

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ЛИННИК РОСТИСЛАВ ПЕТРОВИЧ

УДК 543.3:543.068.52:543.42+546.3

**КОМБІНОВАНІ СПЕКТРОСКОПІЧНІ МЕТОДИ
ВИЗНАЧЕННЯ СПІВІСНУЮЧИХ ФОРМ ВАНАДІЮ, ФЕРУМУ,
КОБАЛЬТУ ТА КУПРУМУ В ПРИРОДНИХ ВОДАХ**

02.00.02. – аналітична хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

КИЇВ – 2004

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Київському національному університеті імені Тараса Шевченка

Науковий керівник: доктор хімічних наук, доцент
Запорожець Ольга Антонівна,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка,
професор кафедри аналітичної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Бланк Аврам Борисович,
Інститут монокристалів НАН України,
завідувач відділу аналітичної хімії
функціональних матеріалів та об'єктів довкілля

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
Мілюкін Михайло Васильович,
Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського
НАН України,
старший науковий співробітник відділу каталізу

Провідна установа: Дніпропетровський національний університет,
кафедра аналітичної хімії, м. Дніпропетровськ.

Захист відбудеться “ 14 ” червня 2004 р. о 16³⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: м. Київ, вул. Володимирська, 64, хімічний факультет, аудиторія 518.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Київського національного університету імені Тараса Шевченка (м. Київ, вул. Володимирська, 58).

Автореферат розісланий “ 13 ” травня 2004 року

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Олексенко Л.П.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Однією з пріоритетних груп хімічного забруднення поверхневих вод є важкі метали (ВМ). Залежно від форм знаходження у воді вони відрізняються своєю хімічною та біологічною активністю. До однієї з найбільш токсичних форм ВМ належать гідратовані (“вільні”) іони. Комплекси з неорганічними лігандами характеризуються нижчою токсичністю, а зв’язування іонів металів розчиненими органічними речовинами (РОР) супроводжується здебільшого повним її зникненням.

Концентрація “вільних” іонів металів у поверхневих водах значно нижча від їхнього загального вмісту, що ускладнює її визначення. Останнім часом в аналізі мікрокількостей ВМ все більшого значення набувають методи атомно-емісійної і мас-спектроскопії з індуктивно зв’язаною плазмою, а також атомно-абсорбційної спектроскопії з електротермічною атомізацією. Незважаючи на високу чутливість, ці методи непридатні для визначення окремих форм металів без попереднього їх розділення. Тому розробка недорогих методів, які характеризуються не лише високою чутливістю і вибірковістю, а й забезпечують збереження рівноваги між співіснуючими формами під час проведення аналізу, є актуальним завданням сучасної аналітичної хімії. Вказаним вимогам значною мірою відповідає хемілюмінесцентний (ХЛ) метод. Він не потребує складного обладнання, легко піддається автоматизації, придатний для використання в польових умовах. Втім застосування методу для проведення аналізу на місці відбору проби обмежується необхідністю залучення висококваліфікованого персоналу, значним впливом зовнішніх чинників на метрологічні характеристики аналізу тощо. Для проведення аналізу на місці відбору проб більш перспективними вбачаються сорбційно-спектроскопійні методи із використанням кремнеземів, модифікованих комплексоутворюючими органічними реагентами. Такого роду сорбенти характеризуються високими коефіцієнтами концентрування, гідролітичною стабільністю у широкому інтервалі рН, а методи, що базуються на їхньому використанні – високочутливі, вибіркові і, водночас, дешеві, експресні, прості у виконанні та екологічно безпечні. Відсутність надлишку реагенту в розчині забезпечує мінімальний його вплив на рівновагу у досліджуваній системі. Широке впровадження зазначених методів у практику екоаналітичного моніторингу природних вод не можливе без проведення систематичних досліджень впливу компонентів природних вод на результати визначення ВМ іммобілізованими реагентами. Таким чином, актуальність дослідження визначається необхідністю розробки науково-теоретичних засад та практичних рекомендацій щодо визначення співіснуючих форм металів комбінованими хромато-хемілюмінесцентними та сорбційно-спектроскопійними методами.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження за темою дисертації виконувались на кафедрі аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка відповідно до науково-дослідної тематики кафедри та держбюджетної теми № 01БФ037-09 (№ держреєстрації 0101U002179) “Індикаторні

системи та композиційні реагенти для екоаналізу та скрінінгового контролю якості фармпрепаратів та продуктів харчування”. Дисертаційна робота була частково підтримана грантом Президента України для обдарованої молоді на виконання проекту “Імобілізовані органічні реагенти для експрес-контролю вмісту найбільш токсичних форм важких металів у природних водах” (свідоцтво № 14 від 08.11.2002).

