

## Анализ вещества

УДК 543.423

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА И ПАЛЛАДИЯ МЕТОДАМИ АТОМНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ПОСЛЕ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

© С. С. Гражулене, Г. Ф. Телегин, Н. И. Золотарева, А. Н. Редькин<sup>1</sup>*Статья поступила 10 февраля 2015 г.*

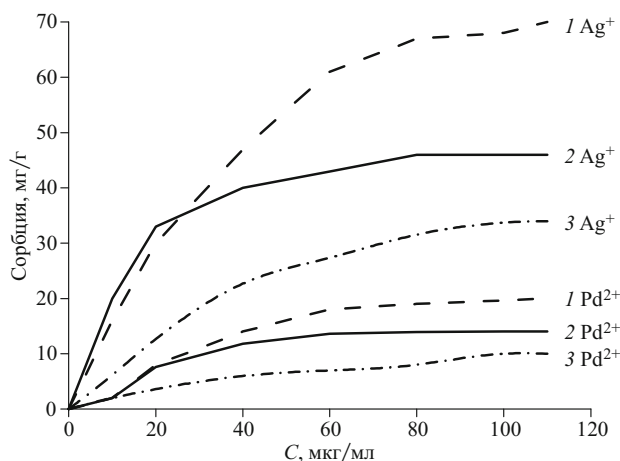
Исследованы сорбция и десорбция ионов серебра и палладия из водных растворов на углеродных нанотрубках, синтезированных при различных условиях методом осаждения из газовой фазы (CVD) и окислительно функционализированных последующей обработкой. Показано, что значительное различие в сорбционной емкости образцов, окисленных при одинаковых условиях ( $\text{HNO}_3$  конц.,  $T = 120^\circ\text{C}$ ), обусловлено изменением условий синтеза (температуры и типа катализатора). Изучены основные характеристики сорбента и показано его преимущество в сравнении с активированным углем и другими сорбентами. Исследованы изотермы сорбции  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Pd}^{2+}$  в зависимости от различных параметров, найдены оптимальные условия концентрирования элементов в динамическом режиме. Последующий анализ концентрата в элюированном растворе осуществляли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в пламени (ААС), а в твердой фазе, извлеченной из колонки, — методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом (АЭС). Продемонстрированы высокая степень концентрирования (200 – 600) и полнота извлечения (выше 95 %) исследованных элементов. Полученные в этих условиях пределы определения (ПО)  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Pd}^{2+}$  при  $K_{\text{конц}} = 300$  методом АЭС —  $5 \cdot 10^{-8}$  и  $1 \cdot 10^{-7}$  % масс.; ААС — 0,3 и 0,8 нг/мл соответственно, что на два порядка лучше, чем при прямом определении. Правильность определения подтверждена методом «введено – найдено», а также сравнением результатов обоих методов.

**Ключевые слова:** сорбция; углеродные нанотрубки; ионы серебра и палладия; пламенный атомно-абсорбционный анализ; дуговой атомно-эмиссионный анализ.

Несмотря на успехи аналитической химии в области определения малых содержаний элементов, в том числе благородных металлов (БМ), с использованием сорбционных методов концентрирования [1] поиск новых эффективных сорбентов в сочетании с простыми методами анализа, обладающими низкой себестоимостью, продолжается. Простые и эффективные угольные сорбенты давно и успешно используют в химическом анализе. Открытие новых аллотропных форм углерода, в частности, фуллеренов, углеродных нанотрубок (УНТ), графенов и их производных, способствовало интенсификации исследований в этой области. Сорбенты на основе УНТ привлекательны благодаря их высокой сорбционной емкости, быстрой кинетике массообмена, полноте сорбции и десорбции, легкости регенерации. Их с успехом применяют как в аналитических, так и препаративных целях для извлечения микроэлементов из различных технологических сред, а также в целях защиты окружающей среды

от токсичных элементов. За последние годы появилось большое количество публикаций, посвященных извлечению ионов металлов с помощью УНТ. Как правило, в качестве сорбентов используют модифицированные нанотрубки, в основном окисленные после их синтеза различными способами [2 – 6]. Почти во всех цитируемых работах обсуждается зависимость концентрации введенных таким образом функциональных групп от типа окислителя, температуры и времени обработки. Показано, что максимальной концентрации кислородсодержащих групп удастся достичь в достаточно жестких условиях окисления при использовании мощных окислителей и высоких температур. Введенные функциональные группы (карбоксильные, карбонильные) повышают отрицательный заряд поверхности углерода, увеличивая катионообменную емкость УНТ. Найдена зависимость сорбционной емкости по различным элементам от концентрации введенных кислородсодержащих групп. Однако, казалось бы, при совершенно идентичных условиях окисления способность к модификации УНТ существенным образом зависит от предыстории образца,

