

## РОЗДІЛ III

### Аналітична хімія

УДК 543.422:544.723

**А. С. Алемасова** – доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой аналитической химии Донецкого национального университета;

**Е. А. Белова** – аспирант кафедры аналитической химии Донецкого национального университета;

**В. Л. Басенкова** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, доцент кафедры аналитической химии Донецкого национального университета;

**Т. Г. Шендрик** – доктор химических наук, профессор, заведующий отделом химии угля Института физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко НАН Украины

#### **Эффективность стабилизаторов суспензий угольных сорбентов в электротермическом сорбционно-атомно-абсорбционном методе определения Pb(II) и Cd(II)**

*Работу выполнено на кафедре аналитической химии ДНУ*

Атомно-абсорбционным, седиментационным и вискозиметрическим методами исследовали эффективность стабилизаторов водно-угольных суспензий в гибридном сорбционно-атомно-абсорбционном методе определения Pb(II) и Cd(II) с целью улучшения сходимости результатов измерений.

**Ключевые слова:** атомно-абсорбционная спектроскопия; свинец, кадмий определение; угольные сорбенты; стабилизаторы.

**Алемасова А. С., Белова О. О., Басенкова В. Л., Шендрик Т. Г. Ефективність стабілізаторів суспензій вугільних сорбентів в електротермічному сорбційно-атомно-абсорбційному методі визначення Pb(II) та Cd(II).** Атомно-абсорбційним, седиментаційним та вискозиметричним методами досліджено ефективність стабілізаторів водно-вугільних суспензій у гібридному сорбційно-атомно-абсорбційному методі визначення Pb(II) та Cd(II) з метою поліпшення збіжності результатів вимірювання.

**Ключові слова:** атомно-абсорбційна спектроскопія; свинець, кадмій визначення; вугільні сорбенти; стабілізатори.

**Alemasova A. S., Belova E. A., Basenkova V. L., Shendryk T. G. The Coal Sorbents Slurries Stabilizers Effectiveness in Electrothermal Sorption-Atomic-Absorption Method of Pb(II) and Cd(II) Determination.** The water-coal slurries stabilizers effectiveness in hyphenated sorption-atomic-absorption method of Pb(II) and Cd(II) determination was investigated by atomic-absorption, sedimentation and viskosimetric methods for improvement of measurement results repeatability.

**Key words:** atomic-absorption spectroscopy; lead, cadmium determination; coal sorbents; stabilizers.

**Постановка научной проблемы и её значение.** При сорбционно-атомно-абсорбционном определении следов металлов в сложных многокомпонентных объектах непосредственное внесение сорбента-концентрата в электротермический атомизатор в виде водной суспензии позволяет избежать потерь летучих элементов при разложении сорбента, разбавления пробы при элюировании и её загрязнения [1]. Причиной, сдерживающей широкое применение гибридного сорбционно-атомно-абсорбционного метода, является нестабильность суспензий, невозможность использовать автоматы пробоподачи и ухудшение воспроизводимости результатов.

Для сорбционного концентрирования и атомно-абсорбционного определения примесей металлов Pb, Cd, Cr, As, Sb, Se и др. широко применяют модифицированные угольные сорбенты [2; 3]. Стабильность водно-угольных суспензий определяется дисперсностью частиц, окисленностью

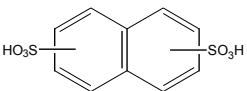
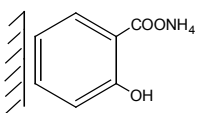
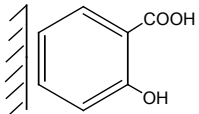
сорбента, характером взаємодіяння частиц дисперсної фази і дисперсійної середовища, сольватацією, присутністю стабілізаторів. Однак не всі ефективні стабілізатори водно-угольних суспензій можуть бути використані в електротермічному атомно-абсорбційному методі, що визначається їх чистотою, в'язкістю (можливістю відбору проб суспензій дозатором), власним неселективним поглинанням.


**Цілью** даної роботи являлось дослідження порівняльної ефективності різних стабілізаторів водно-угольних суспензій при їх використанні в гібридному сорбційно-атомно-абсорбційному методі визначення Pb(II) і Cd(II).

