

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННЫХ ФОРМ КРЕМНИЯ В ВОДЕ МЕТОДОМ  
АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ В ГРАФИТОВОЙ КЮВЕТЕ**

**Штин Т.Н., Гурвич В.Б., Галашева О.Е., Хлыстов И.А., Шеломенцев И.Г.**

Екатеринбургский медицинский – научный центр профилактики и охраны здоровья рабочих  
промпредприятий Роспотребнадзора, г. Екатеринбург, Россия

**Неудачина Л.К., Штин С.А.**

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный государственный университет им. первого Президента  
России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

e-mail: HlistovIA@ymrc.ru

**Ключевые слова:** вода, кремний, атомная абсорбция, модификатор, атолизатор, карбидное покрытие, матрица.

*Разработана методика определения растворенных форм кремния в воде с использованием атомно-абсорбционного спектрометра высокого разрешения с источником непрерывного спектра contrAA® 700 и электротермической техникой атолизации проб в графитовой кювете с поперечным нагревом. Термическая стабилизация кремния в графитовой печи достигнута в присутствии смешанного палладиево-магниевого модификатора в нитратной форме. Химические помехи устранены в результате модифицирования графитовых кювет перманентным модификатором, вольфраматом натрия, с образованием карбидного покрытия. Мешающее влияние матричных компонентов пробы устранено предварительным химическим разделением и химической обработкой анализируемых матриц в атолизаторе на стадии высушивания раствора пробы. Для оптимизации температурно-временной программы атолизатора выбрана вода с общей минерализацией более 2 г/дм<sup>3</sup>. Разработанный способ анализа применен для определения содержания растворенных форм кремния в воде. Методика определения кремния в воде аттестована и зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений (Россия).*

**DETERMINATION OF DISSOLVED FORMS OF SILICON IN WATER BY ATOMIC  
ABSORPTION SPECTROMETRY IN A GRAPHITE CUVETTE**

**Shtin T.N., Gurvich V.B., Galasheva O.E., Khlystov I.A., Shelomentsev I.G.**

Yekaterinburg Medical Research Center for Prophylaxis and Health Protection in Industrial  
Workers, Ekaterinburg, Russia

**Neudachina L.K., Shtin S.A.**

First President of Russia B.N. Yeltsin Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia e-mail:  
shtintn@ymrc.ru

**Keywords:** water, silicon, atomic absorption, modifier, atomizer, carbide coating, matrix.

*A method for the determination of dissolved forms of silicon in water was developed using a high-resolution atomic absorption spectrometer with a continuous spectrum source of contrAA® 700 and an electrothermal technique for atomizing samples in a graphite cuvette with transverse heating. Thermal stabilization of silicon in a graphite furnace was achieved in the presence of a mixed palladium-magnesium modifier in the nitrate form. Chemical interference was eliminated by modifying graphite cuvettes with a permanent modifier, sodium tungstate, to form a carbide coating. The interfering influence of the matrix components of the sample is eliminated by preliminary chemical separation and chemical treatment of the analyzed matrices in the atomizer at the stage of drying the sample solution. To optimize the temperature-time program of the atomizer, water with a total mineralization of more than 2 g/dm<sup>3</sup> was selected. The developed method of analysis is used to determine the content of dissolved forms of silicon in water. The method for*

*determining silicon in water is certified and registered in the Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements, Russia.*

## ВВЕДЕНИЕ

Необходимость в разработке методики определения кремния в воде, содержащегося в его растворенных формах, определена обеспечением населения безопасной и химически безвредной водой. Соединения кремния являются составной частью многих природных и промышленных вод. В настоящее время на территории Российской Федерации (РФ) установлен гигиенический норматив на кремний – 10 мг/дм<sup>3</sup>, но во многих водах водоисточников питьевого водоснабжения это значение превышено. Поэтому знание природы соединений кремния в воде является важным условием для выработки оптимальных режимов водоподготовки.

Кремний входит в состав различных соединений, присутствующих в воде [1]. Основным источником поступления растворенных форм кремния в воду являются горные породы, фитопланктон и гидробионты. Содержание растворенного кремния в питьевой воде может быть обнаружено в результате его поступления от антропогенных источников. К антропогенным источникам относятся промышленность строительных материалов и прочей продукции для строительной индустрии. Растворенные соединения кремния в воде могут существовать в виде: неорганических комплексных гексафторсиликатов ( $\text{CoSiF}_6$ ,  $\text{MgSiF}_6$ ,  $\text{CuSiF}_6$ ,  $\text{PbSiF}_6$ ); кремнийфтористоводородной кислоты ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ); кремния, химически связанного с органическим веществом растительной или животной ткани; силикатов ( $2 - \text{SiO}_3$ ,  $4 - \text{SiO}_4$ ); орто-кремниевой кислоты ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ).

