

---

# МЕТОДИЧНІ РОЗРОБКИ

---

---

УДК 543.420

Ф. А. Чмиленко, Н. П. Минаева, А. В. Сандомирский, Л. П. Сидорова

## УСКОРЕННАЯ МЕТОДИКА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ

*Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара*

Разработана простая методика хроматографического определения примесей тяжелых металлов (*Cu, Cd, Co, Ni, Zn, Pb*) в почвах с границей определения ниже ПДК на 1–2 степени.

*Ключевые слова:* хроматография, тяжелые металлы, денситограмма, примеси, экстракция, почвы.

Ф. О. Чмиленко, Н. П. Минаева, О. В. Сандомирський, Л. П. Сидорова

*Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара*

## ПРИСКОРЕНА МЕТОДИКА ХРОМАТОГРАФІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ҐРУНТАХ

Розроблено просту методику хроматографічного визначення домішок важких металів (*Cu, Cd, Co, Ni, Zn, Pb*) у ґрунтах з межею визначення нижче ГДК на 1–2 ступеня.

*Ключові слова:* хроматографія, важкі метали, денситограма, домішки, екстракція, ґрунти.

F. A. Chmylenko, N. P. Mynajeva, A. V. Sandomirskij, L. P. Sydorova

*O. Gonchar Dnipropetrovsk national university*

## AN EXPRESS METHOD OF A CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF THE HEAVY METALS PRESENCE IN SOILS

In the present paper a simple and express method of heavy metals presence (*Cu, Cd, Co, Ni, Zn, Pb*) in soils is suggested. The method is based on the chromatographic investigation and could be applied for the soils with MCL lower than usual (1-2 levels).

*Key words:* chromatograph, heavy metals, densitogramme, admixture, extraction, soils.

Техногенная нагрузка на территорию Украины и повышение загрязнения тяжелыми металлами почв и водоемов негативно сказывается на здоровье населения (Золотов, 1992; Ильин, 1990). Почвы могут быть хорошим сорбентом многих химических веществ. Тяжелые металлы, попадающие с выбросами предприятий, прочно связываются уже в верхнем слое, взаимодействуют с почвенным гумусом, образуя труднорастворимые соединения (Другов, 2002). Учитывая потенциальную опасность тяжелых металлов, важную роль приобретают методы их контроля (Методические указания ..., 1992; Набиванець, 1996, Чмиленко, 2005).

Определение тяжелых металлов в почвах связано с рядом трудностей: по количеству содержания такие элементы, как *Cu, Cd, Co, Ni, Zn, Pb* и др., можно отнести к микрокомпонентам почвы, поэтому в зависимости от используемого растворителя иногда необходимо предварительное их концентрирование. Не все аналитические методы контроля имеют достаточную чувствительность для определения этих металлов. С этой целью используют в основном спектральные (атомно-абсорбционный и атомно-эмиссионный) и спектрофотометрические методы анализа. Они имеют достаточную чувствительность, результаты определения характеризуют-

ся высокой воспроизводимостью (Карякин, 1989; Кумина, 1989; Чмиленко, 2004). Данные методы хорошо комбинируются с методами концентрирования определяемых элементов – соосаждением, экстракцией и др. Следовые количества тяжелых металлов в почвах можно определять прямым методом с помощью ААС- и АЭД-спектрометров после экстракции водным раствором, содержащим нитрат аммония. Однако гораздо чаще (особенно при необходимости определения металлорганических соединений или их смесей с летучими органическими соединениями) применяют ГХ/ААС или ГХ/АЭД, причем целевые компоненты предварительно дериватизируют и определяют их в виде летучих производных – гидридов или алкильных соединений (Швед, 1984; Другов, 2002; Рудаков, 2004; Лисенко, 2005). Для этих методов необходимо использование дорогостоящего оборудования.

Исходя из сказанного целью данной работы была разработка упрощенной методики количественного определения тяжелых металлов методом тонкослойной хроматографии. Для повышения точности методики необходимо проводить денситометрическую обработку ТСХ пластин.

Принцип метода основан на экстракции ионов тяжелых металлов (ТМ) из водных растворов дифенилтиокарбазоном (дитизином) с образованием окрашенных комплексных соединений, с последующим хроматографическим разделением экстракта в тонком слое сорбента и качественным и количественным определением. Подготовку проб проводили по методикам, указанным ниже.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

**Аппаратура:** спектрофотометр атомно-абсорбционный «SpectrAA, Varian – AA 55B», (США) с пламенным типом атомизации и гидридной приставкой для определения ртути; люминоскоп ЛПК-1 (Мукачево, Украина); испаритель ротационный HEIDOLPH Laborota 4000 (Германия); планшетный сканер EPSON Perfection 4990 Photo, формат А4, разрешение 4800×9600 dpi, оптическая плотность до 4.0Dmax, технологии Digital ICE, автоклавный комплекс конструкции НПВФ V-150 «Анкон-АТ2».