**Матеріали і методи.** В якості стабілізаторів нами були вибрані: карбоксиметилцелюлоза, желатин, поліетиленгліколь, триполіфосфат натрію, формальдегідний конденсат нафталінсульфокислоти, його модифікація С-3, гліцерин, углещелочної реагент, гумат амонію (табл. 1).

Таблиця 1

Стабілізатори водно-угольних суспензій

Стабілізатор	Формула	Сокращенное название
Карбоксиметилцелюлоза	$[C_6H_7O_2(COOH_3)-m(OCH_3)_m]_n$	КМЦ
Желатин	$NH_2-CH-CO-(-NH-CH-CO-)n-CH-$ $\begin{array}{c} COOH \\   \\ R_1 \\   \\ R_2 \\   \\ R_n \end{array}$	—
Поліетиленгліколь	$\left[ \begin{array}{c} CH-CH \\   \quad   \\ OH \quad OH \end{array} \right]_n$	ПЭГ
Триполіфосфат натрію	$Na_5P_3O_{10}$	ТПФ Na
Гліцерин	$CH_2-CH-CH_2$ $\begin{array}{c}   \quad   \quad   \\ OH \quad OH \quad OH \end{array}$	—
Нафталінсульфокислота		НФК
Модифікація НФК – формальдегідний конденсат	$C_{10}H_6SO_3CHC_6H_4OH$	С-3
Гумат амонію		ГNH <sub>4</sub>
Углещелочної реагент		УЩР

 – макромолекула гумінової кислоти

При дослідженні порівняльної ефективності стабілізаторів готували їх 0,3%-ні розчини, що було обумовлено розчинністю в воді найменш розчинного з стабілізаторів – КМЦ.

Моделювальні дослідження ефективності стабілізаторів проводили на сорбентах – активованому вуглі, використовуваним в харчовій промисловості (удільна поверхня 2,2–3 м<sup>2</sup>/г), а також березовому бурому вуглі з удільною поверхнею 3–5,7 м<sup>2</sup>/г, в склад якого входить 89 % гумінових кислот.

Попередня підготовка сорбентів включала в себе дроблення на шаровій мельниці і просіювання через сито з розміром ячеек 100–200 мкм. Готували водно-угольні суспензії досліджуваних сорбентів шляхом диспергування навески масою 3,00 г в 300 мл води і ретельно перемішували встряхуванням. Визначення в'язкості і седиментаційної стійкості проводили стандартними методами [4].

При электротермическом атомно-абсорбционном определении свинца и кадмия непосредственно в концентрате готовили водные суспензии необходимой концентрации в градуированных пробирках вместимостью 10 мл. Аликвоту 20 мкл суспензии микродозатором вносили на платформу графитовой печи с пиролитическим покрытием и измеряли абсорбционность. Перед каждым измерением содержимое пробирки тщательно перемешивали путем встряхивания. Условия нагрева электротермического атомизатора были следующими: сушка при 105 °С в течение 20 с, пиролиз при плавном подъеме температуры до 1100 °С (Pb) и 750 °С (Cd) в течение 25 с и атомизация при 2200 °С (Pb) и 2100 °С (Cd) в течение 5 с при остановленном потоке аргона.

Стабилизирующие свойства реагентов, представленных в табл. 1, исследовали измерением вязкости растворов стабилизаторов вискозиметрическим и сталагмометрическим методами, седиментационным методом и измерением высоты осветленного слоя суспензии.

**Изложение основного материала и обоснование полученных результатов исследования.** Хорошими стабилизаторами суспензий могут быть только те вещества, которые дают гелеобразную структуру в адсорбционном слое и в растворе. Они предотвращают агрегирование частиц суспензии при любом содержании твердой дисперсной фазы, обеспечивая её равномерное распределение в дисперсионной среде. Высокая стабильность суспензии достигается за счет равномерного и устойчивого во времени распределения частиц пробы в объеме жидкости. Этому способствуют уменьшение размеров частиц образца и близость значений плотностей анализируемого вещества и среды суспензии. Относительная вязкость 0,3 % водных растворов стабилизаторов суспензий, определенная сталагмометрическим и вискозиметрическим методами, представлена в табл. 2.

