



На правах рукописи

Галай Евгений Федорович

**ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
As, Cd И Pb В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПО ТЕХНИКЕ
ДОЗИРОВАНИЯ СУСПЕНЗИЙ**

03.02.08 – Экология (химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

**Краснодар
2018**

Работа выполнена на кафедре аналитической химии факультета химии и высоких технологий ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Научный руководитель: **Бурьлин Михаил Юрьевич** –
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Цизин Григорий Ильич** –
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ
ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»,
главный научный сотрудник химического
факультета

Петрова Наталья Ивановна –
кандидат химических наук, научный
сотрудник аналитической лаборатории
Института неорганической химии им.
А.В. Николаева СО РАН

Ведущая организация: АО «Государственный научно-
исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности
«Гиредмет»

Защита диссертации состоится «20» декабря 2018 г. в 16 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.101.16 при ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская д. 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», на сайтах ВАК Минобрнауки РФ <http://vak.ed.gov.ru> и ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» <http://www.kubsu.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Киселева
Наталья Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Современные масштабы производственной деятельности человека и воздействия на окружающую среду требуют своевременного, оперативного и качественного ее мониторинга. Контроль содержания элементов-токсикантов на уровне их предельно допустимых концентраций в природных объектах является важной и сложной экологической задачей. При определении тяжелых металлов широко используют спектроскопические методы: это масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) и электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия (ЭТААС). На сегодняшний день, с учетом спектра определяемых элементов, из перечисленных методов электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия достаточно эффективно позволяет решать задачу анализа почв, речных и морских донных осадков, растительных материалов (объекты-индикаторы степени загрязнения) без какой-либо деструкции проб и перевода их в жидкое состояние, т.е. без использования агрессивных реагентов. Реализация такого подхода возможна путем усовершенствования инструментального и методического обеспечения. Это в свою очередь требует проведения физико-химических исследований термохимических процессов в графитовой печи (ГП), разработку процедур предварительной обработки (безреагентной) проб, применения новых химических модификаторов (ХМ) и т.д. Анализ литературных данных показывает, что при определении низких содержаний аналитов в объектах окружающей среды при ЭТААС анализе растворов, суспензий проб или дозировании в графитовую печь твердого материала практически всегда, даже при определении среднелетучих элементов, используют химические модификаторы. Как правило, это металлы платиновой группы, чаще всего палладий и иридий, или их смеси с оксидом магния или тугоплавкими карбидами, что приводит к практически безвозвратным потерям редких и драгоценных металлов. Замена их на более распространенные вещества, при условии сохранения на необходимом уровне эффективности действия таких ХМ, явилась бы существенным развитием метода электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии в качестве инструмента "зеленой аналитической химии".

Работа выполнена в рамках проектов Госзадания Минобрнауки РФ № 4.2612.2017/ПЧ) и гранта РФФИ (16-03-00146-а) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр», уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008.

Цель диссертационной работы - разработка условий определения легколетучих элементов (As, Cd, Pb) в суспензиях растительных материалов и почвах методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии с железом- и кобальтсодержащими химическими модификаторами на основе активированного угля.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- квантовохимическое обоснование выбора металлов-модификаторов для ЭТААС определения изучаемых аналитов;
- разработка схемы синтеза смешанных кобальт- и железосодержащих ХМ на основе активированного угля;
- изучение эффективности синтезированных химических модификаторов при ЭТААС определении легколетучих элементов (As, Cd, Pb) в исследуемых объектах;
- разработка методики ЭТААС определения As, Cd, Pb в экологических объектах с дозированием в ГП суспензий;
- апробация методики ЭТААС анализа объектов окружающей среды с применением новых ХМ.

Научная новизна. Проведено квантовохимическое обоснование применения железом- и кобальтсодержащих химических модификаторов на основе активированного угля для ЭТААС определения As, Cd и Pb в ряде объектов окружающей среды. Методами термодинамического моделирования и квантовохимических расчетов показана эффективность предложенных составов химических модификаторов для термостабилизации исследуемых легколетучих элементов при ЭТААС определениях аналитов.

Для разработки методик ЭТААС определения элементов изучены и описаны термохимические процессы взаимодействия разработанных химических модификаторов с аналитами в графитовой печи электротермического атомизатора.

Практическая значимость. Разработана схема определения As, Cd, Pb в пробах морских водорослей и почвах с использованием железом- и

кобальтсодержащих химических модификаторов на основе активированного угля. Достигнута экологическая безопасность метода ЭТААС анализа суспензий проб.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты квантовохимического обоснования термостабилизации металлической поверхностью Fe^0 и Co^0 определяемых методом ЭТААС элементов;
- результаты термодинамических исследований по обоснованию условий синтеза железо- и кобальтсодержащих химических модификаторов на основе активированного угля;
- данные по оценке эффективности действия разработанных ХМ на основе активированного угля при ЭТААС определении легколетучих элементов в различных объектах;
- разработанная и апробированная аналитическая схема ЭТААС определения As, Cd и Pb в природных объектах методом ЭТААС с дозированием суспензий проб.

Апробация работы. Результаты работы доложены в рамках следующих научных мероприятий: II Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием (г. Краснодар, 2015 г.), I региональной студенческой научно-практической конференции Южного федерального округа «Химия: достижения и перспективы» (г. Ростов-на-Дону, 2016 г.), V Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (г. Краснодар, 2018 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в журналах рекомендованных ВАК, 5 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 132 страницах машинописного текста, содержит 9 таблиц и 46 рисунков, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов, общих выводов и списка цитируемой литературы из 266 наименований.

Личный вклад автора состоял в выполнении экспериментальной работы, анализе и систематизации литературных источников, практической апробации разработанной методики и обработки полученных результатов. Постановка задач исследования, выбор направления исследований, интерпретации полученных данных и выводы проводились совместно с научным руководителем. Подготовка публикаций, докладов и выступлений на конференциях подготовлены совместно с соавторами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели и задачи, научная новизна и практическая значимость диссертационного исследования.

