

**ОБ ОПЫТЕ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ЭКСТРАКЦИИ
И АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ
ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
В МОРСКОЙ ВОДЕ**

Н. П. Морозов, Л. Л. Демина

Метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии широко распространен в различных областях науки и техники. За рубежом он широко применяется при изучении микроэлементного состава морской воды (Burell, 1967; Brewer et al., 1969; Brooks et al., 1967; Славин, 1971). В нашей стране также ведутся подобные исследования. Аналитиков привлекают сравнительная простота, доступность, универсальность и высокая производительность этого метода в сочетании с довольно высокой чувствительностью и точностью анализа.

Наш опыт использования атомно-абсорбционного спектрофотометра фирмы «Хитачи» (Япония), модель 207, показывает, что время и ошибка измерения на приборе во много раз меньше времени, необходимого для подготовки образца (концентрирование или разбавление), и ошибок, возникающих при этом.

В настоящем сообщении рассматриваются вопросы, связанные с отбором, предварительной подготовкой и анализом проб; делается попытка оценить ошибки, возникающие на разных стадиях аналитического процесса.

При знакомстве с литературой по этому вопросу (Виноградов, 1967, Windom et al., 1972) привлекает внимание тенденция уменьшения в хронологическом порядке концентраций многих металлов в океанской воде. Это обстоятельство, вероятно, можно объяснить совершенствованием методов отбора, хранения и анализа проб. С развитием и использованием высокочувствительных методов (например, метод меченых атомов) были установлены факты загрязнения проб следами металлов при отборе воды металлическими батометрами и использовании недостаточно чистых реактивов (Betzer, Pilson, 1970). Было обнаружено также существенное изменение концентрации микроэлементов при длительном хранении проб (Robertson, 1968). Появились следующие рекомендации по отбору, хранению и подготовке проб морской воды для определения тяжелых металлов.

Пробы морской воды должны отбираться батометрами из пластмассы.

Для предотвращения перехода микроэлементов из взвешенного материала в воду, проба должна быть профильтрована через мембранный фильтр с диаметром пор $\sim 0,5$ мкм. Однако позже появилось сообщение Марвина (Marvin et al., 1970) о том, что при фильтрации теряется некоторое количество меди, а данные Спенсера (Spencer, Brewer,

1971), не показали заметных различий в содержании Zn, Cu, Co, Ni и других микроэлементов при анализе фильтрованных и нефильтрованных проб воды из северной части Тихого океана. Лишь содержание Fe в нефильтрованных пробах было на $1 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-4}$ мкг/л больше, чем в фильтрованных. Полученные результаты хорошо согласуются с данными этих же авторов о содержании в пробах взвешенного материала. В связи с этим фильтрацию воды из открытых частей океанов, где содержание взвесей составляет несколько миллиграммов на литр, проводить необязательно. Фильтрация воды из продуктивных районов океанов и тем более из морей обязательна.

Хранить пробы морской воды рекомендуется в посуде из полиэтилена как наиболее чистого материала (Robertson, 1968). Посуду моют смесью концентрированных кислот H_2SO_4 и HNO_3 в соотношении 1:1. Перед закупориванием пробы морской воды должны подкисляться до pH 1,5—2 для предотвращения потерь за счет сорбции на стенках сосудов.

При анализе проб морской воды, как правило, бывает необходимо предварительно сконцентрировать определяемые металлы и отделить их от мешающих анализу элементов основы. Это может быть достигнуто различными методами ионно-обменной хроматографии (Riley, Taylor, 1968), соосаждения (Joiner et al., 1967) или экстракции (Brooks et al., 1967). Мы пользовались экстракционной системой «гексаметилендитиокарбонат гексаметиленаммония—бутиловый эфир уксусной кислоты (ГМДТК ГМАБА)», где первое соединение представляет собой комплексообразователь, а второе — органический растворитель для образующихся комплексов (Цалев и др., 1972).

Пробы морской воды (500 мл) помещают в делительную воронку. После прибавления 15 мл ацетатного буфера и 13,5 мл раствора ГМДТК ГМА-БА воронку встряхивают в течение 10 мин. Затем

пробу отстаивают до разделения фаз, после чего воду сливают в бутыл (ее можно использовать для приготовления стандартов), а органическую фазу — в бюкс. Полученные таким образом экстракты вводят в воздушно-ацетиленовое пламя горелки атомно-абсорбционного спектрофотометра. Источником света являются лампы с полым катодом.

