

УДК 615.327.074:543.422:546.42

ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ

А. В. Чуенко, А. В. Латаева, Л. Б. Солодова, Е. М. Никипелова,
Е. М. Коева, К. А. Коева, А. В. Добрынин*

Приведены результаты электротермического атомно-абсорбционного определения меди в минеральных водах с минерализацией до 360 г/дм^3 . Проведен метрологический контроль метода и подтверждена возможность его применения при анализе минеральных вод. Сопоставлены результаты анализа, полученные путём прямого атомно-абсорбционного определения меди и методом стандартных добавок для высокоминерализованных вод. Показано, что предел определения меди составляет 0.0006 мг/дм^3 при относительной погрешности 3 - 5 % и процентной мере правильности 98.9 %.

Ключевые слова: медь, электротермическая атомная абсорбция, минеральные воды, метрологический контроль.

Медь является жизненно важным элементом, который входит в состав многих витаминов, гормонов, ферментов, дыхательных пигментов, участвует в процессах обмена веществ, в тканевом дыхании и т. д. [1]. Медь входит в перечень компонентов, контроль которых необходим и регламентирован ДСТУ 878-93 "Води мінеральні фасовані. Технічні умови". Благодаря низкому пределу определения, точности и экспрессности анализа, электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия (ЭТААС) нашла широкое применение при определении меди в различных объектах [2-5]. Однако прямое электротермическое атомно-абсорбционное определение микрограммовых количеств элементов в природных водах затруднено из-за мешающего влияния сопутствующих компонентов. Для устранения этого влияния применяются различные подходы, такие как модификация матрицы с помощью нитрата аммония [6], смеси нитрата аммония и натриевой соли изоникотиноилгидразона пировиноградной кислоты [7], применение экстракционного выделения комплексов определяемых элементов с пиrolлидин-дитиокарбаматом аммония в метилизобутилкетоне [8], предварительное сорбционное концентрирование на композиционном сорбенте на основе полиакрилонитрильного волокна и окисленного угля, модифицированных N-бензоилфенилгидроксиламином и дифенилтиогиоксамовой кислотой [9]. Ранее нами было показано, что при определении меди в минеральных водах (МВ) с минерализацией до 10 г/дм^3 введенные добавки стандартных растворов обнаружены, в основном, с процентной мерой правильности 90-110 % от введенного количества меди [10]. Эти результаты хорошо согласуются с нормами относительной погрешности определения меди 20 и 40 % при содержании металла от 10 до 50 мкг/дм^3 и от 1 до 10 мкг/дм^3 , соответственно [3].

Однако согласно требованиям ДСТУ ISO/IEC 17025:2006 [11] при исследовании конкретных объектов необходим контроль метрологических характеристик. **Цель настоящей работы** – вычислить нижний предел обнаружения меди, сходимость метода и его правильность при ЭТААС-анализе меди в минеральных водах, используя методы "введено-найдено" и метод стандартных добавок.

Экспериментальная часть

Основной раствор меди 0.01 мг/см^3 в 0.2 %-ном растворе азотной кислоты марки ОСЧ готовили из растворов стандартных образцов МСО 0523:2003 с концентрацией 1.00 мг/см^3 . Градуировочные растворы с концентрацией 10 – 40 мкг/дм^3 готовили в день определения. В качестве объектов исследования выбраны минеральные воды с минерализацией (М) от 0.3 до $360,0 \text{ г/дм}^3$. Измерения проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре С-115 М1 с дейтериевым корректором фона и электротермическим атомизатором Графит-5. Использовали графитовые

* ГУ "Український НІІІ медичинської реабілітації і курортології МЗ України", 65014, г. Одеса – 14, Лермонтовський пер., 6, e-mail: center@kurort.odessa.net

© А. В. Чуенко, А. В. Латаева, Л. Б. Солодова, Е. М. Никипелова, Е. М. Коева, К. А. Коева, А. В. Добрынин, 2012

кюветы с пиролитическим покрытием, спектральную лампу ЛС с полым катодом фирмы “Эко-ника”. В качестве защитного газа применяли высокочистый аргон. Атомное поглощение измеряли по резонансной линии меди 324.7 нм при ширине щели 0.4 нм в режиме “газ-стоп” на стадии атомизации. Анализируемые растворы в объеме 20 мкл с помощью автоматического дозирования вводили в графитовую печь и проводили термическую обработку по заданной программе: высушивание 30 с при 90 °С, озоление 10 с при 700 °С, атомизация 5 с при 2000-2300 °С. Измеряемые образцы минеральных вод перед определением подкисляли путем добавления 1 капли 8 %-ной азотной кислоты к 2 см³ пробы.

