

Фотометрический и рентгенофлуоресцентный методы анализа при определении тяжелых металлов в питьевой воде

Одними из важнейших загрязнителей биосферы, представляющие наибольший интерес для различных служб контроля качества являются металлы (в первую очередь тяжелые, то есть имеющие атомный вес больше 40). В значительной мере это связано с биологической активностью многих из них.



С тяжелыми металлами человек встречается повсеместно – в воздухе, почве, пище, косметике, а также в питьевой воде. На организм человека и животных физиологическое действие металлов различно и зависит от природы металла, типа соединения, в котором он существует в природной среде, а также его концентрации. Многие тяжелые металлы проявляют выраженные комплексообразующие свойства.

Так, в водных средах ионы этих металлов гидратированы и способны образовывать различные гидроксокомплексы, состав которых зависит от кислотности раствора. Если в растворе присутствуют какие-либо анионы или молекулы органических соединений, что возможно в питьевой воде, то ионы этих металлов образуют разнообразные комплексы различного строения и устойчивости.

В ряду тяжелых металлов одни крайне необходимы для жизнеобеспечения человека и других живых организмов и относятся к так называемым биогенным элементам. Другие вызывают противоположный эффект и, попадая в живой организм, приводят к его отравлению или гибели. Эти металлы относят к классу ксенобиотиков, то есть чуждых живому.

Специалистами по охране окружающей среды среди металлов-токсикантов выделена приоритетная группа. В нее входят кадмий, медь, мышьяк, никель, ртуть, свинец, цинк, железо и хром как наиболее опасные для здоровья человека и животных.

Лаборатория санитарно-эпидемиологического и радиационного контроля ГБУ «Центр экспертиз, испытаний и исследований в строительстве» по заказу Комитета государственного строительного надзора города Москвы проводит оценку на соответствие СанПин 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества» содержания тяжелых металлов в пробах питьевых вод при вводе объекта в эксплуатацию.

Пробы воды анализируются на наличие таких тяжелых металлов, как железо, цинк, марганец.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) для металлов в питьевой воде централизованного водоснабжения согласно СанПин 2.1.4.1074-01 приведены в таблице.

Табл. 1

ПДК металлов, мг/дм ³		
Железо	Цинк	Марганец
0,3	5,0	0,1

Сотрудники ЛСЭРК осуществляют анализ проб воды на содержание металлов как фотометрическим, так и рентгенофлуоресцентным методами анализа.

Фотометрический метод анализа.

Фотометрический анализ – часть спектрофотометрического анализа, основанный на получении окрашенных (поглощающих видимый свет) растворов и количественном измерении поглощения света этими растворами с помощью приборов с фотоэлементами. В фотометрическом анализе применяют фотоэлектроколориметры, измеряющие поглощение света в некотором интервале длин волн, выделяемом светофильтрами. Чем выше концентрация поглощающего соединения в растворе, тем выше измеряемый сигнал (оптическая плотность). Это и позволяет определять концентрацию исследуемого раствора.

Сотрудники ЛСЭиРК проводят этот вид анализа на приборе Спектрофотометр Shimadzu UV-1800.



Рис.1 Спектрофотометр Shimadzu UV-1800

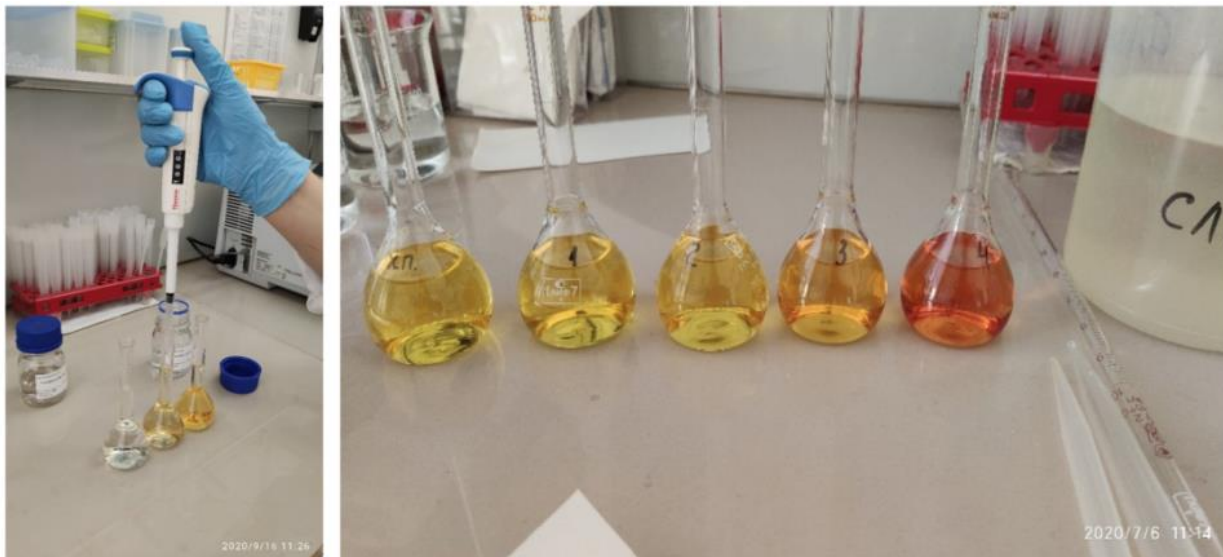


Рис. 2,3 Подготовка пробы к выполнению измерения концентрации железа и цинка фотометрическим методом в пробах питьевой воды.

