

**Іщенко В.М.,  
Панчук Т.К.,  
Полумбрик О.М.**

## **Аналіз природних вод на вміст Хрому**

Національний університет харчових технологій,  
Національний університет біоресурсів і природокористування України

Для екології важливе значення має визначення окремих елементів, їх сполук в об'єктах довкілля. Це пов'язано з тим, що майже всі елементи Періодичної системи входять до складу живих тканин, причому кожен елемент може відігравати двояку роль – біогенну і токсичну. Хром є важливим мікробіогенним елементом, який відіграє роль активатора ферментів і вітамінів. Для організму людини отруйними є сполуки Хрому VI, які викликають подразнення і запалення слизової оболонки носа, а при тривалій дії викликають загальне захворювання організму [1]. Вміст Хрому в природних водах коливається в межах  $n \cdot 10^{-1}$  -  $n \cdot 10^1$  мкг/л. Для питної води гранично допустима концентрація становить 0,5 мг/л для Хрому(III) і 0,05 мг/л для Хрому(VI) [2].

Тому, питання швидкого і ефективного визначення Хрому в природних водах є актуальним. Поширеним методом визначення загального вмісту Хрому є фотометричний метод з дифенілкарбазидом [3], який застосовують при концентраціях Хрому від 0,01 до 1 мг/мл. Більш експресним і чутливим методом є атомно-абсорбційний аналіз, який широко застосовується для визначення Хрому в різних матеріалах і об'єктах довкілля [4,5]. В наш час все більш широке застосування набуває неполуміновий спосіб атомізації - електротермічний у графітовій кюветі (ЕТААС метод) [6, 7].

Чутливість методу ЕТААС для прямого визначення Хрому в природних водах може бути недостатньою. У цьому випадку необхідно використовувати концентрування. Одним із поширених методів концентрування природних вод є випаровування, яке не потребує складного устаткування та дефіцитних реактивів. Оскільки природні води можуть бути різні за макрокомпонентним складом, а при випаровуванні вміст макрокомпонентів буде збільшуватись, то при подальшому електротермічному атомно-абсорбційному аналізі матричний склад може проявляти депресуючу або стимулюючу дію на визначення Хрому [8, 9]. У випадках, де після випаровування може бути сильний вплив макрокомпонентного складу природної води, використовують метод стандартних добавок. В монографії [8] наводяться дані дослідження впливу добавок органічних комплексоутворюючих реагентів на аналітичний сигнал

і показано, що за допомогою цих реагентів можна модифікувати і знешкодити вплив основи об'єктів, що аналізуються.

Мета роботи - визначити оптимальні умови атомізації Хрому у графітовій кюветі; дослідити вплив макрокомпонентного складу природних вод на аналітичний сигнал Хрому; розробити методику атомно-абсорбційного визначення Хрому в природних водах з попереднім концентруванням шляхом випаровування останніх та подальшою атомізацією концентрату у графітовій кюветі.

Роботу проводили на спектрофотометрі «Сатурн-3П-1». Реєстрацію аналітичного сигналу вели за допомогою програмного забезпечення виробництва НВО «Семі» (м. Суми).

В таблицях 1 і 2 наведено умови роботи спектрофотометра «Сатурн 3 П1» та температурна програма визначення Хрому. У роботі використовували дейтерієвий коректор неселективного поглинання і захисний інертний газ – аргон кваліфікації "ч.д.а."

**Таблиця 1. Умови роботи спектрофотометра «Сатурн 3 П1» при визначенні Хрому**

Аналітична лінія Cr, нм	357,9
Щілина монохроматора, нм	0,2
Струм лампи, мА	20
Час інтегрування сигналу, с.	3

**Таблиця 2. Температурна програма визначення хрому ЕТААС-методом (Об'єм проби 10 мкл)**

Крок програми	Температура, К	Час, с.	Вихід газу, дм <sup>3</sup> /хв
Висушування проби	343	10	3
Висушування проби	373	15	3
Піроліз	873	5	3
Атомізація	2773	5	-
Очистка кювети	2373	3	3

Дослідження показали, що за оптимальних умов величина аналітичних сигналів для Хрому III і Хрому VI практично однакова і перебуває у межах допустимої похибки приладу. Тому подальші дослідження проводили з розчинами, що містили Хром (III). Стандартний розчин Хрому (2 мг/мл) готували розчиненням точної наважки металічного хрому кваліфікації «хч» у хлоридній кислоті кваліфікації «хч».

