

УДК 543.421:504.064

Сухарев С.М., д.х.н., проф.

ВИЗНАЧЕННЯ ДЕЯКИХ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ДОННИХ ВІДКЛАДАХ РІЧКИ БОРЖАВА МЕТОДОМ АТОМНО- АБСОРБЦІЙНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

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

Донні відклади річок можна розглядати як критерій їх асимілюючої ємності, причому вміст важких металів (ВМ) у донних відкладах залежить від багатьох критеріїв, таких як геохімічні особливості басейну річок, вміст гумінових речовин, тощо [1-4]. Контроль вмісту ВМ у донних відкладах річок за їх течією дозволяє оцінити міграційні процеси, виявляти джерела надходження ВМ, а також зони їх можливої акумуляції [5, 6]. При цьому важливу роль відіграє раціональний вибір ділянок дослідження, схеми пробопідготовки та методу визначення ВМ. Якщо вибір ділянок дослідження, відбір і підготовка проб донних відкладів до аналізу є відносно стандартизованими етапами аналізу [7], то вибір методу визначення ВМ залишається відкритим питанням. Серед методів визначення ВМ у об'єктах довкілля найбільш поширеним є електротермічний варіант методу атомно-абсорбційної спектроскопії (ЕТААС). В той же час, метод ЕТААС має два основні недоліки, які пов'язані з недостатньою відтворюваністю аналітичного сигналу, а також можливими матричними завадами [8-10]. Для вирішення цих проблем найбільш часто застосовують хімічні модифікатори, серед яких сполуки паладію або інших металів платинової групи [11-14], органічні реагенти [15, 16], тощо. Внаслідок значної вартості сполук паладію їх застосування при проведенні масових моніторингових досліджень є недоцільним, а органічні реагенти, як хімічні модифікатори, не завжди є достатньо ефективними. Тому пошук нових хімічних модифікаторів при визначенні ВМ методом ЕТААС є актуальним завданням.

Метою даної роботи є апробація нових хімічних модифікаторів при визначенні ВМ у донних відкладах річки Боржава методом ЕТААС на основі поєднання сполук нікелю та бензоїлгідрозону піровиноградної кислоти. Подібні дослідження представлені лише для визначення алюмінію [17]. Крім того, детальні дослідження донних відкладів річки Боржава по розподілу вмісту важких металів за всією течією (від витoku до гирла) не проводились, а лише окремі дослідження в межах НПП «Зачарований край» [18]. Тому дослідження такого типу є актуальними.

Експериментальна частина

Визначення ВМ проводили методом ЕТААС на атомно-абсорбційному комплексі КАС-120.1 (спектрометр С-115М та приставка «Графіт-2») з дейтерієвим коректором фону. Дозування розчинів проби (10-20 мкл) здійснювали автоматичним дозатором, застосовували звичайні графітові кювети (без платформи і спеціального покриття), як захисний газ використовували високоочищений аргон. Джерела резонансного випромінювання – лампи порожнистого катоду.

Визначення ВМ проводили за таких умов ($\lambda_{\text{рез}}$, нм / ширина щілини, нм): Cu – (324,8/0,4); Pb – (283,3/0,4); Zn(213,9/0,7); Cd – (228,8/0,7). Температура атомізації: Cu, Pb, Zn – 2400°C; Cd – 2300°C; Cr – 2800°C. Очистку графітової кювети проводили при 3000°C протягом 5 с. Час вимірювання аналітичного сигналу $\tau = 3$ с, температура термообробки (піролізу) у межах 500-1200°C ($\tau = 5-15$ с) проводилась у потоці аргону.

Вихідні стандартні розчини металів готували з Державних стандартних зразків розчинів металів (ДСЗУ 022.47-96, ДСЗУ

022.63-96; ДСТУ 022.54-96; ДСТУ 022.42-96). Розчини менших концентрацій одержували відповідним розведенням вихідних.

Порівняльні визначення ВМ методом атомно-абсорбційної спектроскопії проводили на приладі «Solaar-M».

