

УДК 543.421

## ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В МОРСКОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМЕШАННОГО МОДИФИКАТОРА НИТРАТ БАРИЯ–ФТОРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА

© 2019 г. Н. А. Соболев<sup>1</sup>, Н. Л. Иванченко<sup>1</sup>, А. Ю. Кожевников<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
Центр коллективного пользования научным оборудованием “Арктика”  
163002 Россия, Архангельск, наб. Северной Двины, 14

\*E-mail: a.kozhevnikov@narfu.ru

Поступила в редакцию 04.10.2017 г.

После доработки 22.06.2018 г.

Принята к публикации 22.06.2018 г.

Предложена методика прямого определения свинца в морской воде методом атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с электротермической атомизацией. Для устранения влияния фоновых помех, вызванных матрицей морской воды, предложено использование смешанного модификатора нитрат бария–фтороводородная кислота. Оптимальное соотношение компонентов модификатора составляет 60 мкг Ва(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 1.52 мкг HF. Условия проведения анализа: температура пиролиза 600°C, температура атомизации 1200°C. Предел обнаружения для разработанной методики составляет 0.0003 мг/л.

**Ключевые слова:** атомно-абсорбционная спектроскопия, электротермическая атомизация, морская вода, свинец.

**DOI:** 10.1134/S0044450219020129

Известно, что свинец является экотоксикантом, который негативно влияет на протекание различных биологических процессов [1]. Определение его содержания в объектах окружающей среды относится к приоритетным задачам. Содержание свинца в природных незагрязненных водах в среднем по мировому океану составляет 0.01–0.02 мкг/л [2], однако предельно допустимая концентрация свинца в Российской Федерации для морских водоемов рыбохозяйственного назначения установлена в размере 0.01 мг/л [3].

Морская вода является сложным объектом для проведения прямого анализа в силу относительно высокого содержания в ней растворенных солей. Основная часть неорганической матрицы морской воды — это соли щелочных и щелочноземельных металлов [4]. Показано [5], что солевая матрица отрицательно влияет на воспроизводимость и точность результатов определения металлов в морской воде. Это обусловлено значительными химическими и спектральными помехами, вызванными в том числе совместной атомизацией матрицы и аналита.

Большинство современных методик определения тяжелых металлов в морской воде основано

на использовании метода атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией. При этом зачастую необходима стадия пробоподготовки, которая заключается в экстракции металлов органическими комплексообразователями [6–10]. Эта стадия является достаточно трудоемкой и занимает много времени. Необходимость пробоподготовки обусловлена тем, что неорганические соли, составляющие основу матрицы морской воды, имеют высокие температуры кипения и их невозможно удалить на стадии пиролиза. Температуры атомизации большинства солей сопоставимы с температурами атомизации свинца [11], что вызывает образование молекулярного пара на стадии атомизации, который является источником фоновых помех.

Существует вариант прямого определения свинца в морской воде без использования стадии пробоподготовки. В этом случае основными компонентами морской воды, мешающими определению свинца, являются хлорид и сульфат натрия [5, 12–15]. Для снижения влияния матрицы широкое распространение получили химические модификаторы, которые добавляют совместно с морской водой в атомизатор. Модификаторы применяют для температурной стабилизации

**Таблица 1.** Температурная программа для определения свинца в морской воде

Параметр	Сушка		Пиролиз		Стадия без подачи газа	Атомизация	Чистка
	80	90	350	Варьируется	Варьируется	Варьируется	
Температура, °С	80	90	350	Варьируется	Варьируется	Варьируется	2450
Нагрев, °С/с	6	1	50	300	0	1500	500
Удерживание температуры, с	30	30	20	10	5	4	4
Поток газа	Макс.	Макс.	Макс.	Макс.	0	0	Макс.

