

## НОВЫЙ МОДИФИКАТОР ПРИ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ КАДМИЯ В СУСПЕНЗИЯХ И ВЫСОКОСОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

А. С. Алемасова, М. Р. Сархил

*ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»*

Поступила в редакцию 16.05.2016 г.

**Аннотация.** Предложен композитный химический модификатор на основе суспензии палладийсодержащего высокопористого диоксида кремния в растворе  $\text{PdCl}_2$  и показаны его улучшенные аналитические возможности при устранении влияния депрессирующих матриц в сравнении с палладий-магниевым и магниев-фосфатным модификаторами. Новый модификатор использован для улучшения метрологических характеристик ЭТААС методики определения содержания кадмия в крупах с использованием техники карбонизации и дозирования суспензий.

**Ключевые слова:** атомно-абсорбционная спектрометрия, модификатор палладийсодержащий силикагель, кадмий, суспензии карбонизатов

**Abstract.** The composite chemical modifier based on palladium-containing high porous silicon dioxide in palladium chloride solution was proposed and its improved analytical capabilities while eliminating the influence of the depressing matrix in comparison with palladium-magnesium and magnesium-phosphate modifiers were shown. A new modifier have been used for improving of the performances of ETAAS method of cadmium determination in cereals using carbonization and slurry-sampling techniques.

**Keywords:** atomic absorption spectrometry, palladium-containing silicagel, cadmium, carbonizates slurries.

Электротермический атомно-абсорбционный спектрометрический (ЭТААС) анализ твердых проб является одним из перспективных направлений развития атомно-абсорбционного метода. Дозирование суспензий проб в графитовую печь значительно сокращает время анализа, уменьшает расход реактивов, улучшает метрологические характеристики [1]. Погрешности, обусловленные появлением побочных, невоспроизводимых процессов на всех этапах нагрева печи, устраняют введением химических модификаторов и оптимизацией температурно-временной программы. Установлено, что при анализе суспензий эффективность традиционных модификаторов (соли  $\text{Pd(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , перманентные модификаторы) снижается по сравнению с анализом растворов проб [1]. Более эффективными модификаторами суспензий являются металлсодержащие сорбенты, в частности, Pd-, Ni-содержащие

активированные угли [2, 3]. Возможно, одной из причин их эффективности является установленный факт низкотемпературного взаимодействия пространственно разделенных определяемых элементов в отдельных твердых частицах суспензии пробы с модификатором [4-6].

При выборе основы (носителя) модификатора следует учитывать ее собственное неселективное поглощение. Наиболее распространены носители (сорбенты) на основе активированного угля, силикагеля, оксида алюминия. Исследования собственного неселективного поглощения этих сорбентов в области 214-330 нм свидетельствуют, что перспективными являются модификаторы на основе силикагеля [7]. Силикагель обладает высокой сорбционной способностью, имеет собственное незначительное поглощение и высокую степень дисперсности, что позволяет готовить стабильные суспензии. Металл-модификатор может легко адсорбироваться на силикагеле, а также частично переходить в раствор при установлении сорбци-

онно-десорбционного равновесия. Это способствует модификации атомизационных процессов аналита, находящегося как в виде взвешенных, так и в виде растворенных соединений. Ранее подобные модификаторы на основе растительного сырья, содержащего  $\text{SiO}_2$  (рисовая лузга), и соли никеля(II) были использованы в работе [8]. Для приготовления модификатора карбонизат рисовой лузги пропитывали солью никеля, затем сорбент высушивали, готовили его водную суспензию, которую вносили в графитовую печь.

Целью данной работы явилось исследование эффективности нового модификатора – суспензии палладийсодержащего силикагеля в растворе хлорида палладия(II) – при ЭТААС определении легколетучего кадмия в суспензиях карбонизатов пищевых продуктов и высокосолевых растворах.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Аналитические измерения проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре Сатурн-3 (ОКБА, Северодонецк, Украина) с дейтериевым корректором фона и электротермическим атомизатором серии Графит. Использовали графитовые трубки и платформы с пиропокрытием МПГ-6, лампу с полым катодом ЛСП-1. Измерение интегральной абсорбционности кадмия проводили при ширине щели монохроматора 0,1 нм на резонансной длине волны 228.8 нм.

