

Атомно-абсорбційне визначення Плюмбуму(II) та Кадмію(II) з попереднім концентруванням на поліетилені високої густини, автоматизоване методом проточно-інжекційного аналізу

Анотація

Метою цієї роботи була перевірка можливостей нової сорбційної системи на основі поліетилену високої густини для попереднього онлайн концентрування та визначення Плюмбуму та Кадмію методом полум'яної атомно-абсорбційної спектроскопії.

В роботі вперше для концентрування мікродошток іонів металів в онлайн-режимі був використаний новий сорбційний матеріал "поліетилен високої густини" (ПВГ). Визначення Кадмію та Плюмбуму ґрунтується на утворенні малорозчинних комплексних сполук, їх попередньому концентруванні на інертному сорбенті за рахунок механічного утримування, десорбції шляхом розчинення у відповідному органічному розчиннику та вимірюванні аналітичного сигналу методом полум'яної ААС. Операції пробопідготовки керуються комп'ютером в проточно-інжекційній системі.

ПВГ має ряд переваг перед раніше використаними сорбентами для онлайн концентрування. Він забезпечує швидку, максимальну та повну сорбцію та десорбцію Кадмію та Плюмбуму у порівнянні з іншими сорбційними матеріалами. Сорбент стійкий до дії концентрованих кислот та лугів, а також багатьох органічних розчинників.

Межа виявлення нового методу становить 2,6 мкг/л для Pb(II) та 0,52 мкг/л для Cd(II), діапазон лінійності – від 8,8 мкг/л до 300 мкг/л для Pb(II) та від 1,73 мкг/л до 50,0 мкг/л для Cd(II), відносні стандартні відхилення – 3,7% для Pb(II) та 6,2 % для Cd(II), коефіцієнти концентрування – 129 для Pb(II) та 34 для Cd(II). Ефективність мікроколони з сорбентом ПВГ виявилася задовільною навіть після застосування понад 600 аналітичних циклів сорбції/елюювання, що свідчить про високу хімічну та механічну стійкість сорбента. Розроблений метод був оптимізований для визначення Плюмбуму та Кадмію у природних водах.

Перелік ключових слів: твердофазна екстракція, атомно-абсорбційна спектроскопія, визначення Плюмбуму та Кадмію, проточно-інжекційний аналіз.

Зміст

1. Вступ.....	4
2. Огляд літератури	
1.1 Властивості поліетилену високої густини.....	6
1.2 Онлайн твердофазна екстракція	6
1.2.1 Колонки	7
1.2.2 Переваги та недоліки.....	7
1.2.3 Онлайн твердофазна екстракційна система попереднього концентрування у поєднанні з полум'яним атомно-абсорбційним спектрометром	8
1.3 Визначення Плюмбуму та Кадмію за допомогою твердофазного онлайн концентрування у поєднанні з полум'яним атомно-абсорбційним спектрометром.....	10
3. Експериментальна частина	
2.1 Обладнання	13
2.2 Реагенти.....	14
2.3 Аналітична процедура визначення Плюмбуму (II) та Кадмію (II)	14
2.4 Оптимізація умов визначення Кадмію(II) та Плюмбуму(II).....	16
2.4.1 Підбір комплексоутворювача.....	16
2.4.2 Оптимізація концентрації ДДТК.....	17
2.4.3 Вплив кислотності	17
2.4.4 Вплив швидкості потоку під час попереднього концентрування .	18
2.4.5 Вибір елюенту та швидкості потоку елюювання	19
2.4.6 Вплив часу попереднього концентрування.....	21
2.4.7 Вплив заважаючих реагентів.....	22
2.5 Аналітичні характеристики	22
2.6 Аналіз реальних зразків	23
4. Висновки	25
5. Список літератури.....	26

Вступ

На сьогоднішній день Плюмбум та Кадмій використовується в багатьох галузях промисловості.

Сполуки Кадмію дуже токсичні для людини, більш того цей метал є кумулятивною отрутою. Отруєння Кадмієм відбувається при вживанні води, забрудненої сполуками цього металу, а також при вживанні продуктів рослинного походження, які росли біля металургічних нафтоперегінних підприємств. Використання Плюмбуму в різних галузях промисловості призвело до збільшення вільного Плюмбуму в навколишньому середовищі та біологічних системах. З води, повітря та ґрунтів Плюмбум надходить до живих організмів. Проблема в тому, що Плюмбум не має безпечного рівня, він завжди токсичний для тварин і людей. Хоча токсичність Плюмбуму є досить вивченою темою, всебічний контроль та запобігання впливу Плюмбуму все ще далеко не досягнуто. Проблема визначення Кадмію в навколишньому середовищі також потребує додаткового вивчення. З часу відкриття твердофазної екстракції у галузі підготовки зразків відбувся помітний прогрес, в основному зосереджений на автоматизації, мініатюризації, а також на спрощенні аналітичного аналізу. Перевагами методу твердофазного онлайн концентрування є уникнення забруднення зразків та втрати аналіту, що призводить до поліпшення відтворюваності та чутливості методу.

Час аналізу також скорочується завдяки автоматизованому відбору проб та набагато більшій продуктивності автоматизованих систем. Більше того, твердофазне онлайн концентрування можна розглядати як екологічно чисту техніку, оскільки вона відповідає критеріям «зеленої» аналітичної хімії [1, 2].

Останнім часом було вивчено багато сорбентів для концентрування і визначення металів. Але є необхідним подальше вдосконалення хіміко-аналітичних характеристик таких методик визначення, враховуючи високу ефективність підходу.

У цій роботі було вперше використано новий полімер поліетилен високої густини як сорбент для онлайн твердофазної екстракції у поєднанні з

полум'яним атомно-абсорбційним спектрофотометром (ПААС). Розроблена онлайн система проточно-інжекційного твердофазного концентрування у поєднанні з ПААС була апробована для визначення іонів Плюмбуму(II) та Кадмію(II). Попереднє концентрування забезпечує суттєве підвищення чутливості. Правильність розробленого онлайн методу проточно-інжекційного твердофазного концентрування у поєднанні з ПААС була оцінювалася за допомогою аналізу стандартних зразків складу.

1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Властивості поліетилену високої густини

Поліетилен – це один з найпоширеніших термопластичних полімерів, побудованих з неполярних, насичених, високомолекулярних вуглеводнів з подібними властивостями. Існує декілька типів поліетилену, їх класифікують за густиною та ступенем розгалуженості. Найбільш широко використовувані типи поліетилену – це поліетилен високої густини та поліетилен низької густини. ПВДГ має високе співвідношення міцності до густини. ПВДГ також має низький ступінь розгалуженості, що призводить до більш високої міцності ПВДГ у порівнянні з іншими типами поліетилену завдяки сильнішій міжмолекулярній взаємодії.

ПВДГ стійкий до дії концентрованих кислот, лугів, спиртів та більшості органічних розчинників. ПВДГ є інертним сорбентом, тому в даній роботі його головним призначенням не було забезпечення кращої селективності. Селективність забезпечується стадією атомно-абсорбційного визначення. При його використанні найбільш корисними є швидкість та повнота сорбції та десорбції у порівнянні з іншими сорбційними матеріалами.

