

УДК 547.992.2

ЭКСПРЕСС-МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ (II) В ПРИСУТСТВИИ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ

Д. М. Жилин, И. В. Перминова, В. С. Петросян

(кафедра органической химии)

Разработан экспресс-метод определения ртути (II) в растворах в присутствии гумусовых кислот, включающий стадию их предварительного разложения. Для этого в нагретый на кипящей водяной бане раствор вносят персульфат калия (100 мг на 10 мл), нагревают в течение трех минут, добавляют концентрированную HNO_3 (2 капли на 10 мл). После описанной пробоподготовки ртуть определяют методом атомно-абсорбционной спектроскопии холодного пара. В качестве восстановителя используют NaBH_4 в солянокислой среде. Относительная ошибка метода не превышает 3%.

Наиболее распространенным методом определения низких концентраций Hg(II) в водных средах является атомно-абсорбционная спектроскопия холодного пара (ААСХП). Соединения Hg(II) восстанавливают до элементарной ртути, концентрацию паров которой определяют по поглощению УФ света с длиной волны 253,7 нм [1, 2]. В качестве восстановителей используют обычно SnCl_2 , реже – NaBH_4 и др.

Однако определение ртути в природных водах осложняется присутствием гумусовых кислот (ГФК), концентрация которых может достигать 100 мг/л [3]. Для структуры ГФК характерно наличие салицилатных, пирокатехиновых, фенольных и других фрагментов, способных образовывать прочные комплексы со ртутью (II) [4]. Комплексообразование с ГФК снижает потенциал восстановления ртути, что приводит к значительным ошибкам при определении ртути в их присутствии в условиях стандартного определения методом ААСХП [5].

Определению ртути в присутствии ГФК посвящен целый ряд работ [5–8]. Большинство предложенных методик включает стадию пробоподготовки. Так, в работе [6] Hg(II) предварительно экстрагировали дитизином. Согласно методике [5], ГФК сначала окисляли бромид-броматной смесью при нагревании реакционной смеси с обратным холодильником в течение 5–6 ч.

В работе [7] проводили окисление гумусовых кислот бромид-броматной смесью в течение суток без нагревания. Все описанные выше стадии пробоподготовки весьма трудоемки, что существенно снижает ценность соответствующих методик. При этом нам удалось обнаружить только одну методику определения ртути(II) в присутствии ГФК, применение которой не предусматривало предварительного разложения [8]: восстановление Hg(II) проводили концентрированным (2,5%) боргидридом натрия в солянокислой среде. Данная методика позволяет адекватно определять ртуть в присутствии фульвокислот (низкомолекулярная фракция ГФК), однако возможность ее использования для определения ртути(II) в присутствии гуминовых кислот (высокомолекулярная фракция ГФК), а также в присутствии нефракционированных препаратов гумусовых кислот не была изучена.

Таким образом, имеющиеся методики определения ртути в присутствии ГФК либо крайне трудоемки, либо позволяют определять ртуть только в присутствии низкомолекулярных фракций ГФК.

Цель настоящей работы состояла в разработке экспрессной методики, позволяющей определять ртуть(II) в присутствии природных концентраций нефракционированных гумусовых кислот.

Экспериментальная часть

Реактивы и оборудование. При определении Hg(II) использовали прибор «SpectrAA-30» с приставкой VGA-76 фирмы «Varian». Для измерения поглощения паров ртути использовали кварцевую кювету с длиной оптического пути 15,5 см.

Для определения Hg(II) в растворах в качестве восстановителя использовали 0,3%-й раствор NaBH_4 в 0,1 М NaOH . Для приготовления указанного восстановительного раствора навеску твердого NaOH растворяли в дистиллированной воде и добавляли NaBH_4 . Раствор готовили не более чем за сутки до употребления. Для создания кислой среды непосредственно при восстановлении Hg(II) использовали 5 М HCl .

Калибровочные растворы Hg(II) готовили разбавлением стандартного раствора в 3%-м растворе HNO_3 . Концентрация калибровочных растворов Hg(II) составляла 10, 20, 30, 40, 50 мкг/л. В качестве стандартного использовали раствор $\text{Hg(NO}_3)_2$, концентрация которого (по Hg) составляла 1 г/л (ГСО 3497-86, приготовлен в СКБ ФХИ им. А. В. Богатского, г. Одесса).

Для приготовления исследуемых растворов Hg(II) использовали водный раствор $\text{Hg(NO}_3)_2$ с концентрацией 200 мкг/л, приготовленный разбавлением стандартного раствора Hg(II) дистиллированной водой. Как показали предварительные эксперименты, концентрация ртути в таком растворе не изменяется в течение, по крайней мере, одной недели.

В качестве модельных ГФК в работе использовали нефракционированный препарат верхового торфа, выделенный щелочной экстракцией с последующим обессоливанием на катионите КУ-2-8 [9]. Концентрацию препарата в полученном растворе определяли гравиметрически.

Для разложения ГФК использовали $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ «ч.д.а.» и HNO_3 «х.ч.». Для установления требуемых значений pH растворов использовали HNO_3 «х.ч.» и NaOH «ч.д.а.».

Техника эксперимента. Определение Hg(II) в растворах проводили по методике [9], предусматривающей использование в качестве восстановителя NaBH_4 . Согласно этой методике, анализируемый раствор, 0,3%-й раствор NaBH_4 и 5 М раствор HCl прокачивают через смеситель, после чего пары ртути из реакционной смеси выдувают аргоном и определяют поглощение при 253,7 нм. Скорость прокачки растворов через смеситель для пробы и для реагентов составляет 6 и 2 мл/мин соответственно.

