

УДК 543.421

О.И. ЮРЧЕНКО, докт. хим. наук, профессор,

М.А. ДОБРИЯН, старший научный сотрудник, Т.В. ЧЕРНОЖУК, старший преподаватель

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина (ХНУ им. В.Н. Каразина), г. Харьков

СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ В ПОВЕРХНОСТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДАМИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Представлено определение содержания меди и железа в природной воде рек Северский Донец и Лопань, а также в воде створа полного смещивания очищенных стоков химического завода и Северского Донца. Сопоставлены результаты, полученные двумя независимыми методами, – по критериям Стьюдента и Фишера. Показано, что результаты можно считать равноточными, расхождение средних значений незначимо и оправдано случайным разбросом. Оценен предел обнаружения определяемых анализов использованными методами.

Ключевые слова: **меди, железо, вода, атомно-абсорбционная спектроскопия, спектрофотометрия, анализ, предел обнаружения.**

Некоторые соединения меди могут быть токсичны при превышении предельно допустимых концентраций (ПДК) в пище и воде. Содержание меди в питьевой воде не должно превышать 2 мг/дм³ (средняя величина за 14 суток), однако недостаток меди в питьевой воде также нежелателен. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) сформулировала в 1998 г. правило: «Риски для здоровья человека от недостатка меди в организме многократно выше, чем риски от ее избытка» [1].

Существовали опасения, что гепатоцеребральная дистрофия (болезнь Вильсона – Коновалова) сопровождается накоплением меди в организме, так как медь не выделяется печенью в желчь. Эта болезнь вызывает повреждение мозга и печени. Однако причинно-следственная связь между возникновением заболевания и приемом меди внутрь подтверждения не нашла. Установлена лишь повышенная чувствительность лиц, в отношении которых диагностировано это заболевание, к повышенному содержанию меди в пище и воде [2].

Железо – это четвертый по распространенности элемент (после O, Si, Al). Железо встречается в виде различных соединений – оксидов, сульфидов, силикатов. Высокий кларк железа обусловливает присутствие этого металла как непременного компонента в природных водах, причем концентрации его варьируются в довольно широких пределах – от микрограммов до нескольких миллиграммов в 1 дм³. Однако предельно допустимая концентрация железа в питьевой воде – 0,3 мг/дм³. Главным источником соединений железа в поверхностных водах являются процессы выветривания горных по-

род. Значительные количества поступают в водоемы с подземным стоком, производственными и сельскохозяйственными водами.

В речных водах и водах пресных озер содержание железа редко превышает 1 мг/дм³, а в окрашенных, грунтовых и кислых водах концентрация железа значительно возрастает [3].

Железо является питательным элементом для водорослей, высших водных растений и других представителей гибрионтов, нередко железо включают в группу биогенных элементов состава природных вод. Железо входит в состав молекул порфиринов и белков – главных носителей кислорода, принимает активное участие в биохимических реакциях окисления – восстановления, протекающих в живых организмах [4].

Нормирование содержания железа в водах различных типов промышленности приведено в табл. 1.

Нормирование содержания железа в поверхностных и сточных водах обусловило проблему выбора метода точного определения железа из множества предложенных методов.

Цель работы – оценить возможности методов анализа с использованием атомно-абсорбционного спектрометра Hitachi-Z800 и спектрофотометра UV-VIS Lambda-9.

Отбор проб вод проводился в соответствии с НВН 33-5.3.01-85 «Инструкция по отбору проб для анализа сточных вод». Отобранные пробы сразу фильтровали через мембранный фильтр (0,35–0,45 мм). Пробы консервировали концентрированной HNO₃ 2,5 см³ на каждые 100 см³ пробы. Определение железа и меди проводили на атом-



Таблица 1 – Нормирование содержания железа в водах различных типов промышленности

Отрасли промышленности	Содержание Fe в сточных водах в Украине, мг/дм ³	Объемы сброса, млн м ³	Валовый сброс, т/год
Электроэнергетика	2	9379	18758
Топливная промышленность	0,4	790	316
Черная металлургия	45	1809	81405
Цветная металлургия	4,5	22	99
Химическая и нефтехимическая	36	577	20772
Машиностроение и металлообработка	42	211	8863
Лесная и деревообрабатывающая	1,6	113	180,8
Легкая промышленность	3,4	32	108,8
Пищевая промышленность	8	204	163,2
Сельское хозяйство	17		
Жилищно-коммунальное хозяйство	58		
Транспорт	4,4		
Промышленность стройматериалов	2,8	81	226,8

но-абсорбционном спектрометре Hitachi-Z800 и спектрофотометре UV-VIS Lambda-9.

