

## ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА ТЕШКИ МЕТАЛИ ВО ИЗВОРСКА ВОДА ОД ОКОЛИНАТА НА СКОПЈЕ

Катарина ЧУНДЕВА, Трајче СТАФИЛОВ и Горица ПАВЛОВСКА

Институт за хемија, Природно-математички факултет, Скопје,  
Р. Македонија

### ИЗВОД

Чундева, К., Стафилов, Т. и Павловска, Г. (1999). Определување на тешки метали во изворска вода од околината на Скопје. *Зборник на трудови од I-ош Конгрес на еколозите на Македонија со меѓународно учество (1998). Посебни изданија на Македонското еколошко друштво, Кн. 5, Скопје, 1999.*

Во овој труд се презентирани резултатите од определувањето на тешки метали (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Tl and Zn) во изворски води од околината на Скопје. (Св. Пантелејмон, Среден Извор, Радушa, Рашче and Капиштец). Концентрирањето на тешките метали од пробите е извршено со примена на колоидна таложна флотација, а определувањето со атомска апсорпциона спектрометрија (AAS). Добиените резултати со AAS се споредени со резултатите од определувањето на металите со примена на атомска емисиона спектрометрија со индуктивно спрегната плазма (AES-ICP). Резултатите покажуваат дека концентрацијата на определуваните тешки метали во испитуваните обрасци од изворски води се под максимално дозволените концентрации според законските прописи на Р. Македонија.

**Клучни зборови:** тешки метали, води, определување, концентрирање, колоидна таложна флотација, атомска апсорпциона спектрометрија

### ABSTRACT

Cundeva, K., Stafilov, T. & Pavlovska, G. (1999). Determination of heavy metals in spring waters from the region of Skopje. *Proceedings of the 1<sup>st</sup> Congress of Ecologists of the Republic of Macedonia with International Participation (1998). Special issues of The Macedonian Ecological Society, Vol. 5, Skopje, 1999.*

In this work the results of heavy metal determination (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Tl and Zn) in spring waters of Skopje region (Sv. Pantelejmon, Sreden Izvor, Raduša, Rašče and Kapištec), are given. Preconcentration of heavy metals was carried out by

precipitate colloid flotation and the determination by atomic absorption spectroscopy (AAS). The results obtained by AAS were compared with inductively coupled plasma-atomic emission spectrometric results. The results have shown that the concentrations of metals determined in water sample analyzed are under maximal allowed concentrations by Macedonian regulations.

**Key words:** Heavy metals, waters, determination, preconcentration, colloid precipitation flotation, atomic absorption spectroscopy

### ВОВЕД

Водата за пиење е од големо значење за човекот и другите живи организми. Таа мора да задоволува одредени стандарди во кои точно се означени концентрациите на секој метал. Присуството на повисоки концентрации на тешки метали во водата може да биде последица на загадување од неконтролирано испуштање на отпадни води од производните процеси, без или со недоволно претходно прочистување. Присуството на тешки метали може да биде резултат и на секундарно растварање на испуштените аеросоли во атмосферата, кои преку подземните води можат да стигнат во изворските води.

Тешките метали дури и кога се застапени во водите со пониски концентрации кои се и несмртоносни за човекот, сепак, со текот на времето можат да се исталожат во пооделни делови од животните или растенијата и да предизвикаат промени во нивните организми. Поголемото количество на тешки метали може да предизвика нарушување на некои биохемиски рамнотежи, кои резултираат со промени и мутации на живите организми, односно промени на животната средина. Токму поради тоа потребно е да се знае точната концентрација на тешките метали во водата за пиење и наводнување (Грушко 1979; Филова 1988).

Атомската апсорпциона спектрометрија (AAS) е метода со која брзо и точно се определуваат концентрациите на голем број тешки метали. Меѓутоа, често пати, концентрациите на некои тешки метали во слатките води е премногу ниско за да може да се примени AAS без претходно концентрирање на испитуваните обрасци. Екстракцијата и јонската измена бара употреба на поголеми количества скапи органски реагенси како екстрактори и јонизменувачи. Затоа, најчесто се пристапува кон концентрирање на обрасците вода со евапорација како најевтина, но, многу бавна постапка. Меѓутоа, кога се ќе постигнат производите на растворливост на минералните соли присутни во природните води доаѓа до нивно делумно исталожување. Во последно време се развиваат нови т.н. флотациони техники за концентрирање на обрасци вода непосредно пред нивното испитување со AAS.