Для приготовления стандартов в делительные воронки отбирают 5 аликвот (по 500 мл) дважды экстрагированной (очищенной от металлов) морской воды. Затем в воронки последовательно вводят 0,25; 0,5; 2,5; 5 и 10 мл раствора, содержащего 1 мкг на 1 л всех определяемых элементов и проводят экстракцию, как описано выше. Полученные экстракты содержат соответственно 0,25; 0,5; 2,5; 5 и 10 мкг на 1 л каждого металла. По результатам фотометрирования стандартов

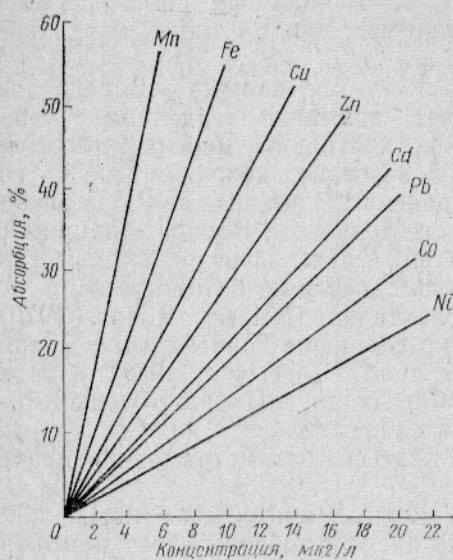


Рис. 1. Калибровочные графики для определения металлов в морской воде.

строят калибровочные графики, по которым рассчитывают концентрации металлов в анализируемых пробах (рисунок).

Предельные концентрации, при которых металлы обнаруживаются по этой методике, составляют (мкг на 1 кг): Mn—0,04, Fe, Cu и Zn—0,1 Pb и Cd—0,2, Co—0,3, Ni—0,4. Воспроизводимость измерений (фотометрирование) для разных металлов также различна и в среднем составляет для Mn±0,6, Zn±0,8, Cd±1,1, Cu±1,6, Co±1,7, Fe±1,8 Ni±2,6, Pb±3%. Ошибка воспроизводимости фотометрирования зависит от концентраций металла, качества излучающей лампы, правильности выбора режимов фотометрирования (условия пламени, воспроизводимости этих режимов и других факторов). Немаловажное значение имеют при этом опыт и интуиция оператора.

Ошибка воспроизводимости экстракции определяется главным образом точностью измерения объемов, соблюдением идентичности условий экстрагирования и прочностью связи ионов металла с комплексообразователем. Относительная ошибка воспроизводимости двух параллельных экстракций (средняя для 25 пар) составляет (в %) для Mn 3,6, для Pb 4,4, для Zn 4,8, для Cd 5, для Ni 5,7, для Co 9,7, для Fe 12,6 и для Cu 15,3. В приведенные ошибки входят ошибки измерений.

Точность метода оценивалась по принципу «введено» и «найдено». Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты определения количества металлов, добавленных к натуральной морской воде, мкг/л

Показатели	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb	Cd	Co	Ni
Количество металла в пробе	14,6	1	<0,1	1,2	<0,2	<0,2	0,3	<0,4
Введено	10	5	5	5	5	5	5	5
Найдено								
1	26,2	5,5	4,2	7,0	4,5	4,8	4,6	4,2
2	23,7	6,4	5,0	7,4	3,2	4,2	4,5	6,2
3	26,6	6,0	4,8	5,0	4,6	4,4	5,0	4,5
4	31,6	6,0	3,8	5,0	3,2	4,0	4,4	5,4
5	27,1	6,0	4,6	6,4	3,2	4,1	5,0	4,5
Среднее	27,0	6,0	4,5	6,1	3,7	4,3	4,7	5,0
S	2,66	0,28	0,26	1,12	0,23	0,22	0,28	0,82
t, %	8,9	4,7	5,8	18,4	6,4	5,1	6,0	16,4

Следует отметить, что емкость добавляемого к пробе количества экстрагента составляет 300 мкг, поэтому при больших концентрациях в пробе одного или нескольких металлов (темный цвет экстрактов) необходимо проводить две-три-четыре повторных экстракции. Найденные концентрации металлов в каждом экстракте суммируются. При этом следует иметь в виду, что соотношения элементов в экстрактах неодинаковы. Например, первый экстракт по сравнению с последующими может содержать относительно больше Zn, Cd и относительно меньше Cu, Ni и Co (табл. 2).

Описанную методику можно использовать при извлечении из пробы морской воды лишь той части металлов, которая находится в виде двухвалентных ионов. Но интересно иметь представление об общем количестве каждого металла в пробе. Для этого были проведены эксперименты с кипячением и упариванием нескольких проб морской воды

(500 мл) в присутствии концентрированных особо чистых кислот (5 мл H_2SO_4 и 5 мл HNO_3). Предварительные результаты показали, что экстрагируемая форма составляет (в % от общего количества металла): для Zn 78—85, Fe 55—60, Cu 30—65, Ni 20—40, Pb 5—15; содержание Co, Cd и Mn в этих пробах до кипячения и после соответствовало предельным концентрациям, при которых эти металлы обнаруживаются.