В литературном обзоре приведена общая характеристика источников природного и техногенного поступления изучаемых элементов в окружающую среду. Систематизированы методы их концентрирования и определения в различных объектах окружающей среды. Рассмотрены основные проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды – почв, донных отложений и растений. Показано, что сложный матричный состав исследуемых объектов требует значительных усилий при подготовке к аналитическим измерениям, создает серьезные проблемы при регистрации аналитического сигнала за счет влияний и фоновых помех. Проведено сравнение аналитических методов мониторинга объектов окружающей среды, их возможностей и методического обеспечения. Установлено, что при определении тяжелых металлов в этих объектах широко используют спектроскопические методы: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) и электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия (ЭТААС). С учетом спектра определяемых элементов, из перечисленных методов только ЭТААС эффективно позволяет решать задачу анализа почв, речных и морских донных осадков, растительных материалов (объекты-индикаторы степени загрязнения окружающей среды) без деструкции проб и перевода их в жидкое состояние. Применение методов АЭС-ИСП и МС-ИСП для анализа твердых проб связано с необходимостью применения блока электротермического испарения (ETV) и переноса паров аналита в индуктивно-связанную плазму, а для ЭТААС техника аналитических измерений практически идентична варианту анализа растворов. Сформулированы проблемы и задачи инструментального и методического обеспечения для определения As, Cd, Pb в объектах окружающей среды.

В экспериментальной части указаны объекты исследования, реактивы и материалы, методики проведения анализа. Описаны методы и подходы, использованные при проведении теоретических и экспериментальных исследований.

Термостабилизирующую эффективность исследуемых химических модификаторов изучали методом ЭТААС способом построения кривых пиролиза и атомизации с использованием атомно-абсорбционного спектрофотометра AA-6800 с дейтериевой коррекцией неселективного поглощения, блоком электротермической атомизации GFA-EX7 и автодозатором ASC-6100 (Shimadzu, Япония). ЭТААС измерения проводили в графитовых трубках с пиропокрытием (VEB, Elektrokohle, Lichtenberg, Германия). В качестве источников резонансного излучения использовали лампы с полым катодом (Shimadzu, Япония). В качестве защитного газа служил аргон «повышенной чистоты» с объемной долей аргона не менее 99,998%.

Термические характеристики исследуемых химических модификаторов проводили методом синхронного термического анализа (STA) на приборе STA 409 PC Luxx (Netch Geraetebau GmbH, Германия) в корундовых тиглях.

Практическую апробацию разработанной методики определения проводили на стандартных образцах водорослей морских (ламинарии) ОСО 10-183-2012, дерновоподзолистой супесчаной почвы ГСО 2498-83-2500-83 (комплект СДПС), красноземной почвы ГСО 2501-83-2503-83 (комплект СКР).

Для квантовохимических расчетов использован вычислительный кластер на базе СО РАН и программный пакет Quantum – ESPRESSO 5.02. Расчеты проведены в рамках теории функционала плотности с функционалом PBE и псевдопотенциалом остова. Работа выполнена с участием научного сотрудника ИК СО РАН, к.х.н. Малыгина С.Е.

Термодинамическое моделирование термохимических взаимодействий в ходе термической обработки исходных смесей веществ для прогнозирования составов ХМ проводилось с участием профессора Пупышева А.А. с помощью программы HSC Chemistry® 6.0.Outokumpu research, (Finland, 2006).

Обоснование эффективности действия химических модификаторов на основе железа и кобальта. В основу обоснования элементов-модификаторов использовано предположение о том, что активной формой, отвечающей за термическую стабилизацию определяемого элемента в графитовой печи, является элемент-модификатор в нулевой валентности, который, при его избыточных содержаниях (10^3 – 10^5 по отношению к аналиту), образует термически устойчивые интерметаллические соединения переменного состава или конденсированные

растворы. В практике атомно-абсорбционного анализа известно применение процедуры редвосстановления Pd^{2+} до Pd^0 при температуре около 900–1000 °С непосредственно в графитовой печи атомизатора перед дозированием анализируемого раствора. Поскольку температуры плавления Pd, Co и Fe близки между собой, можно предположить, что характер их взаимодействий с определяемыми элементами (термостабилизация) будет практически одинакова. Для проверки этого предположения рассчитана энергетика взаимодействия металлических поверхностей модификаторов (Pd, Co и Fe) с определяемыми элементами (As, Pb, Se и Cd). Для этого полная энергия системы, включающая в себя кинетическую и потенциальную энергии электронов и энергию кулоновского отталкивания ядер, оценивалась с использованием методов квантовой химии.

При проведении квантовохимических расчетов в качестве модели были выбраны: для металлической формы железа его кристаллическая ячейка с параметрами $a = b = 5.1053$ ангстрем, $c = 12.7534$ ангстрем, и углами между этими трансляциями $\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$ (рисунок 1а), а для модели Co^0 – кристаллическая ячейка с параметрами $a = b = 7.54 \text{ \AA}$, $c = 16.42 \text{ \AA}$, и углами $\alpha = \beta = 90^\circ$ и $\gamma = 120^\circ$ (рисунок 1б). Разность полных энергий при оптимальном расположении атомов металла с адсорбированным атомом и без него, за вычетом энергии свободного атома адсорбата, представляет собой искомую энергию адсорбции.

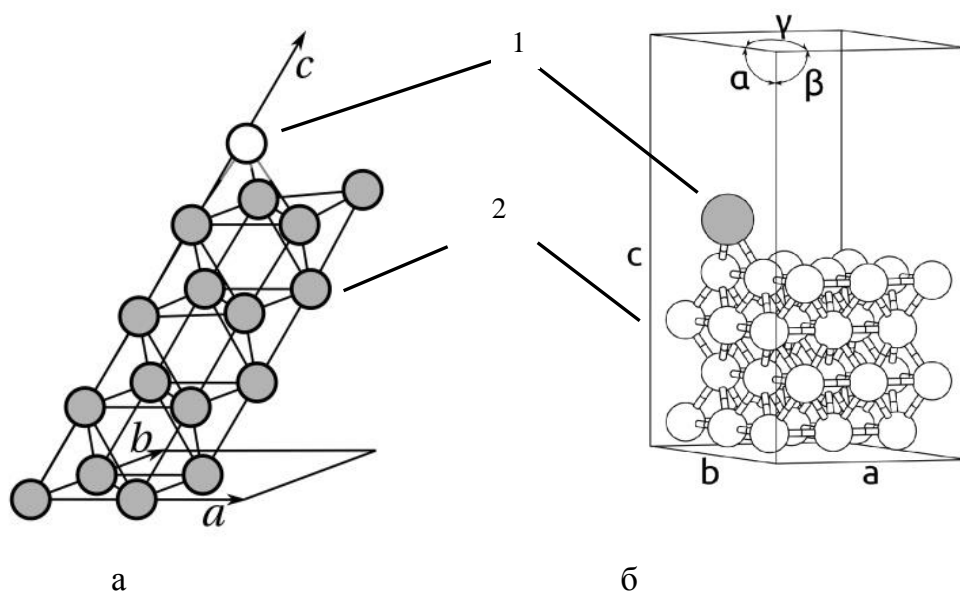


Рисунок 1 – Модели кристаллических структур Fe^0 (а) и Co^0 (б) для расчета энергетики взаимодействия с определяемыми элементами (1 – атомы определяемых элементов, 2 – атомы Fe^0 и Co^0)