1.2 Онлайн твердофазна екстракція

Онлайн процедура твердофазного концентрування складається з чотирьох етапів. Під час першого етапу відповідний розчинник пропускають через сорбент для активації поверхні твердої речовини. Потім колонку промивають рідиною, яка є аналогічною розчиннику, який використовується для розчинення зразка. Другий етап – попереднє концентрування зразка. Зразок завантажується в колонку з метою концентрування і відділення від матриці. Третій етап - промивання. Заважаючи сполуки, що утримуються на сорбенті, видаляють відповідним розчинником. Останній етап – це елюювання. Аналіти елюють із сорбенту відповідним розчинником і направляють до подальшого аналізу.

Визначальними етапами в твердофазній екстракції є попереднє концентрування та елюювання. Попереднє концентрування відбувається під час

проходження та взаємодії зразка через шар сорбенту, тоді як елюювання відбувається під час проходження потоку носія (речовина, яка здатна ефективно розчиняти сорбований аналіт або його комплексну сполуку та переносити її у проточній системі) через сорбент. Цей метод в основному використовується для аналізу рідких проб. Якщо зразки тверді, аналіти спочатку екстрагують із зразків в розчинник. Потім екстракт вносять в онлайн систему для подальшого аналізу [3].

1.2.1 Колонки

Упаковані сорбційні колонки використовуються частіше, ніж інші пристрої для розділення в системах онлайн-сепарації для ПААС. Загальні вимоги до онлайн сорбційних колонок, що використовуються в проточно-інжекційному твердофазному концентруванні у поєднанні з ААС, є наступними [4]: висока сорбційна ємність; низький гідродинамічний опір; низька дисперсність; висока надійність та стабільність протягом тривалих робочих періодів; тривалий термін експлуатації, не менше кількох тисяч циклів. Також дуже важливо, щоб пакувальний матеріал був механічно стійким до різних середовищ.

Вибір сорбенту є ключовим моментом у методі твердофазного онлайн концентрування, оскільки від вибору сорбенту залежать такі параметри, як селективність, спорідненість та сорбційна ємність [5]. Цей вибір сильно залежить від аналіту та взаємодії між обраним сорбентом та функціональними групами аналізованих речовин. Однак це також залежить від типу матриці проби та її взаємодії як з сорбентом, так і з аналітами [6].

1.2.2 Переваги та недоліки

У техніці твердофазного онлайн концентрування є багато переваг. Основними перевагами онлайн твердофазного вилучення є чутливість, вибірковість, точність, надійність, легкість автоматизації, висока пропускна здатність і мінімальна маніпуляція зразком. Техніка твердофазного онлайн концентрування скорочує час підготовки зразків [7]. Також, методика може

знизити ризик забруднення зразка, усунути втрати аналіту випаровуванням, що використовуються в офлайн режимі, підвищити точність та зменшити ризик для оператора [8]. Твердофазне онлайн концентрування може зменшити споживання розчинника та витрати на видалення відходів органічних розчинників [9]. У режимі онлайн весь екстракт передається в аналітичну колонку, а в режимі офлайн вводять лише невелику аліквоту, тому чутливість онлайн методу збільшується. Однак це легко призводить до перевантаження аналітичної колонки, особливо для складних зразків. У режимі онлайн необхідне ефективне очищення системи, щоб уникнути ефектів пам'яті [3].

Але є і деякі недоліки цього методу, наприклад, дороге обладнання. Підвищення тиску внаслідок наявності твердих частинок на шляху потоку також слід враховувати. Цей аспект може обмежувати кількість потоків або кількість сорбенту, який буде використовуватися. Монолітні фази експлуатуються в проточно-інжекційних системах з перистальтичними насосами для кращого переміщення рідини [4].

1.2.3 Онлайн твердофазна екстракційна система попереднього концентрування у поєднанні з полум'яним атомно-абсорбційним спектрометром

Існує декілька варіантів автоматизації твердофазної екстракції для попереднього концентрування в проточно-інжекційній системі з подальшим атомно-абсорбційним визначенням. Найдавнішою є одноканальна система (рис. 1.1). Вона має однонаправлений потік через колонку. Одноканальні системи до цих пір використовуються у багатьох роботах здебільшого через їхню простоту.

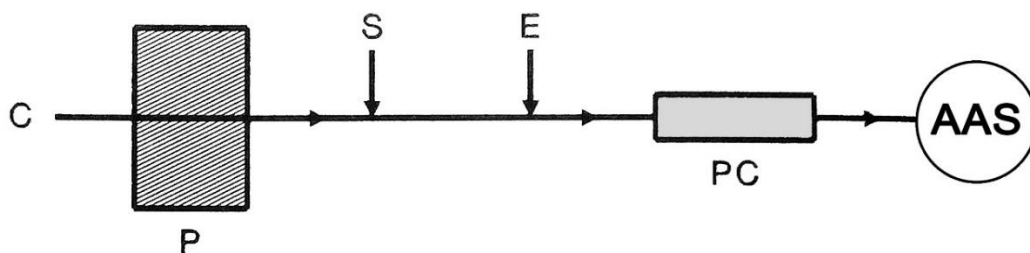


Рисунок 1.1 – Проточно-інжекційний колектор одноканальної онлайн сорбційної системи попереднього концентрування для ПААС: S, клапан

інжектора зразка; Е, клапан інжектора елюентів; РС, упакована сорбційна колонка; С, носій; Р, насос.

Недоліки одноканальної системи можливо усунути використовуючи систему з двома насосами.

Фанг запропонував декілька важливих положень щодо проектування подібних систем, зокрема пов'язаних з використанням перистальтичного насоса [4]:

- Для транспортування зразка через насос на колону слід використовувати перистальтичний насос.
- Слід починати попереднє концентрування проби з 15 хвилини після вмикання системи, перекачуючи воду через колонку, щоб стабілізувати витрати.
- Слід використовувати найкоротші можливі довжини трубки насоса для швидкої зміни зразків, зменшення споживання зразків та зменшення сорбції аналіту на стінках трубки насоса.
- Слід уникати потрапляння відходів з високими концентраціями матриць в камеру розпилення.
- Промивання колони та врівноваження може бути досягнуто шляхом прокачування зразка через колонку, як правило, за 5 с до початку попереднього концентрування. Спеціальні етапи промивання та вирівнювання зазвичай не потрібні.
- Після елюювання для транспортування елюату до спектрометра слід використовувати найтонші та найкоротші трубки для зменшення дисперсії. Рекомендована довжина трубки – не більше 20 см, 0,35 мм внутрішній діаметр.
- Дисперсія аналіту під час попереднього концентрування та елюювання може бути зведена до мінімуму наступним:
 - використання конічних колонок невеликої ємності місткістю менше 200 мг/г;

- використання попереднього концентрування зразка з вузького кінця конусоподібної колони та протиточного елюювання;
- використання сильних елюентів, які дозволяють швидко звільнити аналіт із сорбенту.

Залежно від характеру елюентів та зразків також можна використовувати шприц замість одного з насосів чи інший пристрій для подачі проби чи елюентів у систему.