Таблица 2

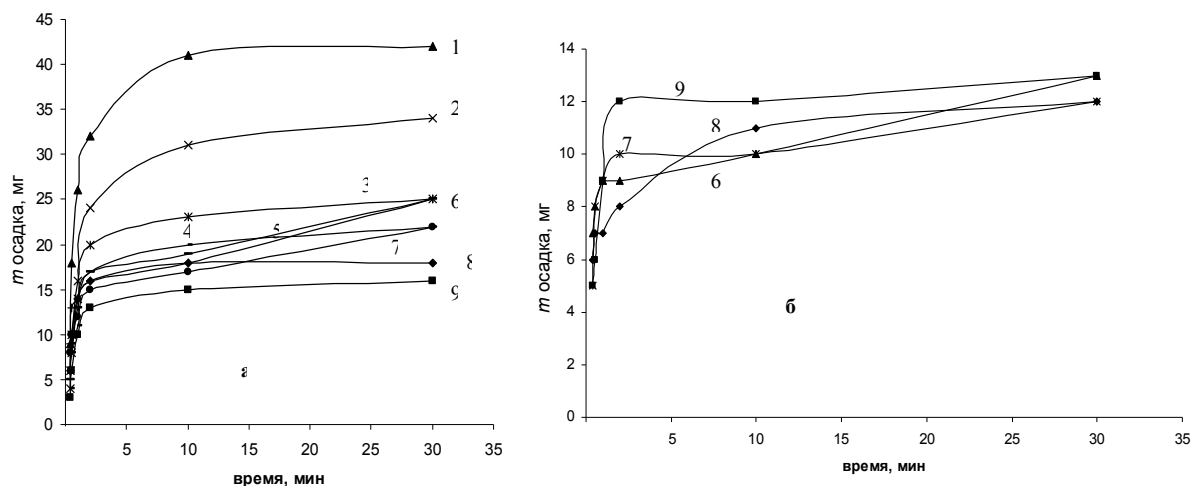
**Относительная вязкость водных растворов стабилизаторов водно-угольных суспензий**

Стабилизатор, 0,3 % раствор	Вязкость, спз	
	сталагмометрический метод	вискозиметрический метод
КМЦ	1,18	1,20
Желатин	1,12	1,14
ПЭГ	1,05	1,11
ТПФ Na	1,03	1,10
Глицерин	1,03	1,08
С-3	1,03	1,05
ГНН <sub>4</sub>	1,03	1,05
НФК	1,02	1,03
УЩР	1,02	1,03

Видно, что в пределах погрешности двух методов наблюдается сходная закономерность в изменении вязкости растворов исследуемых нами стабилизаторов. Наибольшую вязкость имеют растворы КМЦ и желатина.

С этими стабилизаторами нами проведено исследование седиментационной устойчивости водно-угольных суспензий углей различных марок. Седиментационный анализ водных суспензий этих углей проводили методом непрерывного взвешивания осадка на торсионных весах ВТ-500 [4]. Готовили водные суспензии углей с концентрацией 10 мг/мл. Ранее нами было показано, что эта концентрация является оптимальной при атомно-абсорбционном анализе угольных суспензий в графитовых печах [5]. Время оседания частиц фиксировали секундомером. За нулевой отсчет брали вес чашечки в чистом растворителе. Последний отсчет массы производили через сутки. Полученные данные представлены на рис. 1.

Видно, что скорость седиментации суспензий двух различных угольных сорбентов, имеющих близкий размер частиц, различна, что определяется различием их природы и сольватных оболочек частиц сорбента. Для активированного угля масса осадка не превышает 13 мг в интервале 0–30 мин, в то время как для этих же стабилизаторов для бурого угля она находится в пределах 15–20 мг (за исключением стабилизатора КМЦ). Для бурого угля (рис. 1а) при выдерживании суспензии в течение 0,5–1 мин действие всех стабилизаторов примерно одинаково, однако, если учесть, что между циклами дозирования в автомате пробоподачи атомно-абсорбционного спектрофотометра проходит примерно 5 мин, то при этом времени выдержки различные стабилизаторы дифференцируются в своем действии. При этом наименьшая масса осадка наблюдается для КМЦ, НФК, желатина и С-3, наибольшая для глицерина, полиэтиленгликоля, триполифосфата натрия. Для суспензии активированного угля лучшими стабилизаторами являются С-3, НФК и желатин.



