

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ОБЩА И НЕОРГАНИЧНА ХИМИЯ

инж. Александър Лъчезаров Петров

**РАЗРАБОТВАНЕ НА ВАЛИДИРАН МЕТОД ЗА
АТОМНОАБСОРБЦИОННО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ЕЛЕМЕНТИ ВЪВ
ВОДИ**

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертационен труд за присъждане на образователната и
научна степен „доктор“

Научна специалност: 4.2. Химически науки (Аналитична химия)

Научни ръководители: Проф. дхн Елисавета Иванова

Доц. д-р Иван Хавезов

София, 2015 год.

Дисертационният труд е написан на 117 страници формат А4, съдържа 36 фигури и 26 таблици. Цитирани са 89 литературни източника.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита на заседание на Колоквиума по обща и неорганична химия, състояло се на 21.01.2015 г.

Изследванията са проведени в Института по обща и неорганична химия при БАН, лаборатория „Аналитична химия“.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на в аудиторията на химическите институти ори БАН (ул Акад. Г. Бончев, бл. 11, ет. 2, ст. 225). Материалите по защитата са на разположение на интересувашите се в канцеларията на ИОНХ- БАН (ул Акад. Г. Бончев, бл. 11, ет. 2, ст. 302)

СЪДЪРЖАНИЕ

1. УВОД.....	4
2. ИЗБОР НА ОПРЕДЕЛЯНИ ЕЛЕМЕНТИ.....	4
3. ЦЕЛИ.....	5
4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ.....	6
4.1. АПАРАТУРА.....	6
4.2. ПРОЦЕДУРА ЗА КОНЦЕНТРИРАНЕ.....	7
5. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕТО ИМ.....	7
5.1. НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ ПРИ ИЗМЕРВАНЕ С АТОМНО АБСОРБЦИОНЕН СПЕКТРОМЕТЪР THERMO ELECTRON SOLAAR МК II M5 SERIES DUAL AA СПЕКТРОМЕТЕР.....	7
5.2. РАЗРАБОТВАНЕ И ВАЛИДИРАНЕ НА НОВ МЕТОД ЗА ПЛАМЪКОВО АТОМНОАБСОРБЦИОННО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА Co, Cu, Ni, Cd и Pb ВЪВ ВОДИ.....	14
5.3. ВАЛИДИРАНЕ НА МЕТОДА.....	18
5.4. РЕЗУЛТАТИ ОТ АНАЛИЗИТЕ НА РЕАЛНИ ПРОБИ, ПРЕДСТАВЕНИ С ТЯХНАТА НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ.....	39
6. ИЗВОДИ.....	42
7. ПУБЛИКАЦИИ ВЪРХУ ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД И ЦИТАТИ.....	43
8. ДОКЛАДИ НА НАУЧНИ ПРОЯВИ.....	44

1. УВОД

Водите са сред най-често изследваните проби. Основните източници на замърсяването им могат да се разделят на две категории: замърсители, които попадат във водата от отделни източници, пример за тази категория са водите, изхвърляни от пречиствателните станции, заводи и производствени помещения и т.н. Втората група замърсители са такива, които не произтичат от отделни точки на замърсяване, а са в по-голям мащаб, като тези, произтичащи от наторяването на земеделските земи, от интензивното движение по пътищата, и т.н. Замърсителите от първата група се регулират по закон и е възможно да се премахнат напълно, докато тези от втората група се нуждаят от повече внимание, особено в урбанизираните райони.

Повечето от замърсителите на водата са токсични и при по-високи концентрации могат да предизвикат болести и дори смърт. Замърсяването на водата е проблем от глобален мащаб. Предполага се, че то е основна причина за болестите и смъртните случаи по света и че повече от 14 000 души на ден умират от болести, причинени от замърсяване на водата.

Определянето на следи от токсични елементи (например, кадмий, кобалт, мед, никел и паладий) в природни и отпадни води е от голяма важност при мониторинга на замърсяването на околната среда.

Използването на атомната спектрометрия за директен анализ на следови количества от елементи във води среща някои характерни трудности - например недостатъчна чувствителност (при използване на пламъкова ААС), силни матрични пречения (ААС с графитна пещ, ICP-OES, ICP-MS и др.). С оглед на това, пробоподготовката преди атомноспектрометричното определяне на елементи- примеси във води обикновено включва тяхното разделяне от матричните компоненти и/или концентриране.

2. ИЗБОР НА ОПРЕДЕЛЯНИ ЕЛЕМЕНТИ

Мед, никел и кобалт са есенциални микроелементи със сложно участие в много функции на организма. Те са също токсични, като т. нар. "концентрационен прозорец" между есенциалните и токсичните им нива е сравнително тесен. Медта например влиза в състава на различни ензими, като тирозин, моноаминоксидаза, допамин и др. Медта катализира химични процеси в клетките на живия организъм. Но при приемане на големи дози могат да настъпят тежки интоксикации, които да доведат дори до смърт.

Кобалтът е от съществено значение за метаболитните процеси на човека, животните и растенията. Определянето на следи от този елемент в биологични и екологични проби е важно за околната среда, медицината и др. Кобалтът влиза в състава на витамин В12.

Недостигът на кобалт при преживните животни обикновено води до различни видове анемия. Токсикологичните ефекти, свързани с кобалт, включват разширяване на диаметъра на кръвоносните съдове, зачервяване, кардиомиопатия и др. при хората и животните.

В сравнение с други преходни метали, никелът е умерено токсичен елемент. Известно е, че вдишване на никел и неговите съединения може да доведе до сериозни проблеми, в това число рак на дихателната система. Никелът може да причини кожни нарушения, известни като никел-екзема.

Кадмият е един от най-токсичните елементи. Замърсяването на околната среда с кадмий става от много природни източници - вулкани, изгаряния на торф и лигнитни въглища, както и при промишлени производства, например, преработка на цинкова руда. Във въздуха кадмият се отделя под формата на аерозолни частици, които се разпространяват на големи разстояния. По този начин се осъществява фоново замърсяване на големи площи от биосферата. Реките и езерата се замърсяват с кадмий от атмосферата, отпадъчни и битови води, промишлени отпадъчни продукти, сметища и др.

Определянето на следи от паладий в различни видове проби понастоящем представлява голям научен интерес. Най-широко приложение паладият намира в областта на катализа. От 1993 г. в Европейската общност е въведено използването на катализатори в автомобилите. Паладият е един от основните активни компоненти на съвременните автомобилни катализатори. Поради механични и термични процеси, които се извършват в катализаторите, от тях постепенно се отделят активните компоненти. Натрупването на паладий вече е регистрирано в крайпътен прах, частици във въздуха, почви, растения и вода. Влиянието на повишеното съдържание на паладий в околната среда върху хората все още не е добре изучено, но при отделни индивиди са установени алергични реакции и свръхчувствителност.

Определянето на замърсителите кобалт, мед, никел, кадмий и паладий в проби от околната среда, включително във води, е от голямо значение при създаването на бази данни за изучаване на влиянието им върху човешкото здраве.

3. ЦЕЛИ

Настоящата дисертация има за цел разработване и валидиране на нов аналитичен метод за определяне на следи от кобалт, мед, никел, кадмий и паладий във води. Като аналитичен метод е избран пламъковият атомноабсорбционен анализ (ААС) поради неговата достъпност, лесното калибриране, липсата на значими химически пречещи влияния и неселективна абсорбция. Поради сравнително ограничената чувствителност на този анализ обаче, за определяне съдържанието на елементи-примеси във води обикновено е

необходимо тяхното разделяне от матричните компоненти и/или концентриране. Изборът на определяемите елементи мед, никел, кобалт, кадмий и паладий се основава на факта, че тяхното съдържание във води подлежи на стриктен контрол поради високата им токсичност. Тъй като пламъковият ААС е метод за последователен анализ, броят на определяемите елементи в настоящите изследвания е ограничен до пет.

Въз основа на поставената цел са формулирани следните задачи:

- Изследване на източниците на неопределеност при измерване с пламъковия ААС инструмент, използван за определянето на следи от мед, никел, кобалт и кадмий, като част от разработването и валидирането на нов метод за определяне на следи от елементи във води. Така ще се получат данни за общата неопределеност на пламъковия ААС, а също така и за отделните източници на неопределеност, които се включват в общата неопределеност на измерването с използвания прибор.
- Намиране на подходящ реагент за селективно отлъчване и концентриране на мед, никел, кобалт, кадмий и паладий във води, който да е подходящ за последващото им пламъково ААС определяне.
- Оптимизиране на аналитичните характеристики на разработения метод - калибриране, влияние на рН, обема на водната проба, количеството на реагента, времето на комплексообразуване и потенциални пречещи йони върху аналитичния добив.
- Оценяване на приносите към неопределеността и изготвяне на бюджет на неопределеността на измерването на разработения нов метод.
- Валидиране на метода за анализ чрез количествена оценка на метрологичните му характеристики (граница на откриване и определяне, повторемост, възпроизводимост, истинност, прецизност и др.).
- Доказване на точността на разработения метод чрез анализ на сертифициран референтен материал.
- Прилагане на разработения метод за анализ на реални водни проби.

4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

4.1. АПАРАТУРА

За атомноабсорбционните определения на Co, Cd, Cu и Ni е използван пламъков атомноабсорбционен спектрометър Thermo Electron SOLAAR M5 Dual AA Spectrometer.

Управлението на атомноабсорбционния спектрометър, както и събирането и обработването на данните от измерванията се осъществяват посредством софтуерен пакет Solaar Data Station, v. 10.13.

За атомноабсорбционните определения на Pd е използван пламъков атомноабсорбционен спектрометър Pye Unicam SP192 (UK).

4.2. ПРОЦЕДУРА ЗА КОНЦЕНТРИРАНЕ

150 ml от водната проба се смесват с 10 ml буферен разтвор с pH 6.5 и 11 ml 1 % етанолов разтвор на 2-нитрозо-1-нафтол. Сместа се разклаща на клатачна машина за 40 min. Образуваната утайка се филтрува през мембранен филтър 0.22 µm и количествено се прехвърля в мерителна колба с обем 5 ml. Разтваря се в етанол и се допълва до марката.

5. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕТО ИМ

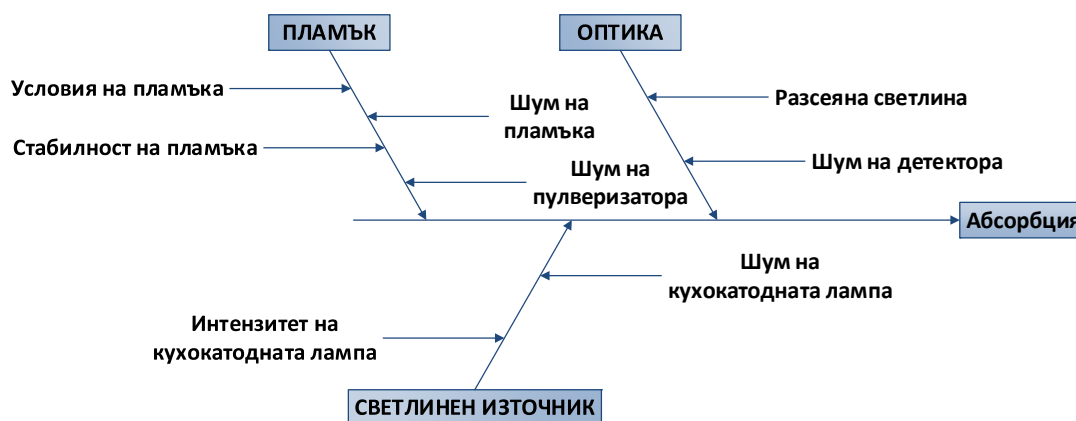
5.1. НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ ПРИ ИЗМЕРВАНЕ С АТОМНОАБСОРБЦИОНЕН СПЕКТРОМЕТЪР THERMO ELECTRON SOLAAR MK II M5 SERIES DUAL AA SPECTROMETER

5.1.1. ИДЕНТИФИЦИРАНЕ НА ИЗТОЧНИЦИТЕ НА НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ

Оценката на неопределеността на измерванията с помощта на атомноабсорбционния спектрометър се състои от следните стъпки:

- Определяне на измерваната величина - при оценяване на неопределеността измерваната величина е абсорбцията (Abs.);
- Идентифициране на източниците на неопределеност - източниците на неопределеност са идентифицирани и разделени в три главни групи въз основа на техния произход - от пламъка, от светлинния източник (кухокатодна лампа) и от оптичната система на апарата;
- Количествено определяне на идентифицираните източници - стандартната неопределеност е оценена експериментално за всички източници, за които е технически възможно.

На **Фигура 5-1** са показани идентифицираните източници на неопределеност на пламъковия атомноабсорбционен спектрометър.



