует отметить использование модификаторов [2], предварительное концентрирование [3, 4].

Отделение макрокомпонентов при определении микроколичеств металлов путем их сорбционного концентрирования позволяет значительно повысить селективность и чувствительность метода ЭТААС. Ранее [5—7] показано, что перспективными для выделения и последующего определения тяжелых металлов могут оказаться силикагели, модифицированные серосодержащими соединениями, сочетающие одновременно высокую скорость сорбционного равновесия, химическую устойчивость, селективность выделения металлов и возможность их десорбции.

Цель данной работы — изучение влияния хлорид-ионов на прямое атомно-абсорбционное определение свинца в минеральных водах, а также возможности устранения этого влияния предварительным концентрированием свинца из пробы

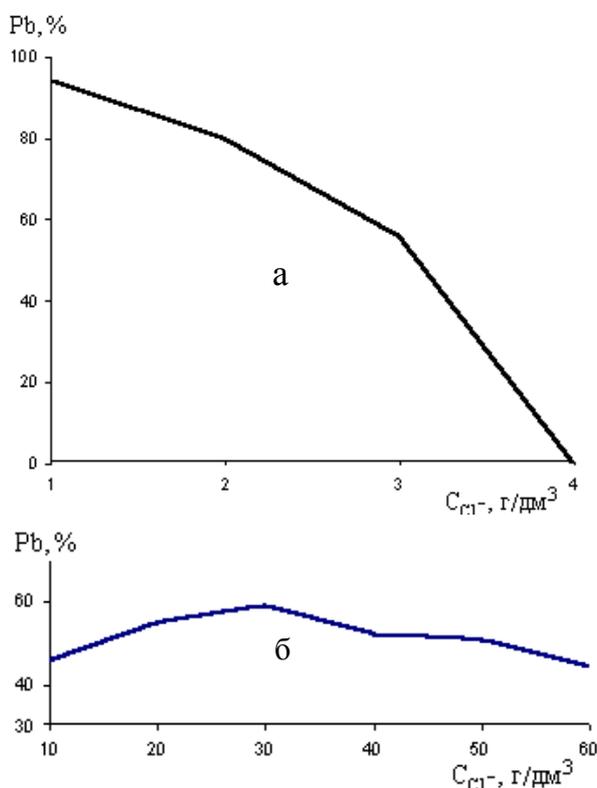
на химически модифицированных N-аллил-N'-пропилтиомочевинной силикагелях (АПТМС). Указанный сорбент синтезирован на основе силохрома С-80 (размер частиц 0.2—0.3 мм, удельная поверхность  $80 \text{ м}^2/\text{г}$ , концентрация привитых N-аллил-N'-пропилтиомочевинных групп составляла  $0.17 \text{ ммоль/г}$ ) по методике, описанной в работе [8].

В качестве объектов исследований выбраны высокоминерализованные воды различного макро состава в широком диапазоне минерализации от 25 до  $318 \text{ г/дм}^3$ . Измерения выполняли на атомно-абсорбционном спектрометре С-115 с дейтериевым корректором фона и электротермическим атомизатором Графит-5. Атомное поглощение измеряли по резонансной линии свинца —  $283.3 \text{ нм}$ . Градуировочные графики получены с использованием рабочего раствора, приготовленного из стандартного образца МСО 0523:2003 с концентрацией свинца  $1.00 \text{ мг/см}^3$ . В качестве нулевого раствора применяли  $0.1 \text{ М}$  раствор  $\text{HNO}_3$ . Полученные растворы в объеме  $20 \text{ мкл}$  с помощью автоматического дозирования вводили в графитовую печь и проводили термическую обработку по заданной программе: высушивание  $35 \text{ с}$  при  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , озонирование  $20 \text{ с}$  при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , атомизация  $5 \text{ с}$  при  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

При прямом ЭТААС свинца в модельных системах с концентрацией хлорид-ионов от  $0.2$  до  $3.0 \text{ г/дм}^3$  наблюдается постепенное снижение процента его определения до  $72 \%$ , по сравнению с введенным его количеством. В случае более высоких концентраций хлорид-ионов (свыше  $3.1 \text{ г/дм}^3$ ) результаты определения свинца становятся недостоверными, так как для одного и того же образца установленный аналитический сигнал может при

параллельных измерениях изменяться более чем на порядок (рисунок, а).

