

- № 12. -Р. 1100—1107.
11. *Moeder M., Schrader S., Franck U., Popp P.* // *Fresenius' J. Anal. Chem.* -1997. -**357**, № 3. -Р. 326—332.
  12. *Коренман И М.* Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. -М.: Химия, 1975.
  13. *Khelaf K.D., Hasan B.A., Morales-Rubio A. et al.* // *Analyst.* -1994. -**41**, № 4. -Р. 547—548.
  14. *Зайцев В.Н.* Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. -Харьков: Фолио, 1997.
  15. *ГОСТ 4212-76.* Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического, нефелометрического и других видов анализа. -Введ. 01.01.1977.
  16. *Коростылев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Наука, 1974.
  17. *Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А.* Концентрирование следов элементов. -М.: Наука, 1988.
  18. *Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А.* Начала органической химии. -М.: Химия, 1974. -Т. I.
  19. *Faltynki K.H., Jezorek J.R.* // *Chromatographia.* -1986. -**22**. -Р. 5—11.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Поступила 04.06.2004

УДК 543.422:(546.49+546.48+546.81)

**О.Ю. Сухарева, С.М. Сухарев, М.В. Сливка, С.Ю. Чундак**

### **РОЗРОБКА МЕТОДИК ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ (Hg, Cd, Pb) В ОБ'ЄКТАХ ДОВКІЛЛЯ**

Показана можливість екстракційно-фотометричного визначення сумарного і роздільного вмісту важких металів (Hg, Cd, Pb) в об'єктах довкілля з використанням 4-феніл-3-(4-піридил)-5-тіооксо-4,5-дигідро-1Н-1,2,4-триазол-1-карбодітіонової кислоти та основного барвника астрафлосину FF. На основі проведених досліджень утворення та екстракції йонних асоціатів металів із досліджуваними реагентами розроблені методики визначення вмісту важких металів у природних водах та ґрунтах.

Серед різноманітних проявів сучасної екологічної кризи найбільш загрозливого характеру набуває забруднення об'єктів навколишнього середовища. Це приводить до деградації природного середовища, погіршення умов життя людей тощо. Сполуки важких металів посідають особливе місце серед антропогенних забруднювачів довкілля. Йони важких металів і їх сполуки характеризуються не тільки високою токсичністю [1], але і здатністю до біоаккумуляції. Тому моніторинг вмісту сполук важких металів в об'єктах довкілля є актуальним. Крім того, часто виникає потреба оцінки сумарного забруднення об'єктів природного середовища сполуками важких металів, причому дослідження необхідно проводити безпосередньо на місці пробовідбору.

Для визначення вмісту важких металів у різноманітних об'єктах використовують ряд методів аналізу, які мають різні можливості і застосовуються у відповідності із поставленою метою. Для оперативного контролю об'єктів природного середовища кількість надійних і недорогих методів є обмеженою, що спонукає до пошуку нових аналітичних форм для визначення цих сполук. Зручними, простими і недорогими в апаратурному

оформленні залишаються фотометричні та екстракційно-фотометричні методи аналізу, які є достатньо чутливими і точними. Для фотометричного або екстракційно-фотометричного визначення йонів металів використовуються різні реагенти [2—6], проте пошук нових аналітичних форм для визначення йонів важких металів триває.

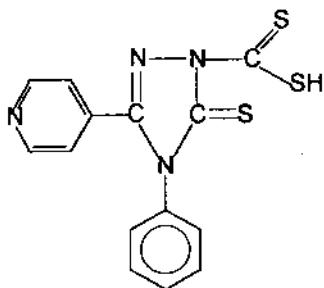
В ряді робіт [7—12] нами показано, що ефективними реагентами для визначення йонів важких металів, зокрема Hg (II), Cd (II) та Pb (II), є тіопохідні 1,2,4-триазолу, які в присутності основних барвників утворюють з йонами металів йонні асоціати (ЙА), що вилучаються органічними розчинниками. Такі аналітичні форми придатні для ефективного визначення йонів важких металів у різноманітних об'єктах, причому ряд таких екстракційних систем характеризуються високою селективністю, особливо що стосується визначення меркурію (II). В той же час, пошук нових більш ефективних реагентів для екстракційно-фотометричного визначення важких металів є актуальним, особливо що стосується сумарного визначення цих сполук в об'єктах довкілля.

