

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ БЕЛГОРОДСКОГО РЕГИОНА МЕТОДОМ РФА

М. А. Трубицын, О. А. Сухобаевская

Преобладающей тенденцией настоящего времени является усиление антропогенной нагрузки на окружающую среду [1]. В результате наблюдается локальное увеличение концентраций веществ-загрязнителей, особенно в промышленных зонах, в количествах, превышающих ПДК. Эти обстоятельства повышают актуальность исследований, посвященных разработке новых методов экологического мониторинга различных объектов окружающей среды.

К числу важнейших факторов, обуславливающих загрязнение воды, относятся тяжелые металлы [2]. Тяжелые металлы присутствуют, как правило, в концентрациях, не превышающих одной миллионной доли, однако, и они в ряде случаев играют весьма существенную роль в химии воды. Многие из них в определенных концентрациях являются жизненно важными элементами питания для биоты. При более высоких концентрациях эти же металлы могут проявлять токсические свойства по отношению к тем же живым организмам. Попадание в воду тяжелых металлов связано с деятельностью целого ряда отраслей промышленности. ПДК железа, меди, свинца и цинка в водах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляют 0,3; 1,0; 0,03 и 1,0 мг/л соответственно.

Для определения тяжелых металлов в различных средах в настоящее время широко используют различные методы спектрального анализа [3]. По решаемым задачам спектральный анализ делится:

- 1) на *эмиссионный*, использующий спектры излучения атомов или молекул;
- 2) *абсорбционный*, использующий спектры поглощения молекул и их структурных частей или атомов;

3) *комбинационный*, использующий спектры комбинационного рассеяния твердых, жидких и газообразных проб, возбуждаемые монохроматическим излучением;

4) *люминесцентный*, использующий спектры люминесценции вещества, возбуждаемые УФ-излучением или катодными лучами;

5) *рентгеновский*, использующий:

а) рентгеновские спектры атомов, получающиеся при переходах внутренних электронов в атомах;

б) дифракцию рентгеновских лучей при прохождении их через исследуемый объект для изучения структуры вещества;

б) *радиоскопический*, использующий спектры поглощения молекул в микроволновом участке спектра с длинами волн больше 1 мм.

Каждый из приведенных методов спектрального анализа получил распространение в различных областях исследований. Для определения элементного состава вещества применяются в основном атомно-эмиссионный спектральный анализ, атомно-абсорбционный спектральный анализ и РФА. Основные характеристики этих методов приведены в табл. 1.

Анализ данных, приведенных в табл. 1, и литературных источников, посвященных настоящему вопросу, позволяет сделать вывод о наибольшей перспективности определения тяжелых металлов в воде методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), так как их ПДК лежат в диапазоне определяемых содержаний данного метода.

Кроме того, метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии не требует предварительного разделения и выделения анали-

зируемых ингредиентов с использованием методов хроматографии и экстракции.

Еще одним преимуществом данного метода является то, что интенсивность флуоресцентной линии пропорциональна вероятности флуоресцентной релаксации возбужденного атома, которая увеличивается с возрастанием относительной атомной массы элемента.

Важным элементом в методике проведения РФА является пробоподготовка. При подготовке раствора к рентгенофлуоресцентному анализу, особенно при определении малых концентраций, иногда его выпаривают и затем проводят анализ полученной выпарки. Следует заметить, что выпарку необходимо тщательно перемешать, так как она может быть неоднородной. Поэтому чаще определяемый элемент выделяют из раствора с каким-либо осадителем. Осадок отфильтровывают, фильтр после просушивания служит излучателем. Согласно стандартной методике, в качестве осадителя используется нитрат циркония, но применение этого осадителя для анализа вод с повышенной жесткостью вызывает ряд затруднений. Более селективным осадителем является титоксин, но его применение для анализа природных водных объектов еще недостаточно апробировано.

Целью данной работы являлось исследование возможности качественного и количественного определения тяжелых металлов в природных водах Белгородского региона методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Достижение поставленной цели потребовало решения следующих задач:

1. Исследование возможности применения титоксина в качестве осадителя при определении тяжелых металлов в природных водах с повышенной жесткостью методом РФА.

