

УДК 543.421:543.3:(546:56+546:47+546:48+546:815)

Сухарева О.Ю., к.х.н., доц.; Делеган-Кокайко С.В., к.х.н., викл.;  
Сухарев С.М., д.х.н., проф.

## ЕКСТРАКЦІЙНО-АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ДЕЯКИХ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ПРИРОДНИХ ВОДАХ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46  
e-mail: osukhareva@ukr.net

Серед поширених екополютантів особливої уваги заслуговують важкі метали (ВМ), адже поряд з високою токсичністю і здатністю до біокумуляції, вони є досить рухливими у об'єктах довкілля [1-3]. Крім того, чисельні джерела надходження сполук ВМ у об'єкти довкілля, зокрема у природні водойми, вимагає систематичного контролю їх вмісту [4-6].

Вміст ВМ у природних водах може коливатись у широких межах і, в окремих випадках, необхідно проводити попереднє концентрування ВМ перед їх визначенням [7, 8]. Серед методів визначення валового вмісту ВМ найбільш часто застосовують атомно-абсорбційну спектроскопію, в т.ч. з електротермічною атомізацією (ЕТААС), але застосування даного методу вимагає усунення можливих матричних перешкод [9, 10] у поєднанні з необхідністю підвищення величини і збіжності аналітичного сигналу. Саме тому в методі ЕТААС широко використовуються хімічні модифікатори, які дозволяють в певній мірі вирішити зазначені проблеми [11-13]. В той же час, визначення вмісту ВМ на рівні фонових концентрацій вимагає попереднього концентрування металів, для чого використовують мікроекстракцію [14-18], твердофазне концентрування [19-25], мембранні методи [26, 27], тощо. Кожний із методів концентрування ВМ має свої переваги і недоліки, проте концентрування ВМ сприяє відділенню матриці досліджуваного об'єкту, а відтак і усуненню можливих матричних завад. Тому поєднання концентрування ВМ та їх визначення методом ЕТААС дозволяє вирішувати проблему контролю їх вмісту в природних водах на рівні фонових значень.

Як достатньо ефективні хімічні модифікатори в методі ЕТААС та ефективні реагенти для концентрування ВМ показали себе органічні похідні гідразину, зокрема ацилгідразони саліцилового альдегіду [28-30]. В той же час, такі реагенти не досліджувались для поєднання процесів концентрування та визначення ВМ методом ЕТААС. Тому метою даної роботи є дослідження можливості попереднього мікроекстракційного концентрування деяких ВМ з використанням бензоїлгідразону саліцилового альдегіду (БГСА) з наступним їх визначенням методом ЕТААС. На основі одержаних даних розробити та апробувати методику екстракційно-атомно-абсорбційного визначення деяких ВМ (Pb, Cu, Zn, Cd) у річкових водах.

Вибір реагенту БГСА для концентрування і визначення металів обумовлено тим, що він показав свою ефективність як хімічний модифікатор в методі ЕТААС [30].

### Експериментальна частина

Реагент БГСА одержували реакцією конденсації бензгідразиду та саліцилового альдегіду (*комерційні реагенти*). Ідентифікацію БГСА проводили за температурою топлення ( $T_{\text{торл}} = 165-166^{\circ}\text{C}$ ) та елементним аналізом на Нітроген:

Знайдено N, 11,61%;

Розраховано N, 11,66%.

Стандартний розчин БГСА (0,01 моль/дм<sup>3</sup>) готували розчиненням точної наважки реагенту у диметилформаміді (ДМФА) кваліфікації «хч». Розчини менших концентрацій реагенту одержували відповідним розведенням вихідного.

Стандартні розчини досліджуваних ВМ готували із Державних стандартних зразків, зокрема:

ДСЗУ 022.47-96 (Cu/1,00 мг/см<sup>3</sup>; фон – HNO<sub>3</sub> 1 моль/дм<sup>3</sup>);

ДСЗУ 022.63-96 (Zn/1,00 мг/см<sup>3</sup>; фон – HNO<sub>3</sub> 1 моль/дм<sup>3</sup>);

ДСТУ 022.54-96 (Pb/1,00 мг/см<sup>3</sup>; фон – HNO<sub>3</sub> 1 моль/дм<sup>3</sup>);

ДСТУ 022.42-96 (Cd/1,00 мг/см<sup>3</sup>; фон – HNO<sub>3</sub> 1 моль/дм<sup>3</sup>).