Для повышения чувствительности, воспроизводимости результатов атомно-абсорбционного определения концентраций свинца целесообразно его предварительное сорбционное концент-



Зависимость концентрации определяемого свинца от содержания в растворе хлорид-ионов при прямом атомно-абсорбционном (а) и сорбционно-атомно-абсорбционном (б) определении.

рирование. При использовании для этих целей АПТМС наряду с концентрированием свинца происходит одновременно его отделение от макрокомпонентов пробы (хлорид-ионы и др.), оказывающих негативное влияние на количественное определение свинца в случае прямой ЭТААС. В опытах с модельными растворами показано, что в сорбционном атомно-абсорбционном анализе возможно определение свинца даже при концентрации хлорид-ионов до 60 г/дм<sup>3</sup> (рисунок, б).

При внесенной концентрации свинца 7 мкг/дм<sup>3</sup> в высокоминерализованные воды, которую принято за 100 %, обнаружилось 40—90 % от взятого количества металла. На основании сравнения мак-

рокомпонентного состава высокоминерализованных вод можно предположить, что существенное мешающее влияние, помимо хлорид-ионов, может оказывать содержание в них кальция. В хлоридной натриевой воде г. Трускавца, в которой добавка свинца найдена на уровне 92 %, кальция содержится 0.5 г/дм<sup>3</sup>, что в несколько раз ниже, чем в исследованных объектах с. Межгорье и г. Бердянска, в которых концентрация найденной добавки составляет 42 %. Поскольку не во всех случаях количество введенной добавки свинца в водах зафиксировано в полном объеме, нами для устранения остаточного влияния макрокомпонентного состава высокоминерализованных вод, а также для контроля погрешности определения использован способ количественного определения свинца по методу добавок [9]. Для этого готовили две параллельные пробы. Одну пробу в объеме 50 см<sup>3</sup> со скоростью 0.2—0.4 см<sup>3</sup>/мин пропускали через колонку, заполненную АПТМС массой от 0.05 до 0.2 г (проба без добавки). В другую пробу перед сорбцией вносили 7 мкг/дм<sup>3</sup> свинца (проба с добавкой). Сорбционное концентрирование выполняли при рН 7—9. Затем проводили десорбцию свинца 25 см<sup>3</sup> раствора 0.1 М азотной кислоты и последующее его определение в пробе и в пробе с добавкой при одинаковых условиях. Результаты определения концентрации свинца,  $X$ , мкг/дм<sup>3</sup>, в высокоминерализованных растворах обрабатывали по формуле [9]:

$$X = X_{\text{пр}} \cdot C_{\text{доб}} / X_{\text{д}} - X_{\text{пр}}, \quad (1)$$

где  $X_{\text{пр}}$  — измеренная концентрация свинца в пробе, мкг/дм<sup>3</sup>;  $X_{\text{д}}$  — измеренная концентрация свинца в пробе с добавкой, мкг/дм<sup>3</sup>;  $C_{\text{доб}}$  — концентрация добавки свинца к пробе, мкг/дм<sup>3</sup>.

Интересно, что в результате исследований показана возможность определения свинца на конкретных образцах высокоминерализованных вод при содержании хлорид-ионов до 188 г/дм<sup>3</sup> и с минерализацией до 358 г/дм<sup>3</sup>. В диапазоне концентрации хлорид-ионов от 36 до 188 г/дм<sup>3</sup> количество введенной и найденной добавки свинца находилось в интервале 42—92 % (табл. 1).

