

УДК 543.054: 543.421

**СОРБЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ
ВОДАХ**

С.Н. Сухарев

ГБУЗ "Ужгородский национальный университет",
г. Ужгород, Украина

Поступила 07.10.2011 г.

Предложены методики определения в пресных водах примесей Hg, Cd, Pb, Zn, Si, основанные на предварительном сорбционном концентрировании этих металлов в виде комплексов с поли-3-пиридил-5-тиоксо-4-алил-4,5-дигидро-1H-1,2,4-триазол-1-карбодитионовой кислотой и последующем измерении атомной абсорбции. Предел обнаружения металлов составляет соответственно 5; 8; 20; 5 и 20 нг/дм³.

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектрометрия, определение тяжелых металлов, полимерный реагент, природные пресные воды, сорбция.

Введение. При анализе многих объектов, в том числе природных вод, часто используют предварительное концентрирование определяемых компонентов с помощью сорбции [1 – 3] или экстракции [4 – 6] в комбинации с таким высокочувствительным методом, как атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС). Это позволяет проводить фоновый мониторинг природных объектов на уровне нанограммовых количеств токсических примесей [7 – 12].

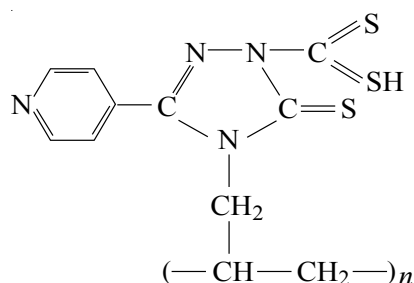
Сорбционные методы концентрирования в большинстве своем базируются на использовании неорганических материалов с привитыми функциональными группами [13, 14], сорбентов и ионообменников, модифицированных добавками органических реагентов [15 – 18], а также полимерных органических реагентов [19, 20]. Последние оказались довольно селективными относительно некоторых металлов, что дает возможность выделять эти металлы в объектах со сложной матрицей. Поэтому поиск новых эффективных полимерных сорбентов, которые позволяли бы проводить не только концентрирование металлов, а при необходимости и их селективное извлечение, является актуальной проблемой. Особенно это касается определения Hg(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) и

© С.Н. СУХАРЕВ, 2012

Cu(II) в природных водах. Указанные металлы высокотоксичны, очень подвижны и способны к биоаккумуляции [21 – 25].

Цель данной работы – разработка чувствительных и простых в исполнении методик сорбционно-атомно-абсорбционного определения тяжелых металлов в природных водах с использованием нового полимерного органического реагента для предварительного концентрирования этих металлов и их применение для анализа природных вод национальных природных парков (НПП) Закарпатской области.

Методика эксперимента. В качестве полимерного реагента использована поли-3-пиридил-5-тиоксо-4-аллил-4,5-дигидро-1Н-1,2,4-триазол-1-карбодитионовая кислота (ППТК), имеющая следующее строение:



Реагент получен радикальной полимеризацией соответствующего мономера в виде мелких бесцветных гранул, которые тяжелее воды (увеличение объема при вымачивании – 5 – 6%). Реагент устойчив к действию растворов серной и соляной кислот (≤ 4 моль/дм³), взаимодействует с растворами щелочей и при этом остается твердой фазой. Комплексообразующие свойства мономерного реагента исследованы в [26].

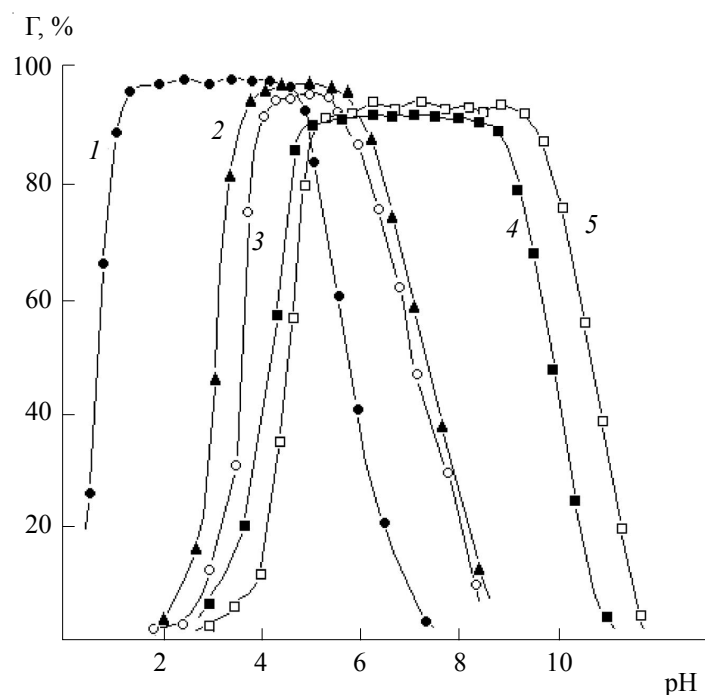
Исходные стандартные растворы Hg(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) и Cu(II) с концентрацией 0,1 моль/дм³ готовили растворением высокочистых металлов марок В-3 и В-4 в азотной кислоте "ос.ч.", а рабочие стандартные растворы (0,001 – 0,0001 моль/дм³) – разбавлением исходных непосредственно перед опытами. Другие используемые реагенты имели квалификацию не ниже "ч.д.а.". Кислотность среды контролировали рН-метром ОР-211/1.

