– Розділ 4 Аерогенні забруднювачі, тверді виробничі й побутові відходи –

DOI <https://doi.org/10.26661/2312-2056/2019-24/2-17>

УДК 577.11:613.2

**ВИВЧЕННЯ ВМІСТУ МЕТАЛІЧНИХ ДОМІШОК У
ЗЛИВНИХ ВОДАХ ПАТ «МОТОР СІЧ»**

Омельяничук Л. О., Синяєва Н. П., Дударєва Г. Ф.

Запорізький національний університет

sinyaeva.02@gmail.com

Проведено дослідження з визначення загального вмісту Fe, Cr, Cu, Ni, Pb, Al, Zn у зливних водах ПАТ «Мотор Січ» після переведення всіх можливих форм знаходження і ступеня окислення в одну йонну форму. Встановлено, що метод атомно-абсорбційної спектроскопії з електротермічною атомізацією і з використанням коректора для обліку неселективного поглинання – ефекту Зеємана, дозволяє уникнути взаємного впливу елементів у пробі і дає можливість визначити концентрацію металу за сумою йонів. Проведено моніторинг за вмістом металевих елементів для стічних вод і рибного господарства у вологий і сухий періоди року.

Зливні води, металічні домішки, молекулярна абсорбційна спектроскопія, атомно-абсорбційна спектроскопія, ефект Зеємана

Стан навколишнього природного середовища є найважливішим чинником, що визначає життєдіяльність людини і суспільства. Високі концентрації багатьох хімічних елементів і сполук, зумовлені техногенними процесами, виявлені в даний час у всіх природних середовищах. Важкі метали відносяться до найбільш широко поширених забруднювачів водного середовища і за токсичністю займають друге місце після пестицидів. Вони небезпечні тим, що мають здатність накопичуватися в живих організмах, включатися в метаболічний цикл, утворювати високотоксичні металорганічні сполуки, змінювати форми знаходження при переході від одного природного середовища в інше, не піддаючись біологічному розкладанню [1–4].

Важкі метали можна знайти у зливних водах металургійних та металообробних підприємств, гальванічних

цехів, автопідприємств. В залежності від виду підприємства буде змінюватися картина викидів [6–8].

З вимог технічної документації та значної кількості наукових праць відомі сучасні методи контролю хімічного складу зливних вод. Це молекулярна спектроскопія, атомно-абсорбційна спектроскопія з полум'яною та електротермічною атомізацією [11, 13]. Методи молекулярної спектроскопії довготривалі і потребують використання великої кількості хімічно високочистих реагентів, висококоштовні, але вони дозволяють визначити вміст металів за ступенями окислення і за загальним вмістом йонів [10–12]. Метод атомно-абсорбційної спектроскопії з полум'яною та електротермічною атомізацією з використанням коректора для обліку неселективного поглинання, заснований на ефекті Зеємана, дозволяє уникнути взаємного впливу елементів у пробі та дає змогу селективно визначити вміст металів на рівні домішок. На цій підставі в наших дослідках ми використовували саме названі методи.

Мета роботи – обрати доцільні методи аналізу зливних вод на вміст в них Fe, Cr, Cu, Ni, Pb, Al, Zn, провести моніторинг хімічного складу зливних вод ПАТ Мотор Січ протягом літньо-осіннього періоду 2017–2018 рр.

Матеріали та методи досліджень

Об'єктом дослідження обрано зливні води підприємства ПАТ «Мотор-Січ».

Враховуючи складну форму знаходження заліза у зливних водах, при визначенні загального заліза підготовку проб до вимірів проводили після переведення можливих форм окиснення в одну – Fe (III) [8–10].

Методика визначення хрому передбачає визначення загального його вмісту (після попереднього окиснення хрому (III) до хрому (VI) амоній персульфатом у присутності каталізатора йонів Ag^+) та окремо визначення хрому (VI), а вміст хрому (III) знаходили за різницею між отриманими результатами [12].