Метою даної роботи є вивчення процесів утворення та екстракції йонних асоціатів Hg (II),

© О.Ю. Сухарева, С.М. Сухарев, М.В. Сливка, С.Ю. Чундак, 2006

Cd (II) та Pb (II) з 4-феніл-3-(4-піридил)-5-тіооксо-4,5-дигідро-1Н-1,2,4-триазол-1-карбодитіоною (ФПТТК) та основним барвником астрафлосином FF (АФ) і, на основі цих досліджень, розробка методик визначення сумарного і роздільного вмісту сполук важких металів в об'єктах природного середовища.

Реагент ФПТТК являє собою слабку одноосновну кислоту ( $pK_a=6.0$ ). Він синтезований, очищений та ідентифікований на кафедрі органічної хімії Ужгородського національного університету. Структура реагенту наведена нижче:



Стандартний розчин реагенту ФПТТК (0.01 М) готували розчиненням його точної наважки в диметилформаміді (ДМФА), а розчини меншої концентрації — відповідним розведенням вихідного ДМФА.

У роботі використано комерційний препарат основного барвника астрафлосину FF (хлоридна сіль). Стандартний водний розчин барвника (0.001 М) готували розчиненням точної його наважки у бідистильованій воді.

Вихідні стандартні водні розчини йонів металів (0.1 М) готували із наважки відповідних нітратів металів (х.ч.). Вихідні розчини йонів металів підкислювали нітратною кислотою до  $pH \approx 1$ , а точну концентрацію йонів металів у розчинах встановлювали титриметрично [13]. Розчини менших концентрацій (0.001—0.0001 М) готували відповідним розведенням вихідних безпосередньо перед дослідженням. Вплив нітрат-йонів на величину оптичної густини екстрактів ЙА металів враховували шляхом додавання в контрольні досліді відповідних кількостей нітрат-йонів.

У процесі дослідження використовували спектрофотометри СФ-46 та СФ-10, фотоелектроколориметри КФК-3 та КФК-2МП, контроль  $pH$  розчинів, створюваного ацетатним буферним розчином, проводили  $pH$ -метром ОР-211/1. ІЧ-спектри поглинання реєстрували на Specord IR-75.

Для знаходження оптимальних умов утворення та екстракції ЙА важких металів з досліджуваними реагентами вивчено вплив різних факторів на ефективність вилучення ЙА металів.

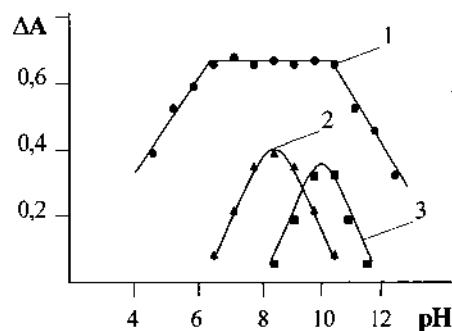


Рис. 1. Вплив кислотності середовища на оптичну густину толуєних екстрактів ЙА металів з ФПТТК та АФ: 1 — ЙА Hg (II); 2 — ЙА Cd (II); 3 — ЙА Pb (II).  $C_{Me(II)} = 2 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{ФПТТК} = 4 \cdot 10^{-4}$ ,  $C_{АФ} = 1 \cdot 10^{-4}$  М;  $C_{ДМФА} = 4\%$  об.;  $\lambda = 540 \pm 10$  нм;  $l = 0.5$  см;  $\tau_{екстр} = 1$  хв.

На рис. 1 показано вплив кислотності водного середовища на оптичну густину толуєних екстрактів ЙА металів з ФПТТК та АФ. З наведеного рисунку видно, що в межах  $pH$  6.3—10.5 ефективно вилучається толуеном ЙА Hg (II) з ФПТТК та АФ. Для ефективного вилучення ЙА Cd (II) оптимальним є  $pH$  8.0—9.0, а для ЙА Pb (II) —  $pH$  10.0—10.5. Сумарний вміст важких металів можна визначити при  $pH \approx 9.0$ . Регулюванням  $pH$  водного розчину можна досягти селективності визначення йонів ртуті (II) з використанням досліджуваних реагентів. При  $pH$  6.0 визначенню Hg (II) не заважають Cd (II) та Pb (II).