Фигура 5-1 Източници на неопределеност в пламъковия атомноабсорбционен спектрометър

Всички източници на неопределеност са взаимно свързани поради едновременното им участие в абсорбционното измерване. Приложената процедура по оценяване на неопределеността се състои от следните последователни стъпки:

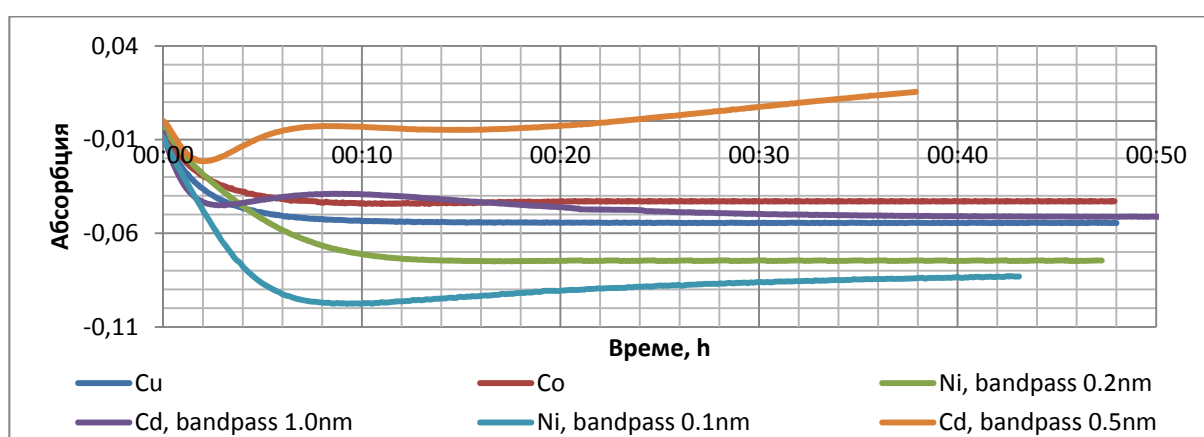
- **Стъпка 1:** Абсорбционно измерване при определена дължина на вълната и ширина на процепа без наличие на пламък - оценява се комбинираният ефект на източника на светлина, шума на детектора, разсеяната светлина и интензитета на кухокатодната лампа;
- **Стъпка 2:** Абсорбционно измерване при определена дължина на вълната и ширина на процепа с наличие на пламък - оценява се комбинираният ефект на източника на светлина, шума на детектора, разсеяната светлина и интензитета на кухокатодната лампа, шума на пламъка, условията в пламъка и трептенето на пламъка;
- **Стъпка 3:** Абсорбционно измерване при определена дължина на вълната и ширина на процепа с наличие на пламък при аспириране на стандартен разтвор - оценява се комбинираният ефект на източника на светлина, шума на детектора, разсеяната светлина и интензитета на кухокатодната лампа, шума на пламъка, условията в пламъка и трептенето на пламъка, шума от пулверизатора и чувствителността на определянето.

5.1.1.1. СЪПКА 1

Кухокатодната лампа е типичен газоразряден източник. Затова след включване интензитетът на емитираната светлина се изменя в определен период от време докато се стабилизира. Времето, необходимо за стабилизиране на кухокатодната лампа е различно в зависимост от летливостта на елемента.

Една от основните причини да се произвеждат двулъчеви спектрометри е необходимостта от компенсиране на дрейфа на интензитета на кухокатодната лампа, като по този начин се избягва необходимостта от използване на функцията за автоматично нулиране. Въпреки това, дори и при двулъчевите системи освен интензитета на емисията през периода на загряване на лампата се променя и разширението на линиите, което влияе на интензитета на лъчението, достигащо детектора, а също променя и атомната абсорбируемост (особено за летливите елементи).

На **Фигура 5-2** са показани опитните резултати от измерване на промените в интензитета на кухокатодна лампа за Cu, Co, Ni и Cd за период от 50 min след включването им. Използваните ширини на процепа за Ni са 0.1 nm и 0.2 nm, а за Cd съответно са 0.5 nm и 1.0 nm.



Фигура 5-2 Интензитет на кухокатодни лампи за Cu, Co, Ni и Cd

Стабилизирането на интензитета на емитираното от кухокатодната лампа лъчение за Cu и Co изисква около 20 min след включването им (**Фигура 5-2**). При използване на препоръчаните от производителя стойности за ширина на процепа за Ni и Cd (0.1 nm и 0.5 nm), интензитетът на емитираната светлина не можа да се стабилизира за това време, още повече, че дрейфът на кадмиевата лампа е с необичайна форма (**Фигура 5-2**). Оказа се, че използването на процеп с ширина 0.2 и 1.0 nm съответно за Ni и Cd осигурява стабилизиране на интензитета. Затова по-нататък е използван процеп с ширина 0.2 nm за Ni и 1.0 nm за Cd. За Cu и Co са използвани препоръчаните стойности от производителя на апаратурата.

Стойностите на стандартната неопределеност са показани в **Таблица 5-1**.

Таблица 5-1 Неопределеност на интензитета на кухокатодните лампи за Cu, Co, Ni и Cd

Елемент	Стандартна неопределеност, Abs.				
	0-10 min	10-20 min	20-30 min	30-40 min	40-50 min
Cu процеп 0.5nm	0.00097	0.000170	0.000008*	0.000007	0.000007

Co процеп 0.2nm	0.00085	0.000032	0.000010*	0.000010	0.000009
Ni процеп 0.1nm	0.00344	0.000247	0.000162	0.000086	0.000047
Ni процеп 0.2nm	0.00165	0.000084	0.000009*	0.000008	0.000008
Cd процеп 0.5nm	0.00071	0.000063	0.000372	0.000306	-
Cd процеп 1.0nm	0.00067	0.000065	0.000037*	0.000018	0.000016

* Стойността е използвана при изчисляване на неопределеността.

5.1.1.2. СТЬПКА 2

Условията на пламъка (потоци на горивото и окислителя) са оптимизирани за всеки определяем елемент. Тъй като температурата е по-висока в средата и по-ниска във външните части на пламъка, атомната плътност на определяемия елемент в пламъка не е равномерна. Височината и латералната позиция на горелката също са от голямо значение. Въпреки, че тези фактори влияят на неопределеността на атомноабсорбционното измерване с използвания спектрометър, техният принос не може да бъде определен количествено.

Ефектът на трептенето на пламъка беше изследван чрез измерване на сигнала за тройно дестилирана вода при определените оптимални условия на пламъка за всички определяеми елементи (виж **Таблица 5-2**). Кухокатодните лампи са загряти предварително за период от 20 min.

Двулъчевите системи, (каквато е използваният спектрометър) не са в състояние да разпознаят, нито да компенсират промени в атомизатора, като флуктуации на пламъка при първоначалното загряване на горелката. За стабилизиране на горелката са необходими приблизително 10 минути. Получените резултати са дадени в **Таблица 5-2**.

Таблица 5-2 Неопределеност на флуктуациите на пламъка за Cu, Co, Ni и Cd

Елемент	Стандартна неопределеност, Abs.		
	0-10 min	10-20 min	20-30 min
Cu	0.000037	0.000009	0.000016
Co	0.000082	0.000022	0.000017
Ni	0.000024	0.000019	0.000014
Cd	0.000050	0.000045	0.000042

Получените стойности включват както влиянието на трептенето на пламъка, така и влиянието на всички електронни устройства в апарата (детектор, монохроматор), дрейфа на интензитета на кухокатодната лампа и вариациите в потоците на газовете.

5.1.1.3. СТЬПКА 3

Резултатите от изследването на дрейфа на чувствителността за Cu, Co, Ni и Cd са показани на **Таблица 5-3**. Това изследване е проведено при пулверизиране на стандартен разтвор на изследвания елемент в пламъка, като по този начин в неопределеността на сигнала се включва и шумът на пулверизатора.

Таблица 5-3 Стандартна неопределеност за Cu, Co, Ni и Cd

Елемент	Стандартна неопределеност, Abs				
	0-10 min	10-20 min	20-30 min	30-40 min	40-50 min
Cu, 0.1 mg l⁻¹	0.00067	0.00010	0.00010	0.00010	0.00011
Co, 0.1 mg l⁻¹	0.00074	0.00013	0.00014	0.00014	0.00013
Ni, 0.3 mg l⁻¹	0.00018	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005
Cd, 0.05 mg l⁻¹	0.00031	0.00017	0.00011	0.00006	0.00004

За определяне на стандартната неопределеност за Cu, Co, Ni и Cd са използвани стойностите, получени след стабилизиране: Cu, 0.1 mg l⁻¹ - 0.00010 Abs, Co, 0.1 mg l⁻¹ - 0.00013 Abs, Ni, 0.3 mg l⁻¹ - 0.00005 Abs, Cd, 0.05 mg l⁻¹ - 0.00017 Abs.

Тези стойности включват: влиянието на трептенето на пламъка, влиянието на всички електронни устройства в апарата (детектор, монохроматор), дрейфа на интензитета на кухокатодната лампа и вариациите в потоците на газовете, както и влиянието на характеристиките на пулверизирания разтвор. Затова тези стойности може да се считат за комбинирана неопределеност на атомноабсорбционния спектрометър.

Комбинираната неопределеност се изчислява от:

$$u(y) = \sqrt{c_1^2 u(x_1)^2 + c_2^2 u(x_2)^2 + c_3^2 u(x_3)^2} \quad \text{уравнение 5-1}$$

където:

$u(x_1)$ – дрейф на интензитета на HCL (Интензитет на HCL)

$u(x_2)$ – шум на пламъка, условия на пламъка и трептене на пламъка (Пламък)

$u(x_3)$ – шум на пулверизатора и чувствителност на определянето (Пулверизатор)

c_i – коефициенти на чувствителност, свързани с входната оценка x_i , т.е. частичната производна на модела на функцията f по отношение на X_i , изчислен на база входните оценки x_i .

Приемайки, че коефициентите на чувствителност са 1 можем да определим влиянието на трите източника на неопределеност, определени в стъпки 1, 2, 3.

За Cu:

$$u(x_1) = 0.000008$$

$$u(x_2) = \sqrt{0.000009^2 - 0.000008^2} = 0.000004 \text{ \textcircled{2}}$$

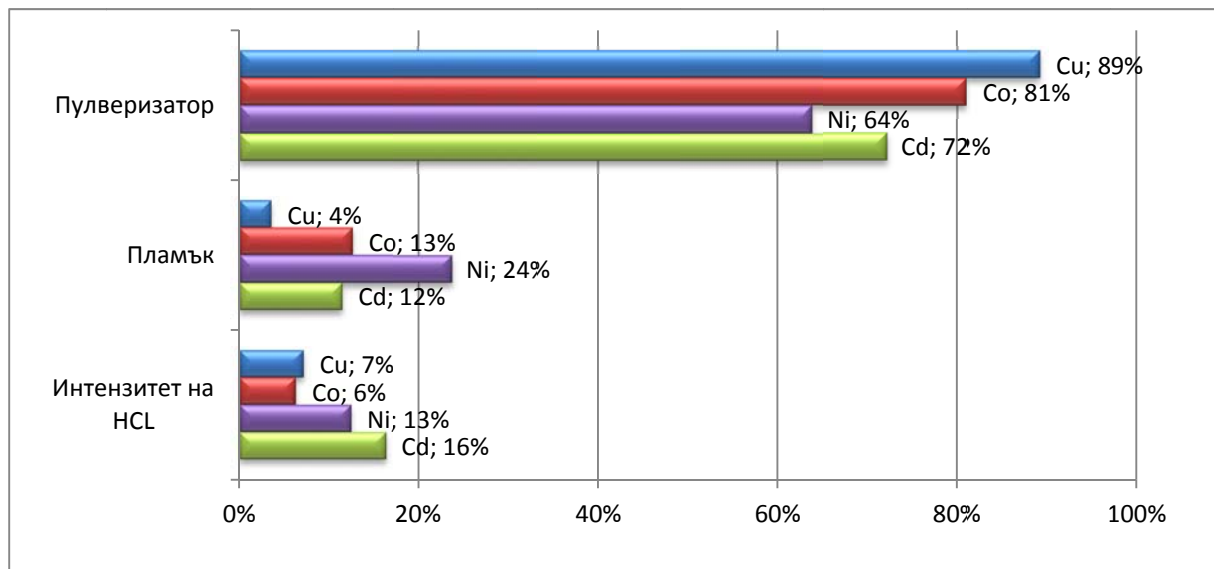
$$u(x_3) = \sqrt{0.00010^2 - (0.000008^2 + 0.000004^2)} \text{ \textcircled{2}} = 0.000099$$

Стойностите на $u(x_1)$, $u(x_2)$ и $u(x_3)$ за всички определяни елементи са представени в

Таблица 5-4.

Таблица 5-4 Стойности на приносите към неопределеността за определяемите компоненти

Елемент	Интензитет на лампата $u(x_1)$	Пламяк $u(x_2)$	Пулверизатор $u(x_3)$
Cu	0.000008	0.000004	0.000099
Co	0.000010	0.000020	0.000128
Ni	0.000009	0.000017	0.000046
Cd	0.000037	0.000026	0.000163



Фигура 5-3 Относителен принос на компонентите към комбинираната неопределеност

Фигура 5-3 илюстрира относителния принос на отделните компоненти към комбинираната неопределеност. От получените резултати следва, че главният принос в неопределеността на измерването с пламяковия атомноабсорбционен спектрометър при оптимални условия е пулверизаторът с принос от 64 % до 89 %. На второ място за Cu и Cd е дрейфът на кухокатодната лампа, докато за Co и Ni това са стехиометрията и трептенето на пламяка.

При изследване на неопределеността на пламяков атомноабсорбционен спектрометър Hitachi Z-5010, Hirano и съавт. са идентифицирали дрейфа на сигнала, шума и нелинейността на калибрационната крива като най-големите източници на неопределеност при измерване на абсорбцията. Тези резултати трудно биха могли да се съпоставят с получените в настоящата работа, тъй като използваните подходи са коренно различни.

Hirano и съавтори използват също като нас линейно комбиниране при изчисляването на неопределеността с тази разлика, че те събират всички получени стойности. При разглеждане на апарата като “черна кутия” този подход е неприложим, тъй като води до натрупване на голям брой грешки и от там до завишаване на истинските стойности на комбинираната стандартна неопределеност на апарата.

Макар в съвременните апарати операторът да може да променя малко на брой параметри, той има достатъчно възможности да подбере най-добрите работни условия така, че да сведе до възможно най-ниски стойности комбинираната стандартна неопределеност при измервания с дадения апарат. Оптимизирането им е важен параметър и е част от разработването и валидирането на аналитични методи.

