

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

МОРЕВА ВІКТОРІЯ ВОЛОДИМИРІВНА

**Підвищення чутливості
атомно-абсорбційного визначення
кадмію і свинцю концентруванням
та модифікацією матриці**

02.00.02 Аналітична хімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття вченого
ступеня кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ -1996

544
543



Дисертація є рукописом

Робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Донецького державного університету

Наукові керівники - доктор хімічних наук, професор Шевчук І.О., академік АН Вищої школи України, кандидат хімічних наук, доцент Алемасова А.С.

Офіційні опоненти - доктор хімічних наук, професор Супрунович В.І. кандидат хімічних наук, доцент Чміленко Ф.О.

Провідна установа: Донецький державний інститут кольорових металів м. Донецьк.

Захист відбудеться " 13 " грудня 1996 р. о 12.00 годині на засіданні спеціалізованої ради Д 03.05.03 в Українському державному хіміко-технологічному університеті за адресою: 320005, м.Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Українського державного хіміко-технологічного університету.

Автореферат розісланий " 12 " листопада 1996 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради, кандидат хімічних наук, доцент

І.Д.Пінієлле

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

АКТУАЛЬНІСТЬ ТЕМИ. Розробка принципів концентрування, розділення та визначення сполук металів з використанням високотемпературних процесів комплексоутворення має значення в аналітичній хімії важких металів.

Атомно-абсорбційне (АА) визначення мікродомішок свинцю і кадмію в різних об'єктах навколишнього середовища пов'язано з негативним впливом основи на чутливість, правильність і відтворюваність визначення. Для підвищення чутливості та поліпшення метрологічних характеристик атомно-абсорбційного визначення свинцю та кадмію застосовують концентрування та вилучення. Аналіз екстрактів та концентратів АА методом часто ускладнюється високими концентраціями комплексантів, кислот, підвищеним вмістом солей та інше. Розв'язанню цієї проблеми сприяють сполуки, які хімічно модифікують середовище відновлення металів до атомарного стану. Використання комплексоутворюючих сполук - модифікаторів, а також високотемпературні процеси комплексоутворення, що проходять в атомізаторі, сприяють атомізації та підвищенню аналітичного сигналу. Розробка теоретичних основ вибору модифікаторів матриці дозволяє цілеспрямовано вибирати та синтезувати нові реактиви з метою дальшого підвищення чутливості АА визначення свинцю, кадмію і інших важких металів.

Дисертаційна робота виконувалась в плані фундаментальних та прикладних досліджень по темах "Екстракційне концентрування, вилучення і експрес-аналіз кольорових та рідкісних металів, біологічно активних речовин" (Державна науково-дослідна програма. Хімія), "Розробка експрес-методик визначення токсикантів із застосуванням концентрування і атомної абсорбції".

МЕТА РОБОТИ полягала у вивченні способів підвищення чутливості атомно-абсорбційного визначення мікрокількостей свинцю і кадмію шляхом попереднього виморожування або сорбції на іонообміннику з наступною модифікацією концентратів органічними комплексоутворюючими модифікаторами; дослідження високотемпературних перетворень комплексних сполук; розробка методів виділення і аналізу сполук свинцю і кадмію в природних та промислових об'єктах.

НАУКОВА НОВИЗНА. Вивчено концентрування та виділення сполук свинцю і кадмію через виморожування з подальшим аналізом концентрату АА методом. Знайдено, що оптимальний ступінь концентрування досягається при співвідношенні твердої й рідкої фаз 5:1, при цьому вміст сполук свинцю (2+), кадмію (2+), нікелю (2+), заліза (3+), міді (2+), стронцію (2+) у воді знижується на порядок;

- запропоновано використовувати ультразвукову обробку іонітів для підвищення виходу сполук кадмію і свинцю до елюату та зменшення кількості елюенту при сорбційно-атомно-абсорбційному визначенні свинцю і кадмію, що дозволяє досягнути 300-кратного концентрування;

- вивчені можливості підвищення чутливості АА визначення свинцю і кадмію шляхом використання органічних комплексоутворюючих модифікаторів. Запропонований хімізм дії комплексантів в процесах високотемпературного перетворення комплексних сполук;

- запропоновано хімізм атомізації сполук свинцю і кадмію в присутності сірковмісних комплексоутворюючих модифікаторів.

ПРАКТИЧНА ЦІННІСТЬ РОБОТИ. Результати досліджень дозволяють знизити границю атомно-абсорбційного визначення кадмію і свинцю в 10-100 раз залежно від матриці. Цього досяг-

нудо поєднанням попереднього відділення цих елементів, їх концентруванням з подальшою модифікацією матриці. Іонообмінне розділення та виморожування дозволяє проводити аналіз різних сполук кадмію і свинцю.

