

ФЛОТАЦИОНО КОНЦЕНТРИРАЊЕ И ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА ТЕШКИ МЕТАЛИ ВО НЕКОИ ПРИРОДНИ ВОДИ ОД РЕПУБЛИКА МАКЕДОНИЈА

Трајче Стафилов, Катарина Чундева и Горица Павловска
Институт за хемија, Природно-математички факултет

ВОВЕД

Улогата на тешките метали застапени во траги во животинските и растителните системи е многу важна но многу комплексна. Недостигот на овие микро елементи може да биде причина за многу болести, меѓутоа и нивното присуство во високи концентрации, исто така, може да предизвика штетни последици. Во животинските и растителните организми, тешките метали најчесто се внесуваат преку храната, водата, воздухот итн. Од друга страна, дождот, снегот, синтетичките ѓубрива и водата за наводнување се најчестите патишта за внесување на тешки метали во растенијата.

Присуството на тешките метали во природните води што служат за пиење и наводнување, може да биде сигурен сигнал за сериозни загадувања, поради мешање на чиста вода со контаминирани води. Бидејќи човечките суштества, животните и растенијата не можат да опстанат без вода за пиење, информациите за присуството на тие полутанти во природните води имаат посебна важност. Тешките метали внесувани преку водата, дури и во релативно ниски концентрации, имаат својство да се таложат во одделни органи на организмите. Со текот на времето акумулираните метали почнуваат да влијаат на природните биохемиски рамнотежи, предизвикувајќи промени во живите организми. Од таа причина мониторингот на тешките метали во природните води со чувствителни методи е секогаш императив [1, 2]

Атомската апсорпциона спектрометрија (ААС) е најчесто употребуваната метода за брзо и точно определување на концентрациите на тешки метали во водни матрици. Меѓутоа, понекогаш екстремно ниските концентрации на некои тешки метали ја ограничува нејзината примена за директно определување. Овој проблем може да биде решен со претходно концентрирање на испитуваните обрасци вода. Затоа, развивањето на точни и брзи методи за концентрирање и сепарирање на тешките метали во водни матрици денес е актуелно и неопходно. Целта на испитувањата во рамките на овој труд е примена на некои нови флотациони методи за концентрирање на поголем број тешки метали (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Tl и Zn) и нивно определување во води за пиење.

За правилно изведување на флотационото концентрирање потребно е да се утврдат оптималните експерименталните параметри. Особено е важен изборот на најсоодветен колектор за колоидна таложна флотација. За таа цел како најефикасни се покажаа солите на Co(III), Fe(III) и Pb(II) со хекса-метилен-ди-тиокарбаминската киселина (HMDTC⁻).

Посебно внимание беше посветено на оптимирањето на масите на Co(III), Fe(III) и Pb(II), како и количеството на HMDTC⁻, pH, јонската јачина на средината, видот на површинско активните сунстанци (ПАМ) неопходни за флотационо

сепарирање, времето на индукција, времето и брзината на внесување на гасата фаза во флотационата ќелија и др. [2-5]. За секој аналит определена е границата на детекција, стандардната девијација и релативната стандардна девијација.

Резултатите добиени со методата на ААС беа проверени со методата на стандардни додатоци и споредени со резултатите добиени со атомска емисиона спектрометрија со индуктивно спрегна плазма (АЕС-ИСП). Во овој труд се презентирани резултатите од определувањето на тешките метали Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Tl и Zn во изворски и чешменски води од околината на Скопје, Велес, Кавадарци и Демир Капија.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Инструментација

ААС определувања на испитуваните елементи извршени се помош на атомскиот апсорпционен спектрометар Perkin-Elmer 1100В и графитна печка HGA-700. Како извори на електромагнетно зрачење користени се ламби со шупливи катоди, за секој поединечен елемент. За определување со пламена ААС (ПААС) користена е смеша ацетилен/воздух, а за чистење на графитните цевки за електротермичка ААС (ЕТААС) употребен е инертниот гас аргон. Оптималните параметри за секој аналит при мерење со ПААС и ЕТААС дадени се во Табелата 1. Компаративните испитувања со АЕС-ИСП направени се со помош на спектрофотометарот Liberty 110 од фирмата Varian. 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^o 4.