Вивчення впливу реагентів на повноту зв'язування йонів металів у комплекс та ефективність вилучення толуеном ЙА металів з ФПТТК та АФ показали, що комплексоутворення йонів металів з ФПТТК проходить ступінчасто. Як приклад на рис. 2 показано вплив концентрації реагентів на ефективність вилучення толуеном ЙА ртуті (II)

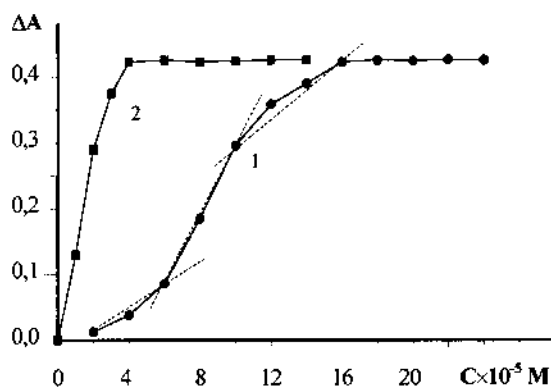


Рис. 2. Вплив концентрації реагентів (ФПТТК (1) та АФ (2)) на повноту вилучення толуеном ЙА ртуті (II): 1 —  $C_{АФ} = 2 \cdot 10^{-4}$ ; 2 —  $C_{ФПТТК} = 4 \cdot 10^{-4}$  М.  $C_{Hg(II)} = 2 \cdot 10^{-5}$  М;  $l = 0.3$  см;  $C_{ДМФА} = 10\%$  об.;  $pH$  9.0;  $\tau_{екстр} = 1$  хв.

(II). Видно кілька перегинів на кривій "насичення" по ліганду, що свідчить про складний характер комплексоутворення.

У попередніх роботах [7—12] нами було показано, що введення в екстракційну систему водорозчинних донорно-активних органічних розчинників дозволяє покращувати хіміко-аналітичні та метрологічні характеристики методів визначення металів. Найбільш ефективним виявлявся ДМФА, тому в даній роботі також вивчено вплив цього фактору на ефективність вилучення ЙА металів. Із даних рис. 3 видно, що оптимальною концентрацією ДМФА у водній фазі є 8—12 % об., причому спостерігається значне пригнічення екстракції контрольного дослід, що покращує метрологічні характеристики методу аналізу.

Для знаходження оптимальних умов утворення та екстракції ЙА металів з ФПТТК та АФ вивчено вплив тривалості екстракції на повноту

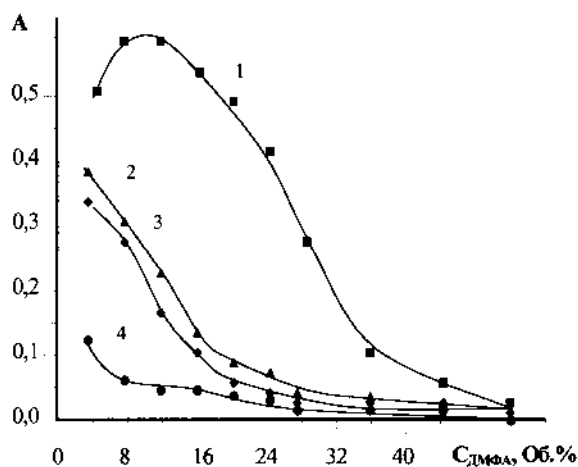


Рис. 3. Вплив концентрації ДМФА на ефективність вилучення толуеном ЙА металів з ФПТТК та АФ: 1 — ЙА Hg (II); 2 — ЙА Cd (II); 3 — ЙА Pb (II); 4 — контрольний дослід.  $C_{Me(II)}=2 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{ФПТТК}=4 \cdot 10^{-4}$ ,  $C_{АФ}=1 \cdot 10^{-4}$  М;  $\lambda = 540 \pm 10$  нм;  $l = 0.5$  см;  $\tau_{екстр} = 1$  хв.

#### Т а б л и ц я 1

Хіміко-аналітичні характеристики йонних асоціатів важких металів з ФПТТК та АФ ( $n=6$ ,  $P=0.95$ )

Йонний асоціат	$pH_{опт}$	Толуен		$R, \%$	Межі Г.Г., мг/дм <sup>3</sup>
		$\epsilon \cdot 10^4$	$\lambda_{max},$ нм		
$[Hg(ФПТТК)_2]^- \cdot АФ^+$	6.3—10.5	$8.75 \pm 0.24$	560	$R_1=85.8$ , $R_2=14.1$	до 8.0
$[Cd(ФПТТК)_2]^- \cdot АФ^+$	8.0—9.0	$7.16 \pm 0.18$	560	$R_1=73.4$ , $R_2=26.3$	до 3.36
$[Pb(ФПТТК)_2]^- \cdot АФ^+$	10.0—10.5	$6.43 \pm 0.27$	560	$R_1=69.5$ , $R_2=28.9$	до 6.12

П р и м і т к а. Межі Г.Г. — межі концентрацій лінійності градуовального графіку,  $R$  — ступінь вилучення толуеном ЙА металу.

