

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

И. Т. КЛИМОВ

**ХИМИКО-СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МИКРОЭЛЕМЕНТОВ (ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ)
В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЭКСТРАКЦИЕЙ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации, представленной на соискание
ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель —
профессор, доктор химических
наук В. Г. ДАЦКО

г. Новочеркасск
1961 г.

Партия и правительство уделяют огромное внимание охране и использованию водных ресурсов.

В соответствии с постановлением Совета Министров СССР от 22 апреля 1960 г. № 425 «О мерах по упорядочению использования и охране водных ресурсов СССР» начато составление Генеральной перспективной схемы комплексного использования водных ресурсов СССР и мероприятий по их охране на ближайшие 20 лет. В этом плане приобретают большое народно-хозяйственное значение исследования химического состава природных вод.

В частности, представляются необходимыми исследования микросостава природных вод, микроэлементов — тяжелых металлов.

Сравнительно недавно было выяснено, что от содержания в почвах и природных водах малых количеств таких элементов, как медь, никель, кобальт, молибден, марганец в значительной мере зависит здоровье человека и животных, урожайность сельскохозяйственных культур.

Элементы, обладающие сильным биологическим действием в малых концентрациях, получили название микроэлементов, и изучение их в настоящее время является актуальной задачей многих научных дисциплин.

Микроэлементы принято разделять на три группы:

а) жизненнонеобходимые — $Mn, Zn, Co, Cu, Si, Br, F, Al...$; б) вероятно жизненнонеобходимые — $Ni, B, Ba, Be, Zr, Sr...$; в) найденные в составе тканей, но — биологическая роль которых не ясна — $Bi, Cr, Ag, Se, Au, Ge, Ga...$ Всего в организмах найдено 65 элементов, 45 из которых — микроэлементы. Очевидно, что содержание микроэлементов в организмах связано с ресурсами окружающей среды. Исследования академика А. П. Виноградова и его учеников доказали существование на земной поверхности областей, где содержание микроэлементов выше или ниже нормального — геохимических провинций. Расширение знаний о них имеет большую практическую ценность.

В биосфере воде принадлежит решающая роль. Однако до сих пор микросостав природных вод изучен недостаточно. Тяжелые металлы в природных водах обычно привлекали к себе внимание лишь тогда, когда присутствовали в сильно повышенных концентрациях, что связано с близостью месторождений или с промышленной деятельностью человека. Фоновое содержание тяжелых металлов в природных водах изучено мало, хотя оно, несомненно, представляет большой теоретический и практический интерес.

В образце воды должны присутствовать все или почти все элементы, что отмечала еще И. Ноддак. Содержание многих тяжелых металлов (не радиоактивных) лежит в области 1—100 мкг/л (10^{-5} — 10^{-7} %) и их определение представляется весьма сложной аналитической задачей. Хотя при решении этой задачи могут быть использованы такие сравнительно простые методы, как колориметрия, предпочтение в настоящее время отдается инструментальным методам. Это обстоятельство А. П. Виноградов отмечал еще в 1950 г. в предисловии к сборнику статей по определению микроэлементов: «...там, где имеется возможность пользоваться спектрографическими или полярографическими методами, следует применять количественное определение при их помощи. Это ускоряет определение, но требует большой предварительной подготовки при участии специалистов».

Среди инструментальных методов определения микроэлементов (тяжелых металлов) эмиссионная спектрография в ультрафиолетовой части спектра выделяется высокой чувствительностью, оцениваемой обычно в 10^{-3} — 10^{-4} %, и возможностью произвести определение значительного числа элементов (до 40—50) в одной пробе. Указанная чувствительность спектрального анализа, недостаточная для непосредственного определения большинства тяжелых металлов в природных водах, может быть повышена путем использования различных методов концентрирования. Как один из наиболее эффективных методов концентрирования следует отметить экстракцию. Достоинства этого метода состоят в высокой чувствительности, возможности группового выделения микроингредиентов (это особенно ценно в сочетании со спектральным анализом) и в большей степени концентрирования порядка 10^3 — 10^4 .

