

УДК 628.54

ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКАЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ В ПРЯМОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОЛОВА В РАССОЛАХ, ХЛОРИДЕ НАТРИЯ И ПОВАРЕННОЙ СОЛИ

О.И. Юрченко, А.Н. Бакланов, Л.В. Бакланова, Т.В. Черножук

Разработана методика прямого электротермического атомно-абсорбционного определения олова с пределом обнаружения в рассолах 0,4 мкг/л; в поваренной соли и хлориде натрия - 0,008 мг/кг. Для устранения депрессирующего влияния хлоридов использовали химический модификатор матрицы (ХМ). Изучено действие следующих ХМ: нитратов аммония и палладия, аскорбиновой, лимонной, винной и щавелевой кислот, фруктозы, 8-оксихинолина и диэтилдитиокарбамина натрия. Установлено, что по метрологическим характеристикам лучшим ХМ при определении олова в данных объектах является смесь аскорбиновой кислоты с нитратами аммония и палладия.

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектрометрия, олово, предел обнаружения, рассолы, хлорид натрия, поваренная соль, химические модификаторы.

Введение

Содержание олова как высокотоксичного элемента, обладающего канцерогенным действием, регламентируется только в питьевой воде и пищевых продуктах [1]. Имеющиеся в настоящее время данные по содержанию олова в поваренной соли и рассолах противоречивы, его фоновое содержание в этих объектах месторождений Украины неизвестно [2].

Прямое определение олова методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии (ЭТ ААС) затруднено из-за депрессирующего влияния хлоридов [3]. Применение специальной графитовой печи, графитовых фильтров, выделения олова экстракцией, сорбцией и соосаждением усложняет и удлинит анализ [2,4]. Для уменьшения матричных помех применяют ХМ [3]. При этом используют ХМ, способствующие удалению хлора в виде легко летучих NH_4Cl или HCl . Также применяют ХМ, приводящие к образованию прочных термоустойчивых комплексных соединений олова. Кроме того, прибегают к созданию восстановительной атмосферы печи с образованием твердых растворов олова, что способствует термостабилизации соединений олова [5-7].

Цель работы – изучить действие различных ХМ при анализе растворов хлорида натрия, поваренной соли и рассолов. Определить наиболее эффективный ХМ.

Экспериментальная часть

Измерения проводили на атомно-абсорбционном спектрометре ААС-3 с электротермическим атомизатором ЕА-3 и дейтериевым корректором фона (фирма "Karl Zeis Йена"). Источником излучения служили лампы с полым катодом "Narva" производства Германия. Применяли графитовые кюветы с пирролитическим покрытием и микропипетки производства Германии, графитовые кюветы из поликристаллического графита и платформы к ним производства Украина. Применяли также графитовые кюветы, покрытые карбидами тантала и вольфрама. Покрытие наносили по известным методикам [8, 9]. В качестве защитного газа применяли аргон и гелий сорт "высший". Использовали два исходных стандартных раствора олова. Стандартный раствор олова (IV) ГСО 5231-90 (МСО) производства Физико-химического института им. Богатского (г. Одесса) и раствор олова (II), полученный растворением при комнатной температуре металлического олова ч.д.а. в разбавленной (1:3) азотной кислоте. Из полученного раствора путем разбавления готовили растворы сравнения разбавлением основного стандартного раствора 0.5 М азотной кислотой. Определение олова проводили по аналитической линии 224.6 нм при спектральной ширине щели монохроматора 0.2 нм. Объем пробы 20 мкл, температура сушки 110 °С, время сушки 30 с., температуру атомизации изменяли от 2600 до 2800 °С, скорость подъема температуры от 1200 до 2500 °С/с, длительность стадии атомизации 4-8 с. При пиролизе пробы использовали одно и двухстадийный режим с варьированием скорости потока инертного газа через внутреннюю полость печи от 50 (режим "газ-минимум") до 140 мл/мин при раз-

личных температурах, скоростях подъема температуры и выдержки при заданной температуре. Изучено действие следующих ХМ: нитратов аммония и палладия, аскорбиновой, лимонной, винной и щавелевой кислот, фруктозы, 8-оксихинолина и диэтилдитиокарбамината натрия [5-7]. Исследования проводили на растворах хлорида натрия х.ч. для спектрального анализа, поваренной соли и рассолах. Применяли реактивы квалификации не ниже х.ч., приготовленные на бидистиллированной воде. Реактивы, применяемые в качестве ХМ дополнительно очищали перекристаллизацией. Изучение процесса удаления хлора на стадии пиролиза проводили с использованием титриметрии и газовой хроматографии по методике описанной в работе [10]. Для изучения влияния ХМ на величину аналитического сигнала (АС) олова использовали величину атомного поглощения (А) [7].

$$A = (A - A_{\text{хол}}) / A_0,$$

где A_0 - величина АС олова в 5 % растворе хлорида натрия без введения ХМ; A - величина АС олова в 5 % растворе хлорида натрия с введенным ХМ.

