

## Пламенно-спектрометрическое определение щелочных и щелочноземельных металлов в природных, питьевых и сточных водах различной минерализации

Т. В. Шеина, Н. Н. Гребенюк, Н. И. Шевцов

НТК “Институт монокристаллов” НАН Украины,  
просп. Ленина, 60, 61001 г. Харьков; e-mail: n\_grebenyuk@mail.ru

Поступила: 20 ноября 2007 / Принята к опубликованию: 16 января 2008

Разработаны экспрессные методики пламенно-спектрометрического определения основных компонентов (Na, K, Mg и Ca) в природных, питьевых и сточных водах различной степени минерализации. Показано, что добавление к анализируемым растворам хлорида цезия, а также правильный выбор вида пламени, позволяет определять катионы-макрокомпоненты в присутствии большого избытка сопутствующих катионов и анионов. Продемонстрировано отсутствие систематических погрешностей анализа. Разработанные методики позволяют определять натрий в диапазоне 5,0–30000; калий 0,1–500; магний 0,3–2000; кальций 3,0–30000 мг/дм<sup>3</sup> с относительным стандартным отклонением 0,01–0,04.

**T.V. Sheina, N.N. Grebenyuk, N.I. Shevtsov. Flame spectrometry determination of alkali and alkali-earth metals in natural, drinking and sewage waters of various mineralization levels** – A set of express techniques for the flame atomic emission and atomic absorption spectrometry determination of Na, K, Mg and Ca in natural, drinking and sewage waters of various mineralization levels is developed. It is shown that addition of cesium chloride to the solutions to be analyzed as well as a correct choice of a flame allows determination of these cations at presence of excess of accompanying ions. Results of analysis demonstrated no significant systematical errors. The developed techniques allow determination of Na, K, Mg and Ca in the concentration range 5.0–30000, 0.1–500, 0.3–2000 and 3.0–30000 mg l<sup>-1</sup>, respectively. The relative standard deviations were 0.01–0.04.

**Ключевые слова:** пламенная спектрометрия · щелочные и щелочно-земельные металлы · природные, питьевые и сточные воды

**Keywords:** flame spectrometry · alkali and alkali-earth metals · natural, drinking and sewage waters

В последние годы интенсивными темпами возрастает добыча нефти и газа на территории Украины – модернизируются старые месторождения, открываются и разрабатываются новые. К большому сожалению, увеличивается и негативное воздействие нефтегазодобывающей отрасли на окружающую среду, в частности на природные воды. Поэтому актуальной задачей является организация гидрохимического мониторинга в тех регионах, где ведется активная выработка подземных месторождений [1, 2]. Одна из важнейших составных частей такого мониторинга – методы определения состава природных объектов, необходимые для выявления уровня и динамики их загрязнения. К гидрохимическим показателям, которые часто используются для характеристики техногенной нагрузки на подземные воды и степени их пригодности для хозяйственно-питьевого водоснабжения, относится содержание макрокомпонентов (в частности катионов щелочных и щелочноземельных металлов).

На протяжении последних 14 лет Отдел аналитической химии НТК “Институт монокристаллов” НАН Украины принимал участие в химическом мониторинге подземных и поверхностных вод районов, близких к нефтяным и нефтегазовым месторождениям северо-восточного и центрального регионов Украины. Анализировались воды самого различного состава – как высоко-, так и слабоминерализованные. Как показано в табл. 1, диапазон концентраций катионов охватывал до четырех порядков величины. Возможность проведения подобных работ была напрямую связана с наличием экспрессных, высокочувствительных, надежных, недорогих и простых в исполнении методик анализа. Лучшим выбором для этих целей оказались пламенная атомно-абсорбционная (ААС) и атомно-эмиссионная (АЭС) спектрометрия. Следует отметить, что несмотря на длительную историю метода и многочисленные работы в данной области [3–5], нам удалось создать методики, которые благодаря унификации пробопод-

Таблица 1. Уровень содержаний основных элементов в анализируемых образцах воды

Элемент	Фактический уровень содержания элемента, мг/дм <sup>3</sup>
Na	5,0–30000
K	0,1–500
Mg	0,3–2000
Ca	3,0–30000

готовки, оптимизации инструментальных характеристик (сюда прежде всего относится правильный выбор вида газовой смеси для пламени) и использованию общего для всех определяемых элементов спектрохимического буфера позволили выполнять быстрый анализ вод самого разнообразного состава.