Визначення вмісту ВМ методом ЕТААС проводили на комплексі «Solaar 969 system» за наступних умов (довжина хвилі, нм / температура атомізації, °C): Cu (324,8/2400); Zn (213,9/2400); Pb (283,3/2400); Cd (228,8/2300). Коректор фону – дейтерієва лампа. Піроліз проб проводили за температур, представлених у табл. 1. Об'єм проби – 20 мкл (автоматичний дозатор).

Кислотність середовища створювали ацетатним буферним розчином. Контроль проводили рН-метром «ОР-211/1»

Всі використані у роботі реагенти мали кваліфікацію не нижче «ч.д.а.».

### Результати та їх обговорення

Реагент БГСА є достатньо ефективним хімічним модифікатором у методі ЕТААС і, у табл. 1, представлено вплив БГСА на аналітичний сигнал ВМ згідно [30]. Застосування модифікатора (з урахуванням процесу піролізу) усуває вплив основних компонентів матриці досліджуваного об'єкту.

**Таблиця 1.** Вплив БГСА на аналітичний сигнал ВМ у методі ЕТААС ( $n = 6$ ) [30]

ВМ	$T_{\text{пір}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta A$	$S / S_0$
Cu	1000	1.53	0.009 / 0.013
Zn	500	2.67	0.011 / 0.012
Pb	500	1.08	0.009 / 0.011
Cd	1000	4.37	0.011 / 0.017

**Примітка.**  $C_{\text{БГСА}}=0,001$  моль/дм<sup>3</sup>;  $\Delta A$  – зміна величини аналітичного сигналу при використанні модифікатора БГСА (відносно вимірювань без модифікатора);  $T_{\text{пір}}$  – максимальна температура піролізу;  $S / S_0$  – стандартне відхилення величини аналітичного сигналу при використанні БГСА та без модифікатора.

Дані табл. 1 показують, що використання БГСА призводить до підвищення

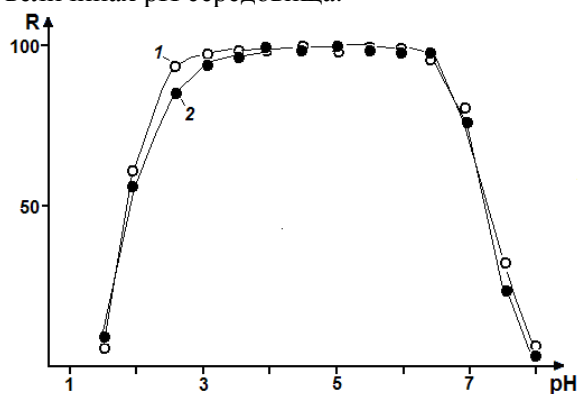
величини і збіжності аналітичного сигналу ВМ при визначенні їх методом ЕТААС.

Дослідження процесів мікроекстракції координаційних сполук ВМ з БГСА проводили за загальноприйнятою методикою [31] з використанням мікрошприцю. Як екстрагент використовували бензен (500 мкл), як дисперсійний розчинник – ДМФА (50 мкл) при об'ємі водної фази 5,0 см<sup>3</sup>.

