

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-2-12-16

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Hg (II), Cd (II) И As (III) В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ПОСЛЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ГРУППОВОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

© Инна Владимировна Саунина, Евгений Николаевич Грибанов, Эмма Рафаиловна Оскотская¹

¹ Орловский государственный университет им. И. С. Тургенева, г. Орел, Россия; e-mail: gribanovEN@gmail.com

Статья поступила 6 ноября 2018 г. Поступила после доработки 11 декабря 2018 г. Принята к публикации 20 декабря 2018 г.

Изучена сорбция Hg (II), Cd (II) и As (III) природным алюмосиликатом. Установлено, что минерал сорбирует данные элементы-токсиканты в достаточно широком диапазоне pH, при этом аналиты извлекаются количественно в нейтральной или близкой к нейтральной среде: Hg (II) — в интервале pH 7,0 – 8,0; As (III) — 6,3 – 7,5; Cd (II) — 7,4 – 8,5. Показано влияние времени контакта фаз на степень извлечения элементов. Найдена сорбционная емкость минерала в оптимальных условиях, которая составляет 0,06 ммоль/г для ртути, 0,31 ммоль/г для кадмия и 0,52 ммоль/г для мышьяка. Коэффициенты распределения достигают значений $n \cdot 10^3 - n \cdot 10^4$. На основе полученных данных предложена и апробирована новая комбинированная методика определения Hg (II), Cd (II) и As (III) в природных и сточных водах, основанная на предварительном групповом сорбционном концентрировании элементов алюмосиликатом, их последующей десорбции с поверхности минерала и атомно-абсорбционном определении. Правильность методики проверена методом «введено – найдено». Методика характеризуется простотой выполнения, высокой чувствительностью, воспроизводимостью и точностью определения аналитов. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,13. Предлагаемая методика отличается экономической доступностью и возможностью замены импортных сорбционных материалов, может быть использована в практике лабораторий, осуществляющих мониторинг качества и безопасности объектов окружающей среды.

Ключевые слова: алюмосиликаты; тяжелые металлы; сорбционное концентрирование; атомно-абсорбционная спектрометрия.

ATOMIC ABSORPTION DETERMINATION OF Hg (II), Cd (II), AND As (III) IN NATURAL AND WASTE WATER AFTER PRELIMINARY GROUP PRECONCENTRATION

© Inna V. Saunina, Evgeny N. Gribanov, Émma R. Oskotskaya¹

¹ I. S. Turgenev Orel State Inuversity, Orel, Russia; e-mail: gribanovEN@gmail.com

Received November 6, 2018. Revised December 11, 2018. Accepted December 20, 2018.

The sorption of Hg (II), Cd (II), and As (III) by natural aluminosilicate is studied. It is shown that the mineral absorbs those toxicants in a rather wide pH range, quantitative extraction of analytes being achieved in a neutral or close to neutral medium (pH values range within 7.0 – 8.0; 6.3 – 7.5; 7.4 – 8.5 for Hg (II), As (III), and Cd (II), respectively). The effect of the time of phase contact on the degree of extraction of elements is shown. The sorption capacity of the mineral in optimal conditions of the medium acidity (0.06 mmol/g for mercury, 0.31 mmol/g for cadmium, and 0.52 mmol/g for arsenic) is determined. The distribution coefficients attain values of about $n \times 10^3 - n \times 10^4$. A new combined method for determination of Hg (II), Cd (II), and As (III) in natural and waste water is developed and tested. The method consists in a preliminary group sorption concentration of the analytes by aluminosilicate, desorption of the analytes from the surface of the mineral and their subsequent atomic absorption determination. The correctness of the method is verified in analysis of spiked samples. The method is easy to use and exhibits high sensitivity, reproducibility and accuracy of analyte determination. The relative standard deviation does not exceed 0.13. Economic availability and possibility of using domestic sorption materials are the important advantages of the proposed procedure which can be used in the practice of laboratories monitoring the quality and safety of environmental objects.

Keywords: aluminosilicates; heavy metals; sorption preconcentration; atomic absorption spectrometry (AAS).