Вивчені високотемпературні процеси при атомізації дозволяють прогнозувати ефективність домішки і вибирати модифікатори, які підвищують чутливість визначення кадмію і свинцю. Запропоновані водорозчинні домішки: сірчаноокислий о-фенантролін, ПАР, ксиленоловий оранжевий, пірогалоловий червоний, що усувають вплив HNO_3 , NaCl , KCl , HCl , Na_2SO_4 на аналітичний сигнал при малих концентраціях модифікатора 0,001-0,005 моль/л. Розроблено високочутливі екологічно чисті та економічно вигідні методики визначення 0,5-0,005 мкг/л кадмію і 1-0,01 мкг/л свинцю в питній, шахтній, природній, талій водах, у мідних сплавах та інших пробах.

НА ЗАХИСТ ВІНОСЯТЬСЯ ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ РОБОТИ:

Вивчення умов концентрування сполук кадмію (2+), свинцю (2+), а також нікелю (2+), міді (2+), заліза (3+) і стронцію (2+) виморожуванням з питної води.

Результати дослідження сорбції сполук свинцю і кадмію катіонітом КУ-2-8, який насичено сполуками кальцію та магнію, з подальшою ультразвуковою обробкою іонообмінника та атомно-абсорбційним аналізом елюату.

Результати вивчення процесів атомізації сполук свинцю та кадмію в присутності органічних модифікаторів-комплексоутворювачів. Дані з досліджень впливу високотемпературних процесів перетворення комплексів при атомізації на чутливість визначення. Нові ефективні модифікатори для свинцю та кадмію, що знижують вплив основи проби і збільшують величину атомного поглинання свинцю і кадмію в 5-10 разів.

Розроблені методики полуменевого та неполуменевого визначення 0,5-0,005 мкг/л свинцю та кадмію в питній і шахтній водах, в мідних сплавах та інших пробах.

АПРОБАЦІЯ РОБОТИ. Матеріали роботи доповідались і обговорювались на міжнародній конференції "Благородные и редкие металлы" (Донецьк, 1994), на Вузівській науковій конференції професорсько-викладацького складу (Донецьк, 1993), на наукових семінарах кафедри аналітичної хімії.

ПУБЛІКАЦІЇ. Матеріал дисертації надрукований в 5 статтях і 2 тезах доповідей.

ДЕКЛАРАЦІЯ ОСОБИСТОГО ВНЕСКУ ДИСЕРТАНТА

Основні експериментальні дані, що використані у дисертаційній роботі, одержані безпосередньо автором. Обговорення результатів проведено автором спільно з науковими керівниками.

СТРУКТУРА ТА ОБ'ЄМ ДИСЕРТАЦІЇ. Робота складається із вступу, огляду літератури, 4 експериментальних частин, обговорення результатів досліджень, списку літератури, який вміщує 228 найменувань, і додатку (акт про впровадження). Робота викладена на 139 сторінках машинописного тексту, вміщує 19 малюнків, 24 таблиці.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, охарактеризовано наукову новизну і практичну цінність роботи, сформульовано мету, завдання та перелічено основні положення роботи, які виносяться на захист.

В першій главі дисертації розглянуто способи підвищення чутливості АА визначення кадмію і свинцю. Наведено дані про інструментальні засоби зниження границі визначення, усунення

впливу основи як у полум'ї, так і в електротермічних атомізаторах. За оптимальних умов виміру подальше зниження границі визначення досягнуто використанням методів попереднього концентрування, розділення та модифікаторів матриць. Подано літературні дані про різноманітні способи концентрування та границі визначення, а також про ефективність органічних та неорганічних модифікаторів під час аналізу свинцю і кадмію в складних природних і промислових об'єктах.

У другій главі описано методику дослідження ефективності органічних комплексотворюючих модифікаторів матриці, що полягала в одержанні даних про приріст абсорбційного сигналу кадмію і свинцю ΔA залежно від характеристик

домішки: $\Delta A = \frac{A - A_{x_0}}{A_0}$, де A - абсорбція при наявності мо-

дифікатора; A_{x_0} - величина поглинання холостого розчину; A_0 - величина абсорбції модифікатора.

Виміри проведено як за двопробною схемою, так і за схемою з дейтерієвим коректором фону. Величину атомного поглинення вимірювали при 283,3 нм для свинцю й 228,8 нм для кадмію. Термічну стійкість модифікаторів і хелатів вивчали термогравіметричним і АА методами. Склад хелатів і продуктів термолізу в твердій фазі досліджували аналізом на вміст елементів, УФ та ІЧ-спектроскопічними, рентгенофазовими методами.