Табела 1. Оптимални инструментални параметри за определување на испитуваните елементи со ААС

Параметар	ЕТААС							
	Ag	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Tl
Бранова должина/nm	328,1	228,8	240,7	357,9	324,8	232,0	283,3	276,8
Спектрален процеп/nm	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	2,0
Сруја на ламбата/mA	10	4	30	25	15	25	10	20
Сушење/°C	100	100	100	100	100	90	90	90
Време на сушење/s	30	30	30	30	30	20	25	25
Жарење/°C	600	300	1300	1200	900	120	400	400
Време на жарење/s	20	20	30	30	20	30	30	30
Атомизација/°C	2000	2000	2600	2500	2300	2400	2100	2200
Време на атомизација/s	5	5	5	5	5	5	5	5
Чистење/°C	2560	2560	2650	2560	2560	2650	2300	2650
Време на чистење/°C	5	5	5	5	5	5	5	5
	ПААС							
Параметар	Fe		Mn			Zn		
Бранова должина/nm	248,3		279,5			213,7		
Спектрален процеп/nm	0,2		0,7			2,0		
Сруја на ламбата/mA	30		20			15		

Реаџенси

Приготвени се матични стандардни раствори на аналитите (Ag, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Tl и Zn) со концентрации од 1 mg/mL. Непосредно пред секое мерење, со разредување на овие раствори се приготвуваат стандарди за секој

посединечен аналит. Растворот од Fe(III), кој служи за добивање на колекторот Fe(HMDTC)₃, се приготвува во вид Fe(NO₃)₃ со растворање на елементарно Fe (Merck) во конц. HNO₃. Растворите на Pb(II) и Co(II) се добиваат со растворање на соодветни нитрати (Merck) во вода. Етанолниот раствор од хекса-метилен-ди-тиокарбаматот има концентрација од 0,1 mol/L. Раствор од натриум додецилсулфат (NaDDS), се приготвува како 0,5 %, m/V со растворање во 96 % (V/V) етанол. Вредноста на pH на растворите се дотерува со 0,1 mol/L раствор од HNO₃ и раствори од KOH (2,5 % и 10 %, m/V). Како регулатор на јонската јачина се користи заситен раствор од KNO₃. За приготвување на растворите се користи редестилирана вода.

Посийајка за изведување на флојацијата

Флотационата постапка почнува со копреципитација на аналитите во масата на соодветен колектор во чаша од 1 L. Инкорпорирањето на аналитите во колекторскиот талог Fe(HMDTC)₃ се изведува со 10 mg Fe и 0,3 mmol HMDTC⁻. Флотација со Pb(HMDTC)₂ се врши со 10 mg Pb и 0,3 mmol, а со Co(HMDTC)₃ при употреба на 1,5 mg Co и 0,2 mmol. Вредноста на pH е 6, а на јонска силина при флоатација со сите три колектори е 0,02 mol/L. По завршувањето на копреципитацијата на реакционата смеса се додава 1 mL раствор NaDDS и се префрла во флоатационна колона. Околу 1 min преку порозното дно на колоната се врши аерирање со воздух.

Системот се избиструва и на површината од водниот столб се формира пенлив слој којшто ги содржи аналитите. По отстранувањето на обработената водна фаза, колекторскиот талог се раствора со 2,5 mL врела конц. HNO₃. Потоа колоната се плакне со 4 mol/L раствор на HNO₃ и растворот се собира во колба од 25 mL. По надополнувањето на колбата со 4 mol/L HNO₃ до марката растворот е подготвен за ААС.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Обрасците вода се собираат во полиетиленски туби. Непосредно пред конзервацијата се определуваат вредностите на pH и тврдината во германски степени (dH°). Конзервирањето на обрасците се врши со концентрирана HNO₃ до pH 2,5-3,0 (1 mL на 1 L вода).