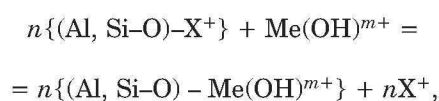
Мониторинг содержания ртути (II), кадмия (II) и мышьяка (III) — токсикантов, относящихся к кумулятивным ядам — в объектах окружающей среды является важной задачей, требующей решения при реализации природоохранных технологий [1 – 3]. Известны различные физико-химические методы определения данных элементов [4 – 8], среди которых наиболее востребованным является метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) благодаря своей доступности и селективности [9 – 11]. Тем не менее при прямом ААС определении следовых количеств металлов в объектах сложного химического состава наблюдается значительное снижение воспроизводимости, точности и чувствительности анализа [12, 13], что связано с влиянием матрицы. Одним из способов нивелирования матричного эффекта является предварительное сорбционное концентрирование аналитов [13], которое позволяет выделить их из большого объема раствора, снизить предел обнаружения, уменьшить или полностью устранить влияние макрокомпонентов. Необходимы поиск новых и совершенствование свойств имеющихся сорбентов в целях повышения эффективности химического анализа, его удешевления и упрощения. Хорошо зарекомендовавшим себя классом сорбционных материалов являются алюмосиликаты. Это экономически доступный материал, обладающий высокоразвитой поверхностью, который позволяет нивелировать влияние матрицы и обеспечивает достаточно высокие значения коэффициентов концентрирования.

В настоящей работе предложена новая комбинированная методика определения ртути (II), кадмия (II) и мышьяка (III) в природных и сточных водах, основанная на предварительном групповом сорбционном концентрировании данных элементов алюмосиликатом из водных систем сложного химического состава и последующем определении методом атомно-абсорбционной спектроскопии после десорбции с поверхности минерала.

В качестве сорбента использовали природный алюмосиликат Хотынецкого месторождения. Его химический состав включает: монтмориллонит $(Ca, Mg)(Al, Fe, MgO_2(OH)_2[(Si, Al)_4O_{10}] \times nH_2O$; клиноптилолит $K_3Ca_2(Si_{29}Al_7)O_{72} \times nH_2O$; модификации кремнезема (SiO_2) — кристобаллит и кварц, а также иллит $(K_{0,75}(H_3O)_{0,25})Al_2(Si_3Al)O_{10}((H_2O)_{0,75}(OH)_{0,25})_2$ [14]. Минерал предварительно истирали в фарфоровой ступке до мелкодисперсного состояния и сушили в воздушном потоке $(70 \pm 1^\circ C)$ до постоянной массы. Рабочие растворы металлов готовили из ГСО ионов мышьяка (III) (ГСО 7976), кадмия (II) (ГСО 7874) и ртути (II) (ГСО 7343). Все исполь-

зуемые в работе реактивы имели квалификацию чда.

Систематически изучена сорбция ртути (II), кадмия (II) и мышьяка (III) в статических условиях методом ограниченного объема при периодическом перемешивании. Установлено, что алюмосиликат сорбирует данные тяжелые металлы в достаточно широком диапазоне pH, при этом количественная сорбция аналитов ($>95\%$) достигается в нейтральной или близкой к нейтральной среде (рис. 1): для Hg (II) в интервале pH 7,0 – 8,0; для As (III) — 6,3 – 7,5; для Cd (II) 7,4 – 8,5. Время установления сорбционного равновесия для мышьяка и кадмия составляет 30 – 40 мин, для ртути — 50 – 60 мин (рис. 2). Можно предположить схему протекающего процесса, основанного на ионном обмене с учетом констант гидролиза металлов [15]:



где X — обменный катион (H^+ , K^+), Me — металл (Cd, Hg, As).

Сорбционная емкость минерала в оптимальных условиях кислотности среды составляет 0,06 ммоль/г для ртути, 0,31 ммоль/г для кадмия и 0,52 ммоль/г для мышьяка, а коэффициенты распределения достигают значений $n \cdot 10^3 - n \cdot 10^4$.

Показана возможность десорбции Hg (II), Cd (II) и As (III) с поверхности алюмосиликата следующими водными растворами (табл. 1): хлорида аммония (NH_4Cl), хлорида натрия ($NaCl$), цитрата аммония $((NH_4)_3C_6H_5O_7)$, оксалата натрия ($Na_2C_2O_4$) и мочевины $((NH_2)_2CO)$. Выбор приро-

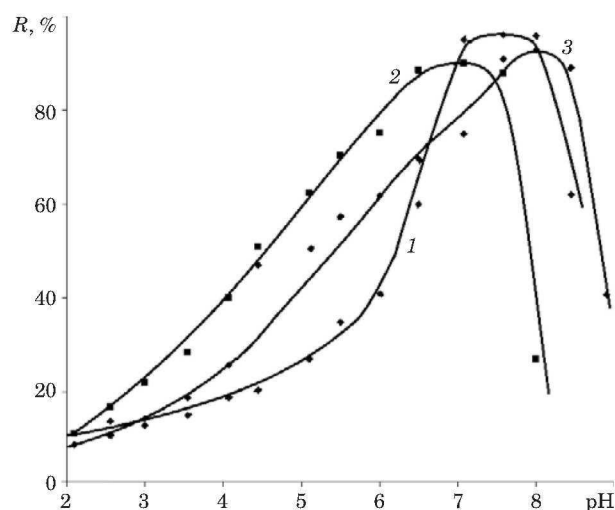


Рис. 1. Влияние кислотности среды на степень извлечения металлов алюмосиликатом: 1 — Hg (II); 2 — As (III); 3 — Cd (II)