элементов с относительно низкой температурой атомизации и предотвращения их предварительной атомизации во время стадии пиролиза (нитрат магния, соли благородных металлов – нитраты палладия, платины, иридия) [12–18]. Используют также модификаторы, способные вступать в химические реакции с матрицей: нитрат и оксалат аммония, щавелевую кислоту. Они образуют легколетучие компоненты при взаимодействии с матрицей, которые удаляются на стадии пиролиза [19]. Например, температура возгонки  $\text{NH}_4\text{Cl}$  составляет  $210^\circ\text{C}$ ; температуры разложения нитратов аммония и натрия лежат в пределах от  $380$  до  $600^\circ\text{C}$  [20]. В работе [5] в качестве химического модификатора использовали фтороводородную кислоту для уменьшения фонового сигнала хлоридов. Модификатор взаимодействует с хлоридами с образованием летучей хлороводородной кислоты, которая удаляется во время стадии сушки. Образующийся фторид натрия атомизируется при  $1700^\circ\text{C}$  [20], т.е. при температуре более высокой, чем температура атомизации свинца, и не влияет на его определение. Подбор новых модификаторов для определения свинца в морской воде без стадии пробоподготовки с целью повышения надежности и воспроизводимости результатов анализа – актуальная задача.

Цель данной работы – подбор модификаторов для снижения влияния солевой матрицы и разработка методики определения свинца в морской воде методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Объект исследования** – морская вода, отобранная с глубины 200 м в Гренландском море. Пробу отбирали в пластиковую тару, консервировали азотной кислотой до pH 1–2. Соленость воды составляла 33 г/л.

**Оборудование.** Использовали атомно-абсорбционный спектрофотометр высокого разрешения ContrAA 700 (Analytic Jena, Германия) с пиксельной коррекцией фона, источником излучения сплошного спектра (дуговая ксеноновая лампа высокого давления) и графитовой печью попе-

речного нагрева с платформой. Длина волны для определения свинца –  $283.3060$  нм. Измеренный сигнал оценивали по площади пика, записанного на трех пикселях: основном ( $283.3060$  нм) и боковых ( $\pm 12$  пм). Инертный газ – аргон высокой чистоты (99.998%) – использовали в качестве защитного газа. Исследуемый раствор помещали в графитовую кювету с помощью автодозатора AS-52s. Объем вводимой пробы – 10 мкл. Температурная программа определения свинца представлена в табл. 1.

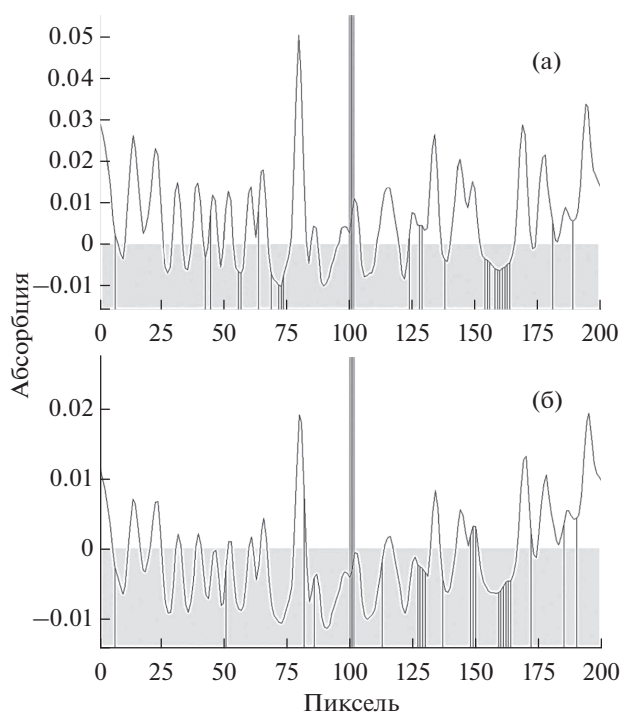
**Реактивы и материалы.** Для построения градуировочной зависимости применяли мультиэлементный стандарт фирмы “Merck” в  $0.1$  М  $\text{HNO}_3$ . В качестве модификатора использовали фтороводородную кислоту х. ч. (45%) (Сигматек), нитраты палладия и магния (98%) (Merck), нитрат бария х. ч. (Нева Реактив).