Пізніше система була модифікована з метою отримання більш високих ступенів концентрування, вводячи невеликі сегменти повітря до і після елюентів. Для сегментації необхідні невеликі повітряні сегменти, якщо вони великого розміру, стабільність потоку елюентів зменшується.

Якщо об'єм зразка великий, може бути використана система з двома колонками, що працюють одночасно. У цьому випадку етапи попереднього концентрування та елюювання виконуються із системами з подвійним насосом.

1.3 Визначення Плюмбуму та Кадмію за допомогою твердофазного онлайн концентрування у поєднанні з полум'яним атомно-абсорбційним спектрометром

Одним з найкращих методів визначення Плюмбуму та Кадмію є ПААС. Хоча є багато переваг цієї методики, такі як хороша відтворюваність, легкість автоматизації, низька вартість, але треба приймати до уваги, що Плюмбум та Кадмій присутні в природі в слідових кількостях. Тому чутливість ПААС не завжди достатня для його визначення. Також під час аналізу деяких зразків матричний ефект може викликати деякі проблеми. З цих причин часто застосовується твердофазне онлайн концентрування. У таблиці 1 наведено порівняння різних онлайн методів твердофазного онлайн концентрування Плюмбуму та Кадмію у поєднанні з ПААС.

Таблиця 1. Порівняння різних методів твердофазного онлайн концентрування для визначення Плюмбуму та Кадмію.

Сорбент	Комплексоутворюючий реагент	Елюент	EF	f (год ⁻¹)	PT (с.)	LOD (µg L ⁻¹)	Діапазон лінійності (мкг/л)	s _r (%)	Ref.
Pb(II)									
ПВГ	ДДТК	МІБК	129	45	60	2,6	8,8-300	3.7	-
PEEK-turnings	ДДПА	МІБК	110	20	110	0,32	3,6–300	2.2	[10]
sol-gel	SiAlSn	HCl 1M	40.5	12	60*5	1,5	5,0-400	3.13	[11]
Amberlite XAD-4	8-HQ	HNO ₃	100			0,016	1,0-100	2.18	[12]
HyperSepSCX resin	-	2 M HCl	97	12	150	2,1	0,46-20,0	3.1	[13]
Bond Elut Plexa PCX resin	-	1 M HCl	95	30	90	1,8	7,5–450	3.1	[14]
Nobias chelate PA-1	-	1.5 M HNO ₃	98	22	120	1,6	5,5–350	3.3	[15]
Strata TM -X resin	ДДТК	Метанол	140	28	90	1,6	5,3-200	2.9	[16]
Sol-gel PDMC fabric fiber	ДДТК	МІБК	167	30	90	1,6	5,5-300	2.9	[17]
Cd(II)									
ПВГ	ДДТК	МІБК	34	30	90	0,52	1,73-50,0	6,2	-
Strata TM -X resin	ДДТК	Метанол	72	28	90	0,18	0,6-30,0	2,7	[16]
HyperSepSCXresin	-	2 M HCl	92	12	150	0,14	0,46-20,0	2,8	[18]

Bond Elut Plexa PCX resin	-	1 M HCl	90	30	90	0,1	0,4-20,0	2,9	[14]
Oasis®-HLB	DDTP	Метанол	155	24	90	0,09	0,3-12,0	2,9	[19]
Nobias chelate PA-1	-	1,5 M HNO ₃	105		120	0,1		2,2	[15]
Chloromethylatedpolystyr ene	NAPdien	1 M HNO ₃	50		150	0,25		5,1	[20]
Sol-gelpoly(caprolactone- dimethylsiloxane- caprolactone)	ПДКА	МІБК	36	33	90	0,49	1,6-60,0	3,2	[21]

EF, коефіцієнт концентрування; f, частота відбору проб; PT, час попереднього концентрування; LOD, межа виявлення; s_r, відносне стандартне відхилення; ДДТК, диетилдитіокарбамат; ДДПА, диетилдитіофосфат амонію; DDTP, о,о-диетилдітіофосфат амонію; ПДКА, пірролідіндітіокарбамат амонію; 8-HQ, 8- гідроксихінолін; SiAlSn, SiO₂/Al₂O₃/SnO₂ потрійний оксид.

Експериментальна частина

2.1 Обладнання

Для визначення металів був використаний атомно-абсорбційний спектрометр 5100 PC Perkin-Elmer (Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA). Як джерело випромінювання використовували одноелементні лампи з порожнистим катодом (Perkin-Elmer Lumina HCL). При визначенні Плюмбуму та Кадмію ширина спектральної щілини монохроматору була встановлена на 0,7 нм, як аналітичну довжину хвилі використовували 283,3 нм та 228,8 нм відповідно. Швидкість потоку елюювання дорівнювала швидкості потоку попереднього концентрування. Швидкості потоків повітря та ацетилену були встановлені на 10,0 та 1,0 л/хв, відповідно, після змішування 5,8 мл/хв. Як компенсатор швидкостей потоків між швидкістю потоку елюювання (4,8 мл/хв) та швидкістю потоку газів в ААС (5,8 мл/хв) був використаний Т-подібний змішувальний пристрій, який розміщувався перед входом розпилювача.

Для автоматичного управління онлайн-системою твердофазного концентрування використовувалася проточна система впорскування FIAS-400 (Perkin-Elmer), яка складалася з 2 перистальтичних насосів (P1, P2) та 5-портового двохпозиційного інжекторного клапана. Полум'яний атомно-абсорбційний спектрометр та FIAS-400 система впорскування потоку контролювалася за допомогою персонального комп'ютера з програмним забезпеченням AA Lab Benchtop версії 7.2. Витісняюча ємність (Tecator, Hoganas, Sweden, <http://www.foss.dk>) була використана для введення розчину екстрагента МІБК в систему.

Для заповнення сорбційної колонки як сорбент був використаний поліетилен високої густини (ПВГ, high-density polyethylene, HDPE). Ефективна довжина колонки, заповненої сорбентом, становила 7,0 мм, внутрішній діаметр – 5,6 мм, кількість сорбенту – 86,1 мг.

2.2 Реагенти

Під час дослідження використовувалася двічі дистильована вода. Всі хімічні реактиви мали кваліфікацію «хімічно чистий» і були придбані у фірми Merck (Darmstadt, Germany, <http://www.merck.de>).

Стандартні розчини Pb(II) та Cd(II) готували безпосередньо перед використанням шляхом поетапного розведення 0,01 моль/л HNO₃ вихідних стандартних розчинів (Titrisol, Merck) з концентрацією 1000 мг/л. 0.05% розчин диетилдитіокарбамату (ДДТК) (Merck, Darmstadt, Germany) готували щодня шляхом розчинення відповідної кількості реагенту у подвійній дистильованій воді. Метилізобутилкетон (МІБК) був використаний як елюент.