**Рис. 1.** Исследование устойчивости водных суспензий (10 мг/мл) березовского бурого угля (а) и активированного угля (б) в присутствии стабилизаторов: 1 – глицерин; 2 – ПЭГ; 3 – ТПФ Na; 4 – УЦР; 5 – ГНН<sub>4</sub>; 6 – С-3; 7 – НФК; 8 – желатин; 9 – КМЦ

Для выяснения возможного изменения характера гидрофильно-гидрофобных взаимодействий в водных суспензиях сорбентов-концентратов (на сорбенте проведена сорбция ионов свинца(II) и кадмия(II)) нами исследована их седиментационная устойчивость в присутствии исследуемых стабилизаторов измерением высоты осветленного слоя. Методика работы была следующей. Проводили сорбцию Cd(II) и Pb(II) угольными сорбентами различной природы (березовский бурый и активированный уголь, остаточный бурый уголь, переведенный в Н<sup>+</sup>-форму после извлечения гумата аммония (ОБУ-Н<sup>+</sup>), сульфоуголь) в оптимальных условиях (статический режим, рН = 8–9; *m* = 3,00 г; *V* = 300 мл, [Cd(II)] = 0,01 ммоль/л; [Pb(II)] = 0,05 ммоль/л, время сорбции 1 час).

После окончания сорбции концентрат отфильтровывали через фильтр Шотта, промывали небольшим объемом воды, сушили на воздухе и готовили водные суспензии сорбентов-концентратов 2,5 мг/мл. Высоту осветленного слоя суспензий в присутствии различных стабилизаторов определяли по методике [4] при времени контакта сутки и двое. Полученные данные представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Зависимость высоты осветленного слоя суспензий сорбентов-концентратов от времени контакта фаз в присутствии различных стабилизаторов**

Стабилизатор, 0,3 %	Высота осветленного слоя в зависимости от времени контакта фаз, см							
	березовский бурый уголь		активированный уголь		сульфоуголь		ОБУ-Н <sup>+</sup> -форма	
	время в сутках							
	1	2	1	2	1	2	1	2
Без стабилизатора	16,8	6,3	12,3	12,5	13,9	13,0	12,5	12,6
ГНН <sub>4</sub>	9,6	9,8	3,4	3,4	8,8	8,4	6,6	6,7
КМЦ	6,6	7,0	1,0	0,8	7,4	8,0	6,8	6,8
Желатин	6,8	6,8	7,0	1,6	2,2	2,8	5,4	5,5
ПЭГ	11,0	12,2	7,6	8,0	12,2	12,6	8,2	8,7
ТПФ Na	11,7	12,0	7,8	8,3	8,4	9,4	6,8	7,4
Глицерин	10,8	11,3	8,2	8,0	9,8	9,9	6,2	6,8
НФК	7,8	8,0	0,6	0,6	13,2	13,1	12,0	12,0
С-3	7,4	7,8	–	–	12,4	12,2	11,2	11,2

Все исследованные нами стабилизаторы повышают устойчивость суспензий по сравнению с суспензиями без добавок. Наиболее эффективными являются желатин, КМЦ, что согласуется с данными седиментационного метода (рис. 1). Далее следует гуamat аммония, глицерин, НФК. Сульфоголь образует неустойчивую суспензию, только в присутствии желатина частицы угля находятся во взвешенном состоянии.

Однако при выборе стабилизаторов суспензий угольных сорбентов-концентратов в электро-термическом сорбционно-атомно-абсорбционном методе в первую очередь следует учитывать их собственное неселективное поглощение (сигнал фона) при внесении суспензии в электротермический атомизатор. Неселективное поглощение может быть обусловлено поглощением света газообразными продуктами пиролиза стабилизатора и рассеянием света твердыми частицами продуктов пиролиза на стадии атомизации. С целью выбора оптимальных стабилизаторов суспензий угольных концентратов при электротермическом сорбционно-атомно-абсорбционном определении Cd(II), Pb(II) была исследована величина неселективного поглощения света при внесении в графитовую печь 0,5%-ных растворов стабилизаторов в диапазоне длин волн 210–330 нм, т. е. в области, где расположены резонансные линии поглощения свинца и кадмия. В качестве источника излучения использовали дейтериевую лампу сплошного спектра. Полученные данные представлены в табл. 4.

Из представленных данных видно, что хорошая стабилизирующая способность реагента не всегда является основным критерием его пригодности в гибридном электротермическом сорбционно-атомно-абсорбционном методе.

В области поглощения света атомами свинца и кадмия наименьшее неселективное поглощение имеют глицерин, карбоксиметилцеллюлоза, гуamat аммония. Другие стабилизаторы имеют большое собственное неселективное поглощение, что приведёт к ухудшению предела обнаружения Cd(II) и Pb(II).

