

Лабораторна робота 4

ВПЛИВ СПОСОБУ ПІДГОТОВКИ ПРОБИ НА РЕЗУЛЬТАТ ВИЗНАЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ПРОБАХ ДОННИХ ВІДКЛАДЕНЬ

ТЕОРЕТИЧНЕ ПІДГРУНТЯ

Важкі метали належать до пріоритетних забруднюючих речовин, несуть значну небезпеку для живих організмів у відносно низьких концентраціях, а також здатні до біоаккумуляції. Потрапляючи у природне середовище, вони не лише зберігаються у ньому та мігрують ним, але й стають складовими харчових ланцюжків, поглинаючись живими організмами та наносячи їм значну шкоду. Тому моніторинг і контроль їхнього вмісту і міграції необхідні у всіх середовищах. Особливо цікаві з даної точки зору наступні важкі метали: Hg, Pb, Cd, Cr, Mn, Cu, Zn, Ba, As, Tl тощо.

Метали у розчинній фракції можуть знаходитися у вигляді гідратованих іонів, органічних та неорганічних сполук і комплексів, зокрема, з хелатоутворювачами, гуміновими та фульвокислотами, що присутні у природних водах. Основна частина зв'язаної речовини переходить у донні відкладення, в результаті чого вони часто містять надзвичайно високі рівні забруднюючих речовин у той час як їх концентрація у воді може не перевищувати допустимого рівня. Тому дослідженню донних ґрунтів слід приділяти особливу увагу при вивченні прісноводних об'єктів .

Пробопідготовка є однією з найважливіших і лімітуючих (до 95% загального часу, потрібного для проведення аналізу) стадій інструментального аналізу. Основними задачами пробопідготовки є: кількісне переведення елементів, що визначаються, у розчин; запобігання втрати легколетких компонентів проби; відсутність випадкових забруднень; виключення контакту аналітика з агресивними речовинами.

Загальні положення щодо розкладання твердих зразків

Метод вилучення металів зі зразків залежить від того, яку форму металів належить визначати: валовий (загальний) вміст, кислото-розчинну, обмінну, орґано-мінеральну тощо, тобто подальша підготовка до аналізу залежить від поставлених задач.

Простий і доступний спосіб розкладання твердих зразків – **сухе розкладання**. Пробу поміщають у кварцеву, фарфорову чи платинову чашку та нагрівають у муфельній печі, найчастіше до 500-550°C (загальний температурний інтервал коливається у межах 400-800°C). У залишку містяться лише нелеткі неорґанічні речовини, часто – карбонати лужних металів, що утворилися внаслідок окиснення карбону орґанічних речовин до CO₂.

Швидким та ефективним способом підготовки проби є **сплавлення її з плавнями**. Однак деякі класичні плавні (наприклад, NaOH, Na₂O₂, Na₂CO₃, KNaCO₃) створюють небажаний матричний ефект, і тому для атомно-абсорбційного аналізу краще проводити сплавлення зразків із боратами лужних та лужноземельних металів (LiBO₂, BaCO₃+H₃BO₃, Li₂CO₃+H₃BO₃ тощо). Основним недоліком цього методу є потреба у використанні тиглів із коштовних та дефіцитних матеріалів – платинових, золотих, графітових, склянографітових.

Переваги сухого розкладання у простоті виконання і апаратури, необхідності мінімальної уваги з боку аналітика та відсутності забруднень від реактивів. Проте цей процес довготривалий (загалом тривалістю від 4 до 16 год), до того ж можлива взаємодія проби із матеріалом посуду. Один з основних суттєвих недоліків сухого розкладання – втрати легколетких елементів – Se, Hg, As, Sb, Cd, P, S, галогенідів тощо.

Для мокрого розкладання зразків, як правило, застосовують концентровані мінеральні кислоти (HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, HF) у різних співвідношеннях, що залежить від проби і необхідної повноти її розкладання. Багаторічним методом є обробка за допомогою HNO₃. Для розкладання мінеральної частини проби ґрунту або донних відкладень і переведення елементів у легкокорозчинний стан застосовують також інші концентровані мінеральні кислоти: HCl, H₂SO₄, HClO₄. Ці кислоти застосовуються як індивідуально, так і в різноманітних співвідношеннях: H₂SO₄ + HNO₃ + HClO₄ або H₂SO₄ + H₂O₂ + HNO₃. При розкладанні проби сумішшю концентрованих кислот їхня кількість в декілька разів перевищує кількість наважки проби, тому важлива чистота застосованих кислот. Оскільки часто кислоти бувають забруднені домішками мікроелементів, без попередньої очистки потрібно використовувати лише особливо чисті речовини.