Результаты исследований представлены в табл. 2–16, где: A – аналитический сигнал; l – толщина кюветы, см; C – концентрация элемента, мг/дм³; S – стандартное отклонение; ε – доверительный интервал; F – критерий Фишера; t – критерий Стьюдента.

При расчете погрешности градуировочной зависимости аналитического сигнала меди от концентрации меди по методу атомно-абсорбционной спектроскопии было

Таблица 2 – Данные для построения градуировочного графика методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии

Сигнал	Концентрация меди, мг/дм ³			
	0,1	0,2	0,5	1,0
	0,0025	0,0047	0,0115	0,0234
	0,0026	0,0045	0,0113	0,0232
	0,0023	0,0047	0,0116	0,0232
	0,002	0,0045	0,0119	0,0231
	0,0022	0,0045	0,0114	0,0236

Таблица 3 – Данные для построения градуировочного графика методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии

Сигнал	Концентрация меди, мг/дм ³					
	0,002	0,005	0,01	0,05	0,1	0,12
	0,0014	0,0023	0,0046	0,0206	0,0423	0,052
	0,0013	0,0021	0,0045	0,0215	0,043	0,051
	0,0015	0,0027	0,0042	0,0213	0,0419	0,051

проанализировано 21 уравнение. Выбор уравнения проводился по критерию остаточной дисперсии: чем меньше остаточная дисперсия, тем лучше уравнение описывает экспериментальные данные. Для пламенной атомной абсорбции уравнение прямой имеет вид: $A = 43 C - 6 \cdot 10^{-4}$, остаточная дисперсия – $7,4 \cdot 10^{-6}$. Для электротермической атомизации: $A = 2C - 6 \cdot 10^{-4}$, остаточная дисперсия – $1,7 \cdot 10^{-6}$, где A – абсорбция, C – концентрация.

Оценка суммарной погрешности методики. В качестве составляющей неисключаемой систематической погрешности оценены: погрешность градуировочного графика; погрешность, выявленная добавками. Величину систематической погрешности, выявленную добавками, приняли равной нулю. При расчете погрешности градуировки методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии оптимальное уравнение имеет вид

Таблица 4 – Результаты измерений для оценки случайной составляющей погрешности определения меди методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии на природной воде (р. Северский Донец)

№ образца	Измеренная концентрация, мг/дм ³	Среднее значение концентрации, мг/дм ³	Дисперсия отдельного измерения S ²	Показатель случайной погрешности S(Δ ⁰)
1	0,0038	0,00423	$2,0457 \times 10^{-7}$	$5,102 \times 10^{-4}$
	0,0047			
	0,0042			
2	0,0053	0,0051	4×10^{-8}	$2,256 \times 10^{-4}$
	0,0051			
	0,0049			
3	0,0065	0,0066	3×10^{-8}	$1,954 \times 10^{-4}$
	0,0068			
	0,065			
4*	0,0128	0,0132	$2,047 \times 10^{-7}$	$5,076 \times 10^{-4}$
	0,0137			
	0,0132			

* В створе полного смешения стоков химического завода и реки Северский Донец

$$A=42,8 \times C + 3,08 \times 10^{-3}$$

В качестве характеристики погрешности считают величину, равную $3S^2 = 3,74 \times 10^{-5} = 2,2 \times 10^{-4}$. При расчете погрешности градуировки методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии оптимальное уравнение имеет вид:

$$A=-3,48 \times C^2 + 2,5 \times C - 1,4 \times 10^{-3}; 3S^2 = 3 \times 1,007 \times 10^{-6} = 3,02 \times 10^{-6}$$

Расчет неисключенной систематической составляющей погрешности Δc проводили по формуле (РД 50-555): $\Delta c = \sqrt{3S^2}$. Метод пламенной AAC: $\Delta c = 1,48 \times 10^{-2}$. Метод электротермической AAC: $\Delta c = 1,73 \times 10^{-3}$.