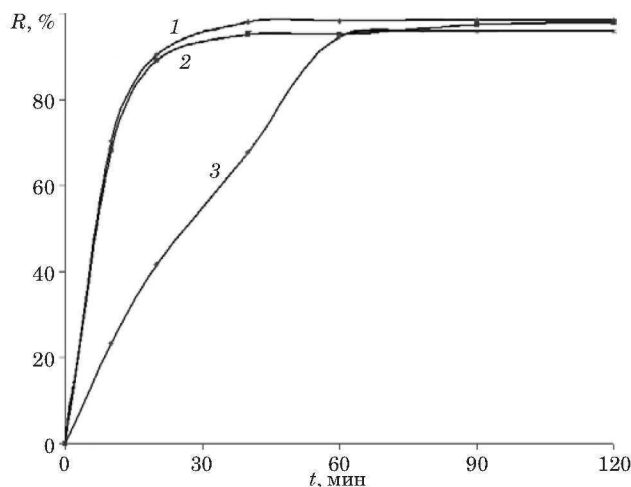


Рис. 2. Зависимость степени извлечения металлов алюмосиликатом от времени контакта фаз: 1 — As (III); 2 — Cd (II); 3 — Hg (II)

ды десорбирующих веществ обусловлен их способностью к участию в ионном обмене с функциональными группами алюмосиликата или к обра-

Таблица 1. Степень десорбции (%) металлов с поверхности алюмосиликата различными элюентами [20 см³, 5 М водный раствор, температура 20,0 ± 1,0 °С (числитель) и 40,0 ± 1,0 °С (знаменатель)]

Элюент	Металл		
	As (III)	Cd (II)	Hg (II)
NH ₄ Cl	33	33	32
NaCl	12	20	23
(NH ₄) ₃ C ₆ H ₅ O ₇	48/53	44/51	45/54
Na ₂ C ₂ O ₄	78/86	62/63	73/73
(NH ₂) ₂ CO	91/97	89/96	90/97

зованию прочных комплексных соединений с аналитами. Установлено, что степень десорбции металлов максимальна (>95 %) при использовании 20 см³ 5 М водного раствора (NH₂)₂CO при незначительном нагревании до 40 ± 1 °С.

Анализ полученных данных показывает возможность группового концентрирования Hg (II), Cd (II), As (III) алюмосиликатом и их последующего инструментального определения после десорбции с поверхности минерала.

Ход анализа. При определении Hg (II), Cd (II) и As (III) к пробе воды объемом 500 см³ добавляют 5 см³ концентрированной азотной кислоты и 0,2 – 0,3 см³ концентрированного пероксида водорода. Далее пробу выдерживают в течение 20 – 25 мин при постоянном перемешивании и незначительном нагревании (50 – 55 °С) для разрушения комплексов ионов металлов с органическими веществами. Если проба содержит механические примеси или осадок, то ее предварительно фильтруют через фильтр «белая лента», отбрасывая первые порции фильтрата (20 – 25 см³), так как они могут содержать загрязнения с фильтра. Далее в анализируемом растворе устанавливают оптимальное для групповой сорбции Hg (II), Cd (II) и As (III) значение pH 7,4 – 7,6 добавлением аммиачно-ацетатного буферного раствора, вносят 3 г алюмосиликата и перемешивают в течение 50 – 60 мин при комнатной температуре. Сорбент отфильтровывают на фильтре «синяя лента», промывают 15 – 20 см³ дистиллированной воды. Далее аналиты десорбируют 20 см³ 5 М водного раствора (NH₂)₂CO, нагретого до температуры ~40 °С. Параллельно проводят холостой опыт, включающий все используемые реактивы и сорбент. По заранее построенному

Таблица 2. Результаты определения Hg (II), Cd (II) и As (III) в водах г. Орла методом ААС после предварительного концентрирования ($n = 5$; $P = 0,95$)

