

## ЦИКЛИЧЕСКОЕ ИНЖЕКЦИОННОЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФОРМ МЕДИ В АЭРОЗОЛЯХ ВОЗДУХА

**К.С. Фульмес\*, А.В. Булатов\*, Ю.М. Дедков\*\*, Л.Н. Москвин\***

*\*Санкт-Петербургский государственный университет,  
химический факультет*

*198504, Санкт-Петербург, Университетский просп., 26*

*\*\* Московский областной государственный университет,  
141014, Московская область, г. Мытищи, ул. Веры Волошиной, 24  
[kristina-fulmes@mail.ru](mailto:kristina-fulmes@mail.ru)*

Поступила в редакцию 4 июня 2012 г.

Разработана автоматизированная методика определения водорастворимых форм меди в аэрозолях воздуха, включающая стадию автономного адгезионного выделения аэрозолей на колонке со стекловолокном в режиме «on site», с последующим фотометрическим определением выделенного на колонке аналита в условиях циклического инъекционного анализа по реакции с высокочувствительным фотометрическим реагентом на медь – пикрамин-эпсилон. Диапазон определяемых концентраций меди (II) от 1.5 до 40 мкг/м<sup>3</sup>. Предел обнаружения меди составляет 0.5 мкг/м<sup>3</sup> при объеме пробы воздуха 30 дм<sup>3</sup>. Время отбора пробы на адгезионную колонку – 15 мин, время анализа концентрата – 5 мин.

**Ключевые слова:** циклический инъекционный анализ, фотометрия, аэрозоли воздуха, медь, пикрамин-эпсилон.

**Фульмес Кристина Степановна** – аспирант кафедры аналитической химии Санкт-Петербургского государственного университета.

**Область научных интересов:** проточные методы анализа, спектрофотометрия, определение экотоксикантов в аэрозолях воздуха.

Имеет одну научную публикацию.

**Булатов Андрей Васильевич** – д.х.н., доцент кафедры аналитической химии Санкт-Петербургского государственного университета.

**Область научных интересов:** проточные методы анализа, анализ водных и газообразных сред, разработка и аттестация государственных стандартных образцов.

Автор более 60 статей.

**Москвин Леонид Николаевич** – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Санкт-Петербургского государственного университета.

**Область научных интересов:** методы разделения и концентрирования, хроматографические и проточные методы анализа, радиоаналитические методы, химические и радиохимические технологии в атомной энергетике.

Автор и соавтор более 800 публикаций, включая 3 монографии, учебник в трех томах, 450 статей в отечественных и зарубежных научных журналах и более 40 авторских свидетельств и патентов.

**Дедков Юрий Маркович** – д.х.н., профессор кафедры общей и аналитической химии Московского государственного областного университета.

**Ведущий специалист** в области экологического анализа, спектрофотометрического анализа, химических методов защиты окружающей среды.

Опубликовано более 380 печатных работ – статей, авторских свидетельств, патентов, книг.

Одной из общих проблем экоаналитического контроля является определение содержания экотоксикантов в дисперсной фазе аэрозолей. При этом наряду с общими задачами контроля атмосферного воздуха населённых мест, существуют специфические задачи контроля воздуха

рабочей зоны, которые сводятся к определению экотоксикантов, характерных для конкретного производства. К числу последних относится контроль тяжёлых металлов в воздухе гальванических цехов. Их производственные условия отличаются в частности повышенным содержанием в аэрозолях

потенциально опасных для здоровья человека водорастворимых форм меди [1, 2].

Для суммарного определения содержания различных форм меди в аэрозолях воздуха в аналитической практике используются методики рентгенофлуоресцентного или атомно-абсорбционного анализа [3, 4], которые требуют применения дорогостоящего аналитического оборудования, не всегда имеющегося в распоряжении экоаналитических лабораторий. С точки зрения доступности аналитического оборудования и профессиональной подготовки персонала этих лабораторий наиболее привлекательными остаются фотометрические методы.

