

**В.Я. Демченко**

## **АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БАРИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ**

*Разработана методика атомно-абсорбционного определения бария в питьевых и природных водах, включающая его концентрирование путем соосаждения с хроматом свинца, растворение осадков и измерение атомной абсорбции в пламени ацетилен – динитроксид. Коэффициент концентрирования равен  $1 \cdot 10^2$  при объеме пробы  $1 \text{ дм}^3$ , степень извлечения бария при концентрации  $0,05 - 02 \text{ мг/дм}^3$  составляет от 90 до 100%.*

**Ключевые слова:** атомная абсорбция, барий, определение в воде, соосаждение.

**Введение.** Новые рекомендации по контролю качества питьевой воды [1 – 3] предусматривают расширение перечня определяемых токсических металлов, в том числе и бария. Этот элемент широко распространен в окружающей среде – содержится в горных породах, а также в водах мирового океана. Предельно допустимая концентрация бария для питьевой воды составляет  $0,1 \text{ мг/дм}^3$ .

Для надежного определения таких малых количеств бария фотометрическим и другими методами необходимо его предварительное концентрирование [4, 5]. Большинство известных методик концентрирования бария основаны на экстракции его роданидных комплексов, хелатных комплексов с реагентами группы арсеназо, ионных ассоциатов с краун-эфирами [6 – 8], мицеллярно-экстракционном концентрировании фазами неионогенных ПАВ при температуре помутнения [9]. Такие методики недостаточно селективны. Другим их недостатком является необходимость в использовании органических растворителей. Высокочувствительное и селективное определение бария атомно-эмиссионным методом [3] еще малодоступно для широкого лабораторного использования.

Электротермический атомно-абсорбционный метод также достаточно чувствительный, однако на величину аналитического сигнала влияют многие металлы, содержащиеся в воде, а также процессы, связанные с карбидизацией [10]. Пламенный вариант атомной абсорбции требует предварительного концентрирования и, кроме того, отделения бария от присутствующего в воде кальция, который при возбуждении в условиях определения бария также сильно поглощает свет [10].

© В.Я. ДЕМЧЕНКО, 2011

**Методика эксперимента.** Исходные  $1 \cdot 10^{-2}$  М растворы  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ("ч.д.а."), а также растворы хлоридов и нитратов других щелочно-земельных металлов ("х.ч." или "ч.д.а.") готовили по навескам. Точную концентрацию устанавливали комплексонометрическим титрованием. Использовали также хромат натрия, ацетат свинца и буру квалификации "х.ч.". Образующиеся осадки хроматов бария и свинца отделяли центрифугированием при 5000 об/мин в течение 15 мин. Осадок растворяли в азотной кислоте "х.ч."

Атомную абсорбцию измеряли на спектрофотометре С-115-М-1 в восстановительном пламени ацетилен – динитроксид (высота красного конуса – 35 – 40 мм) при длине волны 553,6 нм. Источником резонансного излучения служила лампа с полым катодом. Величину рН изучаемых растворов контролировали на рН-метре И-130. Для регулирования рН использовали буферные смеси  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{HNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{NaOH}$  при  $\text{pH} > 8$ , а также буферное действие смесей  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{HNO}_3$  при  $\text{pH} < 8$ .

**Результаты и их обсуждение.** Опыты показали, что предел обнаружения бария составляет  $1 \text{ мг/дм}^3$ , а минимальная концентрация в воде, доступная определению, –  $2 \text{ мг/дм}^3$ . Соли кальция влияют на величину аналитического сигнала бария (в условных единицах) при его концентрации  $12 \text{ мг/дм}^3$  следующим образом:

[Ca], г/дм <sup>3</sup>	0.....	0,4.....	0,5.....	1,2.....	1,6.....	2,0.....	4,0
I <sub>Ba</sub> .....	43.....	50.....	51.....	53.....	56.....	60.....	82

На основании проведенных расчетов выявлено, что для использования метода атомной абсорбции с пламенной атомизацией в анализе питьевых и природных вод необходимо сконцентрировать барий не менее чем в 50 раз, и удалить из раствора основное количество кальция. Остаточная концентрация кальция не должна превышать концентрацию бария более чем в пять раз. Для выбора селективного осадителя бария в присутствии солей кальция использовали хромат на основании сравнения растворимостей хроматов, сульфатов и карбонатов щелочно-земельных металлов (табл. 1).