У третій главі досліджено вилучення і підвищення чутливості АА визначення кадмію і свинцю виморожуванням. Виморожування не змінює якісного та кількісного складу об'єкту і є екологічно чистим методом концентрування. Воно дозволяє відділити макрокомпоненти та знизити вміст сполук токсичних металів у воді на порядок. На ступінь концентрування важких металів впливає їх вихідна концентрація в розчині та загальний сольовий фон. Так, при збільшенні вмісту сполук кадмію (2+) з

10 до 100 мг/л ступінь концентрування зменшується від 95 до 20%. Аналіз концентратів у електротермічних атомізаторах вимагає використання модифікаторів матриці для запобігання впливу основи. Встановлено, що максимальний перехід сполук металів до концентрату досягається при виморожуванні 20% об'єму проби. При цьому ступінь виходу до концентрату складає 85-95%

Результати атомно-абсорбційного визначення сполук свинцю, кадмію і міді в питній воді після виморожування добре узгоджуються з даними, що їх отримано після попереднього упарювання, але при виморожуванні зменшується тривалість аналізу.

Четверта глава. Досліджено іонообмінне концентрування сполук важких металів перед їх атомно-абсорбційним визначенням на катіоніті КУ-2-8 у Н'-формі, який насичено катіонами кальцію і магнію. Іонообмінники дозволили не тільки збільшити концентрацію токсикантів в елюаті, але і виділити та визначити катіонні, аніонні та нейтральні сполуки кадмію і свинцю.

Встановлено, що КУ-2-8, який насичено катіонами кальцію і магнію, сорбує з питної води сполуки стронцію (2+) на 77%. Сполуки свинцю (2+), міді (2+), нікелю (2+) і марганцю (2+) сорбуються в незначній мірі, що пов'язано із відсутністю катіонних форм важких металів в реальних водах. В той же час на штучних розчинах, які містили гідратовані катіони досліджуваних елементів, сорбція складає 95-97% для стронцію, 92% для свинцю, 99% для нікелю, 97-99% для міді та 99% для марганцю. Таким чином, невід'ємною умовою іонообмінного концентрування є кислотне розкриття проби та переведення елементів, що їх аналізують, до катіонної форми.

Для підвищення виходу іонів Cd (2+) і Pb (2+) в елюат, зниження концентрації елюента (розчин HCl) та зменшення його об'єму, запропоновано проводити обробку іонообмінника ультра-

звуком з частотою 44 кГц. За даними табл. 1 видно, що для повного елюювання кадмію досить 10 мл 2 М соляної кислоти, тоді як без ультразвукової обробки ступінь елюювання не перевищує 85%.

Таблиця 1

*Десорбція сполук кадмію (2+)
при ультразвуковій обробці смоли*

Концентрація елюенту НСІ, М	Елюювання, %	
	елюювання 10 мл + УЗ екстракція	елюювання 25 мл
6,0	100	85
3,0	100	84
2,0	100	82
1,0	88	69

Враховуючи ці дані, було розроблено полуменеву сорбційно-атомно-абсорбційну методику визначення сполук кадмію і свинцю в природних водах із границею визначення 0,5 і 5 мкг/л відповідно, що менше ГДК. Її метрологічні характеристики наведено в табл. 2.

Таблиця 2

*Відтворюваність і правильність сорбційно-атомно-абсорбційного визначення кадмію
(n = 9; P = 0,95)*

Об'єкт аналізу	\bar{C} , мкг/л	Sr	$\bar{C} \pm \delta$, мкг/л
Шахтна вода м.Макиївки	170	0,06	170 ± 8
Міський сніг	1,1	0,20	1,1 ± 0,2
Стандартний зразок ГСОМ ПК-1 (атестований вміст 10,0 мкг/л)	9,9	0,03	9,9 ± 0,2

При визначенні відносно великих кількостей сполук кадмію у високомінералізованій шахтній воді іонообмінне розділення дозволило покращити правильність визначення. По використанні

іонообмінників досягнуто 100-кратне концентрування сполук кадмію та свинцю, а при ультразвуковій обробці смоли 300-кратне концентрування.

Глава п'ята присвячена підвищенню чутливості атомно-абсорбційного визначення кадмію і свинцю при використанні модифікаторів матриці.