**1. Приготовление раствора дитизона** проводили следующим образом:

В делительную воронку на 500 см<sup>3</sup> наливали 50 см<sup>3</sup> хлороформа (свежеперегнанного квалификации ч.д.а.), добавляли 50 мг дитизона, 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 5 мл 25%-ного водного раствора аммиака. Смесь энергично встряхивали 2 мин, нижний слой хлороформа отбрасывали. Промывали дитизон новыми порциями хлороформа по 50 и 20 см<sup>3</sup>. Добавляли 200 см<sup>3</sup> хлороформа и 20%-ный раствор соляной кислоты до pH менее 6. Смесь встряхивали до полного перехода дитизона в хлороформ, нижний слой отделяли и промывали дистиллированной водой 4 раза по 50 мл. Непосредственно перед использованием дитизиновый раствор разбавили в 100 раз хлороформом.

**2. Приготовление стандартных растворов тяжелых металлов** (ТМ) с концентрацией 0,1 мг/см<sup>3</sup> проводили из солей хлоридов или нитратов, имеющих постоянный состав, или из государственных стандартов состава растворов металлов производства Физико-химического института им. А. Богатского НАН Украины (г. Одесса) по ДЗСУ: Cu 022.47-96; Cd 022.42-96; Zn 022.63 -96; Hg 022.7-96; Pb 022.54-96; Co 022.7-98; Ni 022.83-98.

Соответствующие навески растворяли в мерных колбах на 100 см<sup>3</sup> в водном растворе 0,1М соляной кислоты.

К 1 см<sup>3</sup> стандартных растворов ТМ добавляли раствор аммиака до pH 7,0–8,5 (по универсальной индикаторной бумаге), количественно переносили в делительную воронку на 100 см<sup>3</sup> и экстрагировали раствором дитизона по 3 см<sup>3</sup>, энергично встряхивая. Экстракцию повторяли до прекращения изменения окраски дитизинового раствора. Для удаления избытка дитизона, не вступившего в реакцию, объединенные органические экстракты промывали 5%-ным раствором аммиака 5 раз по 10 см<sup>3</sup>. Экстракт в хлороформе переносили в мерную колбу на 25 см<sup>3</sup> и доводили хлороформом до метки.

**3. Приготовление исследуемых растворов**

Навеску (1,00 г) почвы, просеянной через сито с диаметром отверстий 0,35 мм и высушенной при температуре 110 °С, залили кислотами и дальнейшую пробоподго-

товку проводили по ГОСТ 26927-86; ГОСТ 26935-86 или применяли автоклавную минерализацию, основанную на полном разложении (минерализации) органической основы пробы кислотами и их парами в герметично замкнутом объеме автоклава при воздействии температуры и давления на аналитическом автоклаве конструкции НПВФ «АНКОН-АТ-2». Образцы нейтрализовали концентрированным раствором аммиака до pH 7,0–8,5, фильтровали и количественно переносили в делительную воронку и проводили подготовку, как указано в п. 2, нижний слой упаривали при пониженном давлении на роторном испарителе.