В настоящей работе представлены пламенно-спектрометрические методики определения натрия, калия, магния и кальция в водах различной степени минерализации.

### Экспериментальная часть

Эмиссионный пламенно-фотометрический метод применяли для определения натрия и калия, атомно-абсорбционный – для определения магния и кальция. Измерения проводили на спектрофотометре “Сатурн” при длинах волн Na – 589,0, K – 766,5, Mg – 285,2, Ca – 422,6 нм (источником света при определении Mg и Ca служили лампы с полым катодом ЛСП-1). В работе использовали пламена газовых смесей: ацетилен-воздух (АВ) и пропан-бутан-оксид азота (ПБОД). Для каждого элемента подбирали оптимальные

расходы горючего газа и окислителя, а также фотометрируемую зону пламени.

Для исследований использовали хлорид цезия ос.ч., силикат натрия ч.д.а., гидрокарбонат натрия х.ч., кислоту серную х.ч., кислоту ортофосфорную “ос.ч. для монокристаллов”. Стандартные растворы, содержащие по 1 мг/мл натрия и калия готовили по ГОСТ 4212-76; магния и кальция – растворением особо чистых оксидов или карбонатов этих металлов в азотной кислоте. Все растворы готовили на основе дистиллированной воды, дополнительно очищенной ионообменным способом [6], и хранили в ранее неиспользованных для других целей полиэтиленовых флаконах.

### Результаты и их обсуждение

Была выполнена оценка степени влияния катионного состава воды на индивидуальные аналитические сигналы Na, K, Mg и Ca. Концентрации исследуемых элементов подбирались таким образом, чтобы получить линейные градуировочные графики в области, характеризующейся малыми относительными погрешностями ( $s_r < 5\%$ ). Сопутствующие катионы вводились в 10-кратном избытке по отношению к середине выбранного диапазона концентраций элемента. Измерения проводили как пламени АВ, так и ПБОД. Было отмечено, что в присутствии сопутствующих макрокомпонентов, аналитические сигналы возрастают на 2–5%.

Общепринятым приемом устранения или уменьшения влияния сопутствующих элементов (за счет сдвига равновесия ионизации) является применение спектрохимических буферов [7]. Исследования показали, что лучшей добавкой является хлорид цезия.

Таблица 2. Влияние анионного состава воды на пламенно-спектрофотометрическое определение Na, K, Mg и Ca при использовании различных видов пламени ( $P=0,95$ ;  $f=9$ )

Элемент	Пламя	Введено, мг/л	Найдено в присутствии аниона, мг/л			
			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Na	АВ	200	198 ± 3	202 ± 3	197 ± 3	–
	ПБОД	200	201 ± 3	197 ± 3	201 ± 3	–
K	АВ	20,0	20,3 ± 0,4	20,1 ± 0,4	19,8 ± 0,4	20,2 ± 0,4
	ПБОД	20,0	20,4 ± 0,4	20,1 ± 0,4	19,8 ± 0,4	20,3 ± 0,4
Mg	АВ	60,0	60,3 ± 0,9	60,3 ± 0,9	60,6 ± 0,9	60,7 ± 0,9
	ПБОД	60,0	59,1 ± 0,8	59,1 ± 0,8	60,3 ± 0,9	60,7 ± 0,9
Ca	АВ	200	197 ± 4	196 ± 4	201 ± 4	190 ± 3
	ПБОД	200	201 ± 4	201 ± 4	201 ± 4	202 ± 4