2. Определение содержания тяжелых металлов в модельных растворах и образцах природных вод методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на примере одного элемента (железа).

3. Предварительное изучение возможности применения модифицированной методики РФА для определения в природных водах Cu, Co, Cr, Mn, Pb и Ni.

В качестве определяемого элемента для проведения исследований было выбрано железо. Это вызвано следующими причинами:

- в силу электронного строения атома железа спектр его обладает большим числом аналитических линий;
- железо – распространенный металл в земной коре (уступает только алюминию).

Таблица 1

Основные характеристики некоторых методов атомной спектроскопии

Метод	Диапазон электромагнитного излучения	Процесс	Способ			Чувствительность	Диапазон определяемых содержаний	Воспроизводительность (S_r)
			атомизации	возбуждения	регистрации			
Атомно-эмиссионный	оптический	эмиссия фотонов	высокотемпературный	высокотемпературный	электромагнитная	до 10^{-8}	1-2 порядка	0,01-0,05
Атомно-абсорбционный	оптический	абсорбция фотонов	высокотемпературный	не требуется	электромагнитная	до 10^{-9}	1-2 порядка	0,005-0,05
Рентгенофлуоресцентный	рентгеновский	эмиссия фотонов	не требуется	рентгеновское излучение	электромагнитная	до 10^{-10}	до 10^{-5} – 100%	< 0,05

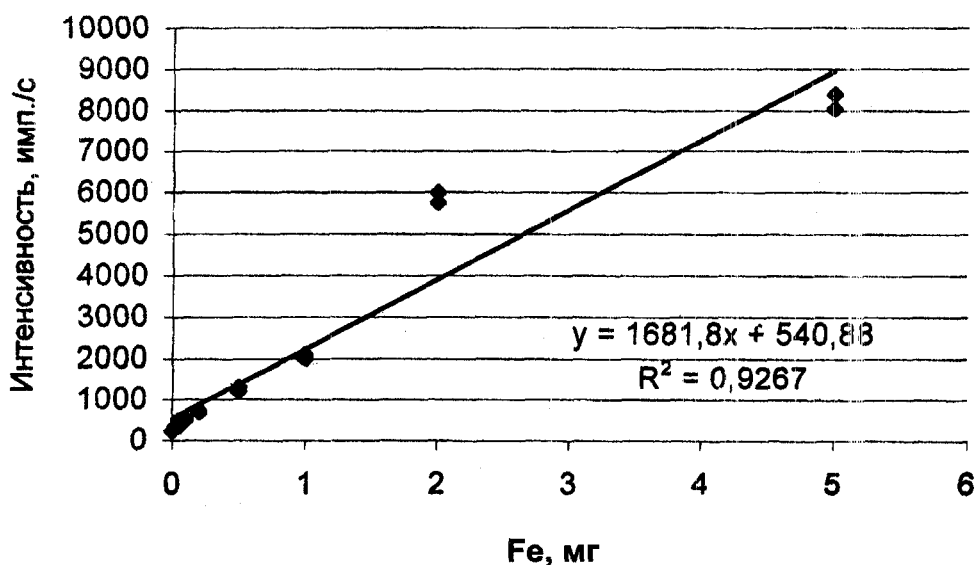


Рис. 1. Градуировочный график

В поверхностных водах, примыкающих к железорудным месторождениям, отмечается его повышенное содержание. Последнее весьма актуально для Белгородского региона.

Для определения концентрации железа в водных растворах использован рентгенофлуоресцентный метод с анализом на сорбционных целлюлозных ДЭТАТА-фильтрах. В качестве спектрометра использовали рентгенофлуоресцентный анализатор типа «Спектроскан».

На первом этапе работы для оценки эффективности метода РФА при контроле содержания железа в воде использовали общепринятую методику, где в качестве осадителя применяли нитрат циркония.