<sup>1</sup> ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия; e-mail: grazhule@iptm.ru



**Рис. 1.** Изотермы сорбции  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  на УНТ, модифицированных различными окислителями: 1 —  $\text{HNO}_3$  конц.; 2 —  $\text{KMnO}_4$ ; 3 — без обработки ( $T$  синтеза УНТ  $400^\circ\text{C}$ , катализатор Ni)

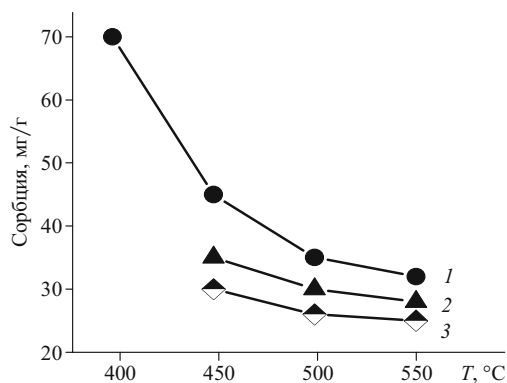
а именно, от его морфологии, в значительной степени обусловленной условиями синтеза. В случае метода каталитического осаждения из газовой фазы (CVD) — это температура и вид катализатора [7, 8]. С нашей точки зрения, отсутствие четкого понимания взаимосвязи физико-химических свойств с условиями синтеза УНТ приводит к получению противоречивых сорбционных характеристик для одних и тех же объектов, что сдерживает широкое практическое использование УНТ в качестве сорбента. В нашей предыдущей работе [9] показаны принципиальные перспективы использования УНТ как сорбента для концентрирования ионов различных металлов из водных растворов. Настоящая работа посвящена изучению процесса концентрирования ионов серебра и палладия на УНТ в зависимости от условий синтеза сорбента (температуры и катализатора) и последующей модификации. Постановка задачи продиктована как аналитическими целями (нахождение оптимальных условий концентрирования, снижение пределов обнаружения), так и необходимостью дальнейшего изучения возможностей УНТ для извлечения элементов из различных технологических растворов и объектов окружающей среды. Серебро и палладий представляют интерес с точки зрения обоих аспектов, причем для их извлечения из больших объемов растворов зачастую важен экономический фактор, связанный с максимальной емкостью сорбента. Так, в последнее время для очистки воды и микробиологического контроля используют фильтры, импрегнированные серебром в концентрациях от 50 до 200 нг/мл. Ионы серебра, обнаруженные в естественных водных источниках, могут также служить геохимическим индикатором серебросодержащих месторождений. С другой стороны, информация о продуктах взаимодействия серебра с жизненно важными компонентами, такими как витамины E и  $\text{B}_{12}$ , а также селеном и медью, привлекает внимание из-за предполагаемой токсичности этих продуктов [10]. Важную биологическую роль играют и другие металлы плати-

новой группы. Долгое время из-за невысокой распространенности и инертности БМ их токсичность всерьез не рассматривали. Однако по мере интенсивного применения, например, палладия в автомобильных двигателях его концентрация в окружающей среде значительно увеличилась, что привлекло внимание медиков и биологов. Так, установлено, что палладий является одним из сильнейших аллергенов [3]. И конечно, не потеряла актуальности необходимость создания новых экономичных методов анализа технологических растворов и геологических образцов. Хотя существует множество высокочувствительных методов определения серебра и палладия (эмиссионная и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, ААС с электротермической атомизацией) в сочетании с различными методами концентрирования, ААС с атомизацией в пламени выгодно отличается от них своей экономичностью и существенно меньшим (зачастую отсутствующим) матричным эффектом, что предполагает ее успешное использование при высоких концентрациях матричных элементов в анализе сложных проб. Не потеряла своего значения и АЭС с дуговым разрядом, не требующая растворения концентрата или дополнительного извлечения аналита. Поэтому разработка эффективных способов концентрирования платиновых металлов из различных сред с последующим атомно-спектрометрическим определением представляется целесообразной.

