



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online).

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 543.442.5

ATOMIC ABSORPTION AND ATOMIC EMISSION WITH INDUCTIVE CONNECTED PLASMA AND X-RAY FLUORESCENT DETECTION OF ZINC AND COPPER IN SOIL

Oleg I. Yurchenko, Tetyana V. Chernozhuk, Oleksii A. Kravchenko, Alexandr N. Baklanov*

V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

19 January 2021

Abstract

The optimal conditions for the flame atomic absorption determination of Zinc and Copper are found. The optimal concentration of Triton X-100 was 4%, and the sonication time was 15 min. The results of the determination were reliably confirmed by X-ray fluorescence and atomic emission analysis methods with inductively coupled plasma. The use of non-ionic surfactant allowed to reduce the surface tension of the analyzed solution, increase its dispersion and the reducing properties of the flame. This made it possible to increase the sensitivity of the atomic absorption determination of copper by 1.5 times and zinc by 1.6 times. Soil sample preparation was performed using ultrasound and surfactants. The content of analytes in the soil was determined using acetylacetonates of copper and zinc as standard samples of the composition, which significantly increased the precision and accuracy of metal determination. By varying the mass of the sample and the "added - found" method, it is shown that the systematic error is insignificant.

Keywords: soil; sample preparation; ultrasound; Triton X-100; atomic absorption spectroscopy; atomic emission spectroscopy with inductive coupled plasma; X-ray fluorescent analysis; Copper; Zinc; acetylacetonates of Copper and Zinc.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЕНТНЕ, АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ТА АТОМНО-ЕМІСІЙНЕ З ІНДУКТИВНО-ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ ВИЗНАЧЕННЯ ЦИНКУ ТА КУПРУМУ В ҐРУНТІ

Олег І. Юрченко, Татяна В. Черножук, Олексій А. Кравченко, Олександр М. Бакланов

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків, майдан Свободи 461022, Україна

Анотація

Знайдені оптимальні умови полуменевого атомно-абсорбційного визначення Цинку та Купруму. Оптимальна концентрація Тритон X-100 склала 4%, а час обробки ультразвуком – 15 хв. Результати визначення надійно підтверджені методами рентгенофлуоресцентного та атомно-емісійного аналізу з індуктивно-зв'язаною плазмою. Використання неіоногенної поверхнево-активної речовини (НІАР) дозволило зменшити поверхневий натяг аналізованого розчину, збільшити його дисперсійність та відновні властивості полум'я. Це дало можливість підвищити чутливість атомно-абсорбційного визначення Купруму в 1.5, а Цинку в 1.6 рази. Проведено пробопідготовку ґрунту з використанням ультразвуку та ПАР. Вміст аналітів в ґрунті визначено з використанням ацетилацетонів купруму та цинку як стандартних зразків складу, що дозволило значно підвищити прецизійність та точність визначення металів. Шляхом варіювання маси зразку та методом «введено – знайдено» показано, що систематична похибка є незначущою.

Ключові слова: ґрунт; пробопідготовка; ультразвук; Тритон X-100; атомно-абсорбційна спектроскопія; атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою; рентгенофлуоресцентний аналіз; Купрум; Цинк; ацетилацетонати купруму та цинку.

*Corresponding author: e-mail address: baklanov_oleksandr@meta.ua

© 2022 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v30i2.223394

Вступ

Відходи газовидобувної промисловості є однією з причин забруднення навколишнього середовища, особливо забруднення ґрунту. Екологічне забруднення мікроелементами є загальносвітовою проблемою та може мати значний вплив на навколишнє середовище, і, в кінцевому підсумку, на здоров'я людини, оскільки вони можуть легко переноситись з ґрунту до харчового ланцюга людини через продукти харчування та кормові культури. Забруднювачами ґрунту можуть бути не тільки метали, але і їх радіонукліди. Тому їх контроль в ґрунті має велике значення [1–6].

В ґрунті метали переважно знаходяться у вигляді сполук з органічними речовинами. Органічна частина ґрунту, яка має назву гумус, є сумішшю складних органічних речовин, які утворилися в результаті фізико-хімічного розкладання органічних речовин та організмів. Гумус містить близько 50 % Карбону у вигляді білків, амінокислот, вуглеводів, лігніну, природних смол. Усі ці сполуки беруть участь в реакціях вторинного синтезу, що призводить до утворення гумінових кислот [7; 8].