Перекис водню зазвичай додають для розкладання останніх залишків органічних речовин, що залишилися після обробки сумішшю H₂SO₄ і HNO₃, або однією HNO₃, H₂SO₄, HClO₄ тощо.

У окремих випадках застосовують інші окисники: суміш сульфатної та хромової кислот, перхлорат калію у хлориднокислому середовищі, персульфат у лужному середовищі тощо.

При визначенні валового вмісту мікроелементів у донних відкладеннях та ґрунті доцільним є метод розкладання за допомогою HF в присутності H₂SO₄. Він забезпечує достатньо повне розкладання зразка та видалення кремнезему у вигляді SiF₄. Але розкладання виявиться неповним у тих випадках, коли проба містить багато мінералів, що

не розкладаються HF. Методи розкладання залежать від того, які мікроелементи необхідно дослідити. Так, при дослідженні на вміст цинку, міді, кобальту необхідна особливо чиста HF, бо вона, чиста і ч.д.а., містить домішки цих елементів. Для подальшого розкладання при дослідженні на вміст цих елементів необхідно застосувати ще й двічі перегнану HCl. У разі аналізу на марганець, ванадій, молібден достатньо застосовувати хімічно чисті кислоти. При розкладанні ґрунту має значення величина наважки: не рекомендовано брати наважку понад 3 г, так як стає важко здійснити повне розкладання мінеральної частини проби та видалити SiF₄.

Процедура розкладання з використанням HCl/HNO₃ має виражену окислювальну дію і здатна сприяти вивільненню металів з усіх лабільних (адсорбованих, обмінних, окислювальних та відновлювальних) фракцій, тобто усіх, що можуть характеризувати антропогенний фактор забруднення. В свою чергу, суміші HCl, HNO₃ і HF здатні солюбілізувати хімічні речовини, зв'язані з усіма фазами або геохімічними фракціями та залишками.

Мікрохвильове розкладання – електромагнітні коливання з частотою ~ 300 МГц – 300 ГГц (довжина хвилі від кількох метрів до доли сантиметра).

Основними перевагами мікрохвильової обробки є:

- а) енергетично ефективне безпосереднє і об'ємне нагрівання, швидка передача енергії;
- б) відсутність градієнта температури всередині посудини (відсутність ефекту стінок);
- в) досягання більш високих температур при відносно низькому тиску внаслідок того, що мікрохвилі спричиняють нагрівання тільки рідкої фази, але не пари, тому парова фаза має нижчу температуру, ніж дослідний розчин, краплі конденсуються на стінках посудини, і фактичний тиск пари виявляється нижчим за очікуваний;
- г) швидке розігрівання розчинників вище $T_{\text{кип}}$ в замкненій посудині (ефект автоклава), як наслідок – отримання екстремальних умов, суттєве скорочення часу реакції;
- г) селективне розігрівання (наприклад, тільки гетерогенного каталізатора чи реагентів);
- д) повний контроль реакційних параметрів (Т, Р, потужність випромінювання), швидкий скринінг реакційних умов та їх оптимізація (ідеально для автоматизації реакцій, комбінаторної хімії та паралельного синтезу).
- е) можливість програмованого додавання реагентів, що дозволяє проводити послідовну кислотну обробку;

є) можливість витратити менші обсяги реактивів, як наслідок – менші обсяги небезпечних відходів, що потребують спеціальної, часом коштовної, утилізації.

ж) можливість автоматизувати аналітичний процес і підвищити рівень безпеки аналітика під час роботи.

Полум'яна атомно-абсорбційна спектроскопія

Атомно-абсорбційна спектроскопія є одним з найбільш ефективних сучасних аналітичних методів, що має високу чутливість, селективність та швидкість виконання.

Сутність методу полягає у вимірюванні поглинання резонансного випромінювання вільними атомами елемента, що знаходиться у газовій фазі та досліджується, і визначенні функціональної залежності величини поглинання від концентрації даного елемента в дослідній пробі.