Як хімічні модифікатори використали натрієву сіль бензоїлгідрозону піровиноградної кислоти (БГПВ) та нітрат нікелю (НН). Вихідні водні розчини модифікаторів (0,01 моль/дм³) одержували розчиненням їх точної наважки (терези «Sartorius Talent»). Вихідний розчин нітрату нікелю підкислювали до рН~2 нітратною кислотою. Кваліфікація реагентів – не нижче «чда».

Ефективність хімічних модифікаторів оцінювали за зміною величини аналітичного сигналу ВМ (площа) за формулою [13]:

$$\Delta A = \frac{A}{A_0},$$

де A – абсорбційність ВМ в присутності модифікаторів, A_0 – відповідна абсорбційність ВМ без модифікаторів.

Зразки проб донних відкладів річки Боржава (від витоків до гирла) відбирали за стандартною методикою [19], а підготовку проб – за [20]. Відбір проб донних відкладів проводили протягом осіннь 2014 – літо 2015 років щомісячно. Ділянки відбору проб за течією річки обирали з кроком 5-10 км з урахуванням морфології річки.

Результати та їх обговорення

Першим етапом дослідження було вивчення впливу хімічних модифікаторів на аналітичний сигнал ВМ при їх визначенні методом ЕТААС. Було з'ясовано, що поєднання БГПВ з НН призводить до підвищення величини аналітичного сигналу ВМ та зростання їх збіжності. Крім того, максимальна температура термообробки (без втрати визначуваного компоненту) при застосуванні БГПВ + НН сягає 1100°C (для Cu) та 800°C (для Zn, Pd, Cd). Результати вивчення впливу хімічних модифікаторів на аналітичний сигнал ВМ у методі ЕТААС представлено у табл. 1.

Таблиця 1. Вплив модифікаторів на визначення ВМ методом ЕТААС ($n=6$; $P=0,95$)

ВМ	Модифікатор	$t_{\text{тп}}$, °C	A	S	ΔA
Cu	-	450	0,305	0,013	-
	БГПВ*	1000	0,648	0,007	2,12
	НН	650	0,421	0,011	1,38
	БГПВ+НН	1200	1,388	0,006	4,55
Zn	-	350	0,312	0,014	-
	БГПВ**	500	0,902	0,011	2,89
	НН	450	0,449	0,011	1,44
	БГПВ+НН	800	1,223	0,007	3,92
Cd	-	500	0,481	0,013	-
	БГПВ*	550	0,558	0,009	1,16
	НН	550	0,572	0,011	1,19
	БГПВ+НН	800	1,549	0,008	3,22
Pb	-	500	0,451	0,010	-
	БГПВ*	500	0,374	0,008	0,83
	НН	600	0,474	0,010	1,05
	БГПВ+НН	800	0,938	0,07	2,08

Примітка. $C_{\text{ВМ}} = 0,1$ мг/дм³ (Cu), 0,005 мг/дм³ (Zn), 0,05 мг/дм³ (Cd), 0,1 мг/дм³ (Pb); * – дані роботи [16]; ** – дані роботи [15]; $t_{\text{тп}}$ – максимальна температура термообробки (без втрати визначуваного компоненту); S – стандартне відхилення; ΔA – усереднені дані зміни значення величини аналітичного сигналу ВМ ($\pm 10\%$); концентрація модифікаторів – 0,05 моль/дм³.

Аналіз даних табл. 1 показує, що використання як модифікатору НН є малоефективним, як і недостатньо ефективним є використання модифікатору БГПВ. В

той же час, поєднання БГПВ+НН дозволяє підвищити величину аналітичного сигналу ВМ та їх збіжність. Зростання температури термообробки до 800°C (для Zn, Cd, Pb) та

1200°C (для Cu), при поєднанні БГПВ+НН, дозволяє усувати вплив основних компонентів матриці досліджуваного об'єкту, зокрема органічних кислот, білків, тощо. Надалі як температуру термообробки обирали 800°C.

Таким чином комбінований модифікатор (БГПВ+НН) може бути рекомендований для визначення ВМ методом ЕТААС, причому цей хімічний модифікатор є як ефективним, так і доступним для проведення масових моніторингових досліджень.