Мета і задачі дослідження: розробка теоретичних основ та практичних рекомендацій щодо визначення співіснуючих форм ВМ у природних водах комбінованими хромато-хемілюмінесцентними та сорбційно-спектроскопічними методами.

Для досягнення мети необхідно було вирішити такі задачі:

на прикладі Fe(III), Cu(II) та Co(II) здійснити моделювання розподілу металів серед співіснуючих форм у природних водах;

оптимізувати умови ХЛ визначення концентрації незв’язаних у комплекси з РОР Fe(III), Cu(II), Co(II) і V(IV, V) та їх загального вмісту у воді;

вивчити розподіл Fe(III), Cu(II) і Co(II) серед комплексів з розчиненими органічними речовинами різного знаку заряду та молекулярної маси;

на прикладі Ванадію дослідити особливості поведінки у природних водах елементів зі змінним ступенем окиснення;

вивчити розподіл Ванадію серед співіснуючих форм в природних водах;

на прикладі Купруму обґрунтувати умови застосування твердофазного реагенту на основі іммобілізованого на кремнеземі 1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтолу (АТАН) для визначення ВМ, не зв’язаних у комплекси з РОР.

Об’єкт дослідження: співіснуючі форми Ванадію, Феруму, Кобальту та Купруму в природних водах.

Предмет дослідження: ХЛ визначення співіснуючих форм металів у природних водах у поєднанні з хроматографічним розділенням їхніх комплексних сполук з РОР за знаком заряду та молекулярною масою; хіміко-аналітичні властивості твердофазного реагенту на основі нековалентно іммобілізованого на кремнеземі АТАН.

Методи дослідження: для визначення співіснуючих форм Ванадію, Феруму, Кобальту та Купруму в природних водах використовували методи мембранного фільтрування, іонообмінної та гель-хроматографії у поєднанні з фотохімічним руйнуванням комплексів металів з РОР і ХЛ детектуванням. Природу гетерогенної взаємодії реагенту з немодифікованим та іонів металів з модифікованим кремнеземом досліджували з використанням сорбційних та спектроскопічних методів, зокрема УФ/Вид та твердофазної спектروفотометрії (ТФС).

Наукова новизна одержаних результатів полягає у розвитку і реалізації науково-методичних засад систематичного дослідження стану деяких 3d-металів у поверхневих природних водах.

Оптимізовано умови фотохімічного руйнування комплексних сполук металів з РОР природних вод з метою ХЛ визначення загального вмісту V, Fe, Co та Cu та їхньої

концентрації в окремих фракціях після хроматографічного розділення.

Розроблено хромато-хемілюмінесцентні методики визначення співіснуючих форм Ванадію, Феруму, Кобальту та Купруму в природних водах.

Розроблено науково-методичні рекомендації щодо вивчення стану та визначення форм знаходження у воді елементів зі змінним ступенем окиснення.

Вперше отримано дані про стан Кобальту та Ванадію у деяких водоймах України.

На прикладі іммобілізованого на кремнеземі АТАН показано принципову можливість використання твердофазних реагентів для визначення найбільш токсичних форм ВМ в природних водах.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлені закономірності щодо розподілу Ванадію, Феруму, Кобальту та Купруму серед співіснуючих форм поглиблюють знання про їхній стан у природних водах, сприяють кращому розумінню поведінки ВМ у водних екосистемах, дозволяють намітити раціональний підхід до вибору методів пробопідготовки і визначення загального вмісту розчинених металів та їх окремих форм. Використання ХЛ методу дозволяє визначити концентрацію найбільш токсичних форм ВМ у воді без попередньої пробопідготовки, що особливо важливо для оцінки й прогнозування еколого-токсикологічного стану водойм. Розроблено комбіновані хромато-хемілюмінесцентні та сорбційно-спектроскопічні методики для визначення в природних водах співіснуючих форм V, Fe, Co і Cu. Отримані за допомогою запропонованих методик дані про хімічну природу та молекулярну масу комплексів металів з РОР можуть використовуватись для розробки та вдосконалення технологій підготовки питної води, прогнозування вторинного забруднення водного середовища за рахунок міграції металів в системі “донні відклади – вода”.