Определение Hg (II) проводили методом "холодного пара" на атомно-абсорбционном спектрометре С-115М с использованием приставки "Юлия". Применяли индуктивную лампу, а измерения проводили при длине волны 253,7 нм с включенным корректором фона (дейтериевая лампа).

Атомно-абсорбционные измерения (электротермический вариант) для других металлов проводили на атомно-абсорбционном комплексе КАС-120.1 (спектрометр С-115М и приставка Графит-2) с компьютер-

ной регистрацией аналитического сигнала в таких условиях: атомизация – режим "газ-стоп", корректор фона (дейтериевая лампа) – включен, защитный газ – высококачественный аргон, источник света – лампы с полым катодом. Объем анализируемой пробы составлял 10 – 20 мм³. Значения длины волны (нм), спектральной ширины щели (нм), температуры атомизации (°С) соответственно составляли: Cu – (324,8 / 0,4 / 2400); Zn – (213,9 / 0,7 / 2400); Cd – (228,8 / 0,7 / 2300); Pb – (283,3 / 0,4 / 2400). В качестве химического модификатора использовали натриевую соль бензоилгидразона пировиноградной кислоты (0,05 г в 10 см³ воды) [27]. Тяжелые металлы (ТМ) определяли согласно стандартным методикам на приборе Solar 969 system.

Результаты и их обсуждение. Опыты показали, что степень сорбционного концентрирования металлов с применением ППТК зависит от величины рН среды. На рисунке приведены данные, полученные в статических условиях (перемешивание магнитной мешалкой) в течение 24 ч. Остаточное содержание ТМ в растворах после процессов сорбции определяли методом ААС.



Зависимость степени извлечения (Г, %) из водного раствора ионов тяжелых металлов (1 – Hg(II); 2 – Cd(II); 3 – Pb(II); 4 – Zn(II), 5 – Cu(II)) при их концентрации 10 мкг/дм³ полимерным реагентом ППТК от pH среды в статических условиях. $m_{\text{ППТК}}=0,5 \text{ г}$; $V = 500 \text{ см}^3$; $\tau = 24 \text{ ч}$.

Анализ полученных данных свидетельствует, что максимальное извлечение Hg(II) (до 99 %) наблюдается при pH 1,5 – 5, причем при pH 1,5 – 2 возможно селективное извлечение Hg (II). При pH > 5 наблюдается постепенный гидролиз соединений Hg(II). Максимальное извлечение Cd(II) (до 97 %) происходит в интервале pH 4 – 6, а Pb(II) (до 96 %) – pH 4,3 – 5,5. Извлечение Zn(II) (до 91 %) возможно в интервале pH 5 – 9,5, а Cu(II) (до 93 %) – pH 5,5 – 10. Снижение степени извлечения металлов при высоких значениях pH можно объяснить гидролизом их соединений.

Таким образом, используя ППТК и регулируя pH среды, можно обеспечить селективное выделение Hg(II), а также отделение Cd(II) и Pb(II) от Zn(II) и Cu(II) при высокой степени их извлечения. Поэтому в зависимости от поставленной цели возможно групповое или отдельное концентрирование ТМ. Наиболее рациональными являются две схемы. Первая схема предусматривает селективное выделение Hg(II) при pH 1,5 – 2, Cd(II) и Pb(II) при pH 3,5 – 4 и Zn(II) и Cu(II) при pH 6 – 8. Вторая схема позволяет осуществить групповое выделение всех обсуждаемых ионов ТМ при pH 5.