5.1.2. ГРАНИЦИ НА ОТКРИВАНЕ ЗА Cu, Co, Ni и Cd НА ПЛАМЪКОВ
АТОМНОАБСОРБЦИОНЕН СПЕКТРОМЕТЪР THERMO ELECTRON SOLAAR M5
DUAL AA

За определяне на границите на откриване на Cu, Co, Ni и Cd във воден разтвор са използвани работните параметри на апарата (гориво, височина на горелка и процеп) оптимизирани при оценката на неопределеността. Използвана е тридестилирана вода от кварцов дестилатор. Получените резултати и тези от документацията на апарата са дадени в **Таблица 5-5**. За изчисляването им са използвани вградените функции в софтуера за управление и обработване на резултатите към апарата.

Таблица 5-5 Данни на производителя (документирани) и опитно получени стойности за граници на откриване за Cu, Co, Ni и Cd

Елемент	Граници на откриване	
	Документирани от производителя, mg l-1	Получени опитно, mg l-1
Cu	0.0045	0.0024
Co	0.0100	0.0102
Ni	0.0080	0.0032
Cd	0.0028	0.0024

Както се вижда от таблицата, получените в настоящата работа резултати са близки или по-добри от тези на производителя.

В заключение може да се твърди, че при по-нататъшните изследвания ще бъдат получени резултати от надеждна и добре работеща апаратура.

5.1.3. ГРАНИЦА НА ОТКРИВАНЕ НА Pd С ИЗПОЛЗВАНЕ НА ПЛАМЪКОВ
АТОМНОАБСОРБЦИОНЕН СПЕКТРОМЕТЪР PVE UNICAM SP192

За определяне на границите на откриване на Pd във воден разтвор са използвани работните параметри на апарата (гориво, височина на горелка и процеп) оптимизирани при оценката на неопределеността. Използвана е тридестилирана вода от кварцов дестилатор. Получените резултати и тези от документацията на апарата са дадени в **Таблица 5-6**.

Таблица 5-6 Данни на производителя (документирани) и опитно получени стойности за граници на откриване за Pd

Елемент	Граници на откриване	
	Документирани от производителя, mg l-1	Получени опитно, mg l-1
Pd	0.003	0.003

5.2. РАЗРАБОТВАНЕ И ВАЛИДИРАНЕ НА НОВ МЕТОД ЗА ПЛАМЪКОВО АТОМНОАБСОРБЦИОННО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА CO, CU, NI, CD И PD ВЪВ ВОДИ

Разработването и валидирането на нов метод за пламъково атомноабсорбционно определяне на Co, Cu, Ni, Cd и Pd във води включва няколко етапа:

Разработване на метода

- Избор на комплексообразуващ лиганд;
- Изследване разтворимостта на утайката;
- Построяване на калибрационна крива за анализ на концентрата;
- Изследване влиянието на pH на разтвора на пробата върху аналитичния добив;
- Изследване влиянието на обема на пробата и на количеството 2-нитрозо-1-нафтол върху аналитичния добив;
- Изследване влиянието на времето за комплексообразуване върху аналитичния добив;
- Изследване влиянието на потенциални пречещи елементи върху аналитичния добив;

Валидиране на метода

- Определяне на селективността на метода;
- Определяне на границата на откриване и границата на количествено определяне;
- Определяне на работния и линейния концентрационен обхват;
- Определяне на точността на метода - истинност, прецизност, повторемост и възпроизводимост;
- Определяне на чувствителността на метода;
- Определяне на устойчивостта на метода;

- Определяне на обхвата на калибриране и оценка на калибрационната функция;
- Калибриране и количествено определяне на концентрацията на съответните елементи;
- Определяне на други характеристики на метода.

5.2.1. ИЗБОР НА КОМПЛЕКСООБРАЗУВАЩ ЛИГАНД

В литературата не са открити данни за едновременното концентриране на Co, Cu, Ni, Cd и Pd с 2-нитрозо-1-нафтол. С оглед на това, в настоящата работа 2-нитрозо-1-нафтолът е изследван като нов лиганд за едновременното концентриране на Co, Cu, Ni, Cd и Pd във води чрез утаяване на хелатните им комплекси без добавка на колектор.

5.2.2. РАЗТВОРИМОСТ НА УТАЙКАТА

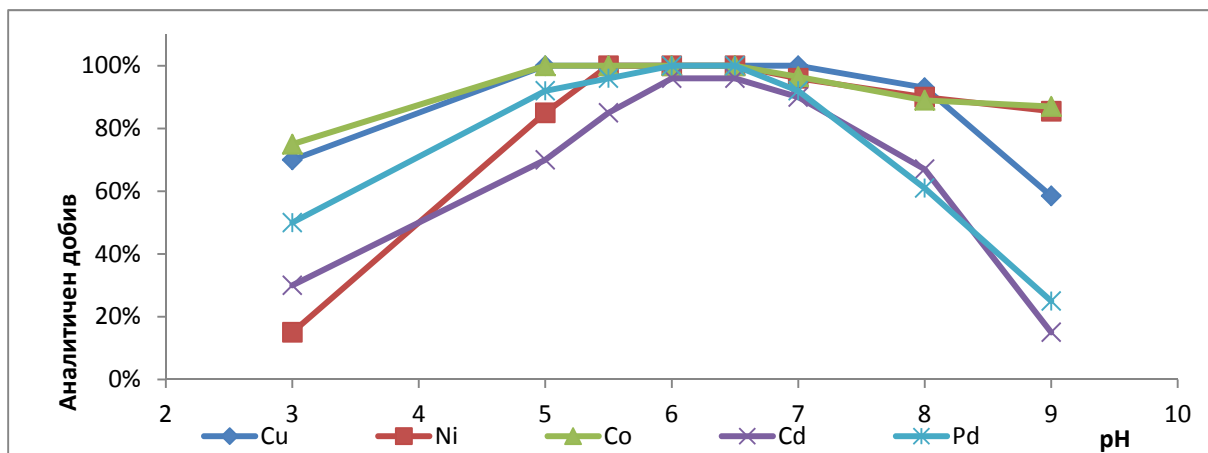
В процеса на отлъчване и концентриране на Co, Cu, Ni, Cd и Pd във води с разтвор на 2-нитрозо-1-нафтол в етанол се образува утайка, тъй като реагентът и особено хелатните му комплекси имат много ниска разтворимост във водни разтвори. Изследвана е разтворимостта на тази утайка. Установено е, че тя се разтваря в етанол, МИБК или може да бъде разрушена чрез концентрирана сярна киселина.

5.2.3. ПОСТРОЯВАНЕ НА КАЛИБРАЦИОННА КРИВА ЗА АТОМНОАБСОРБЦИОННО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА CO, CU, NI, CD И PD В ОРГАНИЧНИЯ КОНЦЕНТРАТ

За получаване на точни резултати при атомноабсорбционното определяне на Co, Cu, Ni, Cd и Pd, калибрирането е провеждано с калибрационни разтвори, приготвени по описаната в експерименталната част методика. Така получените калибрационни криви са линейни ($R^2 > 0.99$) в изследваните концентрационни интервали за всеки определян елемент.

5.2.4. ВЛИЯНИЕ НА pH ВЪРХУ АНАЛИТИЧНИЯ ДОБИВ НА CO, CU, NI, CD И PD

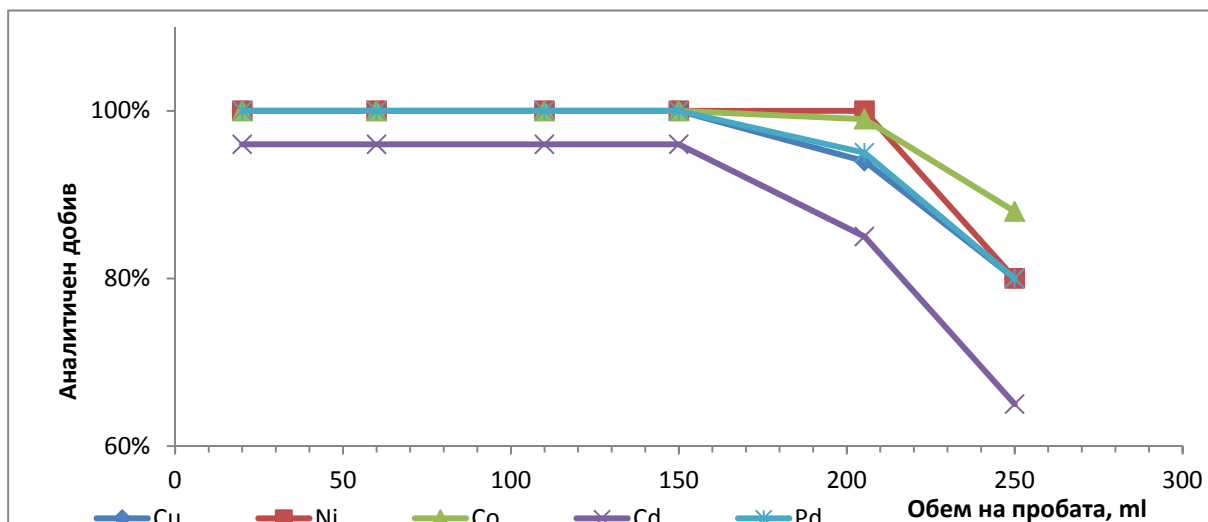
Влиянието на pH на разтвора на пробата беше изследвано в обхвата от 3.0 pH до 9.0 pH. Получените резултати са показани на **Фигура 5-4**. Както се вижда, всички определяеми елементи се концентрират количествено (с аналитичен добив над 95 %) при стойности на pH между 6.0 и 6.5. Всички последващи експерименти са проведени в тази pH област.



Фигура 5-4 Влияние на стойността на рН по време на комплексообразуването върху аналитичния добив на Co, Cu, Ni, Cd и Pd

5.2.5. ВЛИЯНИЕ НА ОБЕМА НА ПРОБАТА И НА КОЛИЧЕСТВОТО 2-НИТРОЗО-1-НАФТОЛ ВЪРХУ АНАЛИТИЧНИЯ ДОБИВ НА CO, CU, NI, CD И PD

Анализът на големи обеми от водната проба дава възможност да се повиши значително относителната чувствителност на метода. От друга страна, това може да доведе до по-ниски добиви поради влошаване на условията за комплексообразуване. Влиянието на обема на пробата върху аналитичния добив при концентрирането на Co, Cu, Ni, Cd и Pd е изследвано в интервала от 20 до 250 ml. Резултатите са показани на **Фигура 5-5**. Както може да се види, максималният обем на пробата, който позволява аналитичен добив над 95 % за Cu, Cd и Pd, е 150 ml. За количествено концентриране на никел и кобалт са приемливи обеми до 200 ml.

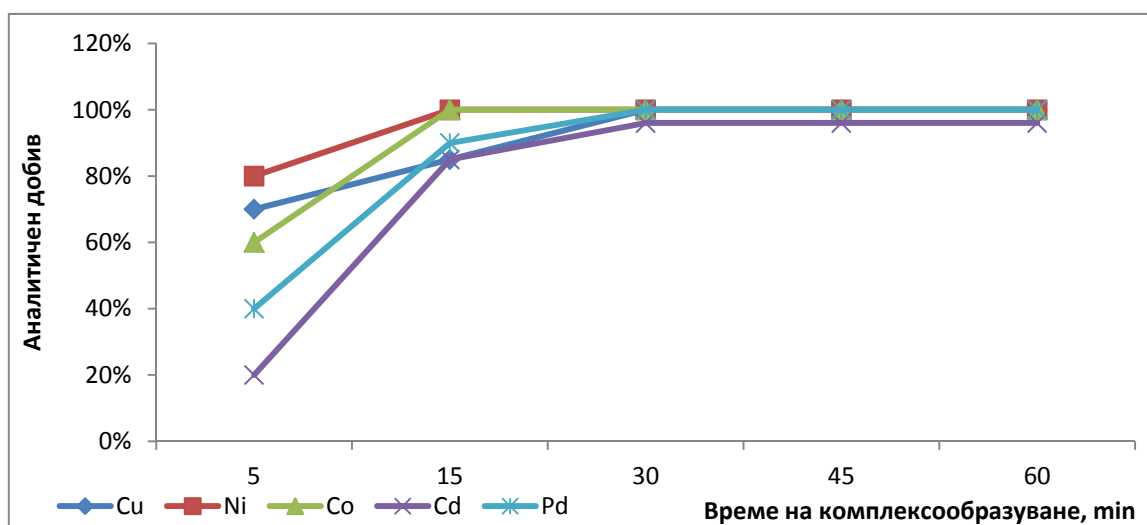


Фигура 5-5 Влияние на обема на пробата върху аналитичния добив

Обемът на реагента (1%^{-ен} разтвор на 2-нитрозо-1-нафтол в етанол) за количествено утаяване на определяемите елементи при обем на пробата 150 ml е оптимизиран. Установено е, че оптималният обем на комплексообразувачия реагент е (10-12) ml. Изборът на обем на пробата от 150 ml и обем на комплексообразувачия реагент от 10 ml до 12 ml е обоснован от изискванията за устойчивост на метода.

5.2.6. ВЛИЯНИЕ НА ВРЕМЕТО ЗА КОМПЛЕКСООБРАЗУВАНЕ ВЪРХУ АНАЛИТИЧНИЯ ДОБИВ НА CO, CU, NI, CD И PD

Комплексообразуването на Co, Cu, Ni, Cd и особено на Pd с 2-нитрозо-1-нафтол в разредени разтвори е относително бавен процес. За да се избегнат дифузионните ограничения се налага интензивно разбъркване на сместа по време на процеса на комплексообразуване. Влиянието на времето за комплексообразуване е изследвано в интервала 5-60 min (**Фигура 5-6**).



Фигура 5-6 Влияние на времето на комплексообразуване върху аналитичния добив

Както може да се види от **Фигура 5-6**, оптималното време за пълно комплексообразуване за Co и Ni е 15 минути, докато за Cu, Cd и Pd са необходими 30 минути. Няма промяна на получените резултати до шестдесетата минута. Поради практически съображения е избрано най-краткото време за комплексообразуване (30 минути).