Аликвоты анализируемых растворов дозировали с использованием ручного дозатора Р200 на платформу с пиролитическим покрытием. Точность дозирования составляла  $\pm 0.2\%$ .

Все реактивы, применяемые в работе, соответствовали классу чистоты «хч» и выше. Для приготовления стандартного раствора кадмия(II) и рабочего раствора палладия(II) использовали стандартные образцы состава растворов ионов металлов (ФХИ НАН Украины, Одесса).

Модификатор палладийсодержащий силикагель готовили непосредственно в растворах проб сорбцией  $\text{Pd(II)}$  на силикагеле путем механического встряхивания навески высокопористого силикагеля (ксерогель) фармацевтического препарата Атоксил (производитель ООО «Орисил-фарм», Украина, Львов) в растворе хлорида палладия(II) (фоновый раствор – 2 М  $\text{HCl}$ ) при  $\text{pH} = 3$ . Палладий-магнийсодержащий модификатор (смесь  $\text{Pd(NO}_3)_2$  и  $\text{Mg(NO}_3)_2$ ) готовили по [9]. Магний-фосфатный модификатор готовили по [10] смешиванием равных объемов 0.01 М  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Mg(NO}_3)_2$ . Далее к смеси по каплям

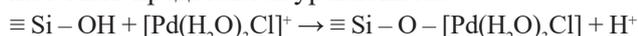
добавляли 1 М раствор  $\text{HNO}_3$  до растворения образовавшегося осадка.

Методика работы была следующая. В градуированную пробирку вместимостью 10 мл вносили аликвоту стандартного раствора  $\text{Cd(II)}$ , аликвоту 0.5 мл солянокислого (фон) раствора  $\text{PdCl}_2$  с концентрацией 0.1 мг/мл, добавляли навеску 25 мг Атоксила, разбавляли до 10 мл и интенсивно встряхивали в течение 1-2 мин. Аликвоту полученной суспензии 20 мкл дозатором сразу же наносили на платформу внутри графитовой печи и проводили нагрев печи по трехстадийной программе: сушка – 110°C в течении 25 с; пиролиз в течении 25 с при плавном подъеме температуры до максимально допустимой на этой стадии; атомизация – 2000°C в течении 5 с при отключенном потоке аргона во внутренней полости графитовой печи.

Карбонизацию круп проводили при максимальной температуре 400°C по методике [11]. При этом контролировали коэффициент концентрации. Навески массой 10 г исследуемых образцов, взвешенные с точностью до четвертого знака, помещали в фарфоровые тигли, предварительно прокаленные в муфельной печи до 800°C до постоянной массы, осторожно обугливали на электроплитке до прекращения выделения дыма, помещали в муфельную печь, предварительно нагретую до 250°C. Постепенно повышали температуру до 400°C. Затем тигли с пробами охлаждали и повторно взвешивали. Полученные карбонизаты тщательно измельчали в ступке и определяли в них содержания кадмия ЭТААС методом с использованием модификатора палладийсодержащего силикагеля и техники дозирования суспензий. Для этого в градуированные пробирки вместимостью 10 мл вносили 50 мг полученных карбонизатов круп, навески Атоксила массой 25 мг и аликвоты 0.5 мл раствора  $\text{PdCl}_2$  с концентрацией 0,1 мг/мл, разбавляли дистиллированной водой до объема 10 мл, тщательно перемешивали. При повторных измерениях снова проводили гомогенизацию суспензии механическим встряхиванием. Через все стадии анализа проводили холостой опыт. Содержание кадмия в исследуемых образцах определяли по методу стандартных добавок. Полученные суспензии анализировали ЭТААС методом в оптимальных условиях (графитовая платформа, сушка 110°C (25 с), пиролиз 1200°C (25 с), атомизация 2000°C (5 с), режим «газ-стоп», регистрация интегральной абсорбционности).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Пламенным атомно-абсорбционным методом было исследовано межфазное распределение палладия(II) в суспензии модификатора при pH = 3 и установлено, что 65% палладия(II) находится в адсорбированном состоянии и 35% в растворе. Учитывая состояние ионов Pd(II) в солянокислых растворах [12], возможный механизм сорбции может быть представлен уравнением:



Возможно также межфазное (палладийсодержащий силикагель – раствор) распределение ионов Cd(II) в данной системе; сорбция аналита и палладия на силикагеле и большая поверхность последнего будут способствовать увеличению площади соприкосновения аналита и модификатора.