Таблица 4

**Неселективное поглощение света  $A_{\text{неселект}}$  стабилизаторами суспензий угольных сорбентов-концентратов**

Стабилизатор суспензии 0,5%-ный водный раствор	$A_{\text{неселект}}$ при $\lambda$ , нм						
	210	230	250	270	290	310	330
Желатин	0,120	0,145	0,134	0,140	0,129	0,137	0,141
КМЦ	0,034	0,084	0,128	0,044	0,044	0,076	0,072
НФК	0,576	0,456	0,408	0,308	0,240	0,328	0,420
С-3	0,541	0,444	0,248	0,304	0,248	0,312	0,424
ГНН <sub>4</sub>	0,091	0,036	0,024	0,042	0,016	0,016	0,028
Глицерин	0	0	0	0	0	0	0

Именно эти три реагента были использованы нами в дальнейшем в качестве стабилизаторов суспензий. Поскольку скорость установления сорбционного равновесия при сорбции Cd(II) и Pb(II) модельными углями, для которых мы исследовали эффективность различных стабилизаторов, мала (несколько часов), нами для ускорения методики был использован принципиально новый нанопористый сорбент, полученный\* в отделе химии угля ИНФОРУ НАН Украины путем медленного термолитза александрийского бурого угля при 800 °С в атмосфере аргона в присутствии гидроксида калия [6; 7]. Полученный сорбент имеет удельную поверхность 1200–2000 м<sup>2</sup>/г и развитую систему нанопор размером до 2 нм. Кроме того, этот сорбент отличается внедренными ионами К<sup>+</sup> и ОН<sup>-</sup>, а также молекулами КОН в пространственную структуру угля в виде отдельных кластеров.

Предварительные исследования показали, что при сорбции Cd(II) и Pb(II) сорбционное равновесие устанавливается в течение 15 мин; в интервале рН 10–11 наблюдается практически полное извлечение Cd(II) и Pb(II) в фазу сорбента. ИК-спектр модифицированного угольного сорбента (рис. 2) свидетельствует о практически полном отсутствии функциональных групп на его поверхности.

\* Сорбент синтезирован Ю. В. Тамаркиной, Л. А. Бован.

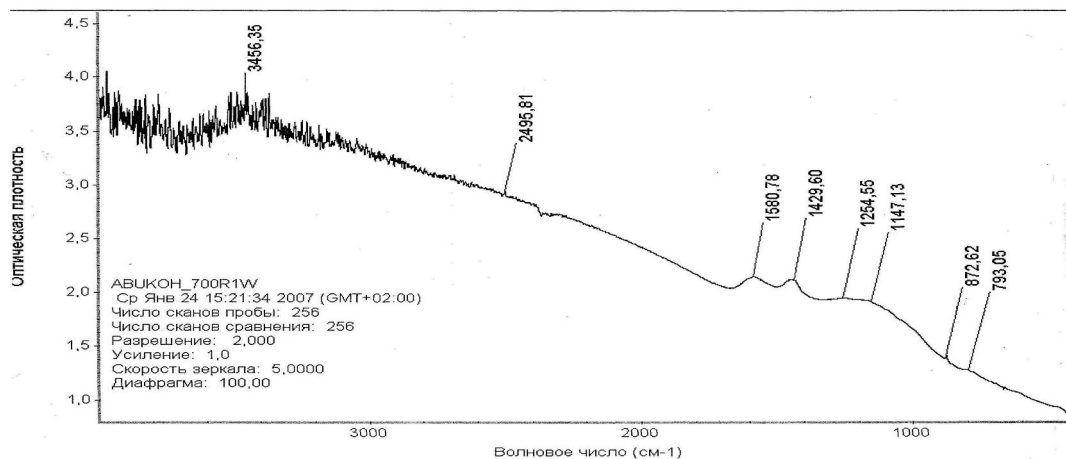


Рис. 2. ИК-спектр модифицированного угольного сорбента

Исходя из этих данных, можно предположить, что основной механизм сорбции Pb(II) и Cd(II) модифицированным угольным сорбентом – это физическая сорбция, обусловленная дисперсионными ван-дер-ваальсовыми силами.

