

УДК 543.05+543.421

Н.В. Ильченко, И.А. Плаксиенко, Т.П. Ямнова, Р.Г. Гапонова, Л.В. Сундукова,
В.П. Маматов

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПИТЬЕВОЙ И МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМБИНИРОВАННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепропетровск,
Днепропетровский государственный центр стандартизации, метрологии и сертификации

Предложена методика определения токсичных металлов в питьевых и минеральных водах атомно-абсорбционным методом анализа с использованием флотационного концентрирования как этапа пробоподготовки.

В сточных водах гальванических цехов, металлургической промышленности, шахтных, бытовых и питьевых водах обычно присутствуют такие тяжелые металлы как свинец, медь, кадмий, цинк, никель, железо, ртуть и др. Так как даже в микрограммовых количествах эти металлы высокотоксичны и обладают большим коэффициентом накопления в организме, их содержание в питьевой воде подлежит строгому аналитическому контролю, особенно это актуально в регионах Украины с высокой степенью техногенной нагрузки, таких как Приднепровский промышленный регион, Криворожский железорудный бассейн, где проблема безопасности питьевого водоснабжения особенно актуальна. В связи с ужесточением требований к качеству пищевых продуктов и питьевой воды, все острее стоит проблема снижения предела обнаружения токсичных металлов и повышения точности методов их определения.

При определении содержания металлов на уровне ПДК пробоподготовка, как правило, включает стадию их концентрирования. Так, предварительное экстракционное концентрирование является обязательным этапом в случае фотометрического определения металлоионов в водах в виде дитизонатных комплексов. Определение тяжелых металлов полярографическим методом на ртутно-капельном электроде включает выпаривание пробы до сухих солей.

Одним из основных методов определения микроколичеств металлов в пищевых продуктах, сточных и питьевых водах, входящим в международные и государственные стандарты Украины, является атомно-абсорбционный метод анализа, широко используемый в практике санитарно-эпидемиологических станций [1]. В этом случае

пробоподготовка обычно сопровождается предварительным выпариванием проб или экстракцией. Выпаривание воды из проб — самый простой и доступный способ концентрирования, позволяющий увеличить концентрацию растворенных веществ в 10–500 раз. Однако этот способ не лишен целого ряда недостатков: при выпаривании происходит концентрирование матричного раствора, возможны значительные потери определяемого микрокомпонента, кроме того, он довольно длителен и трудоемок. Более эффективным может быть сочетание экстракции с выпариванием с отделением не экстрагируемых примесей. Различные органические соединения, находящиеся в воде, затрудняют проведение анализа вследствие образования с тяжелыми металлами довольно прочных комплексных соединений. В этом случае органические вещества разрушают окислением их сильными окислителями или выпариванием пробы и прокаливанием сухого остатка.

Целью данной работы являлась разработка методики определения микроколичеств ряда токсичных металлов (меди, кадмия, свинца, цинка, железа, ртути и др.) в питьевых и минеральных водах, основанная на предварительном флотационном концентрировании металлоионов в присутствии ПАВ с последующим их количественным определением атомно-абсорбционным методом анализа.

Ионная флотация активно используется в промышленности для обогащения руд, очистки сточных вод от различных органических и неорганических загрязнителей, однако в аналитических целях как метод концентрирования применяется чрезвычайно редко, несмотря на ряд преимуществ

по сравнению с экстракцией или соосаждением.

Известны работы [2], посвященные проблеме определения токсичных элементов в морской воде с применением флотационного извлечения в сочетании со спектрофотометрией, атомно-абсорбционным анализом, нейтронной активацией. Используется флотационное концентрирование двух типов: флотация после соосаждения, где микроэлементы соосаждают с небольшим количеством осадка-носителя и флотируют с помощью поверхностно-активных веществ, а также ионная флотация, когда комплексные ионы элементов, находящиеся в водном растворе, флотируют с помощью поверхностно-активных веществ противоположного заряда по отношению к иону определяемого элемента. Во всех этих случаях флотационное концентрирование основано на вынесении диспергированных твердых или жидких частиц газовым потоком в пенный слой, который собирается с поверхности пробы.