Химическое обогащение и спектрографическое определение оказываются связанными в рамках одного аналитическо-

го метода. Для отображения такой связи, по нашему мнению, целесообразен термин химико-спектральный метод или химико-спектральное определение.

Разработка химико-спектрального метода определения микроэлементов (тяжелых металлов) в природных водах с применением экстракционного концентрирования является целью нашей диссертационной работы.

Работа состоит из пяти глав.

В первой главе дается обзор существующих методов обогащения и спектрографического определения микроэлементов. Кроме методов определения микроэлементов в водах, приведены также методы их определения в почвах, породах и материалах биологического происхождения.

Вторая глава посвящена изложению общих вопросов экстракции, а также описанию уже исследованных свойств некоторых наиболее распространенных органических реактивов на тяжелые металлы. Для характеристики эффективности экстракции предлагается использовать величину степени извлечения « m », представляющую собой отношение количества вещества, перешедшего в органическую фазу, к первоначальному его количеству, находившемуся в водной фазе до экстракции. Делается обоснование преимуществ экстракции посредством органических реактивов перед аналитическими реакциями осаждения с теми же реактивами.

Рассмотрен значительный литературный материал о свойствах дитизона, диэтилдитиокарбамата натрия (карбамата), купферрона и оксина. Отмечено, что несмотря на ценные свойства карбамата, купферрона и 8-гидрооксихинолина (оксина), использование этих реактивов для концентрирования микрограммовых количеств тяжелых металлов затруднительно без дополнительных исследований их эффективности. Данных, касающихся эффективности упомянутых реактивов, в литературе не обнаружено.

Третья глава отведена описанию исследований, предвещающих разработку нашего метода химико-спектрального определения микрограммовых количеств тяжелых металлов в природных водах.

Глава начинается формулированием требований, которым должен отвечать разрабатываемый метод. Эти требования сводятся к следующему:

а) чувствительность определения должна быть не ниже 10^{-6} — 10^{-7} % (или 1—10 мкг/л);

б) ошибка определения не превышает $\pm 20\%$ относительных; в) ни чувствительность, ни точность не должны зависеть от минерализации и макро состава воды.

Все приведенным условиям отвечал спектрохимический метод анализа следов Ф. А. Поля. Однако попытка использовать метод Поля оказалась безуспешной. В своей работе автор не упомянул о ряде осложнений, установленных нами, которые не позволяли воспользоваться этим методом. К числу этих осложнений можно отнести сравнительно низкую чувствительность искрового метода возбуждения спектров, разрушение карбамата при экстракции из кислых растворов ($\text{pH}=3$), образование не расслаивающейся эмульсии хлороформа, неизбежные потери экстракта при упаривании и сжигании.

Таким образом, при разработке нашего метода химико-спектрального определения микроэлементов (тяжелых металлов) в природных водах потребовалось решить ряд задач, как-то:

а) разработать методику получения концентрата пригодного для спектрографического определения в нем примесей тяжелых металлов; б) воспользоваться наиболее простым и надежным вариантом спектрального анализа; в) разработать методику подготовки природной воды, исключающую образование стойкой эмульсии при экстракции с использованием хлороформа; г) исследовать эффективность экстракции микрограммовых количеств тяжелых металлов с помощью карбамата, купферрона и оксина; д) разработать методику определения микроэлементов в природных водах, исследовать ее в отношении чувствительности и точности.

Для количественного спектрографического определения нами использована основа — порошкообразная смесь угольного порошка, спектроскопического буфера (серноокислого калия) и элементов сравнения (соединения церия и стронция).

В отношении спектральной чувствительности, получаемой при использовании нашей основы, были исследованы следующие элементы: Ag, Al, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, Tl, U, V, Zn, Zr. Высокочувствительные линии оказались у Ag, Al, Bi, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Sn, Pb, Ti, V, Zr. Для количественного определения был использован «метод трех эталонов».

Градуировочный график строился по четырем эталонам в координатах $I_{\text{сг}}$; ΔS . Эталоны готовились путем введения

в основу примесей определяемых элементов. Условия фотографирования спектров следующие: дуга переменного тока, активизированная высокочастотной составляющей 220 в, 14 а; щель спектрографа (ИСП-22) 8-мк, осветительная диафрагма 20 мм, пластинки «спектральные» тип II 16 ед. ГОСТа. Аналитические линии определяемых элементов и внутреннего стандарта были подобраны эмпирически. В таблице 1 приведены предельно определяемые количества элементов (в мкг) в расчете на один электрод.