Для расчета погрешности результата определения необходимо найти соотношение между значением неисключенной систематической погрешности Δc и показателем случайной погрешности $S(\Delta^0)$. Согласно ГОСТ 8.209-76 (и РД 50-555), если $\Delta c/S(\Delta^0) \leq 0,8$, то погрешность результата оценивают по случайной составляющей; если $0,8 < \Delta c/S(\Delta^0) \leq 8$, то погрешность результата оценивают как композицию случайной и систематической составляющей; если $\Delta c/S(\Delta^0) > 8$, то погрешность методики приравнивают к значению систематической составляющей. Входные данные и результаты расчета погрешности методики приведены в таблицах: для метода пламенной AAC (табл. 5), для метода электротермической AAC (табл. 6).

Анализируя полученные результаты, мы имеем: в точке с концентрацией 0,1 мг/дм³, определяемой методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии, отношение $\Delta c/S(\Delta^0) < 0,8$, следовательно, в этой точке величина суммарной погрешности принимается равной случайной составляющей погрешности $\Delta = \epsilon t_c S(\Delta^0)$, где t_c – коэффициент Стьюдента $\Delta = 2,18 \times 2,37 \times 10^{-3} = 5,16 \times 10^{-3}$.

При других концентрациях для двух методов выполняется условие $0,8 < \Delta c/S(\Delta^0) \leq 8$ и расчет погрешности ре-

$$\text{зультата} - \text{по формуле } \Delta = 2 \sqrt{\frac{\Delta^2 c}{3 + S^2(\Delta^0)}}.$$

Спектрофотометрическое определение железа.

В стаканчики из термостойкого стекла вместимостью 150 см³ помещают 0,00; 0,20; 1,00; 2,00; 4,00; 10,00; 15,00; 20,00 см³ рабочего стандартного раствора железа, добавляют дистиллированную воду до 40 см³, по 1 см³ 10 % раствора гидроксиамина, доводят pH раствора до 2 (по универсальной индикаторной бумаге), т.е. добавляют по 1 см³ раствора HCl (1:9) и кипятят растворы до уменьшения объема примерно на 1/3. После охлаждения количественно переносят растворы в мерные колбы вместимостью 50 см³ и прибавляют по 2 см³ раствора 1,10-фенантролина и по 0,15 см³ концентрированного аммиака. Доводят до метки дистиллированной водой, затем перемешива-

Таблица 5 – Исходные данные и результаты расчета погрешности методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии

Концентрация меди, мг/дм ³	Погрешность неисключенной систематической составляющей, Δc	S	$\Delta c/S(\Delta^0)$
0,1	$1,48 \times 10^{-2}$	$2,94 \times 10^{-3}$	5,02
0,2		$8,06 \times 10^{-3}$	1,84
0,5		$1,43 \times 10^{-2}$	1,03
1,0		$1,59 \times 10^{-2}$	0,93

Таблица 6 – Исходные данные и результаты расчета погрешности методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии

Концентрация меди, мг/дм ³	Погрешность неисключенной систематической составляющей, Δc	S	$\Delta c/S(\Delta^0)$
0,003	$1,73 \times 10^{-3}$	$3,88 \times 10^{-4}$	4,4
0,01		$7,40 \times 10^{-4}$	2,3
0,1		$2,37 \times 10^{-3}$	0,73

вают. Через 10–15 мин измеряют светопоглощение при $\lambda = 510$ нм в кюветах с $l=1$ см и $l=5$ см против холостого раствора на дистиллированной воде со всеми реактивами (холостой раствор слегка окрашен, так как даже очень чистые реактивы часто содержат примесь железа).

В связи с большой величиной светопоглощения при концентрации выше 1 мг/дм³ измерять светопоглощение таких растворов лучше в кювете с $l = 5$ см.

В связи с малой величиной светопоглощения при $C = 0,02$ мг/дм³ (сравнима с холостым раствором) светопоглощение таких растворов лучше измерять в кювете с $l = 1$ см.