**Приготовление растворов.** Модельный раствор морской воды [4] готовили с использованием реактивов классификации х. ч. и выше. В мерную колбу емк. 1 л вносили предварительно взвешенные на аналитических весах навески:  $23.476$  г хлорида натрия,  $4.981$  г хлорида магния,  $3.917$  г сульфата натрия,  $1.102$  г хлорида кальция,  $0.664$  г хлорида калия, разбавляли до метки деионированной водой. Индивидуальные растворы солей готовили аналогично, добавляя в колбу емк. 1 л навеску соли.

Модификаторы готовили следующим образом: в мерную колбу емк. 100 мл вносили навеску  $0.5$  г нитрата бария, взвешенную на аналитических весах, и разбавляли до метки деионированной водой. Модификатор HF (45%) вводили непосредственно в графитовую печь.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Выявление фоновых помех.** Известно [16–19], что хлориды и сульфаты существенно влияют на воспроизводимость результатов анализа, особенно при низких пределах обнаружения. Проведенные исследования показали, что компоненты матрицы существенно влияют на результаты определения свинца. Полезный сигнал, наблюда-



**Рис. 1.** Спектр сигнала абсорбции при определении свинца в морской воде (а) и в модельном растворе, имитирующем морскую воду (б).

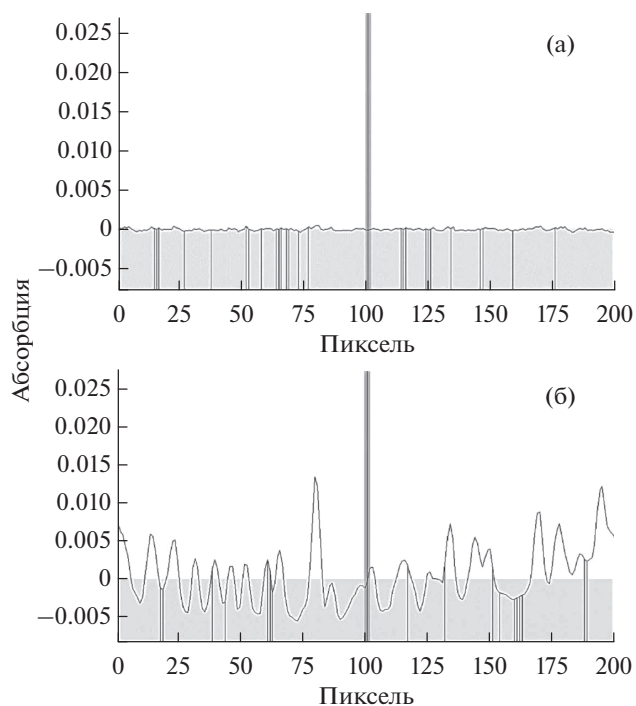
емый при длине волны 273.8 нм, перекрывается помехами, вызванными солевой матрицей (рис. 1).

Для исключения возможного влияния различных компонентов морской воды, помимо сульфатов и хлоридов, на определение свинца мы получили спектры модельной морской воды. Сопоставление спектров реальной и модельной морской воды показывает их идентичность (рис. 1).

Регистрировали спектры растворов индивидуальных солей при одинаковых условиях. Из рис. 2а видно, что спектры хлоридов магния, кальция и калия свободны от сильных флуктуационных помех, характерных для спектров морской воды. Спектр сульфата натрия (рис. 2б) оказался практически идентичным спектру морской воды. Сульфат-ионы сильно влияют на результаты определения свинца за счет спектрального наложения.