2.3 Аналітична процедура визначення Плюмбуму (II) та Кадмію (II)

Розроблений автоматизований метод визначення Плюмбуму та Кадмію включає два основні етапи – концентрування та елюювання, параметри яких наведені в таблиці 2. Під час першого етапу інжекційний клапан встановлюється в позицію попереднього концентрування (рис. 2.1а). В цьому режимі перистальтичний насос 2 транспортує розчини зразка, який містить Кадмій або Плюмбум, і комплексоутворювача (ДДТК) в систему, де вони спочатку перемішуються, внаслідок чого утворюється комплекс металу з ДДТК, а далі отриманий комплекс сорбується у мікроколонці. Реакційний розчин проходить через мікроколонку з постійною швидкістю протягом 60 с для Pb(II) та 90 с для Cd(II). Протягом цього етапу перистальтичний насос Р1 залишається неактивним, а через розпилювач проходить потік повітря.

Під час другого етапу інжекційний клапан (рис. 2.1б) встановлюється в положенні елюювання. Перистальтичний насос Р1 активується для передачі МІБК через систему. МІБК проходить через сорбційну колонку протягом 20 с зі швидкістю 3,2 мл/хв. Комплекс металу з ДДТК елююється і переноситься потоком МІБК безпосередньо в розпилювач для подальшого вимірювання

аналітичного сигналу. Перистальтичний насос Р2 в цей час є неактивним, таким чином уникаючи додаткового споживання зразка.

Таблиця 2. Етапи аналітичної процедури визначення Плюмбуму (ІІ) та Кадмію (ІІ).

	Інжекторний клапан	Перистальтичні насоси					
Етап	Позиція	Р1	Р2	Середа	Швидкість потоку (мл/хв)	Час (с.)	Операція
1	Попереднє концентрування	Викл	Вкл	Зразок/ДДТК	6.8	60 для Pb(ІІ) 90 для Cd(ІІ)	Попереднє концентрування
2	Елюювання	Вкл	Викл	МІБК	3.2	20	Елюювання і визначення

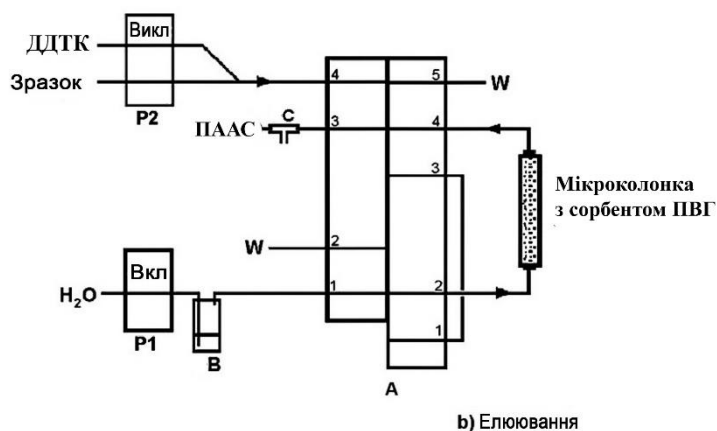
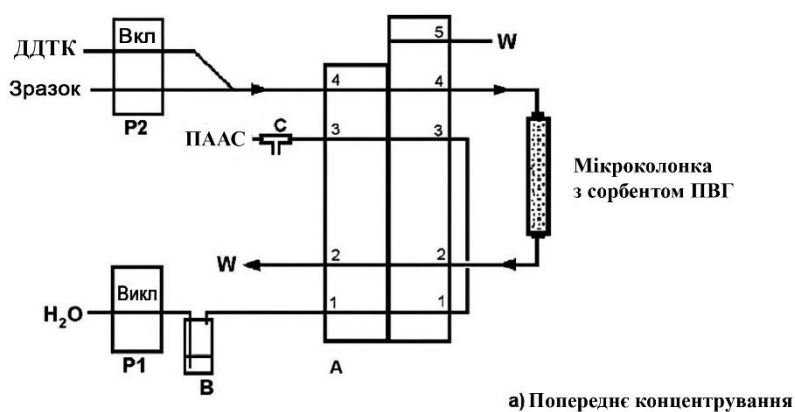


Рисунок 2.1 – Принципова схема онлайн системи твердофазного концентрування для визначення металів методом полум'яної атомно-

абсорбційної спектрометрії. Етапи (а) Попереднє концентрування та (б) Елюювання/визначення. ДДТК, водний розчин (0,05%) ДДТК; С, компенсатор потоку; Р1, Р2, перистальтичні насоси; А, інжекторний клапан; В, витискаюча ємність для транспортування МІБК; W, відходи

2.4 Оптимізація умов визначення Кадмію(II) та Плюмбуму(II)

Визначення Кадмію та Плюмбуму ґрунтується на утворенні малорозчинних комплексних сполук, їх попередньому концентруванні на інертному сорбенті за рахунок механічного утримування, десорбції шляхом розчинення у відповідному органічному розчиннику та вимірюванні аналітичного сигналу методом полум'яної ААС. Всі ці операції керуються комп'ютером в проточно-інжекційній системі.

2.4.1 Підбір комплексоутворювача

Як комплексоутворюючі реагенти для зв'язування Кадмію(II) та Плюмбуму(II) були досліджені найбільш широко використовувані реагенти: ДДТК, диетилдитіофосфат амонію (ДДПА); пірролідиндітіокарбамат амонію (ПДКА). Серед комплексоутворювачів, які були вивчені в цій роботі, найкращі результати показали ДДТК та ПДКА (рис. 2.2). ДДТК був вибраний для подальшого дослідження.

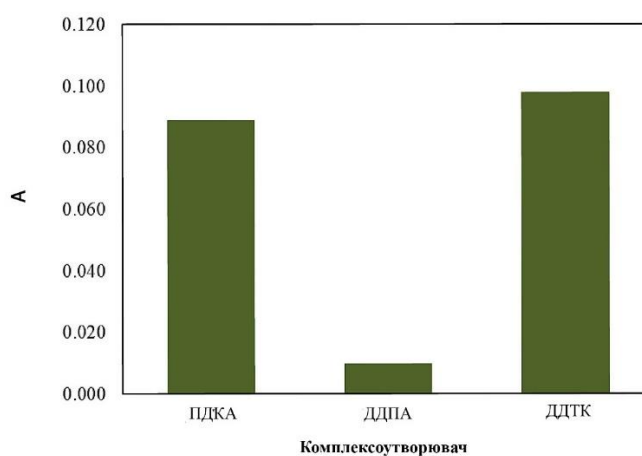


Рисунок 2.2 – Вплив природи комплексоутворювача на аналітичний сигнал при сорбційно-спектроскопічному визначенні Pb(II). С(Pb (II)) – 100

мкг/л, $C_{\text{реагенту}} = 0,05\%$, $C(\text{HNO}_3) = 0,01 \text{ M}$, час попереднього концентрування при швидкості потоку 6,8 мл/хв – 60 с

2.4.2 Оптимізація концентрації ДДТК

Як показано на рис. 2.3, після досягнення концентрації 0.05% ДДТК аналітичний сигнал перестає збільшуватися. На ділянці насичення утворення комплексних сполук досягає максимального ступеню, кількісно відбуваються операції концентрування та елюювання. Отже, у наступних експериментах ця концентрація була використана як оптимальна.