Объект*	Металл	Введено в пробу, мкг/л	Найдено в пробе, мкг/л	s_r
Вода р. Ока (ниже сброса завода «Текмаш»)	Hg (II)	0,50	0,50 ± 0,01	0,07
		1,00	1,02 ± 0,01	0,06
	As (III)	5,00	5,10 ± 0,01	0,08
		10,00	10,02 ± 0,02	0,08
	Cd (II)	0,50	0,51 ± 0,01	0,11
		1,00	1,07 ± 0,01	0,11
Вода р. Ока (водный сброс завода им. Медведова)	Hg (II)	0,50	0,51 ± 0,02	0,13
		1,00	1,02 ± 0,02	0,11
	As (III)	5,00	5,14 ± 0,01	0,10
		10,00	10,10 ± 0,02	0,08
	Cd (II)	0,50	0,49 ± 0,01	0,13
		1,00	1,03 ± 0,01	0,09

* По всем пунктам превышения ПДК не наблюдается [18].

градуировочному графику находят концентрацию металлов в анализируемой пробе. При построении градуировочной зависимости использовали 5 М водные растворы десорбента $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ с известными содержаниями аналита.

В работе элюат анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием спектрометра «Квант-2А». Длины волн аналитических линий: As — 193,7 нм; Cd — 228,8 нм; Hg — 253,7 нм [16]. Определение кадмия проводили в режиме прямой абсорбции с атомизацией в пламени (воздух/пропан — бутановая смесь), ртути — методом «холодного пара», а мышьяка — методом «летучих гидридов» с использованием ртутно-гидридного генератора ГРГ-107 с атомизацией в кварцевой кювете.

Правильность определения Hg (II), Cd (II) и As (III) после группового сорбционного концентрирования проверена методом «введено — найдено» при анализе образцов природных и сточных вод реки Ока на территории г. Орла (табл. 2). Содержание макроэлементов в воде приведено в работе [17].

Диапазон определяемых концентраций металлов для настоящей методики составляет 0,1 – 5,0 мкг/дм³ для Hg (II), 0,5 – 50,0 мкг/дм³ для As (III) и 0,1 – 10 мкг/дм³ для Cd (II), а s_r не превышает 0,13. Таким образом, ее метрологические характеристики не уступают приведенным, например, в работах [5 – 11] или превосходят их.

Предлагаемый способ определения ртути (II), кадмия (II) и мышьяка (III) в природных и сточных водах, включающий в себя предварительное групповое сорбционное концентрирование металлов природным алюмосиликатом с последующим определением аналитов методом атомно-абсорбционной спектроскопии, отличается хорошими метрологическими характеристиками, простотой выполнения, не требует применения дорогостоящих реактивов и позволяет заменить импортные сорбционные материалы. Он может быть использован в практике лабораторий, осуществляющих мониторинг качества и безопасности объектов окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

- Исидоров В. А. Введение в химическую экотоксикологию. — СПб.: Химиздат, 1999. — 144 с.
- Алексеев Ю. В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. — Л.: Агропромиздат, 1987. — 142 с.
- Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию. — М.: Мир, 1997. — 232 с.
- Дальнова О. А., Бебешко Г. И., Еськина В. В. и др. Современные методы определения тяжелых металлов в сточных водах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 6. С. 5 – 13.
- РД 52.24.436–2011. Массовая концентрация кадмия в водах. Методика измерений фотометрическим методом с катионом. — Ростов-на-Дону, 2011. — 20 с.

- ПНД Ф 14.1:2.3.172–2000. Методика выполнения измерений массовой концентрации ртути общей в сточных, природных и поверхностных водах фотометрическим методом с дитизоном. — М., 2017.
- ПНД Ф 14.1:2.49–96. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов мышьяка в природных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом серебра. — М., 1996.
- МУК 4.1.1512–03. Инверсионно-вольтамперометрическое измерение концентрации ионов ртути в воде. — М., 2003.
- РД 52.24.526–2012. Массовая концентрация мышьяка в водах. Методика измерений атомно-абсорбционным методом. — Ростов-на-Дону, 2012. — 31 с.
- РД 52.24.479–2008. Массовая концентрация ртути в водах. Методика выполнения измерений методом атомной абсорбции в холодном паре. — Ростов-на-Дону, 2008. — 34 с.
- ГОСТ 31870–2012. Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии. — М.: Стандартинформ, 2013. — 19 с.
- Золотов Ю. А. Разделение и концентрирование в химическом анализе / Рос. хим. журн. 2005. Т. XLIX. № 2. С. 6 – 10.
- Золотов Ю. А., Цизин Г. И., Моросанова Е. И., Дмитриенко С. Г. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 41 – 66.
- Грибанов Е. Н., Оскотская Э. Р., Кузьменко А. П. Особенности строения, морфологии и кислотно-основных свойств поверхности алюмосиликата Хотынецкого месторождения / Конденсированные среды и межфазные границы. 2018. Т. 20. № 1. С. 42 – 49.
- Грибанов Е. Н., Оскотская Э. Р., Саунина И. В. Сорбционная очистка природных и сточных вод от Hg (II), Cd (II) и Pb(II) природным пеолитом Хотынецкого месторождения / Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. № 3. С. 316 – 323.
- Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1989. — 448 с.
- Степанова Л. П., Яковлева Е. В., Черный Е. С. и др. Химический состав поверхностных вод бассейна реки Оки на территории Орловской области / Вестн. рос. ун-та дружбы народов. Серия: экология и безопасность жизнедеятельности. 2015. № 4. С. 92 – 99.
- ГН 2.1.5.1315–03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (с изменениями от 28.09.2017 г.). — М., 2003. — 353 с.