Кроме сходимости измерения в гибридном сорбционно-атомно-абсорбционном методе важным параметром в нашем случае является скорость седиментации частиц сорбентов суспензии. Это обусловлено тем, что воспроизводимость электротермического атомно-абсорбционного метода может быть улучшена с использованием автоматического прободозирования, что возможно только в случае устойчивых суспензий.

Атомно-абсорбционным методом нами исследованы кривые седиментации суспензий концентрата Pb(II) и Cd(II), полученного с использованием химически модифицированного гидроксидом калия александрийского бурого угля в отсутствие стабилизаторов суспензий и в их присутствии. Полученные данные представлены на рис. 3.

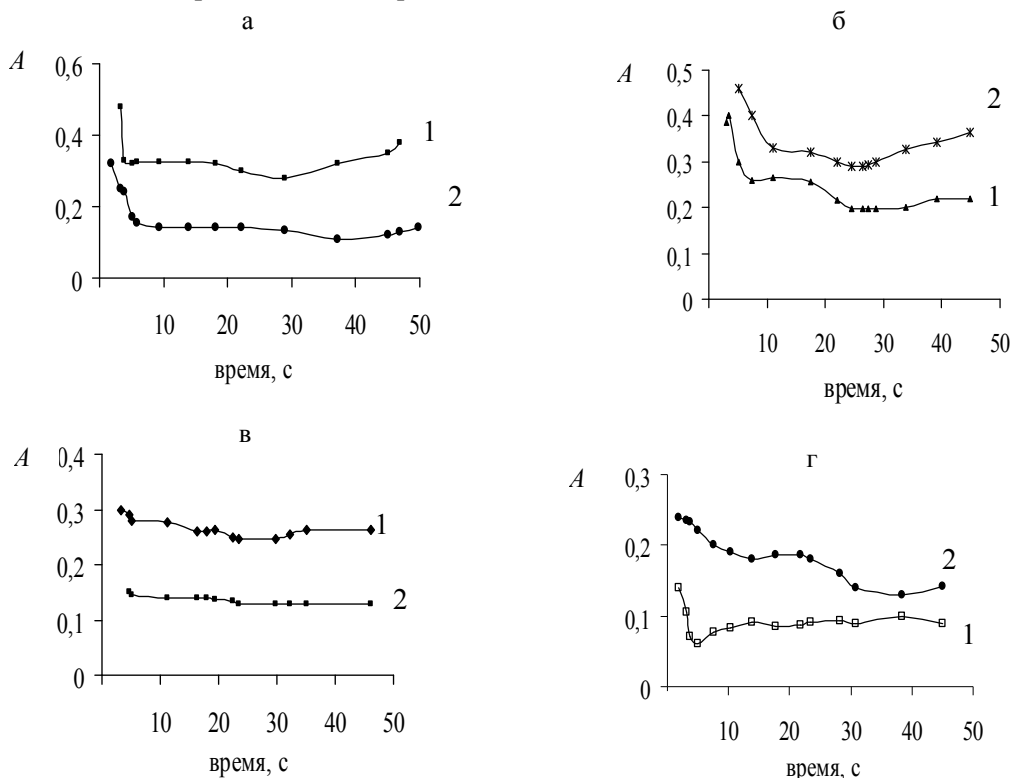


Рис. 3. Кинетические кривые седиментации суспензий модифицированного гидроксидом калия угольного сорбента (2,5 мг/мл): 1 – свинец(II); 2 – кадмий(II): а – без добавки; б – с добавкой гумата аммония; в – с добавкой глицерина; г – с добавкой КМЦ

Видно, что наибольшая устойчивость суспензии для кадмия(II) и свинца(II) наблюдается в присутствии глицерина – сигнал во времени практически не меняется. Глицерин проявляет максимальную стабилизирующую способность, обладая при этом наименьшим неселективным поглощением. При этом не отмечается проблем с дозированием и приготовлением суспензий сорбента-концентрата. Скорость оседания твердых частиц сорбента в присутствии гумата аммония и КМЦ соизмерима и больше, чем в случае глицерина.

С использованием нового нанопористого сорбента и стабилизаторов суспензий глицерина, КМЦ,  $\text{ГНН}_4$ , имеющих наименьшее неселективное поглощение в электротермическом атомизаторе, нами было определено относительное стандартное отклонение  $S_r$  результатов измерения аналитического сигнала Pb и Cd непосредственно в суспензии сорбента-концентрата. Полученные данные представлены в табл. 5.