Для оценки достоверности полученных результатов с использованием разработанной сорбционно-атомно-абсорбционной методики определения свинца [10] в конкретных образцах со сложным макрокомпонентным составом использован метод стандартных добавок [11] (когда калибровочный график прямого ЭТААС опреде-

Т а б л и ц а 1

Результаты определения свинца в высокоминерализованных хлоридных натриевых водах с использованием предварительной сорбции на модифицированных N-аллил-N'-пропилтиомочевинной силикагелях ( $n=3$ )

Водопункт	Минерализация / концентрация хлорид-ионов, г/дм <sup>3</sup>	Концентрация свинца, X, мкг/дм <sup>3</sup>				S	S <sub>r</sub>
		Метод стандартных добавок	Введено	Найдено	Расчетная, метод добавок (1)		
Скважина № 746-г, Запорожская обл., г. Бердянск	58.86 / 36.21	7.0 ± 1.9	— 7	3.20 6.34	7.13	0.62	0.09
Скважина № 28-РГ, Львовская обл., г. Трускавец	358.54 / 177.5	3.0 ± 0.40	— 7	2.84 9.29	3.08	0.35	0.11
Источник № 2С, Ивано-Франковская обл., с. Межгорье	318.33 / 188.15	3.0 ± 0.2	— 7	2.81 5.79	3.00	0.46	0.15

ления строится на каждом отдельном образце пробы). В ходе исследований этим методом подтверждены результаты определения концентраций свинца, полученные сорбционно-атомно-абсорбционным методом (табл. 1).

Согласно стандарту ДСТУ ISO 17025:2001 для достижения необходимых характеристик точности, воспроизводимости и надежности результатов исследования метрологическому контролю должны подлежать все методики, используемые при анализе [12]. В табл. 2 представлены результаты

Т а б л и ц а 2

Результаты определения свинца в рапе Куяльницкого лимана

№	Концентрация свинца, X, мкг/дм <sup>3</sup>		
	Проба без добавки	Проба с добавкой	Расчетная, метод добавок
1	1.19	4.96	2.21
2	1.78	5.47	3.38
3	2.02	6.05	3.50
4	2.04	7.60	2.57
5	2.06	7.69	2.56
6	2.14	7.10	3.02
7	2.54	8.80	2.84
8	2.68	9.76	2.65
			X <sub>ср</sub> = 2.84 *

\* Среднеквадратическое отклонение S равно 0.44; относительное стандартное отклонение S<sub>r</sub> — 0.15.

сорбционно-атомно-абсорбционного метода определения свинца при восьми параллельных определениях в хлоридной натриевой рапе Куяльницкого лимана (ДП “Клинический санаторий им. Пирогова”) с минерализацией 198.90 г/дм<sup>3</sup>. Определение концентрации свинца в анализируемом образце проводили методом добавок, описанном выше. Рассчитанная массовая концентрация свинца в рапе составляет 2.84 мкг/дм<sup>3</sup> [10].

Относительное стандартное отклонение при определении свинца в высокоминерализованных водах при  $n=8$  составляет 15 %, что существенно ниже норм погрешностей, которые регламентируются в Руководящем документе (РД 52.24.377-95) [13]. Для диапазона концентраций свинца от 0.5 до 10 мкг/дм<sup>3</sup> РД дает нормы погрешности ± 50 %. Показано, что градуировочный график для сорбционно-атомно-абсорбционного метода после сорбции 50 см<sup>3</sup> стандартных растворов свинца в диапазоне концентраций от 5 до 15 мкг/дм<sup>3</sup> носит линейный характер. Результаты определения свинца подтверждены также методом стандартных добавок — 3.10 мкг/дм<sup>3</sup> [11].

Из данных табл. 2 следует, что предложенный метод устранения мешающего влияния хлорид-ионов путем предварительного концентрирования пробы на модифицированных N-аллил-N'-пропилтиомочевинной силикагелях при определении свинца в высокоминерализованных водах методом ЭТААС позволяет значительно уменьшить негативное влияние макрокомпонентного состава (в частности хлорид-ионов) анализируемого образца.

Таким образом, предложенный метод сорб-

ционно-атомно-абсорбционного определения свинца позволяет анализировать высокоминерализованные воды в широком диапазоне минерализации, вплоть до концентрации хлорид-ионов до  $188 \text{ г/дм}^3$ , и существенно повысить достоверность результатов его определения в данных объектах. Предел обнаружения составляет  $0.6 \text{ мкг/дм}^3$ .

**РЕЗЮМЕ.** Наведено результати електротермічного атомно-абсорбційного визначення свинцю у високомінералізованих водах. Показано можливість усунення впливу хлорид-іонів, що заважають, попереднім концентруванням проби на модифікованих N-аліл-N'-пропілтіосечовиною силікагелях. Проведено метрологічний контроль методики і підтверджено можливість її застосування для аналізу цих природних об'єктів. Межа виявлення свинцю складає  $0.6 \text{ мкг/дм}^3$ , відносна похибка визначення — 0.15.