5.2.7. ВЛИЯНИЕ НА ПОТЕНЦИАЛНИ ПРЕЧЕЩИ ЕЛЕМЕНТИ

Всички елементи, които реагират при избраните условия с използвания реагент 2-нитрозо-1-нафтол, ще пречат, като заангажират лиганда и така ще понижават ефективната му концентрация. При това изследване са избрани концентрации на съпътстващи елементи, които може да бъдат намерени в питейни и слабо замърсени промишлени води.

Въздействието на съпътстващи елементи върху аналитичния добив на определяемите елементи е известно като "матричен ефект". В **Таблица 5-7** са представени резултатите, получени в присъствие на съпътстващи Na, K, Ca, Mg, Pb, Fe, Mn и Zn като възможни пречещи компоненти. Проведените експерименти показват, че не се наблюдават съществени влияния върху аналитичния добив на Cu, Ni, Co и Pd. Единствено при кадмия се наблюдават съществени отклонения от количественото концентриране (<95%), като това вероятно се дължи на относително по-слабите комплекси, които този елемент образува с 2-нитрозо-1-нафтола. Ето защо при количественото определяне на Cd, за калибриране е използван методът на стандартната добавка.

Таблица 5-7 Влияние на съпътстващи метални йони върху аналитичния добив на определяните елементи

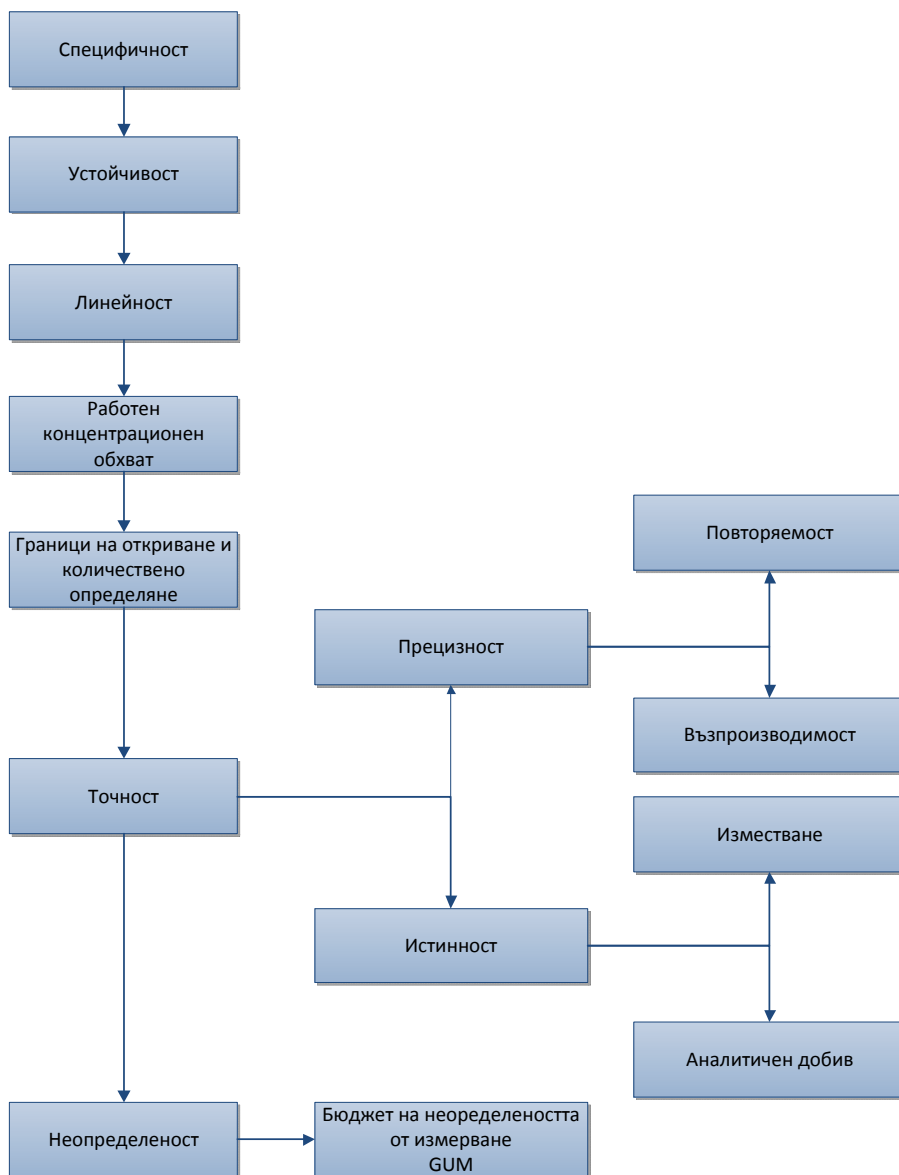
Съпътстващ йон	Концентрация, mg l ⁻¹	Аналитичен добив, %				
		Cu	Ni	Co	Cd	Pd
Na	100	99±2	99±2	100±2	83±2	99±2
K	10	99±2	99±2	99±2	90±2	99±2
Ca	6	100±2	99±2	99±2	91±2	99±2
Mg	6	99±2	99±2	99±2	91±2	99±2
Pb	2	98±2	98±2	98±2	84±2	98±2
Fe	5	98±2	98±2	98±2	80±2	98±2
Mn	2	99±2	100±2	100±2	83±2	99±2
Zn	3	101±2	100±2	100±2	91±2	99±2

5.3. ВАЛИДИРАНЕ НА МЕТОДА

5.3.1. ПЛАН ЗА ВАЛИДИРАНЕ

Подробният план, както и коректното провеждане на валидирането, трябва да дава реална оценка на броя, вида и обхвата на влияещите върху качеството на анализа ефекти, когато методът се прилага в реални условия. Освен това той трябва и да покрива концентрационните обхвати за всички определяни елементи и видове проби, които влизат в обхвата на метода.

Тъй като методът за пламъково атомноабсорбционно определяне на елементи във води, предмет на настоящата работа, е новоразработен, той трябва да премине през т.нар. „пълно валидиране“, т.е. цялостно изследване и количествено определяне на стойностите на характеристиките на метода съгласно **Фигура 5-7**.



Фигура 5-7 План за валидиране на аналитичен метод

5.3.2. ХАРАКТЕРИСТИКИ, ПРИЛОЖИМИ ПРИ ВАЛИДИРАНЕ НА МЕТОДА ЗА ПЛАМЪКОВО АТОМНОАБСОРБЦИОННО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ЕЛЕМЕНТИ ВЪВ ВОДИ

5.3.2.1. ОБХВАТ НА КАЛИБРИРАНЕ, ОЦЕНКА НА КАЛИБРАЦИОННАТА ФУНКЦИЯ

5.3.2.1.1. ОБХВАТ НА КАЛИБРИРАНЕ

Тъй като кръгът проби, за които методът е предвиден и е подходящ, е много широк, не могат да се посочат законови лимити, поради което калибрационният обхват се определя в зависимост от аналитичните (спектрални, химични, физични) особености на всеки определян елемент.

Калибрационната крива съдържа 5 точки, равномерно разпределени в обхвата до 0.4 Abs.

Таблица 5-8 Обхват на калибрационните криви

Елемент	Концентрация, mg l ⁻¹	Концентрация, mg l ⁻¹	Концентрация, mg l ⁻¹	Концентрация, mg l ⁻¹	Концентрация, mg l ⁻¹
Cu	1.0	1.5	2.0	2.5	3.5
Co	1.5	2.5	3.0	4.5	6.0
Ni	1.0	2.0	2.5	4.0	5.0
Cd	0.4	0.6	0.8	1.2	1.5
Pd	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0

5.3.2.1.2. КАЛИБРАЦИОННИ КРИВИ И КОЕФИЦИЕНТ НА КОРЕЛАЦИЯ

За атомноабсорбционното определяне на елементите Cu, Co, Ni и Pd се използва методът на калибрационната крива, получена чрез линейна регресия.

При атомноабсорбционното определяне на Cd се използва методът на стандартната добавка поради матричните пречения.

Таблица 5-9 Параметри на калибрационните криви

Елемент	Уравнение	Коефициент на корелация
Cu	$y=0.1243x+0.052$	$R^2=0.9996$
Co	$y=0.0729x+0.0078$	$R^2=0.9959$
Ni	$y=0.0806x+0.0191$	$R^2=0.9966$
Cd	$y=0.2642x+0.0064$	$R^2=0.9984$
Pd	$y=0.0584x+0.0029$	$R^2=0.9988$

5.3.2.2. ГРАНИЦА ЗА ОТКРИВАНЕ (LOD) / ГРАНИЦА ЗА ОТКРИВАНЕ НА МЕТОДА (MDL)

Границите на откриване на метода, показани в **таблица 5-9**, са изчислени като 3σ на сигнала на празната проба, като за Co, Ni, Cu и Cd са използвани вградените функции на софтуера на апарата, а за Pd е изчислена.

Таблица 5-10 Граници на откриване на метода

Елемент	Граница на откриване, $\mu\text{g l}^{-1}$
Cu	0.89
Co	0.64
Ni	0.61
Cd	0.10
Pd	0.60

5.3.2.3. ПРЕЦИЗНОСТ

Прецизността на метода е определена експериментално и е показана в **Таблица 5-11**.

Таблица 5-11 Прецизност на метода

Елемент	RSD, %
Cu	0.9
Co	1.1
Ni	1.5
Cd	1.2
Pd	1.8

5.3.2.4. ИСТИННОСТ И АНАЛИТИЧЕН ДОБИВ

Аналитичният добив и истинността на метода са проверени чрез анализ на референтен материал SPS-WW2 (отпадна вода). Тъй като концентрациите на Ni, Cu, Cd и Co в този RM са различни, за всеки определяем елемент е използвана подходяща аликвота. За определянето на кадмия е използван методът на стандартната добавка. Тъй като в RM няма данни за съдържание на Pd, за този елемент е използван методът „прибавено - намерено“.

За да се провери дали получените от анализа резултати са верни (равни на сертифицираните стойности) е проведен *t-test*. Тъй като вариациите на сертифицираните

стойности на RM и тези на експерименталните данни са различни, t-тестът е проведен както следва:

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{S_{X_1 - X_2}} \quad \text{уравнение 5-2}$$

където \bar{X}_1 и \bar{X}_2 са средните стойности на двете популации (сертифицираната и измерената стойности). Стойността на знаменателя се изчислява по:

$$S_{X_1 - X_2} = \sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}} \quad \text{уравнение 5-3}$$

където:

S_i са стандартните отклонения

n_i е броят на наблюденията.

Получената стойност за t трябва да бъде по-малка от теоретичната стойност. Сертифицираните стойности на концентрациите на Co, Cu, Cd и Ni в RM са дадени като $C \pm a$ и в сертификата е посочено, че неопределеностите са полуширините на доверителния интервал 95%. Това означава, че за да се преобразува "a" в стандартно отклонение, стойността трябва да се раздели на 2.

При определяне на Pd, е използван CM (Merck) със съдържание $1000 \pm 10 \text{ mg l}^{-1}$. (Ампула със съдържание на Pd 1 g, разтворена в 1000 ml дестилирана вода). Тъй като няма друга информация, приемаме, че разпределението е правоъгълно и го преобразуваме в стандартно отклонение като разделяме 10 на $\sqrt{3}$.

Ефективните степени на свобода за изчислената по

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{S_{X_1 - X_2}} \quad \text{уравнение 5-2}$$

стойност за t се получават от уравнението на Welch-Satterthwaite:

$$v_{eff} = \frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{\left(\frac{S_1^2}{n_1}\right)^2 \frac{1}{v_1} + \left(\frac{S_2^2}{n_2}\right)^2 \frac{1}{v_2}} \quad \text{уравнение 5-4}$$

където v_i са степените на свобода за популациите.

Степените на свобода за RM се приемат за безкрайност, тъй като обикновено те се получават по начин, който не позволява подценяване на стойността на неопределеността.

Теоретичните стойности за t са изчислени чрез използване на функцията $TINV(0,05; v_{eff})$ в EXCEL.

При тези изчисления не се взима предвид увеличаването на неопределеността на сертифицираната стойност поради разреждане. По този начин настоящите изчисления са по-консервативни.

Резултатите са показани в **Таблица 5-12** и сочат отсъствие на значителни разлики между измерените и сертифицираните стойности. Може да се счита, че за Cu, Ni, Co и Pd има 100% добив. Методът на стандартната добавка за кадмия води до получаването на точни резултати.

Таблица 5-12 Измерени концентрации (x_i) и t -статистика

	Ni	Co	Cu	Cd	Pd*
Измерена концентрация, ng.ml⁻¹	4925	305	1980	98.4	1025
Измерена концентрация, ng ml⁻¹ 1	4896	298	2020	99.3	985
Измерена концентрация, ng ml⁻¹ 1	4995	299	1990	101.8	1030
Измерена концентрация, ng ml⁻¹ 1	5030	306	1950	97.3	995
Измерена концентрация, ng ml⁻¹ 1	4880	296	1985	99.8	990
Средно измерена стойност, ng ml⁻¹	4945	300.8	1985	99,3	1005
SD	65	4.4	25	1.7	21
Сертифицирана стойност, ng ml⁻¹	5000±25	300±2	2000±10	100±0.5	1000±10
t-calc	1.70	0.35	1.19	0.84	0.46
v_{eff}	6.22	7.17	6.41	5.27	7.63
t (0.05; v_{eff})	2.45	2.36	2.45	2.57	2.36

Прецизността на резултатите се характеризира с RSD 1.5-2.0%.

Според IUPAC Gold Book, ако добивът е 100%, факторът на концентриране се изчислява като:

$$K = \frac{Q_M^0}{Q_M} = \frac{150}{5} = 30$$

уравнение 5-5

където Q_M^o и Q_M са количествата на матрицата преди и след концентриране, в случая 150 ml вода и 5 ml етанол.

