

концентрации карбонильных соединений и формальдегида в частности.

**РЕЗЮМЕ.** Методом хромато-мас-спектрометрії при обробці води Дніпра і Десни озоном, а також озоном спільно з УФ-випромінюванням ( $O_3/UV$ ) ідентифіковані формальдегід, ацетальдегід, пропаналь, акролеїн, 2-метилпропаналь, бутаналь, 2-бутеналь (кротоновий альдегід), 3-метилбутаналь, пентаналь, ацетон, 2-бутанон, 3-метил-2-бутанон, 3-пентанон, 2-пентанон і 2-гексанон. Проаналізовано зміну концентрації формальдегіду, ацетальдегіду, пропаналу, 2-бутеналу та ацетону в залежності від дози поглиненого озону і режиму УФ-опромінення. Показано, що  $O_3/UV$ -обробка підвищує концентрацію альдегідів у дніпровській воді і знижує — у деснянській. Основну проблему для вивчених джерел водопостачання створює формальдегід, оскільки його максимальні концентрації в 1.4—3.4 рази перевищують гранично допустиму. Зниженню концентрації карбонільних сполук у дніпровській воді сприяє двостадійний процес окиснення (послідовно озоном та  $O_3/UV$ ).

**SUMMARY.** Following carbonyl compounds have been identified in the course of oxidative treatment of natural waters from Dnieper and Desna rivers by chromatomass-spectrometry: formaldehyde, acetaldehyde, propanal, acrolein, 2-methylpropanal, butanal, crotonic aldehyde, 3-methylbutyraldehyde, pentanal, acetone, 2-butanone, 3-methyl-2-butanone, 3-pentanone, 2-pentanone, and 2-hexanone. Concentration changes of formaldehyde, acetaldehyde, propanal, 2-butenal and acetone have been studied depending on dose of ozone absorbed and UV irradiation mode. Simultaneous application of  $O_3$  and UV irradiation may both enhance formation of aldehydes (Dnieper) and diminish their concentration (Desna) in comparison with

ozonation. Major problem for the waters studied is posed by formaldehyde, because its maximum concentrations exceed maximum permissible concentration by factor of 1.4—3.4. Concentration of carbonyl compounds in water from Dnieper may be reduced substantially using two-stage process — water ozonation followed by  $O_3/UV$  treatment.

1. Миллюкин М.В., Вакуленко В.Ф., Гончарук В.В. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 12. -С. 102—107.
2. Миллюкин М.В., Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф. // Химия и технол. воды. -1999. -21, № 3. -С. 245—258.
3. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. -М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002.
4. СанПиН № 4830-88. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. -М.: Минздрав СССР, 1988.
5. Richardson S.D., Thruston A.D., Caughran T.V. // Environ. Sci. Technol. -1999. -33, № 19. -P. 3368—3377.
6. Glaze W.H., Koga M., Cancelli D. // Ibid. -1989. -23, № 7. -P. 838—847.
7. Weinberg H.S., Glaze W.H., Krasner S.W., Sclimentti M.J. // J. Amer. Water Works Assoc. -1993. -85, № 5. -P. 72—85.
8. Miltner R.Y., Shukairy H.T., Summers R.S. // Ibid. -1992. -84, № 11. -P. 53—62.
9. Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф., Сова А.Н., Олейник Л.М. // Химия и технол. воды. -2004. -26, № 1. -С. 34—49.
10. Миллюкин М.В., Гогоман И.В. // Там же. -1998. -20, № 6. -С. 569—584.
11. Миллюкин М.В., Гогоман И.В. // Там же. -1999. -21, № 1. -С. 23—29.

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 01.08.2005

УДК 543.422

**К.С. Луговой, А.С. Алемасова**

## **ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ НА МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА И КАДМИЯ В ПОЧВАХ**

Предложены химические модификаторы для прямого атомно-абсорбционного определения свинца и кадмия непосредственно в твердых пробах почвы и обсужден механизм их действия. Разработана ускоренная и точная прямая атомно-абсорбционная методика определения свинца и кадмия в почвах на фоновом уровне. Время определения составляет 15 мин, величина относительного стандартного отклонения ( $S_r$ ) не превышает 0.1.