**SUMMARY.** The results of electro-thermal atomic-absorption determination of lead in high mineralization waters are resulted. Possibility of removal of the preventing influencing of chloride-ions is shown by preliminary concentration of test on chemically modified N-allil-N'-propilltiourea silicagel. The metrologycal control of method is conducted and possibility of its application at the analysis of these natural objects is confirmed. The limit of discovery of lead makes  $0.6 \text{ mkg/dm}^3$ , relative error of determination — 0.15.

1. *Ермаченко Л.А., Ермаченко В.М.* Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью / Под ред.

Л.Г. Подуновой. -М.: ПАИМС, 1999.

2. *Чмиленко Ф.А., Бакланова Л.В.* // Химия и технол. воды. -1997. -**19**, № 3. -С. 268—274.
3. *Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М., Топоров С.В., Никителова Е.М.* // Медицинская реабилитация, курортология и физиотерапия. -1998. -№ 1. -С. 48—50.
4. *Шевчук А.И., Симонова Т.Н. и др.* // Химия и технол. воды. -1996. -**28**, № 1. -С. 71—73.
5. *Талуть И.Е.* Дис. ... канд. хим. наук. -М., 1993.
6. *Лосев В.Н., Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К.* // Материалы 1-й Международ. геоэколог. конф. "Геоэкологические проблемы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами". -Тула, 2003. -С. 78—83.
7. *Лосев В.Н., Мазняк Н.В., Буйко Е.В., Трофимчук А.К.* // Аналитика и контроль. -2005. -**9**, № 1. -С. 81—85.
8. *Трофимчук А.К., Жукова Л.Н., Тряшин А.С. и др.* // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1989. -№ 11. -С. 51.
9. *МВВ 96-12-98.* Методика выполнения измерений массовой концентрации урана в пробах питьевых, природных и сточных вод на анализаторе жидкости "Флюорат-02". -Санкт-Петербург, 1998.
10. *Пат. № 38067 UA, МПК С 02F1/62.* -Опубл. 25.12.2008; Бюл. № 24.
11. *Ермаченко Л.А.* Атомно-абсорбционный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях / Под ред. Л.Г. Подуновой. -М.: ПАИМС, 1997.
12. *Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій (ISO/IEC 17025:2001) ДСТУ ISO 17025: 2001.* -[Чинний від 2001-12-28]. -Київ: Держспоживстандарт України, 2002.
13. *РД 5224.377-95.* Методические указания. АА-определение металлов (свинца, цинка, меди и т.д.) в поверхностных водах с прямой электротермической атомизацией проб. -Ростов-на-Дону, 1995.

УкрНИИ Медицинской реабилитации и курортологии, Одесса  
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 13.03.2009

УДК 541.6:577.33:543.062:547.422

**Р.А. Алиева, Ф.Г. Пашаев, А.Г. Гасанов, К.Т. Махмудов**

### **КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ТАУТОМЕРНЫХ ФОРМ 3-(2-ГИДРОКСИ-3,5-ДИСУЛЬФОФЕНИЛАЗО)ПЕНТАН-2,4-ДИОНА И ЕГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С МЕДЬЮ (II) В ПРИСУТСТВИИ КАТИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Методом МО ЛКАО в приближении Хюккеля определены эффективные заряды атомов в таутомерных формах (енол-азо, кето-азо, гидразо) 3-(2-гидрокси-3,5-дисульфофенилазо)пентан-2,4-диона ( $\text{H}_2\text{L}$ ). Исследовано взаимодействие в системе  $\text{H}_2\text{L}$ —катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ): хлорид цетилпиридиния, бромид цетилпиридиния, бромид цетилтриметиламмония в присутствии и в отсутствие меди (II). Установлено, что в растворе между КПАВ и сульфогруппой  $\text{H}_2\text{L}$  образуются ионные ассоциаты, комплексы этих соединений

© Р.А. Алиева, Ф.Г. Пашаев, А.Г. Гасанов, К.Т. Махмудов, 2009