Изучение влияния ГФК на определение Hg(II) проводили при двух значениях pH (2 и 7). Для этой цели готовили две серии растворов, в которых содержание ГФК было постоянным.

Т а б л и ц а 1

Проверка правильности определения Hg(II) в присутствии ГФК методом «введено-найдено»

pH	Введено Hg(II), мкг/л	Найдено Hg(II), мкг/л ($P = 0,95, N = 3$)	$\Delta_{\text{отп.}}$, %
2	10,0	10,3±0,4	+3
	20,0	20,3±0,7	+1,5
	30,0	30,8±0,3	+2,6
	40,0	38,8±0,5	-3
	50,0	49,2±0,6	-1,6
7	10,0	9,2±0,4	-8
	20,0	13,4±0,8	-33
	30,0	22,5±0,6	-25
	40,0	25,4±0,2	-37
	50,0	32,8±0,3	-34

Т а б л и ц а 2

Влияние ГФК на определение Hg(II) методом ААСХП при различных pH

Концентрация ГФК, г/л	Введено Hg(II), мкг/л	Найдено Hg(II), мкг/л ($P = 0,95, n = 3$)	$\Delta_{\text{отп.}}$, %
40	10,0	10,3±0,4	+3,0
	20,0	19,7±0,6	-1,5
	30,0	30,3±0,5	+1,0
	40,0	39,2±0,7	-2,0
	50,0	49,5±1,0	-1,0
100	10,0	10,1±0,3	+1,0
	20,0	20,1±1,0	+0,5
	30,0	29,2±0,7	-2,4
	40,0	39,3±0,8	-1,6
	50,0	50,2±0,7	+0,3

ным и составляло 40 мг/л, тогда как концентрация ртути изменялась и составляла 10, 20, 30, 40 и 50 мкг/л.

При изучении возможности использования предлагаемой методики пробоподготовки для вод с экстремально высоким содержанием ГФК аналогичные эксперименты проводили при pH 7 и концентрации ГФК 40 и 100 мг/л.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гладышев В.П., Левицкая С.М., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути. М., 1974.
2. Критерии санитарно-гигиенического состояния окружающей среды. Вып. 1. Ртуть. Женева, 1979.
3. Thurman, E.M. Organic geochemistry of natural waters. Dordrecht, 1985.
4. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л., 1986.
5. Безлуцкая И.В., Красюков В.Н., Новоселова М.М., Шилова Л.П. // Химия и технология воды. 1991. 13. С. 843.
6. Mantoura R.F.S., Dickson A., Riley J.P. // Est. Coast. Mar. Sci. 1978. 6. P. 387.
7. Мотузова Г.В., Гаврилова Е.Г. // Физические и химические методы анализа почв. М., 1994. С. 142.
8. Вариал Г.М., Буачидзе Н.С. // ЖАХ. 1983. 38. С. 2155.
9. Перминова И.В., Данченко Н.Н., Капранова Т.Г., Петросян В.С. // Ж. Экол. Химии. 1995. 4. С. 245.
10. Evans S.J., Jonson M.S., Leah R.T. // Varian instruments at work. 1986. № 60. P.

Определение ртути в растворах проводили через 4 ч после смешивания обоих компонентов, осуществляя предварительное персульфатное разложение ГФК согласно описанной ниже методике. Все определения проводили по три раза.

Результаты и их обсуждение

Влияние ГФК на определение Hg(II) изучали методом «введено-найдено» при двух значениях pH (2 и 7). Для полноты комплексообразования растворы ГФК и ртути после смешивания компонентов выдерживали в течение 4 ч и только затем определяли в них ртуть.

Исследование показало, что при pH 2 гумусовые кислоты не влияют на определение ртути (табл. 1). В то же время при pH 7 наблюдается весьма существенная (~30%) ошибка в определении ртути (табл. 1)

Поскольку значение pH большинства природных вод близко к нейтральному, использование методик, не устраняющих мешающее влияние ГФК, будет приводить к заметным ошибкам в определении ртути. Для решения данной проблемы было предложено ввести стадию пробоподготовки, предусматривающей разложение ГФК методом персульфатного окисления. Для этого к 10 мл пробы, предварительно нагретой на кипящей водяной бане в высокой (для предотвращения испарения) пробирке, добавляли 100 мг $K_2S_2O_8$ и продолжали нагревание в течение трех минут. Через 3 мин пробирку извлекали из бани и добавляли 2 капли конц. HNO_3 (для разложения остатков персульфата). Когда раствор остывал до комнатной температуры, в нем определяли содержание Hg(II) методом ААСХП (см. экспериментальную часть).

Правильность предложенной методики была проверена методом «введено-найдено». Использовали две концентрации ГФК: 40 мг/л (максимальная для речных и озерных вод) и 100 мг/л (может присутствовать только в болотных водах). Результаты приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, относительные ошибки определения Hg(II) разработанным методом составляют не более 3%. Следовательно, для определения ртути в присутствии ГФК применима методика с предварительной пробоподготовкой, заключающейся в предварительном персульфатном окислении ГФК. К достоинствам этой методики можно отнести высокую экспрессность (время пробоподготовки для одной пробы не превышает 6 мин) и возможность работы с большими сериями образцов (время пробоподготовки для серии из 30 образцов составило 20 мин).

Таким образом, разработана экспресс-методика пробоподготовки, позволяющая определять Hg(II) в растворах, содержащих до 100 мг/л гумусовых кислот. Методика заключается в персульфатном окислении гумусовых кислот с последующим определением ртути в растворе методом ААСХП.