Відомо, що основними макрокомпонентами природних вод є гідрогенкарбонат, сульфат-, хлорид-, фосфат- іони, а також такі катіони, як  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  [3]. Для дослідження впливу названих іонів на атомізацію Хрому брали таку їх концентрацію, яка може бути в природних водах низької мінералізації з врахуванням їх концентрування шляхом випаровування із об'єму 0,5 - 1,0 л води до об'єму 25 мл. Гідрогенкарбонати при обробці концентрату кислотою розкладаються. Хлорид-, нітрат-, сульфат- і фосфат- іони при цьому накопичуються у концентраті. Було перевірено вплив вказаних аніонів на атомізацію Хрому при встановлених оптимальних умовах. Для цього створювали серію штучних розчинів, в яких концентрацію аніонів імітували солями амонію. Виходили з того, що на останній стадії піролізу ( $t^0 = 600^\circ\text{C}$ ) амонійні солі розкладаються і видаляються із робочої зони під час продування кювети захисним інертним газом, а в матриці залишається компонента аніону. Одночасно, через всі стадії аналізу завжди проводили розчин контрольного досліджу. Результати досліджень наведені на рис. 1.

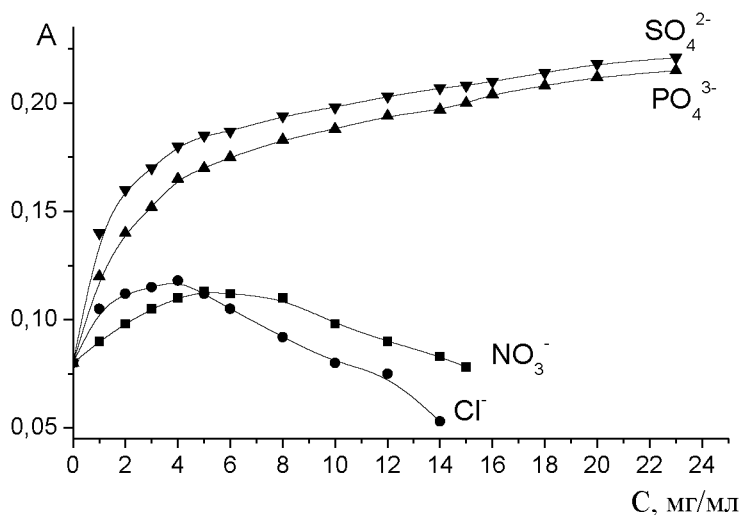


Рис. 1. Вплив аніонної компоненти природних вод на атомізацію Хрому.  $C(\text{Cr}^{3+}) = 0,08$  мкг/мл.

Як видно із рисунка, збільшення концентрації хлорид- та нітрат-іонів призводить до деякого збільшення аналітичного сигналу Хрому. Так при вмісті хлорид- і нітрат- іонів 5 мг/мл, аналітичний сигнал Хрому підвищується на 40%, але при подальшому збільшенні концентрації цих аніонів до 15 мг/мл просліджується значна депресуюча дія на абсорбцію Хрому. Сульфат- і фосфат- іони збільшують аналітичний сигнал Хрому майже удвічі, а при їх концентрації більше 5 мг/мл спостерігається повільне зростання величини абсорбції.

Було вивчено вплив катіонної компоненти природних вод. Концентрацію катіонів створювали таку, яка може бути максимальною при випаровуванні природних вод з об'єму 1,0 л води до об'єму 25 мл. На рис.2 наведено результати досліджень впливу хлоридів деяких металів на

атомізацію Хрому. Видно, що катіони Феруму стимулюють процес атомізації Хрому із хлоридних і нітратних розчинів. Таку ж дію має катіон Натрію в хлоридних розчинах, хоча в нітратних розчинах при вмісті іонів Натрію більше 1 мг/мл настає стабілізація аналітичного сигналу Хрому. Катіони Кальцію і Магнію, як в хлоридних, так і в нітратних розчинах, спочатку різко збільшують величину абсорбції Хрому, після чого вона стабілізується. Збільшення вмісту Калію практично не впливає на процес атомізації Хрому, що дає можливість використання солей Калію, як модифікаторів матриці природних вод. Цей факт було перевірено на штучних розчинах природних вод з різною мінералізацією (від 0 до 3 г/л). Додаткові досліді показали, що використовуючи штучні розчини, з добавкою калій хлориду, можна проводити аналіз природних вод на вміст Хрому за калібрувальним графіком.

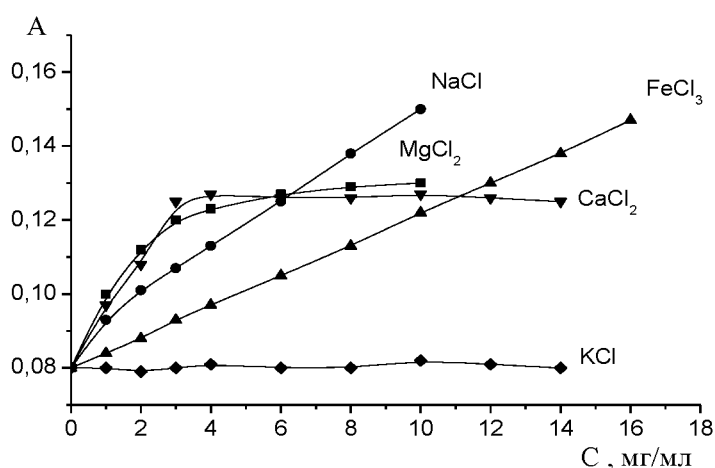


Рис. 2 Атомізація Хрому з хлоридних розчинів у присутності катіонної компоненти.  $C(\text{Cr}^{3+}) = 0,08$  мкг/мл.

