

УДК 615.327.074:543.422

**А. В. Чуенко¹, А. В. Латаева¹, Л. Б. Солодова¹, Е. М. Коева¹,
А. К. Трофимчук²**¹ Украинский НИИ медицинской реабилитации и курортологии
65014, г. Одесса-14, Лермонтовский пер., 6,
e-mail: center@kurort.odessa.net² Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
г. Киев-33, ул. Володимирская, 62, а

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ МАКРОКОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД НА ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ, СВИНЦА И МЕДИ

Исследованы общие закономерности влияния макрокомпонентного состава минеральных вод на прямое электротермическое атомно-абсорбционное определение кадмия, свинца и меди. Показано, что увеличение концентраций компонентов макросостава пробы приводит к существенному изменению аналитических сигналов. Установлены граничные концентрации солей, при которых достоверно определение кадмия, свинца и меди.

Ключевые слова: электротермическая атомно-абсорбционная спектрофотометрия (ЭТ ААС), макрокомпонентный состав минеральных вод, кадмий, свинец, медь.

Согласно требованиям ДСТУ 878-93 «Води мінеральні питні» необходим контроль содержания тяжелых металлов во всех минеральных водах. Высокоминерализованные хлоридные натриевые воды очень распространены и применяются в основном в виде общих ванн, проявляя легкий тонизирующий эффект на центральную нервную систему, противовоспалительный и обезболивающий эффекты, улучшают капиллярный кровоток. Медь (Cu) входит в число эссенциальных микроэлементов, которые выполняют весьма ответственную роль катализаторов жизненно необходимых процессов в организме человека [1], ее ПДК составляет 1,0 мг/дм³. Кадмий (Cd) и свинец (Pb) являются одними из самых токсичных элементов, предел допустимых концентраций (ПДК) которых составляет 0,01 и 0,1 мг/дм³ соответственно.

ЭТ ААС, как известно, является одним из наиболее эффективных методов исследования природных вод различного макрокомпонентного состава [2]. Однако при определении микроколичеств Cu, Cd и Pb в сложных высокоминерализованных объектах с общим содержанием солей от 50 до 400 г/дм³ необходимо принимать во внимание различного рода помехи [3]. Для их устранения или снижения применяют различные способы и приемы [4—7], в том числе отделение определяемых элементов от мешающих компонентов [8, 9].

Ранее нами было показано [10—12], что выделение различных тяжелых металлов на силикагелях, модифицированных серосодержащими соединениями, позволяет повысить аналитические характеристики ЭТ ААС метода их определения в многокомпонентных объектах.

Однако, несмотря на совершенствование соответствующих методик ЭТ ААС определения различных тяжелых металлов в высокоминерализованных водах, в каждом конкретном случае необходимо располагать дополнительной информацией о природе, величине влияния их отдельных компонентов на формирование значений соответствующих аналитических сигналов, а также условий предварительного отделения на выбранных сорбентах.

Таким образом, цель настоящей работы, заключающаяся в изучении влияния основных компонентов минеральных вод Украины на величину атомного поглощения Cd, Pb и Cu, а также условий их выделения и концентрирования при ЭТ ААС определении с помощью химически модифицированных N-аллил-N'-пропилтиомочевинной силикагелей, представляется актуальной и важной.

Материалы и методы исследования

Рассмотрено влияние различных концентраций хлорида-, сульфата-, йодида-, гидрокарбоната натрия, нитрата магния и кальция, соответствующих макрокомпонентному составу анализируемых минеральных вод, на величину атомного поглощения Cd, Pb и Cu.

Для этого к стандартным растворам Pb или Cu с концентрациями по 15 мкг/дм³ и Cd — 0,75 мкг/дм³, аналитический сигнал которых был принят за 100 %, добавляли растворы перечисленных солей (все марки «ос. ч.») с концентрацией от 0,2 до 5,0 г/дм³, подкисленных разбавленной (1:1) азотной кислотой марки «ос. ч.» до ее концентрации 0,2 %. Для каждого соответствующего раствора соли регистрировали и принимали во внимание значение «холостой» пробы. Измерения выполняли на атомно-абсорбционном спектрофотометре С-115 М1 с дейтериевым корректором фона и комплексом для электротермической атомизации «Графит-5». Источником первичного излучения света при ЭТ ААС определении свинца, меди и кадмия служили соответствующие спектральные лампы с полым катодом типа ЛС. Величину атомного поглощения измеряли по амплитуде аналитических сигналов при длинах волн (λ): для меди — 324,7; свинца — 283,3 и кадмия — 228,8 нм.