Таблица 1

**Предельно определяемые количества элементов
в мкг (вес порции основы около 20 мг)**

Элементы	Ni	Co	Ag	Cu	V	Sn	Mo	Ti	Al	Bi	Fe	Pb	Mn
Максимальное содержание	5	5	4	4	5	8	6	6	4	6	8	6	4
Минимальное содержание	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,4	0,2	0,2	0,1	0,2	0,4	0,8	0,1

Погрешность спектрографического определения (без погрешности концентрирования) близка к $\pm 10\%$ и зависит прежде всего от качества фотопластинок.

Подготовка экстракта к спектральному анализу заключается в отгонке хлороформа, количественном перенесении жидкого концентрата на точно отвешенную порцию основы, помещенную в стеклянный тигель и прокаливании содержимого тигля вначале в приборе бокового нагрева, затем муфеле при 450°.

Основа, содержащая извлеченные металлы, помещается в электрод с каналом для спектрального анализа. С использованием описанного метода спектрального анализа исследована эффективность экстракции посредством карбамата, купферрона и оксина.

Высокая чувствительность спектрального анализа вызывает необходимость в приготовлении «спектрально-чистых» реактивов. Реактивы, имеющиеся в продаже, нуждаются в дополнительной очистке. Очистка каждого реактива имеет свои особенности. Нами разработана очистка воды, растворов солей щелочных и щелочноземельных металлов (K_2SO_4 ;

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), органических комплексообразователей, ацетатно-аммонийного буферного раствора, регенерация и очистка бывшего в употреблении CHCl_3 и CCl_4 . Взамен грубого определения рН с помощью индикаторной бумаги, рекомендованного Полем, нами применена оригинальная капельная методика, отличающаяся большей точностью: $\pm 0,1$ ед. рН.

Для работы с экстрактом была использована посуда в нашем видоизменении, которая максимально соответствовала своему назначению: колбы для отгонки хлороформа из экстракта, колбы для сбора экстракта, тигли для основы. Все без исключения операции, как показали наши опыты, допустимо проводить в стеклянной посуде, без использования дорогостоящего кварца или платины.

Сконструирован прибор бокового нагрева, обеспечивающий концентрирование экстракта выпариванием без потерь, из-за всплзания органической жидкости, которое неизбежно при обычном способе нагрева.

Разработаны и проверены методы очистки посуды от загрязнений тяжелыми металлами.

Эффективность экстракции микрограммовых количеств металлов сильно зависит от различных условий: присутствия маскирующих веществ, соотношения объемов водной и органической фаз и т. п., но в первую очередь от величины рН раствора. Для исследования эффективности экстракции тяжелых металлов мы использовали метод, заключающийся в определении степени извлечения при различных значениях рН водной фазы. Такой метод исследования позволил установить величину рН раствора, при которой комплексообразователь обладает наибольшим «действием», сравнить экстракцию различными комплексообразователями, рассчитать число повторных экстракций, потребных для достижения необходимой полноты извлечения. Во всех наших опытах в целях получения сравнимых результатов объем воды 500 мл и органической жидкости 10 мл оставался постоянным. Вода перед экстракцией подвергалась обработке, которая заключалась в следующем: проба речной воды осветлялась отстаиванием. Прозрачный слой отделялся сифонированием, после чего воду подкисляли до рН=1,0—1,2 добавлением 6N раствора HCl и кипятили 20 мин. Для буферирования использовался ацетат аммония, который вводился в виде 50%-ного раствора из расчета 5 г/л.

Величины рН, при которых проводились экстракции, выбирались в том интервале кислотности, где ожидалась наибольшая реакционная способность реактива.

Результаты определения степени извлечения металлов при экстракции карбаматом приведены в таблице 2.