Количественный анализ железа в исследуемых пробах воды проводили методом градуировочного графика. Для его построения использовали градуировочные растворы, содержащие железо в концентрации 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 5 мкг/дм³, приготовленные в соответствии с методикой. В химический стакан вместимостью 100 см³ помещали при помощи мерной пипетки 50 см³ соответствующего градуировочного раствора, добавляли в стакан 1-5 см³ 1М раствора NaOH до достижения

pH = 5-6 по универсальной индикаторной бумаге, добавляли мерной пипеткой 1 см³ буферного раствора для стабилизации pH. В приготовленный таким образом раствор добавляли пипеткой-дозатором 0,05 см³ раствора нитрата циркония и доводили приготовленный раствор до кипения. Затем выдерживали его в течение 10-15 минут для охлаждения и фильтровали образовавшийся осадок. Полученный образец помещали в анализатор и проводили измерение, причем для каждой концентрации – не менее 3 раз. По результатам измерений был построен градуировочный график (рис. 1).

С учетом того, что ПДК железа составляет 0,3 мг/дм³, готовили серию контрольных водных растворов железа в диапазоне концентраций 0,03-3 мг/дм³. При этом в качестве стандартного железосодержащего образца был выбран оксид железа (III). Пробоподготовку и анализ контрольных растворов проводили в той же последовательности, как и для градуировочных растворов. Для каждой концентрации измерения проводили не менее 3 раз. Определение концентраций производилось по градуировочному графику. Для статистической обработки результатов были выбраны два параметра: 1 – относительная ошибка опре-

деления Δ , характеризующая правильность анализа, $2 -$ относительное стандартное отклонение S_r , характеризующее воспроизводимость анализа. Результаты определений приведены в табл. 2.

Таким образом, как видно из данных таблицы, методом РФА можно достаточно точно и с хорошей воспроизводимостью определять содержание железа в водных растворах. Однако, как показали результаты предварительных экспериментов, в присутствии повышенного содержания катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , при использовании в качестве осадителя нитрата циркония, эти элементы также переходят в осадок. Это в конечном итоге приводит к снижению правильности и воспроизводимости результатов анализа.

Природные воды Белгородского региона характеризуются повышенной жесткостью, которая обусловлена высоким содержанием гидрокарбонатов кальция и магния. Поэтому на следующем этапе работы были проведены исследования по модифицированию существующей методики РФА. В этом аспекте нами изучалась возможность замены нитрата циркония как осадителя на тиюоксин. Данный способ соосаждения микроколичеств тяжелых металлов основан на использовании следующих свойств тиюоксина.

В водном растворе тиюоксин, применяемый в виде натриевой соли, взаимодействует с катионами переходных и непереходных d-элементов с образованием пя-

тичленных внутрикомплексных соединений (ВКС). Это происходит вследствие наличия в молекуле реагента гетероциклического электронодонорного атома азота и сопряженного с хинолиновым ядром атома серы, что обеспечивает образование устойчивых ВКС. Образующиеся тиюоксинаты тяжелых металлов являются соосаждаемой формой концентрированных элементов.

Тиюоксин очень легко окисляется с образованием 8,8'-дихинолилсульфида, который при отсутствии в молекуле гидрофильных групп практически не растворяется в водных растворах. Растворимость этого соединения при $pH = 6$ составляет 26 мкг/л. Образование осадка 8,8'-дихинолилсульфида происходит в интервале pH от 2,5 до 12, при этом соосадитель соосаждаёт ВКС тяжелых металлов. В интервале $pH = 4 \div 11$ ($20^\circ C$) полное окисление тиюоксина до 8,8'-дихинолилсульфида осуществляется в течение 5 минут. При понижении pH раствора окисление замедляется. Так, при $pH = 2 \div 3$ для полного окисления реагента необходим 1 час. В растворе при $pH < 2,5$ 8,8'-дихинолилсульфид начинает растворяться вследствие его протонирования.

Для проведения исследований на основе контрольных растворов железа были приготовлены растворы, моделирующие состав природных вод Белгородской области. Для этого в растворы вводили соли кальция и магния в количествах, обеспечивающих содержание катионов кальция и магния (120 и 10 мг/дм³