Полученные растворы (20 мкл) вносили в электротермическую графитовую печь с помощью автоматического дозирующего устройства и проводили термическую обработку по программе, в условиях, рекомендованных в работе [13] (табл. 1). При этом нижний предел обнаружения составляет

Таблица 1

Операционные параметры ЭТ ААС определения Cd, Pb и Cu

Определяемый элемент	Стадия нагрева печи атомизатора					
	высушивание		пиролиз		атомизация	
	T, °C	время, с	T, °C	время, с	T, °C	время, с
Cd	100	30	550	15	1900	5
Pb	100	35	600	20	2100	5
Cu	100	30	750	10	2400	5

Примечание: регистрацию атомного поглощения на стадии атомизации осуществляли в режиме «газ-стоп», т. е. при отключенном потоке защитного газа Ar.

для Cd — 0,05; Pb — 0,6 и Cu — 0,6 мкг/дм³, а величина относительного стандартного отклонения (Sg) не превышает 0,3.

Значения атомного поглощения, измеренные при фотометрировании исследуемых стандартных растворов Cd, Pb и Cu, в том числе в присутствии добавок перечисленных выше солей, сопоставляли с аналитическими сигналами так называемых «холостых» проб.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Как известно, помехи могут быть обусловлены присутствием в исследуемом растворе одного или нескольких основных компонентов анализируемых вод. Если кажущаяся концентрация определяемого элемента превышает т. н. условно «истинную», имеет место завышение, а если она меньше — занижение измеряемых аналитических сигналов.

Результаты оценки влияния ионов натрия (Na⁺), кальция (Ca⁺²) и магния (Mg⁺²) на атомное поглощение Pb, Cd и Cu представлены на рис. 1. Видно (рис. 1, б), что ЭТ ААС определение Cd и Cu в присутствии ≥ 3 г/дм³ Ca⁺² становится невозможным, а в присутствии $\geq 0,5$ г/дм³ Na⁺ (рис. 1, а), по-видимому, имеет место комбинированное воздействие катионов и анионов соли.