#### 4. Хроматографическое определение

Для хроматографии использовали пластинки Сорбфил (ПТСХ-АФ-В-УФ) с такими характеристиками: тип сорбента – силикагель СТХ – 1ВЭ, зернением – 8-12 мкм, толщина слоя – 90-100 мкм, тип подложки – алюминий, размер 10×15 см. На предварительно высушенную в течение 3 ч при 110 °С тонкослойную хроматографическую (ТСХ) пластинку с помощью микрошприца на 10 мм<sup>3</sup> наносили последовательно 1, 2, 5, 10 мм<sup>3</sup> стандартного раствора смеси ТМ, приготовленного, как указано в п. 2. Сухие остатки исследуемых проб, полученные по п. 3, растворяли в 100 мм<sup>3</sup> хлороформа и наносили аналогичным образом по 5, 10 и 50 мм<sup>3</sup> с помощью микрошприца на 10 мм<sup>3</sup> и 50 мм<sup>3</sup> на пластинку ТСХ. Подвижную фазу готовили следующим образом: в делительную воронку помещали 40 см<sup>3</sup> гексана, 60 см<sup>3</sup> ацетона и 10 см<sup>3</sup> 25%-ного водного раствора аммиака, смесь встряхивали после разделения слоев, в качестве ПФ использовали верхний слой. Использование предложенной ПФ дает оптимальные результаты как по форме пятен и стойкости их во времени, так и по наиболее приемлемым значениям R<sub>f</sub> для анализируемых ионов металлов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимальное количество наносимого на пластинку ТСХ образца – 0,005–4 мкг. При этом пятна ТМ после хроматографирования в подвижной фазе имеют округлую форму. Большие количества наносимого образца дают большие и плохой формы пятна и заниженное значение R<sub>f</sub>. Завышенное содержание одного или нескольких ТМ негативно сказывается на разделении и может маскировать соседние ТМ по значению R<sub>f</sub>. В таком случае целесообразно применение двумерной хроматографии, когда пластинка хроматографируется в двух направлениях. После того как фронт растворителя поднимется не доходя 5 мм до верхнего края пластины, ее вынимали из камеры ТСХ, высушивали на воздухе под вытяжкой и повторно хроматографировали под углом 90° к первоначальному положению. Использование данного приема позволяет избавиться от мешающего влияния компонентов матрицы пробы.

Сканировали хроматограмму на планшетном сканере, переводя ее в компьютерное изображение в виде графических файлов, в которых сохранялась информация о всех цветовых переходах на ее поверхности. Далее изображение обрабатывали на персональном компьютере с использованием программы «ТСХ-менеджер» @ PinSoft. Принцип работы программы основан на процессе перевода графического изображения в оцифрованный хроматографический сигнал. При этом количественно оцениваются все разделившиеся компоненты одного образца и строится хроматограмма в координатах X – «R<sub>f</sub>», Y – «Интенсивность». «Интенсивность» – это интенсивность окраски пятна по отношению к значению фона. Таким образом определяется R<sub>f</sub> и площадь пика.

В этой же программе строили градуировочные графики по стандартным растворам, рассчитывали содержание ТМ в пятне исследуемого образца и проводили пересчет по формуле:

$$X = C * V_1 / m * V_2 * 1000$$

где X – содержание металла в пробе, мг/кг, мг/см<sup>3</sup>; C – количество ТМ в пятне, рассчитанное программой «ТСХ – менеджер», мкг; m – масса или объем исследуемой пробы, г, см<sup>3</sup>; V<sub>1</sub> – объем, до которого доведен экстракт пробы после роторного испарителя (100), мм<sup>3</sup>; V<sub>2</sub> – объем пробы, нанесенный на пластинку, мм<sup>3</sup>.

В таблицах 1–3 представлены результаты определений.

Таблица 1

| Коэффициенты подвижности и окраска пятен некоторых соединений методом ТСХ |                      |                        |                   |                |
|---|----------------------|------------------------|-------------------|----------------|
| № элемента  | Определяемый элемент | Комплексное соединение | Окраска пятна     | R <sub>f</sub> |
| 1   | Медь                 | CuDz                   | Желто-коричневая  | 0,29           |
| 2   | Кадмий               | Cd(HDz) <sub>2</sub>   | Желто-красная     | 0,34           |
| 3   | Свинец               | Pb(HDz) <sub>2</sub>   | Киноварно-красная | 0,40           |
| 4   | Кобальт              | Co(HDz) <sub>2</sub>   | Фиолетовая        | 0,46           |
| 5   | Никель               | –                      | Темно-серая       | 0,52           |
| 6   | Цинк                 | Zn(HDz) <sub>2</sub>   | Пурпурно-красная  | 0,59           |

При проведении анализа одних и тех же образцов почвы методами ТСХ и ААА нами установлена хорошая согласованность полученных результатов.

Сравнительная характеристика результатов ТСХ-метода и атомно-абсорбционного метода приведена в табл. 3.