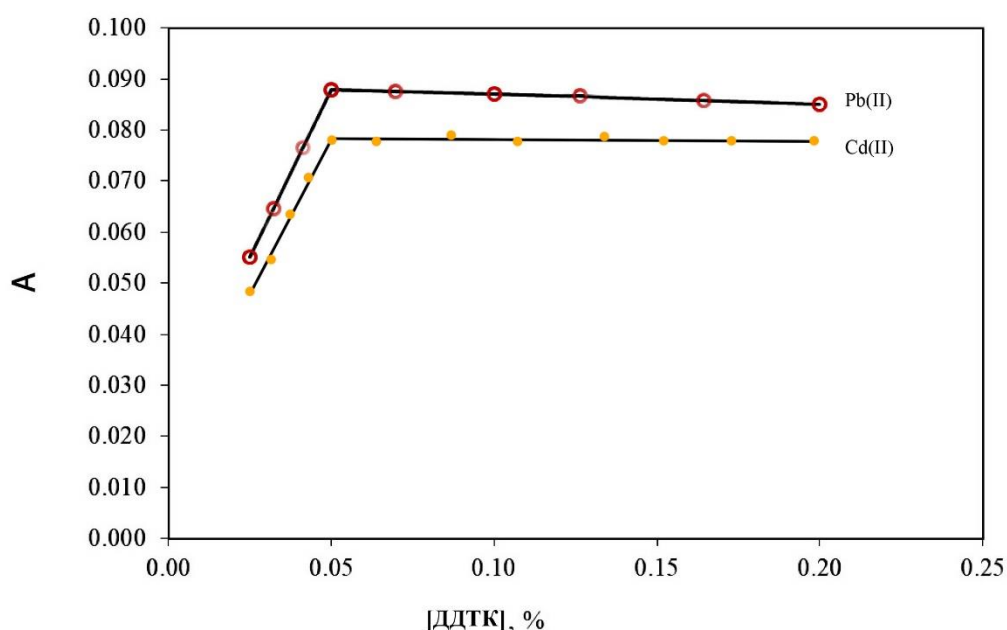


Рисунок 2.3 – Вплив концентрації комплексоутворювача на аналітичний сигнал при сорбційно-спектроскопічному визначенні Pb(II) та Cd(II). $C(\text{Pb (II)}) = 100 \text{ мкг/л}$, $C(\text{Cd(II)}) = 20 \text{ мкг/л}$, $C_{\text{реагенту}} = 0,05\%$, $C(\text{HNO}_3) = 0,01 \text{ M}$, час попереднього концентрування при швидкості потоку 6,8 мл/хв – 60 с

2.4.3 Вплив кислотності

Вплив кислотності на утворення малорозчинного комплексу металу з ДДТК досліджували, змінюючи концентрацію HNO_3 від 0,0001 моль/л до 0,4 моль/л. Кислотність зразку визначає ступінь утворення комплексної сполуки.

Максимальний сигнал при визначенні Pb(II) та Cd(II) був отриманий для діапазону кислотності від 0,001 до 0,05 моль/л (рис. 2.4), який відповідає максимальному і повному утворенню комплексу. Для подальших експериментів використовували концентрацію 0,01 моль/л HNO₃.

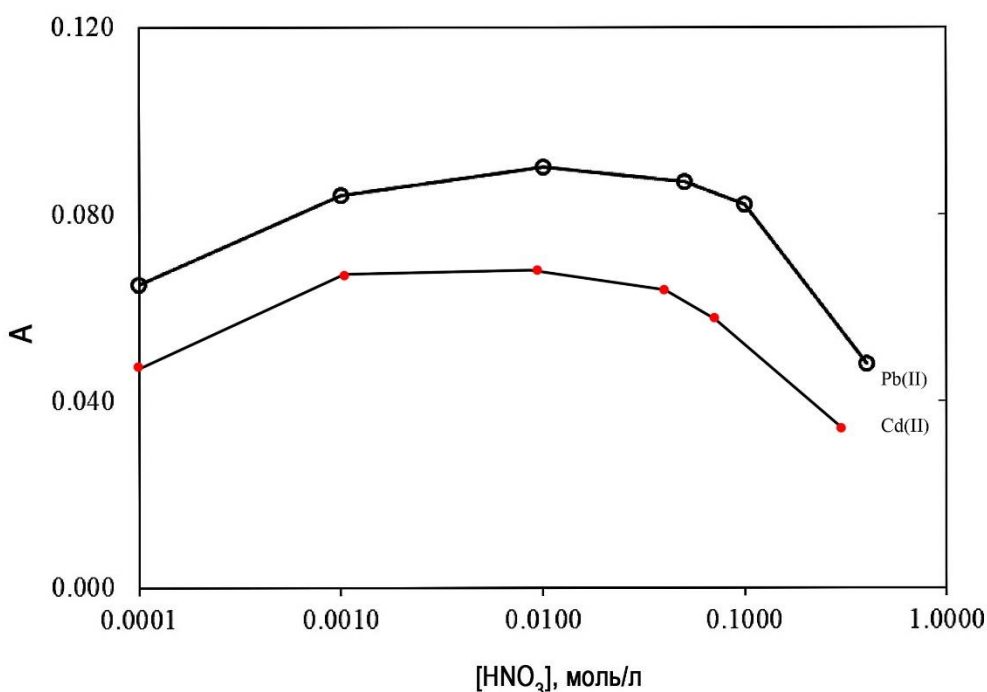


Рисунок 2.4 – Вплив кислотності зразка на аналітичний сигнал при сорбційно-спектроскопічному визначенні Pb(II) та Cd(II). С(Pb (II)) – 100 мкг/л, С(Cd(II)) – 20 мкг/л, С_{реагенту} – 0,05%, С(HNO₃) – 0,01 М, час попереднього концентрування при швидкості потоку 6,8 мл/хв – 60 с

2.4.4 Вплив швидкості потоку під час попереднього концентрування

На величину аналітичного сигналу впливає загальна кількість комплексу, який встигає сконцентруватися на сорбенті за час проходження аналізованого розчину. З метою максимально можливого скорочення часу аналізу, час попереднього концентрування був обмежений 60 с для Pb(II) та 90 с для Cd (II). Таким чином, вплинути на ступінь концентрування та чутливість методики можна було лише за рахунок збільшення швидкості потоку під час концентрування.

На ефективність онлайн системи твердофазної екстракції значно впливає загальна швидкість потоку під час попереднього концентрування. Розчини зразків та ДДТК транспортували перистальтичним насосом (Р2, рис. 2.1). Вплив швидкості потоку, якій містив зразок та ДДТК, на оптичну густину вивчали в межах 4,8–11,2 мл/хв (рис. 2.5). Оскільки після досягнення швидкості потоку 6,8 мл/хв оптична густина збільшується несуттєво, була вибрана швидкість попереднього концентрування 6,8 мл/хв, яка відповідає 70 обертів/хв для перистальтичного насосу.