Для одержання вільних атомів досліджувану речовину до високих температур нагрівають у полум'ї. Окрім полум'я, для атомізації речовини застосовують також спеціальні печі-кювети, всередину яких вводиться невелика кількість проби (у твердому стані або, що частіше, у вигляді краплі розчину). При підвищенні температури печі відбувається випаровування і атомізація речовини. Процеси, що при цьому відбуваються, аналогічні тим процесам, що відбуваються у полум'ї.

Для атомізації проби необхідна температура близько 2000-3000°C. У цьому температурному інтервалі понад 90% атомів проби перебувають у не збудженому стані, а атоми і молекули, що їх оточують, не можуть його змінити і, відповідно, вплинути на величину атомного поглинання.

Найчастіше джерелами випромінювання бувають спеціальні газорозрядні лампи з порожнистим катодом. Лампи мають таку конструкцію, що в спектрі випромінювання інтенсивно проявляються спектральні лінії атомів, що містяться у складі катода. Спектри випромінювання різноманітних атомів отримують, змінюючи матеріал катода або склад речовини, що міститься у порожнині катода. Зазвичай кожна лампа для атомно-абсорбційного аналізу дає спектр випромінювання атомів якого-небудь елемента.

Основні характеристики полум'я – його склад і температура. Зазвичай застосовують горючі суміші, попередньо змішані з окисниками, що горять у ламінарному режимі. Фронт полум'я (зона, всередині якої бурхливо протікають хімічні реакції) підтримується над зрізом пальника завдяки швидкому потоку газу. Температура полум'я зумовлена енергією, що виділяється при згорянні горючої суміші. Середня температура найпоширеніших типів

полум'я наступна: для суміші світильний газ – повітря 1750°C; для суміші ацетилен – повітря 2230°C; для суміші ацетилен – кисень 3050°C. Температура полум'я також залежить від співвідношення компонентів горючої суміші.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА

Реактиви та обладнання

- нітратна кислота концентрована, х.ч.;
- борна кислота, х.ч.;
- фторидна кислота 45%, х.ч.;
- перекис водню 35% медичний, х.ч.;
- стандартні розчини металів (Fe, Mn, Cu, Co, Ni, Zn, Cr) з концентрацією 50 мг/дм³;
- вода бідистильована;
- спектрометр з полум'яною атомізацією Agilent Technologies 240FS AA; мікрохвильова система Milestone ETHOS EASY; ваги електронні аналітичні; магнітна мішалка; електрична плітка із закритою спіраллю; витяжна шафа;
- ступка з пестиком; ексикатор; хімічні стакани термостійкі; мірні колби; конічна колба місткістю 500 см³; мірний циліндр місткістю 250 см³; піпетки Мора місткістю 20 см³, 10 см³, 2 см³; піпетка градуйована місткістю 10 см³; піпетка пластикова місткістю 5 см³; часові скельця; лійки; фільтри «синя стрічка»; пластикові пробірки; шпателі; сито з діаметром отворів 1 мм; бюкси; промивалка; груша.

Пробопідготовка зразків донних відкладень

Первинна пробо підготовка. Проби донних відкладень, що надійшли до лабораторії, розсипають на кальці чи папері та розминають великі грудки товкачиком. Зразки звільняються від сторонніх домішок (корені рослин, панцирі молосків, каміння, скло, частинки водоростей тощо), висушуються до повітряно-сухого стану. Методом квартування відбираються проби масою приблизно 200 г, що розтираються в ступці, просіюється крізь сито з діаметром отворів 1 мм, скорочуються методом квартування до представницької проби приблизною масою 20 г, розтираються у ступці до пудроподібного стану, переносяться до бюксів та поміщаються у ексикатор для зберігання та подальшого використання.



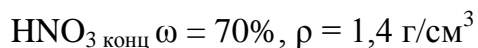
Рисунок Первинне розтирання зразків донних відкладень

Кислотне розкладання

EPA Report. 1996. Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. EPA SW-846. Revision 2. U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, Washington, DC., U.S.A.

Gali Navarro, E.M., et al. 2011. Comparison of USEPA 3050B and ISO 14869-1: 2001 digestion methods for sediment analysis by using FAAS and ICP-OES quantification techniques. Química Nova, 34(8): 1443-1449.