Прямое атомно-абсорбционное определение фоновых количеств свинца и кадмия в твердых

пробах почв, горных пород, геологических объектов с применением различных типов атомиза-

© К.С. Луговой, А.С. Алемасова, 2007

торов и техники анализа твердых образцов (Solid sampling technique — SoS) описано в литературе [1]. При использовании атомизатора печь–пламя одним из источников систематической погрешности является градуировка прибора. Различие в кинетике атомизации анализируемых проб и стандартных растворов требует обязательного наличия стандартных образцов. Следует учитывать также такие источники погрешности, как неполная атомизация соединений определяемого элемента и не-селективное поглощение, искажающее аналитический сигнал. Кроме этого, малая репрезентативность образца, участвующего в формировании аналитического сигнала, ведет к ухудшению воспроизводимости результатов измерений.

Цель данной работы — исследование химических модификаторов для устранения матричных помех и улучшения метрологических характеристик прямого атомно-абсорбционного метода определения свинца и кадмия в почвах с атомизатором печь–пламя.

Исследования проводили на спектрофотометре Сатурн-3 с дейтериевым корректором фона и серийным атомизатором печь–пламя. Интегральную интенсивность сигналов регистрировали с помощью модуля связи, сопряженного с персональным компьютером. Отбор и предварительную подготовку проб почв проводили согласно [2]. Для воспроизводимого дозирования почвы на графитовый стержень атомизатора был разработан и запатентован ручной дозатор [3]. Относительное стандартное отклонение ( $S_r$ ) дозирования 4 мг пробы составляет соответственно 0.029 для почвы и 0.021 для поваренной соли. После дозирования пробы на графитовый стержень атомизатора следовала сушка при 105 °С в течение 10 с. Затем под стержень подвели горелку с пламенем ацетилен–воздух (стехиометрическое пламя) и нагревали его до температуры 1400 °С (Cd) и 1600 °С (Pb) в течение 5 с, одновременно измеряя интегральную абсорбционность ( $A$ ) свинца и кадмия. При определении в почвах относительно высоких концентраций свинца и кадмия, для которых значение  $A$  превышает 0.4 единицы абсорбционности, использовали перемешивание и гомогенизацию пробы с инертным разбавителем. Лучшим разбавителем оказался  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Применение графита спектральной чистоты ведет к невозможным результатам.

Для повышения репрезентативности образца, участвующего в формировании сигнала, используют предварительную гомогенизацию образцов. Нами исследовано влияние степени дисперсности

пробы почвы на величину аналитического сигнала свинца и кадмия и на сходимость результатов измерений. Рассеиванием пробы почвы на металлических ситах были получены фракции почвы с различным размером частиц. Предварительно пламенным атомно-абсорбционным методом после кислотного вскрытия этих фракций смесями кислот по методике [4] было установлено, что массовая доля свинца и кадмия в них одинакова в пределах погрешности. Данные по влиянию размера частиц почвы на величину аналитического сигнала  $A$  и воспроизводимости результатов  $S_r$  на примере определения кадмия представлены на рис. 1. С уменьшением размера частиц почвы, как видно из рисунка, аналитический сигнал кадмия возрастает, что, очевидно, связано с увеличением скорости испарения кадмия из более мелких частиц. При этом сходимость результатов измерений улучшается — для фракции почвы с размером частиц менее 0.1 мм величина  $S_r$  не превышает 0.1. Однако при размере частиц менее 0.1 мм происходит их слипание, что осложняет дозирование. Следует подчеркнуть, что в нашем случае методика пробоподготовки ничем не отличается от таковой в стандартных методиках определения тя-

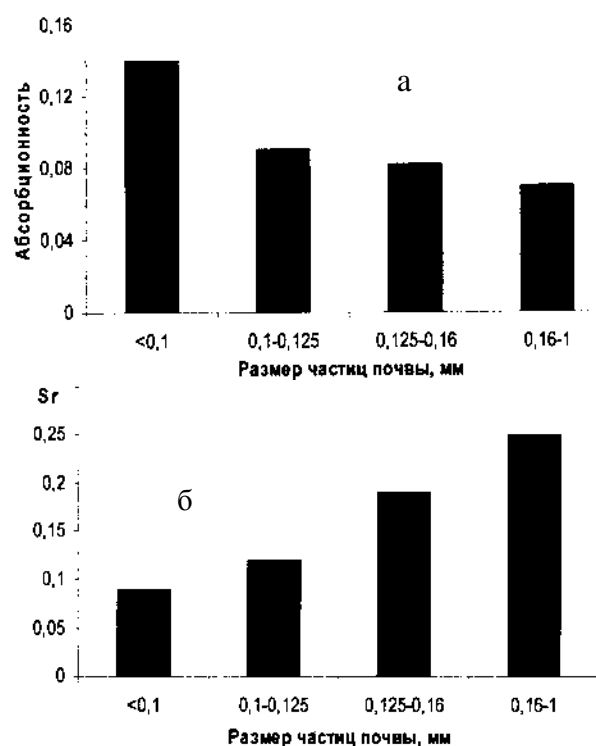


Рис. 1. Влияние размера частиц почвы на величину аналитического сигнала кадмия (а) и сходимость результатов измерений (б).