Сьогодні визначення аналітів в багатокомпонентних зразках проводять сучасними аналітичними методами, в тому числі методами атомно-абсорбційної спектроскопії, атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою, рентгенофлуоресцентного аналізу [9–14]. Особливу роль відіграють пробопідготовка, використання модифікованих середовищ, стандартні зразків складу, відповідність вимогам «зеленої хімії», мініатюризація та автоматизація [15; 16]. Високоєфективним способом пробопідготовки є використання ультразвукового випромінювання [17–21].

Мета роботи – розробка простих високочутливих та селективних методик атомно-абсорбційного, атомно-емісійного з індуктивно-зв'язаною плазмою та рентгенофлуоресцентного визначення Цинку та Купруму в ґрунтах біля газовидобувної свердловини з використанням ультразвукової обробки, водних розчинів поверхнево-активних речовин (ПАР) та ацетилацетонатів металів як стандартних зразків складу.

Експериментальна частина

В роботі використані атомно-абсорбційний спектрометр іСЕ 3000, лампи з порожнистим катодом, полум'я ацетилен-повітря; атомно-емісійний спектрометр з індуктивно-

зв'язаною плазмою іСАР 6300 DUO: швидкість плазмо- утворюючого потоку аргону – 12 л/хв., потужність плазми – 1350 Вт, швидкість додаткового потоку аргону – 1.5 л/хв., режим спостереження плазми-аксіальний, потік аргону в розпорощувачі – 0.55 л/хв., швидкість обертання насосу – 50 об/хв., час інтегрування сигналу – 20 с., 5 паралельних вимірювань, довжина хвилі, нм: Цинк – 213.856; Купрум – 327.396; рентгенофлуоресцентний спектрометр VRA – 30 (реєстрація лінії L_{α} літію, яка збуджувалась випромінюванням трубки з молібденовим анодом – напруга 52 кВ, струм 75 мА, кристал аналізатор L_i - F 200). Ультразвукова баня, модель PS-20, потужність 120 Вт, частота 40 кГц. Для зважування використовували ваги лабораторні ОНАУС РА 64 (65 / 0.0001 г). Як поверхнево-активну речовину використали Тритон X-100, $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$, $n = 9-10$, $M_r = 631$ г/моль, ККМ = 2.9×10^{-4} моль/л. Як стандартні зразки металів слугували ацетилацетонати цинку та купруму [22]. Вихідна концентрація розчинів металів для приготування градувальник розчинів складала 0.1 г/л. Використана дистильована вода та хімічні реактиви мали кваліфікацію не нижче ч.д.а. Стандартні зразки складу розчинів металів мали концентрацією 1 г/л: Купрум МСО 0523:2003; Цинк МСО 0032:1998.

Зразок ґрунту було відібрано біля газовидобувної свердловини № 317 газопромислового управління «Шебелінка газвидобування» ПАТ «Укргазвидобування». ґрунт висушували, ретельно розтирали та просіювали крізь сито. Відбирали серію наважок та розчиняли в 3.5 мл конц. HNO_3 . Розчини випарювали до вологого залишку. Після охолодження додавали 10 мл. HNO_3 ($\omega = 1.5\%$), 15 хв обробляли ультразвуком та фільтрували в мірну колбу місткістю 25 мл. Додавали 2 мл водного розчину Тритон X-100 ($\omega = 4\%$), 0.5 мл ацетилацетону, доводили до риски дистильованою водою та ретельно перемішували. Градувальні розчини готували із стандартних розчинів іонів металів та з ацетилацетонатів металів. Будували залежності аналітичних сигналів при атомно-абсорбційному визначенні аналітів від їх концентрації аналітів (різних стандартних зразків складу) та розраховували чутливість як

$$S = tg\alpha = \frac{\Delta A}{\Delta C}.$$

Підвищення чутливості визначали за формулою

$$\Delta S = \frac{tga_1}{tga_2},$$

де tga_1 – чутливість при використанні стандартних зразків складу на основі водних розчинів іонів металів, tga_2 чутливість при визначенні аналітів, при додаванні Тритон X-100 і використанні ацетилацетонатів металів.

Результати та їх обговорення

У таблиці 1 наведено результати дослідження по вибору концентрації нейоногенних ПАР для атомно-абсорбційного визначення Цинку та Купруму, а в таблиці 2 – оптимізації часу обробки зразків ультразвуком.