Атомно-абсорбционное определение железа в водах различного происхождения. Пробу воды после фильтрования и консервирования отбирают пипеткой вместимостью 100 см³ и помещают в химический стакан ёмкостью 200 см³, добавляют 3 см³ соляной кислоты ($\rho = 1,64$ г/см³) и кипятят до выпаривания половины раствора. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем до метки дистиллированной водой. Измерения пробы проводят в тех же условиях, что и растворов сравнения. В случае превышения величины сигнала пробы над сигналом последнего градуировочного раствора производят разбавление пробы.

Обработка результатов измерений. Массовую концентрацию железа в пробе находят по формуле

$$C = a \times K,$$

где a – массовая концентрация железа в пробе, найденная по графику;
 K – степень разбавления пробы воды.



Таблица 7 – Результаты измерений для оценки случайной составляющей погрешности определения меди методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии на природной воде (р. Лопань)

№ образца	Измеренная концентрация, мг/дм ³	Среднее значение концентрации, мг/дм ³	Дисперсия отдельного измерения S ²	Показатель случайной погрешности S(Δ^0)
1	0,099	0,0998	$8,68 \times 10^{-6}$	$3,313 \times 10^{-3}$
	0,104			
	0,099			
	0,101			
	0,096			
2	0,213	0,2016	$5,278 \times 10^{-5}$	$7,731 \times 10^{-3}$
	0,201			
	0,199			
	0,193			
	0,202			
3	0,524	0,5078	$2,575 \times 10^{-4}$	$1,707 \times 10^{-2}$
	0,491			
	0,499			
	0,499			
	0,526			
4	1,042	1,0232	$2,516 \times 10^{-4}$	$1,678 \times 10^{-2}$
	1,027			
	0,998			
	1,025			
	1,024			
5	2,05	2,0268	$2,476 \times 10^{-4}$	$1,673 \times 10^{-2}$
	2,023			
	2,026			
	2,006			
	2,029			

Таблица 8 – Результаты измерения оптической плотности для построения градуировочного графика при кювете с l = 5 см

C, мг/дм ³	l=5 см	l=5 см	l=5 см	l=5 см
0	0,095	0,102	0,102	0,100
0,02	0,054	0,060	0,058	0,058
0,1	0,134	0,132	0,135	0,134
0,2	0,238	0,233	0,240	0,237
0,4	0,448	0,444	0,450	0,447
1,0	1,055	1,056	1,072	1,061

Таблица 9 – Результаты измерения оптической плотности для построения градуировочного графика при кювете с l = 1 см

C, мг/дм ³	l=1 см				
0	0,021	0,022	0,022	0,019	0,023
0,1	0,031	0,033	0,032	0,033	0,031
0,2	0,052	0,050	0,053	0,057	0,051
0,4	0,096	0,095	0,096	0,097	0,094
1,0	0,210	0,216	0,224	0,216	0,216
1,5	0,315	0,317	0,324	0,319	0,319
2,0	0,410	0,428	0,425	0,421	0,421

Таблица 10 – Результаты анализа стандартного раствора l = 1 см. A_{хол} = 0,026

C, мг/дм ³	l = 1 см			
0,107	0,038	0,039	0,041	0,039
0,214	0,065	0,060	0,064	0,063
0,429	0,109	0,115	0,107	0,110

Таблица 11 – Результаты анализа стандартного раствора l = 5 см. A_{хол} = 0,103

C, мг/дм ³	l=5 см	l=5 см	l=5 см	l=5 см
0,107	0,139	0,146	0,145	0,144
0,214	0,265	0,260	0,265	0,262
0,429	0,483	0,490	0,477	0,483

Таблица 12 – Спектрофотометрическое определение содержания железа в фоновом растворе

C _p , мг/дм ³	C _p - C̄	(C _p - C̄) ²	S ²	S
0,240	-0,003	9×10 ⁻⁶	1,83×10 ⁻⁵	4,28×10 ⁻³
0,241	-0,002	4×10 ⁻⁶		
0,249	0,006	3,6×10 ⁻⁶		
0,241	0,002	4×10 ⁻⁶		
$\bar{C} = 0,243$				

Таблица 13 – Спектрофотометрическое определение содержания железа в растворе с добавкой

C_i , мг/л	$C_i - \bar{C}$	$(C_i - \bar{C})^2$	S^2	S
0,329	-0,003	9×10^{-6}	$1,43 \times 10^{-5}$	$3,79 \times 10^{-3}$
0,337	-0,005	$2,5 \times 10^{-5}$		
0,329	-0,003	9×10^{-6}		
0,332	0	0		
$\bar{C} = 0,332$				

За результат измерения принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, относительное значение расхождений между которыми не превышает значения допускаемого расхождения, равного 15 %, при доверительной вероятности 0,95.