Для фотометрического определения суммарного содержания водорастворимых и твёрдофазных форм меди в аэрозолях воздуха рекомендована методика с применением в качестве фотометрического реагента диэтилдитиокарбамата натрия ( $\epsilon_{436} = 1.4 \cdot 10^4$  л/моль·см) [5], которая, помимо стадий выделения аэрозолей на фильтры и их растворения в минеральных кислотах, включает дополнительную стадию экстракционного выделения диэтилдитиокарбамата меди. Недостатком этой методики является необходимость проведения длительных и трудоёмких процедур подготовки пробы и применения токсичных органических растворителей (хлороформа или четыреххлористого углерода) для выделения аналитической формы, что делает ее ограниченно пригодной для прове-

дения массовых анализов при контроле качества воздуха рабочей зоны.

Настоящая работа посвящена разработке фотометрической методики определения водорастворимых форм меди (II) в аэрозолях воздуха, обеспечивающей возможность выполнения массовых анализов на предельно допустимом уровне её содержания. В качестве общего унифицированного решения предлагается схема анализа, включающая автономный адгезионный отбор пробы аэрозолей в режиме «on site» и методику автоматизированного фотометрического определения меди непосредственно в растворе выделенной аэрозольной фазы. Подобная схема адгезионного выделения дисперсной фазы аэрозолей ранее была апробирована на примере определения никеля в воздухе рабочей зоны гальванических цехов [6].

В качестве реагента для непосредственного определения водорастворимых форм меди выбран пикрамин-эпсилон ( $\epsilon_{550} = 4.4 \cdot 10^4$  дм<sup>3</sup>/моль·см) [7]. Этот реагент обладает соизмеримой чувствительностью и селективностью с диэтилдитиокарбаматом натрия, но не требует включения в схему анализа дополнительной стадии экстракционного выделения аналитической формы, что упрощает автоматизацию фотометрических методик. Для автоматизации методики определения водорастворимых форм меди в аэрозолях воздуха использовали метод циклического инъекционного анализа (ЦИА), обеспечивающий возможность автоматизации многостадийных методик с сохранением чувствительности на уровне их стационарных аналогов [8, 9].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Раствор ионов меди (II) 1 г/дм<sup>3</sup> готовили путём растворения соответствующей навески  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в 0.01 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Приготовленный раствор ионов меди (II) стандартизовали методом иодометрии [10]. Солянокислый раствор пикрамина-эпсилон ((2,4-динитрофенол-(6-азо-2)-1-нафтол-3,8-дисульфокислота) [7] готовили непосредственно перед экспериментом, смешением  $2.5 \cdot 10^{-5}$  М раствора реагента и 1 М  $\text{HCl}$  в соотношении (1:1). Все используемые реактивы имели квалификацию не ниже «ч.д.а.». Для адгезионного выделения дисперсной фазы аэрозолей применяли поглощающие колонки со стекловолокном. Размеры колонки – (45 ± 5) мм, диаметр – (4 ± 1) мм.

Для определения меди в выделенной дисперсной фазе аэрозолей, колонки после отбора пробы в заданных точках контролируемого объекта коммутировали в гидравлическую схему блочного циклического инъекционного анализатора собственной разработки. В состав анализатора входят: оптоволоконный спектрофотометр USB-650 Red Tide фирмы Ocean Optics (длина оптического пути 50 мм); перистальтический насос, обеспечивающий реверс направления потока; шестиходовой кран-

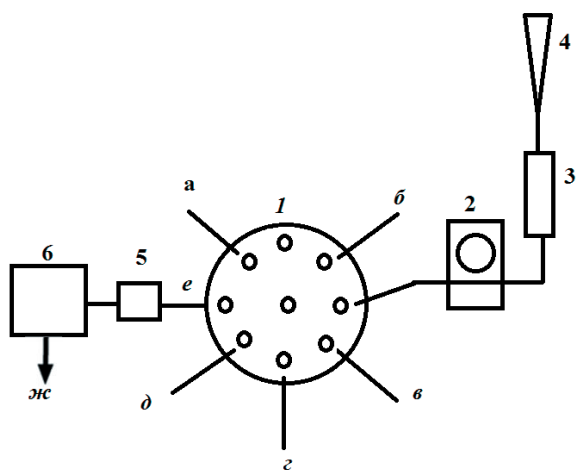


Рис. 1. Схема ЦИА определения водорастворимых форм меди в аэрозолях воздуха: 1 – кран-переключатель; 2 – реверсивный насос; 3 – колонка со стекловолокном; 4 – реакционная емкость; 5 – фильтр из пористого политетрафторэтилена; 6 – фотометрический детектор; а, б, в, г, д – линии подачи раствора меди (II), соляной кислоты, раствора реагента, воздуха, дистиллированной воды соответственно (в окончательной версии методики: а – линия подачи солянокислого раствора реагента), е – линия подачи растворов в фотометрический детектор, ж – сброс