Таблица 2

Степень извлечения микрограммовых количеств тяжелых металлов при экстракции посредством карбамата (в %)

Элементы \ рН	Ni	Co	Ag	Cu	V	Sn	Mo	Bi	Fe	Pb	Mn
5	80	62	78	74	88	50	82	90	>50	96	>50
6	54	26	80	68	53	0	0	95	>50	72	>50

Элементы Zr, Ti, Al, Cr в данном интервале рН не экстрагируются. При величине рН, равной 5, степень извлечения Ni, Co, Ag, Cu, V, Sn, Mo, Bi, Fe, Pb и Mn более 50%. Это является предпосылкой использования карбамата для количественного извлечения Ni, Co, Ag, Cu, V, Sn, Mo, Bi, Fe, Pb и Mn в описанных условиях при трех-четырёхкратном повторении экстрагирования.

Результаты определения степени извлечения металлов при экстракции купферроном приведены в табл. 3.

Элементы Ni, Co, Ag, Cr, Pb и Mn в интервале рН=1—4 не извлекаются, Bi извлекается плохо, Al извлекается лучше при более высоких величинах рН.

Таблица 3

Степень извлечения микрограммовых количеств тяжелых металлов при экстракции посредством купферрена (в %)

Элементы \ рН	Cu	Zr	V	Sn	Mo	Fe	Bi	Ti
1	10	66	5	40	72	43	5	70
2	20	76	68	80	74	78	15	80
3	40	78	80	82	46	80	18	82
4	50	80	80	84	5	73	18	80

Если величину рН водной фазы выбрать равной двум, степень извлечения Zr, V, Sn, Mo, Fe и Ti достаточно велика, что позволяет рассчитывать на практически полное извлечение этих элементов с частичным извлечением Bi, Al и Cu после трех-четырёхкратного повторения экстрагирования.

Результаты определения степени извлечения металлов при экстракции оксином приведены в таблице 4.

Как следует из данных таблицы 4, экстракция оксином весьма селективна, эффективность извлечения большинства элементов невелика и сильно зависит от величины рН. Использование оксина может быть целесообразным лишь совместно с другими реактивами.

Располагая данными об эффективности экстракции посредством карбамата, купферрона и оксина, мы смогли перейти к разработке и использованию нашего химико-спектрального метода определения микроэлементов, чему отведена четвертая глава.

Таблица 4

Степень извлечения микрограммовых количеств тяжелых металлов при экстракции посредством оксина (в %).

Элементы рН	Ni	Co	Cu	V	Sn	Mo	Ti	Al	Bi	Fe	Pb	Mn
3	—	—	25	0,5	30	34	—	2,0	0,5	30	10	—
5	—	—	36	52	10	54	18	12	5,0	55	20	—
7	62	68	48	25	—	0,5	5,0	40	—	20	16	1,6
9	45	42	62	—	—	—	—	40	—	5,0	10	60

Каждый комплексообразователь, признанный достаточно эффективным, использовался для экстракции при той величине рН, при которой извлечение идет наиболее полно, с наибольшей степенью извлечения. В качестве экстрагирующей жидкости применялся хлороформ. Экстракция повторялась три раза, после чего производилось спектрографическое определение извлеченных элементов в концентрате, полученном из экстракта. Таким путем было установлено, что при помощи карбамата, купферрона, а также карбамата совместно с оксином достигается практически полное извлечение ряда металлов.

Для выяснения точности определения мы применили метод добавок. Опыты показали, что погрешность метода лежит в пределах $\pm 10-20\%$. Погрешность является суммарной, так как включает в себя погрешности всех операций — экстракции, концентрирования и спектрографического определения.

Описано три варианта метода группового определения тяжелых металлов.

I. Определение Ni, Co, Ag, Cu, V, Sn, Bi, Fe, Pb и Mn с использованием карбамата. Экстракция осуществляется при pH 4,8—5,0.

II. Определение Zr, V, Sn, Mo, Fe и Ti с использованием купферрона.

Экстракция осуществляется при pH=2. Следует ожидать, что данная методика позволит определять также ниобий, тантал и гафний.

III. Определение Ni, Co, Ag, Cu, V, Sn, Mo, Ti, Al, Bi, Fe, Pb и Mn с использованием карбамата и оксина.

Экстракция осуществляется карбаматом и оксином pH=4,8—5,0 и оксином pH=9,0—9,5.