вилучення ЙА металів, можливість проведення концентрування йонів металів з використанням досліджуваних екстракційних систем, визначено ступінь вилучення толуеном ЙА металів тощо. Як екстрагенти випробувані ароматичні вуглеводні (бензен та його гомологи), естери ацетатної кислоти тощо. Найбільш ефективними виявились гомологи бензену, а найбільш зручним екстрагентом є толуен. При його використанні досягається необхідна повнота вилучення ЙА металів і він менш токсичний, ніж бензен.

Побудовані відповідні градуовальні графіки для екстракційно-фотометричного визначення металів у вигляді їх ЙА з ФПТТК та АФ, записані спектри світлопоглинання толуенних екстрактів ЙА металів і визначені основні хіміко-аналітичні характеристики ЙА металів. Результати дослідження представлені в табл. 1.

Вивчення впливу сторонніх йонів на екстракційно-фотометричне визначення йонів важких металів з ФПТТК та АФ показало, що аналогічну реакцію утворення ЙА з досліджуваними реагентами дають рівні кількості Au (III), а ступінь утворення та вилучення ЙА Ag (I) та Pt (II) є незначним (<20 %). За оптимальних умов інші катіони практично не заважають визначенню важких металів, хоча ряд катіонів, зокрема Cu (II), Ni (II), Co (II), Fe (II), утворюють комплекси з ФПТТК типу  $[MeL_2]^0$ . Для усунення їх впливу слід додавати надлишок реагентів. При додаванні до системи (перед ФПТТК) комплексону III йони Cd (II) та Pb (II) маскуються, що дозволяє ефективно визначати вміст Hg (II). Його визначенню заважають лише рівні кількості Au (III) і 10-кратні кількості Ag (I) та Pt (II). При додаванні до системи аскорбінової кислоти (перед ФПТТК) йони Hg (II) та Au (III) відновлюються до металів і не заважають визначенню Cd (II) та Pb (II). На жаль, взаємний вплив цих йонів усунути практично неможливо.

Дослідження даних екстракційних систем показало, що з їх використанням можливе проведення концентрування йонів металів. Так, можливе 10-кратне концентрування йонів ртуті (II), 3-кратне — йонів кадмію (II) та 2-кратне — йонів свинцю (II) з реагентами ФПТТК та АФ (як екстрагент використовувався толуен).

На основі проведених досліджень нами розроблені та апробовані методики екстракційно-фотометричного визначення вмісту важких металів у природних водах та ґрунтах. Правильність методик перевірена методом добавок, а результати визначення представлені в табл. 2, 3.

Пропоновані методики характеризуються простотою виконання та мають задовільні метрологічні характеристики, вони є експресними, що дозволяє їх рекомендувати для оперативного моніторингу об'єктів довкілля. Слід зазначити, що в жодному із представлених зразків не спостерігалось перевищення гранично допустимої концентрації важких металів.

#### Сумарне визначення металів.

*А. Аналіз природних вод.* 10.0 см<sup>3</sup> досліджуваної води переносили у ділильну лійку, додавали 1.0 см<sup>3</sup> 0.01 М розчину ФПТТК (у ДМФА), 0.5 см<sup>3</sup> ДМФА, 0.5 см<sup>3</sup> 0.001 М водного розчину АФ і доводили до об'єму 15.0 см<sup>3</sup> 1 М буферним розчином (рН 9.0). До розчину додавали 5.0 см<sup>3</sup> толуену, екстрагували протягом 1 хв і після роз-

шарування фаз вимірювали оптичну густину екстракту при 560 ± 20 нм у кюветах з *l*=0.5 см відносно екстракту контрольного дослідження.

Сумарний вміст важких металів у водах (в ммоль/дм<sup>3</sup> або мг/дм<sup>3</sup>) знаходили за градувальним графіком або методом добавок. Можна проводити візуальне порівняння інтенсивності забарвлення екстрактів із побудованою наперед стандартною шкалою.

*Б. Аналіз ґрунтів.* 20.0 г повітряно-сухого ґрунту обробляли 50.0 см<sup>3</sup> 0.01 М розчину сульфатної кислоти і, після настоювання протягом 5 хв при перемішуванні, шляхом фільтрування через паперовий фільтр (синя смужка) одержували фільтрат. 5.0 см<sup>3</sup> фільтрату переносили в ділильну лійку і далі робили так, як при аналізі природних вод, доводячи об'єм водної фази до 10.0 см<sup>3</sup> (без додавання ДМФА).

