

Изобретение относится к способам определения микроколичеств тяжелых металлов и может быть использовано для анализа поверхностных, подземных и питьевых вод при проведении мониторинга окружающей среды.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемым результатам является способ, основанный на фильтровании анализируемой пробы через сорбционный фильтр, содержащий 2,2'-диаминодиэтиламиногруппы, привитые на целлюлозные фильтры. По известному способу [1] определение тяжелых металлов в водах проводят следующим образом: в лабораторных условиях изготавливают сорбционные фильтры путем многостадийной обработки целлюлозных фильтров БАТМАН-41 хлорокисью фосфора (V), диметилформамидом, диаминодиэтанололамином. Затем 1,0л анализируемой воды с pH 7-8 фильтруют через изготовленный сорбционный фильтр со скоростью 1мл/мин·см<sup>2</sup>. Фильтр высушивают при комнатной температуре и подвергают рентгенофлуоресцентному анализу. При скорости фильтрования 1мл/мин·см<sup>2</sup> продолжительность концентрирования равна 100-110мин; объем пробы равен 1,0л, площадь рабочей поверхности сорбционного фильтра 10см<sup>2</sup>, или соответственно 0,3л при рабочей поверхности 3см<sup>2</sup>. Общее время анализа одной пробы 150-170мин. Коэффициент концентрирования Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cr составляет  $1 \cdot 10^4$ , степень извлечения металлов 90-100%, чувствительность определения 0,5-1,0мкг/л.

Основным недостатком способа [1] является длительность процесса концентрирования. Кроме того, сорбционные фильтры, полученные в лабораторных условиях, существенно различаются от партии к партии по сорбционным свойствам.

Задачей изобретения является разработка способа определения тяжелых металлов в воде, в котором дополнительное использование комплексообразователя в сочетании с сорбционным фильтром иной природы позволило бы обеспечить высокую экспрессность определения тяжелых металлов при достижении высокой чувствительности. Это, в свою очередь, обеспечит оперативный контроль качества поверхностных, подземных и питьевых вод при проведении мониторинга окружающей среды.

Поставленная цель решается тем, что в способе определения тяжелых металлов в воде, включающем концентрирование фильтрованием через сорбционный фильтр и последующее измерение интенсивности рентгенофлуоресценции концентрата, по которой судят о количестве металла, согласно изобретению, предварительно в анализируемую пробу вводят органический реагент 1-(2-тиазолил-азо)-нафтол-2 и фильтрование проводят через ацетилцеллюлозный или нитроцеллюлозный мембранный фильтр.

Установлено, что при фильтровании растворов, содержащих микроколичества Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Mn и 1-(2-тиазолил-азо)-нафтол-2 (ТАН), через заявляемые мембранные фильтры, последние равномерно окрашиваются в коричнево-фиолетовый цвет разной интенсивности в зависимости от концентрации элементов в растворе. Рентгенофлуоресцентное измерение окрашенных мембранных фильтров, а также анализ фильтрата методом атомно-абсорбционной спектроскопии показывают, что на мембране выделяется 91-100% введенных в раствор элементов. Полнота выделения тяжелых металлов из раствора не зависит от размера пор фильтра в интервале 0,3-0,9мкм, а определяется скоростью фильтрования.

Концентрат микроколичеств тяжелых металлов представляет собой тонкий слой на поверхности мембраны, гладкий, однородный, массой не более 5мг/см<sup>2</sup>, что соответствует требованиям "тонкого" образца. Концентрат хорошо удерживается поверхностью мембранного фильтра, не растрескивается и не осыпается при хранении и транспортировке.

Использование вместо ТАН других органических реагентов не позволяет достичь требуемого технического результата: например, групповые органические реагенты тио-оксин и 1-(2-пиридил-азо)-нафтол-2 (ПАН), образующие с тяжелыми металлами труднорастворимые комплексные соединения, не выделяют количественно их из разбавленных водных растворов.