Несмотря на большой диапазон рассчитанных энергий адсорбции исследуемых элементов поверхностями металлического железа и кобальта – от 150 до 500 кДж/моль видно (таблица 1), что они хорошо коррелируют с аналогичными величинами, полученными при расчете адсорбции атомов на поверхность палладиевого модификатора (таблица 1 и рисунок 2). Из полученной зависимости следует, что поведение металлического железа и кобальта, как химических модификаторов, сорбирующих атомы анализата, должно быть аналогично действию палладиевого модификатора. Из этого следует, что при определённых условиях эксперимента, ведущих к образованию фазы металлического железа и кобальта, последние будут обладать модифицирующим действием, не уступающим палладию. Таблица 1 – Результаты квантовохимических расчетов энергетики взаимодействия металлов с определяемыми элементами

Определяемый элемент	Теплота десорбции (кДж/моль) с поверхности		
	Fe (111)	Co (100)	Pd (111)
As	444	438	435
Se	478	460	386
Pb	342	359	324
Cd	134	160	148

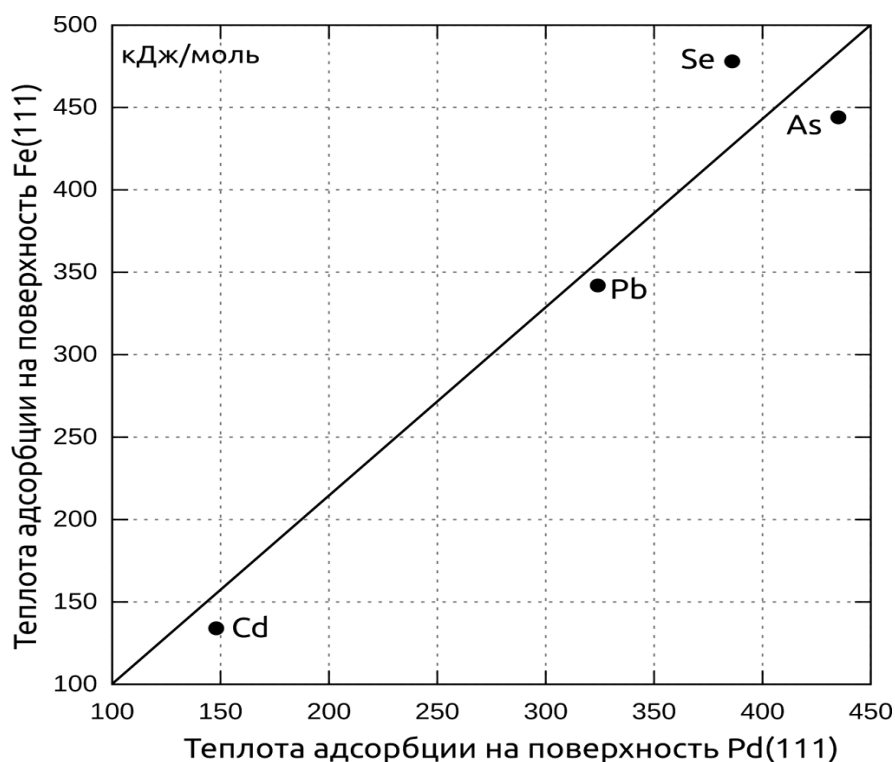


Рисунок 2 – Корреляция теплот десорбции атомов на поверхности Fe(111) и Pd(111)

Квантовохимические расчеты прогнозируют в данном случае достаточно сильное взаимодействие между модификаторами и аналитами, которое способно существенно повысить термическую стабильность легколетучих элементов, что является необходимым условием такого рода химической модификации в ЭТААС. Вероятность реализации этих взаимодействий зависит от ряда условий:

- активная поверхность химического модификатора должна быть своевременно сформирована;

- поверхность ХМ должна быть доступна для определяемых элементов, т.е. не закрытой какими-либо продуктами, образующихся при нагреве веществ в ГП;

- в минимальной степени вступать в конкурирующие взаимодействия, что во многом обусловлено свойствами матричных компонентов пробы, условиями ее подготовки к анализу и химическими свойствами самого металла-модификатора.

Хемосорбция определяемых элементов поверхностью металлов модификаторов может сопровождаться образованием термически устойчивых химических соединений с определенной стехиометрией, интерметаллидов переменного состава, а также разбавленных конденсированных растворов определяемых элементов в материале модификатора и матрицы.

Теоретические исследования термохимических процессов, протекающих в ГП с участием используемых компонентов для получения железо- и кобальтсодержащих модификаторов, проводился методом термодинамического моделирования, который ранее был успешно применен для определения температурной зависимости эффективности атомизации элементов в ГП и теоретической оценки температур стадии пиролиза. Данный подход использовался с целью установления наиболее вероятных направлений протекания процессов в ГП при низкотемпературной (до 1000°C) обработке растворов кобальт- и железосодержащих веществ и их смесей с восстановителем. При проведении этих расчетов исходили из посыла, что активированный уголь содержит до 60% кислорода. Такое приближение основано на результатах проведенных нами ранее исследований с применением метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Высокоразвитая поверхность активного угля (605 м²/г) и наличие большого числа микро- и мезопор (поверхности мезопор 106 м²/г и микропор 449 м²/г) позволили сделать допущение об идеальном перемешивании всех компонентов ХМ,

достигаемом в процессе пропитки и высушивания его смеси с раствором металла модификатора. Рассматривались конденсированные открытые термодинамические системы, образованные после удаления части компонентов раствора химического модификатора на стадии высушивания и состоящие из двух зон (слоев), контактирующих и не контактирующих с углеродом атомизатора. Расчеты проведены в соответствии с последовательностью термохимических преобразований в открытой термодинамической системе: в случае, если при повышении температуры происходила потеря части компонентов в газовую фазу (вынос потоком аргона из печи), то на последующих температурных точках расчета соответственно корректировался качественный и количественный исходный химический состав подсистемы. Расчеты проводились для давления инертного газа (Ar) 1 атм в диапазоне температур от 0 до 1000 °С с шагом 50 – 100 градусов. Исходный расчетный состав вносимых в графитовую печь компонентов химических модификаторов соответствовал экспериментальным данным. Расчеты проводились для разных соединений железа и кобальта, а также содержаний активированного угля и азотной кислоты.