Особистий внесок здобувача. Постановка задачі досліджень здійснювалась науковим керівником за участю дисертанта. Аналіз даних літератури і експериментальні дослідження проводились автором самостійно. Обговорення та тлумачення результатів досліджень відбувались за активною участю дисертанта. Узагальнення результатів та формулювання висновків проводилось спільно з науковим керівником. В публікаціях з іншими співавторами особистий внесок здобувача полягає у вивченні кінетики відновлення V(V) та окиснення V(IV) в різних умовах, дослідженні розподілу Ванадію серед співіснуючих форм в природних водах (співавтор Васильчук Т.О.), дослідженні сорбції АТАН силікагелем, хіміко-аналітичних властивостей іммобілізованого АТАН (співавтор Ускова І.О.) Обговорення результатів щодо розподілу Кобальту серед співіснуючих форм відбувалось за участю проф. Линника П.М.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи оприлюднено на ІХ конференції SETAC-Europe “Quality of Life and Environment in Cultured Landscapes” (Лейпціг, Німеччина, 25–29 травня 1999 р.); Всеукраїнській (з міжнародною участю) конференції з аналітичної хімії, присвяченій 100-річчю від дня народження М.П. Комаря “КУАС 2000” (Харків, Україна, 15–19 травня 2000 р.); Першій спільній науковій конференції з хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка та

університету Поля Сабатьє, м. Тулуза (Київ, Україна, 10–11 травня 2001 р.); Другій та Четвертій Всеукраїнських конференціях студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (17–18 травня 2001 р., 21–22 травня 2003 р.); Першій та Другій Всеукраїнських наукових конференціях “Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія” (Київ, Україна, 25–27 вересня 2001 р., 24–26 листопада, 2003 р.); Всеросійській конференції “Актуальные проблемы аналитической химии” (11–15 березня 2002 р.); EUROANALYSIS-12 (Дортмунд, Німеччина, 8–13 вересня 2002 р.); Міжнародній конференції “Функціоналізовані матеріали: синтез, властивості та застосування” (Київ, Україна, 24–29 вересня 2002 р.); IX Щорічній науковій конференції “Україна: людина, суспільство, природа” (Київ, Україна, 27–31 січня 2003 р.); Міжнародному Форумі “Аналитика и аналитики” (Воронеж, Росія, 2–6 червня 2003 р.); V Всеросійській конференції з аналізу об’єктів навколишнього середовища “Экоаналитика-2003” з міжнародною участю (Санкт-Петербург, Росія, 6–10 жовтня 2003 р.); Міжнародному семінарі “Мікродомішки у воді” (Київ, Україна, 10–11 листопада 2003 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 7 статей та 12 тез доповідей на наукових конференціях, форумах, семінарах.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку цитованої літератури, що нараховує 296 найменувань та додатку, містить 39 рисунків і 17 таблиць. Загальний обсяг дисертації становить 168 сторінок машинописного тексту.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та завдання дослідження, зазначено наукову новизну і практичне значення роботи.

У **першому розділі** (огляді літератури) наведено дані про співіснуючі форми ВМ у природних водах. Охарактеризовано методи пробопідготовки, розділення та детектування, що використовуються для дослідження розподілу металів серед співіснуючих форм, їхні можливості та недоліки.

Другий розділ присвячено опису умов і основних етапів експериментів, методик досліджень та використаного обладнання. Наведено методики підготовки колонок для іонообмінного та гель-хроматографічного фракціонування комплексних сполук досліджуваних металів, ХЛ детектування V(IV), Fe(III), Co(II) і Cu(II), а також методики дослідження оптимальних умов сорбції АТАН немодифікованим та іонів металів модифікованим кремнеземом.

