

УДК 546.4+546.7:631.41

## Хромато-титриметрический метод определения тяжелых металлов в природных средах

С. М. ПАНТЕЛЕЕВА

### Введение

Количественные подходы в исследовании функций ионов металлов в природных объектах находятся в начальной стадии своего развития [1]. Ограничения в развитии исследований данного направления обусловлены, главным образом, недостатком высокочувствительных методов регистраций содержания металлов в сложных по составу и функциям вещественных системах. В особенности это относится к проблеме регистраций форм существования микроколичеств металлов в таких системах.

Применение в химическом анализе реагентов, иммобилизованных на носители, обладающие развитой поверхностью или имеющие волокнистую структуру, открывает хорошие перспективы в плане разработки высокочувствительных, избирательных и доступных методов исследования [2]. Снижение пределов определяемых концентраций в данном случае достигается за счет накопления микрокомпонентов в твердой фазе. Сорбционные методы концентрирования в отличие от экстракционных не требуют применения органических растворителей и обладают несравнимо большими возможностями миниатюризации устройств, что обеспечивает портативность не только отдельных средств анализа, но и сложных (для обычной лабораторной практики) информативных комплексов, включающих концентрирование, разделение (с высокой степенью разрешения) и измерение. Применяемые сорбенты и реагенты нетоксичны, используются в малых количествах – отсюда безопасность для здоровья и дешевизна методов. Особенно важное свойство этих материалов – это возможность реализации процесса накопления в динамическом режиме, обеспечивающем коэффициенты накопления в четыре и более десятичных порядков.

Повышенная избирательность реагентов, иммобилизованных на носители, нередко связана с изменениями геометрического характера при закреплении лиганда на поверхности (или волокнах), что нередко приводит к изменению комплексообразующих свойств, включая дентантность. В ряде случаев проявляются эффекты полной ассоциации или образования комплексов с соотношением металла и лиганда, равном 1:1, сводящие к минимуму сферические препятствия в процессах накопления микрокомпонентов [2].

Развитию данного направления аналитической химии должны способствовать исследования, направленные на установление химизма взаимодействия реагентов органической и минеральной природы с поверхностью носителей [3]; закономерностей комплексообразования с участием лигандов, закрепленных на поверхности; эффектов, связанных с особенностями структуры и миграционных свойств растворителя в гелевой фазе [4]. Важное место в данном направлении, безусловно, будут занимать вопросы адаптации новых методов анализа к конкретным объектам.

### Материалы и методы

Природа и структура полимерной матрицы носителя оказывают существенное влияние на процессы образования комплексных соединений и малорастворимых солей в фазе носителя [5]. С целью оценки эффектов носителя при формировании окрашенных сульфидов тяжелых металлов использованы адсорбенты: оксид алюминия; катионообменные смолы (КУ-“Модуль” и КУ- 2х 8) и анионообменные смолы (АВ- 17х 8, АРА- 5 и Дауэкс-1х 4). Вы-

бренные носители существенно различаются по природе сорбционных центров, структуре матрицы и степени набухания в воде.

Иммобилизация сульфидов цинка, кадмия и марганца (II) на носители осуществлялась методом осаждения в гелевой фазе. Для этого высушенные при  $105^{\circ}\text{C}$  носители пропитывались 2 моль/л растворами нитратов соответствующих металлов, отделялись от избытка растворов с помощью фильтровальной бумаги, повторно высушивались ( $105^{\circ}\text{C}$ ) и погружались в раствор сульфида натрия (2 моль/л). После 30- минутного перемешивания твердую фазу отделяли от раствора декантацией, промывали трижды дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Образцы, содержащие ZnS и CdS, хранились в сухом виде в закрытых полиэтиленовых флаконах. В случае MnS образцы хранились в таких же флаконах под 0,05 моль/л раствором тиосульфата натрия (для предотвращения окисления MnS кислородом воздуха).