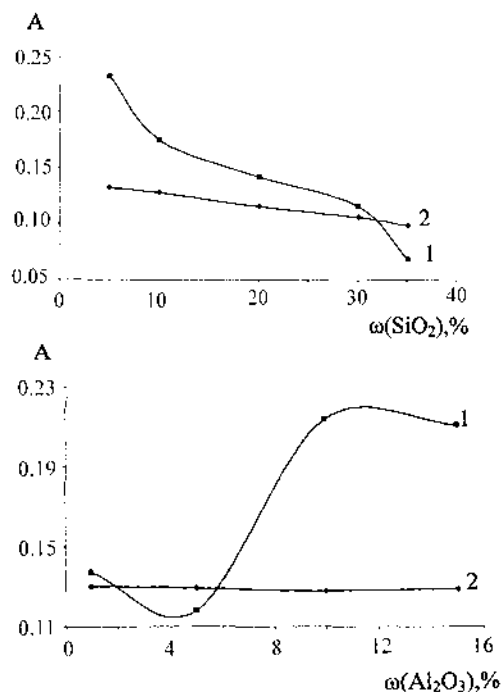


Рис. 2. Влияние основных матричных компонентов  $\text{SiO}_2$  (а) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (б) на величину аналитического сигнала кадмия (1) и свинца (2).

железных металлов в почвах, где также предусмотрены стадии сушки, измельчения и просеивания проб почв.

Второй не менее важной проблемой, определяющей точность прямого атомно-абсорбционного анализа твердых проб, является неполнота массопереноса (извлечения) микроколичеств определяемых элементов из анализируемых образцов в зону формирования аналитического сигнала в результате образования расплавов, спеков, твердых растворов, интерметаллических соединений. Известно, что образование свободных атомов кадмия и свинца в атомизаторе печь–пламя происходит вследствие диссоциации их монооксидов [5]. Поскольку степень диссоциации  $\text{PbO}$  и  $\text{CdO}$  в стехиометрическом пламени ацетилен–воздух близка к 100%, процессом, лимитирующим сходимость результатов, является полнота испарения матрицы.

Учитывая средний элементный состав различных почв, можно было ожидать, что основные матричные помехи будут оказывать кремний и алюминий. Нами исследовано влияние массовой доли  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в искусственных смесях с инертным разбавителем  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на величину аналитического сигнала свинца и кадмия. Из рис. 2 видно, что

степень матричных влияний зависит как от химической природы матрицы, так и от природы определяемого элемента. Процесс образования свободных атомов свинца менее подвержен влиянию матричных компонентов (кривые 2 на рис. 2), хотя и для  $\text{SiO}_2$ , и для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдается отчетливое депрессирующее влияние. Оксид кремния также значительно подавляет сигнал кадмия. В то же время характер влияния оксида алюминия более сложный, и при значительных его количествах преобладает неселективное поглощение молекулярных соединений алюминия (вероятно, галогенидов), обусловленное термостойкостью и летучестью этих соединений. Учитывая это, для улучшения сходимости результатов и снижения предела обнаружения свинца и кадмия в почвах нами были предложены химические модификаторы  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{KHF}_2$ , которые использовались в виде водной суспензии 10 мг/мл ( $\text{CaCO}_3$ ) и водного раствора 10 мг/мл ( $\text{KHF}_2$ ). Модификаторы дозировали в атомизатор двумя способами: снизу, то есть вначале на графитовый стержень помещали 20 мкл суспензии  $\text{CaCO}_3$ , которую предварительно интенсивно встряхивали, или раствора  $\text{KHF}_2$ , высушивали, а затем сверху дозировали образец почвы массой 4 мг. И сверху, то есть сначала на стержень дозировали почву, сверху на нее наносили 20 мкл суспензии  $\text{CaCO}_3$  или раствора  $\text{KHF}_2$  и проводили сушку и атомизацию. Полученные данные представлены в табл. 1, из которой видно, что в случае  $\text{KHF}_2$  очередность дозирования модификатора и пробы не влияет на результаты. В то же время для  $\text{CaCO}_3$  предварительное дозирование модификатора на графитовый стержень перед пробой более эффективно.