У **третьому розділі** наведено результати моделювання та експериментального дослідження розподілу Феруму, Кобальту та Купруму серед співіснуючих форм в природних водах різного хімічного складу.

Моделювання здійснювали на підставі рівняння матеріального балансу всіх розчинених форм металів у природній воді, використовуючи константи стійкості їхніх

комплексів і дані щодо концентрації комплексоутворюючих лігандів, характерних для досліджуваних водойм.

Для моделювання розподілу досліджуваних металів серед співіснуючих форм було обрано Київське (верхнє в дніпровському каскаді) та Каховське (останнє в каскаді) водосховища. Хімічний склад води цих водойм відрізняється за вмістом і співвідношенням окремих груп РОР, а також величинами її мінералізації. В розрахунках було враховано основні неорганічні (HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , HPO_4^{2-} , OH^-) та органічні ліганди, найбільш характерні для зазначених водойм, зокрема фульвокислоти (ФК), а також лимонна та глютамінова кислоти як представники низькомолекулярних карбонових та амінокислот. Оскільки існує значна розбіжність між значеннями констант стійкості комплексів металів з ФК (на кілька порядків), то розрахунки було виконано для мінімальних, середніх і максимальних значень.

За результатами моделювання практично весь (99,9%) розчинений у воді ферум(III) при рН 7,5–8,5 має знаходитись у складі гідроксокомплексу $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$. При цьому, незалежно від значень використаних у розрахунках констант стійкості, частка фульватних комплексів Fe(III) в загальному балансі комплексних сполук не перевищувала $2,6 \cdot 10^{-9} \%$.

Відносний вміст комплексних сполук Co і Cu з ФК істотно відрізняється залежно від використаних у розрахунках значень констант. Так, при значеннях констант стійкості фульватних комплексів Кобальту та Купруму $5,13 \cdot 10^3$ і $3,98 \cdot 10^5$ відповідно їх вміст в інтервалі рН 7,5–8,5 має становити 3% (Co) і 26% (Cu). За цих умов у воді Київського та Каховського водосховищ мають домінувати комплекси з неорганічними лігандами – $[\text{CuOH}]^+$ (9–13%), $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ (8–69%) та $[\text{CoHCO}_3]^+$ (32–37%). Досить відчутним може бути також внесок у комплексоутворення низькомолекулярних органічних лігандів. Так, частка комплексів Купруму з лимонною та глютаміновою кислотами може сягати 3,2–41,8 і 7–14% відповідно, а Кобальту – 31–42%. Вміст гідратованих іонів Co може залишатися досить високим і становити $\approx 15\%$ від загального вмісту розчинених форм, а Cu не перевищує 2%.

При використанні у розрахунках максимальних значень констант стійкості ($K_{\text{CoФК}} = 2,88 \cdot 10^6$, $K_{\text{CuФК}} = 3,98 \cdot 10^8$) вміст фульватних комплексів металів зростає до 85–99%. Роль неорганічних лігандів у зв'язуванні іонів металів істотно зменшується, а частка гідратованих іонів не перевищує 1%.

Для експериментального дослідження співіснуючих форм Ванадію, Феруму, Кобальту та Купруму нами запропоновано схему (рис. 1), яка базується на використанні комбінованих хромато-хемілюмінесцентних методів.

Найважливішим етапом є визначення концентрації ВМ, не зв'язаних у комплекси з РОР. З цією метою використовували ХЛ метод, перевагою якого є можливість прямого визначення їхнього вмісту у пробах поверхневих вод при максимальному збереженні рівноваги між співіснуючими формами металів. Визначення металів здійснювали за індикаторними реакціями окиснення пероксидом водню люмінолу при рН 7,8 (Fe(III)) та