Термодинамическое моделирование термохимических процессов в ГП с участием компонентов химических модификаторов

Кобальтсодержащий химический модификатор. По расчетным данным, на стадии высушивания в ГП водного раствора хлорида кобальта (II) происходит образование его различных кристаллогидратов, которые полностью разлагаются выше 200°С с образованием конденсированного CoCl_2^c (верхний индекс – c) с удалением из графитовой печи паров воды. На стадии пиролиза в верхней зоне пробы CoCl_2^c должен быть стабильным до 700°С с последующим испарением при дальнейшем повышении температуры в виде газообразного CoCl_2^g (верхний индекс – g). На этой стадии в зоне контакта CoCl_2^c с поверхностью ГП (в расчетах использован десятикратный молярный избыток углерода) термохимическое поведение подсистемы практически не меняется: до температуры полной отгонки паров воды (200°С), при этом термодинамически возможно восстановление лишь 10% хлорида кобальта до Co^c с удалением CO_2^g . При дальнейшем нагреве конденсированного остатка CoCl_2^c

вновь устойчив до 700°C с последующим испарением в виде CoCl_2^{g} . Восстановление хлорида кобальта углеродом в этих условиях термодинамически маловероятно.

При наличии в ГП суспензии смеси гидроксида кобальта (II) и активированного угля в воде на стадии высушивания образуется CoCO_3^{c} с удалением из печи паров воды при 100°C и кислорода в виде CO_2^{g} . На стадии пиролиза в условиях значительного избытка аморфного углерода происходит термодинамически разрешенное восстановление конденсированного остатка CoCO_3^{c} . Таким образом, термодинамические расчёты показывают для данной системы полное восстановление соединений кобальта до металла сразу после стадии высушивания суспензии.

Железосодержащий химический модификатор. По расчетным данным, на стадии высушивания раствора хлорида железа (III) в ГП образуется оксид за счет гидролиза водного раствора и последующей термической диссоциации выше 100°C . Образующийся оксид восстанавливается углеродом до металлического железа при температурах выше 300°C . Для верхнего слоя исследуемой системы, не контактирующей с углеродом стенки графитовой трубки, термодинамическое моделирование предполагает существование одновременно оксида железа и железа металлического.

При термической обработке раствора нитрата железа ($0,05$ мкмоль Fe_2O_3 и $0,4$ мкмоль HNO_3) в ГП за счет разложения нитрата железа в водном растворе образуются оксиды железа. При $100 - 200^{\circ}\text{C}$ вся вода удаляется в виде $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$, а часть кислорода теряется в виде $\text{CO}_2(\text{г})$. Образовавшаяся в конденсированном состоянии смесь Fe_3O_4 , Fe_2O_3 и FeO в зоне контакта с углеродом стенки графитовой трубки восстанавливается до металлического железа, начиная от 300°C . Таким образом, при формировании модификатора в этих условиях термодинамические расчеты прогнозируют образование смеси оксидов железа и его восстановленной формы.

При термической обработке в ГП водной суспензии смеси оксида железа (III) и активированного угля, после удаления воды при 100°C , исследуемая система представляет собой идеальную смесь $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв})$, углерода активированного угля и аргона. Такая система, как показали термодинамические расчеты, должна обеспечить образование железосодержащего модификатора при температурах выше 300°C , в виде идеальной смеси восстановленного металла и активированного угля.

Исходя из данных термодинамического моделирования термохимических процессов в графитовой печи с участием исходных компонентов можно заключить, что введение в состав модификатора карбонизованной основы – активированного угля, способствует восстановлению металлической составляющей ХМ на самых ранних стадиях температурной программы электротермического атомизатора.

Термические исследования свойств железо- и кобальтсодержащих ХМ на основе активированного угля в инертной атмосфере проводили в диапазоне температур 20 – 1000°C. Данные термического анализа в инертной атмосфере (аналогично газовой среде ГП) позволили установить восстановление оксида кобальта при достаточно высоких температурах (600 – 700°C) для ХМ, полученного по схеме механического смешивания компонентов (рисунок 3а). При этих же температурах может происходить изменение состава модификатора (восстановление, образование газообразных продуктов и унос из системы), что может способствовать потере ХМ и аналитов. С другой стороны, для образца, приготовленного по схеме с пропиткой/высушиванием смеси активированного угля и раствора нитрата кобальта, возможен переход нитрата кобальта в оксид и далее в металл уже на стадии высушивания ХМ в графитовой печи. На термограмме образца, приготовленного по схеме с пропиткой/высушиванием смеси активированного угля и раствора нитрата кобальта, эффект при 600 – 700°C, связанный с взаимодействием соединений кобальта с углеродом, отсутствует (рисунок 3б).

Проведены также термические исследования железосодержащих химических модификаторов, приготовленных механическим смешиванием активированного угля и оксида железа (рисунок 4а), пропиткой/высушиванием смеси раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и активированного угля (рисунок 4б), а также пропиткой/высушиванием смеси солянокислого раствора формиата Fe^{2+} и активированного угля (рисунок 4в). В последнем случае мы ожидаем еще большее понижение температуры формирования металлической фазы Fe^0 .