Table 1

Influence of Triton X-100 concentration on atomic absorption determination of Zinc and Copper (n = 5, P = 0.95)

Таблиця 1

Вплив концентрації Тритон X-100 на атомно-абсорбційне визначення Цинку та Купруму (n = 5; P = 0.95)

w (Тритон X-100),%	C(Zn), мг/кг $\bar{C} \pm \frac{t_{p,S}}{\sqrt{n}}$	S _r	C(Cu), мг/кг $\bar{C} \pm \frac{t_{p,S}}{\sqrt{n}}$	S _r
3	25.08 ± 0.05	0.02	7.92 ± 0.05	0.02
4	26.22 ± 0.04	0.02	11.16 ± 0.04	0.03
5	26.21 ± 0.04	0.02	11.14 ± 0.04	0.02

Максимальне значення аналітичного сигналу при визначенні Цинку та Купруму досягається за концентрації Тритон X-100 4 %.

Table 2

Influence of ultrasonic treatment time on atomic absorption determination of Zinc and Copper (n = 5; P = 0.95)

Таблиця 2

Вплив часу обробки ультразвуком при атомно-абсорбційному визначенні Цинку та Купруму (n = 5; P = 0.95)

t, хв	C(Zn), мг/кг $\bar{C} \pm \frac{t_{p,S}}{\sqrt{n}}$	S _r	C(Cu), мг/кг $\bar{C} \pm \frac{t_{p,S}}{\sqrt{n}}$	S _r
10	30.45 ± 0.06	0.03	10.63 ± 0.05	0.02
15	33.27 ± 0.04	0.02	12.45 ± 0.04	0.02
20	33.26 ± 0.04	0.02	12.44 ± 0.04	0.02
25	33.29 ± 0.04	0.02	12.46 ± 0.04	0.02

Найбільше значення аналітичного сигналу досягається при обробці ультразвуком впродовж 15 хв.

У таблиці 3 наведені результати атомно-абсорбційного, атомно-емісійного з

індуктивно-зв'язаною плазмою та рентгенофлуоресцентного визначення Цинку та Купруму в ґрунтах.

Table 3

The results of the determination of the content of Zinc and Copper in the soil using Triton X-100 stabilized by ultrasound by atomic absorption spectroscopy, ICP-AES and X-ray fluorescence methods (n = 5; P = 0.95)

Таблиця 3

Результати визначення вмісту Цинку та Купруму в ґрунті з використанням Тритон X-100, стабілізованих ультразвуком методами атомно-абсорбційного аналізу, АЕС-ІЗП та рентгенофлуоресцентним методом (n = 5; P=0.95)

Method	C(Zn), мг/кг $\bar{C} \pm \frac{t_{p,S}}{\sqrt{n}}$	S _r	C(Cu), мг/кг $\bar{C} \pm \frac{t_{p,S}}{\sqrt{n}}$	S _r
Atomic absorption spectroscopy	33.30 ± 0.06	0.02	12.49 ± 0.04	0.02
ICP-AES	33.23 ± 0.07	0.03	12.43 ± 0.04	0.02
X-ray fluorescence	33.12 ± 0.06	0.03	12.40 ± 0.07	0.03

Вміст Цинку та Купруму в ґрунті не перевищує гранично допустиму концентрацію (ГДК). Для Цинку ГДК дорівнює 220 мг/кг, а для Купруму – 60 мг/кг.

У таблицях 4 та 5 наведені результати перевірки правильності результатів атомно-абсорбційного визначення Цинку та Купруму методом «введено – знайдено» та шляхом варіювання маси наважки зразку.

Table 4

Assessment of the accuracy of the results of atomic absorption determination of Zinc and Copper by the method "added" – "found" (n = 5; P = 0.95)

Таблиця 4

Перевірка правильності результатів атомно-абсорбційного визначення Цинку та Купруму методом «введено – знайдено» (n = 5; P = 0.95)

	Вміст, мг/кг	Введено, мг/кг	Знайдено, мг/кг $\bar{C} \pm \frac{t_{p,S}}{\sqrt{n}}$	S _r
Zn	33.23	20.0	53.76±0.07	0.01
Cu	12.43	10.0	22.40±0.04	0.01

Table 5

Estimation of systematic error in atomic absorption determination of Zinc and Copper by varying the mass of the sample (n = 5; P = 0.95)

Таблиця 5

Оцінка систематичної похибки при атомно-абсорбційному визначенні Цинку та Купруму шляхом варіювання маси наважки зразку (n = 5; P = 0.95)