При этом оба модификатора способствуют не

Т а б л и ц а 1

Влияние способа дозирования модификаторов в атомизатор печь–пламя на величину среднего аналитического сигнала ( $\bar{A}$ ) Cd и Pb и сходимость результатов измерений  $S_r$  ( $n=5$ ,  $P=0.95$ )

Модификатор	Способ дозирования	$\bar{A}$		$S_r$	
		Cd	Pb	Cd	Pb
—	—	0.244	0.294	0.13	0.15
$\text{CaCO}_3$	Сверху	0.246	0.300	0.14	0.14
	Снизу	0.301	0.320	0.070	0.10
$\text{KHF}_2$	Сверху	0.284	0.316	0.050	0.091
	Снизу	0.285	0.315	0.050	0.092

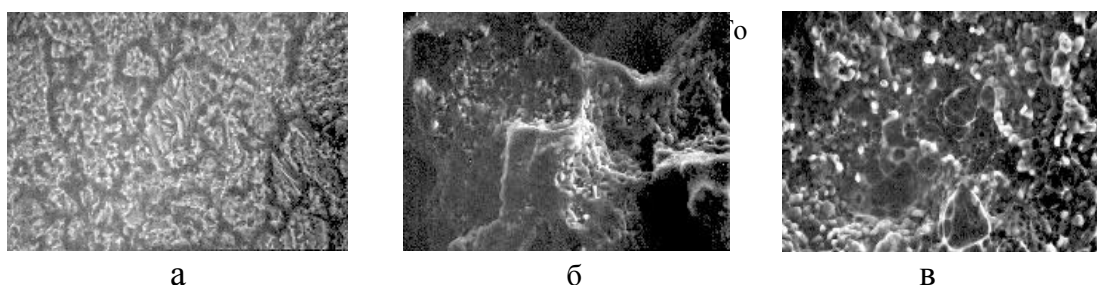
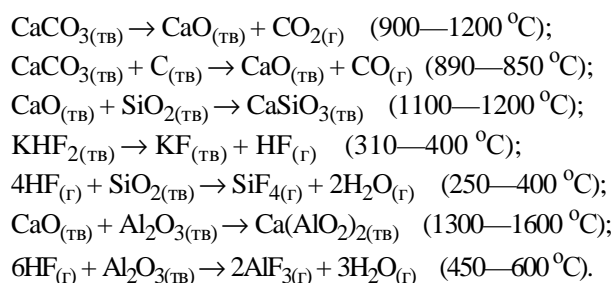


Рис. 3. Поверхность графитового стержня после атомизации пробы почвы без модификаторов (а), в присутствии  $\text{KHF}_2$  (б) и  $\text{CaCO}_3$  (в) ( $\times 600$ ).

только увеличению сигнала, но и улучшению показателя сходимости. Механизм действия предложенных модификаторов, по-видимому, можно объяснить протеканием термохимических процессов, представленных ниже:



Все эти процессы происходят в температурном диапазоне, который существует в атомизаторе печь–пламя на различных стадиях [6]. Протекание этих процессов ведет к разрыхлению частиц почвы газообразными продуктами пиролиза модификаторов  $\text{CO}_2$  и  $\text{HF}$ , способствует отгонке основных матричных компонентов в виде  $\text{SiF}_4$  и  $\text{AlF}_3$  и предотвращает окклюзию соединений определяемых элементов матрицами  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в результате химического разделения матрицы и аналита в конденсированной фазе.

Для подтверждения предложенного механизма действия модификаторов нами исследована морфология поверхности графитового стержня методом сканирующей электронной микроскопии с системой рентгеноспектрального анализа. Графитовые стержни после четырех полных атомизационных циклов облучали потоком электронов и измеряли интенсивность характеристического рентгеновского излучения элементов. Полученные спектры свидетельствуют о том, что без применения модификаторов на стержне по завершении атомизации наблюдается повышенная интенсивность линий атомов пробы  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Si}$ . Это видно, если сравнить величину пиков соответствующих элементов с величиной пиков, например, титана.

есть модификаторы действительно способствуют более полному испарению твердой пробы.