Приготувати розчин HNO_3 ($\omega = 50\%$) у конічній колбі місткістю 500 см^3 використовуючи розчин концентрованої кислоти:



Взяти на електронних вагах наважку зразка **2,0405 г** у термостійкі стакани об'ємом **100 см^3** , піпеткою додати **20 см^3** попередньо приготованого розчину **HNO_3 ($\omega = 50\%$)**. Стакани накриваються часовими скельцями, поміщаються на електроплитку та доводяться до кипіння на 20-30 хв. Після охолодження при перемішуванні додати піпеткою по краплях **2 см^3 H_2O_2 ($\omega = 35\%$)** та знов прокип'ятити 15 хв. Після цього вміст стаканів охолоджується та кількісно переноситься крізь фільтр «синя стрічка» у мірні колби місткістю **50 см^3** . Вміст мірних колб доводиться до мітки бідистильованою водою та ретельно перемішується.



Рисунок Кислотне розкладання зразків донних відкладень

Мікрохвильове розкладання за допомогою HNO_3 (EPA 3051)

EPA Report. 2007. Method 3051A: Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils. EPA SW-846. Revision 1. U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, Washington, DC., U.S.A.

Guedes, L. and A.H. Batista. 2020. The classic aqua regia and EPA 3051A methods can mislead environmental assessments and certifications: Potentially harmful elements resorption in short-range order materials. Chemosphere, 251: 126356-126371.

Метод EPA 3051 являє собою офіційний метод мікрохвильового кислотного розкладання зразків осадів, шламів і ґрунтів за допомогою систем Milestone ETHOS UP і ETHOS EASY.

У стакани автоклавів взяти на електронних вагах наважку зразку донних відкладень **0,4850 г**. До вмісту стакана додати піпеткою **10 см³ HNO_3 (конц)**. **Приготувати контрольний зразок**, додавши **10 см³ HNO_3 (конц)** до порожнього стакана.

Помістити стакани у захисні кожухи. Встановити на стакани кришки і запобіжні пружини, потім помістити їх до рамок сегментів. Зафіксувати стакани у сегментах за допомогою динамометричного ключа і спеціального монтувального столика. Помістити сегменти у тіло ротора. Мікрохвильова програма складається з двох кроків: **нагрівання зразків до температури 180°C упродовж 10 хв.** та **витримування при цій температурі упродовж 10 хв.** з подальшим охолодженням. Потужність МХ-випромінювання встановлюється залежно від кількості автоклавів, що поміщені всередину системи: у випадку трьох або менше посудин – 800 Вт, 4-8 посудин – 1200 Вт, 9-15 посудин – 1800 Вт.

Після завершення процесу і охолодження вийняти сегменти з камери системи і відкрити за допомогою динамометричного ключа і спеціального фіксуючого столика.

Перелити вміст стаканів автоклавів у мірні колби місткістю 25 см³. Ополоснути стакани і кришки дистильованою водою за допомогою промивалки і ці розчини також перелити в колби. Бажано повторити цю процедуру кілька разів. Вміст мірних колб довести до мітки дистильованою водою та ретельно перемішати.



Автоклав у захисному кожусі перед поміщенням до рамки сегмента та кількісне перенесення вмісту автоклавів до мірних колб

Мікрохвильове розкладання із застосуванням HNO₃ і HF (EPA 3052)

EPA Report. 1996. Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. EPA SW-846. Revision 0. U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, Washington, DC., U.S.A.

Remeteiová, D., et al. 2020. Evaluation of US EPA Method 3052 Microwave Acid Digestion for Quantification of Majority Metals in Waste Printed Circuit Boards. Metals, 10(11): 1511-1523.

Метод EPA 3052 являє собою офіційний метод мікрохвильового кислотного зброджування кремнистих і органічних зразків за допомогою систем Milestone ETHOS UP і ETHOS EASY.