5.3.2.5. ГРАНИЦА НА КОЛИЧЕСТВЕНО ОПРЕДЕЛЯНЕ

За целите на валидирането на разработения метод за атомноабсорбционно определяне на мед, никел, кобалт, кадмий и паладий във води е достатъчна информацията за концентрационното ниво, при което откриването става невъзможно. За тази цел сме приели подхода „сигнал на празна проба + 3s” (където s е средноквадратичното отклонение на шума на празната проба).

Границите на количествено определяне на метода са получени експериментално и са показани в **Таблица 5-13**.

Таблица 5-13 Граници на количествено определяне

Елемент	Граница на количествено определяне, $\mu\text{g l}^{-1}$
Cu	0.03
Co	0.03
Ni	0.07
Cd	0.04
Pd	0.18

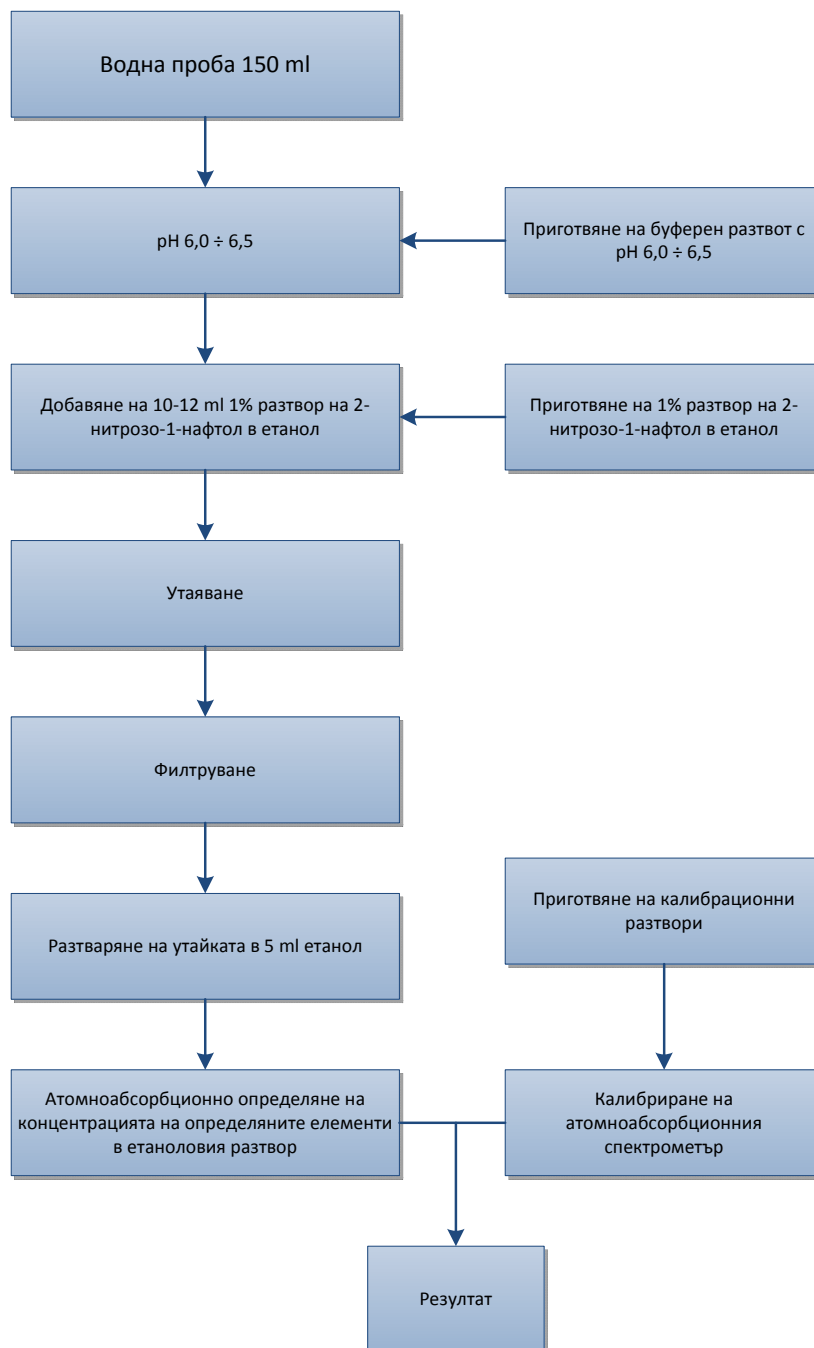
5.3.3. НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ НА МЕТОДА

Методът за определяне на концентрацията на Co, Ni, Cu, Cd и Pd във води се състои от пламъково AAS определяне на анализа след разделяне и концентриране с 2-нитрозо-1-нафтол. Блоквата диаграма, описваща аналитичната процедура е показана на **Фигура 5-8**.

Анализирани са проби, както следва:

- Каптажна (питейна) вода (проба 1) от район близо до стара медна мина (Гара Бов)
- Отпадна вода (проба 2) от медно-обогатителна фабрика „Асарел“ след пречиствателна станция
- 3 проби от питейна вода от чешма в село Бов
- 3 проби от питейна вода от чешма в махала Требеж в района на гара Бов
- 3 проби от питейна вода от преливник в махала Кукла в района на гара Бов
- 3 проби от подземна вода от галерия 1050 в мина в района на гара Бов

Пробите от питейна и подземна вода са вземани по различно време (пролет, лято, есен 2012)



Фигура 5-8 Блок-схема на метод за определяне на концентрацията на Co, Ni, Cu, Cd и Pd във води чрез пламъково AAS определяне на анализите след разделяне и концентриране чрез утаяване на комплексите им с 2-нитрозо-1-нафтол.

5.3.3.1. МОДЕЛНО УРАВНЕНИЕ ПРИ ОПРЕДЕЛЯНЕ НА NI, CO, CU, PD

$$C = \frac{c \cdot V_{conc}}{V_{sample} \cdot R} \cdot (f_{pH} \cdot f_{V_{2N1N}} \cdot f_{V_{H_2O}})$$

уравнение 5-6

$$c = \frac{A_{sample} - b_0}{b_1}$$

уравнение 5-7

Регресионни уравнения

$$b_1 = \frac{\sum CA - n \cdot \bar{C} \cdot \bar{A}}{\sum CC - n \cdot \bar{C} \cdot \bar{C}}$$

уравнение 5-8

$$b_0 = \bar{A} - b_1 \cdot \bar{C} \quad \text{уравнение 5-9}$$

$$\sum CA = C_{blank} \cdot A_{blank} + C_{std1} \cdot A_{std1} + C_{std2} \cdot A_{std2} + C_{std3} \cdot A_{std3} + C_{std4} \cdot A_{std4} + C_{std5} \cdot A_{std5} \quad \text{уравнение 5-10}$$

$$\bar{C} = \frac{C_{blank} + C_{std1} + C_{std2} + C_{std3} + C_{std4} + C_{std5}}{n} \quad \text{уравнение 5-11}$$

$$\bar{A} = \frac{A_{blank} + A_{std1} + A_{std2} + A_{std3} + A_{std4} + A_{std5}}{n} \quad \text{уравнение 5-12}$$

$$\sum CC = C_{blank}^2 + C_{std1}^2 + C_{std2}^2 + C_{std3}^2 + C_{std4}^2 + C_{std5}^2 \quad \text{уравнение 5-13}$$

Калибрационен разтвор 1

$$C_{std1} = \frac{C_{\text{междинен}} \cdot V_{\text{pipette std1}}}{V_{std1}} \quad \text{уравнение 5-14}$$

$$V_{std1} = V_{\text{nominal std1}} + V_{\text{repeatability std1}} + V_{\text{temp std1}} \quad \text{уравнение 5-15}$$

$$V_{\text{temp std1}} = V_{\text{nominal std1}} \cdot \gamma \cdot \Delta t \quad \text{уравнение 5-16}$$

Калибрационен разтвор 2

$$C_{std2} = \frac{C_{\text{междинен}} \cdot V_{\text{pipette std2}}}{V_{std2}} \quad \text{уравнение 5-17}$$

$$V_{std2} = V_{\text{nominal std2}} + V_{\text{repeatability std2}} + V_{\text{temp std2}} \quad \text{уравнение 5-18}$$

$$V_{\text{temp std2}} = V_{\text{nominal std2}} \cdot \gamma \cdot \Delta t \quad \text{уравнение 5-19}$$

Калибрационен разтвор 3

$$C_{std3} = \frac{C_{\text{междинен}} \cdot V_{\text{pipette std3}}}{V_{std3}} \quad \text{уравнение 5-20}$$

$$V_{std3} = V_{\text{nominal std3}} + V_{\text{repeatability std3}} + V_{\text{temp std3}} \quad \text{уравнение 5-21}$$

$$V_{\text{temp std3}} = V_{\text{nominal std3}} \cdot \gamma \cdot \Delta t \quad \text{уравнение 5-22}$$

Калибрационен разтвор 4

$$C_{std4} = \frac{C_{\text{междинен}} \cdot V_{\text{pipette std4}}}{V_{std4}} \quad \text{уравнение 5-23}$$

$$V_{std4} = V_{\text{nominal std4}} + V_{\text{repeatability std4}} + V_{\text{temp std4}} \quad \text{уравнение 5-24}$$

$$V_{\text{temp std4}} = V_{\text{nominal std4}} \cdot \gamma \cdot \Delta t \quad \text{уравнение 5-25}$$

Калибрационен разтвор 5

$$C_{std5} = \frac{C_{\text{междинен}} \cdot V_{\text{pipette std5}}}{V_{std5}} \quad \text{уравнение 5-26}$$

$$V_{std5} = V_{\text{nominal std5}} + V_{\text{repeatability std5}} + V_{\text{temp std5}} \quad \text{уравнение 5-27}$$

$$V_{\text{temp std5}} = V_{\text{nominal std5}} \cdot \gamma \cdot \Delta t \quad \text{уравнение 5-28}$$

Междинен разтвор

$$C_{\text{междинен}} = \frac{C_{\text{основен}} \cdot V_{\text{pipette междинен}}}{V_{\text{основен}}} \quad \text{уравнение 5-29}$$

Основен разтвор

$$C_{\text{основен}} = \frac{k_{\text{мл.м.Р}}}{V_{\text{основен}}} \quad \text{уравнение 5-30}$$

$$V_{\text{основен}} = V_{\text{nominal основен}} + V_{\text{repeatability основен}} + V_{\text{temp основен}} \quad \text{уравнение 5-31}$$

$$V_{\text{temp основен}} = V_{\text{nominal основен}} \cdot \gamma \cdot \Delta t \quad \text{уравнение 5-32}$$

Списъкът на величините е показан в **Таблица 5-14** Списък на величините.

Таблица 5-14 Списък на величините, включени в бюджета на неопределеността

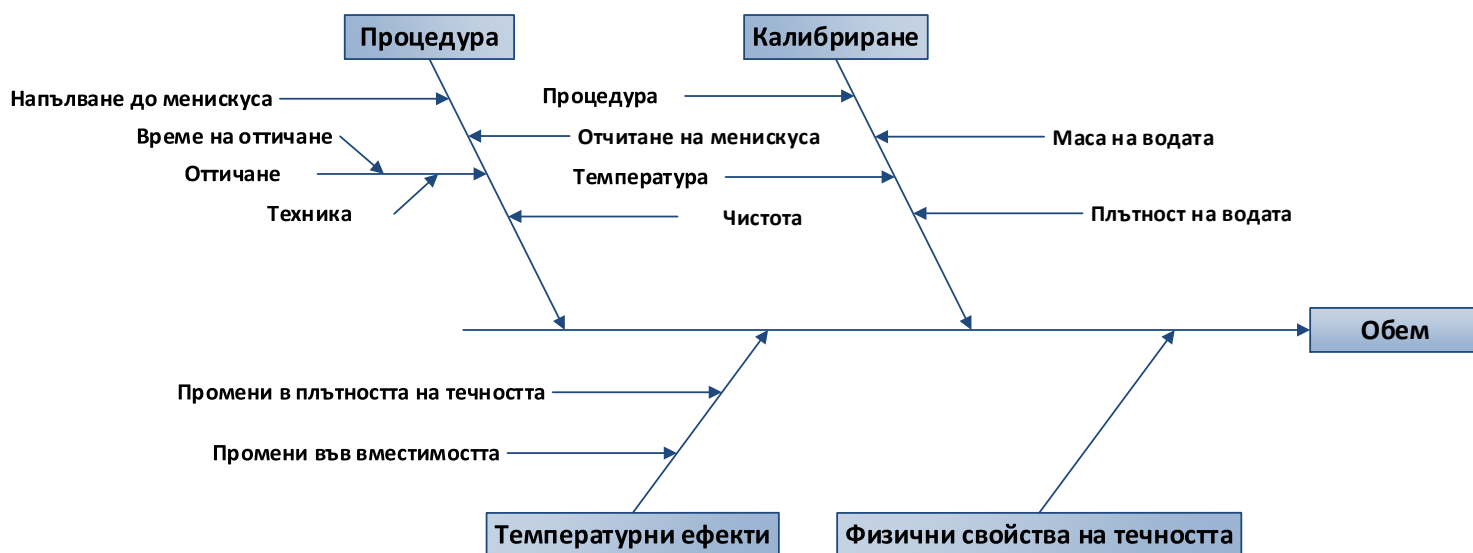
Величина	Единица на величината	Описание на величината
C	mg l^{-1}	Съдържание на аналит в пробата
$C_{concentrate}$	$\mu\text{g ml}^{-1}$	Концентрация на аналит в етаноловия разтвор
$V_{concentrate}$	ml	Обем на етанола след разтваряне на утайката
V_{sample}	ml	Начален обем на пробата
R	-	Аналитичен добив
f_{pH}	-	Влияние на рН върху аналитичния добив
f_{V2N1N}	-	Влияние на обема на добавения реактив върху аналитичния добив
f_{VH2O}	-	Влияние на обема на пробата върху аналитичния добив
f_{time}	-	Влияние на времето на комплексообразуване върху аналитичния добив
A_{sample}	AU	Абсорбционен сигнал на аналита в пробата
b_0	-	Отрез на калибрационната крива
b_1	-	Наклон на калибрационната крива
ΣCA	-	Междиен резултат от регресионния анализ
n	-	Брой точки по калибрационната крива
$AvgC$	$\mu\text{g ml}^{-1}$	Междиен резултат от регресионния анализ
$AvgA$	AU	Междиен резултат от регресионния анализ
ΣCC	$\mu\text{g ml}^{-1}$	Междиен резултат от регресионния анализ
C_{blank}	$\mu\text{g ml}^{-1}$	Концентрация на празната проба
A_{blank}	AU	Абсорбционен сигнал на празната проба
$C_{std1до5}$	$\mu\text{g ml}^{-1}$	Концентрация на калибрационен разтвор 1 до 5
$A_{std1до5}$	AU	Абсорбционен сигнал на калибрационен разтвор 1 до 5
$C_{междиен}$	$\mu\text{g ml}^{-1}$	Концентрация на междинния разтвора
$V_{pipette\ std1до5}$	μl	Отпипетиран обем от основен калибрационен разтвор за приготвяне на калибрационен разтвор 1 до 5