переключатель, изготовленный из политетрафторэтилена; реакционная емкость – стеклянная ячейка (высота 50 мм, внутренний диаметр 10 мм); фильтр из пористого политетрафторэтилена; трубки для соединений из политетрафторэтилена (внутренний диаметр 0.5 мм). Управление осуществляли автоматически с помощью компьютера. Схема ЦИА, предназначенная для фотометрического определения водорастворимых форм меди в аэрозолях воздуха по реакции с пикрамин-эпсилон, представлена на рис. 1.

Для генерирования стандартных образцов содержания меди (II) в аэрозолях был разработан генератор на основе ультразвукового увлажнителя воздуха, в который помещали растворы ионов меди (II) заданной концентрации, соответствующей диапазону содержаний меди в дисперсной фазе аэрозолей от 1.5 до 40 мкг/м<sup>3</sup>.

Оптические плотности растворов измеряли на спектрофотометре Shimadzu (UVmini-1240) (*l* = 10 мм).

В качестве контрольного метода использовали пламенный вариант атомно-абсорбционной спектроскопии (атомно-абсорбционный спектрофотометр «АА-6800», производство «Shimadzu», Япония).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Выбор концентрации раствора пикрамина-эпсилон.** В первую очередь исследовали влияние концентрации фотометрического реагента на величину аналитического сигнала, получаемого в условиях ЦИА. Для этого в реакционную емкость (4) (рис. 1) последовательно подавали 0.5 см<sup>3</sup> 0.01 г/дм<sup>3</sup> раствора ионов меди (II) (а), 1.25 см<sup>3</sup> 1 М раствора HCl (б) и 0.25 см<sup>3</sup> реагента в диапазоне концентраций от 2·10<sup>-5</sup> до 4·10<sup>-3</sup> М (в). Далее в течение 60 с подавали поток атмосферного воздуха (г), обеспечивающий перемешивание растворов в реакционной емкости (4). Затем раствор из неё направляли в фотометрический детектор (6). Измерение оптической плотности проводили при длине волны 550 нм в режиме остановленного потока. Промывку коммуникации на заключительном этапе осуществляли дистиллированной водой, которую подавали по каналу (д).

Из полученных результатов (рис. 2) видно, что оптимальная концентрация реагента в фотометрируемом растворе составляет 1.25·10<sup>-5</sup> М.

**Выбор концентрации раствора HCl.** С целью выбора оптимальных условий образования аналитической формы, изучали влияние концентрации HCl. Для этого проводили серию аналогичных экспериментов при концентрациях HCl от 0.1 до 6 М. Согласно полученным данным, оптимальной концентрацией HCl в фотометрируемом растворе является 0.5 М (рис. 3).