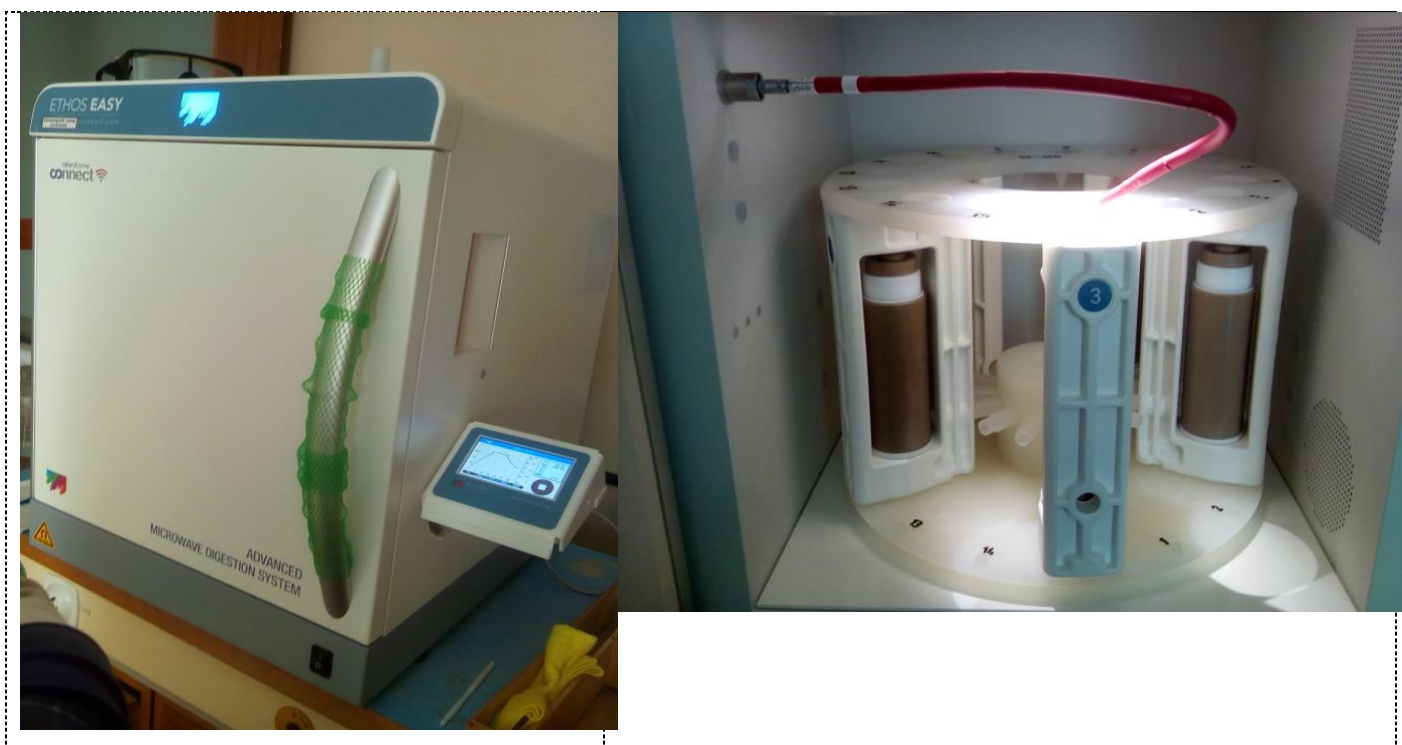
Приготувати розчин H₃BO₃ (ω = 3%):

взяти на електронних вагах наважку H₃BO₃ _____ г, кількісно перенести у мірну колбу місткістю 100 см³, довести до мітки дистильованою водою та розчинити на магнітній мішалці, одержаний розчин ретельно перемішати.

Взяти на електронних вагах у стакани автоклавів наважку зразку донних відкладень **0,2500 г**. Додати за допомогою пластикової піпетки **1,5 см³ HF** та піпеткою **9 см³ HNO₃(конц)**. Приготувати контрольний зразок, додавши кислоти у порожній стакан. Помістити зразки у мікрохвильову систему відповідно до вищеописаного алгоритму, обравши режим «EPA 3052». Мікрохвильова програма складається з двох кроків: нагрівання зразків до температури 180°C упродовж 10 хв. та витримання при цій

температурі упродовж 10 хв. з подальшим охолодженням. Потужність МХ-випромінювання встановлюється залежно від кількості автоклавів, що поміщені всередину системи: у випадку трьох або менше посудин – 800 Вт, 4-8 посудин – 1200 Вт, 9-15 посудин – 1800 Вт.

Після завершення процесу вийняти автоклави з мікрохвильової системи, дати їм охолонути. До кожного додати піпеткою 10 см^3 попередньо приготованої розчину H_3BO_3 ($\omega = 3\%$) для нейтралізації дії HF. Повернути зразки до мікрохвильової системи та запустити відповідний режим обробки «neutralization HF» (нагрівання упродовж 25 хв. до 170°C та витримання при цій температурі ще 20 хв.). Після завершення процесу та охолодження вміст стаканів автоклавів кількісно перенести у мірні колби місткістю 25 см^3 , довести до мітки дистильованою водою та ретельно перемішати.