Величина	Единица на величината	Описание на величината
$V_{std1 до 5}$	ml	Обем на калибрационен разтвор 1 до 5
$V_{nominal\ std1 до 5}$	ml	Обем и неопределеност (грешка) на колбата на калибрационен разтвор 1 до 5
$V_{pipette\ std1 до 5}$	ml	Неопределеност от повторяемост при напълване на колбата на калибрационен разтвор 1 до 5
$V_{temp\ std1 до 5}$	ml	Неопределеност на обема на калибрационен разтвор 1 до 5 поради разлика в температурата от 20 °C
γ	°C ⁻¹	Коефициент на температурно разширение на водата
Δt	°C	Разлика в температурата от 20 °C
$C_{основен}$	µg ml ⁻¹	Концентрация на основния разтвор
$V_{pipette\ междинен}$	µl	Обем на междинния разтвор
$V_{основен}$	ml	Обем на основния разтвор
k_{mL}	ml l ⁻¹	Фактор на превръщане (1000 ml = 1 l)
m	mg	Маса на ССМ
P	-	Чистота на ССМ
$V_{nominal\ основен}$	ml	Обем и неопределеност (грешка) на колбата на основния разтвор
$V_{repeat\ основен}$	ml	Неопределеност от повторяемост при напълване на колбата на основния разтвор
$V_{temp\ основен}$	ml	Неопределеност на обема на основния разтвор поради разлика в температурата от 20 °C

5.3.3.2. ИЗЧИСЛЯВАНЕ НА НЕОПРЕДЕЛЕНОСТТА НА ОБЕМНИТЕ ИЗМЕРВАНИЯ

Измерването на обем в различните етапи на провеждане на анализа, като например приготвяне на калибрационни разтвори, определяне на обема на пробата, разтваряне на утайката и т.н. е в основата на изчисленията за оценяване на неопределеността от измерване. Всички обемни операции са проведени с лабораторна стъклария за измерване на обем, което поражда въпроса за точността на тези измервания и техния принос към комбинираната неопределеност на измерването. Използвани са трите най-значими влияещи величини: толерансите на вместимостта, зависимостта на обема от температурата и данни от проведени измервания за оценка на повторяемостта. На **Фигура 5-9** е показана причинно-следствена диаграма на неопределеността при измерване на обем.

- **Клон 1** (Процедура): Представени са приносите към неопределеността, породени от употребата на лабораторната стъклария като: напълване и отчитане на меникуса, стичане на течността, чистота.
- **Клон 2** (Температурни ефекти): Тук са взети предвид два основни ефекта, които се проявяват когато стъкларията се ползва при температури, различни от 20 °C. Това са промените в плътността на течността и промените във вместимостта.
- **Клон 3** (Калибриране): Включени са процедурни и температурни приноси, като към вторите се включват влиянието на температурата на течността, плътността ѝ и специфични влияния, свързани с определяне на масата на течността (например



Фигура 5-9 Причинно-следствена диаграма на неопределеността при измерване на обем

разликата в изтласкващата сила, която упражнява въздухът върху теглилката, с която се калибрира везната и течността, при малки обеми и изпарението на течността).

- **Клон 4** (Физични свойства на течността): Този принос е свързан с процеса на отпипетиране на течността и влиянието на нейния вискозитет и повърхностно напрежение. За водни разтвори е прието, че този принос е пренебрежимо малък и се изключва от изчисленията.

В **Таблица 5-15** Бюджет на неопределеността при измервания на обем с лабораторна стъклария е представен бюджетът на неопределеността при измервания на обем с лабораторна стъклария:

Таблица 5-15 Бюджет на неопределеността при измервания на обем с лабораторна стъклария

Принос към неопределеността	Стандартна неопределеност	Примерна стойност, ml
Калибриране	s	0.014
Процедура	$\frac{s}{\sqrt{n}}$	0.0044
Измерване на маса	$\frac{1}{\rho_w} \sqrt{s_b^2 + 2 \frac{\Delta_{nl}^2}{3}}$	0.00013
Плътност на течността	$\frac{V}{\rho_w} \left(\frac{d\rho_w}{dt} \right)_t \frac{\Delta_t}{\sqrt{6}}$	0.0017
Температура	$\frac{V_\alpha \Delta_t}{\sqrt{6}}$	0.034
Комбинирана стандартна неопределеност	-	0.037

5.3.3.3. НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ ОТ АНАЛИТИЧНИЯ ДОБИВ

Приносът към неопределеността от аналитичния добив на метода е изчислен чрез сравняване на получените стойности за концентрацията на определяните елементи при анализиране на референтен материал и сертифицираните стойности.

$$R = \frac{C_{obs}}{C_{ref}} \quad \text{уравнение 5-33}$$

Таблица 5-16 Неопределеност на аналитичния добив

Cu	Ni	Co	Cd
$(2.01 \pm 0.02) \text{ mg l}^{-1}$	$(4.95 \pm 0.04) \text{ mg l}^{-1}$	$(0.304 \pm 0.005) \text{ mg l}^{-1}$	$(0.996 \pm 0.003) \text{ mg l}^{-1}$

5.3.3.4. НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ ОТ: ВЛИЯНИЕТО НА PH, КОЛИЧЕСТВОТО 2-НИТРОЗО-1-НАФТОЛ И ОБЕМА НА ПРОБАТА ВЪРХУ КОНЦЕНТРИРАНЕТО НА CO, CU, NI, CD И PD

Беше установено, че когато методът се прилага в оптимизираните обхвати, условията на пробоподготовка: pH- f_{pH} , количеството 2-нитрозо-1-нафтол- f_{V2N1N} , обемът на пробата- f_{VH2O} не оказват влияние върху аналитичния добив, поради което се включват в изчисленията за общата неопределеност със стойност 1.

5.3.3.5. НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ ОТ ТЕГЛОВНИТЕ ИЗМЕРВАНИЯ (ПРИ ПРИГОТВЯНЕ НА КАЛИБРАЦИОННИ РАЗТВОРИ)

Стойността на неопределеността от тегловните измервания се взема от свидетелството за калибриране на везната. Тя включва влияещи величини като стойност на най-малко деление, повторемост, нелинейност, чувствителност и др.

Използваната в настоящото изследване аналитична везна е с разширена неопределеност съгласно свидетелството за калибриране от ± 0.000082 g в обхвата (0-200) g. Комбинираната неопределеност се получава, като се раздели общата неопределеност на коефициента "k" (в случая $k = 2$).

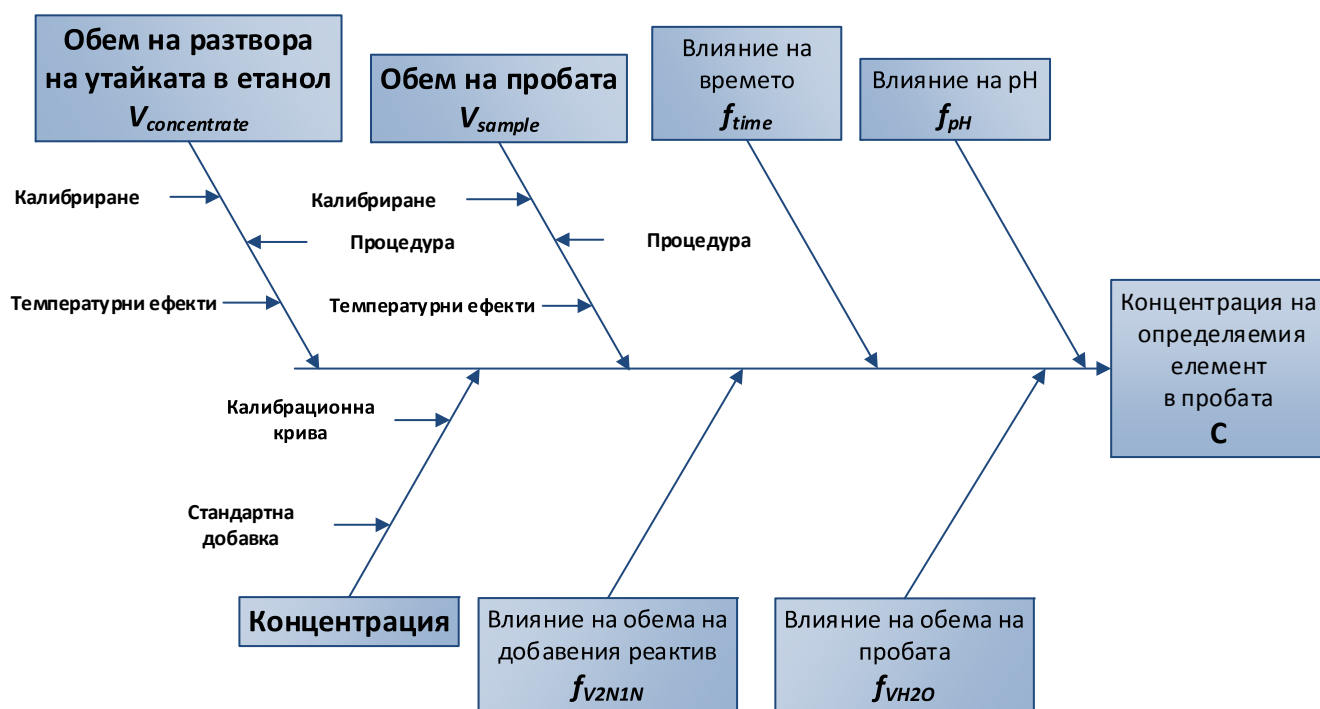
5.3.3.6. НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ ОТ ЧИСТОТАТА НА РЕАКТИВИТЕ

Точната концентрация на разтвор на даден реагент е неизвестна величина, дори и в случаите, когато се използват реактиви с известна стойност на чистотата, охарактеризирани съгласно системата по качеството на производителя. Това е така, тъй като процедурата по определяне на чистотата съдържа някаква неопределеност. Голямата част от органичните реактиви не се предлагат с чистота 100 %, а чистотата им е декларирана от производителя като „минимум XX %“. В настоящия случай чистотата на 2-нитрозо-1-нафтола (в тегловни проценти) е декларирана от производителя като $95 \% \pm 5 \%$. Тъй като не разполагаме с допълнителна информация относно неопределеността, приемаме правоъгълно разпределение. Неопределеността на чистотата на реактива се определя по:

$$u(P) = \frac{0,05}{\sqrt{3}}$$

уравнение 5-34

5.3.4. ПРИЧИННО- СЛЕДСТВЕНА ДИАГРАМА НА КОМБИНИРАНАТА НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ



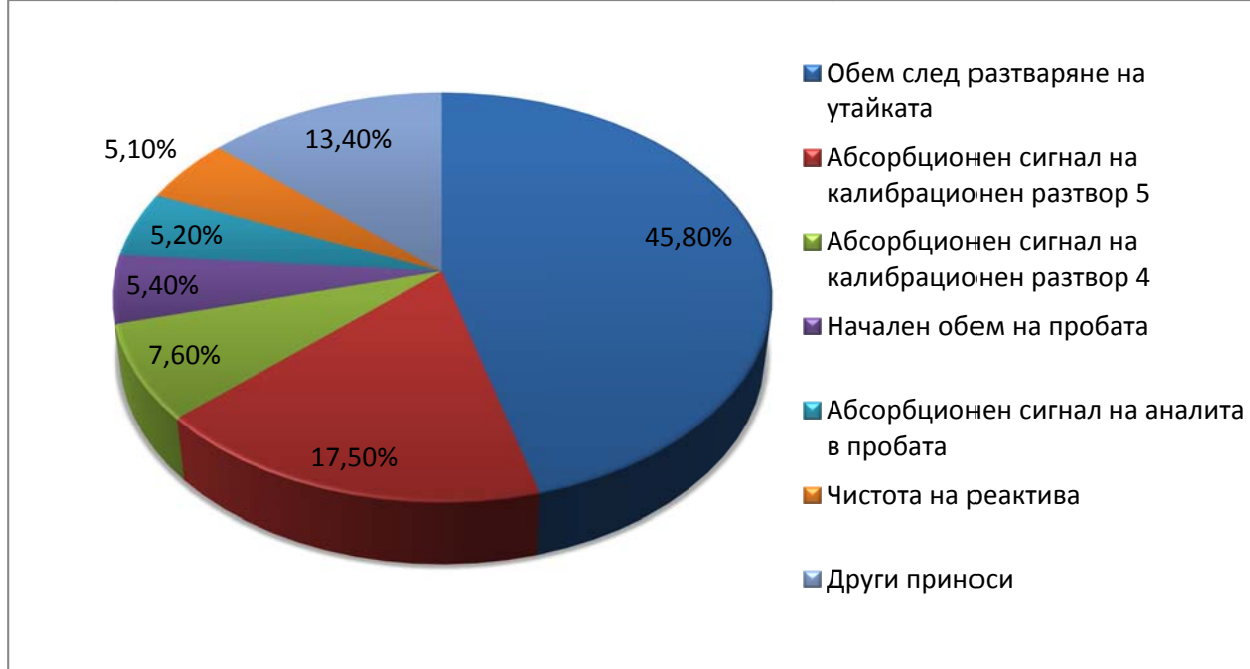
Фигура 5-10 Причинно- следствена диаграма на комбинираната неопределеност