Таблица 2

| Метрологические характеристики метода |  |  |                |
|---------------------------------------|--|--|----------------|
| Определяемый элемент                  | Диапазон определяемых концентраций, мг/л | Абсолютная концентрация металлов в пятнах, минимально детектируемые, мкг | S <sub>r</sub> |
| Медь                                  | 0,001–20,0                               | 0,05   | 0,07–0,10      |
| Кадмий                                | 0,001–0,5                                | 0,05   | 0,10–0,12      |
| Свинец                                | 0,004–0,2                                | 0,1  | 0,06–0,19      |
| Кобальт                               | 0,00025–2,0                              | 0,025  | 0,05–0,10      |
| Никель                                | 0,00025–2,0                              | 0,025  | 0,08–0,11      |
| Цинк                                  | 0,001–10,0                               | 0,01   | 0,04–0,09      |

Таблица 3

| Результаты определения примесей тяжелых металлов в вытяжке из чернозема обыкновенного |                               |                |           |                |
|---|-------------------------------|----------------|-----------|----------------|
| ТМ  | Результат определения, мг/кг. |                |           |                |
|   | Метод АА                      | S <sub>r</sub> | Метод ТСХ | S <sub>r</sub> |
| Cu  | 44,1±5,0                      | 0,11           | 42,5±4,5  | 0,10           |
| Cd  | 0,9±0,1                       | 0,10           | 1,2±0,2   | 0,12           |
| Zn  | 57,3±5,5                      | 0,09           | 55,4±6,0  | 0,11           |
| Pb  | 22,5±2,2                      | 0,09           | 24,1±2,8  | 0,14           |
| Ni  | 8,6±0,9                       | 0,11           | 7,5±0,8   | 0,12           |
| Co  | 10,4±1,2                      | 0,10           | 8,1±0,9   | 0,11           |

Оценивание характеристик систематической составляющей погрешности результатов для вытяжки почв проводили с применением стандартных образцов согласно МИ 2336-95. Было установлено, что суммарная погрешность измерений не превышает нормы погрешности установленные для данного диапазона измеряемых концентраций по ДСТУ–ГОСТ 27384:2005).

Таким образом, разработана методика экстракционно-хроматографического определения ионов тяжелых металлов Cu, Cd, Co, Ni, Zn, Pb в почвах. Методика позволяет одновременно проводить определение на одной ТСХ-пластинке до 6 образцов на все ТМ. Возможно использование данной методики для предварительного разделения металлов с последующим количественным определением другими методами.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Другов Ю. С. Пробоподготовка в экологическом анализе / Ю. С. Другов, А. А. Родин. – СПб. : Анатолия, 2002. – 755 с.

ДСТУ–ГОСТ 27384:2005. Норми похибки вимірювань показників складу і властивостей. – К. : Держспоживстандарт України, 2006. – 5 с.

Золотов Ю. А. Аналитическая химия: проблемы и достижения / Ю. А. Золотов. – М. : Химия, 1992. – 288 с.

**Ильин В. Б.** О загрязнении тяжелыми металлами почв и сельскохозяйственных культур предприятием цветной металлургии / В. Б. Ильин // Агрохимия. – 1990. – № 3. – С. 92-99.

**Карякин А. В.** Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в кубинских почвах с применением ультразвуковой обработки проб / А. В. Карякин, М. С. Помарес Альфонсо, Д. М. Кумина и др. // Журнал аналит. химии. – 1989. – Т. 44, № 8. – С. 1480-1484.

**Кумина Д. М.** Ультразвуковое извлечение микроэлементов из почв и растений в раствор для последующего их определения атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектрометрией / Д. М. Кумина, Е. М. Савинова, Т. В. Шумская и др. // Журнал аналит. химии. – 1989. – Т. 44, № 3. – С. 567-569.

**Лисенко О. М.** Вступ до хроматографічного аналізу / О. М. Лисенко, Б. Й. Набиванець. – К. : Корвін-прес, 2005. – 187 с.

**Методические указания** по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. – М. : ЦИНАО, 1992. – 60 с.

**МИ 2336-95.** Рекомендация. ГСИ. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания. – Екатеринбург, 1995. – 44 с.

**Набиванець Б. Й.** Аналітична хімія навколишнього середовища / Б. Й. Набиванець, В. В. Сухан, Л. В. Карабіна. – К. : Либідь, 1996. – 304 с.

**Рудаков О. Б.** Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии / О. Б. Рудаков, И. А. Востров, С. В. Федоров и др. – Воронеж : Водолей, 2004. – 528 с.

**Чмиленко Ф. О.** Аналітична хімія ґрунтів: Навч. посібник / Ф. О. Чмиленко, Н. М. Смітюк. – Д. : Вид-во Дніпропетр. нац. ун-ту, 2005. – 156 с.

**Чмиленко Ф. А.** Использование ультразвука при определении валового содержания тяжелых металлов в черноземах / Ф. А. Чмиленко, Н. М. Смитюк // Почвоведение. – 2004. – № 6. – С. 685-690.

**Швед Г.** Хроматографические методы в неорганическом анализе / Г. Швед. – М. : Мир, 1984. – 252 с.

*Надійшла до редколегії 22.01.09*