Визначення хрому та заліза методом молекулярної спектроскопії наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Визначення заліза та хрому методом молекулярної абсорбційної спектроскопії

Table 1 – Determination of iron and chromium using molecular absorption spectroscopy

Показник	Fe	Cr ⁶⁺
1	2	3
Реагент	KCNS	1,5-дифеніл-карбазид
$\lambda_{\text{макс}}$, нм	490–500	540
pH	3–6	1,2–2,6
Межі виявлення, мг/дм ³	0,05	0,001

Для визначення Cu, Ni, Pb, Al використовували електротермічну атомізацію, яка давала змогу проводити мультиелементний аналіз на вміст йонів металів з однієї проби в графітовій кюветі Масмана згідно методики [11, 13]. Як джерело випромінювання застосовували лампи з порожнистим катодом (ЛПК), подолання впливу неселективних перешкод відбувалося за допомогою ефекта Зеемана.

При аналізі таких складних зразків, як зливні води, використання Зееман-коректора дозволяло виділити корисний сигнал із загального поглинання проби і отримати коректні результати, при градуванні приладу методом зовнішніх стандартів ніж без його використання [14].

Результати та їх обговорення

При визначенні Fe_{заг} у зливній воді концентрацію металу X (мг/дм³) розраховували за формулою:

$$X = \frac{c \cdot 50}{V} \quad (1)$$

де c – концентрація заліза, знайдена за градуйованим графіком, мг/дм³;

V – об'єм проби, взятий для аналізу, см³.

Калібрувальний графік (рис. 1) будували за допомогою стандартного зразка заліза МСО 0519:2003 ДСЗУ 02239-96.

Рисунок 1 – Калібрувальний графік для визначення заліза
Figure 1 – Calibration graph for determining iron

При визначенні хрому (VI) та загального вмісту хрому у зливній воді фотометричним методом масову концентрацію металу X (мг/дм³) розраховували за формулами:

$$X(\text{Cr(VI)}) = \frac{C_{\text{Cr}}^A}{V} \cdot 100 \quad (2)$$

$$X(\Sigma \text{Cr}) = \frac{C_{\text{Cr}}^B}{V} \cdot 100 \quad (3)$$

де C_{Cr}^A – концентрація хрому, знайдена за градуйованим графіком, мг/дм³ (метод 1);

C_{Cr}^B – концентрація хрому в пробі знайдена за градуйованим графіком, мг/дм³ (метод 2);

V – об'єм проби води, взятої для аналізу, см³;

100 – об'єм, до якого була розбавлена проба, см³.

Калібрувальний графік (рис. 2) побудований за допомогою стандартного зразка хрому МСО 0519:2003 ДСЗУ 02239-96.

Результати дослідження вмісту хрому та заліза наведені у таблиці 2.

При визначенні вмісту Cu, Ni, Pb, Al, Zn атомно-абсорбційним методом аналітичні проби ретельно перемішували, а потім відбирали аліквотні порції об'ємом по 50 см³.

Рисунок 2 – Калібрувальний графік для визначення $Cr_{\text{заг}}$
Figure 2 – Calibration graph for determining Cr_{total}

Таблиця 2 – Результати визначення $Fe_{\text{заг}}$, $Cr_{\text{заг}}$, $Cr(III)$, $Cr(VI)$ ($n=5$; $P=0,95$)

Table 2 – The results of the determination of Fe_{total} , Cr_{total} , $Cr(III)$, $Cr(VI)$ ($n=5$; $P=0,95$)

Дата відбору проби	Масова концентрація, мг/дм³			
	$Fe_{\text{заг}}$	$Cr_{\text{заг}}$	$Cr(III)$	$Cr(VI)$
12.06.18 Сухий період pH=8,15	0,180±0,001	0,029±0,001	0,028±0,001	0,0010±0,0001
13.06.18 Вологий період pH=7,58	0,096±0,002	0,010±0,002	0,0085±0,004	0,003±0,001
20.07.18 Сухий період pH=8,05	0,178±0,034	0,025±0,002	0,023±0,002	0,0010±0,0001
9.10.18 Вологий період pH=7,6	0,098±0,005	0,014±0,002	0,013±0,003	0,0010±0,0001
13.11.18 Сухий період pH=7,33	0,194±0,004	0,014±0,002	0,013±0,002	0,001±0,0001
ГДК (рибне господарство)	0,10	–	0,07	0,02

Кожну аліквоту переносили у жароміцний стакан об'ємом 100 см³, додавали 2,5 см³ концентрованої нітратної кислоти (осч) і 1,5 см³ перекису водню. Нагрівали на плитці протягом двох годин, не допускаючи кипіння. Розчин при цьому випаровували до об'єму приблизно 20 см³.