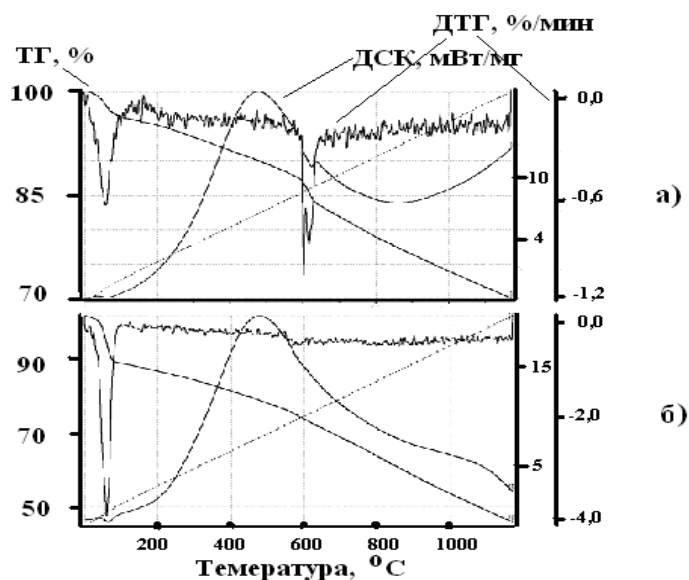


Рисунок 3 – Термограммы кобальтсодержащих модификаторов, приготовленных механическим смешиванием исходных компонентов а) и пропиткой/высушиванием смеси раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и активированного угля б)

Восстановление Fe_2O_3 до металлического состояния активированным углем протекает при меньших (почти на 100°C) температурах, чем в присутствии графита (рисунок 4а). Для образца, полученного пропиткой/высушиванием активированного угля азотнокислым раствором Fe^{3+} наблюдаются только два эндоэффекта (кривая ДСК на рисунке 4б), характерные для удаления влаги из системы (температурный диапазон $30\text{-}126^\circ\text{C}$) и восстановления металла при $835\text{-}853^\circ\text{C}$. Отсюда можно предположить отсутствие низкотемпературного взаимодействия определяемых элементов в ГП электротермического атомизатора с Fe^0 модификатора, приготовленного механическим смешиванием исходных компонентов и пропиткой/высушиванием активированного угля раствором Fe^{3+} . Повышение температуры восстановления оксида железа в последнем случае, по-видимому, обусловлено участием воды на стадии подготовки ХМ и ухудшением восстановительных свойств углеродной основы.

Термограмма образца после пропитки/высушивания активированного угля солянокислым раствором формиата Fe^{2+} включает один явно выраженный эндоэффект в диапазоне температур $30\text{-}150^\circ\text{C}$. Последующее плавное изменение массы (кривая ДТГ на рисунке 4в) при температурах от 350°C до 850°C может быть обусловлено выгоранием углерода активированного угля при взаимодействии с кислородом, входящим в его состав. Это, вероятнее всего, означает, что

металлическая форма железа формируется практически сразу после высушивания исходной смеси.

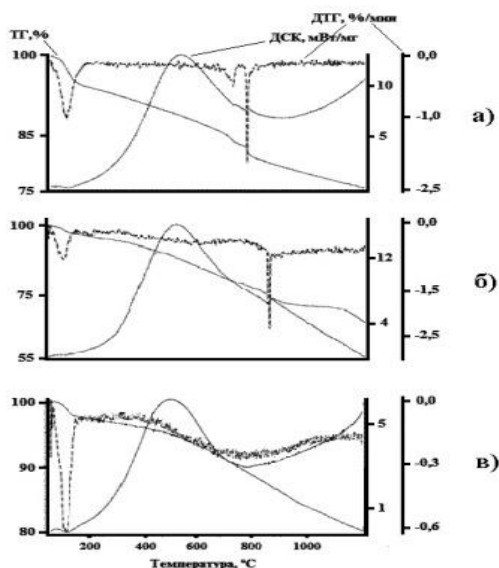


Рисунок 4 – Термограммы железосодержащих химических модификаторов, приготовленных механическим смешиванием активированного угля и оксида железа (а), пропиткой/высушиванием смеси раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и активированного угля (б), пропиткой/высушиванием смеси солянокислого раствора формиата Fe^{2+} и активированного угля (в)

Возможности применения исследуемых химических модификаторов при ЭТААС определении летучих элементов

Принимая во внимание результаты квантовохимических расчетов, термодинамического моделирования и термического анализа, проведена оценка эффективности разработанных ХМ методом построения кривых пиролиза и атомизации определяемых элементов. На рисунке 5 приведены зависимости АС элемента от температур стадий пиролиза и атомизации на примере свинца.