Таблица 2

Количества металлов в первом и втором экстрактах одной и той же пробы воды Каспийского моря, мкг/л

Fe			Zn			Cu			Ni			Co			Pb			Cd		
I	II	Σ	I	II	Σ	I	II	Σ	I	II	Σ	I	II	Σ	I	II	Σ	I	II	Σ
212	184	396	3,2	2,0	5,2	2,15	5,45	7,60	2,2	5,4	7,6	0,35	0,7	1,05	1,2	1,2	2,4	1,0	0,7	1,07
210	200	410	4,0	1,4	5,4	1,15	6,65	7,80	2,2	5,0	7,0	0,35	0,9	1,25	1,2	1,2	2,4	1,3	0,7	2,0

Результаты определения металлов в водах Черного моря хорошо согласуются с данными других авторов (Spencer, Brewer, 1972). При использовании описанного метода для изучения содержания и распределения указанных методов в водах Белого, Балтийского, Северного, Черного, Азовского, Каспийского морей и Атлантического океана было установлено, что он вполне пригоден для контроля загрязнения морской среды переходными и тяжелыми металлами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М., «Наука», 1967, 126 с.
- Славин У. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Пер. с англ. «Химия», 1971, 207 с.
- Цалев Д. Л., Алимьярин И. П., Нейман С. И. Применение гексаметилендитиокарбамина гексаметиленаммония для экстракционно-абсорбционного анализа. Сообщение 2. Определение микроэлементов в морской воде.— «Журнал аналит. химии», 1972, т. 27, № 6, с. 1226.
- Betzer P. R., M. E. A. Pilson. A Nansen bottle—a major contributor to reported concentrations of particulate iron in sea water. Deep. Sea Res. 1970, № 17, pp. 617—674.
- Brewer P. G., D. W. Spencer, G. L. Smith. Determination of trace elements in sea water by atomic-absorption spectroscopy. Atomic Abs. Spectr. ASTM-STP 443, American Society for Testing and Material, 1969, pp. 70—77.
- Brooks R. R., B. I. Presly, J. R. Kaplan. APDC—MIBK extraction system for determination of trace elements in saline waters by atomic-absorption spectroscopy. Talanta, 1967, v. 14, pp. 809—816.
- Burrell D. C. Trace elements in marine waters by atomic absorption spectroscopy. Anal. Chim. Acta, 1967, v. 38, № 3, pp. 447—455.
- Eicholz G. G., A. N. Golly, L. W. Elston. Problems in trace element analysis in water. Water Resour. Res., 1966, v. 2, № 3, pp. 561—566.
- Joyner T., M. L. Healy, K. D. Cha, T. Koyanagi. Preconcentration for trace analysis of sea water. Environ. Sci. and Technol. 1967, v. 1, № 5, pp. 417—424.
- Marvin K. T., R. R. Proctor, R. A. Neal. Some effects of filtration on the determination of copper in fresh water and sea water. Limnol and Oceanogr., 1970, v. 15, № 2, pp. 320—325.
- Riley J. P., D. Taylor. Complexing resins for concentration of trace elements and their analytical using by AAS. Anal. Chim. Acta, 1968, v. 40, № 3, pp. 479—485.
- Robertson D. E. The adsorption of trace elements in sea water on various container surfaces. Anal. Chim. Acta., 1968, v. 42, № 3, pp. 533—536.
- Spencer D. W., P. G. Brewer. Vertical advection-diffusion and redox poten-

tial as controls on the distribution of Mn and other trace metals dissolved in waters of the Black Sea, *J. Geoph. Res.* 1971, v. 76, № 24, pp. 5877—5892.

Windom H. L., R. G. Smith. Distribution of cadmium, cobalt, nickel and zinc in South Eastern United States continental shelf waters. *Deep Sea Res.*, 1972, v. 19, pp. 727—730.

SUMMARY

Recommendations on conditions of selection, storage and analysis of seawater samples are given. The method of extracting metals (zinc, iron, copper, manganese, nickel, cobalt, lead and cadmium) through the system of hexamethylenammonium hexamethylenedithiocarbamate in butyl acetate and the subsequent atomic-absorption analysis of extracts obtained are quoted. The analysis of errors emerging at various stages of the analytical process is shown. The method recommended may be applied to control contamination of marine environment with transient and heavy metals.