Результати сумарного визначення вмісту важких металів у природних водах і ґрунтах представлені в табл. 2, 3.

#### Визначення ртуті (II).

*А. Аналіз природних вод.* 40.0 см<sup>3</sup> досліджуваної води переносили в ділильну лійку, додавали 2.0 см<sup>3</sup> 0.05 М розчину трилону Б, 1.0 см<sup>3</sup> 0.01 М розчину ФПТТК (в ДМФА), 4.0 см<sup>3</sup> ДМФА, 0.5 см<sup>3</sup> 0.001 М водного розчину АФ і до об'єму 50.0 см<sup>3</sup> доводили 1 М буферним розчином (рН 8.0). До розчину додавали 5.0 см<sup>3</sup> толуену, екстрагували протягом 1 хв і після розшарування фаз вимірювали оптичну густину екстракту при 560 ± 20 нм у кюветах з *l*=0.5 см відносно екстракту контрольного дослідження.

Вміст ртуті у водах знаходили за градувальним графіком, який був побудований з використанням стандартного розчину ртуті (II) в аналогічних умовах. Результати визначення ртуті у водах представлені в табл. 2.

*Б. Аналіз ґрунтів.* 20.0 г повітряно-сухого ґрунту обробляли 50.0 см<sup>3</sup> 0.01 М розчину сульфатної кислоти і, після настоювання протягом 5 хв при перемішуванні, шляхом фільтрування через паперовий фільтр (синя смужка) одержували фільтрат. 5.0 см<sup>3</sup> фільтрату переносили в ділильну лійку, додавали 1.0 см<sup>3</sup>

Т а б л и ц я 2

Результати сумарного визначення важких металів та визначення ртуті в природних водах (*n*=6, *P*=0.95)

Проба	Σ металів		Hg	
	Введено металів, ммоль/дм <sup>3</sup>	Знайдено металів, ммоль/дм <sup>3</sup> / <i>S<sub>r</sub></i>	Введено Hg, мкг/дм <sup>3</sup>	Знайдено Hg, мкг/дм <sup>3</sup> / <i>S<sub>r</sub></i>
№ 1 (р. Жденівка, смт. Жденієво)	— 0.001	0.0002 / 0.067 0.0012 / 0.053	— 1.0	0.08 / 0.084 1.10 / 0.056
№ 2 (р. Тиса, м. Чоп)	— 0.001	0.0003 / 0.063 0.0013 / 0.051	— 1.0	0.11 / 0.074 1.10 / 0.053
№ 3 (р. Латориця, м. Мукачево)	— 0.001	0.0001 / 0.069 0.0011 / 0.054	— 1.0	Не знайдено 1.04 / 0.064
№ 4 (р. Уж, м. Ужгород)	— 0.001	Не знайдено 0.001 / 0.057	— 1.0	Не знайдено 1.03 / 0.061
№ 5 (р. Уж, смт. Перечин)	— 0.001	Не знайдено 0.001 / 0.059	— 1.0	Не знайдено 1.01 / 0.065

Примітка. Всі водойми в межах Закарпаття, з яких відібрано проби, відносяться до водойм I категорії за призначенням. Орієнтовна допустима концентрація ΣMe = 0.001 ммоль/дм<sup>3</sup>, ГДКв для ртуті — 0.0005 мг/дм<sup>3</sup> (сан.-токс.).

Т а б л и ц я 3

Результати сумарного визначення важких металів та визначення меркурію в ґрунтах ( $n=6$ ,  $P=0.95$ )

Проба	Σ металів		Hg	
	Введено металів, ммоль/кг	Знайдено металів, ммоль/кг / $S_r$	Введено Hg, мг/кг	Знайдено Hg, мг/кг / $S_r$
№ 1 (в районі с. Вишково)	— 0.005	0.0011 / 0.054 0.0062 / 0.043	— 2.0	0.24 / 0.064 2.21 / 0.048
№ 2 (в районі смт. Жденієво)	— 0.005	0.0006 / 0.058 0.0055 / 0.047	— 2.0	0.13 / 0.069 2.17 / 0.051
№ 3 (в районі смт. Великий Березний)	— 0.005	0.0008 / 0.054 0.0057 / 0.042	— 2.0	0.09 / 0.071 2.12 / 0.055

П р и м і т к а. Всі ґрунти відібрані в межах Закарпаття на орних площах. ГДК<sub>r</sub> для меркурію — 2.1 мг/кг.