Седиментационную устойчивость суспензий определяли методом непрерывного взвешивания седиментационного осадка на торсионных весах. Устойчивость суспензии палладийсодержащего силикагеля несколько снижается по сравнению с суспензией чистого силикагеля вследствие увеличения гидрофильности его частиц. Однако седиментация суспензии даже в течение 30 мин не приводит к необратимой коагуляции ее частиц, т.к. повторное перемешивание дает исходное значение абсорбционности даже в отсутствие стабилизатора, что позволяет отнести суспензию модификатора к типу агрегативно устойчивой. Регулярное перемешивание суспензии непосредственно перед измерением обеспечивает сходимость результатов на уровне  $S_r = 0.05-0.09$ .

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование пиролизационных зависимостей при ЭТААС определении кадмия в присутствии палладийсодержащего силикагеля. Экспериментальное определение максимально допустимой температуры пиролиза проводили путем известной процедуры построения кривых пиролиза (рис. 1). Видно, что при испарении с платформы предложенный модификатор позволяет увеличить максимально допустимую температуру пиролиза до 1200°C, в то время как без модификатора она составляет 300°C.

Для теоретического прогнозирования механизма действия нового модификатора было проведено термодинамическое моделирование его термостабилизирующей эффективности в диапазоне температур 100-1900°C с использованием программы HSC Chemistry 5.1, имеющей собственный банк термодинамических свойств инди-

видуальных веществ. Метод термодинамического моделирования предусматривает нахождение равновесного состава сложных многокомпонентных гетерогенных систем в экстремуме термодинамического потенциала. Использовали методику расчета, сходную с описанной методикой для металлосодержащих модификаторов на основе активированного угля [2].

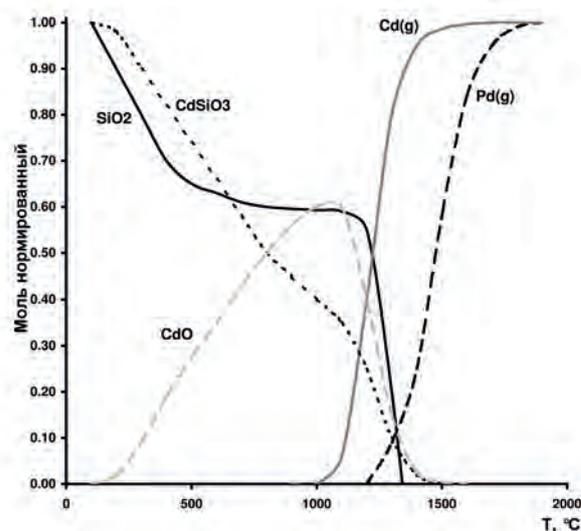


Рис. 1. Расчетные зависимости изменения состава (в нормированных молях) от температуры для системы Cd + Pd/SiO<sub>2</sub> (индекс g означает газовая фаза)

При моделировании была принята гипотеза [2] о равномерном распределении определяемого элемента в химическом модификаторе, поэтому прием разбиения «толстого» слоя пробы на зоны (верх и низ, контактирующий с углеродом), вводимого для случаев с обычными химическими модификаторами, не использовали. Исходный заданный состав системы был следующий (моль):  $3.6 \cdot 10^{-5}(\text{Ar}) + 2.3 \cdot 10^{-6}(\text{O}) + 8.3 \cdot 10^{-7}(\text{SiO}_2) + 9.4 \cdot 10^{-10}(\text{Pd}) + 1.8 \cdot 10^{-13}(\text{Cd}) + 1 \cdot 10^{-12}(\text{N})$ . Расчетные зависимости изменения состава (в нормируемых молях) для трех компонентов системы в температурном диапазоне 100-1900°C представлены на рис. 2.