Таким образом, установлено, что мешающее влияние матрицы морской воды обусловлено только наличием в ней сульфатов и хлоридов. Дальнейшие исследования были направлены на устранение их влияния.

**Подбор модификаторов для прямого определения свинца.** Для прямого определения свинца в морской воде необходимо удалить мешающую матрицу. Для удаления сульфатов в качестве хи-

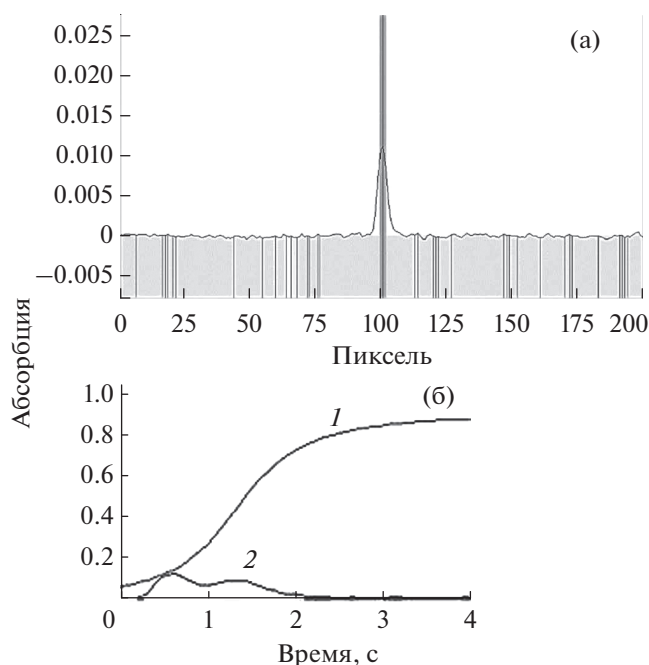


**Рис. 2.** Спектр сигнала абсорбции при определении свинца в присутствии хлорида натрия (а), сульфата натрия (б).

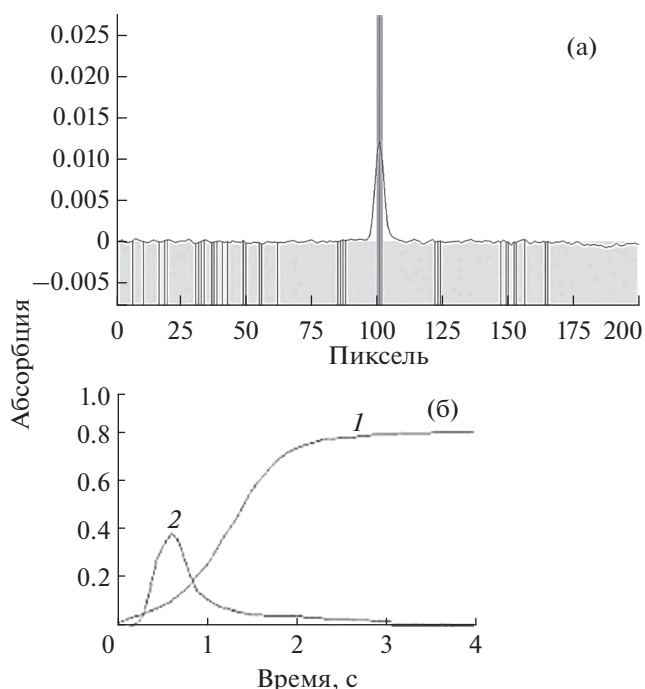
мического модификатора выбрали раствор нитрата бария с концентрацией 5 г/л, который добавляли в избытке для обеспечения полного взаимодействия с сульфат-ионами морской воды с образованием сульфата бария, температура атомизации которого выше температуры атомизации свинца [11].