**Время перемешивания.** Для установления минимально необходимого времени образования

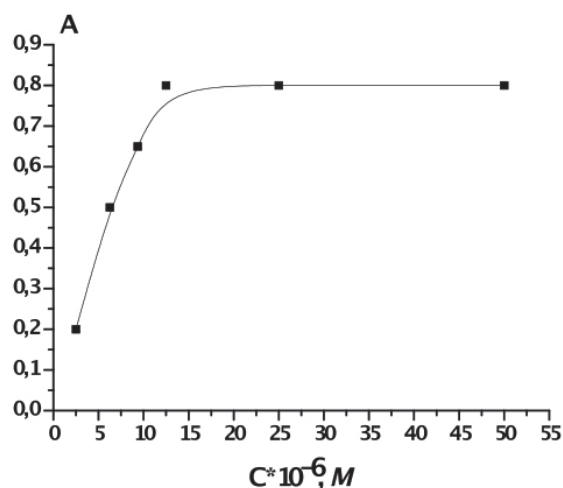


Рис. 2. Выбор оптимальной концентрации пикрамина-эпсилон

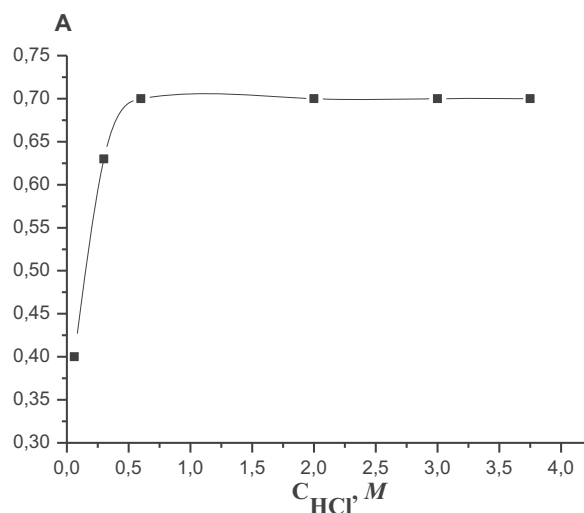


Рис. 3. Выбор оптимальной концентрации соляной кислоты

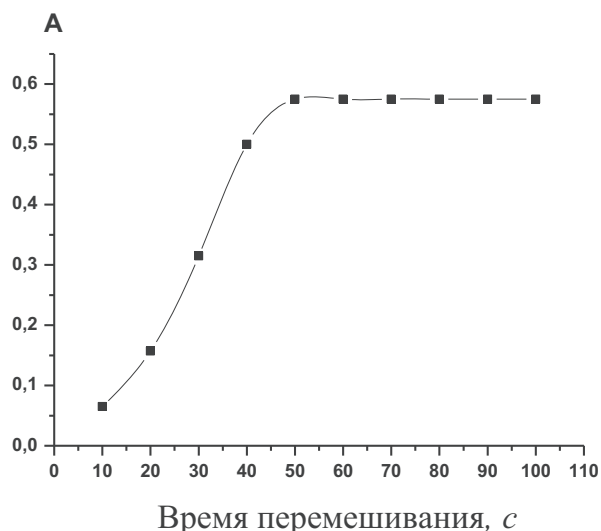


Рис. 4. Выбор минимального времени образования аналитической формы

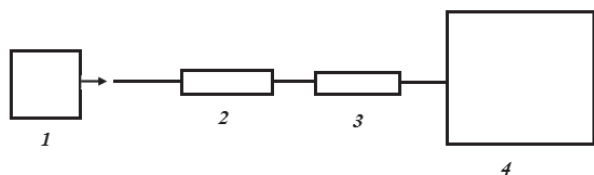


Рис. 5. Схема адгезионного выделения дисперсной фазы медьсодержащих аэрозолей: 1 – генератор аэрозолей меди; 2, 3 – поглотительные колонки со стекловолокном; 4 – аспиратор

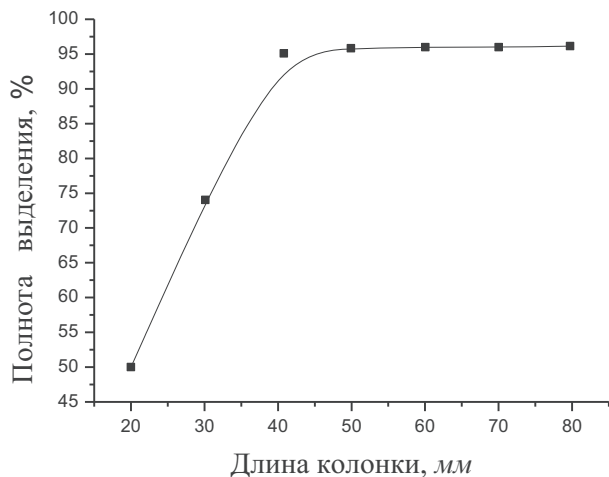


Рис. 6. Зависимость эффективности выделения медьсодержащей дисперсной фазы аэрозолей от длины колонки (время аспирирования – 15 мин, скорость аспирирования – 2 л/мин).