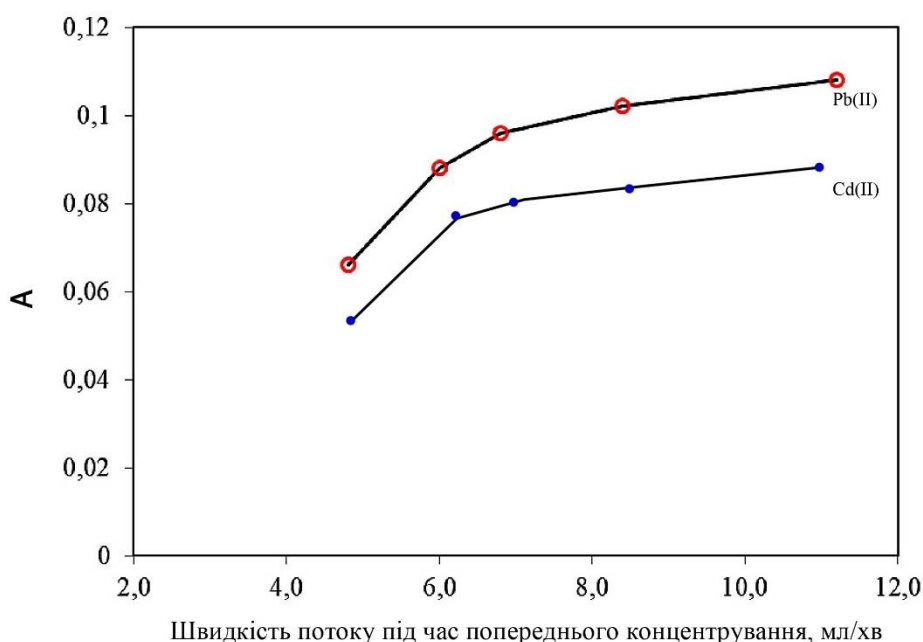


Рисунок 2.5 – Вплив швидкості потоку під час попереднього концентрування на аналітичний сигнал при сорбційно-спектроскопічному визначенні Pb(II) та Cd(II). $C(\text{Pb(II)}) = 100 \text{ мкг/л}$, $C(\text{Cd(II)}) = 20 \text{ мкг/л}$, $C_{\text{реагенту}} = 0,05\%$, $C(\text{HNO}_3) = 0,01 \text{ М}$, час попереднього концентрування при швидкості потоку 6,8 мл/хв – 60 с

2.4.5 Вибір елюенту та швидкості потоку елюювання

Із безлічі пар «комплексоутворювач – розчинник», які були запропоновані в літературі, комбінація ДДТК і МІБК є найбільш широко використовуваною для попереднього концентрування металів. МІБК має

набагато більшу ефективність розпилення у порівнянні з водними розчинами або іншими органічними розчинниками, легко згоряє, що сприяє підвищенню температури полум'я. Ці особливості призводять до кращих умов атомізації. Зменшення в'язкості середовища допомагає кращому елююванню утримуваних комплексів. Також МІБК був обраний як елюент, тому що при його використанні були отримані більш високі та гострі сигнали, ніж при використанні інших органічних розчинників (ми досліджували метанол, етанол та інші). Одним із пояснень цього є те, що розчинність утворених комплексів з ДДТК є найкращою при використанні МІБК.

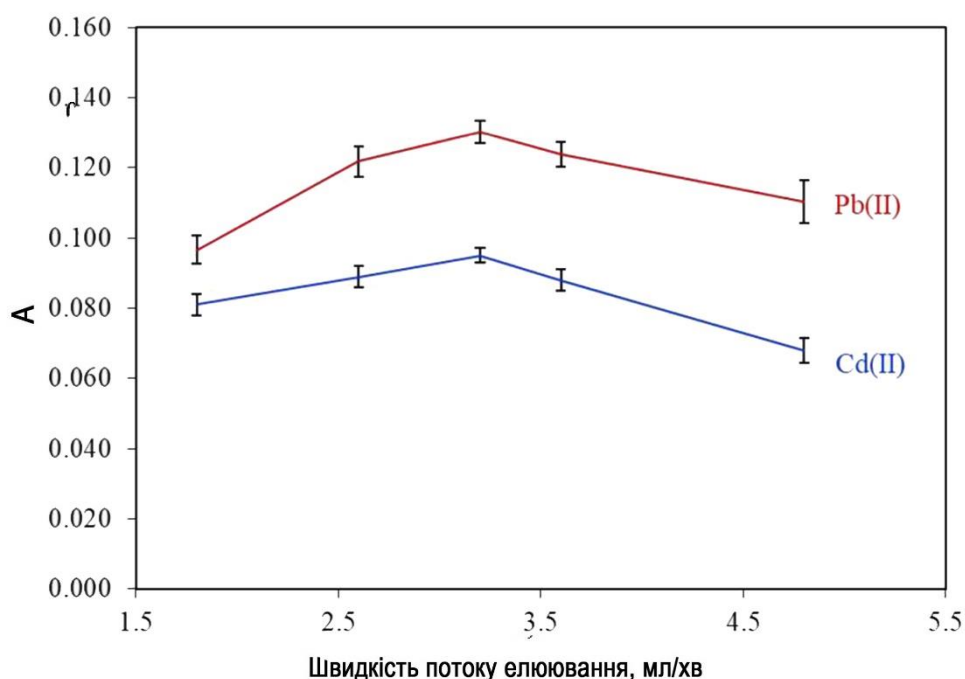


Рисунок 2.6 – Вплив швидкості потоку елюювання на аналітичний сигнал при сорбційно-спектроскопічному визначенні Pb(II) та Cd(II). $C(\text{Pb(II)})$ – 100 мкг/л, $C(\text{Cd(II)})$ – 20 мкг/л, $C_{\text{реагенту}}$ – 0,05%, $C(\text{HNO}_3)$ – 0,01 М, час попереднього концентрування при швидкості потоку 6,8 мл/хв – 60 с

Швидкість елюювання повинна бути сумісною зі швидкістю потоку розпилювача полум'яного атомно-абсорбційного спектрометра і враховувати швидкість розчинення комплексу в МІБК. Швидкість елюювання вивчали в межах 1,8–4,4 мл/хв. Як показано на рис. 2.6, максимальне значення оптичної густини було зафіксоване при швидкості потоку 3,2 мл/хв для обох металів. Для більш високих швидкостей аналітичний сигнал зменшується через

недостатнє елюювання. При низьких швидкостях збільшується дисперсія аналіту в потоці елюенту (зона аналіту розмивається під час перебування у потоці) під час його транспортування до розпилювача полум'яного атомно-абсорбційного спектрометра. Для подальших експериментів була використана швидкість потоку МІБК 3,2 мл/хв, що відповідає 60 обертів/хв для перистальтичного насосу.

2.4.6 Вплив часу попереднього концентрування

Час попереднього концентрування аналіту сильно впливає на чутливість методу. Як правило, чим більше час попереднього концентрування, тим вище аналітичний сигнал. Вплив часу попереднього концентрування на оптичну густину Плюмбуму та Кадмію було вивчено між 30 та 180 с. Як показано на рис. 2.7, оптична густина в цьому діапазоні майже лінійно зростає. Для подальших експериментів було обрано час попереднього концентрування 60 с для Плюмбуму та 90 с. для Кадмію, як компроміс між тривалістю визначення та ефективністю концентрування. Отримана залежність показує, що чутливість методу можна в разі необхідності значно покращити за рахунок збільшення часу попереднього концентрування.

