УДК 543

ПІДВИЩЕННЯ ТОЧНОСТІ ЕКСПРЕС-АНАЛІЗУ ШЛЯХОМ КОНЦЕНТРУВАННЯ ДОМІШОК ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

І.О.Шевчук, А.М.Рокун., В.В.Пахно

Експрес-методики хімічного аналізу широко використовуються в моніторингу об'єктів навколишнього середовища. В міжнародних стандартах застосовуються методики, які мають високі чутливість, точність, експресність та інші важливі характеристики для контролю токсикантів. Так, для визначення ртуті використовуються стандартні методики атомно-абсорбційного та інших методів аналізу (табл.1), які дозволяють вирішувати багато задач з контролю найбільш небезпечних токсикантів.

Таблиця 1.Стандартні методики визначення ртуті

Метод	Об'єкт аналізу	Відносне стандартне відхилення, %
Атомно-абсорбційний	Вода	30-68
	Повітря	23
	Харчові продукти	30
Колориметрія	Харчові продукти	30-60

Похибка визначення збільшується із зменшенням вмісту ртуті (табл.2). Ці результати отримані при перевірці міжнародних стандартів багатьма (до 50) міжлабораторними дослідженнями і зафіксовані в стандартах при визначенні вмісту ртуті у воді. Для своєчасного виявлення зміни фонового вмісту ртуті – зменшення чи збільшення її в об'єктах навколишнього середовища – проводяться дослідження для зменшення похибки методик хімічного аналізу з тим, щоб можна було виявити тенденції зміни фонового вмісту ртуті. Тобто, мова йде про те, що поряд з експресними і економічними методиками, необхідно розробляти і впроваджувати високоточні методики для характеристики зміни фонового середовища.

Таблиця 2.Залежність похибки визначення від вмісту ртуті

Вміст ртуті, мкг/дм^3	Відносне стандартне відхилення, %
2,272	10,7
2,033	11,5
2,168	10,7
0,580	28,6
0,670	58,0

Для зменшення похибки використовуються методи концентрування. В атомно-абсорбційному методі для цього використовують видування елементної ртуті після відновлення її сполук. В цьому методі спостерігається, що величина аналітичного сигналу залежить від об'єму, з якого видувається ртуть. Це має особливе значення для визначення вмісту ртуті в крові. Швидкого і повного виділення ртуті можна досягнути за допомогою екстракційних методів. Так, для визначення ртуті у воді запропонована екстракційно-атомно-абсорбційна методика з використанням дитизонату ртуті і метилізобутилкетону [1]. Вона дозволяє точно і швидко визначити ртуть у водах. Для широкого використання екстракційних методів має значення застосування нетоксичних ек-

стрaгентів. З цією метою запропоновані водорозчинні екстрагенти з висолюванням для утворення двофазних систем [2].

Таблиця 3.Виділення важких металів різними екстрагентами етанолом, %

Катіони металів	Екстракційні реагенти			
	Дитизон, pH=8-8,5	NaДДК, pH=7,0	8-оксіхінолін, pH=6,0	Суміш NaДДК і 8-оксіхіноліну, pH=7,0
Кадмій	40	99	0	99
Нікель	84	95	99	99
Свинець	63	95	36	96
Цинк	17	99	58	99
Ртуть	99			

В табл. 3 показані результати досліджень екстракції сполук важких металів з різними екстракційними реагентами, їх сумішею за допомогою етанолу і сульфату амонію як фазоутворюючої сполуки. З таблиці можна зробити висновок, що групове концентрування сполук кадмію, нікелю, свинцю, цинку доцільно проводити при допомозі диетилдитіокарбамату натрію (NaДДК)

Сполука ртуті краще виділяється за допомогою дитизону. Результати аналізу, одержані з використанням цієї методики, порівнювались з даними міжнародного стандарту. Ця методика дає можливість визначати у воді ртуть і інші важкі метали (табл. 4).