Используемые в работе образцы УНТ синтезированы методом CVD при  $400 - 550^\circ\text{C}$  [11], расходе этанола 1 мл/мин, скорости газа-носителя (аргона) 1 л/ч. Предкатализатором служил нитрат никеля, который непосредственно перед осаждением УНТ термически разлагали. Осажденные УНТ после синтеза отмывали от катализатора 30 %-ной  $\text{HNO}_3$ , затем промывали дважды деионированной водой, высушивали, просеивали через сито и подвергали окислительной модификации.

Ранее нами показано [7, 8], что наибольшей способностью к окислительной модификации обладают образцы УНТ, полученные при более мягких условиях синтеза ( $400^\circ\text{C}$ , катализатор Ni), что обусловлено большей дефектностью образующейся в этих условиях поверхности. На рис. 1 представлены изотермы сорбции  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Pd}^{2+}$  на модифицированных УНТ в зависимости от вида окислителя, используемого для модификации:  $\text{HNO}_3$  конц. при  $120^\circ\text{C}$  в течение 1 ч и 5 %-ный раствор  $\text{KMnO}_4$  при  $90^\circ\text{C}$  в течение 3 ч, а также на немодифицированных образцах после синтеза.

Обработку выполняли в аналитическом автоклаве при температуре  $90 - 120^\circ\text{C}$ . Сорбция обоих элементов максимальна при обработке концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Снижение температуры обработки приводит к существенному уменьшению сорбции. Обработка раствором  $\text{KMnO}_4$  (кривые 2) менее эффективна, чем  $\text{HNO}_3$ . Немодифицированные образцы УНТ (кривые

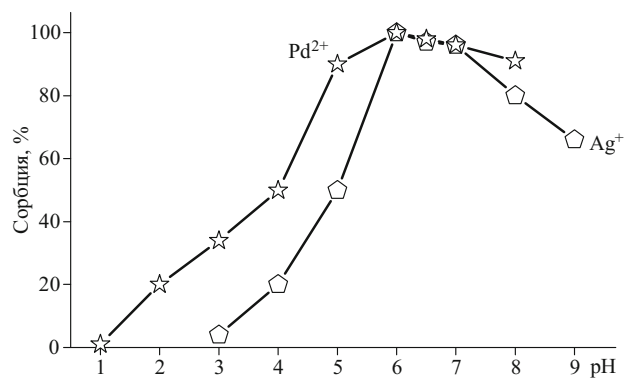


**Рис. 2.** Сорбционная емкость окисленных УНТ по  $\text{Ag}^+$  в зависимости от катализатора и температуры их синтеза: 1 — Ni, 2 — Co, 3 — Fe

3) демонстрируют более низкие значения сорбционной емкости. Характер зависимости сорбции от типа и условий обработки сохраняется для всех образцов, однако ее значение существенно меняется в зависимости от их генезиса. На рис. 2 приведена зависимость сорбционной емкости по ионам серебра УНТ, полученных при различных температурах синтеза (от 400 до 550 °С), различных катализаторах (никель, кобальт, железо) и окисленных в описанных выше оптимальных условиях.

Видно, что максимальной емкостью (70 и 20 мг/г по сереbru и палладию соответственно) обладают образцы, полученные при  $T = 400$  °С на никелевом катализаторе. Полученные значения значительно превышают данные, опубликованные в работе [10] для УНТ, что, по-видимому, обусловлено различной морфологией образцов, а также приведенные в работах [12, 13] для известных сорбентов (амберлита XAD-16 и 2-меркаптобензотиазол-силикагеля). Материал, синтезированный при вышеприведенных условиях, обладает также наилучшими насыпными характеристиками и оптимален для набивки колонок. Известно, что понятие эффективности сорбента, помимо его физико-химических свойств (емкости, селективности, полноты извлечения, кинетики и др.), включает также их воспроизводимость для различных партий сорбента, стабильность и надежность регенерации, а также рентабельность процессов разделения (извлечения), что особенно существенно при крупномасштабном практическом использовании. Воспроизводимость результатов при использовании таких колонок сохраняется в течение нескольких лет. Аналогичная зависимость наблюдается и для ионов палладия.