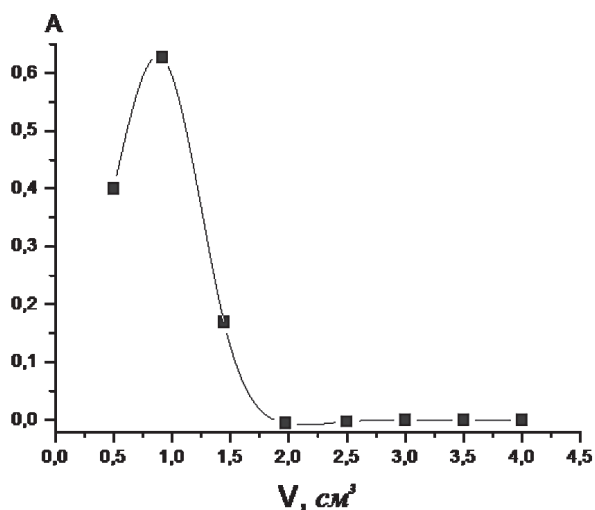


Рис. 7. Элюирование ионов меди (II) из адгезионной колонки ( $C_{\text{HCl}} = 0.5 \text{ M}$ ,  $C_{\text{реагента}} = 1.25 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ )

аналитической формы проводили аналогичные эксперименты при различных временах перемешивания растворов в реакционной емкости в диапазоне от 10 до 100 с. Как видно из полученных результатов, для полноты образования аналитической формы достаточно 50 с перемешивания растворов в реакционной емкости (рис. 4).

**Условия выделения дисперсной фазы аэрозолей.** С целью выбора оптимальной скорости выделения аэрозолей на адгезионных колонках со стекловолокном генератор аэрозолей меди (1) размещали на расстоянии  $10 \pm 2 \text{ см}$  у входа поглотительной колонки (2) (рис. 5). Поглотительную колонку (2) последовательно соединяли с аналогичной по размерам и плотности набивки стекловолокном контрольной колонкой (3), предназначенной для проверки полноты выделения дисперсной фазы аэрозолей на первой аналитической колонке. Отбираемую пробу с помощью аспиратора пропускали через две последовательно соединенные колонки с фиксированной скоростью от 1 до 5  $\text{дм}^3/\text{мин}$  в течение 15 мин. После этого колонки отсоединяли, через каждую колонку пропускали  $1.7 \text{ см}^3 0.6 \text{ M HCl}$ , далее в элюат добавляли  $0.3 \text{ см}^3 8.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  раствора пикрамин-эпсилон и измеряли оптические плотности растворов относительно дистиллированной воды (550 нм, длина оптического пути 10 мм).

Результаты исследования влияния скорости отбора пробы аэрозолей ( $v$ ) на оптические плотности элюатов, полученных из аналитической ( $A_1$ ) и контрольной ( $A_2$ ) колонок представлены в табл. 1.

Полученные данные свидетельствуют, что при отборе пробы аэрозолей через две последовательно соединенные колонки выделение аэрозолей меди (II) происходит практически только на первой колонке вплоть до скорости потока пробы 2  $\text{дм}^3/\text{мин}$ , которая и была выбрана в качестве оптимальной.

На следующем этапе изучали зависимость степени выделения аэрозолей меди от длины колонки. Длину колонки изменяли от 20 до 80 мм. На основании полученных данных (рис. 6) в качестве компромисса выбраны колонки длиной  $45 \pm 5 \text{ мм}$ , которые обеспечивают количественное выделение аэрозолей без существенного увеличения аэродинамического сопротивления.

С целью выбора оптимальных условий элюирования концентрата аэрозолей из колонки был определен минимально необходимый объем элюента. Для исключения дополнительного разведения отобранной пробы дисперсной фазы аэрозолей проверяли возможность использования в качестве элюента солянокислых растворов пикрамина-

Таблица 1

Влияние скорости отбора пробы аэрозолей на оптические плотности элюатов

| $v, \text{дм}^3/\text{мин}$ | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $A_1$                       | 0.845 | 0.850 | 0.840 | 0.850 | 0.855 |
| $A_2$                       | 0.015 | 0.015 | 0.170 | 0.340 | 0.600 |



эпсилон с концентрацией HCl, соответствующей условиям образования аналитической формы меди (II). Установлено, что для количественного элюирования аналита необходимо 2 см<sup>3</sup> элюента с концентрацией HCl в элюенте 0.5 М (рис. 7).

