

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**МОЛОДЕЖНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА
2009 г.**

**ВЫП. II
ПРОБЛЕМЫ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ**



ИЗДАТЕЛЬСТВО ТОМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
2010

**АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД
МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ
С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ СОРБЦИОННЫМ
КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ
НА ПОЛИПРОПИЛЕНОВОМ СОРБЕНТЕ**

Е.И. ЯКУНИНА, Е.В. ПЕТРОВА, В.И. ОТМАХОВ

Найдены оптимальные условия сорбционного концентрирования Cu, Cd, Fe, Ni и Zn из нейтральных водных растворов полипропиленовым сорбентом и последующего атомно-эмиссионного анализа концентрата. Предложена экспрессная химико-спектральная методика их определения в водах.

**THE ANALYSIS OF NATURAL WATERS
BY THE ATOMIC EMISSION METHOD
WITH PRELIMINARY SORBATED CONCENTRATION
IMPURITY ON A POLYPROPYLENE SORBENT**

YE.I. YAKUNINA, YE.V. PETROVA, V.I. OTMACHOV

There are optimum conditions of sorbated concentration Cu, Cd, Fe, Ni and Zn from neutral water solutions by the polypropylene sorbent and the subsequent analysis of a concentrate by the atomic emission method. There is a developed expressive chemical spectral technique of their definition in waters.

Одной из важнейших составляющих жизнедеятельности человека является вода. В ней содержится множество опасных компонентов, в том числе и тяжёлые металлы (ТМ), которые накапливаются в различных организмах, проявляя высокую токсичность. Для их определения целесообразно использовать метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС), возможности которого значительно расширились с появлением спектрально-аналитических комплексов, автоматически регистрирующих спектр на фотодиодную линейку.

Сложность состава вод и низкие концентрации определяемых элементов приводят к необходимости их предварительного концентрирования. В данной работе для сорбционного концентрирования использовали волокнистый полипропиленовый (ПП) сорбент [1]. При пропускании через него нейтральных водных растворов образуются гидрофобные частицы твердой фазы (гидроксидов металлов), задерживающиеся в результате адгезии поверхностью пузырька воздуха с последующей адсорбцией гидрофобным материалом сорбента [2].

Расчет мольных долей свободных и связанных в комплекс ионов металлов показал, что при pH 7 железо полностью связано в гидроксокомплексы, остальные же металлы присутствуют в виде свободных ионов. Этот факт, а также изучение сорбции металлов из индивидуальных растворов и их смеси (табл. 1) позволяют предположить, что для Fe характерен предложенный ранее механизм сорбции – безреагентная флотация. Сорбция остальных элементов в значительной степени определяется эф-

фектом взаимной коагуляции коллоидов в присутствии Fe, что положительно отражается на степени их извлечения. Полипропиленовое волокно, присутствующее в системе, играет роль органического высокомолекулярного флокулянта, ускоряющего образование и осаждение хлопьев гидроксида железа.

Такой способ извлечения ионов металлов может быть использован для очистки природных и сточных вод, а в случае их анализа необходимо полное извлечение примесей. Исходя из правила, утверждающего, что коагулирующая сила иона тем больше, чем выше его валентность, была исследована сорбция ТМ с добавлением в раствор в качестве коагулянта соли титана (таблица 1), который образует более прочные гидроксокомплексы, чем железо.

Таблица 1

**Влияние наличия и природы электролита-коагулянта
на степень извлечения ионов металлов из растворов
при pH 6,5–7 полипропиленовым сорбентом ($C_{\text{введ.пр.}} = 1 \cdot 10^{-3} \%$, $n = 3$, $P = 0,95$)**

Элемент	Степень извлечения ионов металлов (X, %)		
	Без электролита-коагулянта	Электролит-коагулянт	
		FeCl ₃	Ti(SO ₄) ₂
Fe	97	-	-
Cu	55	87	98
Zn	45	68	89
Ni	25	40	95
Cd	17	28	97
Ca	0	4	5

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что количественное извлечение ионов ТМ наблюдается, если в качестве коагулянта использовать соли Ti.