5.3.5. БЮДЖЕТ НА НЕОПРЕДЕЛНОСТТА

Таблица 5-17 Бюджет на неопределеността

Принос	Стойност	Стандарт на неопределеност	Степени на свобода	Разпределение	Коефициент на чувствителност	Принос към неопределеността	Корекционен коефициент	Процентен принос
V_{conc}	5.0000 ml	0.0866 ml	∞	Правоъгълно	8.8×10^{-3}	$760 \times 10^{-6} \text{ mg l}^{-1}$	0.68	45.8 %
V_{sample}	150.000 ml	0.866 ml	∞	Правоъгълно	-290×10^{-6}	$-250 \times 10^{-6} \text{ mg l}^{-1}$	-0.23	5.1 %
R	0.98500	0.00348	11	-	-45×10^{-3}	$-160 \times 10^{-6} \text{ mg l}^{-1}$	-0.14	1.9 %
f_{VH2O}	1.00000	0.00354	∞	-	44×10^{-3}	$160 \times 10^{-6} \text{ mg l}^{-1}$	0.14	1.9 %
A_{sample}	$3.0389 \times 10^6 \text{ AU}$	$0.0198 \times 10^6 \text{ AU}$	2	Нормално	15×10^{-9}	$290 \times 10^{-6} \text{ mg l}^{-1}$	0.21	5.4 %
A_{blank}	0.0 AU	$4.95 \times 10^3 \text{ AU}$	3	Нормално	-2.8×10^{-9}	$-14 \times 10^{-6} \text{ mg l}^{-1}$	-0.31	0.4 %

Принос	Стойност	Стандарт на неопределеност	Степени на свобода	Разпределение	Коефициент на чувствителност	Принос към неопределеността	Корекционен коефициент	Процентен принос
A_{std1}	697.9×10^3 AU	17.4×10^3 AU	3	Нормално	-2.8×10^{-9}	-49×10^{-6} mg l^{-1}	-90×10^{-3}	0.4 %
A_{std2}	1.3204×10^6 AU	0.0330×10^6 AU	3	Нормално	-2.7×10^{-9}	-90×10^{-6} mg l^{-1}	-0.30	2.4 %
A_{std3}	3.0241×10^6 AU	0.0756×10^6 AU	3	Нормално	-2.5×10^{-9}	-190×10^{-6} mg l^{-1}	-50×10^{-3}	0.9 %
A_{std4}	5.651×10^6 AU	0.141×10^6 AU	3	Нормално	-2.2×10^{-9}	-310×10^{-6} mg l^{-1}	-0.28	7.6 %
A_{std5}	12.060×10^6 AU	0.302×10^6 AU	3	Нормално	-1.6×10^{-9}	-470×10^{-6} mg l^{-1}	-0.42	17.5 %
Δt	0.0 °C	2.31 °C	∞	Правоъгълно	-28×10^{-6}	-64×10^{-6} mg l^{-1}	-60×10^{-3}	0.3 %
$V_{pipetest}$ <i>d3</i>	5.000 μl	0.0500 μl	50	Нормално	1.5×10^{-3}	75×10^{-6} mg l^{-1}	70×10^{-3}	0.4 %
$V_{pipetest}$ <i>d4</i>	10.000 μl	0.100 μl	50	Нормално	1.3×10^{-3}	130×10^{-6} mg l^{-1}	0.11	1.3 %
$V_{pipetest}$ <i>d5</i>	20.000 μl	0.200 μl	50	Нормално	940×10^{-6}	190×10^{-6} mg l^{-1}	0.17	2.8 %
$V_{pipetem}$ <i>еждинен</i>	1.30000 μl	0.00130 μl	50	Нормално	34×10^{-3}	44×10^{-6} mg l^{-1}	40×10^{-3}	0.2 %
m	50.0000 mg	0.0410 mg	50	Нормално	880×10^{-6}	36×10^{-6} mg l^{-1}	30×10^{-3}	0.1 %
P	0.99000 -	0.00577 -	∞	Правоъгълно	45×10^{-3}	260×10^{-6} mg l^{-1}	0.23	5.2 %
$V_{nominal}$ <i>основен</i>	100.0000 ml	0.0577 ml	∞	Правоъгълно	-880×10^{-6}	-51×10^{-6} mg l^{-1}	-50.10^{-3}	0.2 %
C	44.13×10^3 mg l^{-1}	1.13×10^3 mg l^{-1}	75					



Фигура 5-11 Процентен принос на компонентите на общата неопределеност

Както може да се види от **Таблица 5-11** и **Фигура 5-11** най-големият принос към общата неопределеност, над 45 %, е неопределеността, породена от обема на концентрата. Това е естествено поради характерните особености на процедурата за отлъчване/концентриране, включваща етапи на филтруване, пренасяне и количествено разтваряне на утайката. Следват приносите на калибрационните стандарти, които са породени от физични пречения при анализа на съответните разтвори (трудно се контролират), в резултат на които се получава закривяване на калибрационната линия.

5.3.6. НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ НА КОНЦЕНТРАЦИЯТА НА СД ПРИ ИЗЧИСЛЯВАНЕ СЪС СТАНДАРТНА ДОБАВКА

5.3.6.1. МОДЕЛНО УРАВНЕНИЕ

$$C = \frac{c \cdot V_{conc}}{V_{sample} \cdot R} \cdot (f_{pH} \cdot f_{V_{2N1N}} \cdot f_{V_{H2O}})$$

уравнение 5-35

$$c = \frac{-b_0}{b_1}$$

уравнение 5-36

Регресионни уравнения

$$b_1 = \frac{\sum CA - n \cdot \bar{C} \cdot \bar{A}}{\sum CC - n \cdot \bar{C} \cdot \bar{C}}$$

уравнение 5-37

$$b_0 = \bar{A} - b_1 \cdot \bar{C}$$

уравнение

5-38

$$\sum CA = C_{add0} \cdot A_{add0} + C_{add1} \cdot A_{add1} + C_{add2} \cdot A_{add2}$$

уравнение

5-39

$$\bar{C} = \frac{C_{add0} + C_{add1} + C_{add2}}{n}$$

уравнение 5-40

$$\bar{A} = \frac{A_{add0} + A_{add1} + A_{add2}}{n} \quad \text{уравнение}$$

5-41

$$\sum CC = C_{add0}^2 + C_{add1}^2 + C_{add2}^2 \quad \text{уравнение 5-42}$$

Стандартна добавка 1

$$C_{add1} = \frac{C_{\text{междинен}} \cdot V_{\text{pipette add1}}}{V_{add1}} \quad \text{уравнение 5-43}$$

$$V_{add1} = V_{\text{nominal add1}} + V_{\text{repeatability add1}} + V_{\text{temp add1}} \quad \text{уравнение 5-44}$$

$$V_{\text{temp add1}} = V_{\text{nominal add1}} \cdot \gamma \cdot \Delta t \quad \text{уравнение 5-45}$$

Стандартна добавка 2

$$C_{add2} = \frac{C_{\text{междинен}} \cdot V_{\text{pipette add2}}}{V_{add2}} \quad \text{уравнение 5-46}$$

$$V_{add2} = V_{\text{nominal add2}} + V_{\text{repeatability add2}} + V_{\text{temp add2}} \quad \text{уравнение 5-47}$$

$$V_{\text{temp add2}} = V_{\text{nominal add2}} \cdot \gamma \cdot \Delta t \quad \text{уравнение 5-48}$$

Междинен разтвор

$$C_{\text{междинен}} = \frac{C_{\text{основен}} \cdot V_{\text{pipette междинен}}}{V_{\text{основен}}} \quad \text{уравнение 5-49}$$

Основен разтвор

$$C_{\text{основен}} = \frac{m_{\text{м.р}}}{V_{\text{основен}}} \quad \text{уравнение 5-50}$$

$$V_{\text{основен}} = V_{\text{nominal основен}} + V_{\text{repeatability основен}} + V_{\text{temp основен}} \quad \text{уравнение 5-51}$$

$$V_{\text{temp основен}} = V_{\text{nominal основен}} \cdot \gamma \cdot \Delta t \quad \text{уравнение 5-52}$$

Списъкът с величините е показан в **Таблица 5-18**.

Таблица 5-18 Списък на величините, включени в бюджета на неопределеността

Величина	Единица на величината	Описание на величината
C	mg l ⁻¹	Съдържание на аналит в пробата
C_{concentrate}	µg ml ⁻¹	Концентрация на аналит в етаноловия разтвор
V_{concentrate}	ml	Обем на етанола след разтваряне на утайката
V_{sample}	ml	Начален обем на пробата
R	-	Аналитичен добив
f_{pH}	-	Влияние на рН върху аналитичния добив
f_{V2N1N}	-	Влияние на обема на добавения реактив върху аналитичния добив
f_{VH2O}	-	Влияние на обема на пробата върху аналитичния добив
f_{time}	-	Влияние на времето на комплексообразуване върху аналитичния добив
b₀	-	Отрез на калибрационната крива

Величина	Единица на величината	Описание на величината
b_1	-	Наклон на калибрационната крива
ΣCA	-	Междинен резултат от регресионния анализ
n	-	Брой точки по калибрационната крива
$AvgC$	$\mu\text{g ml}^{-1}$	Междинен резултат от регресионния анализ
$AvgA$	AU	Междинен резултат от регресионния анализ
ΣCC	$\mu\text{g ml}^{-1}$	Междинен резултат от регресионния анализ
C_{add0}	$\mu\text{g ml}^{-1}$	Концентрация на нулева стандартна добавка в пробата
A_{add0}	AU	Абсорбционен сигнал на нулева стандартна добавка в пробата
C_{add1}	$\mu\text{g ml}^{-1}$	Концентрация на разтвор със стандартна добавка 1
A_{add1}	AU	Абсорбционен сигнал на разтвор със стандартна добавка 1
C_{add2}	$\mu\text{g ml}^{-1}$	Концентрация на разтвор със стандартна добавка 2
A_{add2}	AU	Абсорбционен сигнал на разтвор със стандартна добавка 1
$C_{\text{междинен}}$	$\mu\text{g ml}^{-1}$	Концентрация на междинен разтвор
$V_{\text{pipetteadd1}}$	μl	Отпипетиран обем от основен калибрационен разтвор за приготвяне на разтвор със стандартна добавка 1
V_{add1}	ml	Обем на разтвор със стандартна добавка 1
$V_{\text{nominaladd1}}$	ml	Обем и неопределеност (грешка) на колбата на разтвор със стандартна добавка 1
$V_{\text{repeatadd1}}$	ml	Неопределеност от повторяемост при напълване на колбата на разтвор със стандартна добавка 1
V_{tempadd1}	ml	Неопределеност на обема на разтвор със стандартна добавка 1 поради разлика в температурата от 20 °C
γ	$^{\circ}\text{C}^{-1}$	Коефициент на температурно разширение на водата
Δt	$^{\circ}\text{C}$	Разлика в температурата от 20 °C
$V_{\text{pipetteadd2}}$	μl	Отпипетиран обем от основен калибрационен разтвор за приготвяне на разтвор със стандартна добавка 2
V_{add2}	ml	Обем на разтвор със стандартна добавка 2
$V_{\text{nominaladd2}}$	ml	Обем и неопределеност (грешка) на колбата на разтвор със стандартна добавка 2
$V_{\text{repeatadd2}}$	ml	Неопределеност от повторяемост при напълване на колбата на разтвор със стандартна добавка 2

Величина	Единица на величината	Описание на величината
$V_{tempadd2}$	ml	Неопределеност на обема на разтвор със стандартна добавка 2 поради разлика в температурата от 20 °C
$C_{основен}$	$\mu\text{g ml}^{-1}$	Концентрация на основния разтвор
$V_{pipette\text{междинен}}$	μl	Обем на междинния разтвор
$V_{основен}$	ml	Обем на основния разтвор
k_{mL}	ml l^{-1}	Фактор на превръщане (1000 mL = 1 L)
M	mg	Маса на ССМ
P	-	Чистота на ССМ
$V_{nominal\text{основен}}$	ml	Обем и неопределеност (грешка) на колбата на основния разтвор
$V_{греатосновен}$	ml	Неопределеност от повтораемост при напълване на колбата на основния разтвор
$V_{tempосновен}$	ml	Неопределеност на обема на основния разтвор поради разлика в температурата от 20 °C

5.3.6.2. ОПИСАНИЕ НА ИЗЧИСЛЕНИЯТА ЗА ПРИНОСИТЕ

Приносите към общата неопределеност при измерване със стандартна добавка се изчисляват както е посочено по-горе в т. 5.3.6.1.