Таблица 14 – Атомно-абсорбционное определение содержания железа в фоновом растворе

C_1 , мг/дм ³	C_2 , мг/дм ³	C_3 , мг/дм ³	C_4 , мг/дм ³	\bar{C} , мг/дм ³	S	S^2	e
0,224	0,229	0,246	0,224	0,23	0,010	10^{-4}	10^{-2}

Таблица 15 – Атомно-абсорбционное определение содержания железа в растворе с добавкой

C_1 , мг/дм ³	C_2 , мг/дм ³	C_3 , мг/дм ³	C_4 , мг/дм ³	\bar{C} , мг/дм ³	S	S^2	e
0,323	0,311	0,306	0,332	0,32	0,012	$1,44 \times 10^{-4}$	10^{-4}

Предел обнаружения меди атомно-абсорбционным методом: 0,006 мг/дм³ (электротермическая атомизация); 0,05 мг/дм³ (пламенная атомизация); железо – 0,09 мг/дм³ (пламенная атомизация). Предел обнаружения спектрофотометрического определения железа – 0,1 мг/дм³.

Проведено сопоставление результатов определения содержания железа, полученных методами атомно-абсорбционной спектроскопии и спектрофотометрии по F- и t- критериям.

Таким образом, определено содержание меди и железа в воде рек Северский Донец, Лопань, створа полно-

Проведено визначення вмісту Купруму й Феруму в природній воді річок Сіверський Донець і Лопань, а також у воді створу повного змішування очищених стоків хімічного заводу й Сіверського Дінця. Співставлено результати, одержані двома незалежними методами, за критеріями Стьюдента і Фішера. Показано, що результати можна вважати рівноточними, розбіжність середніх значень незначуча ї виправдана випадковим розкидом. Оцінено межу визначення аналізів використаними методами.

Таблица 16 – Сопоставление результатов определения содержания железа в воде, полученных методами атомно-абсорбционной спектроскопии и спектрофотометрии, по критериям Фишера и Стьюдента

Критерий	ААС и СФ
F	$\frac{(0,01200)^2}{(0,00428)^2} = 7,86$
$S_{1,2}$	$\sqrt{\frac{3 \cdot 0,1200^2 + 3 \cdot 0,00428^2}{6}} = 0,09$
$t_{1,2}$	$\frac{0,332 - 0,320}{0,009} \cdot \sqrt{\frac{16}{8}} = 1,88$

го смешивания очищенных стоков химического завода и р. Северский Донец. Во многих случаях содержание элементов превышает ПДК. Сопоставлены результаты содержания железа, полученные двумя независимыми методами – по критериям Стьюдента и Фишера. Показано, что расхождение средних значений незначимо и оправдано случайным разбросом.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Левина, Э.Н. Общая токсикология металлов / Э.Н. Левина. – М. : Медицина, 1972. – 410 с.
2. Лушников, Е.К. Клиническая токсикология / Е.К. Лушников. – М. : Медицина, 1990. – 548 с.
3. Инцирвели, Л.Н. О состоянии железа в речных водах / Л.Н. Инцирвели, Г.М. Варшал, И.В. Колосов // Изд. АН Груз. ССР. Сер. Хим. – 1978. – Т. 1, № 4. – С. 325–332.
4. Kester, B.R. Chemical forms of iron in seawater in Ferromanganese deposits on the ocean floor (D. R. Horn, edit) / B.R. Kester // Byrne Lamont-Boherty Geological observatory. – New-York : Columbia University, 1972. – P. 107–116.

Поступила в редакцию 27.09.2011

Copper and iron ions content in waters of the rivers Lopan and Seversky Donets was determined. The same analysis was done in the point of full mixing of the waters of Seversky Donets and purified waste waters of the chemical enterprise. The results obtained by the two independent methods were compared and examined based on the Student and Fisher criteria. The results are shown to be of equal precision, the discrepancy of the mean values is insignificant and caused by the random scattering of the initial data. The analytes lowest detection limit was estimated for the two methods applied.