Устройство для микромасштабной экспрессной хроматотитриметрии включает измерительные цилиндры (как правило два) с ценой деления 0,001 и 0,02 мл, к которым снизу присоединяется микроколонка (с помощью эластичной полимерной трубки). Сверху к цилиндрам таким же образом присоединяются поршни емкостью 1 или 5 мл, служащие для заполнения цилиндров исследуемым раствором и создания потока этого раствора через микроколонку. Для удобства забора пробы жидкости к цилиндру может присоединяться снизу капилляр (вместо микроколонки), имеющий диаметр, равный диаметру колонки (прибор СКАН-1).

Способ определения концентрации состоит в следующем. Измерительный капилляр (микробюретка) заполняется исследуемым раствором до нулевой отметки. Присоединяется микроколонка и движением поршня вызывается поток раствора через колонку со скоростью 1 мл/мин (1 капля в 3 сек). При появлении в колонке на верхнем срезе слоя сорбента четко выраженной окрашенной зоны поток останавливается и фиксируется объем пропущенной через колонку подвижной фазы ( $V$ , объем накопления). По этим измерениям, произведенным для серии стандартных растворов, строится градуировочный график (как правило, в интервале концентраций  $10^{-3}$ - $10^{-7}$  моль/л) в координатах  $V=f(C)$ . По параллельным измерениям (5-7 измерений) рассчитаны стандартные отклонения, пределы обнаружения ( $3\sigma$ - фактор) и пределы определения ( $10\sigma$ - фактор) согласно [6].

### Результаты и обсуждение

Преимущества малорастворимых неокрашенных сульфидов как селективных реагентов в хроматотитриметрии определяются высоким сродством сульфид-иона к ионам большинства высокотоксичных металлов. Крайне низкая растворимость окрашенных сульфидов обуславливает формирование обостренных фронтальных хроматографических зон в микроколонках. Последнее, по нашим представлениям, играет решающую роль в расширении рабочей области метода в сторону низких концентраций определяемых металлов. Многократное превышение величин констант образования сульфидов металлов над константами образования фульватов, гуматов, хлоридов и других вероятных соединений в природных водах и вытяжках из почв позволяют рассматривать хроматотитриметрию на сульфидных сорбентах в качестве одного из наиболее перспективных методов определения валового содержания тяжелых металлов в области следовых концентраций. Большое значение при этом имеет возможность реализации измерений в кислых средах на уровне  $\text{pH } 2 - 3$ , где большинство лигандов, представляющих собой анионы слабых кислот, находятся в протонированном состоянии и комплексов с металлами практически не образуют.

В связи с изложенным нами основное внимание уделено хроматотитриметрии на сульфидах, иммобилизованных посредством осаждения на носители различной природы. Наиболее эффективно, как показали эксперименты, применение сульфида цинка. Реагент нерастворим при  $\text{pH } 2$ , неокрашен, образует на носителях при осаждении из 2 М растворов мелкие кристаллы, не изменяющие существенно своих свойств при хранении как в сухом виде, так и в контакте с водными растворами. Предварительные эксперименты также показали, что преимущества в сравнении с ZnS может иметь CdS при определении следовых количеств ртути (II).