Аналитичкото флотирање е процес при кој металите присутни во микро количества селективно се издвојуваат на површината од голем волумен вода со помош на гасни меурчиња. Супстанцата која флотационо се сепарира и концентрира се вика *колигенд*, а супстанцата со која се колектира колигендот *колектор*. Супстанцата добиена со интеракција на колигенд и колектор се вика *сублат*. Во употреба се два вида на флотација: *таложна* и *јонска*. За аналитички цели многу попогодна е таложната флотација, при која сублатот може, но, и не мора да биде хидрофобен. Кога честичките на сублатот се хидрофилни, потребно е да се преведат во хидрофобни, за да меурчињата на гасот, можат да се "закачат" за нив и да ја извршат флотацијата. Преведувањето на хидрофилните честички во хидрофобни се прави со додавање на површинско активни материји (ПАМ).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Апарати

Електротермичките атомско апсорпционите спектрометриски (ЕТААС) мерења на испитуваните елементи извршени се помош на атомски апсорпционен спектрометар Perkin-Elmer 1100. Високите концентрации на цинкот во испитуваните обрасци вода дозволуваат тој да биде определуван со пламена атомска апсорпција (ПААС). За определување на оловото беше користен е атомски апсорпционен спектрометар Varian SpectraAA 640 Z со Zeeman-ов коректор. Како извори на електромагнетно зрачење користени се ламби со шупливи катоди, за секој поединечен елемент. За определување на цинк користена е смеша ацетилен воздух, а за чистење на графитните цевки, при примена на ЕТААС употребен е инертниот гас аргон. Оптималните параметри за секој елемент при мерење со ПААС, ЕТААС и ЕТААС со Zeeman-ов коректор дадени се во Таб. 1, 2 и 3. Компаративните испитувања со атомска емисиона спектрометрија со индуктивно спрегната плазма (ЕАС-ИСП) направени се со помош на спектрофотометарот Liberty 110 од фирмата Varian.

Таб. 1 Инструментални параметри за определување на Zn со ПААС  
Tab. 1 Instrumental parameter for the determination of Zn by flame AAS

ПАРАМЕТАР	АНАЛИТ - Zn
Бранова должина	213,8 nm
Спектрален процеп	2,0 nm
Струја на ламбата	15 mA
Гасна смеша	ацетилен/воздух

Таб. 2 Оптимални инструментални параметри за определување на испитуваните елементи со ЕТААС  
Tab. 2 Optimal instrumental parameter for the determination of investigated elements by ETAAS

Параметар	АНАЛИТ									
	Ag	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sn	Th	Tl
Бранова должина, nm	328,1	228,8	240,7	357,9	324,8	232,0	276,8			
Спектрален процеп, nm	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	2,0			
Струја на ламбата, mA	10	4	30	25	15	25	20			
Темп. на сушење, °C	100	100	100	100	100	90	90			
Време на сушење, s	30	30	30	30	30	20	25			
Темп. на жарење, °C	600	300	1300	1200	900	1200	400			
Време на жарење, s	20	20	30	30	20	30	30			
Темп. на атомизација, °C	2000	2000	2600	2500	2300	2400	2200			
Време на атомизација, s	5	5	5	5	5	5	5			
Темп. на чистење, °C	2560	2560	2650	2560	2560	2650	2650			
Време на чистење, s	5	5	5	5	5	5	5			

Таб. 3 Оптимални инструментални параметри за определување на Pb со ЕТААС со Zeeman-ов коректор  
Tab. 3 Optimal instrumental parameter for the determination of Pb by ETAAS with Zeeman corrector

ПАРАМЕТАР	АНАЛИТ - Pb
Бранова должина	283,3 nm
Спектрален процеп	0,7 nm
Струја на ламбата	10 mA
Температура и време на сушење	95 °C, 40 s; 120 °C, 10 s
Температура и време на жарење	400 °C, 8 s
Температура и време на атомизација	2100 °C, 3 s
Температура и време на чистење	2300 °C, 3 s

## Реагенси

За изведување на флотацијата се користи флотациона колона во вид на стаклен цилиндер (пречник 4 cm и висина 105 cm) со дно од синтериран стаклен диск со порозност  $N^0$  4. Вакуумот се постигнува со водена или маслена вакуум пумпа.