Маса наважки грунту, г	C(Zn), мг/кг	S _r	C(Cu), мг/кг	S _r
0.3	33.20±0.04	0.02	12.46±0.04	0.02
0.5	33.25±0.03	0.02	12.50±0.03	0.02
0.7	33.24±0.06	0.03	12.48±0.05	0.03

Таким чином, показано, що методика не містить значних систематичних похибок. Проведено співставлення результатів отриманих атомно-абсорбційним та рентгенофлуоресцентним методами за критеріями Фішера та Стьюдента. Показано, що дисперсії є однорідними, а розбіжність середніх незначуща в знаходиться у межах випадковим похибок. Оцінено межу виявлення атомно-абсорбційного визначення, яка склала для Купруму $C_{\min} = 0.001$ мкг/мл; $C_{\text{літ}} = 0.04$ мкг/мл, а для Цинку – $C_{\min} = 0.001$ мкг/мл; $C_{\text{літ}} = 0.004$ мкг/мл.

Висновки

Знайдені оптимальні умови полуменевого атомно-абсорбційного визначення Цинку та Купруму. Оптимальна концентрація Тритон X-

100 склала 4 %, а час обробки ультразвуком – 15 хв. Результати визначення надійно підтверджені методами рентгенофлуоресцентного та атомно-емісійного з індуктивно-зв'язаною плазмою аналізу. Використання ультразвуку та водних розчинів ПАР виключає використання токсичних та дорогих реагентів, підвищує стабільність отриманих розчинів, зменшує час аналізу, підвищує чутливість визначення аналітів приблизно в 1.5–1.6 разів. Стандартні зразки складу на основі ацетилацетонатів металів наближують хімічний склад аналізованих зразків до градуювальних розчинів, що дозволяє підвищити прецизійність та точність вимірювань.

References

- [1] Houda, P. S. (Ed.). (2010). *Trace elements in soils*. Chichester, Great Britain: J. Wiley & Sons.
- [2] Magnani, A., Ajmone-Marsan, F., D'Amico, M., Balestrini, R., Viviano, G., Salerno, F., Freppaz, M. (2018). Soil properties and trace elements distribution along an altitudinal gradient on the southern slope of Mt. Everest, Nepal. *Catena* 162, 61–71. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2017.11.015>
- [3] Addis, W., Abebaw, A., Pashikanti, S. (2017). Determination of heavy metal concentration in soils used for cultivation of *Allium sativum* L. in East Gojjam Zone, Amhara Region, Ethiopia. *Cogent Chem.* 3(1), 1419422. <https://doi.org/10.1080/23312009.2017.1419422>
- [4] Anacletus, F. C., Nwauche, K. T., Ighorodje-Monago, C. C. (2017). Mineral and heavy metal composition of crude oil polluted soil amended with non-ionic surfactant (Triton X-100) and white rot fungus (*Pleurotus ostratus*). *J. Environ. Anal. Toxicol.* 7(3), 449–451. <https://doi.org/10.4172/2161-0525.1000449>
- [5] Singh, V., Padalia, D., Devlal, K. (2017). Determination of Cu, Zn, Mn and Fe Metals in Soil Employing the EDXRF and FAAS Techniques and Comparative Study of Results. *J. Nucl. Phys. Mater. Sci. Radiation Applications*, 4(2), 383–391. <https://doi.org/10.15415/jnp.2017.42033>
- [6] Lagoida, I. A., Trushin, A. V. (2016). X-ray fluorescence analysis of low concentrations metals in geological samples and technological products. *J. Phys. Conf. Ser.* 675(4), 042002. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/675/4/042002>
- [7] Li, F., Lu, A., Wang, J. (2017). Modeling of chromium, copper, zinc, arsenic and lead using portable X-ray fluorescence spectrometer based on discrete wavelet transform. *J. Environ. Res. Public Health.* 14(10), 1163. <https://doi.org/10.3390/ijerph14101163>
- [8] Moller, K.M., Hartwell, J. G., Simon-Friedt, B. R., Wilson, M. J., Wickliffe, J. K. (2018). Soil contaminant concentrations at urban agricultural sites in New Orleans, Louisiana: A comparison of two analytical methods. *J. Agric. Food. Systems Community Development* 8(2), 139–149. <https://doi.org/10.5304/jafscd.2018.082.010>