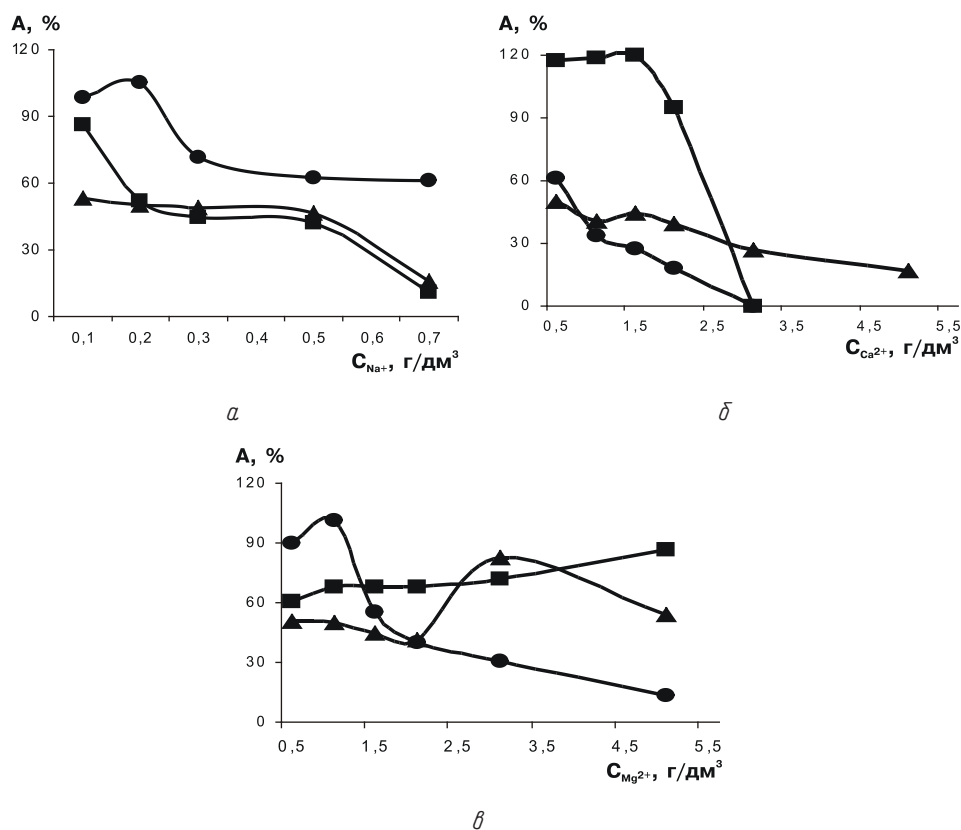


Рис. 1. Влияние ионов натрия — NaHCO₃ (а), кальция — Ca(NO₃)₂ (б) и магния — Mg(NO₃)₂ (в) на величину атомного поглощения (А) Cu (■), Pb (▲) и Cd (●)

Резкое снижение аналитического сигнала Cd отмечено при концентрации хлорид-ионов (Cl^-) до $1,5 \text{ г/дм}^3$, при этом величина атомного поглощения Pb снижается незначительно, однако при концентрации $\text{Cl}^- \sim 3\text{--}3,5 \text{ г/дм}^3$ наблюдается его завышение (рис. 2, а). Присутствие в анализируемых растворах до $1,5 \text{ г/дм}^3$ сульфат-ионов (SO_4^{2-}) приводит к небольшому повышению величины атомного поглощения Pb, Cd и Cu (рис. 2, б), однако при более высоких концентрациях, в особенности для Cu, наблюдается их значительный депрессирующий (занижающий) эффект. Аналогичный эффект установлен и для гидрокарбонат-ионов (HCO_3^-) (рис. 2, в).

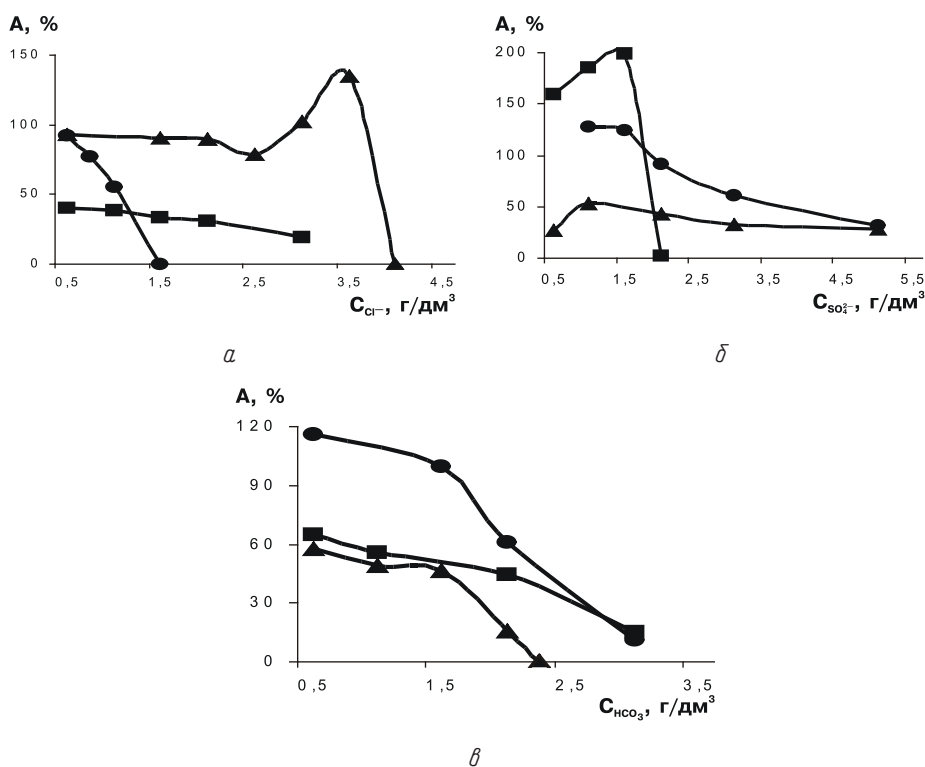


Рис. 2. Влияние Cl^- (а), SO_4^{2-} (б) и HCO_3^- -ионов (в) на величину атомного поглощения (А) Cu (■), Pb (▲) и Cd (●)

Исследования показали (рис. 3), что влияние главных ионов анализируемых вод на величину атомного поглощения Cd, Pb и Cu имеет близкий характер. Так, присутствие в растворах больших ($\geq 1,5\text{--}2,0 \text{ г/дм}^3$) концентраций SO_4^{2-} , J^- , HCO_3^- и Cl^- -ионов, а также ионов Mg^{+2} и Ca^{+2} сильно влияет на результаты ЭТ ААС определения перечисленных элементов.