Определение содержания ионов свинца в морской воде с добавкой ионов свинца (общая концентрация свинца 0.05 мг/л) и с применением модификатора нитрата бария (рис. 3а) позволило существенно снизить спектральные помехи. Однако при этом в спектре наблюдается достаточно интенсивный фоновый сигнал, обусловленный присутствием хлорид-ионов, который накладывается на пик аналита (рис. 3б). С целью исключения совместного влияния сульфатов и хлоридов при прямом определении содержания свинца в морской воде нами предложено добавлять к пробе смешанный модификатор нитрат бария–фтороводородная кислота. Нитрат бария препятствует совместной атомизации сульфатов и свинца, а фтороводородная кислота удаляет хлориды из пробы на стадии пиролиза. Спектр не имеет флуктуаций, а фоновый сигнал незначителен и не перекрывает максимум аналитического сигнала (рис. 4).

Следующий этап исследования – подбор оптимальных температур атомизации и пиролиза, а также соотношения масс выбранных модифика-



**Рис. 3.** Спектр сигнала абсорбции морской воды с добавлением модификатора – нитрата бария (температура пиролиза 600°C, температура атомизации 1200°C, концентрация свинца 0.05 мг/л) (а); изменение сигналов абсорбции во времени (1 – фоновый сигнал, 2 – полезный сигнал) (б).



**Рис. 4.** Спектр сигнала абсорбции морской воды с добавлением модификатора нитрат бария–фтороводородная кислота (температура пиролиза 600°C, температура атомизации 1200°C, концентрация свинца 0.05 мг/л) (а); изменение сигнала абсорбции во времени (1 – фоновый сигнал, 2 – полезный сигнал) (б).

торов – нитрата бария и фтороводородной кислоты – с целью достижения наилучшей чувствительности при наименьшем влиянии матрицы на результаты анализа и снижения воздействия агрессивных сред на графитовую печь. Установлено (табл. 2), что наименьшие объемы растворов модификаторов, полностью устраняющие влияние матрицы на определение свинца в морской воде, составляют 12 мкл раствора нитрата бария с концентрацией 5 г/л и 3 мкл 45%-ной фтороводородной кислоты, которые добавляют к 10 мкл

пробы морской воды. Таким образом, оптимальная масса модификаторов составляет: 60 мкг  $Ba(NO_3)_2$  и 1.52 мкг HF.

Для определения оптимальной температуры атомизации сравнивали сигналы абсорбции стандартных растворов свинца с концентрацией 0.05 мг/л в 0.1 М азотной кислоте и в морской воде при варьировании данного параметра. Из рис. 5 видно, что оптимальная температура атомизации составляет 1200°C. Аналогичным образом подби-

**Таблица 2.** Сигналы абсорбции при изменении концентраций модификаторов

Состав смеси модификаторов*	Полезный сигнал в максимуме (абс.)	Фоновый сигнал в максимуме полезного сигнала (абс.)
12 мкл $Ba(NO_3)_2$ + 2 мкл HF	0.28	0.10
12 мкл $Ba(NO_3)_2$ + 4 мкл HF	0.36	0.078
12 мкл $Ba(NO_3)_2$ + 5 мкл HF	0.37	0.070
4 мкл $Ba(NO_3)_2$ + 3 мкл HF	0.25	0.099
6 мкл $Ba(NO_3)_2$ + 3 мкл HF	0.28	0.078
10 мкл $Ba(NO_3)_2$ + 3 мкл HF	0.38	0.11
<b>12 мкл <math>Ba(NO_3)_2</math> + 3 мкл HF</b>	<b>0.37</b>	<b>0.079</b>
14 мкл $Ba(NO_3)_2$ + 3 мкл HF	0.36	0.11

\* Концентрации раствора нитрата бария и фтороводородной кислоты составляли 5 г/л и 45% соответственно.