Видно, что преобладающими веществами в конденсированной фазе являются CdSiO<sub>3</sub>, CdO, Pd, SiO<sub>2</sub>. Термостабилизация кадмия на стадии пиролиза происходит, вероятно, вначале вследствие образования силиката кадмия, разлагающегося при повышении температуры до оксида. Оксид восстанавливается с участием углерода стенки печи до элементарного кадмия, входящего в состав разбавленного конденсированного рас-

твор на основе палладия, термически устойчивого до 1000°C. Начиная с этой температуры, в газовой фазе появляются атомные пары кадмия. Если учесть, что температура платформы отстает от температуры стенки печи на 300-400 К, то расчетная и экспериментальная максимально допустимые температуры стадии пиролиза весьма удовлетворительно совпадают. Предложенный модификатор превосходит по термостабилизирующей способности известные ранее модификаторы:  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  или  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (700°C);  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (900°C);  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$  (700°C), и соизмерим с одним из самых эффективных палладий-магниевого модификаторов  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (900°C) [9].

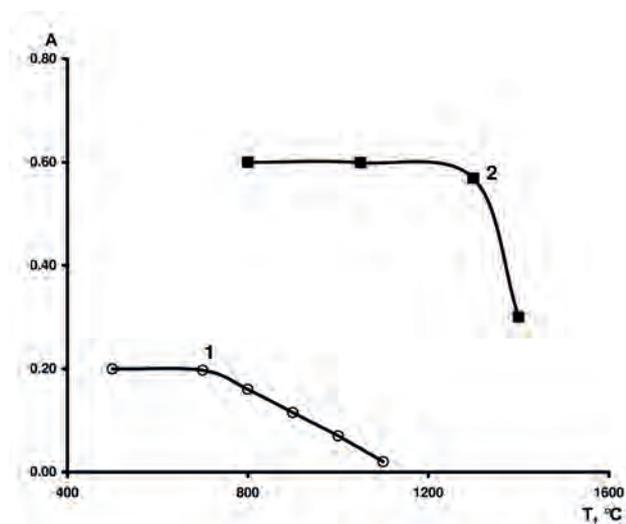


Рис. 2. Зависимость аналитического сигнала кадмия от температуры на стадии пиролиза: 1 – в отсутствие химического модификатора; 2 – в присутствии суспензии Pd/SiO<sub>2</sub> (концентрация суспензии 2.5 мг/мл)

Была исследована эффективность предложенного модификатора при устранении депрессирующего влияния модельной матрицы хлорида натрия, которую оценивали по величине характеристической массы кадмия. Полученные данные представлены в табл. 1.

Предложенный модификатор позволяет практически полностью устранить влияние матрицы 0.5 М NaCl и снизить значение характеристической массы палладия по сравнению с безматричным раствором в 50 раз до величины 0.50 пг, практически не отличающейся от теоретически возможного значения.

Толерантность палладий-магниевого модификатора к хлоридной матрице составляет 0.5 г/л [9]. Из данных табл. 1 следует, что толерантность палладийсодержащего силикагеля выше и составляет 3 г/л. При этом отмеченный эффект достигается при значительно меньшей (на порядок) концентрации палладия.

Известно, что сульфатная матрица вызывает особые трудности при использовании модификаторов на основе палладия(II), что связано с отравлением модификатора в результате его перехода в сульфид уже при 860°C [4]. Исследование метрологических параметров (характеристическая масса  $m_{\text{хар}}$ , величина собственного неселективного поглощения  $A_{\text{хол}}$ , максимально допустимая температура пиролиза  $T_{\text{макс}}$ , сходимость результатов измерения  $S$ ) Pd-содержащего силикагеля в депрессирующей матрице (250 мкг  $\text{SO}_4^{2-}$ -иона) свидетельствует, что по эффективности предложенный модификатор не уступает «фирменным» модификаторам по всем исследованным параметрам (табл. 2).

Палладий-содержащий силикагель был использован для устранения матричных помех и улучшения метрологических характеристик ЭТААС методики определения содержания кадмия в гречневой, манной крупах и овсяных хлопьях с использованием техники карбонизации и дозирования в печь суспензии карбонизата.

Проверку правильности результатов проводили их сравнением с результатами инверсионного вольтамперометрического метода после сухого озоления проб по ГОСТ Р 51301–99 (табл. 3).