Лаборатория СЭиРК аккредитована на несколько методик для определения металлов в воде фотометрическим методом:

1. ГОСТ 4011-72 «Измерение концентрации общего железа с сульфосалициловой кислотой и с ортофенантролином»
2. ПНДф 14.1:2.195-2003 «Измерение содержания ионов цинка фотометрическим методом с сульфарсазеном»
3. ГОСТ 4974-2014 «Определение содержания марганца фотометрическими методами»

Рентгенофлуоресцентный анализ.

Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) основан на зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от концентрации элемента в образце. При облучении образца мощным потоком излучения рентгеновской трубки возникает характеристическое флуоресцентное излучение атомов, которое пропорционально их концентрации в образце.

В ГБУ «ЦЭИИС» анализ осуществляется на приборе Спектроскан МАКС-GVM.

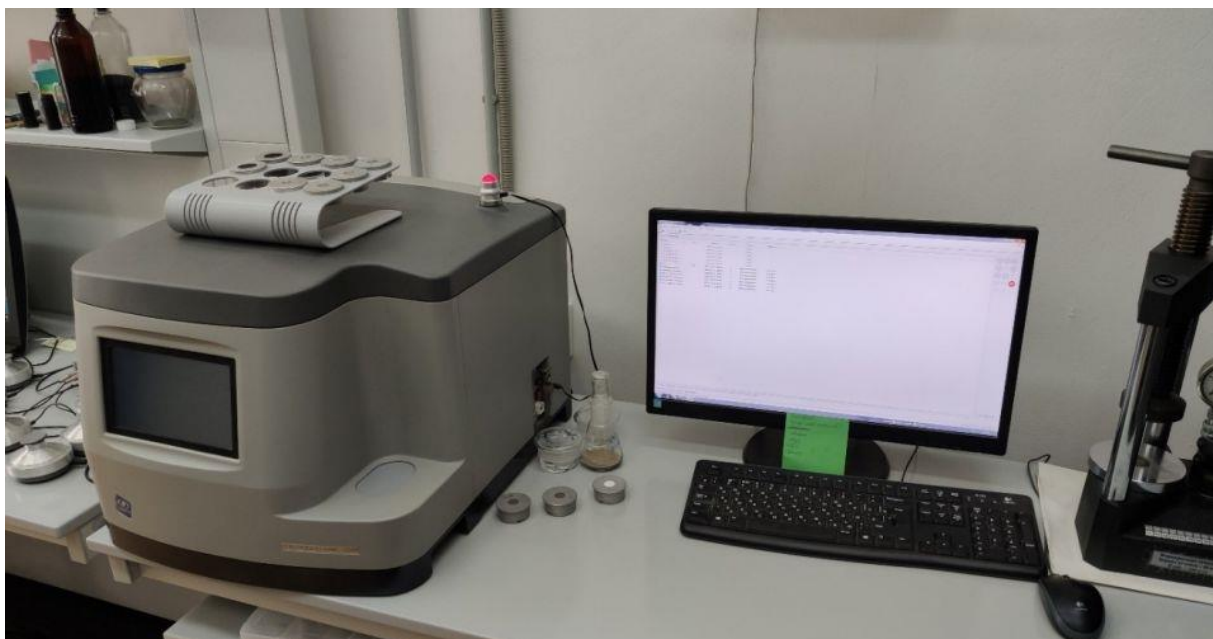


Рис. 4 Спектроскан МАКС-GVM

Подготовка проб проводится при помощи дополнительного оборудования.



Рис. 5 Перистальтический насос для подготовки проб РФА.

1. ПНДФ 14.1:2:4.130-98 «Методика выполнения измерений для определения массовой концентрации V, Bi, Fe, Co, Mn, Cu, Ni, Pb, Cr, Zn в питьевых, природных и сточных водах рентгенофлуоресцентным методом после концентрирования на целлюлозных ДЭТАТА-фильтрах»;

2. ПНДФ 14.1:2:4.208-04 «Методика выполнения измерений для определения массовой концентрации Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Cr, V, Bi, Cd, Se, As в питьевых, природных и сточных водах рентгенофлуоресцентным методом после концентрирования их пирролидиндитиокарбаминатных комплексов на фильтрах».

Фотометрический и рентгенофлуоресцентный методы анализа имеют свои преимущества и недостатки.