Таблица 5

**Сходимость результатов измерения аналитического сигнала  $S_r$  при сорбционно-атомно-абсорбционном определении Cd(II) и Pb(II)**  
( $m(\text{Pb}^{2+}) = 0,4$  мкг;  $m(\text{Cd}^{2+}) = 0,02$  мкг; суспензия 2,5 мг/мл сорбента)

Стабилизатор суспензии	Концентрация стабилизатора, %	$S_r (n = 5; P = 0,95)$	
		Cd	Pb
Глицерин	10*	0,052	0,066
	0,5	0,12	0,15
КМЦ	0,5	0,14	0,17
$\text{ГНН}_4$	0,5	0,070	0,074

\* – оптимальная концентрация 10 % была установлена в [5].

Видно, что глицерин и гумат аммония проявляют близкую стабилизирующую способность. Величина  $S_r$  для карбоксиметилцеллюлозы в 1,5–2 раза хуже. Более предпочтительным стабилизатором является глицерин, так как при перемешивании раствора гумата аммония происходит его вспенивание, что затрудняет дозирование суспензии в печь как с помощью ручного дозатора, так и автомата пробоподачи.

**Выводы.** Таким образом, с использованием приёма стабилизации водной суспензии угольного сорбента-концентрата путем добавки 10 % глицерина сходимость результатов сорбционно-атомно-абсорбционного определения Pb(II) и Cd(II) может быть улучшена до значений  $S_r = 0,05–0,08$ , что сопоставимо с воспроизводимостью прямого атомно-эмиссионного метода с индуктивно связанной плазмой [8; 9]. При этом предел обнаружения свинца и кадмия может быть снижен на порядок.

#### Литература

1. Седых Э. М., Мясоедова Г. В., Ишмярова Г. Р., Касимова О. Г. Прямой анализ сорбента-концентрата в графитовой печи // Журнал аналит. химии.– 1990.– Т. 45, № 10.– С. 1895–1903.
2. Мехмет Яман. Атомно-абсорбционное определение хрома(III) и хрома(VI) после концентрирования на активированном угле // Журнал аналит. химии.– 2003.– Т. 58, № 5.– С. 513–516.
3. Бурылин М. Ю., Темердашев З. А., Бурылин С. Ю. Атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия методом дозирования суспензий карбонизированных образцов с применением Pd-содержащего активированного угля в качестве модификатора // Журнал аналит. химии.– 2006.– Т. 61, № 1.– С. 42–49.
4. Практикум по коллоидной химии / В. И. Баранова, Е. Е. Бибик, Н. М. Кожевникова и др. Под ред. И. С. Лаврова.– М.: Высш. шк., 1983.– 216 с.
5. Алемасова А. С., Белова Е. А., Трофимчук А.К., Шендрик Т. Г., Быстрова Ю. В. Улучшение метрологических характеристик электротермического сорбционно-атомно-абсорбционного определения свинца(II) и кадмия(II) в шахтных водах // Вопросы химии и хим. технологии.– 2007.– № 4.– С. 9–12.
6. Тамаркина Ю. В. Конверсия александрийского бурого угля в адсорбенты путем химической активации // Углекимический журн.– 2005.– № 5–6.– С. 32–36.
7. Тамаркина Ю. В., Кучеренко Ю. В., Шендрик Т. Г. Развитие удельной поверхности природного угля при термоллизе в присутствии гидроксида калия // Журнал прикл. химии.– 2004.– Т. 77, Вып. 9.– С. 1452–1455.
8. Michael W. Wensing, Don-Yuan Liu, Benjamin W. Smith and James D. Determination of lead in whole blood using a capacitively coupled 4wave plasma atomic emission spectrometer // Analytica Chimica Acta.– 1994.– Vol. 299, № 1.– P. 1–7.

9. Záray Gyula, Kántor Tibor. Direct determination of arsenic, cadmium, lead and zinc in soils and sediments by electrothermal vaporization and inductively coupled plasma excitation spectrometry // Spectrochim. Acta. Part B: Atomic Spectroscopy.– 1995. – Vol. 50, № 4–7.– P. 489–500.

Адрес для переписки:

83055, Донецьк, б-р Пушкіна, 29, кв. 40.

Ел. адрес: maverick@skif.net

Стаття подана в редколлегию

20.10.2008 р.