

**ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
СУММЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДЕМИНЕРАЛИЗОВАННОЙ
ВОДЕ**

В. Б. СОКОЛОВИЧ, Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК, Г. А. ДЕТКОВА

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

Среди групповых реагентов на тяжелые металлы значительный интерес представляет натриевая соль диэтилдитиокарбаминовой кислоты — карбамат натрия [1]. С ионами более двадцати металлов карбамат натрия образует комплексные соединения — карбаминаты, растворимые в органических растворителях. Растворы многих карбаминатов окрашены.

Карбаминаты металлов отличаются по растворимости и прочности, на чем основано количественное переведение карбаминатов одних металлов в другие [2, 3]. Карбамат натрия применяется при определении в различных материалах отдельных металлов [4, 5], при концентрировании тяжелых металлов [6, 7] и определении их суммы [8]. Одним из достоинств карбаминатного метода является возможность вычисления результатов в *мг-экв* или в *экв* процентах. При определении же суммы тяжелых металлов с дитизоном или тиацетамидом результат анализа условно выражается в пересчете на какой-нибудь металл, что не дает полного представления о фактической сумме металлических загрязнений.

Мы изучили возможность применения карбамата натрия для определения суммы тяжелых металлов в деминерализованной воде, взяв за основу прием, использованный Бланком [8] при анализе щелочных солей. С учетом литературных сведений и полученных нами предварительных опытных данных была составлена методика определения суммы тяжелых металлов в деминерализованной воде.

Предлагаемая методика основана на связывании тяжелых металлов, содержащихся в воде, в карбаминаты при рН 7—7,5, экстрагировании последних хлороформом и переведении карбаминатов тяжелых металлов в карбаминат меди путем вытеснения тяжелых металлов из их карбаминатных комплексов в хлороформе ионами меди в водной фазе. Хлороформенные экстракты карбамината меди колориметрируются на ФЭК-Н-57 при синем светофильтре № 3 с максимумом светопропускания 453 *ммк* в кюветах 50 *мм*.

Результат выражается в *мкг-экв/л*. Возможно определить 0,04 *мкг-экв/л* и более тяжелых металлов с относительной ошибкой до $\pm 20\%$. Затрата времени на определение около 1,5 часа. 7 параллельных определений можно выполнить за 6 часов.

Экспериментальная часть

В работе использовалась вода, трижды перегнанная (последний раз из кварцевого перегонного аппарата), и хлороформ «медицинский», дважды перегнанный при температуре 60°C. Растворы реактивов готовились из препаратов квалификации х.ч. и ч.д.а. Диэтилдитиокарбаминат натрия применялся в виде 10%-ного раствора препарата «чистый». Исходный стандартный раствор меди с содержанием 100 мкг/мл готовился из $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ х.ч. Титр раствора проверялся титриметрически: Рабочий стандартный раствор меди с содержанием меди 1 мкг/мл готовился соответствующим разбавлением исходного непосредственно перед употреблением.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки вносится по 10 мл тридистиллята и стандартный раствор меди, соответствующий 0,0; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 мкг меди, добавляется 5 мл цитратной буферной смеси с $\text{pH} = 7,2$ и 3 мл 1%-ного раствора карбамата натрия. Все взбалтывается и оставляется на 15 мин. Образовавшиеся при $\text{pH} = 7,5$ карбаминаты затем экстрагируются дважды хлороформом порциями по 10 и 5 мл при двухминутном встряхивании. После расслаивания хлороформенные экстракты спускаются в другую серию воронок, где промываются 50 мл 0,01%-ного раствора едкого натра при встряхивании в течение двух минут, и переводятся в третью серию делительных воронок, в которые вносится по 5 мл 5%-ного раствора сульфата меди, и все встряхивается в течение трех минут. Отделившиеся хлороформенные экстракты карбамината меди сливаются в мерные колбы емкостью 25 мл. Оставшийся в воронках водный слой промывается 5—7 мл хлороформа, который присоединяется к первым порциям экстракта. Раствор в каждой

Таблица 1
Зависимость оптической плотности от концентрации карбамината меди

С _с , мкг	С _с , мкг-экв	D
0	0	0,037
1,0	0,031	0,062
2,5	0,078	0,102
5,0	0,157	0,167
7,5	0,236	0,234
10,0	0,314	0,300

колбе доводится до метки, взбалтывается, фильтруется через сухой беззольный фильтр в кюветы 50 мм и колориметрируется на ФЭК-Н-57 при синем свето фильтре № 3 с максимумом светопропускания 453 мкм. Раствором сравнения служит хлороформ.