Для приготовления сорбционной колонки порошок УНТ после модификации и охлаждения автоклава, промывки и сушки просеивали через сито с размером отверстий 60 меш. Небольшими порциями 50 мг УНТ через стеклянную воронку помещали во фторопластовую трубку (30 × 2,5 мм). Верх и низ колонки закрывали пробками из стекловолокна. Колонку промывали 1 М  $\text{HNO}_3$ , дважды деионированной водой и

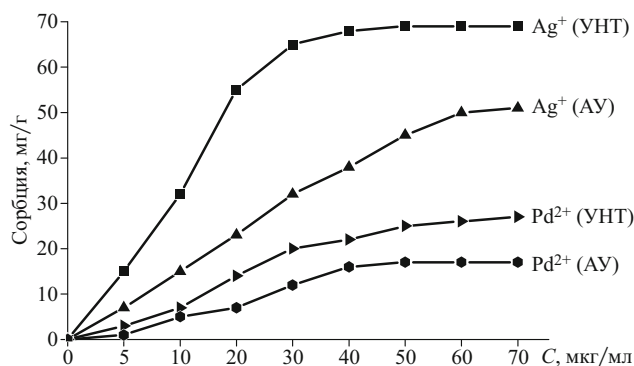


**Рис. 3.** Зависимость сорбции  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  от pH растворов ( $C$  элементов — 10 мкг/мл)

3 мл буферного раствора с требуемым значением pH. Рабочие растворы серебра и палладия для сорбции готовили разбавлением стандартных растворов (1000 мкг/мл). Необходимое для каждого элемента значение pH устанавливали с помощью 0,1 М  $\text{HCl}$  и 0,1 М  $\text{NH}_4\text{OH}$ . На рис. 3 представлена зависимость сорбции  $\text{Pd}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  от pH растворов в виде отношения сорбции при различных pH к их максимальной сорбции в оптимальных условиях. Видно, что оптимальные значения pH составляют 5–7 и 6–7 для  $\text{Pd}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  соответственно.

Для элюирования элементов из колонки использовали 2 мл 0,5 М  $\text{HNO}_3$ . Растворы пропускали через колонку, используя перистальтический насос 040KC1A (Швеция). Оптимальная скорость элюирования составляла 2,0 мл/мин. Степень извлечения элементов определяли по разности между исходной концентрацией и найденной в элюате. Регенерацию колонки осуществляли 1,0 М  $\text{HNO}_3$  с последующим промыванием дистиллированной водой. Установлено, что без потери сорбционных свойств и стабильности сорбента колонки выдерживают более 100 циклов регенерации.

Концентрацию элементов в растворах определяли методом ААС с использованием спектрометра ААС-3 при стандартных условиях. Содержание элементов в твердой фазе сорбента без элюирования концентрата определяли методом АЭС с помощью спектрометра PGS-2 с решеткой 651 штр/мм, обеспечивающей обратную линейную дисперсию 0,74 нм/мм. В качестве источника возбуждения спектра использовали дугу постоянного тока 10 А. Пробу набивали в нижний электрод (анод) типа «рюмка». Кратер «рюмки» имел глубину и диаметр 4 мм, толщину стенок 1 мм и шейку диаметром 2,5 мм и высотой 4 мм. Конец верхнего электрода был заточен на конус. Расстояние между электродами составляло 4 мм. Использовали трехлинзовую систему освещения щели и фотоэлектрическую регистрацию спектра на основе линеек ПЗС. Ранее нами найдено [14], что оптимальным является соотношение УНТ к графиту, равное 1:19. В этом случае испарение элементов в плазму дуги происходит более равномерно и интенсивность спектральных линий



**Рис. 4.** Изотермы сорбции ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Pd}^{2+}$  ( $\text{pH} = 6,0 - 6,5$ ) на окисленных УНТ (температура синтеза УНТ  $T = 400^\circ\text{C}$ , катализатор Ni) и на окисленном активированном угле

увеличивается. Поэтому при выполнении анализа концентрата его предварительно смешивали с графитовым порошком именно в таком соотношении. Анализ выполняли с применением образцов сравнения, приготовленных на основе графитового порошка квалификации осч 8–4. Примеси вводили в графитовый порошок в виде оксидов особой чистоты. Всю серию образцов сравнения готовили методом последовательного разбавления головного эталона с концентрацией примесей 0,1 % масс. Для соответствия состава анализируемого образца и образцов сравнения последние смешивали с отмытыми от катализатора после синтеза УНТ также в соотношении 19:1.