REFERENCES

- Isidorov V. A. Introduction to chemical ecotoxicology. — St. Petersburg: Khimizdat, 1999. — 144 p. [in Russian].
- Alekseev Yu. V. Heavy metals in soils and plants. — Leningrad: Agropromizdat, 1987. — 142 p. [in Russian].
- Fellenberg G. Chemie der Umweltbelastung. — Stuttgart: B. G. Teubner, 1992. — 273 p.
- Dalnova O. A., Bebesko G. I., Es'kina V. V., et al. Modern Methods of Heavy Metals Determination in Waste Water (Review) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 6. P 5 – 13.
- Guidance Document RD 52.24.436–2011. Mass concentration of cadmium in waters. Photometric measurement technique with kation. — Rostov-on-Don, 2011. — 20 p. [in Russian].
- Federal Environmental Regulations PND F 14.1:2.3.172–2000. Methods for measuring the total mass concentration of mercury in wastewater, natural and surface waters by the photometric method with dithizone. — Moscow, 2017 [in Russian].
- Federal Environmental Regulations PND F 14.1:2.49–96. Methods for measuring the mass concentration of arsenic ions in natural and waste waters by the photometric method with silver diethyldithiocarbamate. — Moscow, 1996 [in Russian].
- Methodical Instructions MUK 4.1.1512–03. Stripping voltammetric measurement of the concentration of mercury ions in water. — Moscow, 2003 [in Russian].
- Guidance Document RD 52.24.526–2012. Mass concentration of arsenic in waters. Atomic absorption measurement technique. — Rostov-on-Don, 2012. — 31 p. [in Russian].

10. Guidance Document RD 52.24.479–2008. Mass concentration of mercury in waters. The method of measurement using atomic absorption in cold vapor. — Rostov-on-Don, 2008. — 34 p. [in Russian].
11. Interstable Standard GOST 31870–2012. Drinking water. Determination of the content of elements by atomic spectrometry. — Moscow: Standartinform, 2013. — 19 p. [in Russian].
12. **Zolotov Yu. A.** Separation and concentration in chemical analysis / Ros. Khim. Zh. 2005. Vol. XLIX. N 2. P. 6 – 10 [in Russian].
13. **Zolotov Yu. A., Tsizin G. I., Morosanova E. I., Dmitrienko S. G.** Sorption preconcentration of microcomponents for chemical analysis / Rus. Chem. Rev. 2005. Vol. 74. N 1. P. 37 – 60.
14. **Gribanov E. N., Oskotskaya E. R., Kuzmenko A. P.** Features of the structure, morphology and acid-base properties of the surface of the aluminosilicate of the Khotynetsky deposit / Kond. Sredy Mezhfaz. Gran. 2018. Vol. 20. N 1. P. 42 – 49 [in Russian].
15. **Gribanov E. N., Oskotskaya E. R., Saunina I. V.** The Sorption purification of natural and waste waters from Hg (II), Cd (II) and Pb (II) by natural zeolite Hotynetskoe of deposit / Sorbts. Khromatogr. Prots. 2018. N 3. P. 316 – 323 [in Russian].
16. **Lurie Yu. Yu.** Handbook of analytical chemistry. — Moscow: Khimiya, 1989. — 448 p. [in Russian].
17. **Stepanova L. P., Yakovleva E. V., Cherny E. S.** The chemical composition of the surface waters of the Oka River basin on the territory of Orel Region / Vestn. Ros. Univ. Druzhby Narodov. Ser. Ékol. Bezopasn. Zhiznedeyat. 2015. N 4. P. 92 – 99 [in Russian].
18. Hygienic Regulations GN 2.1.5.1315–03. The maximum permissible concentration (MPC) of chemicals in the water of water bodies of drinking and household water use. — Moscow, 2003. — 353 p. [in Russian].