Згідно із сучасними уявленнями, сигнал поглинання $A(t)$ залежить від концентрації атомів елементу в газовій фазі $N(t)$ та описується рівнянням:

$$A(t) = \alpha \cdot N(t) = \alpha \int_0^t S(\tau) \cdot R(t - \tau) \cdot dt$$

де α - коефіцієнт пропорційності; $S(\tau)$ - функція джерела, що відповідає кількості атомів, які виходять із поверхні випаровування за одиницю часу; $R(t - \tau)$ - функція переносу, що описує зміну кількості атомів в аналітичній зоні під час миттєвого імпульсу випаровування. Отже, головними чинниками, які визначають ефективність органічних модифікаторів, є такі:

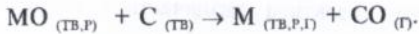
- кількість атомів в аналітичній зоні, що оцінюється за ступенем атомізації;
- швидкість появи атомів в печі, що оцінюється за температурою з'явлення $T_{з'явл.}$, яка обумовлена дифузією пару аналізу з вуглецевої матриці;
- час перебування атомів в аналітичній зоні.

Атомізація сполук свинцю і кадмію в графітових печах відбувається внаслідок:

1) термічної дисоціації сполук (за відсутності матриць-оксидів)



2) відновлення сполук свинцю і кадмію (в атмосфері аргону - вуглецем атомізатора)



Модифікатори - комплексоутворювачі о-фенантролін, піридилазорезорцин, ксиленоловий оранжевий є ефективніші від некомплексоутворювачів та неорганічних сполук - аскорбінова кислота, $Pd(NO_3)_2$. В цілому вивчені реактиви більш ефективні для кадмію, ніж для свинцю. Збільшення сигналу ΔA від добавки хімічних реактивів корелюється з термостійкістю реактива, яку оцінювали по поглинанню суцільного випромінювання D_2 - лампи газоподібними продуктами піролізу при 190 нм. Кількісні показники термостійкості (температура T_{max} і час τ) приведено в табл.3.

Таблиця 3
Модифікатори матриці
концентрація реактиву 0,001 М (40 об. %
 C_2H_5OH)

Реактив	Максимальне не-атомне поглинання		ΔA	
	$T_{max}, ^\circ C$	τ, c	Cd	Pb
о-Фенантролін	417	16,7	3,6	1,3
о-Фенантролін сульфат			3,3	0,41
Піридилазорезорцин	324	13,0	2,7	1,9
Піридилазонафтол	315	12,6	1,5	1,5
8-Оксихінолін	290	11,8	1,3	1,1
Діетилдитіокарбамат натрію (ДЕДТК)	розкладається нижче 70 $^\circ C$		1,3	1,0
Бензтіазолілмеркаптометил-сульфід (БТММС)	212	8,5	1,2	1,1
Дитизон	253	10,1		
Дитизон	250	10,2	1,1	1,0
Аскорбінова кислота	166	6,3	2,0	1,2
$Pd(NO_3)_2$	—	—	0,92	0,95
Піролїдиндитіокарбамат амонію (ПДТК)	розкладається нижче 70 $^\circ C$			0,7
Хінолін	306	12,2	0,57	
Ксиленоловий оранжевий				2,9
Пірогалоловий червоний				2,2
Трилон Б	324	13,0	0,88	0,80
	389	15,6		
Алізариновий червоний S				0,6
Na_2S	—	—	- 0,63	1,1
NH_4OH	—	—	- 0,58	

Ефективність хімічного реактива визначається термічною стійкістю (T_{\max} , τ), його будовою, зокрема наявністю систем кон'югованих подвійних зв'язків і функціонально-аналітичних угрупувань. На приріст сигналу ΔA впливає також комплексоутворення між модифікатором і визначуваним елементом, непрямым підтвердженням чого є залежність сигналу від рН. Високотемпературні процеси перетворення комплексних сполук впливають на механізм атомізації. Ми дослідили ефективність хімічних реактивів (табл. 4) за різних режимів розігріву печі, способах вимірювання сигналу та в різних розчинниках (вода, вода-етанол у об'ємному співвідношенні 2:3).

Таблиця 4
Ефективність хімічних реактивів при різних умовах визначення кадмію та свинцю

Реактив	Розчин	$\Delta A \pm 0,2$		
		двопроменева схема	D_2 - коректор	D_2 - коректор, прискорений розігрів печі
КАДМІЙ				
о-фенантролін	водно-спиртовий	3,6	2,4	2,0
сульфат о-фенантроліну	водно-спиртовий	3,3	2,4	2,1
	водний	4,3	3,0	2,9 1,3*
піридилазорезорцин	водно-спиртовий	1,1	1,0	1,0
	водний	3,3	1,6	1,5
СВИНЕЦЬ				
ксиленоловий оранжевий	водний	3,0	1,1	3,8*
	водно-спиртовий	4,5	5,8	3,2*
пірогалоловий червоний	водно-спиртовий	2,2	10,5	3,8*

* - атомізація з платформи

Дані, наведені в табл. 4, свідчать, що при оптимальних умовах атомізації (прискорений розігрів, платформа) хімічні реактиви забезпечують приріст величини сигналу в 2-4 рази. Досліджено межі оптимальних концентрацій реактивів, що становлять 0,001-0,005 М.