Механізм дії комбінованого модифікатора, очевидно, є аналогічним, як описано у роботі [17].

Наступним етапом роботи була оцінка метрологічних характеристик методики визначення ВМ методом ЕТААС з використанням комбінованого модифікатора. Для цього, визначення вмісту ВМ у донних відкладах р. Боржава проводили як за розробленою методикою, так і за стандартною методикою [20], яка передбачає визначення ВМ полум'яним варіантом методу атомно-абсорбційної спектроскопії.

Результати апробації методики визначення ВМ у донних відкладах методом ЕТААС з використанням комбінованого хімічного модифікатора (БГПВ+НН) для окремих зразків представлені у табл. 2.

Таблиця 2. Результати апробації методики визначення ВМ у донних відкладах методом ЕТААС ($n=6$; $P=0,95$)

Зразок	ВМ	Знайдено ВМ, мг/кг ($\bar{X} \pm \delta / S_r$)	
		дана методика	методика [20]
№ 1	Cu	1,19±0,07 / 0,063	1,22±0,10 / 0,081
	Zn	3,34±0,17 / 0,052	3,23±0,24 / 0,073
	Pb	0,13±0,01 / 0,075	0,12±0,01 / 0,114
	Cd	0,017±0,001 / 0,083	0,018±0,002 / 0,129
№ 2	Cu	1,11±0,07 / 0,061	1,07±0,09 / 0,084
	Zn	3,67±0,18 / 0,049	3,78±0,28 / 0,074
	Pb	0,12±0,01 / 0,072	0,13±0,01 / 0,108
	Cd	0,019±0,001 / 0,084	0,018±0,002 / 0,131

Аналіз даних табл. 2 показує, що запропонована нами методика визначення ВМ у донних відкладах методом ЕТААС з використанням комбінованого модифікатора дає надійні результати і має кращу збіжність, ніж стандартна методика.

Третім етапом дослідження було визначення вмісту ВМ у донних відкладах р. Боржава на всій її протяжності у різні періоди. У зв'язку з тим, що масив одержаних даних є значним і не дозволяє представити їх у вигляді таблиці, виділимо узагальнені тенденції:

- річка Боржава може бути поділена на верхню течію (гірський тип ландшафту), середню течію (передгірський ландшафт – район НПП «Зачарований край») та нижню течію (низовинний ландшафт);

- при переході від верхньої течії річки до середньої та нижньої спостерігається зростання ступеня замулювання р. Боржава (в середній і нижній течії зустрічаються ділянки акумуляції ВМ, що зумовлено морфологією річки) і зростання вмісту ВМ з наступними усередненими даними:

- *Верхня течія* ($\bar{X} \pm \Delta X$, мг/кг):
Cu – 0,94±0,16; Zn – 2,69±0,48; Pb – 0,11±0,2; Cd – 0,016±0,003;

- *Середня течія* ($\bar{X} \pm \Delta X$, мг/кг):
Cu – 1,15±0,23; Zn – 3,59±0,75; Pb – 0,13±0,3; Cd – 0,019±0,004;

- *Нижня течія* ($\bar{X} \pm \Delta X$, мг/кг):
Cu – 1,24±0,29; Zn – 3,82±0,96; Pb – 0,16±0,4; Cd – 0,022±0,005;

- при зростанні ступеня замулювання річки, зростає вміст органічних речовин у донних відкладах (від 2,1 до 4,3%) та їх ємність катіонного обміну;

- сезонні коливання вмісту ВМ у донних відкладах р. Боржава є незначними і знаходяться у межах ±15-27%.

З наведених тенденцій видно, що при переході від верхньої до середньої та нижньої течії р. Боржава проходить зростання вмісту ВМ у донних відкладах, а також сезонні коливання цих показників. Це, очевидно, пов'язано як із зростанням ступеня замулювання річки вниз за течією, так і зростання вмісту органічних речовин у донних відкладах, що може впливати на міграцію ВМ у системі «донні відклади – вода» [3, 4]. Заму-

люванню річки Боржава сприяє не тільки зміна її морфології (при переході від верхньої до нижньої течії), а також зростання антропогенного навантаження, зокрема інтенсивна с/г діяльність людини у басейні р. Боржава у середній і нижній течії.