Приготвени се матични стандардни раствори на колигендите Ag, Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb, Ti и Zn со концентрации кои се 1 mg/mL. Непосредно пред секое мерење, потребно за конструирање на калибрационен дијарам или за примена на методата на стандардни додатоци, со разредување овие матични стандарди се приготвуваат серии стандарди за секој поединечен колигенд. Растворот од Fe(III) во вид  $Fe(NO_3)_3$  се приготвува со растворување на елементарно железо со висока чистота (Merck) во концентрирана  $HNO_3$ . Растворот од HMA-HMDTC се приготвува како 0,1 mol/L раствор во 96 % етанол. Растворот на ПАМ се добива со растворување на натриум додецил сулфат (NaDDS) во 96 % етанол. pH на растворите се регулира со 0,1 mol/L раствор  $HNO_3$  и раствори KOH (2,5 % и 10 %). Како регулатор на јонската јачина се користи заитен раствор  $KNO_3$  ( $c = 2,78$  mol/L).

## Постапка за изведување на флотацијата

Флотационата постапка започнува со копреципитација на испитуваните метали во 1 L образец вода со помош на колеторската смеса во чаша од 1000 mL. За успешно инкорпорирање на колигендите во колеторскиот талог потребно е копреципитацијата да се врши со помош на 10 mg Fe (додадено во вид на  $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ ),  $3 \cdot 10^{-4}$  mol HMA-HMDTC, при pH 6 и јонска јачина 0,02 mol/L. Оптималната вредност на јонската јачина се постигнува со додавање на 6 mL заситен раствор  $KNO_3$  во 1 L вода. Заситениот раствор  $KNO_3$  игра улога на регулатор на коагулацијата. По завршувањето на копреципитацијата на реакционата смеса се додава ПАМ (1 mL 0,5 % раствор NaDDS).

Отако реакциониот систем се префрли во флотационата колона, преку порозното дно околу една минута се врши аерирање со воздух. Реакциониот систем се избиструва и на површината од водениот столб се формира пенлив слој којшто ги содржи колигендите. Обработената водена фаза се отстранува со помош на вакуум преку стаклена цевка-пипета. Заостанатата вода во флотационата колона се всисува со помош на вакуум преку нејзиното порозното дно. Сувиот сублат се раствара со врела 2,5 mL конц.  $HNO_3$ . Потоа колоната и цевката-пипета 3-4 пати се плакнат со 4 mol/L раствор на  $HNO_3$ . Растворот се собира во одмерна колба од 25 mL во Witt-ов апарат поставен под колоната. Откако колбата се

надополни со 4 mol/L  $HNO_3$  до марката, растворот, кој ги содржи испитуваните метали се испитува со AAC.

Со помош на оваа флотациона постапка за половина час испитуваниот образец природна вода се концентрира 40 пати, а со тоа се овозможува снижување на границата на детекција на испитуваните елементи.

## РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Испитуваните води се обрасци изворска вода од околината на Скопје. Репрезентативните примероци вода се собираат во полиетиленски туби. Бидејќи со подолго стоене на водата во полиетиленските туби може да дојде до хидролитичкото исталожување на нелои минерални соли кои се присутни во природните води, тие се конзервираат. Нивното конзервирање се врши со додавање на концентрирана  $HNO_3$  до pH 2,5-3,0 (1 mL киселина на 1 L вода). Непосредно пред конзервацијата се определуваат вредностите на pH и германска степен на тврдина на водите ( $DH^{\circ}$ ).