Випарені проби фільтрували через фільтри «синя стрічка» в мірні колби ємністю 50 см³, і доводили розчини в колбах до риски бідистильованою водою.

З кожною партією робочих проб готували і аналізували контрольну пробу. Як контрольну пробу використовували бідистильовану воду в об'ємі, рівному об'єму аналізованої проби.

Аналітичну пробу об'ємом від 10 до 40 мкм³ вводили в графітову кювету спектрометра, проводили вимірюючий цикл і реєстрували значення масової концентрації елемента за програмою приладу з використанням градувального графіка [10].

При визначенні Cu , Ni , Pb , Al , Zn у зливних водах атомно-абсорбційним методом з електротермічною атомізацією масову концентрацію (C , мг/дм³) розраховували за формулою:

$$C = 0,001 \cdot (C_{\text{пр}} - C_x) \cdot Q, \quad (4)$$

де: $C_{\text{пр}}$ – масова концентрація обумовленого елемента в аналізованій пробі, мкг/дм³;

C_x – масова концентрація обумовленого елемента в холостій пробі, мкг/дм³;

Q – коефіцієнт розведення. Якщо проби не розбавляли, то $Q=1$ [23].

Результати дослідження наведені у таблиці 3.

З наведених даних видно, що для рибного господарства вміст Fe більший за ГДК у сухий (бездощовий) період; Cr^{3+} , Cu , Pb , Al – більший за ГДК у сухий та вологий періоди; значення Zn та Ni наближаються до ГДК для рибного господарства у сухий та вологий періоди.

Таблиця 3 – Результати визначення Fe, Cr, Cu, Ni, Pb, Al, Zn атомно-абсорбційним методом спектрометрії з електротермічною атомізацією (n=5; P=0,95) [14]

Table 3 – The results of the determination of Fe, Cr, Cu, Ni, Pb, Al, Zn using atomic absorption spectroscopy with electrothermal atomization (n=5; P=0,95) [14]

Дата відбору проби	Масова концентрація, мг/дм ³						
	Fe	Cr	Cu	Ni	Pb	Al	Zn
12.06.18 Сухий період	0,177 ±0,001	0,027 ±0,002	0,016 ±0,003	0,013 ±0,001	0,018 ±0,002	0,081 ±0,007	0,012 ±0,001
13.06.18 Вологий період	0,093 ±0,001	0,010 ±0,001	0,006 ±0,002	0,009 ±0,002	0,028 ±0,003	0,401 ±0,008	0,008 ±0,001
20.07.18 Сухий період	0,180 ±0,002	0,025 ±0,001	0,018 ±0,002	0,012 ±0,002	0,019 ±0,001	0,083 ±0,003	0,013 ±0,002
9.10.18 Вологий період	0,100 ±0,002	0,013 ±0,001	0,005 ±0,001	0,010 ±0,002	0,026 ±0,004	0,038 ±0,003	0,009 ±0,001
13.11.18 Сухий період	0,196 ±0,003	0,0134 ±0,002	0,017 ±0,003	0,012 ±0,002	0,018 ±0,003	0,082 ±0,006	0,012 ±0,001
ГДК (рибне господарство)	0,10	–	0,001	0,01	0,006	0,04	0,01

Висновки

1. Загальний вміст Fe, Cr, Cu, Ni, Pb, Al, Zn визначали після переведення всіх можливих форм знаходження і ступеня окиснення в одну йонну форму.