На рис.1 приведены градуировочные графики для ионов свинца (II), полученные на

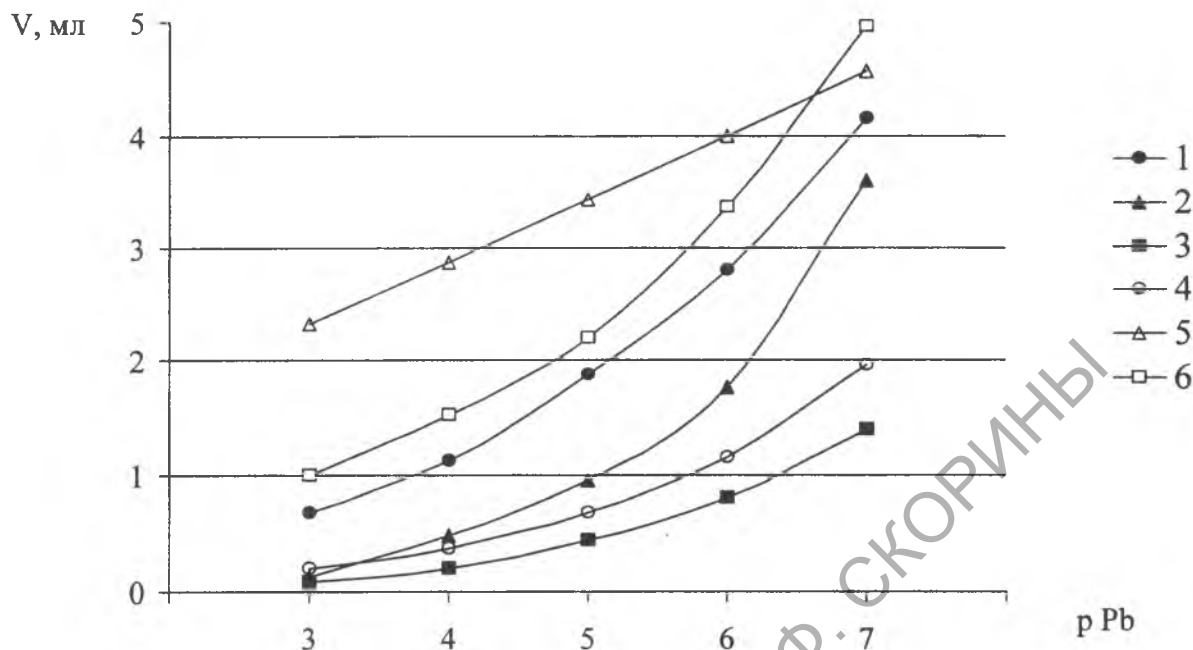


Рис. 1. Pb-функция микроколонок с реагентом ZnS, иммобилизованным на носителе: 1 – АРА-5п; 2 – Дауэкс 1x10; 3 – АВ-17x8; 4 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5 – КУ-2x8; 6 – КУ “Модуль”.

микроколонок, содержащих сульфид цинка, иммобилизованный на исследуемые носители.

Как показывают приведенные результаты экспериментов, существует ряд общих закономерностей в изменении объема накопления  $V$ , выполняющего в данном случае роль аналитического сигнала, при изменении концентрации определяемого элемента в подвижной фазе. Наиболее общие особенности состоят в следующем:

1. Возрастание величины  $V$  (т.е. сигнала) с уменьшением концентрации определяемого компонента. Здесь имеет место сходство исследуемого метода с классической титриметрией: химическое количество вещества как реагента, так и определяемого компонента, задается произведением концентрации раствора и его объема ( $\nu = c \cdot V$ ), поэтому при фиксированном  $\nu$  чем меньше  $c$ , тем больше  $V$ .

2. Нелинейное возрастание сигнала (объема накопления) с уменьшением концентрации определяемого компонента, т.е. нет строго выраженной обратной корреляционной связи между  $c$  и  $V$ . Иными словами, в хроматотитриметрии чем меньше концентрация определяемого компонента, тем больше значение сигнала при заданной кратности изменения содержания этого компонента в системе, например, при изменении  $c$  на один десятичный порядок. Исключение из этой закономерности проявилось лишь в случае Pb<sup>2+</sup> на носителе КУ-2x8, что, по-видимому, связано с сильным влиянием сульфогрупп катионита на способность ионов свинца к взаимодействию с сульфид-ионом. Последнее можно рассматривать как аномальное явление, что требует специального исследования.