Вивчено вплив різних факторів на мікроекстракційне концентрування ВМ (кислотності середовища, концентрації БГСА та ДМФА, співвідношення водної та органічної фаз, співвідношення екстрагенту та дисперсійного розчинника, тощо), знайдені оптимальні умови. Встановлено, що ефективно екстракційне концентрування ВМ проходить при рН 3,0-6,5 (ступінь вилучення ВМ розраховували на основі визначення залишкових кількостей ВМ у водній фазі після екстракції). На рис. 1 представлено залежність ступеня вилучення окремих ВМ при мікроекстракції їх координаційних сполук з БГСА від рН середовища. Видно, що як в сильнокислому середовищі (рН < 3,0), так і слаболужному (рН > 7,0) ступінь вилучення ВМ знижується. Це, очевидно, зумовлено різними причинами, зокрема, при рН < 3 утворюються координаційні сполуки катіонного типу  $[M(\text{БГСА})_2]^{2+}$ , а при рН > 7 – аніонного  $[M(\text{БГСА})_2]^{2-}$ . Останнє пов'язано з амідогідразон-гідразон- $\alpha$ -оксиазиновою таутомерією БГСА [32]. При рН 3,0-6,5 утворюються молекулярні координаційні сполуки  $[M(\text{БГСА})_2]^0$ , які добре вилучаються бензеном.

Для підтвердження зазначених припущень, спектрофотометрично встановлений склад утворених сполук [33], виділено координаційні сполуки ВМ з БГСА при різних рН розчинів (рН = 2,0; рН = 5,0; рН = 8,0) у твердому стані та записані їх ІЧ-спектри («Specord IR-75» у таблетках KBr). В ІЧ-спектрах досліджуваних координаційних сполук, які одержані при рН = 2,0, наявні три характерні смуги поглинання, зокрема  $\nu(\text{O-H})$  фенольного фрагменту при 3420 см<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{N-H})$  «амідної» групи гідразону при 3280 см<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C=O})$  (амідної карбонільної групи) при 1650 см<sup>-1</sup>, так звана «амід-І». В ІЧ-спектрах сполук, які виділено при рН = 5,0, наявні лише смуги поглинання  $\nu(\text{N-H})$  «амідної»

групи гідразону при  $3280\text{ см}^{-1}$  та  $\nu(\text{C}=\text{O})$  (амідної карбонільної групи) при  $1650\text{ см}^{-1}$ , а в ІЧ-спектрах координаційних сполук, які одержані при  $\text{pH} = 8,0$ , всі ці смуги поглинання відсутні (БГСА реалізує гідразон- $\alpha$ -оксиазинову форму). Таким чином підтверджено різні типи утворюваних координаційних сполук ВМ з БГСА при різних величинах  $\text{pH}$  середовища.



**Рис. 1.** Вплив  $\text{pH}$  середовища на повноту вилучення бенzenом координаційних сполук  $\text{Cu(II)}$  (1) і  $\text{Pb(II)}$  (2) з БГСА:

$C_{\text{Me(II)}} = 4 \times 10^{-5}$ ;  $C_{\text{БГСА}} = 1 \times 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $V_{\text{водної фази}} = 5,0$  см<sup>3</sup>;  $V_{\text{бензену}} = 500$  мкл;  $V_{\text{ДМФА}} = 50$  мкл;  $C_{\text{ДМФА}} = 10$  % Об.

Ступінь вилучення бенzenом ВМ у вигляді їх координаційних сполук з БГСА коливається в межах 91-95%, що дозволяє рекомендувати такі екстракційні системи для концентрування металів. Концентрація ДМФА (до 15 % Об.) у водній фазі практично не впливає на ефективність вилучення сполук ВМ бенzenом, максимальний ступінь ефективного концентрування становить 10:1.

Утворений бенzenовий екстракт, який містить координаційні сполуки ВМ з БГСА безпосередньо дозували у графітову кювету (об'єм – 20 мкл) та проводили визначення металів методом ЕТТАС.

**Методика визначення ВМ у природних водах.** У центрифужні пробірки (з міткою 5,0 см<sup>3</sup>) додають 4,0 см<sup>3</sup> досліджуваної води, 0,5 см<sup>3</sup> розчину БГСА в ДМФА (0,01 моль/дм<sup>3</sup>), перемішують та до об'єму 5,0 см<sup>3</sup> доводять ацетатним буферним розчином з  $\text{pH}$  4-5. У мікросприць набирають 500 мкл бензену і 50 мкл ДМФА, різким натиском на поршень диспергують суміш органічних розчинників у досліджуваний розчин, який містить координаційні сполуки ВМ з БГСА. Після розшарування фаз, центрифугують, бенzenовий екстракт відділяють (мікродозатором) і безпосередньо використовують для визначення ВМ методом ЕТААС (включаючи стадію піролізу при 500°C в потоці аргону протягом 15 с). Умови визначення ВМ наведені вище.

