

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА В ВИДЕ ЛЕТУЧИХ ГИДРИДОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ И ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Е. В. Смирнова, Е. К. Сидоренко, Т. Н. Ермолаева

Липецкий государственный технический университет

Поступила в редакцию 31.01.12 г.

Аннотация. Разработаны методики гидридного атомно-абсорбционного определения As (III) в образцах со сложной матрицей, включающие ультразвуковую пробоподготовку. Пределы обнаружения мышьяка в почве, волосах, стали составляют 0,07, 0,09, 0,18 мг/кг соответственно. Методики характеризуются высокой воспроизводимостью и правильностью.

Ключевые слова: ультразвуковое разложение, гидридная атомно-абсорбционная спектроскопия, анализ стали, анализ волос, анализ почвы, восстановитель, гидрирование.

Abstract. Procedures of arsenic determination in complex matrix samples by hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS) method with ultrasound sample preparation were developed. The detection limit of arsenic in soil, hair, steel are equal 0,07, 0,09, 0,18, mg/kg respectively. New procedures are characterized with high precision and accuracy of the results.

Keywords: ultrasound acidic-type digestion, hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS), steel analysis, waste of metallurgical manufacture analysis, hair analysis, soil analysis, deoxidizing agent, hydrogenation.

ВВЕДЕНИЕ

Соединения мышьяка широко распространены в природе и являются приоритетными загрязнителями как промышленных, так и биологических объектов. Незначительные примеси мышьяка негативно влияют на качество металлопродукции, состояние окружающей среды [1], а также на протекание обменных процессов в организме животных и человека. Поэтому содержание мышьяка в различных материалах нормируется на низком уровне. Например, качественная сталь должна содержать не более 0,02 % мышьяка, иначе заметно снижается ее пластичность, возникает красноломкость металла [2]. В волосах допускается присутствие мышьяка ниже 1 мг/кг у детей и 3 мг/кг у взрослых [3]. Валовое содержание элемента в почве, установленное Роспотребнадзором, составляет не более 10 мг/кг сухого вещества. Кроме того, твердые ткани (волосы, ногти, костная ткань) являются чрезвычайно информативными биосредами, непосредственно вовлеченными в процессы депонирования и концентрирования химических элементов. Определение мышьяка в волосах может способствовать своевременной диагностике заболеваний желудочно-кишечного тракта, кожи, легких, почек, костного мозга [3].

Рекомендуемые официальными документами методы определения As (гравиметрия, титриметрия, спектрофотометрия, инверсионная вольтамперометрия) в промышленных и природных материалах достаточно длительны и трудоемки. Поэтому необходима разработка селективных, высокочувствительных и экспрессных методик определения As в металлургических, биологических и природных объектах.

В настоящее время для определения мышьяка применяется также и атомно-абсорбционный метод анализа. Но, вследствие значительного неселективного фонового поглощения, воспроизводимость результатов при пламенной и электротермической атомизации снижается [4]. Существенно улучшить чувствительность и селективность анализа методом атомно-абсорбционной спектроскопии позволяет генерация гидридов.

Результаты атомно-абсорбционного определения мышьяка в виде летучих гидридов во многом зависят от качества пробоподготовки. При переведении пробы в раствор требуется сократить продолжительность разложения образца и одновременно исключить потери аналита в виде летучих соединений. Это возможно при использовании в пробоподготовке ультразвукового излучения.

Таким образом, целью настоящего исследования являлась разработка методики определения

мышьяка в образцах стали, почвы, волос методом атомно-абсорбционной спектроскопии с генерацией гидридов (ГГ-ААС), включающей ультразвуковую пробоподготовку.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Реактивы: азотная, серная, соляная, фтористоводородная кислоты, натрия гидроокись (х.ч., «Реахим», Россия); аскорбиновая кислота («Вектон», Россия); калия йодид (ч.д.а., «Реахим», Россия); натрия борогидрид («MERCCK», Германия).

Для контроля правильности определения мышьяка и градуировки использовали Государственные стандартные образцы (ГСО) — стали углеродистые С2д марки Ст0 и УЗж марки 20.