В результате установлены интервалы линейной корреляционной зависимости между величиной атомного поглощения Cd, Pb, Cu и концентрацией введенных солей, а также рассчитаны соответствующие значения коэффициентов линейных корреляций, которые находятся в диапазоне $0,88\text{--}1,00$.

Предварительное сорбционное концентрирование Cd, Pb, Cu на химически модифицированных N-аллил-N'-пропилтиомочевинной силикагелях (АПТМС) позволяет повысить точность, воспроизводимость результатов их атомно-абсорбционного определения и одновременно устранить мешающее влияние основных компонентов исследуемых минеральных вод.

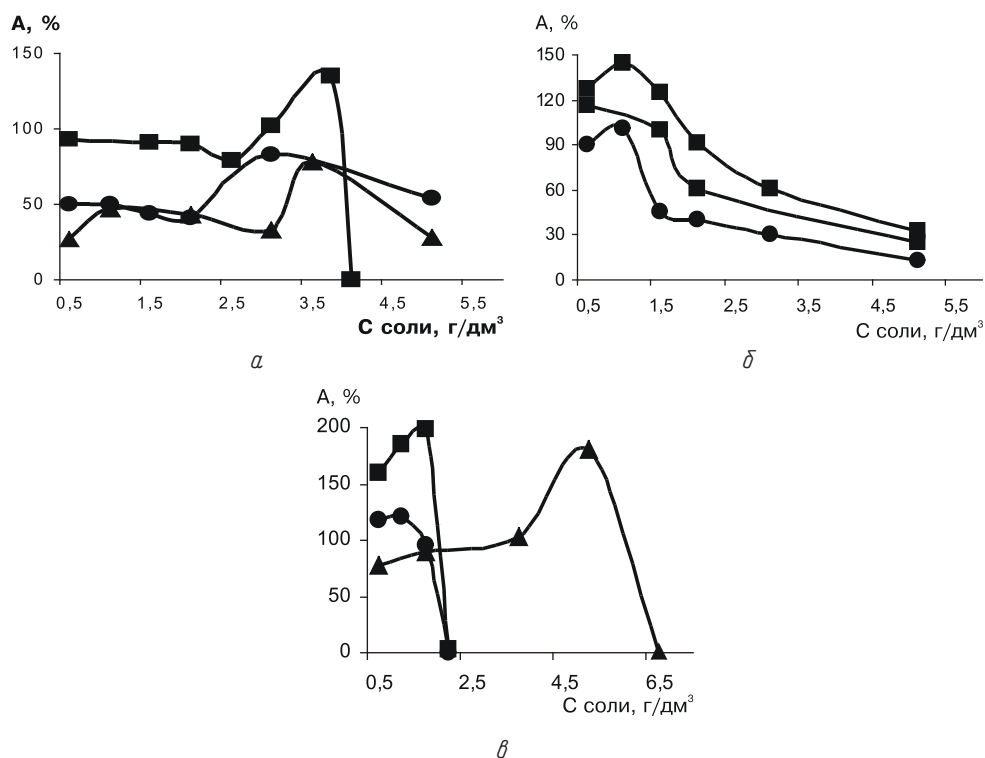


Рис. 3. Влияние макрокомпонентного состава вод на величину атомного поглощения: а — Pb, где ■ — Cl-ионы; ▲ — SO_4^{2-} -ионы; ● — ионы Mg^{+2} ; б — Cd, где ■ — SO_4^{2-} -ионы; ▲ — HCO_3 -ионы; ● — ионы Mg^{+2} ; в — Cu, где ■ — SO_4^{2-} -ионы; ▲ — ионы Ca^{+2} ; ● — J-ионы

В опытах с модельными растворами показано, что при сорбционно-атомно-абсорбционном варианте метода возможно определение микроколичеств Pb, Cd и Cu при концентрации хлоридов ~ 60 г/дм³. Установлено, например, что при внесении в высокоминерализованные воды до 7 мкг/дм³ Pb удается обнаружить до 90 % от его количества.

Эт ААС определение перечисленных элементов в различных минеральных водах выполняли методом стандартных добавок.