Вивчали здатність до термічної стабілізації сполук кадмію (2+) у присутності о-фенантроліну та нітрату паладію. Органічний реактив дозволяє збільшити температуру озолування до 680 °С, в той же час як без реактиву сигнал різко знижується при температурах, вищих 400 °С. На відміну від солей паладію (II) фіксаційний механізм комплексоутворюючих модифікаторів пояснюється як фізичними причинами (провалюванням частинок аналіту в глибину розплаву модифікатора, графітизацією вуглецю біля частинок аналіту, виконанням сухим залишком функцій платформи), так і хімічними причинами. Хімічні причини, що мають місце як при термічній обробці, так і на стадії атомізації, обумовлені тим, що під час піролізу модифікаторів у печі утворюються вільні радикали. Вони стабілізовані системою кон'югованих π -зв'язків ароматичних кілець. Відбувається активація графіту вільними радикалами й адсорбція аналіту його поверхнею з утворенням активованого комплексу. Внаслідок цього енергія активації реакції відновлення знижується та обмежується дифузія аналіту до холодної периферійної зони атомізатора.

Можливість зниження границі атомно-абсорбційного визначення кадмію та свинцю досліджувалася при аналізі HCl, KCl, HNO₃, Na₂SO₄, для яких солі паладію як модифікатори малоефективні. Встановлено, що добавка сірчаноокислого о-фенантроліну дозволяє усунути вплив депресуючих матриць.

Вивчено характер взаємозв'язку стійкості комплексів у високотемпературних процесах із ефективністю домішки, що вво-

дяться. Ми виділяли хелати в твердому стані, встановлювали їх склад хімічними та спектральними методами, а також досліджували їх термічну стійкість. На рис. наведені дані дериватографічних досліджень термічної стійкості діетилдитіокарбаматів свинцю і кадмію.

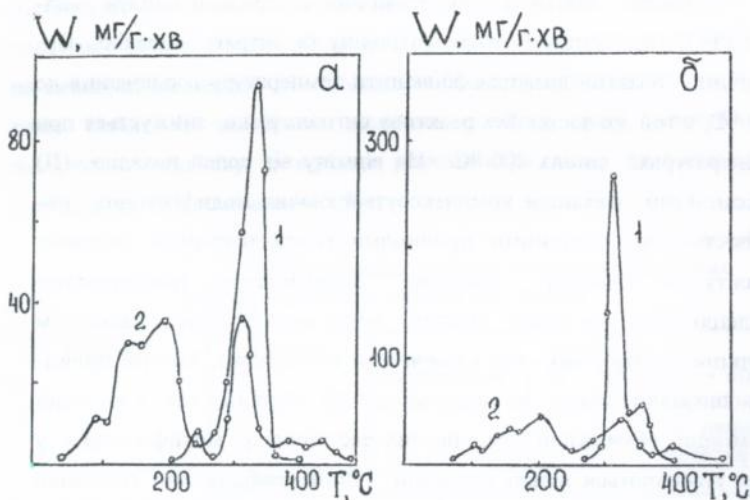


Рис. Неізотермічна швидкість втрати маси W під час термічного розкладу комплексу (1) і модифікатора (2)

а - свинець (2+) з діетилдитіокарбаматом натрію

б - кадмій (2+) з діетилдитіокарбаматом натрію

Встановлено, що термічний розклад комплексів відбувається ступінчато. З даних табл. 5, видно, що комплекси термічно більш стабільні, ніж відповідні модифікатори. Не спостерігається прямої залежності між абсолютною термостійкістю комплексу та його ефективністю. Модифікатор більш ефективний, коли розклад комплексу відбувається ступінчато. По результатах дослідження продуктів термолізу методом ІЧ - спектроскопії було висловлено припущення, що термічний розклад комплексу

метала Me з модифікатором L переважно перебігає за схемою $MeL_2 \rightarrow MeL^* + L^*$. Активна частинка L^* є ініціатором високо-температурного процесу перетворення комплексу і переведення визначуваного елемента до передатомізаційної форми. Частинка L^* , ймовірно, є активна за певного температурного діапазону.