Стандартные растворы для построения градуировочного графика готовили на основе ГСО 7976-2001 («ЭКРОС», Россия), представляющего собой раствор мышьяка (III) с концентрацией 0.101 г/дм³. Отбор проб проводили в соответствии с нормативной документацией [5—7].

Образцы стали массой 0.25 г (почв, волос массой 1.00 г) разлагали в 20 мл HCl (10 мл HNO₃) в ультразвуковой ванне «Сапфир» с рабочей частотой 35 кГц при температуре 60°C в течение 30 (15) мин. Растворы почв, волос выпаривали досуха. Сухие остатки перерастворяли в 10 мл HCl, разбавленной в соотношении 1:1.

Мышьяк в пробах почв, волос восстанавливали йодидом калия с добавлением аскорбиновой кислоты при 60°C в течение 10 мин в ультразвуковой среде.

Определение As проводили на атомно-абсорбционном спектрометре (ААС) «SpectrAA 220» с гидридной приставкой «VGA-77» фирмы «Varian» (Австралия) при длине волны 193.7 нм

методом градуировочного графика. Для задания и контроля параметров применяли персональный компьютер с операционной системой Windows 2000 и программным обеспечением «SpectrAA».

Арсин генерировали в кислой среде действием на раствор пробы борогидридом натрия NaBH₄ (0.3 %), стабилизированным NaOH (0.5 %). Для анализа использовали свежеприготовленный раствор NaBH₄.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При разработке методики было необходимо оптимизировать условия пробоподготовки и получения гидридов для последующего определения атомно-абсорбционным методом.

Подготовка пробы к химическому анализу определяет надежность результатов и длительность, трудоемкость аналитического цикла в целом. Современные способы пробоподготовки активно используют разного типа излучения, например, микроволновое или ультразвуковое. Ультразвуковое излучение, способствующее уменьшению динамической вязкости кислот, увеличению размеров и глубины микротрещин твердой фазы, возникновению быстрого конвективного массопереноса [8], положительно зарекомендовало себя при деструкции почв и биологических материалов [9]. Нами были исследованы различные образцы стали, почв, волос; сопоставлены условия их разложения в ультразвуковой среде и традиционными методами (табл. 1). Состав кислотной смеси для разложения зависит от природы материала. Выраженные окислительные свойства азотной кислоты обуславливают ее применение при деструкции волос и почв, способствуют переводению в раствор микроэлементов проб. Хлористоводородная кислота хорошо

Таблица 1

Сравнение способов пробоподготовки образцов стали, почвы биологических проб

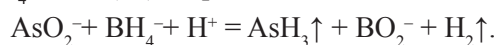
Образец	<i>t</i> , мин	<i>m</i> , г	Объем и состав растворов реакционной смеси	Особенности разложения	Ссылка
Сталь углеродистая	120	1.0	10 мл HNO ₃ + HCl (1:3)	Термический нагрев	[10]
	30	0.25	20 мл HCl	<i>T</i> _{разл.} 60°C; ультразвуковое излучение	—
Почва	180	2.0	10 мл HNO ₃ (5 М)	Термический нагрев	[11]
	20	1.0	10 мл HNO ₃ (10 М)	<i>T</i> _{разл.} 60°C; ультразвуковое излучение	—
Волосы	60	0.1	1 мл HNO ₃	Термический нагрев	[7]
	20	1.0	10 мл HNO ₃	<i>T</i> _{разл.} 60°C; ультразвуковое излучение	—

Примечание: *t* — время разложения образца; *m* — масса навески образца; *T*_{разл.} — температура разложения образца.

растворяет оксиды металлов и металлы, окисляющиеся легче водорода, что делает ее незаменимым компонентом смеси для разложения стали (табл. 1).