Наблюдаемую нелинейность связи между  $c$  и  $V$  можно рассматривать как следствие возрастания накопительной способности используемых композиционных сорбентов по мере уменьшения концентрации сорбата в подвижной фазе. Приведенные на рис.1 результаты с достаточной убедительностью показывают, что при уменьшении  $c$  закономерно уменьшается химическое количество вещества сорбируемого металла, необходимое для получения в колонке хроматографической зоны с заданной интенсивностью окраски. Последнее означает безусловное возрастание накопительной способности сорбента по мере уменьшения концентрации определяемого металла в подвижной фазе. Этим, в свою очередь, определяется формирование обостренной фронтальной зоны.

Аналитическая значимость наблюдаемого явления весьма велика, поскольку возрастание инструментальной чувствительности (тангенса угла наклона градуировочной функции) может иметь прикладное значение, которое в аналитической химии до настоящего времени практически не обсуждалось.

Гомотропные эффекты наблюдаются для всех изученных систем. Их суть состоит в нелинейном изменении объема накопления с изменением концентрации конкретного определяемого компонента. Количественно величина эффекта может быть выражена через угловые коэффициенты градуировочных функций. Отличие от единицы тангенса угла наклона градуировочной функции является прямым доказательством гомотропного эффекта - изменение условий накопления металла во фронтальной зоне с изменением концентрации этого же металла в подвижной зоне. В таблице 1 приведены значения угловых коэффициентов ( $n$ ) исследуемых градуировочных функций.

Таблица 1.

Угловые коэффициенты градуировочных функций для индивидуальных ионов металлов

Определяемый металл	Сорбент		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZnS	KY- 2x8- ZnS	AB- 17x8- ZnS
Серебро (I)	0,19	0,26	0,27
Медь (II)	0,26	0,35	0,39
Свинец (II)	0,21	0,28	0,27

Как видно, отличия угловых коэффициентов от единицы существенные, причем во всех случаях  $n < 1$ . Из этого однозначно следует, что с уменьшением концентрации сорбируемого металла накопительная способность сорбентов по отношению к исследуемым ионам металлов возрастает. Подтверждением этому могут служить данные, приведенные на рис.2,