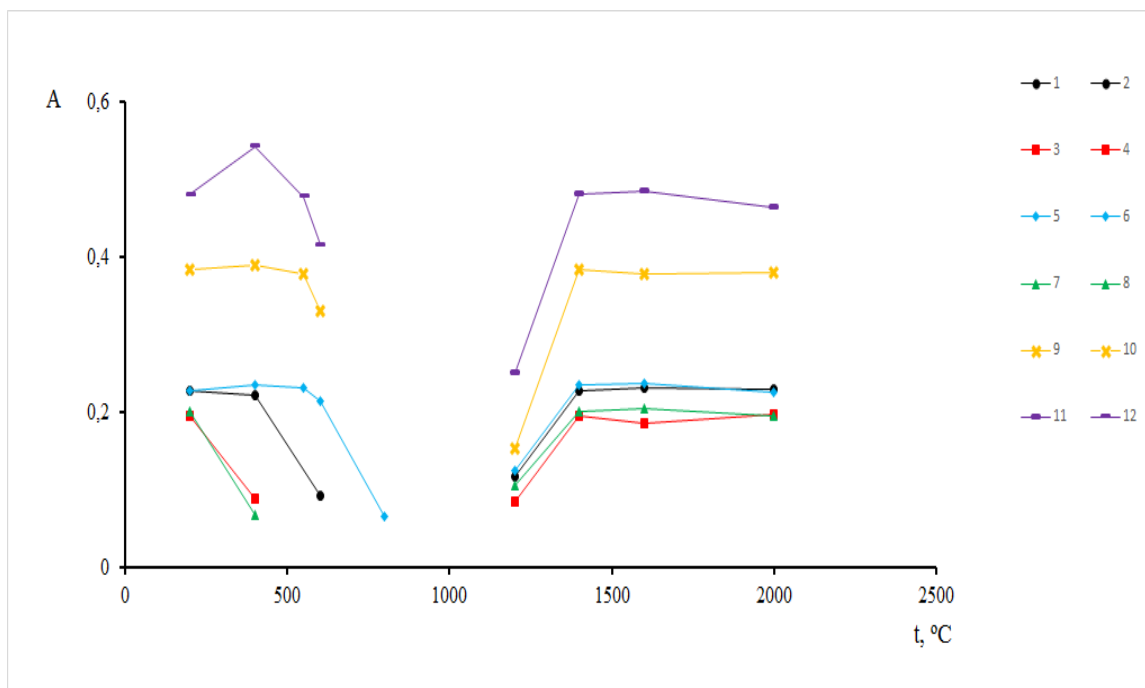


Рисунок 5 – Зависимости АС свинца от температур пиролиза и атомизации (концентрация свинца – 10 мкг/л). 1 и 2 – без модификатора; 3 и 4 – механическая смесь АУ и $\text{Co}(\text{OH})_2$; 5 и 6 – АУ, пропитанный раствором $\text{Co}(\text{II})$; 7 и 8 – механическая смесь АУ и Fe_2O_3 ; 9 и 10 – АУ, пропитанный раствором $\text{Fe}(\text{III})$; 11 и 12 – АУ, пропитанный раствором $\text{Fe}(\text{II})$

Из рисунка 5 видно, что температура пиролиза без применения и с добавкой модификатора, полученного механическим смешиванием активированного угля и солей металлов, остается на низком уровне (не выше 400°C). Проведенные нами исследования показали, что аналогичные закономерности наблюдаются и для остальных определяемых элементов. В случае применения модификаторов с пропиткой активированного угля солями железа и кобальта наблюдается повышение термической стабильности аналитов. Как видно, оптимальная температура атомизации стабильна вне зависимости от варианта модификатора, но чувствительность определения повышается в случае активированного угля, пропитанного солями металлов-модификаторов. Наилучшая чувствительность измерений оказалась при использовании в качестве исходного соединения железа для подготовки ХМ – пропитка АУ раствором $\text{Fe}(\text{II})$.

Оценка эффективности разработанных химических модификаторов

Термическая стабилизация аналитов кобальт- и железосодержащими модификаторами на основе активированного угля оказалась достаточно высокой. В табл. 2 приведены данные термической стабильности определяемых элементов в графитовой печи в присутствии железосодержащего ХМ на основе активированного

угля. Как видно, достигнутые значения максимальных температур стадии пиролиза сопоставимы с данными по палладиевому модификатору. По отношению к свинцу и кадмию подтвержден прогноз, сделанный по результатам расчета энергетики их хемосорбции поверхностью металлического железа. Для этих элементов по аналогии с палладиевым модификатором, по-видимому, будет также целесообразным применение смеси с оксидом магния.

Таблица 2 – Термическая стабильность определяемых элементов в графитовой печи в присутствии железосодержащего ХМ на основе активированного угля

Модификатор/ проба	Максимальные температуры пиролиза, °С при ЭТААС определении				
	As	Se	Sb	Pb	Cd
Без модификатора/ ст. р-р элемента	800	600	600	400	400
АУ/ ст. р-р элемента	800	200	600	600	400
Смесь АУ и Fe ₂ O ₃ / ст. р-р элемента	1000	200	1000	600	200
Пропитка АУ р-ром Fe(III)/ ст. р-р элемента	1200	200	1000	800	550
Пропитка АУ р-ром Fe(II)/ ст. р-р элемента	1400 $m_X = 4,7$ пг	1300 $m_X = 22$ пг	1000 $m_X = 9$ пг	700 $m_X = 6$ пг	550 $m_X = 0,20$ пг
Пропитка АУ р-ром Fe(II)/ суспензия ОСО	1200 $m_X = 5,1$ пг	1100 $m_X = 18$ пг	1000 $m_X = 11$ пг	600 $m_X = 8$ пг	550 $m_X = 0,23$ пг

Чувствительность атомно-абсорбционных измерений (характеристические массы), рассчитанная по аналитическим сигналам (высота пика) исследуемых элементов при атомизации в присутствии железосодержащего ХМ незначительно отличаются при дозировке растворов и суспензий образца растительного материала (таблица 2). Это позволяет сделать вывод о возможности применения суспензий железосодержащего ХМ в стандартных растворах элементов для построения градуировочных зависимостей и анализа суспензий проб растительного происхождения.

Заметное снижение максимально допустимых температур для Se, Pb и Cd на стадии термической обработки при дозировании суспензий растительного материала ограничено, вероятнее всего, возможностью выноса элементов с продуктами пиролиза органической матрицы. Эту проблему можно устранить, применяя метод смешанных ХМ (добавки, повышающие эффективность разрушения органической

матрицы – малые количества азотной кислоты, перекиси водорода), а также интенсифицируя такую обработку ультразвуком.

Оценка кинетических ограничений в отношении низкотемпературного процесса формирования кобальт- и железосодержащих модификаторов показала идентичность значений их аналитических сигналов, зарегистрированных с использованием температурных режимов (рис.6, показано на примере свинца). Разброс значений высоты и площади пиков не превысил допустимый уровень погрешности измерений методом ЭТААС. При ЭТААС определении свинца с кобальтсодержащим ХМ среднее значение высоты АС, стандартного отклонения и относительного стандартного отклонения составили 0,248; 0,016 и 0,06, соответственно (рисунок 6). Для измеренных значений площади АС аналогичные параметры: 0,117; 0,007; 0,06; соответственно.

Полученные данные подтверждают теоретический прогноз о формировании металлических форм кобальта и железа, входящих в состав разработанных модификаторов на стадии высушивания. В противном случае увеличение времени термической обработки или дополнительная обработка системы модификатор–аналит при 180°C неизбежно способствовала бы регистрации больших, чем в режиме измерений без стадии пиролиза, аналитических сигналов.