2. Метод атомно-абсорбційної спектрометрії з електротермічною атомізацією та з використанням коректора для обліку неселективного поглинання – ефекту Зеємана, дозволяє уникнути взаємного впливу елементів у пробі та дає змогу визначити концентрацію металу за сумою йонів.

3. При порівнянні визначеного вмісту металів у зливних водах з їх ГДК для рибного господарства видно, що вміст Fe більший за ГДК у сухий період; Cr^{3+} , Cu, Pb, Al – більший за ГДК у сухий та вологий періоди; кількість Zn та Ni наближається до ГДК для рибного господарства у сухий та вологий періоди.

Література:

1. Запольський А. К. Водопостачання, водовідведення та якість води. Київ : Вища школа, 2005. 671 с.
2. Филенко О. Ф. Михеева И. В. Основы водной токсикологии Москва : Колос, 2007. 144 с.
3. Исидоров В. А. Экологическая химия : Учебное пособие для вузов. Санкт-Петербург : Химиздат, 2001. 304 с.
4. Моисеенко Т. И. Водная экотоксикология : Теоретические и прикладные аспекты. Москва : Наука, 2009. 400 с.
5. Синяева Н. П., Дударева Г. Ф., Химій А. О. Дослідження вмісту важких металів у зливових водах. Актуальні питання біології, екології та хімії. № 2. 2016. С. 82–89
6. Флеров Б. А. Эколого-физиологические аспекты токсикологии пресноводных животных. Ленинград : Наука, 1989. 144 с.
7. Мур Д. Тяжелые металлы в природных водах. Тяжелые металлы в природных водах. 2007. Вып. 5. 168 с.
8. Василенко Т. Г., Добровольская О. Г., Коляда В. П., Сокольник В. П. Химико-аналитические аспекты трансформации соединений железа в сточных водах шламонакопителя ПОА Запорожсталь. Журнал Металлургия : Збірник наукових праць. 2018. Вип. 2(40). Запоріжжя : ЗДІА. С.124–128.
9. Нінова Т. С. Аналітична хімія навколишнього середовища. Навчально-методичний посібник. Черкаси : Черкаськ. нац. ун-т імені Богдана Хмельницького, 2014. 178 с.
10. МВВ № 081/12-0175-05. Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації заліза загального фотоколориметричним методом з калій роданідом (0,05–4,0 мг/дм³).
11. Синяева Н. П., Дударева Г. Ф., Бикова Т. В., Химій А. О. Дослідження форм знаходження нафтопродуктів та феруму, нікелю, купруму у зливових водах. Збірник матеріалів V міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні проблеми біології, екології та хімії», 26–28 квіт. 2017 р. : тези доп. Запоріжжя : АА ТанDEM, 2017. С. 216–218.

12. МВВ № 081/12-0114-03. Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації хрому загального, хрому (VI) та хрому (III) екстракційно-фотоколориметричним методом з дифенілкарбазидом (0,001–2,0 мг/дм³).

13. ПНД Ф 14.1:2.253-09 (М 01-46-2013). Методика измерений массовой концентрации алюминия, бария, берилля, ванадия, железа, кадмия, кобальта, лития, марганца, меди, молибдена, мышьяка, никеля, свинца, селена, серебра, стронция, титана, хрома, цинка в пробах природных и сточных вод атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией с использованием атомно-абсорбционного спектрометра модификаций МГА-915, МГА-915 М, МГА-915 МД. Санкт-Петербург, 2013. 36 с.

14. Смагунова А. Н., Карпукова О. М. Методы математической статистики в аналитической химии. Учебное пособие : Ростов-на-Дону. Феникс, 2012. 352 с.

EXAMINATION OF THE CONTENT OF METALLIC IMPURITIES IN THE WASTEWATER OF THE "MOTOR SICH" PJSC

Omelyanchik L. O., Sunyaeva N. P., Dudaryeva G. F.

Zaporizhzhua National University

sunyaeva.02@gmail.com

The state of the environment is the most important determinant of human and social life. High concentrations of many chemical elements and compounds, caused by man-made processes, are now found in all natural environments. Heavy metals are among the most widespread pollutants of the aquatic environment and are second only to pesticides by toxicity. They are dangerous in that they have the ability to accumulate in living organisms, to be involved in the metabolic cycle, to form highly toxic organometallic compounds, to become progressively more difficult to detect during the transition from one natural environment to another without being amenable to bio-degradation [1–4].