В присутствии модификатора изменяется состояние поверхности графитового стержня. На рис. 3 представлены фотографии поверхности графитового стержня после четырех циклов атомизации пробы почвы в присутствии модификаторов и без них, снятые в отраженных электронах при 600-кратном увеличении. Видно, что применение химических модификаторов влияет на характер распределения сухого остатка по поверхности графитового стержня. Без применения модификаторов атомы, которые тяжелее углерода, распределены по поверхности графитового стержня равномерно и их остается больше. В случае применения предложенных химических модификаторов поверхность стержня значительно чище, на ней наблюдаются небольшие скопления — остатки пробы. В случае пробы без модификатора сухой остаток заполняет поры графита, в то время как в присутствии модификаторов он находится преимущественно на ребрах неровностей графита. Термодинамическое моделирование термохимических процессов в исследуемой системе при эффективных температурах нагрева  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  для кадмия и  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  для свинца, выполненное нами с помощью программного комплекса Астра-4, подтверждает воз-

## Т а б л и ц а 2

Результаты определения массовой доли свинца и кадмия в почве ( $n=4$ ;  $P=0.95$ )

Элемент	Атомизатор печь–пламя, модификатор $\text{CaCO}_3$		После кислотного вскрытия по методике [4]	
	$\bar{c} \pm \delta$ , мг/кг	$S_r$	$\bar{c} \pm \delta$ , мг/кг	$S_r$
Свинец	$120 \pm 13$	0.063	$93 \pm 27$	0.18
Кадмий	$1.6 \pm 0.3$	0.091	$1.6 \pm 0.6$	0.29

возможность химического взаимодействия основных матричных компонентов с модификаторами. Так, без модификаторов кремний в данной системе в основном переходит в конденсированный карбид SiC, температура кипения которого равна 2830 °С, в то время как в присутствии CaCO<sub>3</sub> кремний в основном образует CaSiO<sub>3</sub> ( $t_{пл}=1540\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Все полученные нами данные использованы при разработке прямой ускоренной методики определения свинца и кадмия в почве. Определение выполняли методом добавок. В качестве модификатора использовали CaCO<sub>3</sub>. Результаты проверки правильности методики представлены в табл. 2. Сравнение дисперсий по *F*-критерию и сравнение средних по *t*-критерию свидетельствует о том, что результаты определения двумя методами удовлетворительно согласуются, а разница между ними статистически незначима. Относительное стандартное отклонение определения свинца и кадмия в атомизаторе печь–пламя меньше, чем при атомно-абсорбционном определении в пламени после кислотного вскрытия. Время определения не превышает 15 мин. Значение предела обнаружения, определенное по  $3\sigma$ -критерию, составляет соответственно (в мг/кг): для Pb — 1, Cd — 0.1, что ниже значения ПДК этих элементов в почве в 30 раз [7, 8].

Таким образом, применение предложенных модификаторов позволило улучшить сходимость и правильность прямого атомно-абсорбционного анализа твердых образцов почв в атомизаторе печь–пламя.

**РЕЗЮМЕ.** Запропоновано хімічні модифікатори для прямого атомно-абсорбційного визначення Pb та

Cd безпосередньо в твердих пробах ґрунту та обговорено механізм їх дії. Розроблено прискорену і точну пряму атомно-абсорбційну методику визначення Pb та Cd у ґрунтах на фоновому рівні. Час визначення складає 15 хв, величина  $S_r$  не перевищує 0.1.

**SUMMARY.** The chemical modifiers for direct atomic absorption determination of Pb and Cd in solid samples of soil were proposed and the mechanism of their action was discussed. The express and precision direct atomic absorption technique of Pb and Cd determination in soils at background level was developed. Time of analysis is 15 minutes,  $S_r$  magnitude is less than 0.1.

1. Блинова Э.С., Гузеева И.Д., Мискарьянц В.Г. // Заводск. лаборатория. -1988. -54, № 8. -С. 27—39.
2. ГОСТ 17.4.4.02-84. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического и гельминтологического анализа. -М.: Изд-во стандартов, 1985.
3. Пат. 8147 України, МКИ G01 F11/24 -Опубл. 15.07.2005, бюл. № 7. -С. 5—115.
4. Обухов А.И., Плеханова И.О. Атомно-абсорбционный анализ в почвенно-биологических исследованиях. -М.: Изд-во МГУ, 1991.
5. Буктит М.Ш. Дис. ... канд. хим. наук. -Одесса, 1994.
6. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. -М.: Химия, 2000.
7. Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. -СПб.: Професионал, Мир и семья, 2003.
8. Тимофеев М.М., Александров С.Н., Черепов В.А. и др. Загрязнение тяжелыми металлами Донецкой области, их судьба в почве, растениях, животных, механизмы действия в биологических объектах. -Донецк: Донецкий инс-т агропромышленного производства, 1996.