Полученные данные с пересчетом в мкгэкв приведены в табл. 1, калибровочный график — на рис. 1. Эквивалент меди — 31,77.

Подготовка воды к анализу. В полиэтиленовую склянку отбирается проба анализируемой воды, pH ее проверяется и доводится до 5,8—6,3 добавлением раствора аммиака

или соляной кислоты, полученных насыщением отдельных порций анализируемой воды газообразным NH_3 или HCl . pH контролируется pH -метром или индикатором метиловым красным.

Ход анализа. В делительную воронку емкостью 300 мл вносится 10 мл тридистиллята и точный объем подготовленной к анализу деминерализованной воды (100, 150, 200 мл в зависимости от чистоты воды). К воде добавляется 5 мл цитратной буферной смеси с $\text{pH} 7,2$ и 3 мл 1%-ного раствора карбамата натрия, взбалтывается и оставляется на 15 мин.

Образовавшиеся карбаминаты тяжелых металлов двукратно экстрагируются 10 и 15 мл хлороформом при встряхивании в течение двух мин. Хлороформенные экстракты спускаются в другую делительную

воронку и после промывания 50 мл 0,01%-ного раствора едкого натра сливаются в третью воронку, где встряхиваются в течение трех минут с 5 мл 5%-ного раствора сульфата меди для перевода карбаминатов тяжелых металлов в карбаминат меди.

Хлороформенный экстракт карбамината меди спускается в мерную колбу емкостью 25 мл. Оставшийся водный слой промывается в ворон-

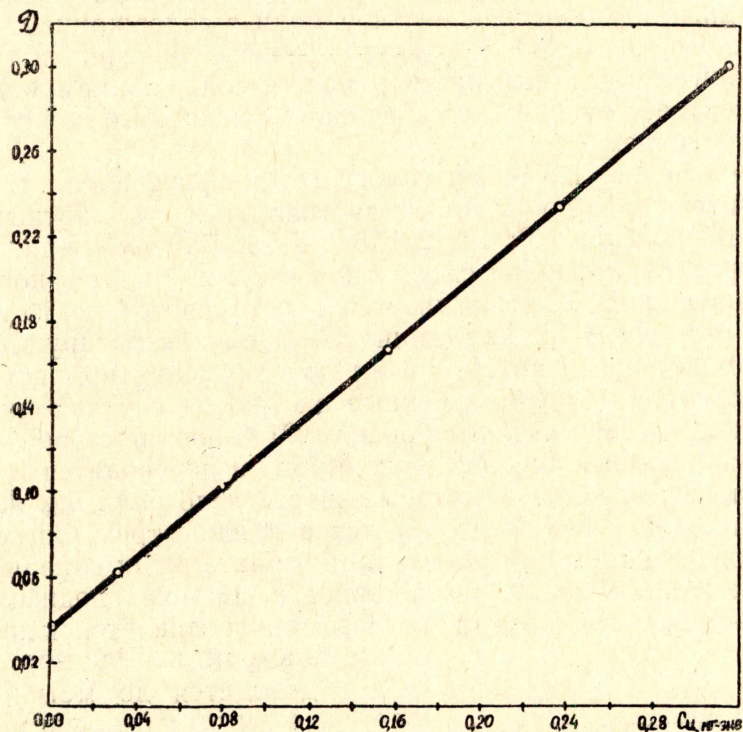


Рис. 1. Калибровочный график для колориметрического определения суммы тяжелых металлов в деминерализованной воде. Светофильтр № 3, кювета 50 мм, раствор сравнения — хлороформ

ке 10 мл хлороформа, который затем присоединяется к основному экстракту. Содержимое колбы доводится хлороформом до метки, взбалтывается, фильтруется через сухой беззольный фильтр в кювету 50 мл.