**Окончательная версия методики определения меди (II) в аэрозолях воздуха** включает следующую последовательность операций. С помощью аспиратора пробу воздуха пропускают через колонку со стекловолокном в течение 15 мин со скоростью 2 дм<sup>3</sup>/мин. Выбранное время выделения аэрозолей воздуха на колонке со стекловолокном позволяет проводить определение аналита на уровне среднесуточной ПДК для атмосферы населенных мест (2 мкг/м<sup>3</sup>) [11].

После этого колонку коммутируют в схему ЦИА (рис. 1) и проводят определение ионов меди (II) в дисперсной фазе аэрозолей, выделенной на колонке. Для этого через многоходовой кран-переключатель (1) с помощью реверсивного насоса (2) через колонку (3) пропускают 2 мл солянокислого раствора пикрамина-эпсилон ( $C_{\text{HCl}} = 0.5 \text{ М}$ ,  $C_{\text{регент}} = 1.25 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ) в реакционную ёмкость (4). Далее в течение 50 с в ней проводят перемешивание растворов потоком воздуха (а). Затем раствор из реакционной емкости направляют в детектор (б) через канал (е) для измерения оптической плотности. Промывку коммуникаций на заключительном этапе осуществляют дистиллированной водой, подаваемой по каналу (д).

Для измерения холостого сигнала повторяют все вышеописанные операции, за исключением элюирования аналита из колонки. Измерение холостого сигнала выполняют однократно непосредственно перед проведением анализов с подключением поглотительных колонок.

Разработанная методика была проверена на реальных пробах воздуха рабочей зоны в гальваническом цеху. Отбор проб осуществляли в двух точках у ванн меднения. Правильность предложенной методики подтвердили сравнением с методом атомно-абсорбционного спектрального анализа

Таблица 2

Результаты определения водорастворимых форм меди в аэрозолях воздуха гальванического цеха ( $n = 2$ ,  $P = 0.95$ )

| Точка отбора пробы | ЦИА, мкг/м <sup>3</sup> | ААС, мкг/м <sup>3</sup> |
|--------------------|-------------------------|-------------------------|
| № 1                | 1.7 ± 0.3               | 1.8 ± 0.2               |
| № 2                | 2.0 ± 0.2               | 1.5 ± 0.3               |

(ААСА). При этом для выделения дисперсной фазы аэрозолей использовали традиционные фильтры АФА-ХП. После проведения отбора пробы фильтры озоляли в соответствии с [12], после чего проводили определение методом ААСА содержание ионов меди (II) в приготовленных растворах. Как видно из полученных результатов (табл. 2), найденные содержания ионов меди (II) в аэрозолях методами адгезионного выделения на колонках со стекловолокном ЦИА концентрата и ААСА выделения дисперсной фазы на фильтрах практически совпадают, что подтверждает правильность получаемых результатов.

В табл. 3 представлены основные аналитические характеристики разработанной и известных методик определения меди в аэрозолях воздуха. Разработанная методика позволила сократить трудозатраты и время анализа по сравнению с известными методиками фотометрического [5] и ААСА [12] определения меди в аэрозолях воздуха.

Градуировочный график линейен в диапазоне от 1.5 до 40 мкг/м<sup>3</sup> ( $y = 1.326x + 0.074$ ). Достигнут предел обнаружения 0.5 мкг/м<sup>3</sup> (3σ) при объеме пробы воздуха 30 дм<sup>3</sup>. Границы относительной погрешности определения меди в аэрозолях воздуха по разработанной методике (при доверительной вероятности  $P = 0.95$ ) составили ± 25 %. Время одного анализа, включая время отбора пробы воздуха, составляет 20 мин.

Авторы выражают благодарность РФФИ (Грант 10-03-00007-а) за финансовую поддержку.