5.3.6.3. БЮДЖЕТ НА НЕОПРЕДЕЛНОСТТА

Таблица 5-19 Бюджет на неопределеността при работа по метода на стандартната добавка

Принос	Стойност	Стандартна неопределеност	Степени на свобода	Разпределение	Коефициент на чувствителност	Принос към неопределеността	Корекционен коефициент	Процентен принос
V_{conc}	5.0000 ml	0.0866 ml	∞	правоъгълно	5.2×10^{-3}	$450 \times 10^{-6} \text{ mg l}^{-1}$	0,63	40.2 %
V_{sample}	150.000 ml	0.866 ml	∞	правоъгълно	-170×10^{-6}	$-150 \times 10^{-6} \text{ mg l}^{-1}$	-0,21	4.5 %
R	0.98500	0.00348	11		-26×10^{-3}	$-92 \times 10^{-6} \text{ mg l}^{-1}$	-0.13	1.7 %

Принос	Стойност	Стандартна неопределеност	Степени на свобода	Разпределение	Коефициент на чувствителност	Принос към неопределеността	Корекционен коефициент	Процентен принос
A_{add0}	3.0389 $\times 10^6$ AU	0.0198×10^6 AU	2	нормално	-6.6×10^{-9}	-130×10^{-6} mg l ⁻¹	-0.48	8.9 %
A_{add2}	1.3204 $\times 10^6$ AU	0.0205×10^6 AU	3	нормално	13×10^{-9}	280×10^{-6} mg l ⁻¹	0.55	21.2 %
$V_{repeatadd1}$	1.0000 μ l	0.0100 μ l	50	нормално	-70×10^{-3}	-70×10^{-6} mg l ⁻¹ 1	-0.10	1.0 %
Δt	0.0 °C	2,31 °C	∞	правоъгълно	-16×10^{-6}	-38×10^{-6} mg l ⁻¹ 1	-50×10^{-3}	0.3 %
$V_{pipetteadd2}$	2.0000 μ l	0.0200 μ l	50	нормално	17×10^{-3}	330×10^{-6} mg l ⁻¹	0.46	21.5 %
$V_{nominaladd2}$	25.0000 ml	0.0346 ml	∞	правоъгълно	-1.3×10^{-3}	-46×10^{-6} mg l ⁻¹ 1	-60×10^{-3}	0.4 %
$V_{repeatadd2}$	0.0 ml	17.3×10^{-3} μ l	∞	правоъгълно	-1.3×10^{-3}	-23×10^{-6} mg l ⁻¹ 1	-30×10^{-3}	0.1 %
$V_{pipetteмеждинен}$	1.30000 μ l	0.00130 μ l	50	нормално	20×10^{-3}	26×10^{-6} mg l ⁻¹	40×10^{-3}	0.1 %
$V_{nominalосно вен}$	100.0000 ml	0.0577 ml	∞	правоъгълно	-520×10^{-6}	-30×10^{-6} mg l ⁻¹ 1	-40×10^{-3}	0.2 %
C	26.061×10^{-3} mg l ⁻¹	$0,712 \times 10^{-3}$ mg l ⁻¹	150					



Фигура 5-12 Процентен принос на компонентите на общата неопределеност при работа по метода на стандартната добавка

От получените резултати следва, че главният принос в неопределеността на новия комбиниран метод, създаден от нас за определяне на мед, никел, кадмий, кобалт и паладий във води, се дължи на измерването на обема на концентрата. Основната неопределеност е от процеса на пробоподготовка – концентрирането на определяемите елементи чрез утаяването им с 2-нитрозо-1-нафтол. Останалите приноси влияят много по-слабо върху общата неопределеност на метода.

Всъщност това е очаквано, тъй като е известно, че при комбинираните атомно спектрометрични методи за анализ основният принос в неопределеността почти винаги се дължи на метода за разделяне/концентриране, а в много редки случаи на метода за определяне.

5.4. РЕЗУЛТАТИ ОТ АНАЛИЗИТЕ НА РЕАЛНИ ПРОБИ, ПРЕДСТАВЕНИ С ТЯХНАТА НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ

В Пробите от питейна и подземна вода са вземани по различно време (пролет, лято, есен 2012)

Таблица 5-20 са представени резултатите от анализа на реални проби, както и изчислената комбинирана неопределеност на измерването им. Анализирани са проби, както следва:

- Каптажна (питейна) вода (проба 1) от район близо до стара медна мина (Гара Бов)

- Отпадна вода (проба 2) от медно-обогатителна фабрика „Асарел“ след пречиствателна станция
- 3 проби от питейна вода от чешма в село Бов
- 3 проби от питейна вода от чешма в махала Требеж в района на гара Бов
- 3 проби от питейна вода от преливник в махала Кукла в района на гара Бов
- 3 проби от подземна вода от галерия 1050 в мина в района на гара Бов

Пробите от питейна и подземна вода са вземани по различно време (пролет, лято, есен 2012)

Таблица 5-20 Резултати за анализирани реални проби

Проба No	Елемент	Концентрация, $\mu\text{g l}^{-1}$	Неопределеност, $\mu\text{g l}^{-1}$	Неопределеност, %
Проба 1	Ni	6.8	1.02	15.1
	Cu	81.0	3.78	4.7
	Co	14.4	0.97	6.7
	Pd	<LOD	-	-
	Cd	2.0	0.07	3.3
Проба 2	Ni	35.0	0.92	2.6
	Cu	450.0*	25.22	5.6
	Co	23.0	0.93	4.1
	Pd	<LOD	-	-
	Cd	8.4	0.23	2.8
Проба 3 - 1	Ni	<LOD	-	-
	Cu	10.0	0.42	4.2
	Co	<LOD	-	-
	Cd	<LOD	-	-
Проба 3 - 2	Ni	<LOD	-	-
	Cu	24.0	1.1	4.6
	Co	<LOD	-	-
	Cd	<LOD	-	-
Проба 3 - 3	Ni	<LOD	-	-
	Cu	32.0	1.5	4.8
	Co	<LOD	-	-
	Cd	<LOD	-	-
Проба 4 - 1	Ni	7.5	1.02	13.6

Проба No	Элемент	Концентрация, μg l ⁻¹	Неопределенос τ, μg l ⁻¹	Неопределеност, %
	Cu	8.0	3.84	4.8
	Co	11.0	1.03	10.3
	Cd	1.2	0.13	11.8
Проба 4 - 2	Ni	7.0	1.01	14.7
	Cu	26.0	2.24	8.6
	Co	1.0	1.03	10.3
	Cd	1.2	0.13	11.8
Проба 4 - 3	Ni	7.0	1.01	14.7
	Cu	202.0*	-	-
	Co	1.2	1.03	10.3
	Cd	1.1	0.13	11.8
Проба 5 - 1	Ni	7.0	1.01	14.7
	Cu	90.1	4.14	4.6
	Co	10.0	1.03	10.3
	Cd	1.2	0.13	11.8
Проба 5 - 2	Ni	7.0	1.01	14.7
	Cu	11.0	1.77	16.1
	Co	10.0	1.03	10.3
	Cd	1.1	0.13	11.8
Проба 5 - 3	Ni	7.0	1.01	14.7
	Cu	203.0*	-	-
	Co	12.0	1.03	10.3
	Cd	1.1	0.13	11.8
Проба 6 - 1	Ni	11.0	0.99	9.0
	Cu	243.0*	-	-
	Co	27.0	1.10	4.1
	Cd	2.0	0.07	3.3
Проба 6 - 2	Ni	10.0	1.01	10.1
	Cu	224.0*	-	-
	Co	21.0	0.98	4.7
	Cd	2.0	0.07	3.3
Проба 6 - 3	Ni	12.0	0.97	8.1

Проба No	Елемент	Концентрация, $\mu\text{g l}^{-1}$	Неопределеност $\tau, \mu\text{g l}^{-1}$	Неопределеност, %
	Cu	347.0*	-	-
	Co	23.0	0.93	4.1
	Cd	2.0	0.07	3.3

* Този резултат е получен директно без концентриране поради високото съдържание на мед.

Както се вижда, съдържанието на Pd в проби 1 и 2 е под границата на откриване на разработения метод. Поради факта, че останалите проби са питейни води от района на гара Бов, в тях не се очаква замърсяване от Pd, което е характерно за повърхностни води. По тази причина този елемент не е анализиран в проби 3, 4, 5 и 6.

В проба 3 единственият открит елемент е мед. Co, Ni и Cd се откриват във водите от проби 4 и 5. Съществени са количествата и на четирите елемента в проба 6, което се очаква предвид факта, че пробата е взета от минна галерия.

Изчислените неопределености са от един и същ порядък (относителните неопределености варират между 2.6 % и 16.1 %) от разширените неопределености за всички изследвани елементи включени в това изследване.

За всички проби, които са близо до границата на откриване неопределеността на измерването е в порядъка 10% - 15%.

Резултатите от анализите, проведени по разработения от нас метод са достатъчно надеждни и методът може да бъде използван както за води с високи съдържания на определяните елементи (например отпадни), така и за питейни води.

6. ИЗВОДИ

- Разработен е нов комбиниран метод за определяне на следи от мед, никел, кобалт, кадмий и паладий във води чрез утаяването им като хелатни комплекси с 2-нитрозо-1-нафтол без използване на колектор и последващото им пламъково ААС определяне в елуата. Постигнато е тридесеткратно концентриране на пробата.
- Приложен е нов подход при оценката на основния принос в комбинираната неопределеност на пламъковото атомноабсорбционно определяне на мед, кадмий, никел и кобалт с използвания инструмент при оптимални условия, който се дължи на пулверизатора: 64% - 89%. На второ място за мед и кадмий са приносите от дрейф на интензивността на кухокатодните лампи, докато за кобалт и никел това са приносите от стехиометрията на пламъка (въздух/ ацетилен), респ. шумовете на пламъка.

- За границите на откриване на съответните елементи по разработения комбиниран метод са получени следните стойности: Co – 0.6 $\mu\text{g l}^{-1}$, Ni – 0.6 $\mu\text{g l}^{-1}$, Cu – 0.9 $\mu\text{g l}^{-1}$, Cd – 0.1 $\mu\text{g l}^{-1}$ и Pd -0.6 $\mu\text{g l}^{-1}$.
- Точността на разработения метод е потвърдена чрез анализ на сравнителен материал SPS-WW2 (отпадна вода), използван за валидиране на метода.
- Извършена е оценка на приноса на неопределеностите в разработената процедура. Установено е, че главният принос в неопределеността на новия комбиниран метод за определяне на мед, никел, кадмий, кобалт и паладий във води се дължи на измерването на обема на концентрата, т.е. основната неопределеност е от процеса на пробоподготовка при концентрирането на определяемите елементи чрез утаяването им с 2-нитрозо-1-нафтол.
- Разработеният метод е приложен за анализ на реални проби- питейни води от района на Бов, както и отпадна вода от обогатяването при Асарел. Представените резултати за съдържанието на мед, никел, кобалт, паладий и кадмий в тези води са със съответната неопределеност.

7. ПУБЛИКАЦИИ ВЪРХУ ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД И ЦИТАТИ

- 7.1. Alexander Petrov, Galia Gentscheva, Ivan Havezov, Elisaveta Ivanova, „Determination of the Uncertainty of the Flame Atomic Absorption Spectrometer for Copper, Cobalt, Cadmium, and Nickel”, *Analytical Letters*, 42: 2509–2519, 2009
- 7.1.1. De Oliveira, E.C., Monteiro, M.I.C., Pontes, F.V.M., De Almeida, M.D., Carneiro, M.C., Da Silva, L.I.D., Neto, A.A., Impact of the analytical blank in the uncertainty evaluation of the copper content in waters by flame atomic absorption spectrometry *Journal of AOAC International* 95 (2), 560-566 (2012)
- 7.2. Alexander Petrov, Galia Gentscheva, Ivan Havezov, Elisaveta Ivanova, “Instrumental contribution to uncertainty measurement in flame atomic absorption spectrometry”, *Comptes rendus de l’Académie bulgare des Sciences*, Tome 62, No 10, 2009
- 7.2.1. E. Hywel Evans, Jason A. Day, Christopher D. Palmer and Clare M. M. Smith, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26 (6) 1115-1141 (2011)
- 7.3. Galia Gentscheva, Alexander Petrov, Ivan Havezov, Elisaveta Ivanova, „Flame AAS determination of trace amounts of Cu, Ni, Co, Cd and Pd in waters after preconcentration with 2-nitroso-1-naphthol”, *Bulg. Chem. Commun.*, 44, 52-56 (2012).

- 7.3.1. C. K. Wei, V. Kong, Determination of heavy metals in water samples using sodium sulfide precipitation and inorganic coagulation followed by FAAS detection, The Experiment, 28 (1), 1888-1895 (2014)

8. ДОКЛАДИ НА НАУЧНИ ПРОЯВИ

- 8.1. Alexander Petrov and Ivan Havezov, „Uncertainty of Flame Atomic Absorption Determination of Trace Elements in Waters”, MetEcoMat – April 19 –21, 2007, St. Kirik, Plovdiv, Bulgaria, постерен доклад
- 8.2. Ivan Havezov and Alexander Petrov, „Validation of Chemical Methods in Quantitative Analysis”, MetEcoMat – April 19 –21, 2007, St. Kirik, Plovdiv, Bulgaria, устен доклад
- 8.3. A. Petrov, G. Gentscheva, I. Havezov and E. Ivanova, “Flame atomic absorption spectrometric determination of cobalt, nickel, copper, cadmium and palladium in waters after preconcentration with 2-nitroso-1-naphthol”, EUROanalysisXIV, 9-14 September 2007, Antwerp, Belgium, постерен доклад
- 8.4. A. Petrov, G. Gentscheva, I. Havezov, E. Ivanova, “Uncertainty of Flame Atomic Absorption Determination of Cu, Co, Cd and Ni in Waters”, 4th BBCAC, 19-23 September 2007, Sunny Beach, BULGARIA, постерен доклад
- 8.5. Alexander Petrov, „Development and validation of water analysis method”, MISSION Project Closing conference, April 3-5 2008, Bankya, Bulgaria, устен доклад
- 8.6. A. Petrov, G. Gentscheva, I. Havezov, E. Ivanova, “Uncertainty budget of the Flame atomic absorption spectrometric determination of Cu, Co, Cd and Ni in water after preconcentration with 2-nitroso-1-naphtol”, XX Congress of chemists and technologists of Macedonia, 17-20 September 2008, Ohrid, MACEDONIA, постерен доклад