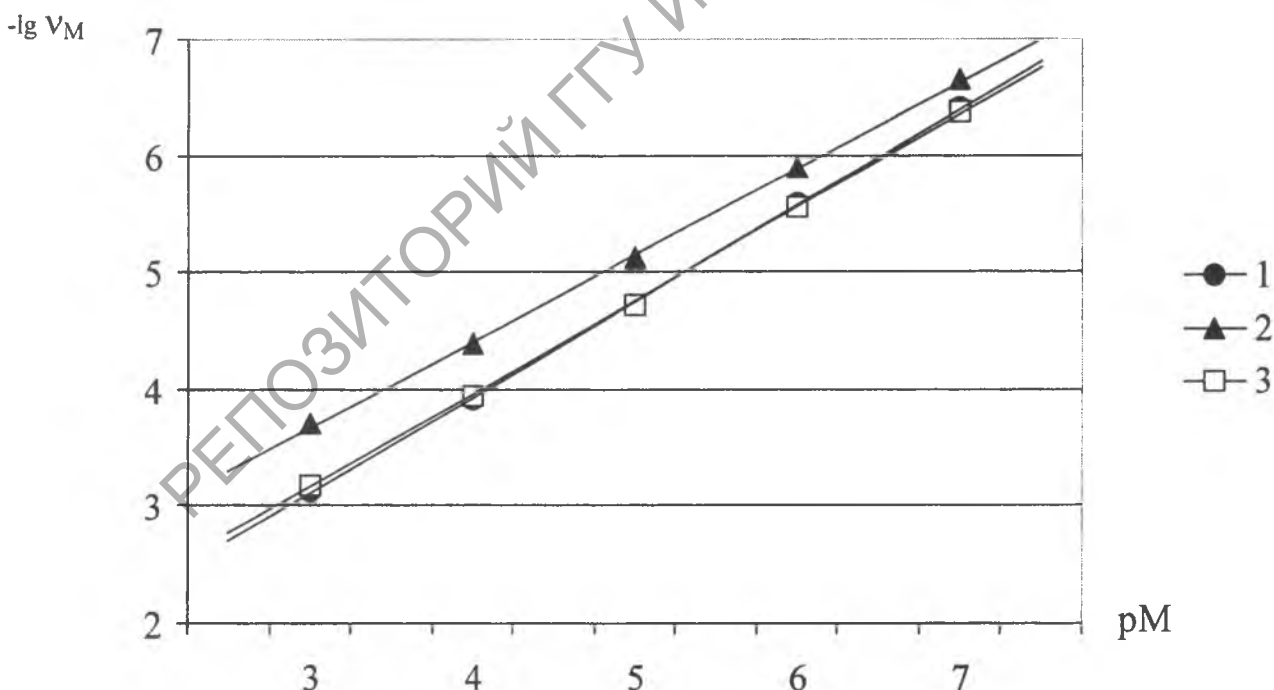


Рис.2 Зависимость отрицательного логарифма количества вещества металла, вызывающего наблюдаемый эффект от рМ подвижной фазы:

1 – Ag<sup>+</sup>, 2 – Cu<sup>2+</sup>, 3 – Pb<sup>2+</sup>. Сорбент: APA-5n-ZnS.

где отражена взаимосвязь между химическим количеством вещества сорбируемого металла, необходимым для образования окрашенной хроматографической зоны, и отрицательным логарифмом концентрации этого металла в подвижной фазе.

Измерение объема накопления с достаточной точностью возможно в хроматотитри-

метрии только в том случае, если наблюдаемый эффект-изменение окраски сорбента в микроколоне – наступает при изменении величины  $V$ , не превышающем допустимой погрешности определения концентрации целевого компонента. При постепенном изменении интенсивности окраски образующейся фронтальной зоны измерения в исследуемом нами варианте были бы лишены смысла. Однако, как показывают результаты выполненных многочисленных экспериментов, такие измерения возможны и достаточно эффективны при содержаниях ионов тяжелых металлов на уровнях предельно допустимых концентраций и ниже.

Как видно, при реализации накопления металлов на селективных сорбентах в режиме микромасштабной фронтальной хроматографии существуют механизмы, обуславливающие скачкообразное изменение окраски реагента в зоне накопления. Трактовка этого явления в настоящее время затруднена в связи с крайне ограниченной информацией в литературе о физико-химических свойствах граничных слоев жидкостей, прилегающих к полимерным цепям, содержащим функциональные группы, и поверхностям твердых пористых материалов, модифицированных аналитическими реагентами. В связи с этим уместно остановиться на наиболее вероятных, на наш взгляд, обстоятельствах в граничных слоях при развитой поверхности контакта химически активной твердой фазы с водными растворами солей тяжелых металлов.

В первую очередь следует остановиться на оценках, данных П.И.Артюхиным системам раствор микроэлемента – полярный осадок [7]. Проанализировав опубликованные результаты экспериментов отечественных и зарубежных исследователей, автор пришел к заключению, что эти результаты полностью противоречат правилу Фаянса – Понета – Хана. Отмечено отсутствие какой – либо корреляции с растворимостью солей, зарядом и степенью окисления поверхности. В итоге сделано заключение о том, что ответственным за адсорбцию микроэлементов является межфазное распределение нейтральных комплексов, образуемых микроэлементами с ионами противоположного знака заряда, входящими в состав осадка. Эти соображения экспериментально подтверждены в работе [8] при изучении формирования фронтальных зон тяжелыми металлами на карбоксилцеллюлозе, модифицированной сульфидом цинка. Таким образом, ответственными за связывание металлов сорбентами являются процессы переноса комплексов металлов из жидкой фазы в фазу сорбента.