- [9] Rehan, I., Gondal, M. A., Rehan, K. (2018). Determination of lead content in drilling fueled soil using laser induced spectral analysis and its cross validation using ICP/OES method. *Talanta* 182, 443–449. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.024>
- [10] Nyika, J., Onyari, E., Dinka, M. O., Mishra, S. B. (2020). Comparison of reproducibility of inductively coupled spectrometric techniques in soil metal analyses. *Air, Soil Water Res.* 12, 1–9. <https://doi.org/10.1177/1178622119869002>
- [11] Mao, J.-C., Liu, X.-Y., Chen, B., Luo, F.-M., Wu, X.-D., (2017). Determination of heavy metals in soil by inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) with internal standard method. *Electronics Sci. Technology and Application.* 4(1), 23–31. <http://dx.doi.org/10.18686/esta.v4i1.36>
- [12] Hurdebise, Q., Tarayre, C., Fisher, C., Colinet, G., Hilgsmann, S., Delvigne, F. (2015). Determination of zinc, cadmium and lead bioavailability in contaminated soil at the single-cell level by a combination of whole-cell biosensors and flow cytometry. *Sensors.* 15, 8981–8999. <https://doi.org/10.3390/s150408981>
- [13] Bamrah, R. K., Vijayan, P., Karunakaran, C., Muir, D., Hallin, E., Stobbs, J., Goetz, B., Nickerson, M., Tanino, K., Warkentin, T.D. (2019). Evaluation of X-ray fluorescence spectroscopy as a tool for nutrient analysis of Pea seeds. *Crop Sci.* 59, 1–12. <https://doi.org/10.2135/cropsci2019.01.0004>
- [14] Kazantzi, V., Drosaki, E., Skok, A., Vishnikin, A.B., Anthemidis, A. (2019). Evaluation of polypropylene and polyethylene as sorbent packing materials in on-line preconcentration columns for trace Pb(II) and Cd(II) determination by FAAS. *Microchem J.* 148, 514–520. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.05.033>
- [15] Vishnikin, A., Miekh, Yu., Denisenko, T., Bazel, Ya., Andruch, V. (2018). Use of sequential injection analysis with lab-at-valve and optical probe for simultaneous spectrophotometric determination of ascorbic acid and cysteine by mean centering of ratio kinetic profiles. *Talanta* 188, 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.05.056>
- [16] Al-Shwaiyat, M.K.E.A., Miekh, Y.V., Denisenko, T.A., Vishnikin, A.B., Andruch, V., Bazel, Ya.R. (2018). Simultaneous determination of rutin and ascorbic acid in a sequential injection lab-at-valve system. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 149, 179–184. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2017.11.006>
- [17] Goloperov I. V., Belova E. A., Baklanov L. V., Baklanov A. N. (2018). Improving food safety – increase of expressive analysis to toxic elements. *ISJ Theoretical & Applied Science,* 57(1), 260–265. <https://doi.org/10.15863/TAS>
- [18] Yurchenko O. I., Chernozhuk T. V., Baklanov A. N., Baklanova L. V., Kravchenko O. A. (2018). Analytical signal amplification technologies in sonoluminescence spectroscopy by double-frequency ultrasound. *Methods Objects Chem. Anal.* 13 (3), 103–109. <https://doi.org/10.17721/moca.2018.103-109>
- [19] Yurchenko, O.I., Kalinenko, O.S., Baklanov, A.N., Belov, E.A., Baklanova, L.V. (2016). Sonoluminescence spectroscopy as a promising new analytical method. *J. Appl. Spectrosc.* 83, 105–110. <https://doi.org/10.1007/s10812-016-0250-0>
- [20] Chmilenko, F.A., Baklanov, A.N., Sidorova, L.P., Lebedeva, E.V., Lebedeva, A.V. (2001). Ultrasonic intensification of sample preparation for the spectrophotometric determination of arsenic in foodstuffs. *J. Anal. Chem.* 56, 13–16. <https://doi.org/10.1023/A:1026755025799>
- [21] Baklanov, A.N., Chmilenko, F.A. (2001). Use of ultrasound in sample preparation for the determination of mercury species by cold-vapor atomic absorption spectrometry. *J. Anal. Chem.* 56, 641–646. <https://doi.org/10.1023/A:1016792205748>
- [22] Yurchenko, O.I., Chernozhuk, T.V., Baklanov, A.N., Kravchenko, O.A. (2021). Analysis of water and bottom sediments of the Tiger river (Iraq) using ultrasonic treatment, nonionic surface active substances and β -diketonates of metals as standard samples. *J. Chem. Technologies* 29(2), 173–178. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i2.214575>