Определение кремния в питьевой воде имеет особое значение для многих субъектов РФ. В настоящее время для определения кремния всё больше используются современные аналитические методы лабораторного контроля.

В условиях развития технической базы лабораторий и большого выбора аналитических материалов метод ЭТААС высокого разрешения с источником непрерывного спектра прекрасно подходит для решения задачи определения растворенных форм кремния в воде. Данная современная модификация атомно-абсорбционного метода обладает большим количеством преимуществ [2, 3], среди которых возможность одновременно регистрировать аналитический сигнал атомного поглощения и фона, регистрировать спектральный интервал вокруг аналитической линии определяемого элемента и устанавливать причины фона, расширить диапазон построения градуировочной зависимости  $A_{\text{int}}=f(C_{\text{Si(IV)}})$ , определять кремний в сложных матрицах с приемлемой погрешностью и увеличить производительность анализа.

**Целью** данной работы являлась разработка атомно-абсорбционного метода определения растворенных форм кремния в воде в графитовой кювете.

**Объекты** исследований. Для анализа была выбрана вода природная: подземная и поверхностная.

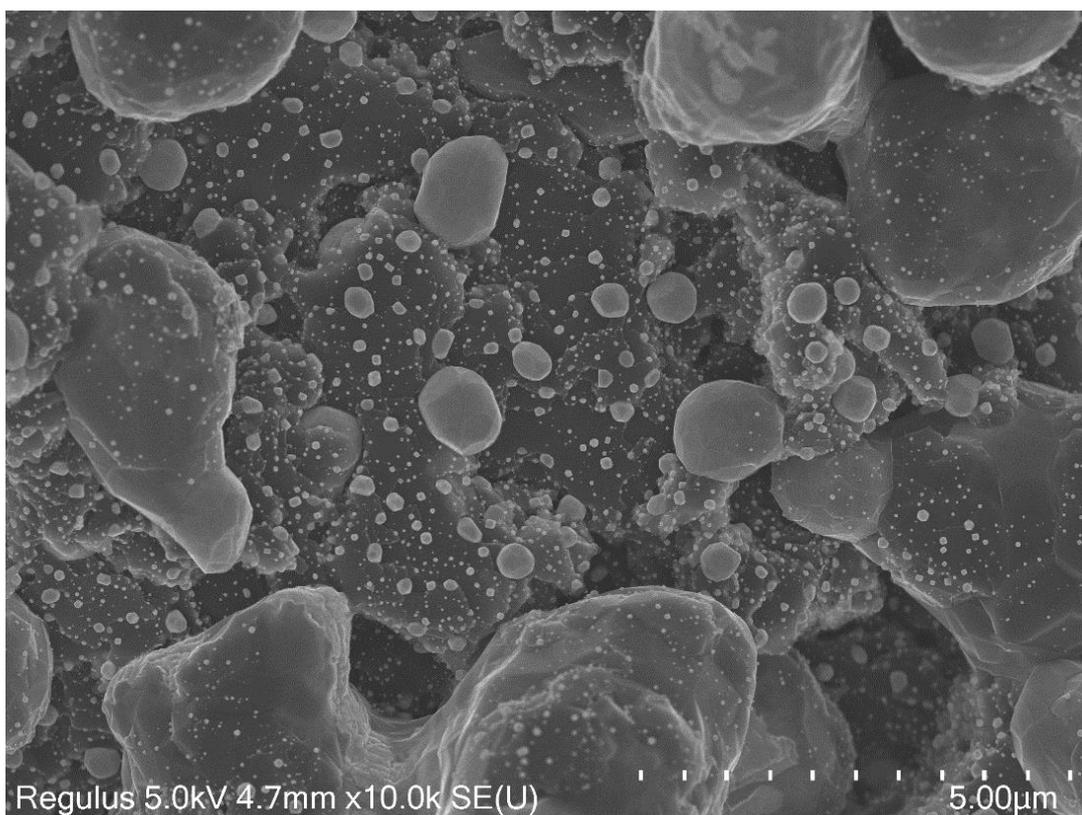
**Отбор проб.** Отбор проб воды проводили в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ 31861.