Таблиця 5

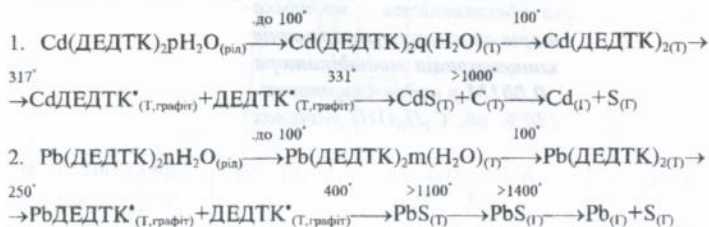
Термічна стійкість комплексів та ефективність модифікаторів-комплексоутворювачів концентрація модифікатора 0,001M у водно-спиртових (40% об. C_2H_5OH) розчинах

Речовина	Максимум на ДТГ, °C	ΔT , °C	Ефективність модифікатора ΔA
1. БТММС комплекс Cu^{2+} - БТММС	332 335 і 390	3	3,0
2. ДЕДТК комплекс Cd^{2+} - ДЕДТК	325 317 і 331	8	1,3
3. ДЕДТК комплекс Pb^{2+} - ДЕДТК	325 250 і 365	75	1,2
4. ПДТК комплекс Cu^{2+} - ПДТК	167 293 і 335	126	1,1
5. ДЕДТК комплекс Cu^{2+} - ДЕДТК	325 275	47	0,9

¹ДТГ - диференціальна термогравіметрична крива

Вона може з'являтися в печі також при піролізі самого модифікатора. Але так як комплекс термічно стабільніший, то одна з його функцій - це транспортування активної частинки в аналітичну зону в момент відновлення металу. Тоді різниця температур розкладу комплексу і модифікатора (ΔT) має визначити ефективність останнього. Дані табл. 6 підтверджують це припущення.

Характер зв'язку металу в комплексі визначає подальший механізм атомізації. Ми здійснили рентгенофазовий аналіз продуктів терморозпаду хелатів свинцю (2+) і кадмію (2+) з діетилдитіокарбаматом натрію при температурі 450 °С та завершенні піролізу. На підставі цих даних схему процесів атомізації сполук свинцю й кадмію в присутності діетилдитіокарбамату натрію можна записати:



Розроблено прями прискорені методики неполуменового АА визначення кадмію і свинцю з використанням запропонованих модифікаторів для аналізу ряду об'єктів (табл. 6 і табл. 7).

При визначенні розчинних форм кадмію у природних водах пробу води фільтрували через фторопластовий мембранний фільтр № 2. Проводили кислотне розкриття проби розчином HNO_3 . Здійснювали визначення сполук кадмію методом стандартних домішок: до проби додавали домішки стандартного розчину Cd^{2+} , розчин сірчаноокислого о-фенантроліну до його концентрації 0,001 моль/л. Одержані розчини вносили на графітову платформу з піролітичним покриттям неполуменового атомізатора і вимірювали оптичну густину в умовах температурно-стабілізованої печі при $\lambda=228,8$ нм. Методика дозволяє визначити сполуки кадмію при загальному солевмістку 10 г/л з середнім відносним стандартним відхиленням $S_r = 0,10$, в той час як без модифікатора $S_r = 0,20$. Нижня межа визначення кадмію у природних водах з

мінералізацією 5-10 г/л складає 0,005 мкг/л, в той час як без модифікаторів 0,05 мкг/л.

Таблиця 6

**Порівняльна оцінка результатів
визначення кадмію
($n = 3$; $P = 0,95$)**

Зразок	Знайдено, мкг/л								
	Запропонована методика			Стандартна АА методика			Атомно-емісійний метод з індуктивно-зв'язаною плазмою		
	\bar{C}	Sr	$\bar{C} \pm \delta$	\bar{C}	Sr	$\bar{C} \pm \delta$	\bar{C}	Sr	$\bar{C} \pm \delta$
Пиття вода	1,2	0,07	1,2 \pm 0,2	1,4	0,11	1,4 \pm 0,4	0,9	0,15	0,9 \pm 0,4
Мінеральна вода "Дужанська"	0,7	0,11	0,7 \pm 0,2	0,8	0,20	0,8 \pm 0,4			
Мінеральна вода "Боржомі"	0,9	0,09	0,9 \pm 0,2	1,1	0,14	1,1 \pm 0,4	0,7	0,15	0,7 \pm 0,5
ГСОРМ (аттестований 4,0 мкг/л)	ПК-1 4,1	0,07	4,1 \pm 0,7	4,2	0,08	4,2 \pm 0,8			

При екологічному моніторингу сполук свинцю в донних відкладеннях річки Грузьська (м.Макіївки), які знаходяться у відкладах на березі річки, моделювали можливі вимивання сполук свинцю різними розчинами. Фільтрували та проводили атомно-абсорбційне визначення методом стандартних домішок, використовуючи, як модифікатор 0,005М розчин ксиленолового оранжевого. Вимірювали оптичну густину в оптимальних умовах неполеменевого атомно-абсорбційного визначення. Границя виявлення свинцю складає 0,01 мкг/л, що значно нижче ГДК. Середнє відносне стандартне відхилення $Sr = 0,10$. Правильність методик перевірена методом додано-знайдено, аналізом стандартних зразків та порівнянням з результатами інших методів.