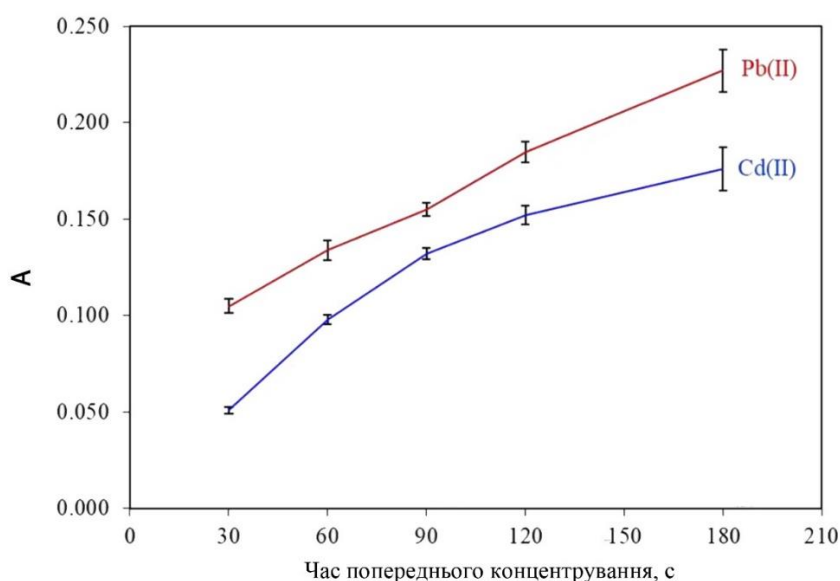


Рисунок 2.7 – Вплив часу попереднього концентрування на аналітичний сигнал при сорбційно-спектроскопічному визначенні Pb(II) та Cd(II). С(Pb (II))

– 100 мкг/л, $C(\text{Cd(II)})$ – 20 мкг/л, $C_{\text{реагенту}}$ – 0,05%, $C(\text{HNO}_3)$ – 0,01 М, час попереднього концентрування при швидкості потоку 6,8 мл/хв – 60 с

2.4.6 Вплив заважаючих реагентів

Вибірковість запропонованого методу оцінювали, вивчаючи вплив різних іонів на аналітичний сигнал 40 мкг/л Pb(II) та 10 мкг/л Cd(II) . Зміна аналітичного сигналу більше ніж на 5% оцінювалось, як початок заважаючого впливу іону.

Додавання 4 мг/л іонів Al(III) , Cr(VI) , Fe(III) , Mn(II) , Zn(II) не впливає на визначення Плюмбуму та Кадмію. 1 мг/л Co(II) , Cu(II) , Hg(II) також не мають заважаючого впливу на визначення Плюмбуму та Кадмію. Визначенню Pb(II) не заважає Cd(II) при концентрації 1,5 мг/л, тоді як визначенню Cd(II) не заважає до 1,0 мг/л Pb(II) . Більш високі концентрації металів знижують аналітичний сигнал внаслідок конкуруючого утворення їх комплексів з ДДТК. Метали I і II групи головної підгрупи періодичної системи та деякі аніони, включаючи SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- не впливали на визначення Плюмбуму та Кадмію при концентраціях до 1000 мг/л. Хлорид натрію при концентрації 3% суттєво не впливає на визначення обох металів, що демонструє можливість застосування цього методу для визначення Pb(II) та Cd(II) в морській воді.

2.5 Аналітичні характеристики

Аналітичні характеристики запропонованої методики були оцінені при визначених раніше оптимальних умовах та узагальнені в таблиці 3. За час попереднього концентрування (60 с для Pb(II) та 90 с для Cd(II)) продуктивність методики (кількість аналізів на годину) становила 45 год^{-1} для Pb(II) та 30 год^{-1} для Cd(II) . Межа виявлення була обчислена за критерієм $3 s$, $3 s/S$, де s - це стандартне відхилення оптичної густини контрольного розчину ($n = 11$), а S - нахил градувальної кривої. Межа виявлення дорівнювала 2,6 мкг/л для Pb(II) та 0,52 мкг/л для Cd(II) . Прецизійність методу в одиницях відносного стандартного відхилення (RSD) дорівнює 3,7% для Pb(II) та 6,2%

для Cd(II). Коефіцієнт концентрування розраховано як відношення нахилів градувальних кривих, отриманих за допомогою запропонованого способу попереднього концентрування та прямого вимірювання без попереднього концентрування. Коефіцієнт концентрування для Плюмбуму та Кадмію становив 129 та 34 відповідно.

Таблиця 3. Аналітичні характеристики онлайн методу проточно-інжекційного твердофазного концентрування у поєднанні з полум'яним атомно-абсорбційним спектрометром для визначення Плюмбуму та Кадмію.

	Pb(II)	Cd(II)
P.T., с.	60	90
RSD, %	3,7	6,2
Діапазон лінійності (мкг/л)	8,8-300	1,73–50,0
LOD (мкг/л)	2,6	0,52
Коефіцієнт кореляції (r)	0,9982	0,9977
Коефіцієнт концентрування	129	34
Продуктивність (год ⁻¹)	45	30

P.T. – час попереднього концентрування, LOD – межа виявлення.

2.6 Аналіз реальних зразків

Розроблений метод проточно-інжекційного твердофазного концентрування у поєднанні з ПААС був апробований при визначенні вмісту Плюмбуму та Кадмію у природних водах.

Метод застосовувався для визначення вмісту Pb(II) та Cd(II) у воді річки Аксіос. Правильність методики оцінювали методом добавок. У досліджуваних зразках вводили відомі кількості аналіту і визначали вміст Плюмбуму до і після додавання розробленою процедурою. Результати представлені в таблиці 4. Було знайдено введені кількості металів в розчині від 96,0 до 97,0 для Плюмбуму та становила 98,0 для Кадмію, що підтверджує хороші аналітичні показники запропонованого методу при аналізі водного зразка річки Аксіос. Речовини, які містяться у пробі, не спричиняють заважаючого впливу.

Таблиця 4. Результати визначення Плюмбуму(II) та Кадмію(II) в пробах води річки Акіос методом проточно-інжекційного твердофазного концентрування у поєднанні з ПААС.

Введено Pb(II), мкг/л	Знайдено Pb(II) ^a , мкг/л	Знайдено Pb(II) у %
-	ND	-
10,0	9,6 ± 0,4	96,0
50,0	48,5 ± 2,1	97,0
Введено Cd(II), мкг/л	Знайдено Cd(II) ^a , мкг/л	Знайдено Cd(II) у %
-	ND	-
5,0	4,9 ± 0,2	98,0

N.D – не виявлено. ^a Середнє арифметичне значення ± стандартне відхилення трьох дослідів.

Висновки

Розроблений повністю автоматизований метод концентрування Плюмбуму та Кадмію в проточно-інжекційній системі шляхом твердофазного онлайн концентрування з подальшим атомно-абсорбційним визначенням Pb(II) та Cd(II). У запропонованому способі було вперше використано новий сорбент – поліетилен високої густини – для заповнення сорбційної мікроколони. Використання цього типу сорбенту дозволило прискорити стадії сорбції та десорбції при концентруванні і таким чином значно покращити продуктивність методики ААС визначення іонів металів із попереднім концентруванням із збереженням високої чутливості та селективності.