Концентрацію ВМ визначають за градувальним графіком, який побудований аналогічно із застосуванням модифікатора БГСА з включенням стадії піролізу.

Результати апробації методики екстракційно-атомно-абсорбційного визначення ВМ у річкових водах представлені у табл. 2. Для оцінки метрологічних параметрів методики використано метод «введено-знайдено».

Дані табл. 2 показують, що пропонується методика є високочутливою і має задовільні метрологічні характеристики.

**Таблиця 2.** Результати апробації методики екстракційно-атомно-абсорбційного визначення ВМ у річкових водах ( $n=6$ ;  $P=0.95$ )

Зразок річкової води	Елемент	Введено, мкг/дм <sup>3</sup>	Знайдено, мкг/дм <sup>3</sup> ( $\bar{X} \pm \delta / S_r$ )
1	2	3	4
р. Уж (0,5 км вище за течією смт Великий Березний)	Cu	-	3.38±0.20 / 0.059
		1.000	4.49±0.25 / 0.055
	Zn	-	5.14±0.28 / 0.054
		1.000	6.06±0.32 / 0.053
	Pb	-	0.271±0.018 / 0.067
	0.500	0.763±0.049 / 0.064	
	Cd	-	0.039±0.004 / 0.092
		0.050	0.094±0.008 / 0.085

Продовження табл. 2

1	2	3	4
р. Уж (0,5 км вище за течією смт Перечин)	Cu	- 1.000	3.86±0.24 / 0.061 4.77±0.26 / 0.054
	Zn	- 1.000	5.92±0.31 / 0.052 7.06±0.37 / 0.053
	Pb	- 0.500	0.307±0.020 / 0.065 0.823±0.052 / 0.063
	Cd	- 0.050	0.035±0.003 / 0.089 0.079±0.007 / 0.083
	Cu	- 1.000	4.11±0.23 / 0.057 4.99±0.27 / 0.055
р. Уж (0,5 км вище за течією м. Ужгород)	Zn	- 1.000	6.04±0.31 / 0.051 7.14±0.37 / 0.052
	Pb	- 0.500	0.338±0.022 / 0.066 0.829±0.053 / 0.064
	Cd	- 0.050	0.041±0.003 / 0.084 0.086±0.007 / 0.081
	Cu	- 1.000	3.54±0.20 / 0.057 4.61±0.27 / 0.058
	Zn	- 1.000	5.88±0.30 / 0.051 6.95±0.34 / 0.049
р. Уж (пункт перетину державного кордону із Словаччиною)	Pb	- 0.500	0.313±0.021 / 0.068 0.822±0.052 / 0.063
	Cd	- 0.050	0.027±0.003 / 0.094 0.081±0.007 / 0.085

Примітка. Відбір проб води проводився одноразово у липні 2016 року.

### Висновки

Показано можливість мікроекстракційного концентрування бенzenом важких металів (Cu, Zn, Cd, Pb) у вигляді їх координаційних сполук з бензоїлглідрозом саліцилового альдегіду з наступним визначенням металів методом електро-термічної атомно-абсорбційної спектроскопії. На основі проведених досліджень розроблена та апробована методика екстракційно-атомно-абсорбційного визначення важких металів у природних річкових водах, яка має задовільні метрологічні характеристики.

### Список використаних джерел

1. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп. Под ред. В.А. Филова Л.: *Химия*, 1988. С. 512.
2. Lars Jarup. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*. 2003, 68(1), 167–182.