Принципиально важным для заявляемого способа является выбор сорбционного фильтра. На основании сравнения сорбционных свойств мембранных фильтров из различных материалов (ацетил- и нитроцеллюлоза, поливинилхлорид, полиамид, лавсан и др.) установлено, что оптимальными с точки зрения обеспечения полноты выделения тяжелых металлов и экспрессности процесса концентрирования являются стандартные ацетил- и нитроцеллюлозные мембранные фильтры. При этом скорость фильтрования анализируемых проб через вышеуказанные сорбционные фильтры не должна превышать 7,0мл/мин·см<sup>2</sup>, что гарантирует степень извлечения определяемых элементов 91-100%. Следует отметить, что стандартные ацетил- и нитроцеллюлозные мембранные фильтры ранее не использовались как сорбционные фильтры для концентрирования микроколичеств тяжелых металлов из вод.

Увеличение скорости фильтрования анализируемой пробы через сорбционный фильтр в заявляемом способе по сравнению с прототипом [1] оказалось возможным благодаря рациональному сочетанию органического реагента и сорбционного фильтра, обеспечивающему высокую скорость сорбционного процесса при выделении 91-100% тяжелых металлов.

Повышение экспрессности способа концентрирования тяжелых металлов из вод не приводит к снижению чувствительности анализа по сравнению с прототипом. Чувствительность определения Cd, Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Pb рентгенофлуоресцентным методом в сочетании с предлагаемым способом их концентрирования составляет 0,5мкг/л при объеме пробы 0,5л.

Способ определения тяжелых металлов в воде реализуется следующим образом: к 0,1-0,5л анализируемой пробы (объем пробы зависит от содержания в ней тяжелых металлов) прибавляют 0,25%-ный раствор ТАН в диметилформамиде, устанавливают pH  $8,2 \pm 0,2$  и через 5 мин раствор фильтруют через ацетил- или нитроцеллюлозный мембранный фильтр со скоростью 6-7мл/мин·см<sup>2</sup>. Рентгенофлуоресцентные измерения проводили на установке "Контроль", изготовленной СКТБ Института ядерных исследований НАН Украины. Время концентрирования определяется объемом анализируемой пробы и составляет 6-24 мин при объемах пробы 0,1-0,5л соответственно.

Примеры конкретного определения металлов в воде.

Пример 1. Для достижения максимальной чувствительности определения анализировали пробу объемом 0,5л. К 0,5л 5 питьевой воды, предварительно очищенной от следов тяжелых металлов, введена добавка

стандартных растворов, обеспечивающая концентрацию 2мкг/л Fe, Co, Ni и 4мкг/л Pb. К полученной пробе добавляли 5,0мл раствора ТАН, устанавливали pH 8,2 и фильтровали через ацетилцеллюлозный мембранный фильтр с размером пор 0,4мкм со скоростью 7мл/мин·см<sup>2</sup>. Время концентрирования - 24 мин. Результаты анализа концентрата представлены в табл. 1, пример 1. Относительная погрешность определения не превышает 20%.

Пример 2. Для определения тяжелых металлов на уровне предельно-допустимой концентрации достаточно иметь пробу объемом 0,1л. При этом чувствительность определения составляет 5мкг/л, а время концентрирования уменьшается до 6мин. К 0,1л бидистиллированной воды, в которую введено по 10мкг Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, что соответствует их содержанию 0,1мг/л, прибавляли 1,0мл раствора ТАН, устанавливали pH 8,2 и фильтровали через ацетилцеллюлозный мембранный фильтр с размером пор 0,6 мкм. Время фильтрования - 6мин. Результаты приведены в табл. 1, пример 2. Относительная погрешность измерения массовой концентрации металлов находится в интервале 3-20%.

Пример 3. К 0,25л бидистиллированной воды, в которую введено по 5мкг Fe, Zn, Pb, что соответствует концентрации 0,02мг/л, прибавляли 2,5мл раствора ТАН, устанавливали pH 8,2 и фильтровали через нитроцеллюлозный мембранный фильтр с размером пор 0,5-0,7мкм со скоростью 7мл/мин·см. Результаты определения приведены в табл. 1, пример 3. Относительная погрешность равна 6-18%.