Табл.2

Фотометрический метод	
Преимущества	Недостатки
-Возможность применения для определения широкого спектра веществ -Применение для широкого диапазона определяемых концентраций -Сравнительно простая аппаратура -Простота пробоподготовки -Оперативность в получении результата	-Невозможность в одной пробе определить несколько металлов -Чувствительность метода
Рентгенофлуоресцентный метод	
Преимущества	Недостатки
-Сравнительно небольшой объём пробы для анализа -Спектрометр позволяет определять все элементы натрия до урана в одном образце -Автоматическое пробозагрузочное устройство на 10 проб имеет 2 гнезда с вращением для повышения представительности анализа неоднородных образцов и позволяет до минимума сократить действия оператора в процессе измерений.	-Длительная пробоподготовка -Чувствительность метода

В лаборатории ГБУ «ЦЭИИС» был проведен сравнительный анализ результатов проб питьевой воды на содержание металлов цинка, железа и марганца двумя методами.

Полученные результаты приведены в таблице № 3.

Таб. 3 – Сравнительные результаты анализов фотометрии и РФА.

Металлы		Фотометрический метод		Рентгенофлуоресцентный метод		Фактическое содержание мг/дм ³
		Результат измерений с учетом неопределенности, мг/дм ³	Погрешность	Результат измерений с учетом неопределенности, мг/дм ³	Погрешность	
I	Железо	0,60±0,15	от 0,03 до 0,15±30% св. 0,15 до 1,5 ±25% св.1,5 ±18%	0,70±0,2	от 0,005 до 0,5 ±0,0007+0,35*X св. 0,5 до 5,0 ±0,09+0,18*X св. 5,0 ±0,61+0,137*X	0,60
	Цинк	0,49±0,10	от 0,005 до 0,02 ±35% св. 0,02 до 0,1 ±30% св.0,1 до 5 ±20%	0,53±0,19	от 0,005 до 0,5 ±0,0007+0,35*X св. 0,5 до 5,0 ±0,09+0,18*X	0,50
	Марганец	0,19±0,03	от 0,01 до 0,05 ±25% св.0,05 до 5 ±15%	0,21±0,05	0,0025+0,249*X	0,17
II	Железо	0,10±0,03	от 0,03 до 0,15±30% св. 0,15 до 1,5 ±25% св.1,5 ±18%	0,16±0,06	от 0,005 до 0,5 ±0,0007+0,35*X св. 0,5 до 5,0 ±0,09+0,18*X св. 5,0 ±0,61+0,137*X	0,12
	Цинк	1,84±0,37	от 0,005 до 0,02 ±35% св. 0,02 до 0,1 ±30% св.0,1 до 5 ±20%	2,6±0,56	от 0,005 до 0,5 ±0,0007+0,35*X св. 0,5 до 5,0 ±0,09+0,18*X	2,1
	Марганец	0,04±0,02	от 0,01 до 0,05 ±25% св.0,05 до 5 ±15%	0,09±0,02	0,0025+0,249*X	0,06
III	Железо	0,10±0,03	от 0,03 до 0,15±30% св. 0,15 до 1,5 ±25% св.1,5 ±18%	0,16±0,05	от 0,005 до 0,5 ±0,0007+0,35*X св. 0,5 до 5,0 ±0,09+0,18*X св. 5,0 ±0,61+0,137*X	-
	Цинк	0,039±0,012	от 0,005 до 0,02 ±35% св. 0,02 до 0,1 ±30% св.0,1 до 5 ±20%	0,044±0,016	от 0,005 до 0,5 ±0,0007+0,35*X св. 0,5 до 5,0 ±0,09+0,18*X	-
	Марганец	0,06±0,09	от 0,01 до 0,05 ±25% св.0,05 до 5 ±15%	0,06±0,018	0,0025+0,249*X	-

Для проведения анализа были использованы стандартные образцы проб с заданным содержанием металлов, а также проба, отобранная на одном из объектов капитального строительства. Как видно из сравнительной таблицы, близкие значения результатов фотометрического и рентгенфлуоресцентного методов анализа к фактическому содержанию, говорят о высокой точности и воспроизводимости методов.

Диапазон измерений массовой концентрации общего железа без разбавления пробы 0,05-2,00 мг/дм³ (для фотометрического метода). В этом интервале суммарная погрешность измерения с вероятностью P=0,95 находится пределах 0,01-0,03 мг/дм³.

Диапазон измерений железа от 0,005-50 мг/дм³ (для РФА). Границы суммарной абсолютной погрешности измерений (при P =0,95) 0,002-7,5 мг/дм³.

Диапазон измеряемых концентраций цинка от 0,005 до 5,0 мг/дм³ для обоих методов анализа. В этом интервале суммарная погрешность измерения с вероятностью $P=0,95$ находится пределах 0,002-0,9 и 0,002-0,99 мг/дм³ для фотометрического и РФА соответственно.

Содержание марганца измеряется в диапазоне от 0,01 до 5,0 мг/дм³ включительно. Значение погрешности с доверительной вероятностью $P=0,95$ укладываются в интервал от 0,003 до 0,75 мг/дм³ (для фотометрического анализа) и 0,005-1,25 мг/дм³ (для РФА)

Лаборатория санитарно-экологического и радиационного контроля может использовать оба метода в своей работе, исходя из поставленных задач.