Для этого готовили две параллельные пробы. 50 см³ одной пробы со скоростью 0,2—0,4 см³/мин пропускали через колонку, содержащую 0,1 г АПТМС (проба без добавки), а в другую перед сорбцией вносили 0,7 мкг/дм³ Cd, 7 мкг/дм³ Pb 10 мкг/дм³ Cu (проба с добавкой). Сорбционное концентрирование элементов выполняли при pH 7—9. Затем их десорбировали в 25 см³:0,1 М раствором азотной кислоты для Cd и Pb и 0,25 М раствором азотной кислоты для Cu. В полученных растворах в оптимизированных условиях (табл. 1) определяли перечисленные элементы.

При обработке результатов определения концентрации металла X мкг/дм³ в высокоминерализованных растворах пользовались формулой [14]:

$$X = X_{\text{пр}} \cdot C_{\text{доб}} / (X_{\text{д}} - X_{\text{пр}}), \quad (1)$$

где $X_{\text{пр}}$ — измеренная концентрация элемента в пробе, мкг/дм³; $X_{\text{д}}$ — измеренная концентрация элемента в пробе с добавкой, мкг/дм³; $C_{\text{доб}}$ — концентрация добавки элемента к пробе, мкг/дм³.

Выполненное исследование показало возможность непламенного атомно-абсорбционного определения Pb в образцах высокоминерализованных вод при содержании Cl⁻-ионов до 188 г/дм³ и с минерализацией до 358 г/дм³. Так, в диапазоне концентраций Cl⁻-ионов до 120 г/дм³ количество введенной и найденной добавки Pb находилось в интервале 42—92 % (табл. 2).

Таблица 2

Результаты ЭТ ААС определения Pb, Cd и меди в высокоминерализованных водах с использованием предварительной сорбции на модифицированных N-аллил-N-пропилтиомочевинной силикагелях ($n = 3$; $P = 0,95$)

Водопункт	M, г/дм ³	Металл	Концентрация металла, мкг/дм ³		Расчет по методу добавок	S _r
			Проба без добавки	Проба с добавкой		
Закарпатская обл., г. Виноградов, скв. № 18-Т и № 757	3,5	Cd	2,20 ± 0,20	3,40 ± 0,50	1,90 ± 0,20	0,10
		Pb	3,90 ± 0,20	22,30 ± 5,57	2,10 ± 0,10	0,05
Львовская обл., г. Трускавец, скв. № 2 — РГД	21,6	Cd	0,69 ± 0,16	2,46 ± 1,04	0,42 ± 0,09	0,21
		Pb	2,31 ± 0,74	29,05 ± 7,26	0,91 ± 0,21	0,23
Одесская обл., хлоридная натриевая рапа Куяльницкого лимана	198,5	Cd	0,22 ± 0,02	0,63 ± 0,05	0,25 ± 0,02	0,08
		Pb	9,49 ± 1,88	18,74 ± 3,81	6,70 ± 0,84	0,12
		Cu	2,16 ± 0,01	4,11 ± 0,31	8,11 ± 0,85	0,10

Таким образом, предлагаемый метод устранения мешающего влияния главных ионов минеральных вод, основанный на предварительном выделении и концентрировании микроколичеств Pb, Cd и Cu на модифицированных N-аллил-N'-пропилтиомочевинной силикагелях при их последующем ЭТ ААС определении позволяет значительно уменьшить возникающие систематические погрешности и повысить точность получаемых результатов.

Указанный прием дает возможность выполнять ЭТ ААС анализ минеральных вод с концентрацией хлоридов до 188 г/дм³.

Литература

1. Скальный А. В., Рудаков И. А. Биоэлементы в медицине. — М.: ОНИКС 21 век: Мир, 2004. — 272 с.
2. Ермаченко Л. А., Ермаченко В. М. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью / Под ред. Л. Г. Подуновой. — М., 1999. — 220 с.