Таблица 2

Определение концентраций контрольных растворов железа

№ п/п	Концентрации растворов железа			
		3 мг/дм ³	0,3 мг/дм ³	0,03 мг/дм ³
1	$C, \text{ мг/дм}^3$	2,940	0,310	0,030
	$\Delta, \%$	0,002	0,029	0
2	$C, \text{ мг/дм}^3$	2,880	0,293	0,031
	$\Delta, \%$	0,018	0,027	0,032
3	$C, \text{ мг/дм}^3$	2,980	0,300	0,030
	$\Delta, \%$	0,004	0,003	0
$C_{\text{ср}}, \text{ мг/дм}^3$		2,933	0,301	0,030
$\Delta_{\text{ср}}, \%$		0,008	0,019	0,011
$S_r, \%$		0,0503	0,0085	0,0007

Спектр РФА($C_{Fe} = 3,0 \text{ мг/дм}^3$) Осадитель нитрат циркония

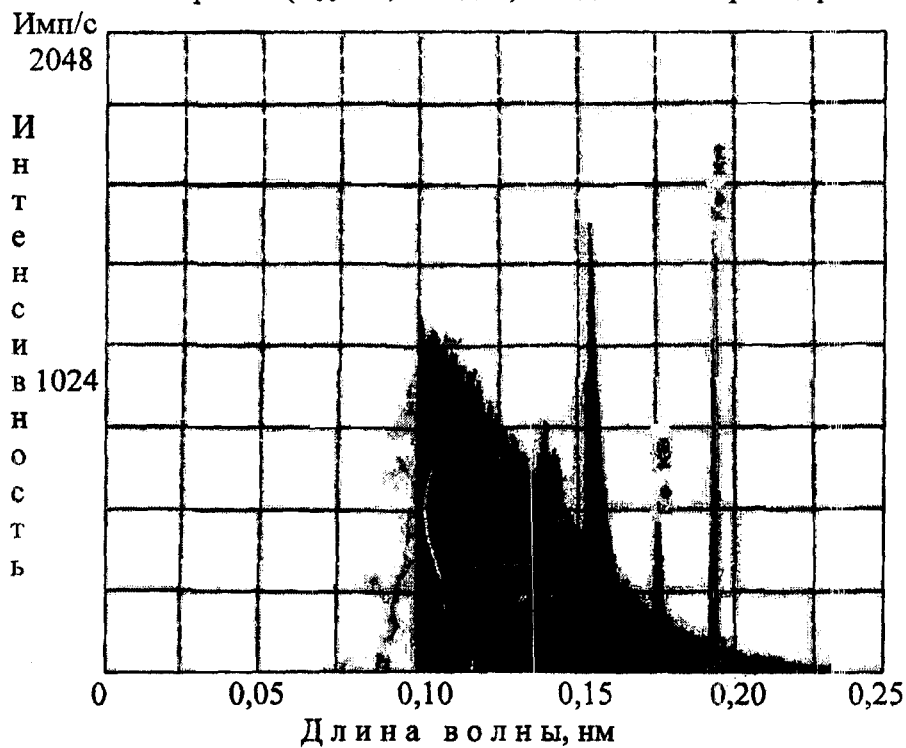


Рис. 2

Спектр РФА($C_{Fe} = 3,0 \text{ мг/дм}^3$) Осадитель тиооксин

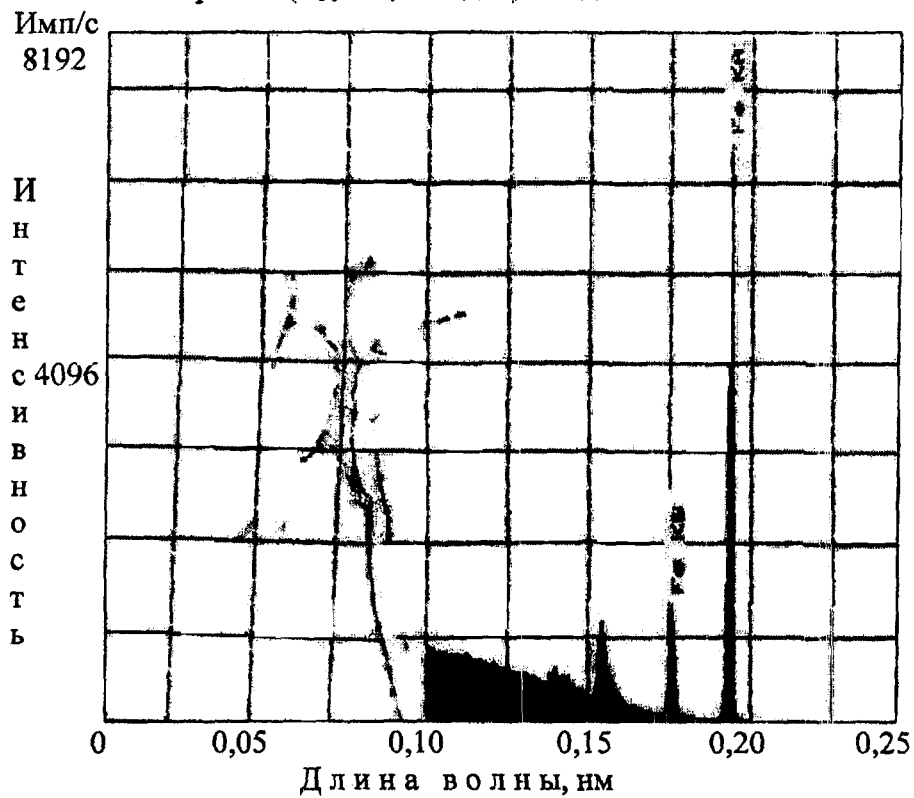


Рис. 3

**Результаты определения железа при использовании
в качестве осадителей нитрата циркония и тиюоксина**

Осадитель	Значение S_r и Δ для контрольных растворов с концентрацией железа					
	3 мг/дм ³		0,3 мг/дм ³		0,03 мг/дм ³	
	S_r , %	Δ , %	S_r , %	Δ , %	S_r , %	Δ , %
Нитрат циркония	14,63	22,5	14,68	10,4	19,23	13,3
Тиюоксинат натрия	0,07	0,04	0,56	0,4	14,32	10,3

соответственно), сопоставимое с их естественным содержанием в природных водах. После этого было проведено сопоставительное качественное и количественное определение состава растворов с использованием стандартного осадителя (нитрата циркония) и тиюоксина. Характер спектров РФА полученных осадков и результаты статистической обработки определений представлены на рис. 2, 3 и в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что при использовании тиюоксина в качестве осадителя повышается точность определения содержания железа. Так, в интервале концентраций 0,3-3,0 мг/дм³ относительная ошибка определения при использовании нитрата циркония составляет 10,4-22,5%, а при использовании тиюоксина она снижается до 0,4-0,04%. Также, что крайне важно, имеет место существенное повышение воспроизводимости анализа.