Для більш повного концентрування токсикантів має значення їх класифікація. Так, розроблена екстракційно-хімічна класифікація пестицидів, яка дає можливість добирати найбільш ефективні екстрагенти для тієї чи іншої групи токсикантів [3].

Підвищення чутливості, експресності та уніфікації методик визначення фонового і надфонового вмісту ртуті має значення для оцінки якості і виявлення джерел забруднення харчових продуктів. Велике значення при розв'язанні цих питань має уніфікація і вдосконалення методик концентрування і експрес-аналізу. Нами встановлені нові можливості концентрування металів і вдосконалення методик визначення ртуті в крові і харчових продуктах. В системі переробки харчових продуктів кров є важливою ланкою. Тому нами удосконалена методика визначення ртуті в крові.

Таблиця 4.Екстракційно-атомно-абсорбційне визначення важких металів в річковій воді

Іон	Введено, мкг/дм^3	Знайдено, мкг/дм^3	
		$\overline{C} \pm \delta$	Sr
Cd (II)	–	1,2 ± 0,1	0,07
	1,0	2,2 ± 0,1	0,04
Pb (II)	–	4,8 ± 0,4	0,06
	10	15 ± 1	0,04
Zn (II)	–	103 ± 3	0,02
	100	204 ± 3	0,01
Ni (II)	–	18 ± 1	0,06
	20	38 ± 1	0,03
Cu (II)	–	12 ± 1	0,07
	10	22 ± 1	0,05
Co (II)	–	6,8 ± 0,4	0,04
	10	17 ± 1	0,04

Продовження таблиці 4

Hg (II)	–	0,15 ± 0,01	0,04
	0,10	0,25 ± 0,01	0,03

Контроль вмісту ртуті на різних стадіях біоциклу має важливе значення для моніторингу навколишнього середовища [4]. З точки зору екологічної безпеки сполуки ртуті діляться на три класи: леткі форми, водорозчинні та такі, що містяться в частинках, реакційноздатні і нереакційноздатні форми. В природних водах хімічні форми ртуті різноманітні. Серед них елементна ртуть, ртуть (II) в іонній формі, комплексні сполуки з неорганічними лігандами, головним чином, хлоридні і гідроксокомплекси. Серед неорганічних комплексів найбільш розчинними і стійкими є хлоридні. Виявляючи сильну спорідненість до сірки, ртуть найбільш легко реагує з сірковмісними органічними лігандами, такими як цистеїн, а також з аміно- і оксикарбоновими кислотами. Серед органічних комплексів стійкими є фульватні. Розчинні форми ртуті в природних водах представлені її органічними сполуками (50-60 %). В загальному балансі розчинних форм доля їх складає 87 % (при pH 6), 7 % (pH 7) и 0,07 % (pH 8). Сполуки ртуті мають високу спорідненість до твердої фази і легко адсорбуються суспендованими частинками і донними відкладненнями. Ртутьорганічні сполуки типу R_2Hg, RHgX (R – органічний радикал, X – аніон органічної чи неорганічної) дуже стійкі у воді і повітрі внаслідок низької спорідненості ртуті до кисню. Реакція метилювання є одним із головних процесів трансформації її в водоймищах. В грунтах ртуть є досить рухомим елементом, що зумовлює неоднорідність її розподілу. Іон Hg(II) може бути присутнім у складі індивідуальних ртутьорганічних сполук (метил-, етил-, фенілртуть та ін.), Hg(II) і Hg(I) можуть бути зв'язані з мінералами як частина їх кристалічної гратки. При низьких значеннях pH грунтової суспензії більша частина ртуті сорбована органічною речовиною, а в міру збільшення pH зростає кількість ртуті, яка зв'язана з грунтовими мінералами. Можливе хімічне і мікробіологічне відновлення і метилювання сполук ртуті. Вміст метилртуті в грунті складає меньше 1 % від валової кількості елементу. Сульфід ртуті HgS утворюється в грунтах у відновних умовах. Стійка фіксація в грунті ртуті спостерігається в присутності сірки. Це дозволяє використовувати внесення сірки в дуже забруднені грунти для зв'язування ртуті в нерозчинні сполуки. Біля 60 % валового вмісту ртуті в грунті може бути в асоціації з грунтовим гумусом. Сорбційні процеси впливають на здатність ртуті закріплюватися грунтом і його компонентами, мігрувати в профілі і ландшафті, поглинатися і накоплюватися рослинами. Вміст форм, які екстрагуються, є показником, який характеризує відносну кількість міграційноздатних сполук ртуті в грунті. З цієї точки зору є корисною класифікація сполук ртуті за розчинністю:

1. практично нерозчинні у воді сполуки. До них відносяться HgS, HgI_2, HgO, CH_3HgCl, $Hg(C_2H_5)_2$, $Hg(NH_2)Cl$, $Hg(CH_3)_2$ та ін.;

2. добре розчинні у воді. До них відносяться $HgCl_2$, $Hg(CH_3COO)_2$, $HgBr_2$, $Hg(CN)_2$, $Hg(NO_3)_2$, а також комплексні іони катіонного і аніонного типів: $HgCl_3^-$, $HgCl_4^{2-}$, $Hg(CN)_4^{2-}$, $HgOH^+$, $Hg(OH)_3^-$, HgI_4^{2-}, HgI_3^- та ін.;

3. розчинні в органічних розчинниках $HgCl_2$, HgI_2, $Hg(CN)_2$, $HgBr_2$, $Hg(NO_3)_2$ та інші.

При виборі екстрагента необхідно враховувати процес комплексоутворення іонів ртуті з неорганічними і органічними лігандами. Така класифікація дає змогу відбирати для різних груп сполук ртуті ефективні екстрагенти та інші методи концентрування.

Рухомі форми сполук ртуті попадають в різні живі організми, рослини, після – в продукти тваринництва і рослинні продукти і в організм людини. Організми накоплю-

ють різні хімічні форми металів в тканинах. Пари ртуті після їх вдихання знаходяться в крові у вигляді Hg^0, яка легко дифундує через гематоенцефаличний бар'єр і в мозкові окислюється до Hg(II). Звичайно в крові > 90 % ртуті знаходиться в еритроцитах, де вона зв'язана з гемоглобіном. В плазмі ртуть зв'язана з білками. Головна її частина в жовчі зв'язана з цистеїнвмісними ди- і трипептидами. Внаслідок своєї ліпідної розчинності CH_3Hg^+ легко проходить гематоенцефаличний бар'єр і накоплюється в мозкові.

При абсорбції, переносі і зберіганні в біологічних тканинах ртуть може змінювати свою форму. При фізіологічному значенні pH здійснюється зв'язок з пептидами, білками та іншими лігандами. В кислому середовищі харчового тракту можуть бути незакомплексовані форми. Реакційними центрами в білках і ферментах для зв'язку всіх форм ртуті є сульфгідрильні групи.

Мікробіологічне метилірування ртуті проходить в озерних осадах. Біометилірування ртуті не спостерігалось. Можливо, що в природних умовах біометилірування супроводжується біодеметилюванням до мінеральної ртуті з утворенням рівноважної концентрації CH_3Hg^+ в морських і річкових осадах. Численні похідні ртуті розкладаються бактеріями до Hg^0. Стан сполук ртуті впливає на екологічну рівновагу і тому важливим є розробки високочутливих, точних, експресних методик визначення ртуті в харчових продуктах і крові.

Чутливість стандартних методик визначення ртуті в молоці, напоях і продуктах харчування недостатня для контролю вмісту. Для цього необхідно попереднє концентрування.

Нами розроблені методики концентрування ртуті в малий об'єм поглинального розчину [5] і методом екстракції [2] за подальшим атомно-абсорбційним визначенням.