В представленной работе изучена возможность количественного концентрирования микроколичеств ряда тяжелых металлов из водных растворов, основанного на явлении пузырьково-пленочной сепарации как разновидности флотационного концентрирования. Закономерности и особенности этого процесса были использованы ранее для разработки пузырьково-пленочного экстрактора при доочистке водопроводной воды от ПАВ и других загрязнителей [3].

Нами была поставлена задача подбора оптимальных условий для количественного извлечения в концентрат тяжелых металлов с соблюдением всех аналитических характеристик.

Материалы и оборудование

Все используемые для приготовления стандартных растворов тяжелых металлов и поверхностно-активного вещества готовились из реактивов квалификации "ч.д.а.", использовались концентрированные HCl и HNO₃ марки "о.с.ч".

Фотометрическое определение дитизонатов тяжелых металлов проводилось на фотоэлектроколориметре КФК-3.

Количественное определение содержания металлов в питьевой воде проводилось атомно-абсорбционным методом на беспламенном атомно-абсорбционном спектрофотометре С-600 и атомно-абсорбционным спектрометре "Spectr AA Varian

50 В" в племени.

Флотационную обработку воды осуществляли на установке, основным элементом которой являлись стеклянные трубки с регулируемой длиной, одна из которых конической частью в виде воронки опускалась в емкость с анализируемой пробой воды (1000 мл). Нами экспериментально были подобраны габаритные размеры экстрактора так, чтобы при максимально возможной длине пути образующихся пленок не происходило их разрушение: длина стеклянных трубок 35–45 см; диаметр стеклянной трубки 3 см, высота конусной части стеклянной трубки 8,5 см; диаметр нижней части конусной трубки 6 см. В качестве газовой фазы использовался воздух, который подавался компрессором через стеклянную трубку с титановой насадкой. Скорость подачи воздуха составляла 1 л/мин.

На поверхности пузырьков воздуха, проходящего через слой исследуемой воды, образуется сублат металлоион-ПАВ. Пузырьки воздуха улавливаются стеклянной воронкой и сублат в виде пленок по стеклянной трубке поступает в сборник концентрата — мерную колбу на 25 мл.

Экспериментальная часть

На модельных системах было изучено флотационное концентрирование Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ с концентрациями 10⁻⁷–10⁻⁸ моль/л из бидистиллата.

Для определения степени извлечения тяжелых металлов (R) использовали методику фотометрического определения металлов в виде дитизонатных комплексов в четыреххлористом углеводороде при длинах волн, соответствующих максимумам поглощения комплексов ($\lambda_{Pb}=518$ нм, $\lambda_{Cd}=520$ нм, $\lambda_{Cu}=550$ нм, $\lambda_{Zn}=538$ нм) [3]. Измерения оптической плотности проводили с помощью фотометра фотоэлектроколориметра КФК-3.

Расчеты проводили по формуле:

$$R = \frac{A_R}{A_{пр}} \cdot 100,$$

где R — степень извлечения, %; A_R — оптическая плотность аликвоты концентрата; A_{пр} — оптическая плотность аликвоты стандартного раствора.

Используемые нами растворы подчиняются

Таблица 1

Определение химических условий и результаты флотационного концентрирования тяжелых металлов с додецилсульфатом натрия

Наименование металла	Исходная концентрация тяжелых металлов, мкг/л	Степень извлечения R, %	pH	Время концентрирования, минуты	Степень концентрирования n, раз
Медь	6,3	90,5±4,3	4–6	20	50
Кадмий	11,2	95,5±1,4	4–5	40	50
Свинец	20,7	96,1±1,1	5–6	40	40
Цинк	6,5	92,7±2,1	4–5	30	40