Его использование позволяет унифицировать процесс подготовки образца воды к измерениям, т.е. выполнять определение всех четырех катионов-макрокомпонентов из одной пробы. Еще одно несомненное достоинство – доступность хлорида цезия квалификации ос.ч. с низким содержанием щелочных и щелочноземельных металлов. Было установлено, что оптимальная концентрация хлорида цезия в анализируемом растворе составляет 5 г/дм<sup>3</sup>. При этой концентрации нивелируются взаимные влияния макрокомпонентов даже при их 10-кратном избытке.

Для изучения влияния анионного состава вод на правильность определения катионов были приготовлены искусственные смеси, содержащие известные количества ионов HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, а также суммы фосфат-ионов. Результаты выполненных измерений представлены в табл. 2. Хорошо видно, что использование пламени ацетилен-воздух и добавок хлорида цезия позволяет получить приемлемые результаты для всех элементов, кроме кальция, в случае которого наблюдается сильное депрессирующее влияние силикат-иона. Применение более высокотемпературного пламени ПБОД дает возможность устранить эту проблему.

Подготовка образцов воды к анализу предусматривает стадию их разбавления. В зависимости от степени минерализации исследуемых вод использовали разбавление в 25–2500 раз. Это позволило выполнять определение Na, K, Mg и Ca как в сравнительно пресных водах, так и в сильно минерализованных.

Проверку правильности разработанной методики выполняли методами введено-найденно, варьирования аликвоты исходного образца, а также сравнением с результатами, полученными независимыми методами (табл. 3, 4). Было показано, что различия между

результатами находятся в пределах случайной погрешности.

*Методика определения Na, K, Mg и Ca.* Аликвотную часть предварительно подкисленной анализируемой воды (0,1–4,0 см<sup>3</sup>) вносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, прибавляют 2,5 см<sup>3</sup> 20%-ного раствора CsCl и доводят деионизированной водой до метки. Градуировочные растворы, содержащие Na, K, Mg и Ca, готовят при помощи стандартных растворов элементов и раствора хлорида цезия. Диапазоны концентраций элементов (мг/дм<sup>3</sup>) в градуировочных растворах: Na, Ca 0,15–40; K 0,01–4,0; Mg 0,05–20. Концентрация хлорида цезия одинакова в анализируемых и градуировочных растворах и составляет 5 г/дм<sup>3</sup>. Измеряют аналитические сигналы элементов, по градуировочному графику находят концентрацию элементов в пробах и, соответственно с учетом разбавления, в исходных образцах воды.

### Выводы

Оптимизированы условия атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного пламенно-фотометрического определения катионов-макрокомпонентов в водах разнообразного минерального состава. Использование добавок хлорида цезия в качестве спектрохимического буфера, а также правильный выбор вида пламени (ацетилен-воздух для Na, K, Mg; пропан-бутан-оксид азота для Ca) позволили выполнить определение всех четырех элементов из одной пробы в присутствии больших избытков посторонних катионов и анионов. Методами введено-найденно, варьирования аликвоты образца и сравнением с результатами титриметрии и АЭС с дугой переменного тока доказано отсутствие систематических погрешностей анализа.

Таблица 3. Сопоставление результатов определения магния и кальция в водах, полученных разными методами (P=0,95; f=9)

Образец	Элемент	Найдено, мг/дм <sup>3</sup>			
		Пламенная ААС		Титриметрия [3]	АЭС (дуга) [8]
		Пламя АВ	Пламя ПБОД		
Искусственная смесь	Mg	19,9 ± 0,4	20,2 ± 0,3	20,1 ± 0,2	21 ± 3
	Ca	76,9 ± 0,8	81,3 ± 0,9	79,8 ± 0,7	80 ± 10
Водопроводная вода	Mg	20,0 ± 0,4	20,2 ± 0,3	20,2 ± 0,2	21 ± 3
	Ca	65 ± 1	68,6 ± 0,8	68,6 ± 0,6	70 ± 10
Сточная вода	Mg	20,7 ± 0,4	20,8 ± 0,5	21,1 ± 0,2	19 ± 3
	Ca	66,5 ± 0,8	71,3 ± 0,6	70,2 ± 0,6	70 ± 10