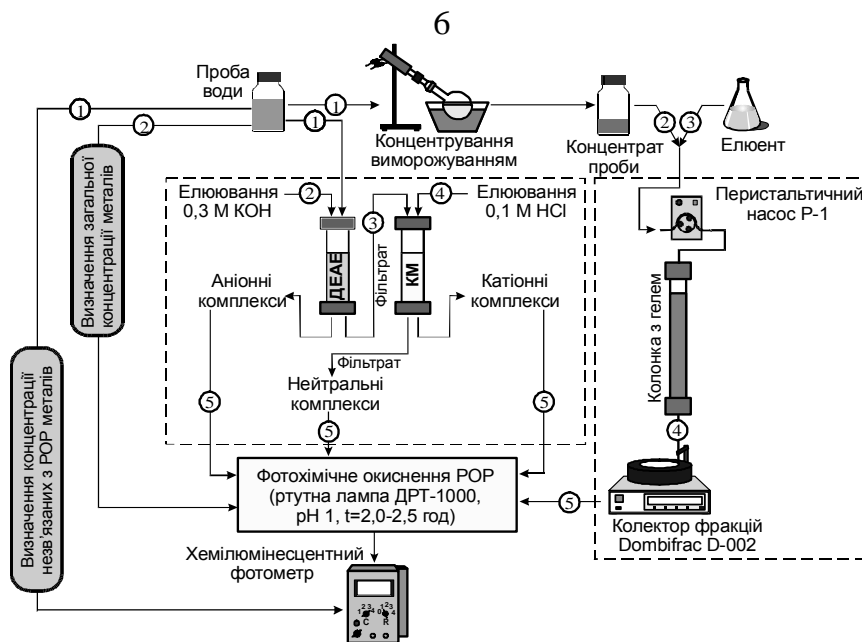


Рис. 1. Схема дослідження співіснуючих форм металів в природних водах. Цифрами позначено послідовність виконання операцій окремих етапів дослідження.

4-діетиламінофталгідразиду (ДЕАФГ) при рН 10,5 (Cu) та 13,5 (Co). Умови, за яких можливе вибіркоче визначення одного металу в присутності інших, створювали шляхом зміни рН реакційної суміші, додаванням активатора та варіюванням концентрації реагентів. Межа виявлення Fe(III), Co(II) та Cu(II) становить, мкг/л: 1,3; 0,006 та 0,05 відповідно.

Зв'язування металів у комплекси з органічними лігандами призводить до втрати їхньої каталітичної активності в реакціях окиснення амінофталгідразиду та його похідних (табл. 1). Тому визначення загальної концентрації розчинених Феруму, Кобальту та Купруму ХЛ методом здійснювали після руйнування їхніх комплексів з РОР.

Таблиця 1.

Вплив ЕДТА та ГК на результати хемілюмінесцентного визначення Fe (III) та Co (II) в модельних розчинах (після досягнення рівноваги реакцій комплексоутворення) без попередньої фотохімічної пробопідготовки

Компоненти модельного розчину	рН	Концентрація органічної речовини, мг/л	Метал	
			Введено, мкг/л	Знайдено, мкг/л
ГК, Fe(III)	5,0	25	350	59 ± 9
ГК, Co(II)	7,5	30	75	31 ± 5
ГК, Co(II)	8,2	30	100	25 ± 1
ЕДТА, Co(II)	5,3	3,4	100	< 0,006

З цією метою було оптимізовано метод фотохімічного окиснення з використанням ртутної лампи високого тиску ДРТ-1000 потужністю 1 кВт. Повноту вивільнення металів зі складу органічних комплексних сполук контролювали залежно від тривалості опромінення за відсутності та у присутності 0,01–0,03 моль/л H₂O₂ при рН 1,0–1,5.

Концентрацію металів визначали після нейтралізації розчинів до рН 3,0–3,5. З рис. 2 (крива 2) і 3 (криві 1–3) видно, що у відсутності H_2O_2 для повного руйнування комплексів Fe(III) та Cu(II) необхідно щонайменше 4,0–4,5 години. При додаванні H_2O_2 деструкція органічних речовин відбувається вдвічі швидше (рис. 2, криві 3, 4; рис. 3, крива 4). Для вивільнення Co (II) необхідне менш тривале УФ-опромінення (рис. 4), що обумовлено, напевно, меншою стійкістю його комплексних сполук з природними органічними лігандами.