При изучении действия комплексных ХМ соотношение и количество их компонентов брали в количестве необходимом для полного связывания и удаления хлорид-иона, остальные ХМ - в количестве необходимом для получения максимально-возможного АС.

Результаты и их обсуждение

При анализе хлоридсодержащих растворов замена хлоридной матрицы на нитратную является одним из важнейших этапов термостабилизации аналита [7-9]. Так, при определении олова без ХМ в среде 0.5 моль/л азотной кислоты потери наблюдаются при температуре пиролиза свыше 1200 °С, в среде 0.5 моль/л хлороводородной кислоты - свыше 800 °С, и в 5 % растворе хлорида натрия - свыше 400 °С. При подкислении же раствора хлорида натрия до 0.5 моль/л по HCl максимально возможная температура пиролиза снижается до 300 °С (рис.1).

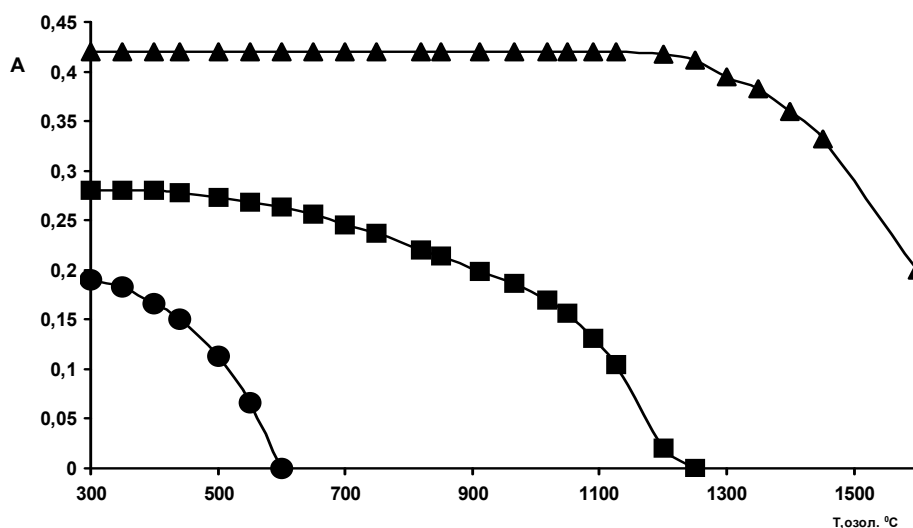


Рисунок 1. Влияние температуры пиролиза на величину аналитического сигнала олова. $C_{\text{Sn}} = 0.08$ мкг/мл:

- 1 - матрица 5 % раствор хлорида натрия подкисленный соляной кислотой до 0.5 моль/л;
- 2 - раствор хлороводородной кислоты 0.5 моль/л;
- 3 - раствор азотной кислоты 0.5 моль/л

При использовании однокомпонентных ХМ матрицы максимально возможная температура пиролиза наблюдалась при использовании нитрата палладия, а максимальная величина АС - при использовании 5 % раствора аскорбиновой кислоты (табл.1), что хорошо согласуется с данными работ по изучению влияния различных ХМ при анализе вод на содержание олова [3,7].

Таблица 1. Влияние различных модификаторов матрицы на приращение аналитического сигнала и величину максимально-допустимой температуры пиролиза при определении олова