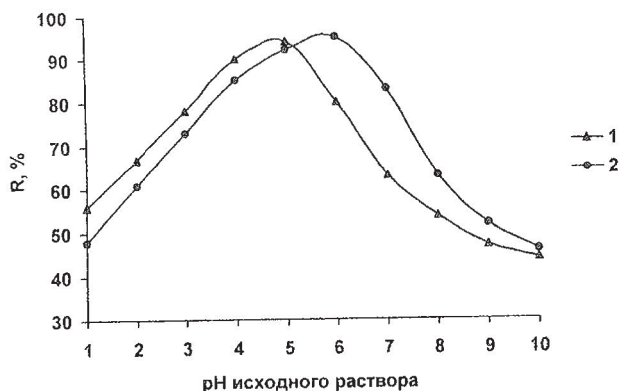


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ионов Cd^{2+} (1) и Pb^{2+} (2) от pH исходного раствора в присутствии додецилсульфата натрия: $C(\text{ПАВ})=5 \cdot 10^{-8}$ моль/л; $C(\text{CdSO}_4)=10^{-8}$ моль/л; $C(\text{PbSO}_4)=10^{-8}$ моль/л

закону Бугера-Ламберта-Бэра, т.е. наблюдается прямолинейная зависимость оптической плотности от концентрации извлекаемого металлоиона, что позволило нам использовать величины оптических плотностей для определения степени концентрирования. Стандартные растворы были приготовлены из расчета 100% извлечения концентрируемого металла с ПАВ.

Были получены кривые (рис. 1) зависимости степени извлечения тяжелых металлов из водных растворов от pH. Предпочтительнее извлечение тяжелых металлов из слабокислых растворов в присутствии АПАВ. Область оптимальных значений pH для каждого из металлоионов представлена в табл. 1.

Изучено влияние концентрации ПАВ (додецилсульфат натрия, неонол) на степень извлечения металлоионов. Экспериментально получено, что количественное извлечение тяжелых металлов в интервале концентрации на уровне ПДК (10-50 мкг/л) происходит в присутствии уже пятикратного избытка ПАВ. Использование больших количеств ПАВ не эффективно, так как увеличивается время флотации и объем концентрата. Таким образом, оптимальная концентрация поверхностно-активных веществ для содержания металлов на уровне ПДК, при котором флотационное извлечение их максимально, — $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

На рис. 2 представлена зависимость степени

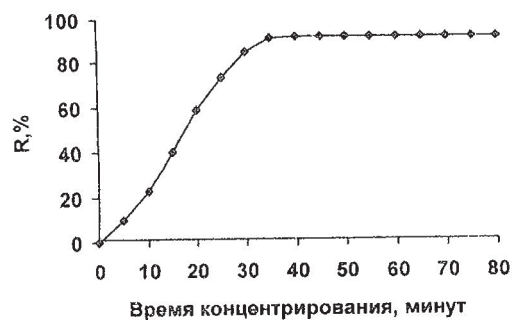


Рис. 2. Зависимость степени извлечения кадмия (II) от времени флотации. $C_{\text{Cd}}=1 \cdot 10^{-8}$ моль/л; $C_{\text{ПАВ}}=5 \cdot 10^{-8}$ моль/л

извлечения кадмия (II) от времени флотации. Время флотационной обработки пробы — 30–40 минут.

В табл. 1 представлены некоторые условия и результаты проведения флотационного концентрирования тяжелых металлов с додецилсульфатом натрия.

Эффективность флотационного концентрирования как этапа пробоподготовки была опробована в анализе питьевых и минеральных вод методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Методика пробоподготовки

Проведено сравнение результатов пробоподготовки по двум различным методикам. С одной стороны, использована стандартная методика пробоподготовки, включающая выпаривание проб воды до сухих солей в присутствии азотной кислоты [1,5], а с другой — предлагаемая в работе методика, включающая только флотационное концентрирование металлоионов из проб воды (минеральные воды) и дальнейшее выпаривание концентрата до сухих солей для разложения органических соединений в присутствии азотной кислоты (питьевая вода).

В табл. 2 представлены результаты определения тяжелых металлов в минеральных водах атомно-абсорбционным методом по стандартной методике пробоподготовки и с использованием предварительного флотационного концентрирования в присутствии додецилсульфата натрия.