Массовую концентрацию меди рассчитывали по формуле:

$$C_{Cu} = C_{измер.} \cdot F, \text{ где}$$

$C_{измер.}$ – концентрация меди, найденная по градуировочной зависимости;
 F – кратность разбавления пробы.

Результаты и их обсуждение

Для проверки правильности результатов измерения содержания меди в гидрокарбонатно-кальциевой минеральной воде “Монастырская” с минерализацией 0.33 г/дм³ использован метод “введено-найденно”. В разбавленную в 2 раза пробу было внесено 6.2 мкг/дм³ меди. Как видно из представленных в табл. 1 результатов десяти определений пробы без добавки и пробы с добавкой, внесенная добавка обнаружена с процентной мерой правильности 98.9 % и относительной погрешностью 4.3 и 5.0 %, соответственно. Таким образом, поскольку внесенная в образец добавка меди практически полностью обнаружена, можно предположить, что результаты определения меди в слабоминерализованных водах достаточно надежны и корректны. Ранее на примерах минеральных вод “Шабелинская”, “Лужанская” и “Монастырская” результаты определения меди были подтверждены методом вольтамперометрии и методом стандартных добавок, когда градуирование производится на каждом отдельном образце минеральной воды [10].

Таблица 1. Результаты определения содержания меди методом “введено-найденно” в минеральной воде “Монастырская”, АР Крым, г.Алушта, М = 0.33 г/дм³

№ определения	Концентрация меди, мкг/дм ³	
	Проба без добавки	Проба с добавкой
1	5.73	11.23
2	5.97	12.01
3	6.04	12.03
4	6.15	12.23
5	6.16	12.23
6	6.26	12.25
7	6.41	12.75
8	6.46	12.85
9	6.55	12.95
10	6.55	13.06
\bar{X}	6.23	12.46
Среднеквадратичное отклонение, S	0.27	0.62
Относительное стандартное отклонение, S _r , %	4.3	5.0
Процентная мера правильности, %	98.9	

При медико-биологической оценке качества и ценности минеральных вод для определения перспективности их практического использования при промышленном фасовании обязательно определение ряда металлов, в т. ч. и меди. В табл. 2 представлены результаты определения содержания меди в некоторых минеральных водах, а также их химический макросостав, содержание метакремниевой и ортоборной кислот [12]. При определении меди в минеральных водах с высокой минерализацией использовали такую же методику, как и для слабоминерализованных вод, но с предварительным разбавлением образцов в 20-50 раз и последующим умножением

результатов на кратность разбавления. В табл. 3 приведены результаты прямого определения меди в разбавленных растворах, а также методом стандартных добавок от 10 до 30 мкг/дм³.

Таблица 2. Результаты определения содержания меди в минеральных водах

Наименование МВ	Формула химического состава	Содержание, мг/дм ³		
		биологически активных компонентов и соединений		медь
		метакремниевая кислота	ортоборная кислота	
АР Крым, г. Саки, "Кримська"	$M_{2.08} \frac{Cl\ 51\ HCO_3\ 42\ SO_4\ 7}{(Na + K)\ 97\ Ca\ 2\ Mg\ 1}$	21.05	29.40	0.0041
Закарпатская обл., Свалявский р-н, "Поляна Квасова"	$M_{9.92} \frac{HCO_3\ 88\ Cl\ 12}{(Na + K)\ 94\ Na\ 4\ Mg\ 2}$	18.51	243.50	0.0014
Закарпатская обл., Свалявский р-н, "Лужанська 3"	$M_{3.07} \frac{HCO_3\ 96\ Cl\ 3\ SO_4\ 1}{(Na + K)\ 78\ Ca\ 20\ Mg\ 2}$	31.07	69.35	0.0020
Запорожская обл., "Молочанська"	$M_{0.78} \frac{HCO_3\ 37\ Cl\ 32\ SO_4\ 31}{(Na + K)\ 54\ Ca\ 28\ Mg\ 19}$	45.00	< 0.80	0.0057
Херсонская обл., "Каховка"	$M_{0.71} \frac{HCO_3\ 49\ SO_4\ 26\ Cl\ 25}{Ca\ 37\ (Na + K)\ 33\ Mg\ 30}$	17.88	3.00	0.0040
Днепропетровская обл., г. Павлоград, "Бірюзова"	$M_{0.37} \frac{HCO_3\ 54\ Cl\ 24\ SO_4\ 22}{(Na + K)\ 78\ Ca\ 13\ Mg\ 9}$	47.32	5.47	0.0074
Запорожская обл., "Мирненська"	$M_{0.80} \frac{HCO_3\ 40\ Cl\ 34\ SO_4\ 26}{(Na + K)\ 88\ Ca\ 7\ Mg\ 5}$	21.14	7.20	0.0131
Полтавская обл., Кременчугский р-н, "Станислава"	$M_{0.72} \frac{HCO_3\ 73\ SO_4\ 14\ Cl\ 13}{Ca\ 42\ (Na + K)\ 35\ Mg\ 23}$	22.31	< 0.80	0.0017
Тернопольская обл., Залищицкий р-н, "Дзвінка"	$M_{0.43} \frac{HCO_3\ 90\ Cl\ 9\ SO_4\ 1}{Ca\ 75\ Mg\ 22\ (Na + K)\ 3}$	18.16	< 0.80	0.0018