3. Отто М. Современные методы аналитической химии // Техносфера. — М., 2006. — 416 с.
4. Никипелова Е. М., Решетник Г. В., Солодова Л. Б., Филипенко Т. Г., Ларченкова Т. В. Перспективность использования атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией пробы при анализе минеральных вод // Химия и технология воды. — 2002. — Т. 24, № 5. — С. 473—481.
5. Самчук А. И., Демченко В. Я. Определение бериллия в природных объектах атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией // Укр. хим. журнал. — 1997. — Т. 63, № 3. — С. 30—33.
6. Бакланов А. Н., Чмиленко Ф. А. Состояние примесей тяжелых металлов в рассолах и растворах поваренной соли // Химия и технология воды. — 2000. — Т. 22, № 4. — С. 383—389.
7. Алемасова А. С., Симонова Т. Н., Рокун А. Н., Щепина Н. Д., Алемасова Н. В., Белова Е. А., Федотов А. Н. Модифицирование концентратов в комбинированных и гибридных атомных и молекулярных абсорбционных методах анализа. — Донецк: Вебер (Донецкое отделение), 2009. — 182 с.
8. Сухарев С. Н., Сухарева О. Ю. и др. Атомно-абсорбционное определение меди в морской воде и природных рассолах // Химия и технология воды. — 2004. — Т. 26, № 6. — С. 567—573.
9. Мамонтова С. А., Пчелинцева Н. Ф. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия в природных водах, взвесьях и осадках // Журнал аналитической химии. — 1979. — Т. 34, Вып. 11. — С. 2231—2235.
10. Талуть И. Е. Применение кремнеземов, химически модифицированных производными тиомочевины для концентрирования и определения Zn, Cd, Pb, Ag и Cu: Дис. ... канд. хим. наук. — М., 1993. — С. 137.
11. Лосев В. Н., Буйко Е. В., Елсуфьев Е. В., Трофимчук А. К. Применение меркаптопропилсиликагеля для выделения и определения тяжелых металлов в природных водах // Материалы 1-й Международной геоэкологической конференции «Геоэкологические проблемы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами». — Тула, 2003. — С. 78—83.
12. Лосев В. Н., Мазняк Н. В., Буйко Е. В., Трофимчук А. К. Сорбционно-атомно-абсорбционное и сорбционно-атомно-эмиссионное (с индуктивно связанной плазмой) определение металлов в природных водах с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными группами // Аналитика и контроль. — 2005. — Т. 9, № 1. — С. 81—85.
13. ГОСТ Р 51309-99 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии. — М.: Госстандарт, 1999.
14. МВВ 96-12-98. Методика выполнения измерений массовой концентрации урана в пробах питьевых, природных и сточных вод на анализаторе жидкости «Флюорат-02». — СПб., 1998.

**А. В. Чуєнко¹, А. В. Латаєва¹, Л. Б. Солодова¹, О. М. Коєва¹,
А. К. Трохимчук²**

¹ Український НДІ медичної реабілітації та курортології
65014, м. Одеса-14, Лермонтовський пров., 6,
e-mail: center@kurort.odessa.net

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка
р. Київ-33, вул., Володимирівська, 62, а

**ОЦІНКА ВПЛИВУ МАКРОКОМПОНЕНТНОГО СКЛАДУ
ВИСОКОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОД
НА ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНЕ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ
КАДМІЮ, СВИНЦЮ ТА МІДІ**

Резюме

Досліджено загальні закономірності впливу макрокомпонентного складу мінеральних вод на пряме атомно-абсорбційне визначення кадмію, свинцю та міді. Показано, що збільшення концентрацій компонентів макроскладу проби приводить до суттєвої зміни аналітичних сигналів. Встановлено граничні концентрації солей при визначенні кадмію, свинцю і міді.

Ключові слова: електротермічна атомно-абсорбційна спектрофотометрія (ЕТААС), макрокомпонентний склад мінеральних вод, кадмій, свинець, мідь.

**A. V. Latayeva¹, A. V. Chuyenko¹, L. B. Solodova¹, E. M. Koyeva¹,
A. K. Trofimchuk²**

¹ Ukrainian Research for medical Rehabilitation and Resort Therapy
65014, Odessa-14, Lermontovski st., 6,
e-mail: center@kurort.odessa.net

² T. G. Shevchenko Kiev National University
Kiev-33, Volodimirska st., 62, a

**ESTIMATION OF INFLUENCE OF MACROCOMPONENT
COMPOSITION OF MINERAL WATERS
ON ELECTRO-THERMAL ATOMIC-ABSORPTION DETERMINATION
OF CADMIUM, LEAD AND COPPER**

Summary

General conformities to the law of influencing of macrocomponent composition of mineral waters on direct atomic-absorption determination of cadmium, lead and copper are explored. It is shown that the increase of concentrations of components of macrocomposition of test causes appropriate change of analytical signals. Scope concentrations of salts for cadmium, lead and copper are set.

Key words: electrothermal atomic-absorption spectrophotometry (ETAAS), macrocomponent composition of mineral waters, cadmium, lead, copper.