Оптическая плотность раствора замеряется на ФЭК-Н-57 при синем светофильтре № 3 с максимумом светопропускания 453 мкм. В качестве раствора сравнения используется хлороформ. Параллельно ведется пустая проба.

Сумма тяжелых металлов в анализируемом аликвотном объеме определяется по калибровочному графику и пересчитывается в мкг-экв/л по формуле:

$$\sum TM = \frac{B \cdot 1000}{v} \text{ мкг-экв/л,}$$

где $\sum TM$ — сумма тяжелых металлов в 1 л деминерализованной воды в мкг-экв/л;

B — сумма тяжелых металлов в анализируемом объеме деминерализованной воды в мкг;

v — анализируемый объем деминерализованной воды в мл.

По методике, описанной выше, было проведено определение суммы тяжелых металлов в различных образцах деминерализованных вод. Некоторые из полученных нами данных приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения суммы тяжелых металлов в воде
различной степени чистоты

Проба	Найдено $\sum TM$, мкг-экв/л	Среднее значение, мкг-экв/л	Отклонение от ср. значения	
			мкг-экв/л	%
Дистиллированная вода	1,150	1,126	+0,024	+2,13
	1,090		-0,060	-5,32
	1,190		+0,064	+5,68
	1,120		-0,006	-0,53
	1,080		-0,046	-4,08
Бидистиллят	0,333	0,336	-0,003	-0,92
	0,346		+0,010	+2,65
	0,340		+0,004	+1,19
	0,326		-0,010	-2,65
Тридистиллят	0,035	0,039	-0,004	-10,25
	0,035		-0,004	-10,25
	0,046		+0,007	+17,95
Деминерализованная вода, очищенная ионитами, № 1	0,360	0,347	+0,013	+3,74
	0,340		-0,007	-2,01
	0,340		-0,007	-2,01
Деминерализованная вода, очищенная ионитами, № 2	0,335	0,312	+0,023	+7,37
	0,330		+0,018	+5,76
	0,255		-0,057	-18,26
	0,330		+0,018	+5,76

Выводы

Предложена методика экстракционно-фотометрического определения суммы тяжелых металлов в деминерализованной воде с использованием карбамата натрия.

Методика позволяет определять 0,04 мкг-экв/л и более тяжелых металлов с относительной ошибкой до $\pm 20\%$ при затрате времени на 7 параллельных определений около 6 часов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Черников, Б. М. Добкина. Применение диэтилдитиокарбоната натрия в аналитической химии. Заводск. лаборат., 15, 1, 10, 1949.
2. А. М. Булгакова, А. М. Волкова. Экстракционно-фотометрическое определение следов свинца в реагентах особой чистоты. Журнал аналит. химии, 15, 591, 5, 1960.
3. С. Е. Креймер, А. С. Ломехов, А. В. Стогова. Определение серебра при помощи диэтилдитиокарбамината меди. Журнал аналит. химии, 17, 674, 1962.
4. С. Е. Креймер, Л. П. Бутылкин. Определение меди с помощью диэтилдитиокарбамината свинца. Заводск. лабор., 24, 132, 2, 1958.
5. К. П. Столяров. Фотометрическое определение малых количеств кобальта в форме диэтилдитиокарбамината трехвалентного кобальта. Журнал аналит. химии, 16, 452, 4, 1961.
6. И. Т. Климов. Химико-спектральное определение микроэлементов (тяжелых металлов) с применением экстракционного обогащения. Сб. Современные методы анализа природных вод, М., АН СССР, 67—87, 1962.
7. В. П. Беляев, В. Р. Калиначенко, Н. М. Кузьмин. Химико-спектральный метод анализа воды особой чистоты. Заводск. лаборат. 28, 685, 1962.
8. А. Б. Бланк, Н. Т. Сизоненко, А. П. Булгакова. Экстракционно-фотометрический метод определения суммы тяжелых металлов при помощи диэтилдитиокарбамината натрия. Журнал аналит. химии, 18, 1046—1050, 9, 1963.