3. Salomons W., Forstner U., Mader P. Heavy metals: Problems and solutions. Berlin [et al.]: *Springer*, 1995. P. 412.
4. Gnerre R., Accornero A. Concentrazioni di metalli pesanti (Cr, Zn, Cu, Pb, Ni, As, Cd, e Hg) nei sedimenti dello di Vaine (Francia). *Ann. Fac. sci. e tecnol.* 2004, 7–16.
5. Adrie Veeken, Bert Hamelers. Sources of Cd, Cu, Pb and Zn in biowaste. *Science of The Total Environment*. 2002, 300(1-3), 87–98.
6. Moor J.V., Ramamoorthy S. Heavy metals in natural waters. Applied monitoring and impact assessment. New York [et al.]: *Springer-Verlag*, 1984. P. 268.
7. Линник Р.П., Линник П.М., Запорожец О.А. Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах (Обзор). *Методы и объекты химического анализа*. 2006, 1(1), 4–26.
8. Zolotov Yu. New methods of natural water analysis. *Analytical Sciences*. 1991, 7, 991–996.
9. Алемасова А.С., Шевчук И.А., Щепина Н.Д., Морева В.В. Комплексообразующие модификаторы при атомно-абсорбционном определении тяжелых металлов в поверхностных водах. *Завод. лабор.* 1996, 62(12), 21–23.

10. Butler O.T., Cook J.M., Miles D.L., Davidson C.M., Harrington C.F. Atomic spectrometry update. Environmental analysis. *J. Anal. At. Spectrom.* 2009, 242(2), 131–177.
11. Волынский А.Б. Химические модификаторы в современной электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии. *Журн. аналит. химии.* 2003, 58(10), 1015–1032.
12. Da Silva J.B.B., Borges D.L.G., Da Veiga M.A.M.S., Curtius A.J., Welz B. Determination of cadmium in biological samples solubilized with tetramethylammonium hydroxide by electrothermal atomic absorption spectrometry, using ruthenium as permanent modifier. *Talanta.* 2003, 60(5), 977–982.
13. Луговой К.С., Алемасова А.С. Влияние химических модификаторов на метрологические характеристики атомно-абсорбционного определения свинца и кадмия в почвах. *Укр. хим. журн.* 2007, 73(3), 55–59.
14. Saeid Nazari. Determination of Trace Amounts of Lead by Modified Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Liquid Phase Microextraction with Pyrimidine-2-thiol. *American Journal of Analytical Chemistry.* 2011, 2, 757–767.
15. Komjarova I., Blust R. Comparison of liquid-liquid extraction, solid-phase extraction and coprecipitation preconcentration methods for the determination of cadmium, copper, nickel, lead and zinc in seawater. *Analytica Chimica Acta.* 2006, 576(2), 221–228.
16. Fayazi M., Afzali D. Pre-concentration procedure using dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of bismuth by flame atomic absorption spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2011, 26(10), 2064–2068.
17. Sayed Zia Mohammadi. Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Trace Amounts of Zinc and Thallium in Different Matrixes after Solid Phase Extraction on Modified Multiwalled Carbon Nanotubes. *American Journal of Analytical Chemistry.* 2012, 3, 371–377.
18. Martinis E.M., Bertón P., Altamirano J.C., Wuilloud R.G., Hakala U. Tetradecyl(trihexyl)-phosphonium chloride ionic single-drop microextraction for electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead in water samples. *Talanta.* 2010, 80(5), 2034–2040.
19. Myasoedova G.V., Mokhodoeva O.B., Kubrakova I.V. Trends in Sorption Preconcentration Combined with Noble Metal Determination (Reviews). *Analytical Sciences.* 2007, 23, 1031–1039.
20. Yu H.M., Song H., Chen M.L. Dithizone immobilized silica gel on-line preconcentration of trace copper with detection by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta.* 2011, 85(1), 625–630.
21. Disha J. Vyas, Bharat A. Makwana, Keyur D. Bhatt, Vinod K. Jain. Octa-O-Methoxy Resorcin [4] Arene Amberlite XAD-4 Polymeric Chelating Resin for Solid Phase Extraction, Preconcentration, Separation and Trace Determination of Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) Ions. *American Journal of Analytical Chemistry.* 2013, 4, 238–251.
22. Maysam Gharehbaghi, Farzaneh Shemirani. Ionic liquid modified silica sorbent for simultaneous separation and preconcentration of heavy metals from water and tobacco samples prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry. *Analytical Methods.* 2012, 4, 2879–2886.
23. Ashraf Mohamed Abdel-Lateef, Ramadan Abdel-Wahed Mohamed, Hazem Hassan Mahmoud. Ultra Sensitive Determination and Preconcentration of Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> after Multi-Walled Carbon Nanotubes Adsorption. *Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation.* 2013, 3, 8–12.
24. Mohammad Reza Baezzat, Hojjat Maleki, Ehsan Moghadamhosseyni, Mahboobeh Tabandeh. Determination of Trace Amounts of Zinc, Iron and Copper by Flame Atomic Absorption after Their Preconcentration Using Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) Coated Alumina Nanoparticles Modified with 3-Mercapto-D-Valin from Environmental Samples. *American Journal of Analytical Chemistry.* 2014, 5, 1228–1238.
25. Akhmad Sabarudin, Osamu Noguchi, Mitsuko Oshima, Keiro Higuchi, and Shoji Motomizu. Application of chitosan functionalized with 3,4-dihydroxy benzoic acid moiety for on-line preconcentration and determination of trace elements in water samples. *Microchim Acta.* 2007, 159, 341–348.
26. Seyyed Amir Mahdi Fathi, Shiva Rostamkhani, Mohammed Reza Yaftian. Determination of trace amounts of copper in water samples by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration on octadecyl-bonded silica membranes modified by dischiff base ligand. *Журн. аналит. химии.* 2010, 65(6), 628–633.
27. Luciano R.M., Bedendo G.C., Carletto J.S., Carasek E. Isolation and preconcentration of Cd(II) from environmental samples using polypropylene porous membrane in a hollow fiber renewal liquid membrane extraction procedure and determination by FAAS. *J. Hazardous Mater.* 2010, 177(1-3), 567–572.
28. Сухарев С.Н., Делеган-Кокайко С.В., Сухарева О.Ю. Атомно-абсорбционное определение алюминия в водах. *Химия и технология воды.* 2010, 32(4), 408–414.
29. Сухарев С.М., Сухарева О.Ю. Визначення алюмінію у природних водах методом електро-термічної атомно-абсорбційної спектроскопії (ЕТААС). *Методи і об'єкти хімічного аналізу.* 2013, 8(3), 143–149.