Сравнение средних результатов I и III методов по F- и t-критериям подтверждает правильность результатов. Параллельно суспензии карбонизатов круп были проанализирована ЭТААС методом

Таблица 1

Характеристическая масса кадмия ( $m_{\text{хар}}$ )

Вносимый в графитовую печь раствор	$m_{\text{хар}}$ , пг
Безматричный раствор Cd(II)	0.49*
Раствор Cd(II) в присутствии палладийсодержащего силикагеля Pd/SiO <sub>2</sub>	0.40
Раствор Cd(II) в присутствии матрицы 0.05 М NaCl	2.5
Раствор Cd(II) в присутствии матрицы 0.05 М NaCl в присутствии модификатора Pd/SiO <sub>2</sub>	0.50

\*теоретически рассчитанная Львовым Б.В. характеристическая масса  $m_{\text{хар}}$  для кадмия составляет 0.46 пг [13]

Таблица 2

Сравнительная эффективность химических модификаторов при ЭТААС определении Cd в растворе  $Na_2SO_4$ :  
 $m(Cd^{2+}) = 20 \text{ нг}$ ;  $m(SO_4^{2-}\text{-иона}) = 250 \text{ мкг}$

Модификатор	Параметр			
	$m_{\text{хар}}$ , пг	$A_{\text{хол}}$	$T_{\text{макс}}$ , °C	$S_r$
Суспензия Pd/SiO <sub>2</sub>	0.61	0.050	900	0.10
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.60	0.094	900	0.10
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.58	0.053	900	0.08

Таблица 3

Определение содержания кадмия в крупах ( $n=3$ ;  $P=0.95$ ) ПДК (мг/кг): 0.1 (манная крупа, овсяные хлопья); 0.04 (гречневая крупа) [14]

Объект анализа	МЕТОД АНАЛИЗА					
	I		II		III	
	$\bar{n} \pm \sigma$ , мг/кг	$S_r$	$\bar{n} \pm \sigma$ , мг/кг	$S_r$	$\bar{n} \pm \sigma$ , мг/кг	$S_r$
Гречневая крупа «Хуторок»	0.048 ± 0.010	0.08	0.050 ± 0.020	0.16	0.043 ± 0,016	0.15
Манная крупа «Хуторок»	0.0085 ± 0.0025	0.12	0.0080 ± 0.0040	0.20	ниже предела обнаружения	–
Овсяные хлопья «Кашевар»	0.011 ± 0.003	0.10	0.012 ± 0.005	0.18	0.013 ± 0.008	0.27

I – ЭТААС метод с химическим модификатором (суспензия палладийсодержащего силикагеля в растворе хлорида палладия) с использованием техники дозирования суспензий и предварительной карбонизацией проб;

II – ЭТААС метод с химическим модификатором (палладий-магниевый модификатор Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) с использованием техники дозирования суспензий и предварительной карбонизацией проб;

III – инверсионно-вольтамперметрический метод после сухого озоления проб по ГОСТ Р 51301–99

с использованием палладий-магниевого модификатора, эффективного при анализе растворов (метод II). Видно, что сходимость результатов с палладий-магниевым модификатором хуже, чем при использовании предложенного модификатора, что, вероятно, связано с неоднородным распределением аналита как в частичках карбонизата, так и на поверхности платформы. Достигнутая лучшая сходимость с палладийсодержащим силикагелем позволяет проследить ранние тенденции накопления токсиканта в крупах, выращенных в регионах с повышенной техногенной нагрузкой.

Предел обнаружения разработанной методики по 3σ-критерию составляет 0.002 мг/кг; время анализа – 3.5-4 часа; расход палладия на одно измерение – 0.1 мкг. Величина  $S_r$  не превышает 0.1.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, предложен новый модификатор при ЭТААС определении следов кадмия – суспензия палладийсодержащего силикагеля в растворе хлорида палладия(II). Новый модификатор не уступает, а по ряду характеристик превосходит традиционные и рекомендуемые производителями атомно-абсорбционных приборов модификаторы Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в хлоридных и сульфатных матрицах. При этом расход палладия на одно измерение снижен на порядок. Модификатор имеет собственное низкое неселективное поглощение и