В цілому, загальний вміст ВМ у донних відкладах р. Боржава є невеликим, що свідчить про відсутність потужних джерел їх надходження.

Результати визначення вмісту ВМ у донних відкладах р. Боржава використані для

картографування її басейну, а також проведення кластерного і факторного аналізу щодо закономірностей розподілу ВМ за течією річки. Як приклад, на рис. 1 представлено карту середньої течії р. Боржава за усередненим сумарним вмістом ВМ у донних відкладах, яка побудована за допомогою програми ArcGIS 10.2.1 [21].

Видно (див. рис. 1), можна виділити ділянку акумуляції ВМ у межах р. Боржава, яка зумовлена зміною морфології річки.

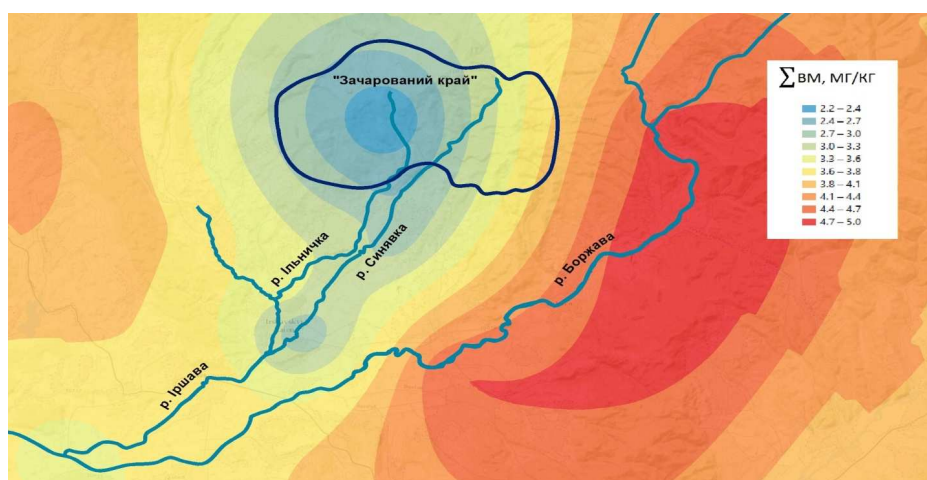


Рис. 1. Карта середньої течії р. Боржава (район НПП «Зачарований край») за усередненим сумарним вмістом важких металів у донних відкладах.

Висновки

Запропонований новий комбінований хімічний модифікатор на основі поєднання нітрату нікелю та натрієвої солі бензоїл-гідразону піровиноградної кислоти для визначення важких металів методом електро-термічної атомно-абсорбційної спектроскопії. Показано, що застосування запропонованих модифікаторів сприяє підвищенню величини аналітичного сигналу та збіжності результатів вимірювання, а також усуває можливий вплив компонентів матриці досліджуваних об'єктів. Розроблена методика визначення важких металів у донних відкладах річки Боржава, яка має задовільні метрологічні характеристики. Результати систематичних досліджень по розподілу важких металів у донних відкладах р. Боржава (від витoku до гирла) і встановлені закономірності цих процесів використані для картографування басейну річки з можливим прогнозуванням значення цих параметрів.