В пятой главе дан пример обследования гидрохимических объектов — рек Казенного Торца и Северного Донца с применением разработанного метода. (Первый вариант).

Выяснено, что поступление в реку Северный Донец вод реки Казенного Торца, сильно загрязненных тяжелыми металлами, не только не приводит к загрязнению реки Северного Донца, но, напротив, к некоторому очищению.

Наблюдаемое снижение содержания тяжелых металлов можно объяснить лишь поступлением вод содового комбината «Славсода», имеющих в своем составе частично взвешенный гидрат окиси кальция, что приводит к снижению концентрации ионов магния и его осаждению. При этом происходит боосаждение части тяжелых металлов.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментальная проверка показала, что методы группового спектрохимического определения микроэлементов — тяжелых металлов, описанные в зарубежной литературе, не могли быть использованы без дополнительных исследований.

2. Использование нашей модификации спектрального анализа, пригодной для группового определения микрограммовых количеств тяжелых металлов, и исследования с ее

помощью ряда органических реактивов—карбамата, купферрона и оксина, позволило разработать метод определения микроэлементов тяжелых металлов в природных водах, основанный на экстракционном обогащении.

3. Предлагаемый химико-спектральный метод позволяет определять ряд элементов при содержании их от 1 до 40 мкг в одной пробе воды с погрешностью $\pm 10-20\%$.

Разработано три варианта метода.

Первый вариант позволяет произвести определение Ni, Co, Ag, Cu, V, Sn, Bi, Fe, Pb и Mn при использовании для экстракции в качестве группового реактива диэтилдитиокарбамата натрия.

Второй вариант позволяет определять Zr, V, Sn, Mo, Fe, и Ti при использовании для экстракции в качестве группового реактива купферрона.

Есть все основания полагать, что второй вариант позволит определять также ниобий и гафний.

Третий вариант позволяет определять Ni, Co, Ag, Cu, V, Sn, Mo, Ti, Al, Bi, Fe, Pb и Mn при использовании в качестве групповых реактивов диэтилдитиокарбамата натрия и 8-оксихинолина.

4. С использованием разработанного метода произведено определение микроэлементов в реках Северном Донце и Казенном Торце. Установлено, что при некоторых условиях идет самоочищение водоемов от тяжелых металлов.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах, вышедших из печати:

1. И. Т. Климов, В. Я. Еременко. К спектральному определению микроэлементов в природных водах.

1. Концентрирование Ni, Co, Ag, Cu, V, Sn, Bi, Fe, Pb, Mn при помощи диэтилдитиокарбамата натрия. Гидрохимические материалы, 1959 г., т. XXIX, стр. 254—263.

2. И. Т. Климов, В. Я. Еременко. К спектральному определению микроэлементов в природных водах.

Сообщение II. Экстрагирование посредством купферрона. Гидрохимические материалы, 1960 г., том XXX, стр. 170—174.

3. И. Т. Климов, В. Я. Еременко. К спектрографическому определению микроэлементов в природных водах.

Сообщение III. Экстрагирование посредством 8-гидроксихинолина (оксина). Там же стр. 175—176.

4. Н. Г. Фесенко, И. Т. Климов. О содержании тяжелых металлов в воде рек Казенного Торца и Северного Донца в период межениных расходов. Гигиена и санитария, 1960 г. № 3, стр. 104—105.

5. И. Т. Климов и В. Я. Еременко. К спектральному определению микроэлементов в природных водах.

Сообщение IV. Групповое определение Ni, Co, Ag, Cu, V, Sn, Mo, Ti, Al, Bi, Fe, Pb и Mn после их концентрирования при помощи диэтилдитиокарбамата натрия и 8-оксихинолина. Гидрохимические материалы, 1961 г., т. XXXI, стр. 191—196.

Материалы диссертации доложены также на IX 1955 г., XI 1957 г. и XIV 1960 г. Гидрохимических совещаниях.

Сдано в набор 3.9.61 г.

Печати. л. 1 ПК 21755

Сдано в печать 11.X.61 г.

Заказ 3484 Тираж 180

г. Новочеркасск, тип. № 7 Облполиграфиздата управления культуры