Сопоставление экспериментальных данных показало, что ультразвуковое излучение позволяет сократить продолжительность деструкции в 3, 4 и 6 раз для проб волос, стали, почв соответственно (табл. 1). Поскольку используемая в дальнейшем генерация гидридов способствует существенному увеличению чувствительности анализа в целом, удастся уменьшить массу навески в 2 и 4 раза для образцов почвы и стали (табл. 1).

Образование гидрида мышьяка проводили в кислой среде действием сильного восстановителя NaBH_4 на As (III) по реакции:



Введение мышьяка в атомизатор в виде газообразного AsH_3 приводит к значительному повышению аналитического сигнала, за счет исключения потерь в распылительной камере и отсутствия стадий десольватации и испарения. Кроме того, величина и стабильность аналитического сигнала зависят от времени задержки, включающем длительность формирования арсина, скорость его выделения и поступления из матричного раствора в атомизатор. Экспериментально установлено, что результаты анализа растворов проб почв, волос, восстановленных йодидом калия и, следовательно, содержащих мышьяк в низшей степени окисления, при времени задержки 100 с в среднем на 6 % выше результатов, полученных без предварительного восстановления аналита.

На формирование и устойчивость арсина влияют: концентрация восстановителя и кислоты в анализируемом растворе, присутствие мешающих ионов в пробе, загрязнение реакционной ячейки.

Оптимальные концентрации соляной кислоты и борогидрида натрия, стабилизированного 0.5 %-ым раствором NaOH, составляют 7.5 М и 0.3 % соответственно. Снижение концентрации NaBH_4 приводит к ухудшению чувствительности определения и воспроизводимости сигнала из-за неполного превращения As в летучий арсин. Кроме того, атомную абсорбцию подавляют увеличение концентрации NaBH_4 до 1.5 % и уменьшение концентрации соляной кислоты, что связано с восстановлением Fe^{2+} и Fe^{3+} до металлического состояния и, как следствие, сорбцией мельчайшими частицами металла AsH_3 [12].

Концентрацию мышьяка в пробах определяли методом градуировочного графика или методом добавок при длине волны 193.7 нм. Диапазон ли-

нейности графика составляет 0.005—0.350 мкг/мл.

Влияние фона на гидридообразование учитывали при проведении контрольного опыта, а также при построении градуировочных графиков с использованием ГСО.

Пределы обнаружения As составляют 0.07, 0.09, 0.18 мг/кг для образцов почв, волос, стали соответственно.

Проверку правильности определения As в сталях проводили путем анализа стандартных образцов; в образцах почвы, волос — методом «введено — найдено» (табл. 2). Статистическая обработка результатов не выявила систематических погрешностей (табл. 3).

Методика апробирована при анализе стали 08Пс, почв, волос (табл. 3). Результаты определе-

Таблица 2
Проверка правильности определения As
($P = 0.95$; $n = 10$)

Образец	Введено, % масс.	Найдено, % масс.	s_r
Сталь углеродистая С2д	0.0026	0.0026±0.0001	0.07
Сталь углеродистая УЗж	0.0028	0.0033±0.0004	0.20
Волосы	0.30*	0.32±0.01*	0.04
Почва	10.0*	10.1±0.1*	0.01

* — концентрация в мг/кг.

Таблица 3
Результаты определения As в реальных объектах
($P = 0.95$; $n = 3$)

Образец	Метод анализа	$\bar{x} \pm \Delta$, % масс.	s_r
Сталь конструкционная углеродистая 08Пс	ГГ — ААС	0.0021±0.0005	0.09
	ЭФС	0.0018±0.0005	0.09
Волосы	ГГ — ААС	0.140±0.007*	0.02
Почва	Образец 1	9.43±0.07*	0.003
	Образец 2	8.40±0.20*	0.01
	Образец 3	8.78±0.09*	0.004

* — значение представлено в мг/кг.

ния мышьяка в стали сопоставлены с данными, полученными экстракционно-фотометрическим методом (ЭСФ).