Список використаних джерел

1. Зубко О.В., Линник П.М. Вплив різних чинників на міграцію Zn та Pb в системі «донні відклади – вода». *Наук. праці УкрНДГМІ*. 2004, 253, 205-218.
2. Xiangdong Li, Zhenguo Shen, Onyx W.H Wai, Yok-Sheung Li. Chemical Forms of Pb, Zn and Cu in the Sediment Profiles of the Pearl River Estuary. *Marine Pollution Bulletin*. 2001, 42(3), 215-223.
3. Алехина Т.Н., Бобко А.А., Малахов И.Н. Тяжелые металлы в донных осадках рек промышленных регионов. *Довкілля і здоров'я*. 2007, 3, 9-13.
4. Линник П.Н. Влияние различных факторов на десорбцию металлов из донных отложений в условиях экспериментального моделирования. *Гидробиол. журн*. 2006, 42(3), 97-114.
5. Клебанов Д.О., Осадча Н.М. Оцінка вносу сполук важких металів водами р. Дунай у сучасний період. *Наук. праці УкрНДГМІ*. 2012, 263, 131-151.
6. Андрусишин Г.Т., Грубінко В.В. Сезонна динаміка вмісту металів у воді та донних відкладах річки Збруч. *Вісник Львівського університету. Серія біологічна*. 2012, 58, 165-174.

7. Организация и проведение наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в донных отложениях водных объектов: *РД 52.24.609-2013*. Введен 02.09.2013.
8. 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.
9. Signifoli G.P., Gorgoni C., Bonorio O., Cantoni E. et al. Comprehensive determination of trace elements in human saliva by ET-AAS. *Mikrochim. acta.* 1989, 1, 171-179.
10. 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.
11. Волинский А.Б. Химические модификаторы в современной электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии. *Журн. аналит. химии.* 2003, 58(10), 1015-1032.
12. Da Silva J.B.V., 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. Алемасова А.С. Високотемпературні процеси перетворення комплексоутворювачів та комплексів металів в атомно-абсорбційному аналізі: *Автореф. дис. на ... докт. хім. наук: 02.00.02. УДХТУ. Дніпропетровськ*, 2000.
14. Щепина Н.Д., Алемасова А.С. Модификация высокотемпературных процессов в электротермической атомно-абсорбционной с использованием палладийкомплексных модификаторов. *Известия ВУЗов. Химия и хим. технология.* 2005, 48(1), С. 7-12.
15. Сухарев С.М. Комплекси металів з органічними похідними гідразину в спектроскопічних методах аналізу природних і технічних об'єктів. *Автореф. дис. на ... докт. хім. наук. 02.00.02. ФХІ НАНУ, Одеса*, 2012.
16. Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Чундак С.Ю. Визначення кадмію, плумбуму, купруму та мангану в харчових продуктах методом електротермічної атомно-абсорбційної спектрометрії. *Укр. хім. журн.* 2003, 69(7), 51-54.
17. Сухарев С.М., Сухарева О.Ю. Визначення алюмінію у природних водах методом електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії (ЕТААС). *Методи і об'єкти хімічного аналізу.* 2013, 8(3), 143-149.
18. Симканич О.І., Сухарева О.Ю., Сухарев С.М. Розподіл важких металів і радіонуклідів у донних відкладах малих річок території Національного природного парку «Зачарований край» (Закарпаття) за їх течією. *Методи і об'єкти хімічного аналізу.* 2014, 9(3), 145-152.
19. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность: *ГОСТ 17.1.5.01.80*. Введен 01.01.81.
20. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений валового содержания меди, кадмия, цинка, свинца, никеля, марганца, кадмия и хрома в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии: *ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.36-02*. Утвержден 06.08.2002.
21. Lisichenko R. Getting to Know ArcGIS Desktop (Review). *Journal of Stem Teacher Education.* 2011, 48(3), 93-99.

Стаття надійшла до редакції: 08.09.2015.

DETERMINATION OF SAME HEAVY METALS IN THE BOTTOM SEDIMENTATIONS OF THE RIVER BORZHAVA BY ELECTROTHERMAL ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY

Sukharev S.M.

The new procedure electrothermal atomic absorption spectroscopy with the use of benzoylhydrazones of pyroracemic acid and nickel nitrate as chemical modifiers for determination of same heavy metals in in the bottom sediments of the river Borzhava have been developed and tested. The total content of heavy metals in bottom sediments of the river Borzhava observed to be low because of absence of powerful incoming sources on the studied territory. The established patterns are able to predict the changes of heavy metals concentrations in river sediments in future.