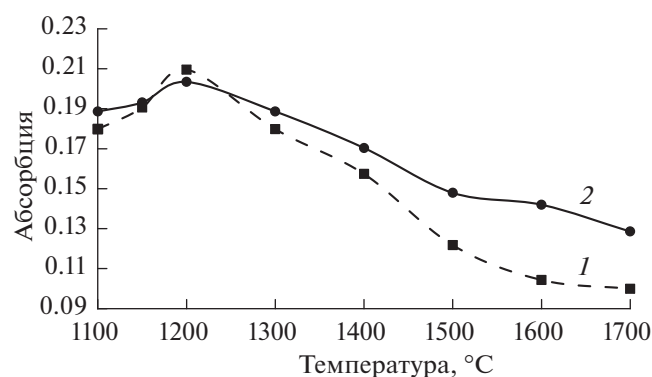


Рис. 5. Зависимость аналитического сигнала от температуры атомизации. Температура пиролиза 600°C, концентрация свинца 0.05 мг/л; 1 – реальная проба, 2 – стандарт.

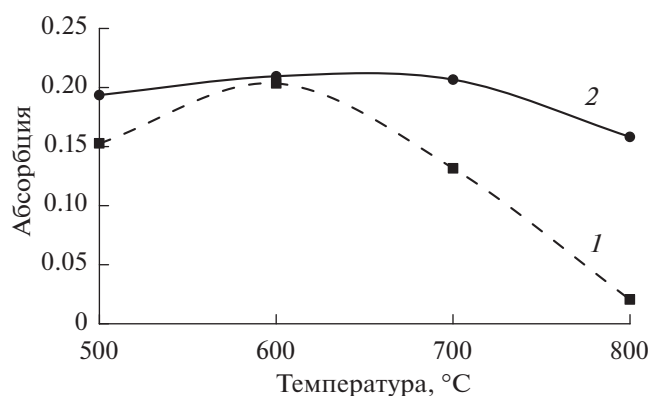


Рис. 6. Зависимость аналитического сигнала от температуры стадии пиролиза. Температура атомизации 1200°C, концентрация свинца 0.05 мг/л; 1 – реальная проба, 2 – стандарт.

рали оптимальную температуру пиролиза (рис. 6), которая составила 600°C. В выбранных условиях наблюдаются минимальные различия аналитических сигналов стандартного раствора и раствора свинца в морской воде.

**Апробация методики определения свинца.** В выбранных условиях провели анализ реальных проб морской воды. Концентрацию свинца рассчитывали по градуировочной зависимости (коэффициент корреляции 0.9996), определили характеристическую концентрацию и предел обнаружения свинца.

Для подтверждения надежности определения свинца в морской воде в подобранных условиях использовали метод введено–найдено. Для определения свинца применяли смешанный модификатор 12 мкл раствора  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (5 г/л) + 3 мкл 45%-ной HF и выбранный температурный режим.

Показано, что предложенный подход позволяет устранить матричные влияния морской воды при определении свинца без предварительной пробоподготовки. При введении в морскую воду ионов свинца в концентрации 0.050 мг/л найдено 0.047 мг/л. Погрешность определения по методу введено–найдено составила 6.0%, стандартное отклонение – 0.0041 мг/л.

По результатам 10 параллельных определений ионов свинца в морской воде в выбранных ранее условиях (температура пиролиза и атомизации, соотношение модификаторов) характеристическая концентрация свинца составила 0.00035 мг/л, предел обнаружения свинца – 0.0003 мг/л, что примерно в 30 раз ниже уровня ПДК для рыбохозяйственных водоемов. Относительная погрешность при  $P = 0.95$  составила 2.9% при концентрации аналита 0.005 мг/л [21, 22].