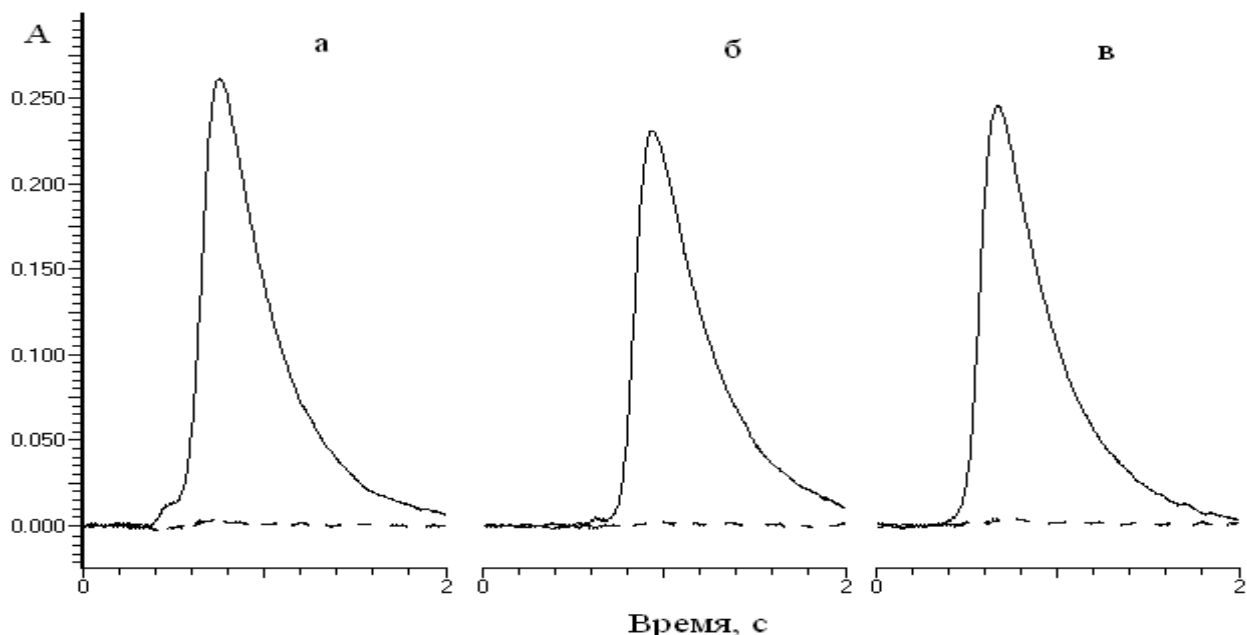


Рисунок 6 – АС свинца ($C_{Pb} = 12$ нг/мл; $V_{доз} = 25$ мкл; сплошная линия – селективный АС, пунктирная линия – фоновый АС, кобальтсодержащий ХМ) измеренные без стадии (а) и со стадией пиролиза (б) при 800°C; с дополнительной обработкой при 180°C (в)

Определение As, Cd и Pb в стандартных образцах объектов окружающей среды

В качестве объектов исследования изучены водоросли морские (ламинарии) ОСО 10-183-2012, дерновоподзолистая супесчаная почва ГСО 2498-83-2500-83 (комплект СДПС), красноземная почва ГСО 2501-83-2503-83 (комплект СКР) с применением железо- и кобальтсодержащего ХМ на основе активированного угля.

Исследуемые образцы высушивали при 110°C и измельчали с использованием лабораторной шаровой мельницы. Из анализа наших экспериментальных исследований, полученных в нашей лаборатории, для проведения корректных и воспроизводимых результатов с использованием данной техники размер частиц не должен превышать 0,112 мм. Навеску проб (3-10 мг, отбирали на аналитических весах с точностью до пятого знака после запятой) помещали в пластиковые стаканчики для автодозатора, добавляли 5-10 мг ХМ и приливали 0,5% (по объему) раствор азотной кислоты 1 или 1,5 мл. Приготовленные суспензии гомогенизировали перед дозировкой их в ГП. В тех случаях, когда в испытуемом образце содержания органическая матрица оказывает неустраняемое влияние или требуется концентрирование определяемого элемента, то перед приготовлением суспензий проводили предварительную карбонизацию образца в муфельной печи в течение 10–15 минут при температуре 450°C. Оценка влияния матрицы анализируемых объектов позволила установить достаточно хорошее совпадение наклонов градуировочных графиков, построенных по серии стандартных растворов определяемых элементов в 0,5% HNO₃, по методу добавок и по навескам анализируемых образцов. Оптимальные дозируемые объемы суспензий и стандартных растворов для ЭТААС определений аналитов составили 10 мкл. Концентрационные диапазоны градуировочных растворов строились с учетом литературных и наших экспериментальных данных по их содержаниям в реальных объектах при определении аналитов, которые составили (нг/мл): для Pb – от 2,0 до 20,0, Cd – от 0,5 до 2,0 и As – от 10,0 до 100,0. В оптимизированных условиях ЭТААС анализа температуры стадии пиролиза составили для Pb и Cd – 600, для As – 1200°C, а температуры стадии атомизации в режиме «газ-стоп» для Pb и Cd – 1400 и 2300°C для As. Время выдержки на стадии атомизации всегда 3 с, измеряемый аналитический сигнал абсорбция (высота пика).

С учетом оптимизированных условий пробоподготовки и ЭТААС определений аналитов были проведены анализы ряда стандартных образцов, результаты

определений сведены в таблицы 3 и 4. Как видно, полученные данные удовлетворительно согласуются с аттестованными значениями содержаний элементов, что свидетельствует об эффективности и возможности применения разработанных железо- и кобальтсодержащего ХМ на основе активированного угля для определения As, Cd и Pb в реальных образцах окружающей среды с применением техники дозирования суспензий с химическими модификаторами в графитовую печь. Относительная погрешность определения при этом не превышает 10%, значение относительного стандартного отклонения не более 0,14.