Концентрирањето на тешките метали во обрасите од изворска вода извршено е со помош на колоидна таложната флотација со примена на комбинација од два колектора: хидратизиран железо(III) оксид,  $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ , и железо(III) хексаметилендитиокарбамат,  $Fe(HMDTC)_3$ . Првиот колектор со своите изразито колоидни својства ја обезбедува неопходната аморфност на сублатот, а вториот ја зголемува неговата хидрофобност. Вториот колектор,  $Fe(HMDTC)_3$ , се добива при реакција на  $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$  и реагентот хексаметиленамониум хексаметилендитиокарбамат (HMA-HMDTC). Пред да се пристапи кон определувањето на испитуваните метали утврдени се оптималните услови на постапката на флотационото концентрирање (маса на првиот и вториот колектор, pH на средината, јонска јачина, најпогодна ПАМ, време на индукција, време на аерирање и сл.) и инструменталните параметри за електротермичка AAC (време на сушење, жарење, атомизација и чистење) (Pavlovska et al. 1997, 1998; Stafilov et al. 1998).

За определување на границата на детекција на испитуваните елементи извршена е флотација на 10 слепи проби по утврдената постапка. После определувањето на концентрацијата на металите за секој поединечен метал пресметана е стандардна девијација ( $s$ ), релативна стандардна девијација ( $s_r$ ) и граница на детекција ( $L_d$ ).  $L_d$  е земена како тројна вредност од пресметаната стандардна девијација. Резултатите од овие испитувања се дадени во Таб. 4.

Таб. 4 Стандардна девијација ( $s$ ), релативна стандардна девијација ( $s_r$ ) и граница на детекција ( $L_d$ ) за Ag, Co, Cd, Cr, Ni, Pb и Tl при определување со ЕТААС и пламена ААС

Tab. 4 Standard deviation ( $s$ ), relative standard deviation ( $s_r$ ) and limit of detection ( $L_d$ ) for Ag, Co, Cd, Cr, Ni, Pb and Tl in the determination by ETAAS and flame AAS

Метал	$s/\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	$s_r(\%)$	$L_d/\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$
Ag	0.0062	2.0	0.0186
Cd	0.0049	7.9	0.0149
Co	0.0004	1.9	0.0012
Cr	0.0030	3.4	0.0100
Cu	0.0040	7.5	0.0120
Ni	0.0013	6.5	0.0039
Pb	0.0200	3.8	0.0600
Tl	0.0270	5.0	0.0800
Zn	0.2400	4.3	0.7200

Резултатите од определувањето на испитуваните метали се дадени во Таб. 5. Од овие резултати се гледа дека концентрацијата на Ag се движи од 0,026  $\mu\text{g/L}$  (Радуша) до 0,402  $\mu\text{g/L}$  (Пантелејмон). Концентрациите на Cd се многу ниски и се движат од 0,023  $\mu\text{g/L}$  (Радуша) до 0,12  $\mu\text{g/L}$  (Пантелејмон). Концентрацијата на Co е најниска во водите на Пантелејмон (0,1  $\mu\text{g/L}$ ) а најголема во водите на Среден извор и Капиштец (0,25  $\mu\text{g/L}$ ). Концентрациите на вкупниот Cr се многу ниски во водите на Пантелејмон (0,1  $\mu\text{g/L}$ ) и Среден извор (0,7  $\mu\text{g/L}$ ), за Рашче (1,95  $\mu\text{g/L}$ ) и Капиштец (4,35  $\mu\text{g/L}$ ) се нешто повисоки и највисоки се за Радуша (6,48  $\mu\text{g/L}$ ), Сл. 1. Високите вредности на хром во Радуша се најверојатно затоа што во овие предели има наоѓалишта на хромна руда. Во водите на Пантелејмон, Среден извор и Капиштец, Cu е застапен во многу мали концентрации од 0,287 до 0,535  $\mu\text{g/L}$ , додека во водата од Кавадарци неговата содржина е нешто повисока (1,525  $\mu\text{g/L}$ ). Највисоки концентрации на Cu има во водите од Радуша (3,975  $\mu\text{g/L}$ ) и Рашче (4,138  $\mu\text{g/L}$ ). Концентрациите на Ni се движат од 0,065  $\mu\text{g/L}$  (Пантелејмон) до 1,1  $\mu\text{g/L}$  (Капиштец). Концентрациите на Pb се многу блиски од 0,23 до 0,37  $\mu\text{g/L}$ , во сите води со исклучок на Рашче чија концентрација на Pb изнесува 10,6  $\mu\text{g/L}$  (сл. 2). Највисоката вредност за Pb во водата на Рашче се објаснува со фактот дека овој испитуван образец вода не е земен директно од изворот