**Таблица 1.** Характеристики концентрирования ионов металлов на микроколонке с УНТ ( $K_{\text{конц}} = 300$ ) с последующим анализом элюата методом ААС

| Элемент          | Сорбция, мкг | Десорбция, мкг | Полнота извлечения, % | $C_{\text{lim}}$ , нг/мл (прямой метод) | $C_{\text{lim}}$ , нг/мл (с концентрированием) |
|------------------|--------------|----------------|-----------------------|---|--|
| $\text{Ag}^+$    | 0,493        | 0,478          | 97,0                  | 80                                      | 0,3  |
| $\text{Pd}^{2+}$ | 0,492        | 0,462          | 94,0                  | 500                                     | 0,8  |

**Таблица 2.** Результаты атомно-абсорбционного определения  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Pd}^{2+}$  методом «введено – найдено» ( $n = 10$ ;  $P = 0,95$ )

| Объект анализа                      | $\text{Ag}^+$ , нг/мл |                | $\text{Pd}^{2+}$ , нг/мл |                |
|-------------------------------------|-----------------------|----------------|--------------------------|----------------|
|                                     | введено               | найдено        | введено                  | найдено        |
| $\text{H}_2\text{O}$ питьевая       | 0                     | —              | 0                        | —              |
|                                     | 10                    | $9,8 \pm 0,7$  | 5                        | $4,9 \pm 0,9$  |
|                                     | 15                    | $14,8 \pm 0,8$ | 10                       | $10,0 \pm 0,8$ |
| $\text{H}_2\text{O}$ деионированная | 0                     | —              | 0                        | —              |
|                                     | 10                    | $10,0 \pm 0,7$ | 5                        | $5,0 \pm 0,5$  |
|                                     | 15                    | $14,9 \pm 0,9$ | 10                       | $9,9 \pm 0,4$  |

**Таблица 3.** Результаты определения  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Pd}^{2+}$  в концентрате на УНТ методами ААС и АЭС ( $n = 4$ ;  $P = 0,95$ )

| Элемент          | Введено, мг | ААС               |       | АЭС               |       |
|------------------|-------------|-------------------|-------|-------------------|-------|
|                  |             | найдено, мг       | $S_r$ | найдено, мг       | $S_r$ |
| $\text{Ag}^+$    | 0,05        | $0,048 \pm 0,005$ | 0,06  | $0,042 \pm 0,009$ | 0,14  |
| $\text{Pd}^{2+}$ | 0,03        | $0,027 \pm 0,004$ | 0,09  | $0,025 \pm 0,008$ | 0,20  |

Результаты концентрирования элементов на УНТ, а также относительные пределы их определения ( $C_{\text{lim}}$ ) приведены в табл. 1. Видно, что при коэффициенте концентрирования ( $K_{\text{конц}}$ ), равном 300, относительные пределы определения элементов на два порядка ниже по сравнению с прямым анализом. Правильность определения проверяли методом «введено – найдено» (табл. 2)

Правильность определения элементов, свидетельствующая об отсутствии систематических погрешностей, подтверждена сравнением с результатами атомно-эмиссионного анализа (табл. 3). В табл. 3 продемонстрирована хорошая воспроизводимость определения обоими методами. Пределы атомно-эмиссионного определения  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Pd}^{2+}$  при их концентрировании на УНТ ( $K_{\text{конц}} = 300$ ) составили  $5 \cdot 10^{-8}$  и  $1 \cdot 10^{-7}$  % масс. соответственно. ПО в обоих методах ( $C_{\text{lim}}$ ) оценивали по нижней точке градуировочного графика, полученной с приемлемой точностью [15]. Полученный ПО для ионов  $\text{Ag}^+$  в два раза ниже, чем приведенный в работе [10] при близких условиях анализа (модифицированные УНТ, ААС). Необходимо отметить, что в работе [10], так же как и ранее в нашей статье [9], показано отсутствие влияния значительного избытка ряда посторонних ионов, что позволяет проводить анализ более сложных образцов, в частности геологических объектов [10].

Из рис. 4, на котором показаны изотермы сорбции  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Pd}^{2+}$  на разных сорбентах, видно, что полученные нами УНТ превосходят по сорбционным характеристикам окисленный в аналогичных условиях активированный уголь (АУ): сорбционная емкость УНТ превышает аналогичную характеристику АУ примерно вдвое.

Сравнительные характеристики различных сорбентов для палладия (относительные пределы обнаружения при различных факторах концентрирования), приведенные в работе [16], в большинстве случаев свидетельствуют о преимуществе УНТ. Однако, с нашей точки зрения, такие сравнительные результаты не вполне корректны, так как они получены для различных условий и методов анализа.