Таблиця 7

Визначення свинцю у водних екстрактах донних відкладень річки Грузьська (м.Макиївка) в присутності ксиленолового органічного
(n = 5; P = 0,95)

Номер проби	Екстракт, мкг/л								
	дистильована вода			розчин H_2SO_4 , pH 4			розчин Na_2CO_3 , pH 8		
	\bar{C}	Sr	$\bar{C} \pm \delta$	\bar{C}	Sr	$\bar{C} \pm \delta$	\bar{C}	Sr	$\bar{C} \pm \delta$
1	0,052	0,08	0,052± 0,005	0,030	0,09	0,030± 0,003	0,044	0,11	0,044± 0,006
2	0,16	0,14	0,16± 0,03	0,11	0,09	0,11± 0,01	0,13	0,11	0,13± 0,01

ВИСНОВКИ

1. Вивчено підвищення чутливості атомно-абсорбційного визначення сполук свинцю (2+), кадмію (2+), міді (2+), нікелю (2+), заліза (3+), стронцію (2+) після концентрування виморожуванням. Ступінь концентрування залежить від сольового фону, вихідної концентрації елементів у розчині та співвідношення об'ємів твердої та рідкої фаз. При концентрації сполук Cd (2+) і Pb (2+) 1-10 мг/л ефективність виморожування складає (95 ± 5)%, при цьому вміст сполук досліджуваних металів у воді знижується на порядок.

2. Досліджено іонообмінне концентрування сполук свинцю (2+) і кадмію (2+) катіонітом КУ-2-8, який насичено катіонами кальцію і магнію. Насичений катіоніт сорбує з питної води сполуки стронцію (2+). Сполуки свинцю (2+), міді (2+), нікелю (2+), марганцю (2+) сорбуються в незначній мірі, що пов'язано із відсутністю катіонних форм важких металів в реальних водах. Для підвищення виходу катіонів кадмію (2+) і свинцю (2+) до елюату, зниження концентрації елюенту і зменшення його об'єму запропоновано ультразвукову обробку іонообмінника при частоті

44 кГц. При ультразвуковій обробці смоли досягається 300-кратне концентрування сполук свинцю з природних вод.

3. Показано ефективність органічних комплексоутворюючих модифікаторів матриці в процесі неполуменевого визначення свинцю і кадмію. Модифікуюча здатність домішки корелює з термічною стійкістю реактиву в печі, будовою його молекули та здатністю його до комплексоутворення. Запропоновано ефективні модифікатори для кадмію (о-фенантролін та його сульфат, піридилазорезорцин, піридилазонафтол), котрі в діапазоні оптимальних концентрацій 0,001-0,005 моль/л підвищують абсорбційний сигнал кадмію в 1,5-2 рази за оптимальних умов нагріву печі. Сірчаноокислий о-фенантролін дозволяє збільшити температуру термообробки кадмію до 680⁰С і практично повністю усунути вплив матриць HNO₃, HCl, Na₂SO₄, KCl.

4. Досліджено високотемпературні процеси перетворення комплексних сполук під час визначення кадмію, свинцю, міді в присутності комплексоутворюючих домішок діетилдитіокарбамат натрію, піролідиндитіокарбамат аммонію, бензтіазолілмеркаптометилсульфід методами дериватографії, ІЧ та УФ-спектроскопії, рентгенофазового аналізу. Встановлено вплив процесу термічного розкладу комплексу та модифікатора на ефективність домішки. Запропоновано механізм атомізації сполук кадмію і свинцю в присутності модифікаторів.

5. Запропоновано нові ефективні комплексоутворюючі модифікатори (ксиленоловий оранжевий, пірогалоловий червоний) на атомно-абсорбційне визначення свинцю, які не лише усувають вплив основи, але й збільшують сигнал свинцю в 3-4 рази.