Heavy metals can be found in the wastewater of metallurgical and metalworking enterprises, galvanic shops and automobile manufacturing enterprises. Depending on the type of an enterprise, the pattern of emissions will change [6–8].

According to the requirements stipulated by the technical documentation and a large number of scientific works, modern methods of controlling the chemical composition of stormwater are known to be: molecular spectrophotometry, atomic absorption spectroscopy with flame and electrothermal atomization [11, 13]. Molecular spectrophotometry methods are long-lasting and require the use of a large number of chemically pure reagents, which despite being highly expensive, allow us to determine the content of metals by way of oxidation states and the total ion content [10–12]. The method of atomic absorption spectroscopy with flame and electrothermal atomization using a corrector for the calculation of non-selective absorption based on the Zeeman effect, avoids the mutual influence of elements in the sample and allows to selectively determine the content of metals at the level of impurities. Therefore, in our experiments the above-mentioned methods were used.

The aim of our research was to choose appropriate methods of analysis of wastewater for the purpose of detecting such elements as Fe, Cr, Cu, Ni, Pb, Al, Zn in them and to conduct monitoring of the chemical composition of wastewater of "Motor Sich" PJSC during the period from summer till autumn (2017–2018).

Given the laborious task of finding iron in wastewater, when determining the total iron content, sample preparation was being carried out after the conversion of all the possible oxidized forms into one took place – Fe (III)[8–10].

The methodology of detecting chromium implies that the total chromium content (after chromium (III) has been oxidized to form chromium (VI) by ammonium persulfate in the presence of an Ag⁺ ion catalyst as well as determination of chromium (VI) done separately) is being determined first, whereas the chromium (III) content is found by calculating the difference between the obtained measurements [12].

To determine Cu, Ni, Pb, Al, we used electrothermal atomization, which made it possible to perform a multi-element analysis of the content of metal ions from one sample in a Masman graphite cell according to the method used [11, 13].

Hollow cathode lamps were used as the radiation source, and non-selective interference was overcome by the Zeeman effect.

While analyzing such difficult samples as wastewater, the use of the Zeeman corrector allowed us to distinguish the useful signal

from the total absorption of the sample and to obtain correct results, when the instrument is calibrated by the method of external standards [14].

While determining Cu, Ni, Pb, Al, Zn content using atomic absorption spectroscopy, analytical samples were thoroughly mixed and then the aliquot portions of 50 cm³ in volume were taken.

Each aliquot was transferred to a 100 cm³ heat-resistant beaker, and then 2.5 cm³ of concentrated nitric acid (OCЧ) and 1.5 cm³ of hydrogen peroxide were added afterwards.

It was then being heated on the tile for two hours, without allowing it to boil. The solution was then made to evaporate to a volume of about 20 cm³.

The evaporated samples were filtered through blue ribbon filters into 50 cm³ volumetric flasks and the solutions in flasks were brought to the designated mark on a beaker with bidistilled water.

A control sample was prepared and analyzed with each batch of working samples. As the control, distilled water was used in a volume equal to the volume of the sample analyzed.

An analytical sample with a volume of 10 to 40 μm³ was introduced into the graphite cell of the spectrometer, we conducted a measuring cycle and recorded the values of mass concentration of the element according to the measurements provided by the device using a calibration graph [10].

We have established that the method of atomic absorption spectroscopy with electrothermal atomization using a corrector to account for the non-selective absorption (Zeeman effect), avoids the mutual influence of elements in the sample and allows to determine the concentration of metals by the sum of their ions.

When comparing the determined content of metals in the wastewater with their threshold limit value (TLV) for fisheries, it can be seen that the content of Fe exceeds TLV during the dry period; Cr³⁺, Cu, Pb, Al exceed TLV during the dry and wet periods; Zn and Ni approach the TLV for fisheries during the dry and wet periods.