Таким образом, в результате проделанной работы показано, что различие условий синтеза (температуры и типа катализатора) приводит к изменению способности УНТ к модификации и в конечном итоге — изменению сорбции  $\text{Ag}^+$  от 25 до 70, а  $\text{Pd}^{2+}$  — от 8 до 28 мг/г для образцов, окисленных при одинаковых условиях ( $\text{HNO}_3$  конц.,  $T = 120^\circ\text{C}$ ). Найденны оптимальные условия концентрирования  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  с их последующим определением методом ААС в элюате или методом дуговой АЭС в концентрате на УНТ, т.е. в твердой фазе сорбента на колонке. Продемонстрированы высокая степень концентрирования (200 – 600) и полнота извлечения (выше 95 %) изученных элементов. Правильность определений подтверждена сравнением результатов ААС и АЭС. Показаны существенно



большая сорбционная емкость УНТ и более низкие пределы обнаружения в сравнении с активированным углем и опубликованными литературными данными для УНТ и других сорбентов. В качестве преимуществ УНТ необходимо отметить быструю кинетику массобмена, а также простоту и экономичность как концентрирования, так и анализа при использовании УНТ по сравнению с другими сорбентами, что существенно для решения аналитических, технологических задач и проблем окружающей среды.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Золотов Ю. А., Цизин Г. И., Дмитриенко С. Г., Моросанова Е. И.** Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. — М.: Наука, 2007. — 320 с.
2. **Rao G. P., Lu C., Su F.** Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review / *Sep. Purif. Technol.* 2007. Vol. 58. N 1. P. 224 – 231.
3. **Pyrzyska K.** Recent advances in solid-phase extraction of platinum and palladium / *Talanta.* 1998. Vol. 47. P. 841 – 848.
4. **Li Y. H., Ding J., Luan Z., Dia Z., Zhu Y., Xu C., Wu D., Wei B.** Competitive adsorption of Pb, Cu and Cd ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes / *Carbon.* 2003. Vol. 41. P. 2787 – 2797.
5. **Tofighy M. A., Mohammadi T.** Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets / *J. Hazard. Mater.* 2011. Vol. 185. P. 140 – 146.
6. **Valcárcel M., Cárdenas S., Simone B. M., Moliner-Martínez Y., Lucena R.** Carbon nanostructures as sorbent materials in analytical processes / *Trends Anal. Chem.* 2008. Vol. 27. P. 34 – 41.
7. **Гражулене С. С., Редькин А. Н., Телегин Г. Ф., Баженов А. В., Фурсова Т. Н.** Сорбционные свойства углеродных нанотрубок в зависимости от температуры их синтеза и последующей обработки / *Журн. аналит. химии.* 2010. Т. 65. № 7. С. 699 – 706.
8. **Гражулене С. С., Редькин А. Н., Телегин Г. Ф.** Исследование корреляций между физико-химическими свойствами углеродных нанотрубок и типом катализатора для их синтеза / *Журн. аналит. химии.* 2012. Т. 67. № 5. С. 479 – 484.
9. **Гражулене С. С., Редькин А. Н., Телегин Г. Ф., Золотарева Н. И.** Исследование углеродных наноматериалов как потенциальных сорбентов для концентрирования примесей в атомно-спектроскопических методах анализа / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2008. Т. 74. № 9. С. 7 – 11.
10. **Ding Q., Liang P., Song F., Xiang A. M.** Separation and Preconcentration of Silver Ion using Multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction sorbent / *Sep. Sci. Technol.* 2006. Vol. 41. P. 2723 – 2732.
11. **Редькин А. Н., Кипин В. А., Маляревич Л. В.** Синтез углеродных волокнистых наноматериалов из паров этанола на никелевом катализаторе / *Неорг. материалы.* 2006. Т. 42. № 3. С. 284 – 287.
12. **Tunceli A., Türker A. R.** Flame atomic absorption spectrometric determination of silver after preconcentration on Amberlite XAD-16 resin from thiocyanate solution / *Talanta.* 2000. Vol. 51. P. 889 – 894.
13. **Safavi A., Iranpoor N., Saghri N.** Directly silica bonded analytical reagents: synthesis of 2-mercaptobenzothiazole-silica gel and its application as a new sorbent for preconcentration and determination of silver ion using solid-phase extraction method / *Sep. Purif. Technol.* 2004. Vol. 40. N 3. P. 303 – 308.