Таблица 3

Сравнение аналитических характеристик методик определения меди в аэрозолях воздуха.

| Характеристика   | ЦИА с выделением аэрозолей на колонках | Фотометрия с выделением аэрозолей на фильтрах [5] | ААСА с выделением аэрозолей на фильтрах [12] | РФА с выделением аэрозолей на фильтрах [13] |
|--|--|---|--|---|
| Диапазон определяемых концентраций, мкг/м <sup>3</sup> | от 1.5 до 40                           | от 1.3 до 13                                      | от 0.02 до 5                                 | от 0.2 до 5                                 |
| Объем пробы, дм <sup>3</sup>                           | 30                                     | 200   | 400  | 50  |
| Расход воздуха при пробоотборе, дм <sup>3</sup> /мин   | 2                                      | 10  | 20   | 10  |
| Время пробоотбора, мин                                 | 15                                     | 20  | 20   | 5   |

## ЛИТЕРАТУРА

1. Исидоров В.А. Введение в химическую экотоксикологию: Учебное пособие. СПб: Химиздат, 1999. 144 с.
2. Исидоров В.А. Экологическая химия: Учебное пособие для вузов. СПб: Химиздат, 2001. 304 с.
3. Определения неорганических загрязнителей в аэрозолях воздуха / Е.Н. Коржова и [др.] // Ж. аналит. химии. 2011. Т. 66, № 3. С. 228-246.
4. Морозкина Е.В., Полежаев Ю.М. Методы и проблемы пробоотбора при анализе воздуха (обзор) // Аналитика и контроль. 1999. № 3. С. 4-10.
5. МУК 1618-77. Методические указания на фотометрическое определение меди в воздухе. Вып. 1-5. М.: ЦРИА «Морфлот», 1981. 47 с.
6. Abstracts 17-th Intern. Conf. on Flow Injection Analysis Including Related Techniques Krakow, 2011. 162 p.
7. Дедков Ю.М., Колузанова В.П., Киракоян А.К. Спектрофотометрическое определения меди с пикрамин-ε // Ж. аналит. химии. 1970. Т. 25. С. 1482-1487.
8. Мозжухин А.В., Москвин А.Л., Москвин Л.Н. Циклический инъекционный анализ – новый метод проточного анализа. // Ж. аналит. химии. 2007. Т. 62, № 5. С. 527-531.
9. The Stepwise Injection Analysis as a New Opportunity for Automation of Chemical Analysis of Liquid, Gaseous and Solid-Phase / A.V. Bulatov et [al] // J. of Flow Injection Analysis. 2010. V. 27, № 1. P. 13-19.
10. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь. М.: Наука, 1990. 279 с.
11. ГН 2.1.6.695-98. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. М.: Минздрав России, 1998. 98 с.
12. МУК № 42-46-87. Методические указания по спектральным методам определения микроэлементов в объектах окружающей среды и биоматериалах при гигиенических исследованиях. М: Медицина, 1987. 57 с.
13. МУК № 4.1.1354-03. Измерение массовых концентраций ванадия, висмута, железа, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома, цинка рентгенофлуоресцентным методом в воздухе рабочей зоны. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. 10 с.

## STEPWISE INJECTION PHOTOMETRIC DETERMINATION OF COPPER WATER-SOLUBLE FORM IN THE AIR AEROSOLS

*K.S. Fulmes<sup>1</sup>, A.V. Bulatov<sup>1</sup>, L.N. Moskvina<sup>1</sup>, J.M. Dedkov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Department of Analytical Chemistry, Chemical Faculty, Saint-Petersburg State University  
Saint-Petersburg, University prsp., 26, 198504*

<sup>2</sup>*Department of General and Analytical Chemistry, Moscow Regional State University  
Moscow region, Mytischki, Str. Vera Voloshina, 24, 141014*

In the present investigation, a new automatic technique has been developed for the determination of copper water-soluble forms in the air aerosols assuming the on site adhesion isolation of copper aerosols on a fiberglass column with subsequent photometric determination of the analyte using Stepwise Injection Analysis. The selective reaction with picramin-ε (2,4-dinitrophenol-(6-azo-2)-1-naphthol-3,8-disulfonic acid) has been chosen. The concentration range are 1.5 – 40 μg/L<sup>-1</sup>. The limit of detection is 0.5 μg/L<sup>-1</sup>. Volume sample is 30 L. Time of sampling 15 min. Time of SWIA analysis – 5 min.

**Key words:** Stepwise Injection Analysis, air aerosols, copper, photometric, picramin-ε.