Модификатор матрицы	$T_{\text{озол.}}^{\circ}\text{C}$	-А	Модификатор матрицы	$T_{\text{озол.}}^{\circ}\text{C}$	-А
*	400	—	Нитрат аммония, фруктоза	1080	1.6
**	850	1.3			
***	780	1.1	Нитрат аммония, глюкоза	1000	1.6
‡	420	—			
Нитрат палладия	1200	2.0	Нитрат аммония, 8-оксихинолин	1000	1.1
Нитрат аммония	1000	0.8			
Нитрат палладия ‡	1200	2.0	Нитрат аммония, диэтилдитиокарбаминат натрия	750	0.5
Винная к-та	550	0.6			
Оксалат аммония	1100	1.0			
Аскорбин.к-та	860	1.6	Нитрат палладия, аскорбин. к-та	1200	2.2
Аскорбин.к-та ‡	860	1.6			
Аскорбин.к-та †	790	1.4	Нитрат аммония, нитрат палладия аскорбин. к-та	1400	2.6
Лимонная к-та	580	1.1			
Фруктоза	750	1.4			
Глюкоза	680	1.1	Нитрат аммония, нитрат палладия, фруктоза	1200	2.1
8-оксихинолин	800	1.0			
Диэтилдитиокарбаминат натрия	720	0.4	Нитрат аммония, нитрат палладия, диэтилдитиокарбаминат натрия	750	1.3
Нитрат аммония, аскорбин.к-та	1350	2.4			
Нитрат аммония, лимонная к-та	1100	1.3	Нитрат палладия, азотная к-та	520	0.8
Нитрат аммония, винная к-та	1100	0.7			
			Азотная к-та	500	0.7

В таблице представлены усредненные результаты шести опытов. Анализу подвергали раствор олова 0,08 мкг/мл в 5 % растворе хлорида натрия. * - Определение проводили без модификатора матрицы. ** - Определение проводили в кювете, модифицированной карбидом вольфрама и - *** - тантала. ‡ - Определение проводили в кювете с платформой Львова. † - Определение проводили в условиях, исключающих непосредственный контакт олова и аскорбиновой кислоты.

Влияние нитрата аммония на максимально возможную величину температуры пиролиза объясняется практически полным удалением хлорид-иона при температуре 500 °C [10]. Модифицирующее действие нитрата палладия можно объяснить образованием твердых растворов олова в металлическом палладии. Так, при проведении процесса в условиях невозможности перехода палладия в металлическое состояние, т.е. в присутствии больших количеств кислот-окислителей (2 моль/л и более) [6], величина увеличения аналитического сигнала и максимально - возможная температура пиролиза при использовании нитрата палладия и азотной кислоты (2 моль/л), такие же как и в присутствии одной азотной кислоты (табл. 1). Кроме того, палладий обладает высокой каталитической активностью и способствует восстановлению оксида олова графитом атомизатора [7]. Частички металлического палладия определяют методом сканирующей электронной микроскопии [11].

Известно [6, 10], что при использовании одних органических ХМ полного удаления хлорид-иона достичь не удастся вследствие нехватки водорода, содержащегося в углеродном остатке для полного связывания хлорид-иона в летучий HCl. Однако, при сгорании органических ХМ образуется большое количество углерода и водорода, что способствует увеличению восстановительной атмосферы печи и более полной атомизации соединений олова [7]. При использовании органических ХМ максимальное увеличение АС наблюдается для аскорбиновой кислоты. При проведении процесса в условиях исключающих возможность контакта аскорбиновой ки-

слоты с раствором олова в 5 % растворе хлорида натрия наблюдается увеличение АС и максимально возможной температуры пиролиза (табл.1). Уменьшению концентрации кислорода в печи способствует и модификация поверхности карбидами тугоплавких металлов, в частности тантала и вольфрама [8, 9]. Величина увеличения АС и максимально-возможная температура пиролиза возрастали при проведении процесса в печах модифицированных карбидами. Причем максимальные величины получены для печи модифицированной карбидом вольфрама (табл. 1).

Использование платформы Львова в присутствии ХМ влияния на величину АС не оказало (табл.1). Замена аргона на гелий приводит к незначительному увеличению величины АС, что, влияние, очевидно, можно объяснить присутствием следовых количеств кислорода в аргоне даже сорта "высший" [7]. Введение дополнительной стадии пиролиза с выдержкой при максимальной температуре при минимальной скорости потока инертного газа ("газ-минимум") способствовала увеличению величины АС. Вероятно, это способствовало увеличению восстановительной атмосферы печи и восстановлению кислорода до СО. Введение же органических ХМ этот эффект исключался, в связи с тем, что ХМ матрицы способствуют удалению кислорода из печи [7].

Использование комплексообразующих органических ХМ 8-оксихинолина и диэтилдитиокарбамината натрия при определении олова в среде 5 % хлорида натрия не дает увеличения АС большего, чем при использовании аскорбиновой кислоты, а при определении олова в реальных объектах, в частности, в поваренной соли, наблюдалось снижение величины АС, что, очевидно, можно объяснить присутствием олова в формах не образующих комплексы с 8-оксихинолином (табл. 2). При предварительном переводе соединений олова в реальных объектах в олово (IV) кипячением с азотной кислотой в присутствии пероксида водорода величина АС возросла (табл. 2).