Проведені дослідження дозволили розробити методику визначення Хрому атомно-абсорбційним методом з використанням електротермічного атомізатора, яка полягала в наступному.

Пробу води відбирають відповідно до ГОСТ 17.1.5-85. Пробопідготовку проводять наступним чином: 1,0 л води випаровують порціями в скляному стакані місткістю 0,7-1,0 л, в який було поміщено кілька порцелянових кип'ятильників для прискорення випаровування. Коли в стакані лишиться приблизно 5-10 мл води, додають 1-2 мл концентрованого розчину  $\text{HNO}_3$  кваліфікації «хч» і кількісно переносять в мірну колбу місткістю 25 мл. Потім додають модифікуючий розчин з врахуванням, щоб концентрація іонів Калію становила 7,8 мг/мл, доводять до мітки дистильованою водою, перемішують і подають в атомізатор спектрофотометра. Концентрацію Хрому в досліджуваних розчинах визначають за градувальним графіком, який будують за штучними розчинами. Останні готують таким чином: в серію мірних колб місткістю 25 мл вносять стандартний розчин Хрому в межах 0,01-0,1 мкг/мл, додають

модифікуючий розчин з розрахунку, щоб концентрація іонів Калію становила 7,8 мг/мл, додають по 2 мл концентрованого розчину  $\text{HNO}_3$ , доводять дистильованою водою до мітки, перемішують і аналізують за апаратних умов встановлених раніше.

За даною методикою проаналізовано природні води в м. Києві. Отримані результати наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Результати аналізу природних вод розробленою методикою, мг/л  
( $P=0,95$ ,  $n=3$ )

Місце відбору проби	Вміст Хрому $\bar{X} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$
м. Київ, Голосієво, артезіанське джерело, 115 м	0,083±0,002
м. Київ, вул. Кіквідзе, артезіанське джерело, 90 м	0,063±0,001
м. Київ, Совки, джерело	0,11±0,02
м. Київ, Нижні Сади 11, криниця, 6 м	0,10±0,01
м. р. Либідь, в районі Столичного шосе	0,29±0,02

### Література

1. Рейли К. Металлические загрязнения пищевых продуктов: Пер. с англ. – М.: Агропромиздат, 1985. – 184 с.
2. Беспямятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.
3. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища. –К.: Либідь, 1996. – 304 с.
4. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М.: Техносфера, 2009. – 783 С.
5. Ying Gu and Xiashi Zhu Speciation of Cr(III) and Cr(VI) ions using a  $\beta$ -cyclodextrin-crosslinked polymer micro-column and graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Microchimica Acta*. – 2011. – Vol.173, Issue 3-4, – P.433-438.
6. Teresa Siles Cordero, Elisa I. Vereda Alonso, Amparo Garcera de Torres and Joser M. Cano Pavorn Development of a new system for the speciation of chromium in natural waters and human urine samples by combining ion exchange and ETA-AAS // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2004. – Vol. 19. – P. 398–403.
7. Irina Karadjova Determination of Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and Pb in natural waters, alkali and alkaline earth salts by electrothermal atomic absorption spectrometry after preconcentration by column solid phase extraction // *Microchimica Acta*. – 1998. – 1998. – Vol. 130. – P.185-190.

8. Алемасова А. С. Высокотемпературные процессы превращения комплексообразователей и комплексов металлов в атомно-абсорбционном анализе. - Донецк, 1997.

9. Wang Fuyi and Jiang Zucheng Study of the determination of trace amounts of chromium by electrothermal atomic absorption spectrometry with a poly(tetrafluoroethylene) slurry as a chemical modifier // Anal. At. Spectrom. – 1998. – Vol.13. – P.539–542.

Розроблено методику електротермічного атомно-абсорбційного визначення Хрому в природних водах з різною мінералізацією. Досліджено вплив макрокомпонентного складу природних вод на атомізацію в графітовій кюветі. Встановлено, що оптимальним хімічним модифікатором при електротермічному визначенні Хрому в природних водах є калій хлорид з концентрацією в розчині 0,2 моль/л. Методику перевірено на модельних розчинах, а також на реальних об'єктах природних вод.