Табела 2. Стандардна девијација (*s*), релативна стандардна девијација (*s_r*) и граница на детекција (*L_D*) на аналитите при концентрирање со Fe(HMDTC)₃, Pb(HMDTC)₂, Co(HMDTC)₃ и определување со ЕТААС и ПААС

Метал	Fe(HMDTC) ₃			Pb(HMDTC) ₂			Co(HMDTC) ₃		
	<i>s</i> /μg·L ⁻¹	<i>s_r</i> (%)	<i>L_D</i> /μg·L ⁻¹	<i>s</i> /μg·L ⁻¹	<i>s_r</i> (%)	<i>L_D</i> /μg·L ⁻¹	<i>s</i> /μg·L ⁻¹	<i>s_r</i> (%)	<i>L_D</i> /μg·L ⁻¹
Ag	0,0062	2,00	0,0186	0,0016	2,00	0,0048	0,0062	2,69	0,0187
Cd	0,0049	7,90	0,0149	0,0045	6,63	0,0135	0,0033	2,29	0,0100
Co	0,0004	1,90	0,0012	0,0084	3,05	9,0252	–	–	–
Cr	0,0030	3,40	0,0100	–	–	–	–	–	–
Cu	0,0040	7,50	0,0120	0,0305	2,28	0,0917	0,0110	4,14	0,0330
Fe	–	–	–	0,1000	2,40	0,3000	0,2793	7,50	0,8379
Mn	0,0082	2,35	0,0246	–	–	–	–	–	–
Ni	0,0013	6,50	0,0039	0,0052	3,60	0,0157	0,1011	3,90	0,3033
Pb	0,0200	3,80	0,0600	–	–	–	0,0753	3,07	0,2259
Tl	0,0270	5,00	0,0800	0,0090	3,95	0,0270	0,0104	10,1	0,0312
Zn	0,2400	4,30	0,7200	0,3651	4,29	1,0953	0,3684	4,07	1,1052

Со помош на флотационите постапки за половина час се постигнува концентрирање на испитуваните образци вода и 40-кратно снижување на границите на детекција (L_D) на анализите. За определување на L_D на секој метал со секоја поединечна постапка извршена е флотација на 10 „слепи“ проби. По определувањето на концентрацијата на металите пресметана е стандардна девијација (s), релативна стандардна девијација (s_r) и L_D . Границата на детекција е пресметана како три вредности од s , додека прецизноста на методите е изразена со помош на s_r . Резултатите од овие испитувања се дадени во Табела 2.

Табела 3. Концентрации на тешки метали во образци природни води од Република Македонија определени со ААС по флотационо концентрирање