Таблица 2. Определение олова в растворах поваренной соли, хлориде натрия и рассолах ($n = 6, P = 0.95$)

Проба	«Введено» олова (IV), мкг/л	«Найдено» олова, мкг/л	S_r
Поваренная соль	0	2.47	0.06
Генического солезавода	2.00	4.49	0.05
Поваренная соль	0	0.46	0.14
Генического солезавода *	2.00	2.29	0.06
Поваренная соль	0	2.40	0.07
Генического солезавода**	2.00	4.43	0.06
Хлорид натрия, х.ч. для спектрального анализа	0	–	–
	2.00	1.94	0.05
Хлорид натрия, х.ч. для спектрального анализа*	0	–	–
	2.00	1.02	0.11
Хлорид натрия, х.ч. для спектрального анализа**	0	–	–
	2.00	2.06	0.05
Рассол Геройского солезавода	0	4.56	0.05

Представлены усредненные результаты шести опытов. Анализу подвергали 5% растворы с применением в качестве модификатора матрицы смеси нитрата аммония, нитрата палладия и аскорбиновой кислоты. *Использовали в качестве модификатора матрицы 8-оксихинолина (0.001 моль/л водно-этанольный) (3:2), приготовленный согласно [11]. **Использовали в качестве модификатора матрицы 8-оксихинолин (0.001 моль/л водно-этанольный раствор) (3:2), приготовленный согласно [7]. Анализируемый раствор предварительно кипятили с азотной кислотой в присутствии пероксида водорода.

При введении олова(II) в раствор хлорида натрия количественное его определение при использовании в качестве ХМ 8-оксихинолина возможно только после окисления олова(II) до олова(IV) (табл. 2). Уменьшение величины АС олова в присутствие диэтилдитиокарбамината натрия (табл.1) объясняется возгонкой моносульфида олова при 800 °С, образующегося при термическом разложении диэтилдитиокарбамината олова [3]. Вышеизложенное подтверждает

мнение авторов работы [7] о необходимости учета фактора комплексообразования между ХМ и оловом. Более эффективным является использование смесей органических и неорганических ХМ [5, 6]. Как следует из результатов опытов, приведенных в табл.2, наиболее эффективной при анализе хлорида натрия, поваренной соли и рассолов является смесь нитратов аммония и палладия и аскорбиновой кислоты. Из применяемых органических ХМ аскорбиновая кислота дает максимальное количество активного углерода [10]. Химизм действия вышеизложенного ХМ можно представить следующим образом. Нитрат аммония способствует удалению СГ в виде NH_4Cl , аскорбиновая кислота дает при разложении большое количество активных углерода и водорода, которые удаляют остатки СГ в виде HCl и CCl_4 , восстанавливают соединения олова до оксида, а затем благодаря каталитической активности палладия до металла, который образует твердые растворы с образовавшимся металлическим палладием [10,11].

При возрастании температуры атомизации до 2700°C величина АС олова возрастает при использовании предложенного ХМ (рис. 2).

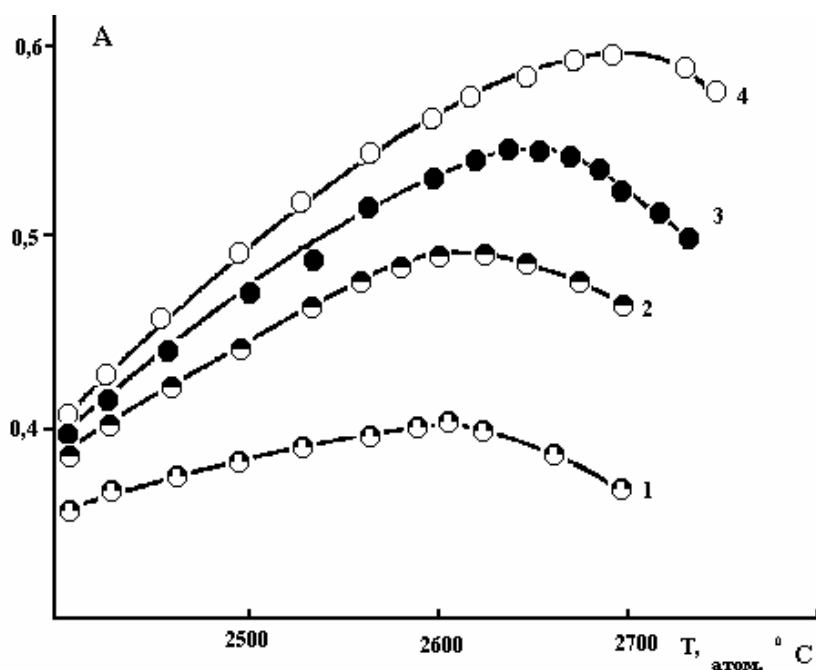


Рисунок 2. Влияние температуры атомизации на величину аналитического сигнала олова. $C_{\text{Sn}} = 0.08$ мкг/мл; матрица - 5 % раствор хлорида натрия:

1– без модификатора матрицы; 2– модификатор матрицы - аскорбиновая кислота (2 г/100мл); 3– модификатор матрицы – смесь аскорбиновой кислоты (2 г/100мл) и нитрата аммония (5 г/100мл); 4 –модификатор матрицы – смесь аскорбиновой кислоты (2 г/100мл), нитрата аммония (5 г/100мл) и нитрата палладия (20 мкл 0.2% раствора)

Пример.

Методика определения олова в растворах хлорида натрия, поваренной соли и рассолах методом ЭТ ААС. Навеску массой 5 г (взвешенной с погрешностью 0.0002 г) хлорида натрия, поваренной соли или эквивалентное количество рассола растворяли в бидистиллированной воде, там же растворяли 5 г нитрата аммония и 2 г аскорбиновой кислоты, разбавляли полученный раствор до 100 мл. 20 мкл полученного раствора дозировали в электротермический атомизатор, туда же дозировали 2 мкл 0.2% раствора нитрата палладия. Определение проводили по программе: высушивание при температуре 110°C , скорости подъема температуры $10^\circ\text{C}/\text{с}$ и выдержке при данной температуре 40 с; пиролиз I - 300°C , $30^\circ\text{C}/\text{с}$, 15 с; пиролиз II - 1400°C , $200^\circ\text{C}/\text{с}$, 20 с, атомизация - 2700°C , $2500^\circ\text{C}/\text{с}$, 7 с.

Первая стадия пиролиза направлена исключительно на удаление хлорид-иона, вторая – на удаление остальных компонентов матрицы, мешающих анализу.

Выводы

Разработана методика определения олова в растворах поваренной соли, хлорида натрия и рассолах. Правильность методики проведено методом "введено-найдено" на поваренной соли, хлориде натрия и рассолах. Оценен предел обнаружения в рассолах 0.4 мкг/л, что в пересчете на поваренную соль (хлорид натрия) составляет 0.008 мг/кг.

Литература

1. Медико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов. - М.: Издательство стандартов. – 2016. – 185 с.
2. Бакланов О.М., Авдеевко А.П., Чмиленко Ф.О., Бакланова Л.В. Аналітична хімія кухонної солі і розсолів.- Краматорськ: вид-во ДДМА. – 2011.– 268 с.
3. Вольнский А. В., Седых Э. М., Спиваков Б. Я., Золотов Ю.А. Влияние состава водных растворов и органических экстрактов на атомно-абсорбционное определение олова с использованием графитовой печи //Журн. аналит. химии – 1983.–Т. 38, № 3.– С.435-442.
4. Кучук Г. М., Чарыков А. К. Экстракционно-электротермическое атомно-абсорбционное определение олова с применением каприловой кислоты //Журн. аналит. химии – 1990.– Т. 45, № 5. – С. 909-914.
5. Бейзель Н. Ф., Дааман Ф. И., Фукс-Поль Г. Р. Применение модификаторов матрицы при определении микропримесей в сложных объектах методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии //Журн. аналит. химии – 1993.– Т. 48, № 8. – С. 1254-1279.
6. Вольнский А. Б. Использование органических модификаторов матрицы в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии //Журн. аналит. химии – 1995.- Т. 50, № 1. – С.4-32.
7. Алемасова А. С. Высокотемпературные процессы превращения комплексообразователей и комплексов металлов в атомно-абсорбционном анализе. Донецк: изд-во ДонГУ. – 1997. – 297 с.
8. Аналітична хімія / А. С. Алемасова, В. М. Зайцев, Л. Я. Єнальєва та ін. – Донецьк : «Нолідж», 2010. – 417 с.
9. Мещанинова Н. В., Алемасова А. С. Химическая модификация концентратов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // Аналитика и контроль. – 2006. – Т. 10, №1. – С. 3-16.
10. Чмиленко Ф. А., Бакланова Л. В. Электротермическое атомно-абсорбционное определение свинца, меди и кадмия в хлоридсодержащих растворах // Химия и технология воды.–1997.– Т. 19, № 3. – С. 268-274.
11. Leone V. A. Determination of trace heavy metals in brine by atomic absorption spectrometry //Anal. Chim. Acta.– 2014. –V 72, № 2. - P. 247-248.