Методика виявилася простою, достатньо швидкою, використовує недорогий та стійкий сорбент для концентрування і визначення Pb(II) та Cd(II) у природних водах. Ефективність мікроколони з сорбентом ПВГ є прийнятною навіть після 600 аналітичних циклів сорбції/елюювання, що свідчить про високу хімічну та механічну стійкість сорбента. Межа виявлення нового методу становить 2,6 мкг/л для Pb(II) та 0,52 мкг/л для Cd(II), діапазон лінійності – від 8,8 мкг/л до 300 мкг/л для Pb(II) та від 1,73 мкг/л до 50,0 мкг/л для Cd(II). Методика успішно використана для визначення Pb(II) та Cd(II) у природній воді.

Список літератури

- 1) Armenta S. The role of green extraction techniques in Green Analytical Chemistry / Armenta S., Garrigues S., de la Guardia M. // Trends Anal. Chem. – 2015. – Т. 71. – С. 2–8;
- 2) Miró M. On-line sample processing involving microextraction techniques as a front-end to atomic spectrometric detection for trace metal assays: A review / Miró M., Hansen E. H. // Anal. Chim. Acta. – 2013. – Т. 782. – С. 1–11;
- 3) On-line Coupling of Solid-Phase Extraction to Liquid Chromatography — A Review / Chen L., Wang H., Zeng Q., Xu Y., Sun L., Xu H., Ding L. // Journal of Chromatographic Science. – 2009. – Т. 47. – С. 614–623;
- 4) Fang Z. Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry / Fang Z. // John Wiley and Sons Ltd, West Sussex, England. – 1995;
- 5) Masqué N. New polymeric and other types of sorbents for solid-phase extraction of polar organic micropollutants from environmental water / Masqué N., Marcé R.M., Borrull F. // Trends Anal. Chem. – 1998. – Т. 17. – С. 384–394;
- 6) Fontanals N. New hydrophilic materials for solid phase extraction / Fontanals N., Marcé R. M., Borrull F. // Trends Anal. Chem. – 2005. – Т. 24. – С. 394–406;
- 7) Sánchez B.Á. Automated solid-phase extraction for concentration and clean-up of femalesteroid hormones prior to liquid chromatography–electrospray ionization–tandem mass spectrometry: an approach to lipidomics / Sánchez B.Á., Capote F.P., Jiménez J.R., Luque de Castro M.D. // J. Chromatogr. A. – 2008. – Т. 1207. – С. 46–54;
- 8) Fully automated liquid chromatography–mass spectrometry determination of 17 β -estradiol in river water / Watabe Y., Kondo T., Nishikawa T., Fujita T., Kaya K., Hosoya K. // J. Chromatogr. – 2006. – Т. 1120. – С. 252–259;
- 9) Quintana J.B. Automated on-line renewable solid-phase extraction-liquid chromatography exploiting multisyringe flow injection-bead injection lab-on-valve analysis / Quintana J.B., Miró M., Estela J.M., Cerdà V. // Anal. Chem. – 2006. – Т. 78. – С. 2832–2840;

- 10) Anthemidis A.N. Poly(etheretherketone)-turnings a novel sorbent material for lead determination by flow injection flame atomic absorption spectrometry and factorial design optimithation / Anthemidis A.N., Adam S.I., Zachariadis G.A. // *Talanta*. – 2010. – T. 81. – C. 996–1002;
- 11) Synthesis of Chelating Agent Free-Solid Phase Extractor (CAF-SPE) Based on New SiO₂/Al₂O₃/SnO₂ Ternary Oxide and Application for Online Preconcentration of Pb²⁺ Coupled with FAAS / César R.T. Tarley, Scheel G.L., Ribeiro E.S., Zappiello C.D., Fabio A. C. Suquillaa // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2018. – T. 29, № 6. – C. 1225-1236;
- 12) Baig J.A. Solid Phase Extraction Preconcentration Method for Simultaneous Determination of Cadmium, Lead, and Nickel in Poultry Supplements / Baig J.A., Memon H.D. // *Journal of aoaC international*. – 2017. – T. 100, № 4;
- 13) Anthemidis A.N. Flow injection dual-syringe sorbent extraction platform for metal determination in environmental matrices utilizing a new strong cation exchange sorbent micro-cartridge and flame atomic absorption spectrometry / Anthemidis A.N., Giakisikli G., Mitani C. // *Init J. Environ, Anal. Chem.* – 2012. – T. 92. – C. 1276–1288;
- 14) Anthemidis A.N. Study of bond Elut Plexa PCX cation exchange resin in flow injection column preconcentration system for metal determination by flame atomic absorption spectrometry / Anthemidis A.N., Xidia S., Giakisikli G. // *Talanta*. – 2012. – T. 97. – C. 181–186;
- 15) Flow injection solid phase extraction for trace metal determination using a chelating resin and flame atomic absorption spectrometry detection / Giakisikli G., Zachariadis P., Kila I., Teshima N., Anthemidis A. // *Anal. Lett.* – 2015. – T. 49. – C. 929–942;
- 16) Kazantzi V. Reversed phase Strata TM -X resin as sorbent for automatic on-line solid phase extraction atomic absorption spectrometric determination of trace metals: comparison of polymeric-based sorbent materials / Kazantzi V., Giakisikli G., Anthemidis A. // *Int J. Environ. Anal. Chem.* – 2017. – T. 97. – C. 508–519;

- 17) Kazantzi V. Fabric fiber sorbent for on-line toxic metal determination by atomic absorption spectrometry: Determination of lead and cadmium in energy and soft drinks / Kazantzi V., Kabir A., Furton K.G., Anthemidis A.N. // *Microchemical Journal*. – 2018. – T. 137. – C. 285–291;
- 18) Anthemidis A. N. Flow injection dual-syringe sorbent extraction platform for metal determination in environmental matrices utilizing a new strong cation exchange sorbent micro-cartridge and flame atomic absorption spectrometry / Anthemidis A.N., Giakisikli G., Mitani C. // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* – 2012. – T. 92. – C. 1276–1288;
- 19) Anthemidis A.N. On-line sorptive preconcentration platform in incorporating a readily exchangeable OasisHLB extraction micro-cartridge for trace cadmium and lead determination by flow injection-flame atomic absorption spectrometry / Anthemidis A.N., Giakisikli G., Xidia S., Miró M. // *Microchem. J.* – 2011. – T. 98. – C. 66–71;
- 20) Arab Chamjangali M. Application of chloromethylated polystyrene functionalized with N,N-bis(naphthylideneimino)diethylenetriamine in an on-line preconcentration system for the determination of cadmium by FAAS / Arab Chamjangali M., Talebzadeh Farooji S., Bahramian B. // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – T. 174. – C. 843–850;
- 21) On-line fabric disk sorptive extraction via a flow preconcentration platform coupled with atomic absorption spectrometry for the determination of essential and toxic elements in biological samples / Kazantzi V., Samanidou V., Kabir A., Furton K.G., Anthemidis A. // *Separations*. – 2018. – T. 5. – C. 34.