Таблица 1. Произведения растворимости (ПР) некоторых осадков [11]

Анион	-lgПР для осадков с ионами металлов			
	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	8,14	9,03	8,31	13,14
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5,04	6,20	9,96	8,00
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3,15	4,65	9,93	12,55

Из таблицы видно, что наиболее полного отделения бария от кальция можно достигнуть при осаждении бария в виде хромата. В качестве соосадителя бария выбрана соль свинца, хромат которого также малорастворим. При этом установлено, что соосадитель эффективнее вводить в виде ацетата свинца, чем в виде нитрата – улучшается воспроизводимость результатов измерения атомной абсорбции бария после его концентрирования.

Осадки хроматов бария и свинца плохо фильтруются, поэтому для их выделения использовали центрифугирование. Достаточно полное выделение малых количеств бария достигнуто после центрифугирования при 5000 об/мин в течение 15 мин. Испытаны два способа перевода хромата бария в раствор – обработка осадка азотной кислотой и обработка при нагревании смесью растворов, содержащих 0,02 М NaOH и 0,005 М ЭДТА. В обоих случаях были получены удовлетворительные результаты, но в дальнейшей работе использовали более простой первый способ.

Установлено, что для полного выделения бария из разного типа вод необходимо проводить его соосаждение при концентрации  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{PbAc}_2$   $2,5 \cdot 10^{-4}$  М. В этих условиях степень извлечения ( $\alpha$ ) Ва ( $\text{мг/дм}^3$ ) зависит от pH:

pH.....	7,41...	7,60...	7,81...	8,00....	8,65....	8,80.....	8,95.....	9,05
$\alpha$ , %.....	79.....	88.....	93.....	100.....	100.....	100.....	89.....	73

Полное выделение бария наблюдается при pH 8 – 8,8. С помощью разработанной методики обеспечивается не только концентрирование бария, но и достаточно полное отделение его от кальция. Из приведенных ниже данных видно, что величина аналитического сигнала бария ( $0,2 \text{ мг/дм}^3$  в исходной воде) не изменяется вплоть до концентрации кальция в этой воде  $800 \text{ мг/дм}^3$ :

[Ca], $\text{мг/дм}^3$ ...	0.....	100.....	200.....	400.....	500.....	800
$I_{\text{Ba}}$ .....	60.....	58.....	61.....	59.....	58.....	61

**Методика определения бария.** К  $1000 \text{ см}^3$  анализируемой воды прибавляют  $5 \text{ см}^3$  хромата натрия ( $0,05 \text{ М}$ ) и  $75 \text{ см}^3$  буры ( $0,05 \text{ М}$ ), перемешивают две минуты, добавлением  $\text{HNO}_3$  создают pH раствора  $\sim 8,5$ , медленно прибавляют  $5 \text{ см}^3$  ацетата свинца ( $0,05 \text{ М}$ ) и снова перемешивают в течение 5 мин. Через 20 мин полученный раствор переносят в емкость для центрифугирования и проводят этот процесс в течение 15 мин при 5000 об/мин. Раствор отделяют декантацией, а остаток растворяют азот-

ной кислотой (1:1), переносят в откалиброванную пробирку объемом 10 см<sup>3</sup>, добавляют 100 мг KCl и воду до метки. Измеряют атомную абсорбцию бария и по градуировочному графику находят его содержание в пробе воды. Нижняя граница определяемых концентраций бария составляет 0,02 мг/дм<sup>3</sup>. Степень извлечения бария в интервале концентраций 0,05 – 0,2 мг/дм<sup>3</sup> – 90 – 100%.