Интересные соображения высказаны авторами статьи [9]. В работе граничные слои жидкостей рассматриваются как пленки (толщиной до 50 нм), находящиеся в возбужденном состоянии (в сравнении с объемом жидкости), что отражается на таких свойствах как вязкость, свободная энергия пленки, спектральные характеристики и т.д. В связи с этим предложен фононный механизм передачи структурной информации через пленки. Безусловно, существование такого механизма не может не распространяться на особенности межфазного распределения микроэлементов.

Вместе с тем имеются основания считать, что в фазе полимера существует еще одна фаза – это вода не идентичная ни объемной, ни связанной воде. В разработанной авторами модели гидратации предусматривается наличие в полимере как сильносвязанной (незамерзающей) воды, так и воды, слабо ассоциированной в сравнении с водой во внешнем растворе. Согласно [10], у ионов имеется способность накапливаться в областях растворителя.

Приведенные соображения представителей различных научных школ позволяют сделать обобщающее заключение: в фазе сорбента существуют условия для микрорасслаивания воды. При этом часть воды оказывается сильно связанной с функциональными группами (“незамерзающая” вода), вторая часть, находящаяся за пределами сильно связанной, находится в разупорядоченном состоянии. Последняя обладает повышенной способностью к растворению электролитов. В связи с этим уместно полагать, что взаимодействие ион металла – сорбент проходит в две стадии: первоначально идет накопление ионов металлов в слое разупорядоченной воды, затем (при достижении определенной концентрации ионов в разупорядоченном слое) происходит разрушение структуры связанной воды и образование окрашенного соединения.

Как показали результаты экспериментов, рабочая область определяемых концентраций для подавляющего большинства изученных систем с использованием сульфида цинка в каче-

стве реагента охватывает область концентраций  $10^{-3}$ -  $10^{-7}$  моль/л, т.е. составляет 4 десятичных порядка. Это положительно характеризует разрабатываемый метод, поскольку рабочая область сопоставима с современными инструментальными методами, основанными на использовании дорогостоящего оборудования и применимыми только в лабораторных условиях.

Верхний предел определяемых концентраций лимитируется техническими возможностями измерения объема подвижной фазы. Точное измерение объема меньше 0,1 мл затруднено, несмотря на то, что реально применяемые микробюретки имеют минимальную цену деления 0,002 мл. Главное затруднение состоит в учете свободного объема микроколонки, т.е. слоя жидкости в колонке над сорбентом. Кроме того, при контакте колонки с раствором, в котором концентрация определяемого металла  $10^{-2}$  моль/л и выше, происходит диффузия ионов металла за счет большой разницы концентраций в жидкости над сорбентом и в подвижной фазе. В результате изменение окраски сорбента наблюдается без потока подвижной фазы. Путем совершенствования измерительных устройств названные помехи, безусловно, могут быть устранены. Однако принципиального значения это не имеет, поскольку область концентраций выше  $10^{-3}$  моль/л приемлема для классической титриметрии (например, комплексометрия), где измерения предельно просты, доступны для внелабораторных условий и имеют хорошую точность.