Установлено также, что при извлечении Hg(II) (pH 1,5 – 2) в статических условиях при объеме пробы 500 см³ и массе сорбента 0,5 г равновесие устанавливается в течение 20 мин, а при групповом извлечении всех металлов (pH 5) – в течение 10 мин.

При обработке ППТК, который использовали для извлечения ионов ТМ, раствором серной кислоты (1 моль/дм³) в течение 10 – 15 мин проходят десорбция металлов и регенерация полимерного реагента. Это позволяет многократно использовать ППТК при анализе воды.

Далее приведена разработанная методика анализа природных пресных вод. Для перевода в активную форму примесей Cu, Pb, Zn и Cd, связанных в комплексы с гумусовыми веществами, пробу воды предварительно обрабатывали серной кислотой, а перед стадией атомизации включали стадию гидролиза при 550 °С в токе аргона.

Методика определения ТМ. Пробу исследуемой воды объемом 2,0 дм³ подкисляли серной кислотой до pH ~ 1, нагревали раствор до кипения и кипятили в течение пяти минут. Затем охлаждали до комнатной температуры, добавляли раствор аммиака до pH ~ 5 (по индикаторной бумаге) и разделяли на четыре части (~ 500 см³ каждая). В первую порцию воды добавляли 0,5 г реагента ППТК и перемешивали в течение 10 мин. После осаждения гранулы ППТК с помощью пипетки переносили в другую порцию исследуемой воды и обрабатывали, как описано выше. Такие же операции проводили и с другими порциями воды. Гранулы ППТК отделяли от воды, обрабатывали 20 см³ раствором серной кислоты (1 моль/дм³) в течение 15 мин и пропускали через стеклянный фильтр.

Содержание Hg(II) в фильтрате определяли методом "холодного пара", а Cd(II), Pb(II), Zn(II) и Cu(II) – методом электротермической ААС. Концентрацию ТМ находили по градуировочному графику. При таких условиях степень концентрирования ионов ТМ составляла $\sim 1 \cdot 10^2$, а предел обнаружения Hg, Cd, Pb, Zn и Cu – соответственно 5; 8; 20; 5 и 20 нг/дм³.

Правильность методик проверяли методом "введено – найдено", а также параллельным анализом воды при помощи метода электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии [28] и метода "холодного пара" [29] для ртути. Результаты определения ТМ в природных водах НПЗ Закарпатской области представлены в табл. 1 и 2.

Выводы. Предложенная методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения тяжелых металлов характеризуется низкими пределами обнаружения ТМ, простотой исполнения и имеет удовлетворительные метрологические характеристики: интервал определяемых концентраций для разных ТМ составляет 0,005 – 20 мкг/дм³ при $S_r = 0,04 - 0,09$ ($n = 6$); общая относительная ошибка измерений – $\pm 10\%$. Реагент ППТК относительно легко синтезируется из мономера, а использованный модификатор матрицы вполне доступен.

Резюме. Запропоновано методики визначення в прісних водах домішок Hg, Cd, Pb, Zn, Cu, які засновані на попередньому сорбційному концентруванні цих металів у вигляді комплексів з полі-3-піридил-5-тіоксо-4-аліл-4,5-дигідро-1Н-1,2,4-триазол-1-карбодитіоною кислотою і наступному вимірюванні атомної абсорбції. Межа виявлення металів складає відповідно 5; 8; 20; 5 і 20 нг/дм³.

S.N. Sukharev

SORPTION-ATOMIC-ABSORPTION DETERMINATION OF HEAVY METALS IN NATURAL WATER

Summary

The new procedures for determination of Hg, Cd, Pb, Zn and Cu impurities in fresh waters based on the preliminary sorptive concentration of these metals in form of complexes with poly-3-pyridyl-5-thioxo-4-aryl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-1-carbodithionic acid and following measuring by atomic absorption spectroscopy have been suggested. The detection limits for the metals are 5; 8; 20; 5 and 20 ng/L, respectively.