**Реагенты и материалы.** Реагенты, использованные в работе, имели чистоту не ниже II группы, 3 подгруппы по ГОСТ 13867.

**Оборудование.** В работе использовали атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения с непрерывным источником спектра модели contrAA® 700 с электротермической техникой атомизации проб, ксеноновой лампой сплошного спектра излучения в спектральном диапазоне от 190 до 900 нм, двойным Эшелле-монокроматором, прибором с зарядовой связью (ПЗС или англ. CCD), автодозатором MPE 60, и графитовыми кюветами с поперечным нагревом (все фирмы «Analitik Jena AG», Германия). Для работы в режиме высокого разрешения с источником непрерывного спектра ЭТААС использован защитный газ – аргон высокой чистоты.

Для определения кремния в виде молибдосилициевого комплекса спектрофотометрическим методом использовали спектрофотометр СФ-2000-02, производства ЗАО «ОКБ СПЕКТР», Россия. Электронно-микроскопические исследования графитовых поверхностей печей выполняли на сканирующем электронном микроскопе HITACHI Regulus SU8220, производства «Hitachi», Япония.

**Модификаторы.** Химические помехи предотвращали созданием защитного покрытия из более тугоплавкого карбида в точке дозирования пробы путем внесения автодозатором на платформу печи 20 мкл раствора вольфрамата натрия с массовой концентрацией 0,60 моль/дм<sup>3</sup> (по вольфраму) и прокаливанию печи с образованием карбидного покрытия при пятикратной обработке (рис. 1).



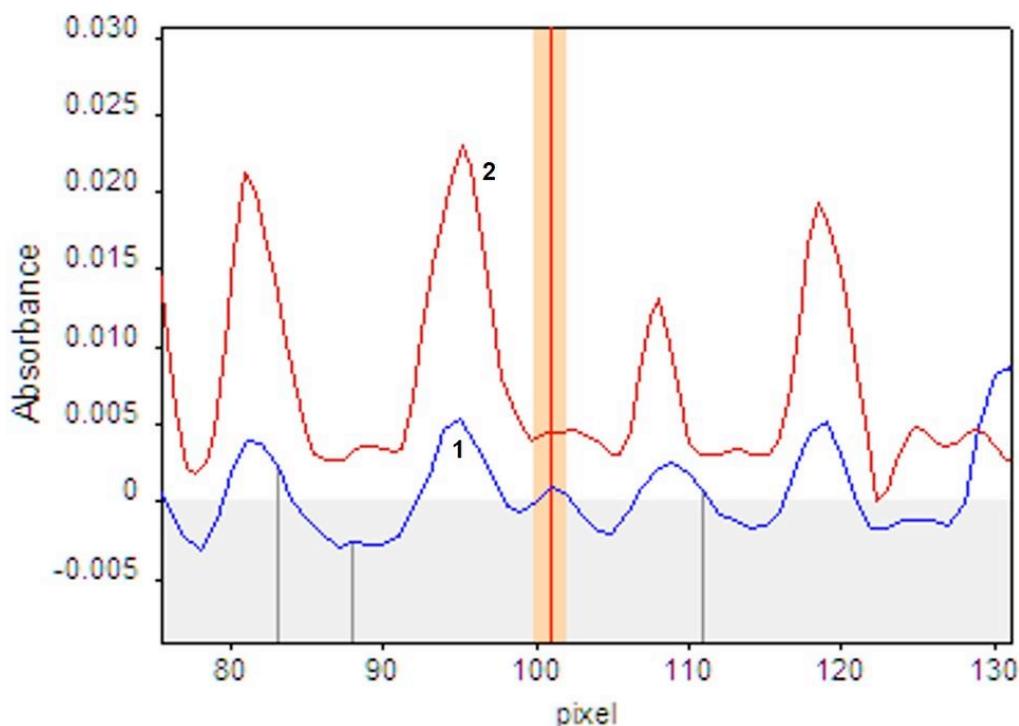
**Рис. 1.** Фотография с изображением металлических частиц вольфрама с разрешением 5 мкм на графитовой поверхности печи после термической обработки вольфраматом натрия. Сканирующая электронная микроскопия.

Свойства перманентного модификатора сохранялись свыше 300 циклов измерений при температуре очистки печи 2800 °С.

Термическая стабилизация кремния в графитовой печи достигалась в присутствии смешанного палладиево-магниевого модификатора в нитратной форме.

При определении кремния в хлоридных матрицах очень сильные помехи на стадии атомизации оказывало высокое содержание матричных хлорид-ионов. Добавление избытка нитрата железа [4] приводило к замещению хлорид-ионов нитрат-ионами при проведении стадии высушивания раствора пробы и низкотемпературному удалению хлорид-ионов в виде хлорида железа (или гидрохлорида) на стадии пиролиза.