Таблица 4. Проверка правильности методики определения Na, K, Mg и Ca способом варьирования аликвоты исходного образца воды (P=0,95; f=9)

Определяемый элемент	Пламя	Объем аликвоты, см <sup>3</sup>	Найдено, мг/дм <sup>3</sup>	Относительное стандартное отклонение, s <sub>r</sub>
Na	АВ	0,4	62,3 ± 0,9	0,02
		1,2	62,9 ± 0,3	0,01
		2,0	62,1 ± 0,6	0,02
		3,0	62,4 ± 0,2	0,01
	ПБОД	0,4	62,8 ± 0,5	0,01
		1,2	62,8 ± 0,4	0,01
		2,0	62,1 ± 0,4	0,01
		3,0	62,1 ± 0,4	0,01
K	АВ	0,4	6,1 ± 0,2	0,04
		1,2	5,83 ± 0,08	0,02
		2,0	5,8 ± 0,1	0,03
		3,0	6,0 ± 0,2	0,04
	ПБОД	0,4	6,1 ± 0,1	0,03
		1,2	5,88 ± 0,04	0,01
		2,0	5,9 ± 0,2	0,04
		3,0	5,96 ± 0,09	0,02
Mg	АВ	1,2	21,0 ± 0,5	0,03
		2,0	21,0 ± 0,3	0,02
		3,0	21,1 ± 0,2	0,01
	ПБОД	1,2	20,9 ± 0,6	0,04
		2,0	20,7 ± 0,2	0,01
		3,0	20,9 ± 0,2	0,01
Ca	ПБОД	0,4	68 ± 2	0,04
		1,2	67 ± 2	0,04
		2,0	67 ± 1	0,02
		3,0	66,8 ± 0,5	0,01

Полученные данные были использованы для решения вопросов гидрохимического мониторинга, восстановления и создания безопасного ландшафта в районах активной нефте- и газодобычи.

### Литература

1. Журавель Н.Е., Васильев А.Н., Клочко П.В. и др. Критическая экосистема кратера аварийной скважины Качановского нефтяного месторождения. – Харьков: Прапор, 1997. – 68 с.
2. Васильев А.Н., Журавель Н.Е., Клочко П.В. Организация гидрохимического мониторинга в условиях нефтегазоносного северо-востока Украины. – Харьков: Экограф, 2001. – 112 с.
3. ГОСТ 23268.0-95. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. – Введ. 01.01.95.
4. Dimosthenis L. Giokas, Evangelos K. Paleologos, Panayotis G. Veltistas, Miltiades I. Karayannis. Micelle mediated extraction of magnesium from water samples with trizma-chloranilate and determination by flame atomic absorption spectrometry // *Talanta*. – 2002. – 56, № 3. – P.415–424.
5. Зарубин А.Г., Зарубина Р.Ф., Сметанина И.В. Особенности пламенно-фотометрических методик определения стронция, лития и калия в соленоватых водах // *Изв.Томск. политехн. ун-та*. – 2004. – 307, № 5. – С. 99–102.
6. ДСТУ ISO 3696–2003 Вода для застосування в лабораторіях. Вимоги та методи перевірення (ISO 3696:1987, IDT)
7. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. – М.: Мир, 1976. – 355 с.
8. Золотовицкая Э.С., Глушкова Л.В., Штительман З.В., Бланк А.Б. Анализ питьевой воды и промышленных стоков атомно-эмиссионным спектрографическим методом // *Химия и технология воды*. – 1993. – 15, № 4. – С. 255–262.