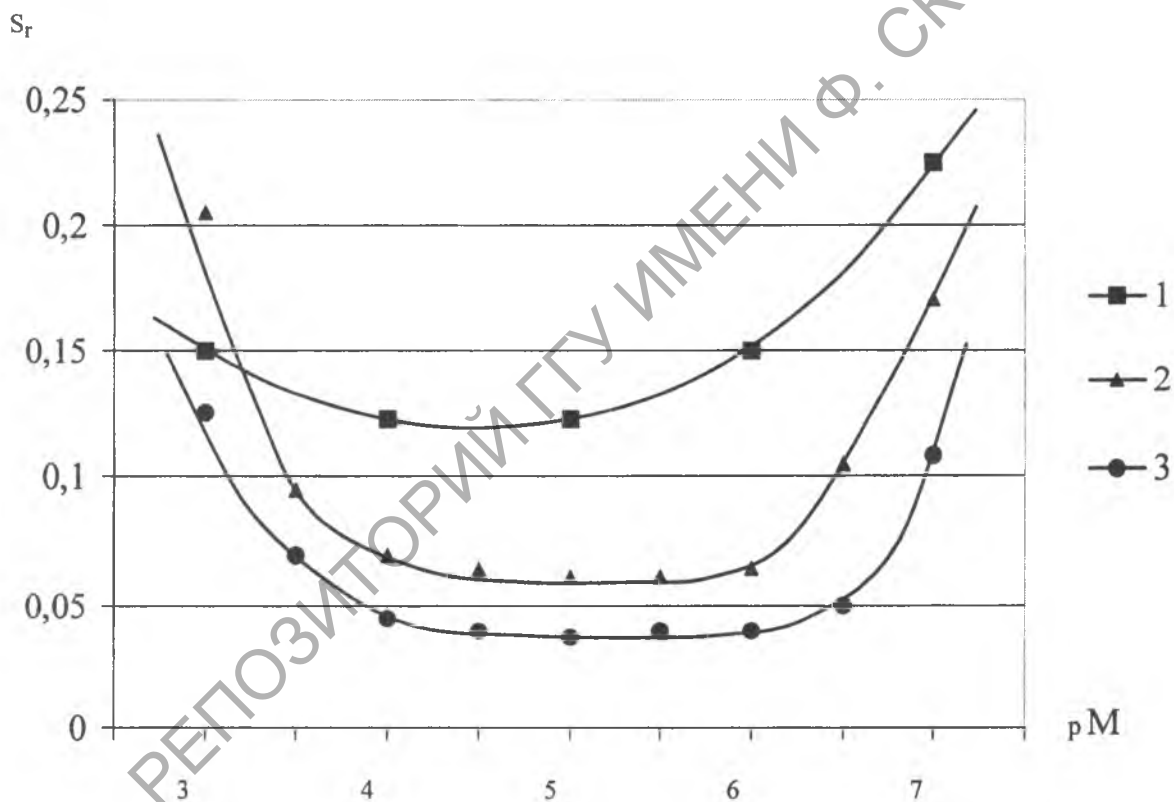


Рис. 3 Зависимость относительного стандартного отклонения от концентрации определяемого металла: 1 –  $Pb^{2+}$ , 2 –  $Cu^{2+}$ , 3 –  $Ag^{+}$ . Сорбент:  $Al_2O_3-ZnS$ .

Нижний предел определяемых концентраций, как показывают экспериментальные данные, для большинства случаев находится на уровне  $10^{-7}$  моль/л. Для большинства тяжелых металлов (исключение составляют  $Hg^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ ) это значительно ниже предельно допустимых концентраций для питьевой воды и природных вод рыбохозяйственных водоемов. Определение более низких концентраций требует либо предварительного концентрирования (что осуществимо и во внелабораторных условиях с помощью микроатриджей – микромас-

штабных концентрирующих патронов), либо сопряжено с большими погрешностями. В этом имеются объективные причины: при концентрациях ниже  $10^{-7}$  моль/л накопление ионов металла в граничном слое воды, прилегающем к сорбционным центрам, не достигает необходимого для разрушения гидратной оболочки концентрационного уровня, и реакция ионов металла с сульфид-ионом либо не происходит, либо происходит лишь по наиболее активным центрам, что делает окрашенные зоны размытыми. Последнее приводит к увеличению погрешностей измерения. Как видно из данных рисунка 3, в плане точности определения оптимальной областью определяемых концентраций является интервал  $10^{-4}$  -  $10^{-6}$  моль/л.