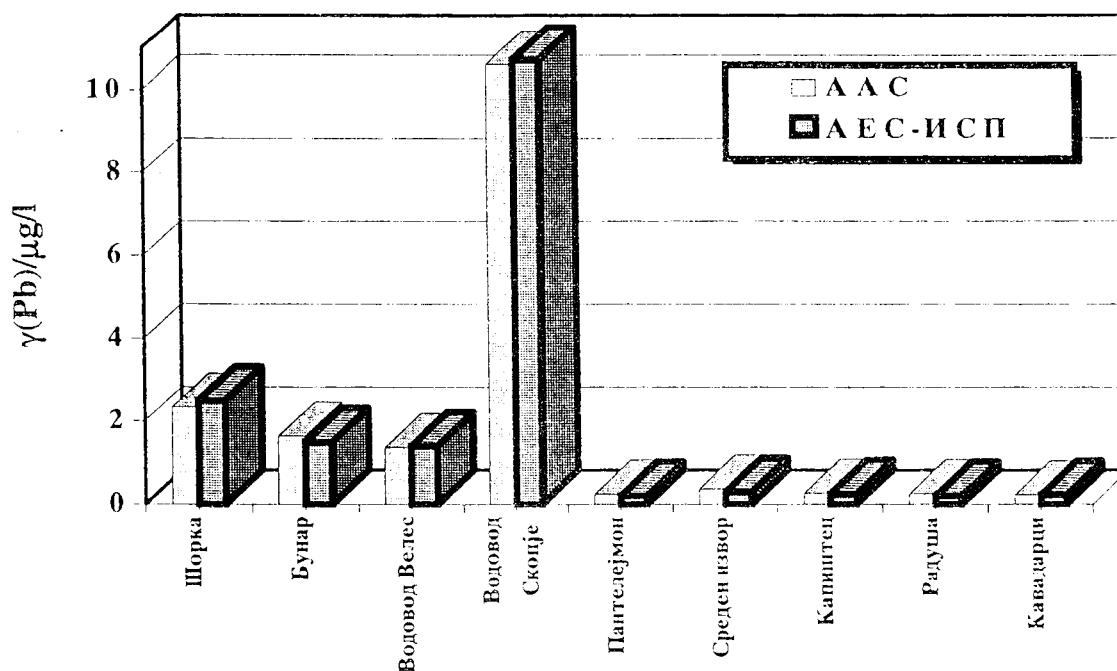
Извор/вода за пиење							
	Велес	Среден извор	Рашче	Радуша	Кавадарци	Пантелејмон	Демир Капија
$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$							
Fe(HMDTC)₃							
Ag	-	0,045	0,177	0,026	0,140	0,402	-
Cd	0,090	0,045	0,050	0,023	0,043	0,120	-
Co	-	0,250	0,250	0,125	0,125	0,120	-
Cr	-	0,700	1,950	6,480	0,330	0,100	-
Cu	-	0,425	4,138	3,975	1,52	0,535	-
Mn	0,930	-	-	-	-	-	-
Ni	-	0,288	0,250	0,625	0,150	0,065	-
Pb	1,370	0,370	10,60	0,260	0,228	0,250	-
Tl	-	0,125	0,147	0,030	-	0,125	-
Zn	55,22	2,260	182,16	27,81	57,70	8,380	-
Pb(HMDTC)₂							
Ag	-	0,100	0,300	0,040	0,160	0,420	-
Cd	-	0,048	0,065	0,026	0,048	0,177	-
Co	-	0,253	0,273	0,122	0,125	0,099	-
Cu	-	0,400	11,13	4,750	1,450	0,500	-
Fe	-	108,2	327,0	5,360	5,440	1,560	-
Ni	-	0,311	0,250	0,670	0,179	0,092	-
Tl	-	0,490	0,430	0,280	0,500	0,200	-
Zn	-	2,950	276,2	28,00	45,60	8,830	-
Co(HMDTC)₂							
Ag	0,037	0,040	0,155	-	-	0,125	0,069
Cd	0,065	0,030	0,043	-	-	0,024	0,015
Cu	1,650	0,420	2,090	-	-	0,540	2,420
Fe	58,45	50,52	23,57	-	-	15,75	11,34
Ni	0,450	0,350	0,870	-	-	0,150	0,330
Pb	0,600	0,590	0,520	-	-	0,510	0,510
Tl	0,110	0,120	0,100	-	-	0,120	0,100
Zn	158,5	2,170	96,30	-	-	10,09	22,40

Резултатите од определувањето на концентрациите на испитуваните метали се дадени во Табела 3. Концентрацијата на Ag се движи од 0,026 $\mu\text{g}/\text{L}$ (Радуша) до 0,420 $\mu\text{g}/\text{L}$ (Пантелејмон). Концентрациите на Cd се многу ниски и се движат од