Таблица 3. Сравнение результатов определения меди в высокоминерализованных водах прямым определением разбавленных образцов и методом стандартных добавок

Анализируемая МВ	Концентрация меди, мкг/дм ³		Минерализация, г/дм ³ Основные компоненты, г/дм ³
	Прямое ЭТААС определение	Метод стандартных добавок	
Запорожская обл., г. Бердянск, санаторий "Лазурный", скв. № 746-Г	6.70	9.0±2.0	58.86 Cl ⁻ 36.21 Na ⁺ + K ⁺ 19.36
г. Одесса, Куяльницкий лиман	30.00	8.0±1.0	198.89 Cl ⁻ 120.70 Na ⁺ + K ⁺ 58.64
Ивано-Франковская обл., с. Межгорье, ист. № 2С	7.00	0.6±0.1	318.33 Cl ⁻ 188.15 Na ⁺ + K ⁺ 122.96
Львовская обл., г. Трускавец, скв. № 28 РГ	157.00	3.0±0.5	358.54 Cl ⁻ 177.5 Na ⁺ + K ⁺ 124.15

Как видно из представленных в табл. 3 результатов, прямое ЭТААС-определение меди в водах с минерализацией от 199 до 358 г/дм³ приводит к завышенным на 1-2 порядка результатам.

К таким объектам необходимо использовать специальные подходы по градуированию с помощью метода стандартных добавок. Предел обнаружения меди, равный 0.6 мг/дм^3 , определяли как удвоенное значение среднеквадратичного отклонения 20-кратного измерения меди в нулевом растворе.

Таким образом, способ электротермического атомно-абсорбционного определения меди позволяет определять медь в минеральных водах с относительным стандартным отклонением от 3 до 5 %, нижним пределом обнаружения 0.6 мг/дм^3 и процентной мерой правильности 98.9 %.

Литература

1. Скальный А. В., Рудаков И. А. Биоэлементы в медицине. М.: Мир, 2004. 272 с.
2. Массовая концентрация алюминия, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, свинца, серебра, хрома и цинка в водах. Методика выполнения измерений методом атомной абсорбции с прямой электротермической атомизацией проб РД 52.24.377-2008. М.: Росгидромет, 2008. 21 с.
3. ГОСТ Р 51309-99 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии.
4. Ермаченко Л. А., Ермаченко В. М. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью / Под ред. Л.Г. Подуновой. М.:ПАИМС, 1999. 220 с.
5. Пупышев А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. 784 с.
6. Е. М. Никипелова, Г. В. Решетник, Л. Б. Солодова, Т. Г. Филипенко, Т. В. Ларченко. Перспективность использования атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией пробы при анализе минеральных вод // Химия и технология воды. 2002. Т.24, № 5. С.473-480.
7. С. Н. Сухарев, О. Ю. Сухарева, Н. И. Мишанич, М. В. Сливка. Атомно-абсорбционное определение меди в морской воде и природных рассолах // Химия и технология воды. 2004. Т.26, № 6. С.567-573.
8. Robert R. Brooks, Bob J. Presley, Isaac R. Kaplan. APDC-MIBK extraction system for the determination of trace elements in saline waters by atomic-absorption spectrophotometry // Talanta. 1967. Vol.14, № 7. P.809-816.
9. А. И. Самчук. Сорбционное концентрирование и атомно-абсорбционное определение подвижных форм тяжёлых металлов в природных объектах // Химия и технология воды. 2000. Т.22, № 3. С.274-280.
10. А. В. Чуенко, А. В. Латаева, Е. М. Никипелова. Электротермическое атомно-абсорбционное определение меди и цинка в минеральных водах и пелоидах // Химия и технология воды. 2009. Т.31, № 1. С.50-56.
11. ДСТУ ISO/IEC 17025:2006 Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій.
12. О. М. Нікіпелова, Т. Г. Філіпенко, Л. Б. Солодова. Посібник з методів контролю природних мінеральних вод, штучно-мінералізованих вод та напоїв на їх основі/ Мін-во охорони здо-ров'я України; Укр. наук.-досл. Ін-т медичної реабілітації та курортології. Одеса, 2002. Ч. 1. Фізико-хімічні дослідження. 2002. 96 с.