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным

оборудованием “Арктика” Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова (проект RFMEFI59417X0013).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Juberg D.R.* Lead and Human Health: An Update. New York: American Council on Science and Health, 2000. 64 p.
2. *Chester R.* Marine Geochemistry. London.: Unwin Hyman, 1990. 698 p.
3. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно-допустимых концентраций и ориентировочно безопасных уровней веществ для воды, водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. М.: ВНИРО, 1999. 188 с.
4. *Хорн Р.* Морская химия. Структура воды и химия гидросферы. М.: Мир, 1972. 400 с.
5. *Cabon J.Y.* Determination of Cd and Pb in seawater by graphite furnace atomic absorption spectrometry with the use of hydrofluoric acid as a chemical modifier // Spectrochim. Acta. 2002. V. 57. P. 513.
6. *Creed J.T., Martin T.D.* Determination of Trace Elements in Marine Waters by Off-Line Chelation Preconcentration with Graphite Furnace Atomic Absorption. Method 200.13. Cincinnati: United States Environmental Protection Agency, 1992. 21 p.
7. *Wells M.L., Bruland K.W.* An improved metal extraction procedure for the determination of trace metals in sea water by atomic absorption spectrometry // Marine Chemistry. 1998. V. 63. P. 145.
8. *Kojuncu Y., Bundalevska J.M., Ay U., Çundeva K., Stafilov T., Akçin G.* Atomic Absorption Spectrometry Determination of Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn and Tl Traces in Seawater Following Flotation Separation // Sep. Sci. Technol. 2004. V. 39. P. 2751.
9. *Gladis J.M., Biju V.M., Prasada Rao T.* On-line solid phase extraction of the 5,7-dichloroquinoline-8-ol complex onto C18 bonded silica gel and flame AAS determination of Cu in seawater samples // At. Spectrosc. 2002. V. 23. P. 143.

10. *Shiowatana J., Benyatianb K., Siripinyanond A.* Determination of Cd, Co, Hg, and Ni in seawater after enrichment on activated carbon by slurry sampling electrothermal AAS // *At. Spectrosc.* 2000. V. 21. P. 179.
11. *Хавезов И.* Атомно-абсорбционный анализ. Л.: Химия, 1983. 144 с.
12. *Cabon J.Y., Le Bihan A.* Determination of lead in seawater by electrothermal atomic absorption spectrometry with transversely heated furnace by using oxalic acid or Pd/Mg as modifiers // *Spectrochim. Acta.* 1996. P. 1245.
13. *Ortner H.M., Bulska E., Rohr U., Schlemmer G., Weinbruch S., Welz B.* Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry – mechanisms of action (A tutorial review) // *Spectrochim. Acta.* 2002. V. 57. P. 1835.
14. *Алемасова А.С.* Высокотемпературные процессы превращения комплексообразователей и комплексов металлов в атомно-абсорбционном анализе. Донецк: ДонГУ, 1997. 297 с.
15. *Tsalev D.L., Slaveikova V.I., Mandjukov P.B.* Chemical modification in graphite-furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Rev.* 1990. V. 13. № 3. P. 225.
16. *Bin H., Zhe-Min N.* Minimization of sulfate interference on lead atomization with palladium-strontium nitrate as chemical modifier in electrothermal atomic absorption spectrometry // *J. Anal. At. Spectrosc.* 1996. V. 11. P. 165.
17. *Volynsky A.B., Akmana S., Dogana C.E., Koklua U.* Application of colloidal palladium modifier for the determination of As, Sb and Pb in a spiked sea water sample by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta B.* 2001. V. 56. P. 2361.
18. *Acar O.* Determination of cadmium, copper and lead in soils, sediments and sea water samples by ETAAS using a Sc + Pd + NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> chemical modifier // *Talanta.* 2005. V. 65. P. 672.
19. *Пупышев А.А.* Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. 784 с.
20. *Dean J.A.* *Lange's Handbook of Chemistry.* 15th ed. New York: MGH, 1999. 1291 p.
21. *Смагунова А.Н.* Методы математической статистики в аналитической химии. Ростов-на-Дону: Феникс, 2012. 346 с.
22. *Закс Л.* Статистическое оценивание. М.: Статистика, 1976. 598 с.