**Предварительное химическое разделение компонентов пробы.** Измерению массовой концентрации кремния мешали матричные компоненты пробы. Испарение матричных компонентов пробы, сульфат-ионов, на стадии атомизации вызывало широкополосное молекулярное поглощение (рис. 2).



**Рис. 2.** Спектр атомного поглощения кремния в 20 мкл воды подземной из скважины с содержанием сульфат-ионов  $3.56 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>:  
1 – спектр поглощения кремния, 2 – спектр фоновое поглощения.

Влияние сульфат-ионов устраняли предварительным осаждением с помощью введения в анализируемую пробу воды 10 %-ного раствора нитрата бария. Дальнейшие определение кремния проводили в фильтрате.

**Инструментальные параметры.** Режимы ввода модификаторов в графитовую кювету представлены на рис. 3.

**Анализ реальных объектов.** Разработанный способ анализа был применен для определения содержания кремния, содержащегося в его растворенных формах в природной воде.

Массовую концентрацию кремния рассчитывали по градуировочной зависимости  $A_{\text{int}}=f(C_{\text{Si(IV)}})$  (рис. 4).

Результаты анализов приведены в табл. 1.

**Табл. 1.** Определение кремния, содержащегося в его растворенных формах, в природной воде

Анализируемая проба воды	Метод анализа			
	ЭТААС		СФ	
	$C_{\text{Si}} \cdot 10^5$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{Si}}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{Si}} \cdot 10^5$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{\text{Si}}$ , мг/дм <sup>3</sup>
Вода подземная	4,52±0,41	1,27±0,11	4,66±0,47	1,31±0,13
Вода поверхностная	0,434±0,039	0,122±0,011	Менее 1,78	Менее 0,50