Таблица 1. Результаты определения тяжелых металлов в природных водах Национальных природных парков "Ужанский" и "Синеvir" сорбционно-атомно-абсорбционным методом ($n = 6$; $P = 0,95$)

Источник воды	Найдено тяжелых металлов, мкг/дм ³											
	Hg(II)		Cd(II)		Pb(II)		Zn(II)		Cu(II)			
	СААМ	[29]	СААМ	[28]	СААМ	[28]	СААМ	[28]	СААМ	[28]	СААМ	[28]
Национальный природный парк "Ужанский"												
р. Уж	0,009 ± 0,001	н/н	0,057 ± 0,003	н/н	1,182 ± 0,041	1,214 ± 0,081	14,07 ± 0,41	13,88 ± 0,48	9,18 ± 0,29	9,31 ± 0,32		
р. Быстрый поток	н/н	н/н	0,013 ± 0,001	н/н	0,094 ± 0,004	н/н	2,72 ± 0,11	2,80 ± 0,18	3,13 ± 0,11	2,98 ± 0,17		
р. Уличка	0,007 ± 0,001	н/н	0,029 ± 0,002	н/н	0,634 ± 0,025	0,651 ± 0,035	1,53 ± 0,05	н/н	0,97 ± 0,04	н/н	н/н	
р. Вышка	0,005 ± 0,002	н/н	0,041 ± 0,002	н/н	0,737 ± 0,026	0,719 ± 0,031	4,77 ± 0,14	4,81 ± 0,20	2,41 ± 0,11	2,55 ± 0,18		
р. Лубяня	н/н	н/н	0,013 ± 0,001	н/н	0,207 ± 0,009	н/н	1,19 ± 0,04	н/н	1,49 ± 0,05	н/н	н/н	
Национальный природный парк "Синеvir"												
о. Синеvir	0,011 ± 0,001	н/н	0,029 ± 0,002	н/н	0,539 ± 0,021	0,510 ± 0,033	8,01 ± 0,22	8,19 ± 0,31	6,83 ± 0,21	6,71 ± 0,27		
р. Слобода	0,005 ± 0,002	н/н	0,011 ± 0,001	н/н	0,309 ± 0,014	0,297 ± 0,019	1,34 ± 0,05	н/н	1,62 ± 0,07	н/н	н/н	
р. Теревля	0,008 ± 0,001	н/н	0,023 ± 0,002	н/н	0,471 ± 0,019	0,482 ± 0,026	8,14 ± 0,21	7,99 ± 0,27	6,12 ± 0,18	5,99 ± 0,23		
р. Сухар	н/н	н/н	н/н	н/н	0,073 ± 0,004	н/н	0,93 ± 0,04	н/н	2,36 ± 0,11	2,43 ± 0,17		
р. Озерянка	н/н	н/н	0,014 ± 0,001	н/н	0,081 ± 0,004	н/н	5,34 ± 0,15	5,42 ± 0,21	4,95 ± 0,17	5,03 ± 0,25		

Примечание. Отбор и исследования проб воды проведены в июне 2011 г. СААМ – сорбционно-атомно-абсорбционный метод; н/н – не найдено.

Таблица 2. Результаты определения тяжелых металлов в природных водах Национального природного парка "Очарованный край" сорбционно-атомно-абсорбционным методом ($n = 6$; $P = 0,95$)

Источник воды	Найдено тяжелых металлов, мкг/дм ³											
	Hg(II)		Cd(II)		Pb(II)		Zn(II)		Cu(II)			
	СААМ	[29]	СААМ	[28]	СААМ	[28]	СААМ	[28]	СААМ	[28]		
р. Ильничка	0,008 ± 0,001	н/н	0,027 ± 0,002	н/н	1,069 ± 0,037	1,091 ± 0,044	6,89 ± 0,28	7,03 ± 0,33	4,87 ± 0,16	5,01 ± 0,21		
р. Иршава	0,011 ± 0,001	н/н	0,034 ± 0,002	н/н	1,274 ± 0,045	1,298 ± 0,051	11,18 ± 0,35	10,94 ± 0,44	7,66 ± 0,29	7,71 ± 0,38		
р. Синявка	0,009 ± 0,001	н/н	0,019 ± 0,002	н/н	0,864 ± 0,031	0,840 ± 0,037	8,23 ± 0,30	8,11 ± 0,36	3,39 ± 0,12	3,47 ± 0,16		
р. Боржава	0,039 ± 0,002	0,043 ± 0,004	0,083 ± 0,004	н/н	2,107 ± 0,069	2,055 ± 0,077	21,37 ± 0,53	21,09 ± 0,61	10,43 ± 0,31	10,18 ± 0,37		

Примечание. Отбор и исследования проб воды проведены в июне 2011 г.