References

1. Skal'nyj A. V., Rudakov I. A. Bioelementy v medicine. M.: Mir, 2004. 272 s.
2. Massovaja koncentracija aljuminija, berillija, vanadija, zheleza, kadmija, kobal'ta, marganca, medi, molibdena, nikelja, svinca, serebra, hroma i cinka v vodah. Metodika vypolnenija izmerenij metodom atomnoj absorbcii s prjamoj elektrotermicheskoj atomizacijej prob RD 52.24.377-2008. M.: Rosgidromet, 2008. 21 s.
3. GOST R 51309-99 Voda pit'evaja. Opredelenie soderzhanija elementov metodami atomnoj spek-trometrii.
4. Ermachenko L. A., Ermachenko V. M. Atomno-absorbcionnyj analiz s grafitovoj pech'ju / Pod red. L.G. Podunovoj. M.:PAIMS, 1999. 220 s.
5. Pupyshev A. A. Atomno-absorbcionnyj spektral'nyj analiz. M.: Tehnosfera, 2009. 784 s.
6. E. M. Nikipelova, G. V. Reshetnik, L. B. Solodova, T. G. Filipenko, T. V. Larchenko. Perspektiv-nost' ispol'zovanija atomno-absorbcionnoj spektrometrii s elektrotermicheskoj atomi-

- zaciej probej pri analize mineral'nyh vod // Himija i tehnologija vody. 2002. T.24, № 5. S.473-480.
7. S. N. Suharev, O. U. Suhareva, N. I. Mishanich, M. V. Slivka. Atomno-absorbicijnoe opredelenie medi v morskoj vode i prirodnyh rassolah // Himija i tehnologija vody. 2004. T.26, № 6. S.567-573.
 8. Robert R. Brooks, Bob J. Presley, Isaac R. Kaplan. APDC-MIBK extraction system for the determination of trace elements in saline waters by atomic-absorption spectrophotometry // Talanta. 1967. Vol.14, № 7. P.809-816.
 9. A. I. Samchuk. Sorbcijnoe koncentrirovanie i atomno-absorbicijnoe opredelenie podviznyh form tjazholyh metallov v prirodnyh ob'ektah // Himija i tehnologija vody. 2000. T.22, № 3. S.274-280.
 10. A. V. Chuenko, A. V. Lataeva, E. M. Nikipelova. Elektrotermičeskoe atomno-absorbicijnoe opredelenie medi i cinka v mineral'nyh vodah i peloidah // Himija i tehnologija vody. 2009. T.31, № 1. S.50-56.
 11. DSTU ISO/IEC 17025:2006 Zagal'ni vimogi do kompetentnosti viprobuval'nih ta kalibruval'nih laboratorij.
 12. O. M. Nikipelova, T. G. Filipenko, L. B. Solodova. Posibnik z metodiv kontrolju prirodnih miner-al'nih vod, shtucho-mineralizovanih vod ta napoiv na ih osnovi/ Min-vo ohorony zdorov'ja Ukrainy; Ukr. nauk.-dosl. In-t medicnoi reabilitacii ta kurortologii. Odesa, 2002. Ch. 1. Fiziko-himichni doslidzhennja. 2002. 96 s.

Поступила в редакцию 28 июня 2012 г.

А. В. Чуєнко, А. В. Латаєва, Л. Б. Солодова, О. М. Нікіпелова, О. М. Коева, К. А. Коева, О. В. Добринін. Електротермічне атомно-абсорбційне визначення міді в мінеральних водах.

Наведено результати електротермічного атомно-абсорбційного визначення міді в мінеральних водах з мінералізацією до 360 г/дм^3 . Проведено метрологічний контроль методу і підтверджено можливість його застосування при аналізі мінеральних вод. Співставлені результати аналізу, отримані шляхом прямого атомно-абсорбційного визначення міді і методом стандартних добавок для високомінералізованих вод. Показано, що межа визначення міді становить 0.0006 мг/дм^3 при відносній похибці 3 - 5% і процентній мірі правильності 98.9%.

Ключові слова: мідь, електротермічна атомна абсорбція, мінеральні води, метрологічний контроль.

A. V. Chuenko, A. V. Lataeva, L. B. Solodova, E. M. Nikipelova, E. M. Koeva, K. A. Koeva, A. V. Dobrynin. Electro-thermal atomic-absorption determination of copper in mineral waters.

The results of electro-thermal atomic-absorption determination of copper in mineral waters with salinity up to 360 g/dm^3 are provided. The metrological control of method is carried out and the possibility of its application in the analysis of mineral waters is confirmed. The results of the analysis obtained by direct atomic-absorption determination of copper and the method of standard additions of highly mineralized waters were compared. The detection limit of copper is 0.0006 mg/dm^3 with a relative error of 3 - 5% and the percentage measure of the correctness of 98.9%.

Key words: copper, electro-thermal atomic-absorption, mineral waters, metrological control.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).