Пример 4. Проведено определение тяжелых металлов в двух пробах подземной воды. К 0,5 л пробы добавляли 5,0 мл раствора ТАН, устанавливали pH 8,2 фильтровали через ацетилцеллюлозный мембранный фильтр с размером пор 0,6 мкм со скоростью 7 мл/мин см. Время фильтрования-21 мин. Результаты анализа приведены в табл. 2, пробы 1 и 2 и сопоставлены с данными атомно-абсорбционного определения.

Сопоставление основных химико-аналитических характеристик заявляемого и известного [1] способов определения тяжелых металлов рентгенофлуоресцентным методом приведено в табл. 3.

Сопоставление заявляемого способа определения тяжелых металлов с известным [1] показало что время концентрирования одной пробы сократилось в 5 раз, общее время анализа уменьшилось в 3 раза при чувствительности определения равной 0,5мкг/л, одинаковой по способу [1] и заявляемому способу.

Кроме того, имеет место упрощение способа концентрирования тяжелых металлов, поскольку в качестве сорбционного фильтра используются стандартные ацетил- и нитроцеллюлозные мембранные фильтры, не требующие предварительной обработки или химической модификации. Это делает предлагаемый способ определения тяжелых металлов в водах и, в частности, способ концентрирования для рентгенофлуоресцентного анализа, доступным для массовых анализов и позволяет использовать его в мониторинге окружающей среды.

**Таблица 1**

**Результаты определения тяжелых металлов в модельных смесях рентгенофлуоресцентным методом (n = 3, P = 0,95)**

№ пробы	Металл	Введено, мкг	Найдено, мкг	S <sub>r</sub>	Отн.погр., %	Продолжительность, конц.мин
1	железо	1,0	0,8±0,3	0,15	20	24
	кобальт	1,0	0,9±0,2	0,08	9	
	никель	1,0	0,8±0,3	0,15	20	
	свинец	2,0	1,6±0,5	0,10	20	
2	железо	10,0	9,1±1,1	0,05	9	
	кобальт	10,0	8,0±2,4	0,12	20	

Продолжение табл. 1

№ пробы	Металл	Введено, мкг	Найдено, мкг	S <sub>r</sub>	Отн.погр., %	Продолжи- тельн. конц.мин
3	никель	10,0	8,5±1,8	0,09	12	6
	медь	10,0	8,9±1,4	0,06	11	
	цинк	10,0	9,7±0,8	0,03	3	
	свинец	10,0	9,3±1,0	0,04	7	
	железо	5,0	4,7±0,5	0,04	6	
	цинк	5,0	5,5±0,8	0,06	10	11
	свинец	5,0	4,1±1,0	0,10	18	

Т а б л и ц а 2

Результаты определения тяжелых металлов в природной воде рентгено-  
флуоресцентным и атомно-абсорбционным методами

№ пробы	Определяемый элемент	Рентгенофлуоресцентным методом		Атомно-абсорб- ционным мето- дом
		найдено, мкг/л	S <sub>r</sub>	найдено, мкг/л
1	железо	240±22	0,04	290
2	медь	5±2	0,16	менее 10
	цинк	8±2	0,10	менее 10
	свинец	10±3	0,12	менее 20
	железо	33±4	0,05	38
	марганец	18±6	0,13	25
	медь	5±2	0,16	менее 10
	цинк	12±3	0,10	14

РФА выполнен при n=3, P = 0,95.

Т а б л и ц а 3

Химико-аналитические характеристики	Заявляемый способ	Способ прототипа [1]
Определяемые элементы Сорбционный фильтр	Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb Стандартные ацетил- и нитроцеллюлозные мембранные фильтры	Fe, Co, Ni, Cr, Cu, Zn, Pb Фильтр, модифицированный 2,2'-диаминодиэтиламино-группами

Химико-аналитические характеристики	Заявляемый способ	Способ прототипа [1]
Коэффициент концентрирования	$5 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$
Объем анализируемой пробы, л	0,5	0,3
Время концентрирования фильтрованием, мин	21	100
Время рентгенофлуоресцентного измерения, мин	30	50
Общее время анализа, мин	50	150
Предел обнаружения, мкг/л	0,5	0,5-1,0