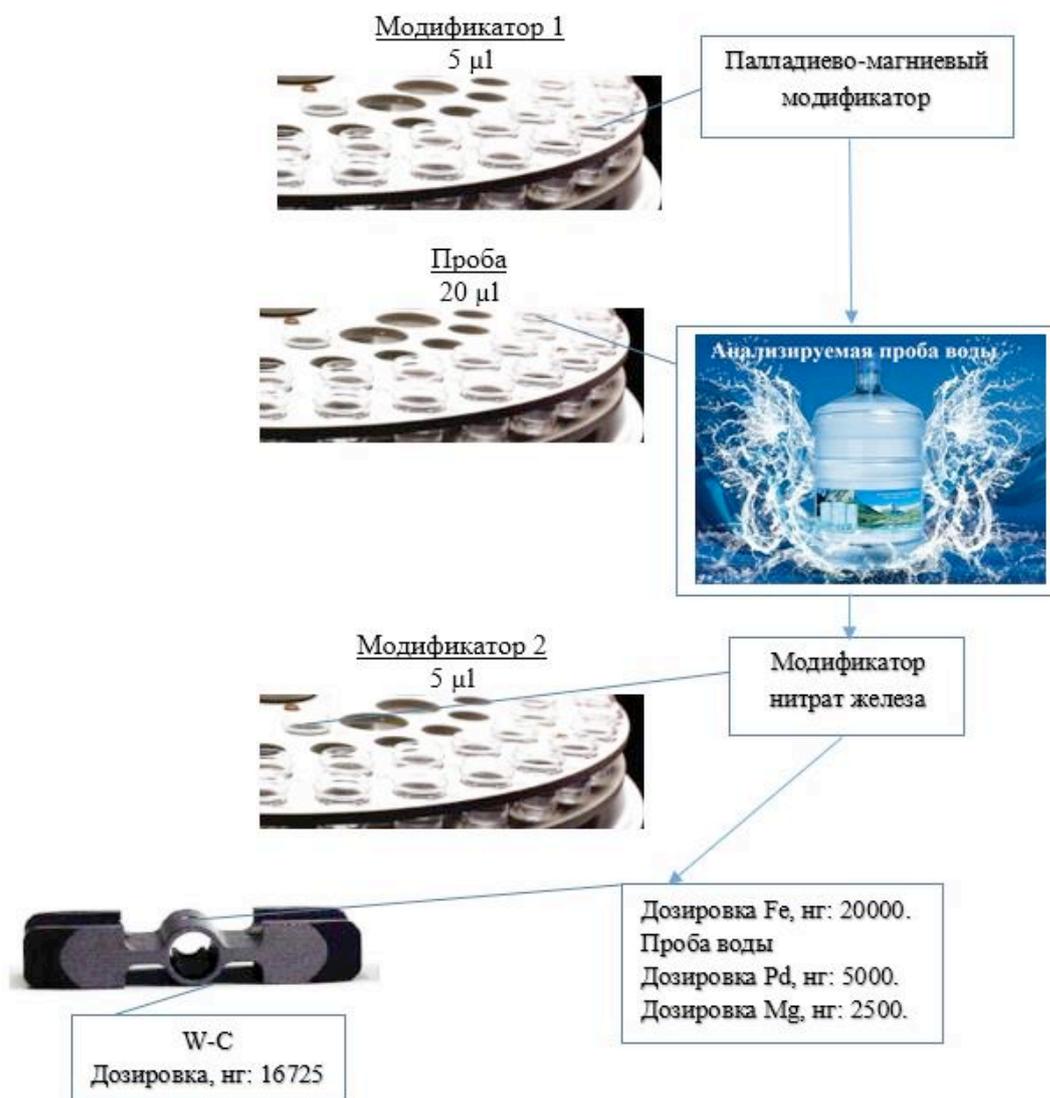


Рис. 3. Режимы ввода модификаторов в графитовую кювету.

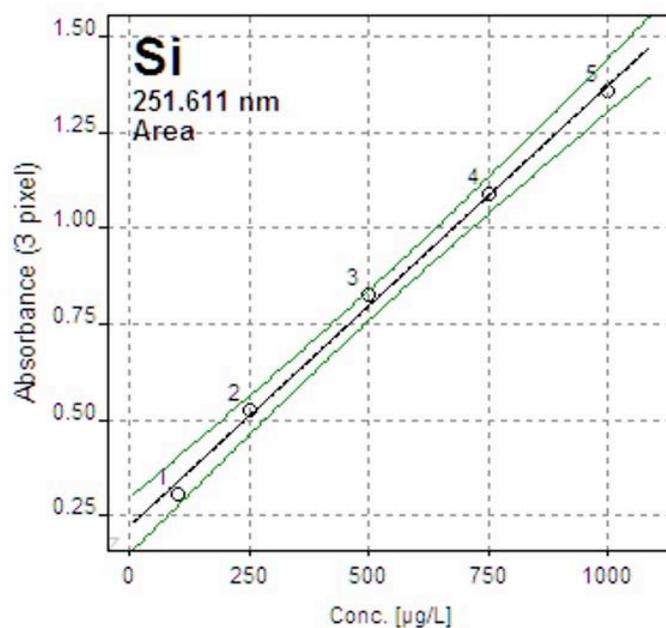


Рис. 4. Градуировочная характеристика определения кремния.

Сравнение результатов, полученных методом ЭТААС высокого разрешения с источником непрерывного спектра, с результатами, полученными спектрофотометрическим методом (СФ) (табл. 1) в виде молибдкремниевой гетерополикислоты желтого цвета показывает, что найденные величины концентраций хорошо согласуются между собой в пределах погрешности до 3.1 %. При реализации методики точность измерений не превышает установленных норм в ГОСТ 27384.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика определения растворенного кремния в воде методом атомно-абсорбционной спектроскопии в графитовой кювете. Показано развитие и внедрение в лабораторную деятельность современного метода ЭТААС высокого разрешения с источником непрерывного спектра. Методика позволяет определять растворенные формы кремния с приемлемой погрешностью в воде, предназначенной для удовлетворения питьевых потребностей и культурно-бытовых нужд населения. Предложенный подход позволит рассматривать вопрос о дифференцированном нормировании допустимого содержания разных форм кремния в питьевой воде.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воронков М.Г., Кузнецов И.Г.* Кремний в живой природе. Новосибирск: Наука, 1984. 155 с.
2. *Пурышев А.А.* Атомно-абсорбционные спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра // Аналитика и контроль. 2008. Т. 12. № 3-4. С. 64-92.
3. *Филатова Д.Г., Еськина В.В., Барановская В.Б., Карпов Ю.А.* Современные возможности электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с непрерывным источником спектра // Журнал аналитической химии. 2020. Т. 75. № 5. С. 387-393. <https://doi.org/10.31857/S0044450220050047>.
4. *Потапова В.Г., Гребенюк Н.Н., Бланк А.Б.* Атомно-абсорбционное электротермическое определение кремния в монокристаллах на основе галогенидов щелочных металлов // Журнал аналитической химии. 1998. Т. 53. № 8. С. 875–878.