30. Сухарев С.М. Комплекси металів з органічними похідними гідразину в спектроскопічних методах аналізу природних і технічних об'єктів. Дис. на ... докт. хім. наук. 02.00.02. ФХІ НАНУ, Одеса, 2012. С. 397.

31. Zgoma-Grzeskowiak Agnieszka. Dispersive liquid-liquid microextraction. *Trends Anal. Chem.* 2011, 30(9), 1382–1399.

32. Чундак С.Ю., Сухарев С.М. Салицилиден-гидразоны карбоновых кислот как реагенты для

экстракционно-фотометрического определения алюминия в виде ионных ассоциатов с цианиновыми красителями. *Журн. аналит. химии.* 1997, 52(6), 609–614.

33. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. С. 432.

Стаття надійшла до редакції: 14.09.2016.

## EXTRACTION-ATOMIC-ABSORPTION DETERMINATION OF SOME HEAVY METALS IN NATURAL WATERS

**Sukhareva O.Yu., Delean-Kokajko S.V., Sukharev S.M.**

The processes of microextractional concentration of some heavy metals (Cu, Zn, Pb, Cd) in the form of their coordinational compounds with benzoylhydrazone of salicylaldehyde have been researched. It was shown that effective extraction of heavy metals can occur at pH 3.0-6.5 (a maximal rate of concentration is 10: 1), the extraction is carried out with benzene (dispersion solvent – dymetylformamid). The effectiveness of benzoylhydrazone of salicylaldehyde as modifiers in the method of electrothermal atomic absorption spectroscopy, the use of which facilitates the elimination of matrix interference as well as increase of the value and convergence of analytical signal were specified. A new procedure of extraction-atomic-absorption determination of heavy metals in natural river waters which allows assaying the content of metals at the level of background values and has a satisfactory metrological characteristic was developed and tested.