Рашче туку како чешменска вода од градскиот водовод на Скопје. Претстојот на водата во градскиот водовод секако влијае на зголемувањето на концентрацијата на Pb во испитуваниот образец на вода. Концентрациите на Tl во водите се многу ниски од 0,1  $\mu\text{g/L}$  (Радуша) до 0,25  $\mu\text{g/L}$  (Капиштец). Од испитуваните метали Zn има највисока концентрација во водите (Таб. 5). Најмалку Zn има во образецот на вода од Среден извор (2,26  $\mu\text{g/L}$ ), а најмногу во образецот на вода од Рашче (182,16  $\mu\text{g/L}$ ). Поради високите концентрации на цинк во водите, тој се определува со ПААС, додека сите други елементи се определуваат со ЕТААС.

Применливоста на предложената методата за испитување води потврдена е со резултати добиени со АЕС-ИСП. Резултатите добиени со ААС и АЕС-ИСП покажуваат висок степен на совпаѓање што може да се види од презентираниите хистограми (Сл. 1 и 2). Образците кои се определуваат со оваа компаративна спектроскопска метода се концентрирани со класична евапорација.

Добиените резултати за сите елементи во испитуваните образци вода споредени се со максимално дозволените концентрации на метали во водите за пиење и во водите од водотечите (Таб. 5). Очиглено е дека испитуваните елементи во сите образци вода се под максимално дозволените концентрации предвидени со актуелните законски прописи.

## ЗАКЛУЧОК

Испитувањата во рамките на овој труд потврдија дека методата на флотационо концентрирање во комбинација со ААС може да биде многу корисна при определувањето тешки метали во природни води со  $\mu\text{g/L}$  концентрациски нивои. Методата е брза, ефтина и применлива за испитување на големи волумени образци слатка вода.

## РЕФЕРЕНЦИ

- Грушко, Я. М. (1979). Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. Химия, Ленинград.
- Филова, В. А. (1988). Вредные химические вещества, Химия, Ленинград.
- Pavlovska, G., Čundeva, K., & Stafilov, T. (1997). Zeeman electrothermal atomic absorption spectrometry as a method for lead determination after their flotation with iron(III) hexamethylenedithiocarbamate, Bull. Chem. Technol. Macedonia, 16(2), 131-138.
- Pavlovska, G. Stafilov, T. & Čundeva, K. (1998). Iron(III) hexamethylenedithiocarbamate as a new flotation reagent for concentration of zinc, Fresenius J. Anal. Chem., 361, 213-216.

Stafilov, T., Pavlovska, G. & Čundeва, K. (1998). Iron (III) hexamethylnedithiocarbamate as a new flotation collector for separation of total chromium, Microchem. J., in press.

### DETERMINATION OF HEAVY METALS IN SPRING WATERS FROM THE REGION OF SKOPJE

Trajče STAFILOV, Gorica PAVLOVSKA & Katarina Čundeва

Institute of Chemistry, Faculty of Natural Science, Skopje, Republic of Macedonia

#### SUMMARY

Heavy metals, although present in low nonlethal concentration in spring waters, their residues could concentrate in certain parts of plant and animal organisms causing biochemical unbalances in eco-systems. Therefore it is necessarily to know the exact concentration of these pollutants in drinking and irrigation waters. These type of waters should satisfy some requirements and standards in which are exactly mark concentrations of each metal. In this work the results of heavy metal determination (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Tl and Zn) in spring waters of Skopje (Sv. Pantelejmon, Sreden Izvor, Raduša, Rašče and Kapištec), are given. Since concentrations of heavy metals in analyzed waters are very low, it is necessary to perform preconcentration of metals, and then their determination. Preconcentration was carried out by precipitate colloid flotation, and the determination by means of atomic absorption spectroscopy (AAS) under exactly established conditions. The results obtained by AAS were compared with inductively coupled plasma-atomic emission spectrometric results. The results have shown that the concentrations of metals determined in water sample analyzed are under maximal allowed concentrations by Macedonian regulations.