Результаты определения бария в разного типа водах, приведенные в табл. 2, свидетельствуют об их достаточной точности и правильности.

*Таблица 2. Результаты определения концентрации бария в водах различного состава (n=5; P=0,95)*

Вода	Введено	Найдено	S <sub>r</sub>
	C <sub>Ва</sub> , мг/дм <sup>3</sup>		
Речная	0,10	0,11±0,02	0,12
Артезианская	0,15	0,17±0,02	0,10
Минеральная	0,20	0,22±0,03	0,10
Озерная	0,30	0,32±0,03	0,09
Водопроводная	0,24	0,23±0,03	0,10

**Выводы.** Показана возможность концентрирования бария в природных и питьевых водах в виде хромата путем его соосаждения с хроматом свинца. Разработанная методика может найти применение при анализе воды в лабораториях, оснащенных атомно-абсорбционными спектрофотометрами с пламенной атомизацией.

**Резюме.** Розроблено методику атомно-абсорбційного визначення барію в питних та природних водах, що включає його концентрування співосадженням з хроматом свинцю, розчинення осаду та вимірювання атомної абсорбції в полум'ї ацетилен – динітроксид. Коефіцієнт концентрування дорівнює  $1 \cdot 10^2$  при об'ємі проби 1 дм<sup>3</sup>, ступінь вилучення барію при концентрації 0,05 – 0,2 мг/дм<sup>3</sup> становить від 90 до 100%.

*V.Ya. Demchenko*

## ATOMIC-ABSORPTION DETERMINATION OF BARIUM IN NATURAL WATERS

### Summary

Procedure for determination of barium in drinking and natural waters including its concentrating by coprecipitation with lead chromate, sediment dissolving, measuring of atomic absorption in the flame of acetylene-dinitroxid is proposed. Concentrating factor is equal to  $1 \cdot 10^2$  for 1 dm<sup>3</sup> sample volume. Barium extraction for 0,05 – 0,2 mg/dm<sup>3</sup> concentration is 90 – 100%.

1. *ДСТУ 4808-2008* Джерела централізованого питного водопостачання. Еколого-гігієнічні вимоги та правила вибору. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 36 с.
2. *ДСанПіН 2.2.4-400-10*. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною. – Затверд. наказом Мін-ва охорони здоров'я України № 451/17747 від 01.07.2010 р. – 45 с.
3. *ДСТУ ISO 11885: 2005*. Якість води. Визначення 33 елементів методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою. – К.: Держспоживстандарт України, 2004. – 37 с.
4. *Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А.* Концентрирование следов элементов. – М.: Наука, 1988. – 268 с.
5. *Фрумина С.В.* Аналитическая химия бария. – М.: Наука, 1967. – 322 с.
6. *Петрухин О.М., Малофеева Г.И., Сливаков Б.Я., Потешкина Е.В.* // Журн. аналит. химии. – 2005. – **60**, №9. – С.909 – 917.
7. *Петрова Т.В., Саввин С.Б.* // Там же. – 1969. – **24**, № 4. – С. 491 – 495.
8. *Fikaya T., Imura H., Suzuki N.* // Anal. Chim. Acta. – 1993. – **272**, N2. – P. 279 – 284.
9. *Дорощук В.А., Демченко В.Я., Горбачевский А.Н., Черный А.В., Куличенко С.А.* // Журн. аналит. химии. – 2009. – **64**, №10. – С.1040 – 1045.
10. *Хавезов И., Цалев Д.* Атомно-абсорбционный анализ. – Л.: Химия, 1983. – 144 с.
11. *Инциеди Я.* Применение комплексов в аналитической химии. – М.: Мир, 1979. – 376 с.

Ин-т коллоид. химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины,  
г. Киев

Поступила 13.11.2009