0,023 $\mu\text{g/L}$ (Радуша) до 0,177 $\mu\text{g/L}$ (Пантелејмон). Кобалтот е најмногу застапен во водата на Пантелејмон (0,099 $\mu\text{g/L}$), а најмногу во водата од Рашче, односно од водоводот од Скопје - (0,273 $\mu\text{g/L}$). Концентрацијата на вкупниот Сг е најниска во водата на Пантелејмон (0,065 $\mu\text{g/L}$), а највисока во водата од Радуша (6,48 $\mu\text{g/L}$). Високите вредности на хром во водата од Радуша најверојатно се поради непосредните лежишта на хромна руда. Во водата од Среден извор Си е застапен во многу ниски концентрации од 0,42 $\mu\text{g/L}$, додека во водата на Рашче е највисока и изнесува 11,13 $\mu\text{g/L}$.

Железото е определено со помош на колекторите $\text{Pb}(\text{HMDTC})_2$ и $\text{Co}(\text{HMDTC})_3$. Неговата концентрација е највисока во Скопје, поточно водата за пиење со потеко од изворот Рашче (370,0 $\mu\text{g/L}$), а најмала во водата од изворот Пантелејмон (1,56 $\mu\text{g/L}$). Концентрациите на Ni се движат од 0,065 $\mu\text{g/L}$ (Пантелејмон) до 0,670 $\mu\text{g/L}$ (Радуша). 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 достигнува вредност до 10,6 $\mu\text{g/L}$ (веројатно поради делумна контаминација од цевководниот систем). Концентрациите на Tl во водите се многу ниски од 0,03 $\mu\text{g/L}$ (Радуша) до 0,147 $\mu\text{g/L}$ (Рашче). Од сите метали Zn има највисока концентрација во испитуваните обрасци вода. Најмалку Zn има во образецот на вода од Среден Извор (2,17 $\mu\text{g/L}$), а најмногу во образецот од Рашче (276,2 $\mu\text{g/L}$).

Применливоста на предложената методата за испитување води потврдена е со методата АЕС-ИСП. Споредбата на ААС со АЕС-ИСП резултатите за концентрацијата на Pb во водите од Скопје, Велес и Кавадарци покажуваат висок степен на совпаѓање (сл. 1). Концентрациите на аналити во испитуваните обрасци вода споредени со максимално дозволените концентрации на метали во води за пиење и води од водотеци. Тие покажуваат дека аналитите во сите испитувани обрасци се под максимално дозволените концентрации предвидени со актуелните законски прописи на Република Македонија [6].



Сл. 1. Концентрации на Pb во води од Скопје (Водовод Скопје, Пантелејмон, Среден извор, Капитец, Радуша), Велес (Водовод Велес, Шорка, Бунар) и Кавадарци

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. М. Грушко, *Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах*, Химия, Ленинград, 1979.
2. G. Pavlovska, K. Čundeva, T. Stafilov, Zeeman electrothermal atomic absorption spectrometry as a method for lead determination after their flotation with iron(III) hexamethylenedithiocarbamate, *Bull. Chem. Technol. Macedonia*, **16**, 131-138 (1997).
3. G. Pavlovska, T. Stafilov, K. Čundeva, Iron(III) hexamethylenedithiocarbamate as a new flotation reagent for concentration of zinc, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **361**, 213-216 (1998).
4. T. Stafilov, G. Pavlovska, K. Čundeva, Iron(III) hexamethylenedithiocarbamate as a new flotation collector for separation of total chromium, *Microchem. J.*, **60**, 32-41 (1998).
5. K. Čundeva, T. Stafilov, Pavlovska, G., Flotation separation of cobalt and copper from fresh waters and their determinations by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Microchem. J.*, **65**, 165-175 (2000).
6. *Правилник за хигиенска исправноста на водама за пиење*, Сл. лист СФРЈ, бр. 33, 864, 1987.