14. **Гражулене С. С., Золотарева Н. И., Телегин Г. Ф., Редькин А. Н.** Атомно-спектроскопические методы анализа природных объектов с использованием углеродных нанотрубок для сорбционного концентрирования микропримесей / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2012. Т. 78. № 8. С. 16 – 19.
15. **Экспериандова Л. П., Беликов К. Н., Химченко С. В., Бланк Т. А.** Еще раз о пределах обнаружения и определения / *Журн. аналит. химии.* 2010. Т. 65. № 3. С. 229 – 234.
16. **Afzali D., Jamshidi R., Ghaseminezhad S., Afzali Z.** Preconcentration procedure trace amounts of palladium using modified multiwalled carbon nanotubes sorbent prior to flame atomic absorption spectrometry / *Arabian J. Chem.* 2012. Vol. 5. N 4. P. 461 – 466.

## REFERENCES

1. **Zolotov Yu. A., Tsizin G. I., Dmitrienko S. G., Morosanova E. I.** Sorbtionnoe kontsentrirvanie mikrokomponentov iz rastvorov. Primenenie v neorganicheskom analize. — Moscow: Nauka, 2007. — 320 p. [in Russian].
2. **Rao G. P., Lu C., Su F.** Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review / *Sep. Purif. Technol.* 2007. Vol. 58. N 1. P. 224 – 231.
3. **Pyrzyska K.** Recent advances in solid-phase extraction of platinum and palladium / *Talanta.* 1998. Vol. 47. P. 841 – 848.
4. **Li Y. H., Ding J., Luan Z., Dia Z., Zhu Y., Xu C., Wu D., Wei B.** Competitive adsorption of Pb, Cu and Cd ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes / *Carbon.* 2003. Vol. 41. P. 2787 – 2797.
5. **Tofighy M. A., Mohammadi T.** Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets / *J. Hazard. Mater.* 2011. Vol. 185. P. 140 – 146.
6. **Valcárcel M., Cárdenas S., Simone B. M., Moliner-Martínez Y., Lucena R.** Carbon nanostructures as sorbent materials in analytical processes / *Trends Anal. Chem.* 2008. Vol. 27. P. 34 – 41.
7. **Grazhulene S. S., Red'kin A. N., Telegin G. F., Bazhenov A. V., Fursova T. N.** Sorbtionnyye svoystva ugleodnykh nanotrubok v zavisimosti ot temperatury ikh sinteza i posleduyushchei obrabotki / *Zh. Analit. Khimii.* 2010. Vol. 65. N 7. P. 699 – 706 [in Russian].
8. **Grazhulene S. S., Red'kin A. N., Telegin G. F.** Issledovanie korrelyatsii mezhdru fiziko-khimicheskimi svoystvami ugleodnykh nanotrubok i tipom katalizatora dlya ikh sinteza / *Zh. Analit. Khimii.* 2012. Vol. 67. N 5. P. 479 – 484 [in Russian].
9. **Grazhulene S. S., Red'kin A. N., Telegin G. F., Zolotareva N. I.** Issledovanie ugleodnykh nanomaterialov kak potentsial'nykh sorbentov dlya kontsentrirvaniya primesei v atomno-spektroskopicheskikh metodakh analiza [Study of carbon nanomaterials (CNM) as potential sorbents for admixture concentration in atomic-spectroscopic procedures of analysis] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2008. Vol. 74. N 9. P. 7 – 11 [in Russian].
10. **Ding Q., Liang P., Song F., Xiang A. M.** Separation and Preconcentration of Silver Ion using Multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction sorbent / *Sep. Sci. Technol.* 2006. Vol. 41. P. 2723 – 2732.
11. **Red'kin A. N., Kipin V. A., Malyarevich L. V.** Sintez ugleodnykh voloknistykh nanomaterialov iz parov etanola na nikel'evom katalizatore / *Neorg. Mater.* 2006. Vol. 42. N 3. P. 284 – 287 [in Russian].
12. **Tunceli A., Türker A. R.** Flame atomic absorption spectrometric determination of silver after preconcentration on Amberlite XAD-16 resin from thiocyanate solution / *Talanta.* 2000. Vol. 51. P. 889 – 894.
13. **Safavi A., Iranpoor N., Saghri N.** Directly silica bonded analytical reagents: synthesis of 2-mercaptobenzothiazole-silica gel and its application as a new sorbent for preconcentration and determination of silver ion using solid-phase extraction method / *Sep. Purif. Technol.* 2004. Vol. 40. N 3. P. 303 – 308.