После сорбционного концентрирования ионы металлов оказываются связанными с органической матрицей ПП сорбента, подготовку которой к анализу предпочтительнее осуществлять путем минерализации. В работе предложен способ подготовки концентрата примесей на основе полимерной матрицы к атомно-эмиссионному анализу, который заключается в его сухой минерализации при температуре 400–450°C с последующей гомогенизацией.

В минеральном остатке содержание TiO₂ достигает 4–5 мас.% и оказывает влияние на правильность количественного определения элементов. Кроме того, наряду с сорбционным концентрированием еще одним фактором снижения ПО является использование носителей при спектральном анализе. С целью снижения ПО контролируемых элементов проведено исследование совместного влияния носителей (NaCl, BiF₃) и матричного элемента Ti на характер поступления и возбуждения металлов. Исследования проводили на атомно-эмиссионном комплексе, включающем в свой состав спектрометр многоканальный «Гранд», спектроаналитический генератор «Везувий-3» с электронным управлением, полихроматор «Роуланд» с разрешающей способностью 2400 штрих/мм. Регистрацию спектров осуществляли фотоэлектрическим способом с помощью многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС, совмещенного со спектрометром. Исследования показали, что самые высокие относительные интенсивности всех контролируемых элементов (табл. 2) наблюдаются при совместном присутствии в основе матричного элемента и BiF₃.

Таблица 2

Влияние матричного элемента и носителей на относительные интенсивности аналитических линий контролируемых элементов

Состав пробы	Элемент			
	Fe	Ni	Zn	Cu
TiO ₂ + C	4,65	2,13	3,15	2,54
TiO ₂ + NaCl + C	12,35	2,68	3,21	3,11
TiO ₂ + BiF ₃ + C	10,60	4,01	6,10	3,75

Для объяснения полученного эффекта была проведена оценка возможности протекания двух конкурирующих реакций в кратере электрода: карбидизации и фторирования TiO₂ по величине свободной энергии Гиббса, и показано, что реакция фторирования Ti – наиболее вероятна. В данном случае следует говорить о совместном влиянии носителя и матричного элемента, которое заключается в образовании TiF₄, способствующего струйному поступлению паров контролируемых элементов в разряд благодаря более низкой температуре его кипения, а также в уменьшении конвективных и диффузионных выносов благодаря тяжелому элементу Bi.

Таблица 3

Проверка правильности методики анализа воды с использованием ГСОМ (n = 3, P = 0,95, t_{теор} = 4,3)

Элемент	Введено, %	Найдено, %	t _{эксп}
Fe	1·10 ⁻⁴	8,9·10 ⁻⁵ ±1,4·10 ⁻⁵	0,9
Cu	1·10 ⁻⁴	8,5·10 ⁻⁵ ±1,3·10 ⁻⁵	1,3
Zn	1·10 ⁻⁴	8,3·10 ⁻⁵ ±1,2·10 ⁻⁵	1,6
Ni	1·10 ⁻⁴	8,2·10 ⁻⁵ ±1,2·10 ⁻⁵	1,8
Cd	1·10 ⁻⁴	8,1·10 ⁻⁵ ±1,1·10 ⁻⁵	2,0

На основании проведённых исследований предложена методика атомно-эмиссионного анализа вод с предварительным сорбционным концентрированием примесей, позволяющая определять их содержание в воде на уровне ПДК и ниже, с относительным стандартным отклонением S_r, не превышающим 25 %. Правильность разработанной методики проверена методом «введено–найдено» с помощью государственных стандартных образцов растворов металлов (ГСОРМ) (табл. 3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент 2117719 РФ. МКИ D01D 5/08, D04H 3/16. Способ получения волокнистого материала из термопластов и установка для его осуществления / В.В. Бордунов, Г.Г. Волокитин. Заявлено 1996; Получено 26.06.97, БИ. 1998. № 23.

2. Петрова Е.В., Изаак Т.И., Филоненко Д.А. и др. О возможном механизме извлечения ионов металлов из водных растворов с помощью волокнистого полипропилена // Коллоидный журнал. 2007. Т.69, № 6. С. 829–833.