Для знаходження оптимальних параметрів умов атомно-абсорбційного визначення ртуті в об'єктах з концентруванням методом аерації виконаний повний трифакторний експеримент. Одержано рівняння регресії, яке пов'язує значення функції відзиву від змінних величин. Як змінні величини вибрані: концентрація сірчаної кислоти в поглинальному розчині (X_1), об'єм поглинального розчину (X_2), час аерації (X_3). Функцією відзиву була величина абсорбції (А). Досліджувалась величина (нижній і верхній рівні): X_1 – концентрація сірчаної кислоти від 0 до 5,6 моль/л; X_2 – об'єм поглинального розчину від 1 до 9 мл; X_3 – час аерації від 1 до 9 хвилин.

В цій області провели визначення ртуті неполуменевим атомно-абсорбційним методом з використанням матриці плану.

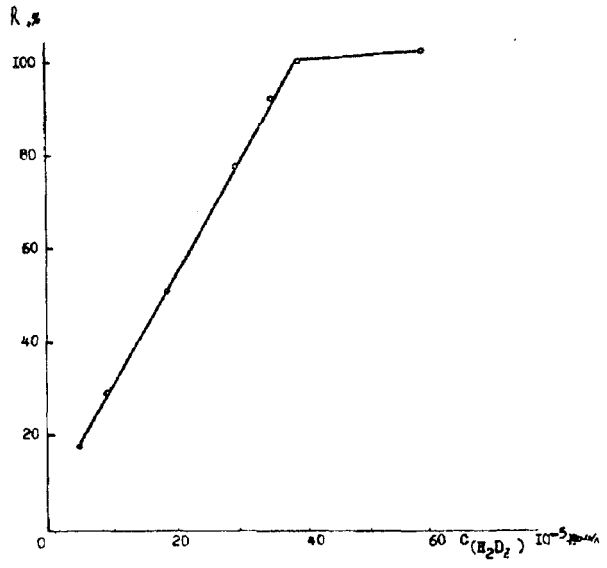
При розробці методики екстракційного концентрування було встановлено, що ртуть у вигляді дитизонату екстрагується в двофазній водній системі водорозчинними спиртами (етиловий, ізопропіловий) 100%, ацетоном – на 99%. Співвідношення водної і органічної фаз при цьому складає 1:5 і 1:10.

Загальне рівняння утворення і екстракції дитизонату ртуті в присутності водорозчинного спирту можна записати у вигляді:

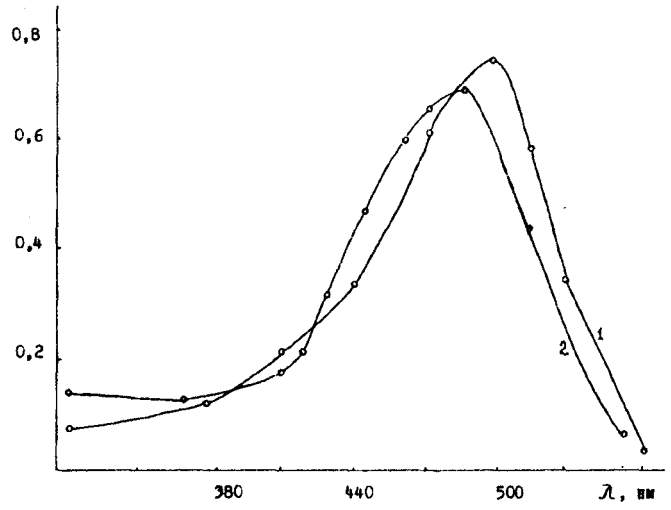
$$Hg^{2+} + 2H_2D_{Z(o)} + XROH \leftrightarrow Hg(HD_Z)_2 \cdot XROH_{(o)} + 2H^+,$$

де ROH – молекула спирта, H_2D_Z – молекула дитизону.