Возрастание величин стандартных отклонений при более высоких и более низких концентрациях связано с рассмотренными выше факторами. Проявляется и эффект растворимости сульфида. Произведение растворимости сульфида свинца многократно выше этих величин для ионов серебра и меди. Соответственно для ионов свинца воспроизводимость измерений значительно ниже.

Пределы обнаружения ( $3\sigma$ - фактор) и пределы определения ( $10\sigma$ - фактор) приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Пределы обнаружения и пределы определения (мг) ионов серебра (I), меди (II) и свинца (II) на сорбенте  $Al_2O_3$ - ZnS

Определяемый металл	$3\sigma$ - фактор	$10\sigma$ - фактор
Ag (I)	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$
Cu (II)	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
Pb (II)	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$

Как следует из данных таблицы, величины  $3\sigma$ - и  $10\sigma$ - факторов изменяются в ряду:  $Pb^{2+} > Ag^+ > Cu^{2+}$ . В этом отражается не только влияние растворимости соответствующих сульфидов, но и различие атомных масс определяемых элементов.

### Заключение

Результаты исследований свидетельствуют о том, что преимущества малорастворимых неокрашенных сульфидов как селективных реагентов в хроматотитриметрии определяются высоким сродством сульфид-иона к катионам большинства металлов.

Выявлен ряд общих закономерностей в изменении объема накопления, выполняющего в хромато-титриметрическом методе роль аналитического сигнала, при изменении концентрации определяемого элемента в подвижной фазе. Установлены заметные различия градуировочных функций для ионов свинца (II) при варьировании природы носителя.

При изучении концентрационной зависимости сорбции в широком интервале изменения концентраций необходимо учитывать не только природу сорбента, но и возможные изменения свойств жидкой фазы, которые чувствительны к концентрации и особенностям растворённых компонентов.

В режиме хромато-титриметрического метода существуют механизмы, обуславливающие скачкообразное изменение окраски реагента на селективных сорбентах в зоне накопления металла.

### Abstract

The author has considered the analytical peculiarities and metrological characteristics of the chromato-titrimetrical method of defining the ions of lead, copper in soil solutions. The authors associate the problems under consideration with the necessity of studying the ecological situation, and the need to counter environmental pollution.

## Литература

1. Ладонин Д.В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения // Почвоведение. – 2002. – № 6. – С. 682–692.
2. Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // Успехи химии. – 1997. – Т. 66, № 7. – С. 702–712.
3. Мечковский С.А., Божко О.В., Молоток Е.В., Пантелеева С.М. Льюисовская рК-спектроскопия Си- форм модифицированных фитоматериалов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2002. – Т. 2. – Вып. 1. – С. 32–39.
4. Залкин В.М. Влияние межзатомного взаимодействия контактирующих веществ на свойства их граничных слоев // Журн. физ. хим. – 1996. – Т. 70, № 9. – С. 1638–1642.
5. Амелин В.Г. Химические тест- методы определения компонентов жидких сред // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55. – № 9. – С. 902.
6. Данцер К., Тан Э., Мольх Д. Аналитика. – М.: Химия, 1981. – 278с.
7. Артюхин П.И. О закономерностях адсорбции микроэлементов полярными осадками // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. М., 1984. – № 11. – Вып. 4. – С. 3–11.
8. Мечковский С.А., Петрашкевич С.Ф., Заневская Ю.В., Пантелеева С.М. Влияние растворимых электролитов на функции аффинно-хроматографических датчиков // Вестник БГУ. Сер. хим., биол., геогр. – 1999. – № 1. – С. 20–23.
9. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Фононный механизм передачи структурной информации в тонких жидких пленках // Коллоидный журнал. – 1992. – Т. 54, № 4. – С. 5–12.
10. Яшкичев В.Н. Вода, движение молекул, структура, межфазные процессы и отклик на внешнее воздействие. – М.: Изд-во “Агар”, 1998. – С. 65–69.

Гомельский государственный  
университет им. Ф. Скорины

Поступило 12.02.04