Список использованной литературы

- [1] *Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И.* Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. – М.: Наука, 2007. – 320 с.
- [2] *Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г.* // Успехи химии. – 2005. – **74**, № 1. – С. 41 – 66.
- [3] *Шигабаева Г.Н., Баннова Е.В.* // Вестн. Тюмен. гос. ун-та. – 2005. – № 1. – С. 143 – 145.
- [4] *Крылов В.А., Крылов А.В., Мосягин П.В., Маткивская Ю.О.* // Журн. аналит. химии. – 2011. – **66**, № 4. – С. 341 – 360.
- [5] *Моходоедова О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В., Никулин А.В., Артюшин О.И., Одинец И.Л.* // Там же. – 2010. – **65**, № 1. – С. 15 – 19.
- [6] *Теория и практика экстракционных методов / Под ред. И.П. Алимарина, В.В. Багреева.* – М.: Наука, 1985. – 269 с.
- [7] *Hazer O., Kartal S., Tokaholu S.* // Журн. аналит. химии. – 2009. – **64**, № 6. – С. 627 – 632.
- [8] *Лосев В.Н., Мазняк Н.В., Буйко Е.В., Трофимчук А.К.* // Аналитика и контроль. – 2005. – **9**, № 1. – С. 81 – 85.
- [9] *Трофимчук А.К., Латаева А.В., Чуенко А.В.* // Укр. хим. журн. – 2009. – **75**, № 10. – С. 120 – 123.
- [10] *Martinis E.M., Bertyn P., Altamirano J.C., Wuilloud R.G., Nakala U.* // Talanta. – 2010. – **80**, N 5. – P. 2034 – 2040.
- [11] *Зайцева Г.М., Коноплитская О.П., Халаев В.А., Зайцев В.Н.* // Укр. хим. журн. – 2006. – **72**, № 10. – С. 108 – 112.
- [12] *Pourreza N., Parham H., Kiasat A.R., Ghanemi K., Abdollahi N.* // Talanta. – 2009. – **78**, N 4/5. – P. 1293 – 1297.
- [13] *Писарева В.П., Цизин Г.И., Золотов Ю.А.* // Журн. аналит. химии. – 2004. – **59**, № 10. – С. 1014 – 1032.
- [14] *Зайцев В.Н., Рева Т.Д., Зайцева Г.Н., Алексеев С.А., Калибабчук В.А.* // Укр. хим. журн. – 2004. – **70**, № 11/12. – С. 74 – 80.
- [15] *Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В.* // Успехи химии. – 1997. – **66**, №7. – С. 702 – 712.
- [16] *Костенко С.С.* // Методы и объекты химического анализа. – 2011. – **6**, № 1. – С. 56 – 70.
- [17] *Алемасова А.С., Белова Е.А., Трофимчук А.К., Шендрик Т.Г., Быстрова Ю.В.* // Укр. хим. журн. – 2008. – **74**, № 2. – С. 106 – 111.
- [18] *Зайцев В.Н.* // Журн. аналит. химии. – 2003. – **58**, № 7. – С. 688.
- [19] *Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., Карпушина Г.И., Сенчаков В.Г., Розовский Ю.Г.* // Там же. – 2003. – **58**, № 7. – С. 694 – 695.
- [20] *Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., Чеброва А.В., Розовский Ю.Г.* // Там же. – 2008. – **63**, № 3. – С. 231 – 236.
- [21] *Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I – IV групп / Под ред. В.А.Филова.* – Л.: Химия, 1988. – 512 с.
- [22] *Водяницкий Ю.Н.* Тяжелые металлы и металлоиды в почвах. – М.: ГНУ Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева РАСХН, 2008. – 85 с.

- [23] *Галецкий Л.С., Егорова Т.М.* // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності.–2008.–№ 5.– С. 10 – 14.
- [24] *Gnerre R., Accornero A.* // Ann. Fac. Sci. Technol. – 2004. – P. 7 – 16.
- [25] *Мажайский Ю.А., Гусева Т.М.* Тяжелые металлы в экосистемах малых рек. – М.: Изд-во МГУ, 2001. – 139 с.
- [26] *Сухарева О.Ю., Сухарев С.М., Бабич В.С.* // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту, Сер. хім. – 2010. – Вип. 23. – С. 32 – 39.
- [27] *Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Чундак С.Ю.* // Укр. хім. журн. – 2003. – **69**, № 7. – С. 51 – 54.
- [28] *ISO 15586:2003.* Water quality. Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace (01.10.2003). – 28 p.
- [29] *Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б.* Аналітична хімія поверхневих вод. – К.: Наук. думка, 2007. – 456 с.