Таб. 5 Споредба на максимално допуштени концентрации (во µg/L) на тешки метали во води за пиење и води од водотеци и концентрации на тешки метали во испитуваните образци води

Tab. 5 Comparison of maximal permitted concentration of heavy metals in drinking and in stream waters (in µg/L) with obtained concentration in investigated samples

Елемент	Масена концентрација / µg.L <sup>-1</sup>				Извор			
	Вода за пиење*	Вода И/II класа**	Вода III/IV класа**	Пантелејмон	Среден извор	Радуша	Рашче	Капиштец
Ag	-	10	20	0,402	0,087	0,026	0,177	0,145
Cd	-	5	10	0,120	0,045	0,023	0,050	0,100
Co	-	200	2 000	0,120	0,250	0,125	0,250	0,250
Cr	-	-	-	0,100	0,700	6,480	1,950	4,350
Cr(III)	-	100	500	0,535	0,425	3,975	4,138	0,287
Cr(VI)	50	50	100	0,065	0,288	0,625	0,250	1,175
Cu	50	100	100	0,250	0,370	0,260	10,600	0,250
Ni	-	50	100	0,125	0,125	0,010	0,147	0,250
Pb	1	50	100	8,380	2,260	27,81	182,16	-
Tl	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	5 000	200	1 000	-	-	-	-	-

\*Според Правилникот за граници на коен водата за пиење не смее да содржи материји кои се штетни по здравјето на луѓето и добитокот (Службен весни на СРМ, 31/77).

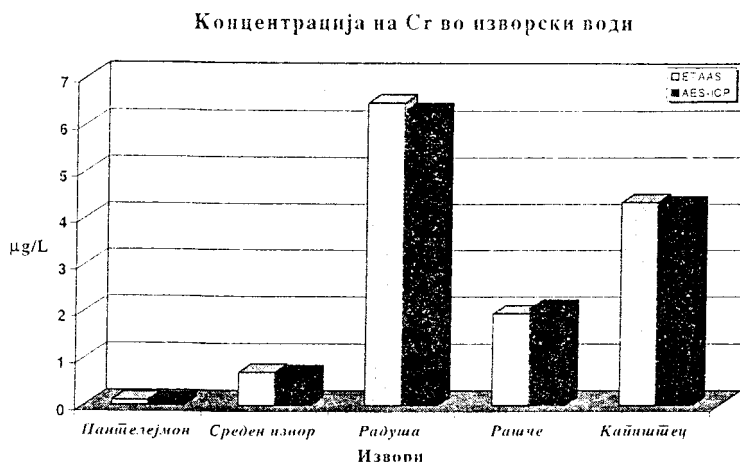
\*\*According to the Regulation for maximal permitted concentration of heavy metals in drinking waters (Off. Gaz. SRM, 31/77).

\*\*Според Одлуката за масимално допуштени концентрации на радиоаклиди и опасни материји во меѓурепубличките водотеци, меѓурепубличките води и водите на крајбрежното море на Југославија за пиење не смее да содржи материји кои се штетни по здравјето на луѓето и добитокот (Службен лист на СФРЈ, 8/78).

\*\* According to the Regulation for maximal permitted concentration of heavy metals in steam waters (Off. Gaz. SFRJ, 8/78).

Сл. 1. Вредности на концентрациите на хром во испитуваните проби добиени со ЕТААС и АЕС-ИСП

Fig. 1. Results for the chromium concentration in the investigated samples obtained by ETAAS and AES-ICP



Сл. 2. Вредности на концентрациите на олово во испитуваните проби споредени со оние добиени со АЕС-ИСП

Fig. 2. Results for the lead concentration in the investigated samples obtained by ETAAS and AES-ICP