Таблица 3 – Результаты ЭТААС определения As, Cd и Pb в стандартных образцах с использованием кобальтсодержащего ХМ, (n = 5; P = 0,95)

Определ яемый элемент	Водоросли морские (ламинарии) ОСО 10-183-2012		дерновоподзолистая супесчаная почва ГСО 2498-83-2500-83 СДПС - 1		красноземная почва ГСО 2501-83-2503-83 СКР-1	
	Аттестовано, мг/кг	Найдено, мг/кг	Аттестовано, мг/кг	Найдено, мг/кг	Аттестовано, мг/кг	Найдено, мг/кг
As	32,71±0,18	34±2	-	-	-	-
Pb	0,43±0,01	0,4±0,1	8,0±1,0	8,5±0,7	23±4	21±2
Cd	0,108±0,001	0,103±0,001	0,10±0,03	0,09±0,01	0,12±0,03	0,11±0,01

Таблица 4 – Результаты ЭТААС определения As, Cd и Pb в стандартных образцах с использованием железосодержащего ХМ, (n = 5; P = 0,95)

Определ яемый элемент	Водоросли морские (ламинарии) ОСО 10-183-2012		дерновоподзолистая супесчаная почва ГСО 2498-83-2500-83 СДПС - 1		красноземная почва ГСО 2501-83-2503-83 СКР-1	
	Аттестовано, мг/кг	Найдено, мг/кг	Аттестовано, мг/кг	Найдено, мг/кг	Найдено, мг/кг	Аттестовано, мг/кг
As	32,71±0,18	36 ± 2	-	-	-	-
Pb	0,43±0,01	0,43 ± 0,06	8,0±1,0	8,2±0,6	23±4	22±2
Cd	0,108±0,001	0,101 ± 0,002	0,10±0,03	0,10±0,01	0,12±0,03	0,12±0,01

По результатам ранее проведенных исследований предложена схема анализа реальных объектов окружающей среды, приведенная на рисунке 7.



* При низких содержаниях аналита

Рисунок 7 – Схема ЭТААС определения As, Cd и Pb в реальных образцах окружающей среды с применением техники дозирования суспензий с химическими модификаторами в графитовую печь

Разработанная схема анализа может быть применена при проведении экоаналитических исследований различных объектов. Предлагаемый подход экспресен и в минимальной степени трудоемок, так как исключает стадию подготовки проб с использованием агрессивных сред (неорганических кислот, перекиси водорода и т.п.). По своим метрологическим характеристикам разработанная схема анализа не уступает аттестованным методикам ЭТААС определения элементов токсикантов в объектах окружающей среды, о чем свидетельствуют полученные результаты анализа реальных образцов.

ВЫВОДЫ

1. Проведено квантовохимическое обоснование применимости металлов-модификаторов (железа и кобальта) на основе активированного угля для ЭТААС определения As, Cd и Pb. Квантовохимические расчеты прогнозируют достаточно сильное взаимодействие между модификаторами и изучаемыми аналитами, которое

способно существенно повысить термическую стабильность легколетучих элементов, что является необходимым условием химической модификации в ЭТААС анализе.

2. Для разработки методик ЭТААС определения элементов изучены и описаны термохимические процессы взаимодействия компонентов разрабатываемого ХМ с аналитами в графитовой печи электротермического атомизатора. Методами термодинамического моделирования показана эффективность предложенных составов химических модификаторов на основе железа и кобальта для своевременного формирования металлических фаз Co^0 и Fe^0 , которые обеспечивают термостабилизацию легколетучих элементов при ЭТААС определениях аналитов.

3. Изучены и разработаны схемы синтеза смешанных кобальт- и железосодержащих ХМ на основе активированного угля. Оценена эффективность синтезированных химических модификаторов при ЭТААС определении As, Cd и Pb в экологических объектах.

4. Разработаны методики ЭТААС определения As, Cd, Pb в экологических объектах с дозированием в ГП суспензий. Показано, что разработанные железо- и кобальтсодержащие химические модификаторы на основе активированного угля не уступают традиционным ХМ на основе благородных металлов по параметрам чувствительности определения и термической стабилизации As, Cd, Pb.

5. Разработана схема ЭТААС определения As, Cd и Pb в реальных образцах окружающей среды с использованием техники дозирования суспензий с химическими модификаторами в графитовую печь. Предложенная схема анализа твердых проб в ЭТААС исключает использование агрессивных реагентов, что позволяет назвать такой анализ экологически безопасным ("зеленая аналитическая химия"). Также методика является экспрессной за счет минимизации операций на стадии пробоподготовки.

Схема апробирована на ряде экологических образцов растительного происхождения (водоросли морские (ламинарии) ОСО 10-183-2012) и почв (дерновоподзолистая супесчаная (ГСО 2498-83-2500-83) и красноземная почва (ГСО 2501-83-2503-83)).

Основное содержание научной работы изложено в публикациях:

1. Галай Е.Ф., Бурылин М.Ю., Елецкий Б.Д. Методическое расширение возможностей атомно-абсорбционной спектрометрии при определении тяжелых металлов в природных объектах // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2017. №6. С. 47 – 50.
2. Бурылин М.Ю., Малыхин С.Е., Галай Е.Ф. Обоснование эффективности кобальтсодержащего модификатора матрицы на основе активного угля для электротермического атомно-абсорбционного определения легколетучих элементов // Журн. аналит. химии. 2015. Т.70. №4. С. 380–388.
3. Бурылин М.Ю., Малыхин С.Е., Галай Е.Ф. Разработка и свойства железосодержащего химического модификатора на основе активированного угля для электротермического атомно-абсорбционного определения легколетучих элементов // Зав. лаб. Диагностика материалов. 2015. Т.81. №4. С. 5–11.
4. Burylin M. Yu., Malykhin S.E., Galai E.F. Development and properties of iron-containing chemical modifier based on activated carbon for electrothermal atomic absorption determination of volatile elements // Inorganic Materials. 2016. V. 52. №14. P. 1409–1416.
5. Бурылин М.Ю., Галай Е.Ф. Кобальт- и железосодержащие химические модификаторы для электротермического атомно-абсорбционного анализа суспензий растительных материалов // Материалы II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием, г. Краснодар, 2015. с. 30.
6. Бурылин М.Ю., Романовский К.А., Галай Е.Ф. Электротермическое атомно-абсорбционное определение ртути в суспензиях донных отложений // Материалы II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием, г. Краснодар, 2015. с. 32.
7. Бурылин М.Ю., Галай Е.Ф. Малоотходные и ресурсосберегающие методики атомно-абсорбционного определения элементов-токсикантов в объектах окружающей среды // Материалы I региональной студенческой научно-практической конференции Южного федерального округа, г. Ростов-на-Дону, 2016. с. 104-105.
8. Бурылин М.Ю., Галай Е.Ф. Малоотходные и ресурсосберегающие методики атомно-абсорбционного определения элементов-токсикантов в объектах окружающей среды // Материалы V Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием, г. Краснодар, 2018. с. 237.