обеспечивает в 1.7-2 раза лучшую сходимость результатов при ЭТААС определении содержания кадмия в крупах с использованием их предварительной карбонизации и техники дозирования суспензий.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cal-Prieto M.J. Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry / M.J. Cal-Prieto [et al.] // Talanta. — 2002. — V. 56, №1. — P. 1-51.
2. Бурылин М.Ю. Термодинамическое моделирование термостабилизирующей активности металлсодержащих модификаторов на основе активированного угля в методе электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии / М.Ю. Бурылин [и др.] // Журн. прикл. спектр. — 2006. — Т. 73, № 5. — С.676-682.
3. Бурылин М.Ю. Атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия методом дозирования суспензий карбонизованных образцов с применением Pd-содержащего активированного угля в качестве модификатора / М.Ю. Бурылин, З.А. Темердашев, С.Ю. Бурылин // Журн. аналит. химии. — 2006. — Т.61, №1. — С. 42-49.
4. Волынский А.Б. Химические модификаторы на основе соединений платиновых металлов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии / А.Б. Волынский // Журн. анал. химии. — 2004. — Т. 59, №6. — С. 566-586.

5. L'vov B.V. Mechanism of action of a palladium modifier / B.V. L'vov // *Spectrochimica Acta. Part B.* — 2000. — V. 55, №11. — P. 1659-1668.

6. Chen G.R. Low-temperature migration of lead, thallium and selenium onto a palladium modifier during the analysis of the solutions and slurry by electrothermal atomic absorption spectrometry / G.R. Chen, K.W. Jackson // *Spectrochimica Acta. Part B.* — 1996. — V. 51, №12. — P. 1505-1515.

7. Алемасова А.С. Использование ультразвука в комбинированных и гибридных атомно-абсорбционных и сонолюминесцентных методах анализа высокосолевых растворов / А.С. Алемасова, Е.А. Белова, А.Н. Бакланов. — Харьков: Изд-во НТМТ, 2015. — 144 с.

8. Бурылин М.Ю. Атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия в растительных материалах с использованием техники карбонизации образцов / М.Ю. Бурылин, З.А. Темердашев, Е.В. Малинин // *Изв. высш. учебных заведений. Пищевая технология.* Краснодар. — 2000. — №2-3. — С. 73-75.

9. Welz B. Palladium nitrate – magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5. Performance for

the determination of 21 elements / B. Welz, G. Shhlemmer, J.R. Mudakavi // *J. of Anal. Atom. Spectrom.* — 1992. — V. 7. — P. 1257-1271.

10. Вольнский А.Б. Химические модификаторы в современной электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии / А.Б. Вольнский // *Журн. аналит. химии.* — 2003. — Т. 58, № 10. — С. 1015-1032.

11. Темердашев З.А. Атомно-абсорбционное определение легколетучих и гидридообразующих элементов / З.А. Темердашев, М.Ю. Бурылин. — Краснодар: Типография «Арт-Офис», 2007. — 217 с.

12. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сб. обзорн. статей / Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. — М.: Едиториал УРСС, 2003. — 592 с.

13. Львов Б.В. Теоретический расчет чувствительности измерений в атомно-абсорбционной спектроскопии с температурно-стабилизированной печью с платформой / Б.В. Львов [и др.] // *Журн. аналит. химии.* — 1989. — Т. 4, № 2. — С. 802-809.

14. Проблемы аналитической химии. Т. VIII. Методы анализа пищевых продуктов / Отв. ред. Ю.А. Клячко, С.М. Беленький. — М.: Наука, 1988. — 270 с.

*Донецкий национальный университет*

*Алемасова А. С., д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии*

*E-mail: alemasovaa@gmail.com*

*Тел.: +380939835615*

*Donetsk State University*

*Alemasova A. S., PhD, D.Sci., professor, Head of Analytical Chemistry Dept.*

*E-mail: alemasovaa@gmail.com*

*Ph.: +380939835615*

*Сархил М. Р., аспирантка кафедры аналитической химии*

*E-mail: mariya.gigulina@gmail.com*

*Sarkhil M. R., post-graduate student, Dept. of Analytical Chemistry*

*E-mail: mariya.gigulina@gmail.com*