Применение критерия Фишера и модифицированного теста Стьюдента показали равнозначность методик и отсутствие систематических погрешностей при анализе стали 08ПС. Содержание мышьяка в биологических, природных и промышленных объектах не превышало нормируемых уровней (3, 10 и 200 мг/кг соответственно).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение ультразвуковой пробоподготовки существенно интенсифицирует процесс разложения проб, а определение **As в виде летучего гидрида** позволяет уменьшить объем пробы и сократить объем кислот.

Методика апробирована при анализе природных и промышленных образцов и характеризуется хорошей воспроизводимостью, правильностью, высокой рентабельностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бабошкина С. В.* Мышьяк в растениях Алтая: содержание, условия поступления / С. В. Бабошкина // Мир науки, культуры, образования. — 2007. — №4(7). — С. 20—23.
2. *Колачев Б. А.* Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Б. А. Колачев, В. И. Елагин, В. А. Ливанов. — М.: МИСиС, 1999. — 413 с.
3. *Скальный А. В.* Биоэлементы в медицине / А. В. Скальный, И. А. Рудаков. — М.: Издательский дом «ОНИКС 21 век»: Мир, 2004. — 272 с.
4. *Хавезов И.* Атомно-абсорбционный анализ / И. Хавезов, Д. Цалев. — Л.: Химия, 1983. — 144 с.
5. ГОСТ 7565-81 (ИСО 377.2-89). Чугун, сталь, сплавы. Методы отбора проб для определения химического состава. — Введ. 1982—01—01. — М.: Гос. комитет СССР по стандартам. — 13с.
6. ГОСТ 17.4.3.01-83 Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб. — Введ. 1984-07-01. — М.: Изд-во стандартов, 2004. — 3 с.
7. МУК 4.1.1483-03. Методы контроля. Химические факторы. Определение содержания химических элементов в диагностируемых биосубстратах, препаратах и биологически активных добавках методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной аргоновой плазмой. — Введ. 2003—06—30. — СПб: Изд-во нормативной литературы. — 24 с.
8. Применение ультразвука высокой интенсивности в промышленности / В. Н. Хмелев [и др.]; Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. — Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. — 203с.
9. 9 Атомно-абсорбционное определение ртути и других тяжелых металлов в почвах и биологических материалах после ультразвукового разложения / Н. Н. Гончарова [и др.] // Аналитика и контроль. — 1999. — №3. — С. 43—48.
10. ГОСТ 22536.6-88. Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения мышьяка. — Введ. 1990—01—01. М.: Гос. комитет СССР по стандартам. — 10 с.
11. РД 52.18.191-89. Методические указания. МВИ массовой доли кислоторастворимых форм металлов (меди, цинка, никеля, кадмия) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом. — Введ. 1991-01-01. М.: Госкомитет по СССР по гидрометеорологии, 1990. С. 12—14.
12. *Гарифзянов А. Р.* Эмиссионная фотометрия пламени и атомно-абсорбционная спектроскопия: электронное учебное пособие для студентов 2 курса / А. Р. Гарифзянов. — Казань: Казан. гос. ун-т им. В. И. Ульянова-Ленина, 2009. — 94 с.

Ермолаева Татьяна Николаевна — проф., кафедра химии, Липецкий государственный технический университет; тел: (4742) 328155, e-mail: ermolaeva@stu.lipetsk.ru

Ermolaeva Tatyana N. — professor, Chemistry department, Lipetsk State Technical University; tel.: (4742) 328155, e-mail: ermolaeva@stu.lipetsk.ru

Смирнова Елена Всеволодовна — аспирантка, кафедра химии, Липецкий государственный технический университет; тел: (4742) 328155, e-mail: Alyenka13@yandex.ru

Smirnova Elena V. — Post-graduate student, Chemistry department, Lipetsk State Technical University; tel.: (4742) 328155, e-mail: Alyenka13@yandex.ru

Сидоренко Екатерина Константиновна — выпускница, кафедра химии, Липецкий государственный технический университет; тел: (4742) 328131, e-mail: ekaterinas.05@mail.ru

Sidorenko Ekaterina K. — graduate, Chemistry department, Lipetsk State Technical University; tel.: (4742) 328155, e-mail: ekaterinas.05@mail.ru