0.05 М розчину трилону Б, 1.0 см<sup>3</sup> 0.01 М розчину ФПТТК (в ДМФА), 0.5 см<sup>3</sup> 0.001 М водного розчину АФ і до об'єму 10.0 см<sup>3</sup>, довели 1 М буферним розчином (рН 8.0). Далі робили так, як при аналізі природних вод.

Результати визначення меркурію у ґрунтах представлені в табл. 3, з даних якої випливає, що методики є достатньо правильними і відтворюваними. Зразки води і ґрунтів для дослідження представлені Закарпатським обласним управлінням екології та природних ресурсів. Одержані нами результати аналізу зразків узгоджуються з даними відповідної лабораторії.

Крім цього, методами ізомольярних серій і зсуву рівноваг нами встановлено склад утворюваних ЙА металів і показано, що мольне відношення компонентів ЙА складає Me(II) : ФПТТК : АФ = 1:3:1. Були виділені ЙА металів у твердому стані (з екстрактів шляхом упарювання екстрагенту) і записані їх ІЧ-спектри поглинання. На основі порівняння ІЧ-спектрів ЙА металів та ФПТТК зроблено висновок про спосіб координації ФПТТК з йонами металів. Так, інтенсивна смуга поглинання при 2564 см<sup>-1</sup>, яка проявляється в ІЧ-спектрі ФПТТК, віднесена нами до симетричних коливань групи S–H ліганду. В ІЧ-спектрі ЙА металів ця смуга поглинання відсутня. Це свідчить про те, що в процесі комплексоутворення проходить відщеплення йону гідрогену від кожної координованої молекули ліганду.

Крім того, за даними ІЧ-спектрів, ЙА металів з ФПТТК та АФ не містять молекул води і гідроксил-йонів.

**РЕЗЮМЕ.** Показана можливість екстракционно-фотометрического определения суммарного и отдельного содержания тяжелых металлов (Hg, Cd, Pb) в объектах окружающей среды с использованием 4-фенил-3-(4-пиридил)-5-тиооксо-4,5-дигидро-1Н-триазол-1-карбодитионовой кислоты и основного красителя астрафлорина FF. На основе проведенных исследований образования и экстракции ионных ассоциатов металлов с исследуемыми реагентами разработаны методики определения содержания металлов в природных водах и ґрунтах.

**SUMMARY.** A possibility of extractive-photometric determination summary and separate contents of heavy metals in objects of environments with new reagents 4-phenyl-3-(4-pyridyl)-5-thiooxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-thiazol-1-carbodithionic acid and basic dye of astraflorsinum FF has showed.

1. *Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I–IV групп / А.Л. Бандман и др. -Л.: Химия, 1988.*
2. *Роева Н.Н., Саввин С.Б. // Журн. аналит. химии. -1992. -47, № 10–11. -С. 1750–1764.*
3. *Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути. -М.: Наука, 1974.*
4. *Щербов Д.П., Матвеев М.А. Аналитическая химия кадмия. -М.: Наука, 1972.*
5. *Роева Н.Н., Сапарова Л.В., Саввин С.Б. // Журн. аналит. химии. -1995. -50, № 9. -С. 931–935.*
6. *Juskowiak B., Szczepaniak W., Ciszewska W. // Euroanalyses 5. Book. Abstr. -Krakow, 1984. -P. 411.*
7. *Чундак С.Ю., Сухарева О.Ю., Сухарев С.М. та ін. // Укр. хім. журн. -1997. -63, № 3. -С. 37–41.*
8. *Сухарев С.Н., Чундак С.Ю., Сухарева О.Ю., Сливка М.В. // Химия и технол. воды. -1997. -19, № 5. -С. 474–480.*
9. *Пат. 22944 А України, МКІІ G01N 31/22. -Опубл. 05.05.98.*
10. *Сухарева О.Ю., Чундак С.Ю., Сухарев С.М. // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. хім., 1998. -Вип. 3. -С. 147–149.*
11. *Сухарева О.Ю., Сухарев С.М. // Там же. -2002. -Вип. 8. -С. 17–19.*
12. *Чундак С.Ю., Сухарева О.Ю., Сухарев С.М. // Тез. доп. XV Укр. конф. з неорган. хімії. -Київ, 2001. -С. 186.*
13. *Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Изд-во АН СССР, 1962.*