6. Розроблено і запроваджено в аналітичну практику екологічно чисті методики сорбційно-атомно-абсорбційного визначення сполук кадмію в питній, природній, шахтній воді, міському снігові при атомізації в полум'ї ацетилен-повітря з гра-

ницею виявлення 0,5 мкг/л. Розроблено методики прямого не-полуменевого визначення сполук свинцю і кадмію з використанням модифікаторів матриці в питній та мінеральній воді, у донних відкладеннях, у міді особливої чистоти з границею визначення 0,01.и 0,005 мкг/л відповідно, що значно нижче ГДК. Використання модифікаторів дозволило знизити границю визначення сполук свинцю та кадмію в 10-100 разів залежно від макроскладу проби.

Головні публікації за темою дисертації:

1. Алемасова А.С., Шевчук И.А., Щепина Н.Д., Морева В.В. Комплексообразующие модификаторы при атомно-абсорбционном определении тяжелых металлов в поверхностных водах // Заводская лаборатория. 1996. Т.62, N 12. С.24-27.

2. Алемасова А.С., Шевчук И.А., Морева В.В., Жучков И.В. Високотемпературное комплексообразование в атомно-абсорбционном методе // Укр. хим. журн. 1996. Т.62. N 2. С.117-122

3. Алемасова А.С., Шевчук И.А., Морева В.В., Рафалюк В.В. Комплексообразующие модификаторы при беспламенном атомно-абсорбционном определении кадмия. Донецк. ун-т. Донецк. 1995. 9 с. Деп. в УкрНИИНТИ N 175-Ук 95. 10.07.95.

4. Алемасова А.С., Морева В.В., Шевчук И.А. Металлоорганические модификаторы матрицы - новые возможности в атомно-абсорбционном анализе следовых элементов / Тез. докл. Международной конференции "Благородные и редкие металлы". - Донецк: ДПИ. 1994. С. 74.

5. Шевчук И.А., Алемасова А.С., Морева В.В. Ультразвуковая обработка ионообменника с целью полного извлечения соединений кадмия из водных растворов. Донецк. ун-т. Донецк. 1993. 6 с. Деп. в ГНТБ Украины N 2476-Ук 93. 20.12.93.

6. Шевчук И.А., Рокун А.Н., Морева В.В. Концентрирование вымораживанием примесей токсичных металлов в водах с после-

дующим атомно-абсорбционным определением. Донецк. ун-т. Донецк. 1993. 7 с. Деп. в УкрНИИНТИ № 713-Ук 93. 30.03.93.

7. Шевчук И.А., Рокун А.Н., Морева В.В. Методы концентрирования тяжелых металлов вымораживанием / Тез. докл. вузовской научной конференции профессорско-преподавательского состава. Донецк: ДонГУ. 1993. С. 66.

ABSTRACT

Moreva V.V. The enhancement of cadmium and lead atomic absorption determination using concentration and matrix modifiers.

Thesis for submission a Degree of Candidate of Chemistry Science on the specialities 02.00.02 - Analytical Chemistry, Donetsk State University, Donetsk, 1996.

7 scientific publication are being defended, which contain the results of the investigation of new methods of sensitivity increasing while lead and cadmium atomic absorption determination with concentration and high temperature processes chemistry. It was developed that the organic complexing agents efficiency depends upon high temperature complex formation processes. The complex of procedures for lead and cadmium determination in different objects was developed which contains the preliminary concentration and further chemical modification of atomization process.

АННОТАЦИЯ

Морева В.В. Повышение чувствительности атомно-абсорбционного определения свинца и кадмия концентрированием и модификацией матрицы.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия. Донецкий гос. ун-т, Донецк, 1996 г. Защищается 7 научных работ, которые содержат результаты исследования новых приемов повышения чув-

ствительности атомно-абсорбционного метода определение соединений свинца и кадмия путем концентрирования и процессов высокотемпературного превращения комплексных соединений. Эффективность органических комплексообразующих реактивов обусловлена высокотемпературными процессами комплексообразования. Разработаны методики определения соединений свинца и кадмия в природных и промышленных объектах в пламени и электротермических атомизаторах, включающих методы предварительного концентрирования и химическое модифицирование процесса атомизации.

Ключові слова - свинець, кадмій, атомна абсорбція, концентрування, високотемпературне перетворення комплексних сполук, модифікація матриці.

Морева

Підписано до друку 06.11.96. Формат 60x84/16.
Умовн. друк. арк. 1.5. Замовлення №77. Тираж 100 прим.
Український державний хіміко-технологічний університет
320005 м.Дніпропетровськ, пр.Гагаріна, 8

Донецький державний університет
Лабораторія комп'ютерних технологій
340055 м.Донецьк, вул.Університетська, 24

AV 36.108