References

1. Mediko-biologicheskie trebovaniya i sanitarny'e normy' kachestva prodovol'stvennogo sy'r'ya i pisch'evy'h produktov - M: Izdatel'stvo standartov. – 2016. – 185 p. (Rus.)
2. Baklanov O.M., Avde"e"nko A.P., Chmilenko F.O., Baklanova L.V. // Kramators'k: vid-vo DDMA.- 2011. – 268 p. (Ukr.)
3. Voly'nskiy A. V., Sedy'h E'. M., Spivakov B. Ya., Zolotov Yu.A. // Journ. analit. himii. – 1983.–V. 38, № 3.– P. 435-442. (Rus.)
4. Kuchuk G. M.,Chary'kov A. K. // Journ. analit. himii. – 1990.– V. 45, № 5. – P. 909-914. (Rus.)
5. Beyzel' N. F., Daaman F. I., Fuks-Pol' G. R. // Journ. analit. himii – 1993.– V. 48, № 8. – P. 1254-1279. (Rus.)
6. Voly'nskiy A. B. // Journ. analit. himii 1995.- V. 50, № 1. – P. 4-32. (Rus.)
7. Alemasova A. S. // Vy'sokotemperaturny'e processy' prevrasch'eniya kompleksoobrazovateley i kompleksov metallov v atomno-absorbcionnom analize. Doneck: izd-vo DonGU. – 1997. – 297 p. (Rus.)
8. Anali'tichna hi'mi'ya / A. S. Alemasova, V. M. Zaycev, L. YA. E"nal'e"va ta i'n. - Donec'k : «Nouli'dj», 2010. – 417 p. (Rus.)

9. Mesch'aninova N. V., Alemasova A. S. // *Analitika i kontrol'*. – 2006. – V. 10, №1. – P. 3-16. (Rus.)
10. Chmilenko F. A., Baklanova L. V. // *Himiya i tehnologiya vody'*. – 1997. – V. 19, № 3. – P. 268-274. (Rus.)
11. Leone B. A. *Anal. Chim. Acta.* – 2014. – V 72, № 2. – P. 247-248.

Поступила до редакції 19 липня 2016 р.

О.І. Юрченко, О.М. Бакланов, Л.В. Бакланова, Т.В. Черножук. Електротермічна атомно-абсорбційна спектрометрія в прямому визначенні Стануму в розсолах, хлориді натрію та кухонній солі.

Розроблена методика прямого електротермічного атомно-абсорбційного визначення Стануму в розсолах з межею виявлення в розсолах 0,4 мкг/л; в кухонній солі та натрій хлориді – 0.008 мг/кг. Для усунення депресуючого впливу хлоридів використовували хімічний модифікатор основи (ХМ). Вивчено дію таких ХМ: амоній та паладій нітрату, аскорбінової, цитратної, винної та щавлевої кислот, фруктози, 8-оксихіноліну та натрій діетилдитіокарбамінату. Встановлено, що за метрологічними характеристиками кращим ХМ при визначенні Стануму в даних об'єктах є суміш аскорбінової кислоти з амоній та паладій нітратами.

Ключові слова: електротермічна атомно-абсорбційна спектрометрія, Станум, межа визначення, розсоли, натрій хлорид, кухонна сіль, хімічні модифікатори.

O.I. Yurchenko, A.N. Baklanov, L.V. Baklanova, T.V. Chernozhuk. Electrothermal atomic absorption spectrometry in direct determination of tin in brines, sodium chloride and table salt samples.

The procedure of direct electrothermal atomic absorption determination of tin with detection limit of 0.4 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ in brines and 0.008 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ in table salt and sodium chloride samples was developed. The matrix chemical modifier (CM) was applied for elimination of depressive effects of chlorides. The following CMs were tested: ammonium and palladium nitrates, ascorbic, lemon, wine and oxalic acids, fructose, 8-hydroxyquinoline and sodium diethyldithiocarbamate. The mixture of ascorbic acid with ammonium and palladium nitrates was found the best CM with the highest metrological characteristics.

Keywords: electrothermal atomic absorption spectrometry, tin, limit of detection, brines, sodium chloride, table salt, chemical modifiers.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 27 (50), 2016