Мікрохвильова система Milestone ETHOS EASY та автоклави зі зразками донних відкладень всередині мікрохвильової системи

Приготування градувальних розчинів

Кожний градувальний розчин містив $0,1 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3(\text{конц})$ у 50 см^3 розчину. Схема приготування розчинів та значення АС для ГР та проб наведено у таблиці.

Вимірювання здійснювалися за допомогою спектрометра з полум'яною атомізацією Agilent Technologies 240FS AA. Для аналізу застосовувалася газова суміш ацетилен-повітря.

Таблиця Приготування серій градувальних розчинів досліджуваних металів

| Елемент λ , нм | № | $c_{\text{вих.}}$, мг/дм ³ | $V_{\text{ал.}}$, см ³ | c , мг/дм ³ | A | HNO ₃ , t | МК | МК + HF |
|---------------------------|---|---|---------------------------------------|-----------------------------|-------|-------------------------|--------|------------|
| Fe 372,0 | 1 | 500 | 5,0 | | 0,338 | 0,131 | 0,085 | 0,095 |
| | 2 | 500 | 3,75 | | 0,253 | | | |
| | 3 | 500 | 2,5 | | 0,169 | | | |
| | 4 | 250 | 2,5 | | 0,084 | | | |
| Mn 279,5 | 1 | 50 | 10 | | 0,335 | 0,098 | 0,056 | 0,040 |
| | 2 | 50 | 3,75 | | 0,251 | | | |
| | 3 | 50 | 2,5 | | 0,167 | | | |
| | 4 | 25 | 2,5 | | 0,084 | | | |
| Zn 213,9 | 1 | 50,0 | 1,5 | | 0,100 | 0,012 | 0,0055 | 0,0029 |
| | 2 | 50,0 | 1,1 | | 0,073 | | | |
| | 3 | 15 | 2,5 | | 0,050 | | | |
| | 4 | 15 | 1,25 | | 0,025 | | | |
| Cr 357,9 | 1 | 5 | 10 | | 0,084 | 0,026 | 0,002 | 0,0015 |
| | 2 | 5 | 3,75 | | 0,063 | | | |
| | 3 | 5 | 2,5 | | 0,042 | | | |
| | 4 | 5 | 1,25 | | 0,021 | | | |
| Cu 324,8 | 1 | 5 | 4 | | 0,230 | 0,024 | 0,011 | 0,0059 |
| | 2 | 5 | 3 | | 0,172 | | | |
| | 3 | 5 | 2 | | 0,115 | | | |
| | 4 | 5 | 1 | | 0,057 | | | |
| Co 240,7 | 1 | 0,5 | 20 | | 0,062 | 0,0075 | 0,0036 | 0,0019 |
| | 2 | 0,5 | 15 | | 0,047 | | | |
| | 3 | 0,5 | 10 | | 0,031 | | | |
| | 4 | 0,5 | 5 | | 0,016 | | | |
| Ni 232,0 | 1 | 5 | 10 | | 0,158 | 0,0127 | 0,0061 | 0,0030 |
| | 2 | 5 | 3,75 | | 0,119 | | | |
| | 3 | 5 | 2,5 | | 0,079 | | | |
| | 4 | 5 | 1,25 | | 0,040 | | | |

Розрахуйте концентрації металів у градуювальних розчинах, побудуйте графіки. Запишіть рівняння градуювальних характеристик серій стандартних розчинів, зазначених у попередньому пункті:

Fe

Mn

Zn

Cr

Cu

Co

Ni

Результати розрахунку вмісту важких металів у зразках донних відкладень наведіть в таблиці:

Таблиця Результати розрахунку вмісту важких металів у зразках донних відкладень

| Проба | Елемент | Результати вимірювань, мг/кг | | |
|-------|---------|------------------------------|------------------------------------|--|
| | | Кислотне розкладання | МХ-розкладання (HNO ₃) | МХ-розкладання (HNO ₃ + HF) |
| №1 | Fe | | | |
| | Mn | | | |
| | Zn | | | |
| | Cr | | | |
| | Cu | | | |
| | Co | | | |
| | Ni | | | |

Зробіть висновки щодо вилучення металів зі зразків донних відкладень.