Как видно из полученных данных, при проведении анализа по классической методике, предполагающей неоднократное выпаривание, получаются результаты в 2–3 раза ниже, чем с

Таблица 2

Определение содержания тяжелых металлов в минеральных водах без и с использованием предварительного флотационного концентрирования

Минеральная вода		Определяемые металлы, мкг/л				
		медь	цинк	свинец	кадмий	железо
Царичанская	без флотирования	—	110,6	12,70	6,6	172,2
	с флотированием	—	1010,0	17,40	31,0	481,6
Днепропетровская	без флотирования	—	166,6	6,19	6,1	98,7
	с флотированием	—	344,8	14,70	24,4	263,0

Результаты определения тяжелых металлов в питьевых водах (n=4)

Определяемый металл	Железо		Цинк		Свинец		Кадмий	
	C±δ, мкг/л	S _r	C±δ, мкг/л	S _r	C±δ, мкг/л	S _r	C±δ, мкг/л	S _r
Проба № 1	50,0±12,7	0,272	40,0±3,4	0,088	1,3±0,1	0,104	0,4±0,08	0,311
Проба № 2	60,0±9,3	0,164	32,0±2,2	0,071	2,0±0,2	0,136	0,9±0,03	0,039
Проба № 3	35,0±6,4	0,201	39,0±1,3	0,032	1,5±0,3	0,253	0,3±0,07	0,301

флотационной обработкой проб. Потери металлов для флотационной пробоподготовки значительно меньше, что является очень важным, когда речь идет о превышении металлоионами ПДК.

В табл. 3 представлены результаты определения тяжелых металлов в питьевой воде атомно-абсорбционным методом с использованием предложенной методики пробоподготовки. Полученные метрологические характеристики, малое средне-квадратичное отклонение свидетельствуют о высокой чувствительности и воспроизводимости методик с использованием предварительного флотационного концентрирования.

Флотационное концентрирование обеспечивает количественное извлечение тяжелых металлов из водных растворов, позволяет упростить пробоподготовку и снизить пределы обнаружения тяжелых металлов. Так как техника выполнения флотационного концентрирования проста, доступна, не сопряжена с использованием токсичных растворителей, не длительна во времени (для выделения металлов в концентрат требуется в

среднем 30–40 минут), данный метод концентрирования в сочетании с атомно-абсорбционным анализом может быть применен в анализе природных и питьевых вод с содержанием металлов на уровне ПДК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермаченко Л.А. Атомно-абсорбционный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях. — М.: Чувашия, 1997. — 207 с.
2. Мицушке А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. — М.: Химия, 1986. — 151 с.
3. Патент Украины № 2635, МКВ 5 С 02F1 /24. Установка для очистки воды, преимущественно питьевой, от поверхностно-активных веществ / В.С. Гевод, К.Е. Киливник, О.С. Ксенжек. дата рег. 31.10.94 г.
4. Иванчев Г. Дитизон и его применение. — М.: Изд. ин. лит., 1961. — 449 с.
5. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. — Л.: Химия, 1983. — 143 с.

Поступила в редакцию 11.03.2002

УДК 543.253:543.31+668.811

Г.Д. Левицька, Н.П. Поперечна, Л.О. Дубенська, О.М. Музичка

ЗАСТОСУВАННЯ 1-(2-ПРИДИЛАЗО)-НАФТОЛУ-2 ТА 4-(2-ПРИДИЛАЗО)-РЕЗОРЦИНУ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ Cu^{2+}

Львівський національний університет імені Івана Франка

Досліджена можливість застосування 4-(2-придилазо)-резорцину (ПАР) та 1-(2-придилазо)-нафтолу-2 (ПАН) для вольтамперометричного (ВА) визначення іонів Cu^{2+} . У присутності азореагентів виникають нові піки відновлення комплексних сполук, а пік відновлення Cu^{2+} зростає. Запропонована методика ВА визначення Cu^{2+} за допомогою ПАН з $C_{\text{H}}(\text{Cu}^{2+})=8 \cdot 10^{-7}$ М. Методику використали для аналізу природних вод.

Проблема контролю природних та стічних вод з року в рік стає все актуальнішою, оскільки збільшується загальне забруднення навколишнього середовища. Одним з критеріїв стану вод є вміст

у них важких металів. Для його визначення перспективним є використання різних варіантів вольтамперометрії, яка традиційно застосовується для аналізу об'єктів довкілля. Більшість опубліко-