Екстракція однозаміщеного дитизонату ртуті підтверджується методом молярних відношень (рис. 1). Видно, що при pH = 2 відношення $[Hg]:[H_2D_Z] = 1:2$. В спектрах поглинання в органічній фазі спостерігається максимум поглинання при λ = 495нм, а при екстракції чотирьоххлористим вуглецем в цих умовах – при λ = 485 нм (рис. 2). Зміщення максимума на кривій поглинання обумовлене збільшенням полярності розчинника.



Мал. 1. Залежність ступеня виділення ртуті (II) від концентрації дитизону pH = 2, $C(Hg^{2+}) = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.



Мал. 2. Спектр поглинання однозаміщеного дитизонату ртуті в етиловому спирті (1), чотирьоххлористому вуглеці (2).

При екстракції спиртом спостерігається повне виділення при однократній екстракції (R = 100 %) в порівнянні з чотирьоххлористим вуглецем (R = 85 %). Константа розподілу дитизона між сольовою фазою і спиртом в двофазній водній системі при цьому дорівнювала $K_p = 1 \cdot 10^3$.

Константу дисоціації дитизону в ізопропіловому спирті, насиченому водною фазою в присутності $(NH_4)_2SO_4$, визначали спектрофотометричним методом, виходячи із виразу:

$K_{aHR} = (A_{см} - A_{HR})[H^+]/ (A_R - A_{см})$ [7],

де A_{HR} і A_R – оптична густина розчину дитизону відповідно в кислотній і сольовій формах при вибраній довжині хвилі, $A_{см}$ – сумарна оптична густина розчину. Вимірюючи значення оптичної густини суміші рівноважних форм реагенту і знаючи pH розчину, розраховують константу дисоціації, яка склала $K_{aHR} = 0,84 \cdot 10^{-5}$.

РЕЗЮМЕ

Обоснована необходимость и показаны способы достижения более высокой точности при экспресс-анализе токсикантов: ртути, пестицидов, тяжелых металлов и других при экологическом мониторинге, анализе природных и промышленных объектов. С этой целью рекомендуется более полное извлечение токсикантов и их определение с применением различных способов концентрирования.

SUMMARY

It was founded the necessity and it were shown the ways of high accuracy achievement during the express analysis of toxicants mercury, pesticides, heavy metals and some others while their ecological monitoring and nature industrial objects analysis. With this aim we recommend to use more complete toxicants separation and their determination with analytical signal optimization with the help of different methods concentration.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевчук И.А., Метиль Н.И. Повышение чувствительности непламенного атомно-абсорбционного определения ртути в водах. – Химия и технология воды. – 1987. – Т.9. – №3. – С.247-249.
2. Групповое концентрирование и атомно-абсорбционное определение ионов тяжелых металлов / Шевчук И.А., Симонова Т.Н., Рокун А.Н., Пахно В.В. – Химия и технология воды. – 1996. – Т. 18. – №1. – С.71-73.
3. Shevchuk I.A., Lozinsky N.S. The extraction-chemical classification of pesticides // International Organic Substances Solvent Extraction Conference. Voronezh, September, 22-25, 1992. – С.39-40.
4. Шевчук И.А., Пахно В.В., Рокун А.Н. Ускоренные методики определения ртути в биожидкостях, пищевых продуктах, водах и почвах. – Тез. докл. Всеукраїнської науково-методичної конференції "Екологія та інженерія: Стан, наслідки, шляхи утворення екологічно чистих технологій". – Дніпродзержинськ, 1996. – С.164.
5. Шевчук И.А., Пахно В.В., Рокун А.Н. Методика повышения чувствительности определения ртути в молоке с применением концентрирования и атомной абсорбции. – Донецк, 1996. Деп. в ГНТБ Украины 15.01.96. – 7 с. – №267. – Ук 96.
6. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растения. – Новосибирск: Наука. – 1991. – С.149.
7. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – 5-е изд., перераб. – Л.: Химия. 1986. – 42 с.

Надійшла до редакції 19.11.1997 р.