14. **Grazhulene S. S., Zolotareva N. I., Telegin G. F., Red'kin A. N.** Atomno-spektroskopicheskie metody analiza prirodnykh ob'ektov s ispol'zovaniem uglerodnykh nanotrubok dlya sorbtionnogo kontsentrirvaniya mikroprimesei [Atomic spectroscopic methods of analysis of natural objects using carbon nanotubes for sorption preconcentration of trace components] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 8. P. 16 – 19 [in Russian].
15. **Éksperiandova L. P., Belikov K. N., Khimchenko S. V., Blank T. A.** Eshche raz o predelakh obnaruzheniya i opredeleniya / *Zh. Analit. Khimii.* 2010. Vol. 65. N 3. P. 229 – 234.
16. **Afzali D., Jamshidi R., Ghaseminezhad S., Afzali Z.** Preconcentration procedure trace amounts of palladium using modified multiwalled carbon nanotubes sorbent prior to flame atomic absorption spectrometry / *Arabian J. Chem.* 2012. Vol. 5. N 4. P. 461 – 466.

УДК 54.084:543.381

## УСТРОЙСТВО ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ВОДЕ С ФОТОХИМИЧЕСКИМ ПЕРСУЛЬФАТНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ В СИСТЕМЕ НЕПРЕРЫВНОГО ГАЗОВОГО ПОТОКА И ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

© М. Б. Зобков, М. В. Зобкова<sup>1</sup>

*Статья поступила 6 марта 2015 г.*

Предложено автоматизированное простое в изготовлении устройство для определения органического углерода в пресных природных, загрязненных и сточных водах. Принцип действия устройства основан на фотохимическом окислении органического вещества пробы воды в присутствии персульфата аммония в системе непрерывного газового потока до  $\text{CO}_2$  с последующим определением его количества с помощью ИК-Фурье спектрометра. Важными преимуществами устройства перед серийными образцами являются простота конструкции и возможность его изготовления в виде дополнительного модуля к ИК-Фурье спектрометру. Устройство позволяет определять общий, растворенный и взвешенный органический углерод при содержании последнего до 470 мг/л. Стандартное отклонение в диапазоне определения от 5,5 до 21 мг/л составляет 0,1 мг/л, а при введении внутреннего стандарта — 0,5 мг/л. Предел определения углерода — 0,5 мг/л.

**Ключевые слова:** устройство; органический углерод; фотохимическое окисление; химический анализ; персульфат аммония; ИК-Фурье спектрометр.

Органическое вещество (ОВ) — неотъемлемый компонент водных экосистем, оно может образовываться в самом водоеме или поступать с водосборной территории, в том числе со сточными водами. ОВ является важной характеристикой каждого водного объекта, а также показателем качества природных, питьевых и сточных вод. В настоящее время для определения его содержания в воде широко используют косвенные показатели, такие как химическое потребление кислорода (ХПК), перманганатная окисляемость (ПО) и цветность, тогда как концентрация органического углерода является прямым химическим показателем, отражающим количество ОВ в воде. Вместе с тем стоимость промышленных анализаторов органического углерода достаточно высока, и их приобретение не всегда может быть экономически оправдано. В этой связи актуальным является создание дополнительного модуля

для многофункционального оборудования (ИК-Фурье спектрометра), который позволит внедрить определение органического углерода в производственный цикл химической лаборатории. В связи с этим основной задачей данной работы являлось создание автоматизированного, простого в изготовлении устройства для эффективного определения растворенного, взвешенного и общего органического углерода в пробах природной, загрязненной и сточной воды.

В настоящее время существует достаточно большое число методик определения органического углерода ( $C_{\text{орг}}$ ), которые основаны на принципиально различных подходах. Однако необходимо отметить, что не все из них позволяют получать надежные данные по содержанию  $C_{\text{орг}}$  в поверхностных водах суши. Существующие методики различаются по способу разложения ОВ: сжигание в высокотемпературной печи при температуре 600 – 1000°С [1 – 4], обработка окислителями либо фотохимическое разложение ультрафиолетовым излучением [5 – 7]. Продукты окисле-

<sup>1</sup> ФГБУН институт водных проблем Севера Карельского научного центра Российской академии наук, г. Петрозаводск, Россия; e-mail: duet@onego.ru