На заключительном этапе работы нами проведено предварительное изучение возможности применения тиюоксина в качестве осадителя для определения в природных водах Cu, Co, Cr, Mn, Pb и Ni методом РФА. С этой целью были сняты качественные спектры осадков, полученных осаждением общепринятым осадителем (нитратом циркония) и тиюоксином. Анализ полученных спектров показал, что при использовании тиюоксина в качестве осадителя, как и для вышеприведенных спектров железа (рис. 2 и 3), интенсивность характерных пиков элемента выше интенсивности фонового излучения, чем при

использовании нитрата циркония. Этот факт можно объяснить следующим образом: во-первых, осадок получается более компактным, поэтому снижаются потери; во-вторых, формируется более четкий аналитический сигнал за счет уменьшения рассеивания вторичного излучения. Это в совокупности позволяет повысить точность определения тяжелых металлов.

ВЫВОДЫ.

1. В настоящее время наиболее перспективным методом определения тяжелых металлов в природных водах и донных отложениях является метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

2. Установлено, что применение в качестве осадителя тиюоксина вместо общепринятого нитрата циркония повышает точность и воспроизводимость определения железа методом РФА в природных водах с повышенной жесткостью.

3. Показана эффективность модифицированной методики РФА для контроля содержания Cu, Co, Cr, Mn, Pb и Ni в белгородских водоемах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия окружающей среды / Пер. с англ.; Под ред. Бокриса Дж. О. М. – М.: Химия, 1982. – 671 с.
2. Фелленберг Х. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию / Пер. с нем. – М.: Мир, 1997. – 232 с.
3. Кузяков Ю. Я., Семенов К. А., Зоров Н. Б. Методы спектрального анализа. – М.: Изд-во МГУ, 1990.