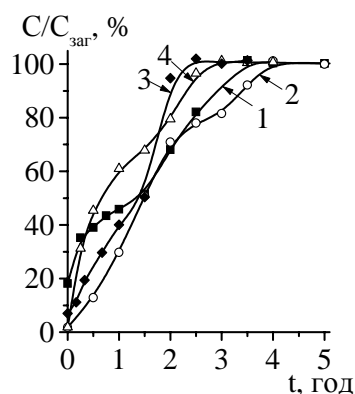


Рис. 2. Вплив тривалості УФ-опромінення на руйнування комплексів Fe(III) з ГК (1) та РОР води верхньої частини Канівського водосховища (2, 3 – травень; 4 – серпень 2001 р.). 2 – без добавки H_2O_2 , 1, 3, 4 – з добавкою $2,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л H_2O_2 ; рН 1,0–1,5.

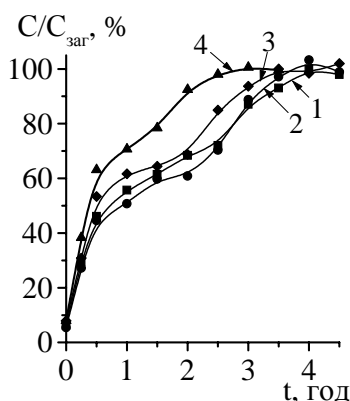


Рис. 3. Вплив тривалості УФ-опромінення на руйнування комплексів Cu(II) з РОР води нижньої частини Київського водосховища (1–травень; 2–липень; 3, 4 – листопад 2001 р.) за відсутності (1, 2, 3) та в присутності $2,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л H_2O_2 (4). рН 1,0–1,5.

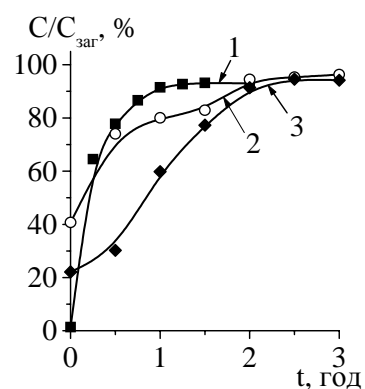


Рис. 4. Вплив тривалості УФ-опромінення на руйнування комплексів Co(II) з ЕДТА (1), ГК (2) та РОР води верхньої частини Канівського водосховища (3, введено Co(II) 100 мкг/л) в присутності H_2O_2 , моль/л: $1 \cdot 10^{-2}$ (1), $3 \cdot 10^{-2}$ (2, 3); рН 1,0–1,5.

Деякі отримані дані щодо концентрації Fe, Co і Cu, не зв'язаних у комплекси з РОР, та їхнього загального вмісту у поверхневих природних водах наведено у табл. 2. Видно, що ступінь зв'язування досліджуваних металів в усіх випадках досягає 85–95%.

Отже, результати моделювання та експериментального дослідження розподілу Co і Cu серед співіснуючих форм добре узгоджуються лише за умови наявності даних про хімічний склад води та використання у розрахунках максимальних, з обраних нами, значень констант стійкості їхніх комплексів з природними органічними лігандами, зокрема з ФК ($K_{CoФК} = 2,88 \cdot 10^6$, $K_{CuФК} = 3,98 \cdot 10^8$). У випадку Феруму моделювання не відображає реальний його розподіл серед співіснуючих форм, що зумовлено відсутністю в літературі достовірних даних щодо складу та стійкості комплексів цього металу з гумусовими речовинами (ГР).

За допомогою іонообмінної та гель-хроматографії у поєднанні з ХЛ детектуванням металів в отриманих фракціях після фотохімічного руйнування комплексів досліджено розподіл Fe, Co та Cu серед комплексів з РОР різного знаку заряду та молекулярної маси. Отримані результати (рис. 5) свідчать про те, що метали в досліджуваних водоймах знаходяться переважно у складі аніонних комплексів, домінують серед яких

Результати визначення концентрації Fe (III), Co (II) та Cu(II) в природних водах до та після УФ-опромінення

Водойма	Дата відбору проб	Концентрація, мкг/л		Ступінь зв'язування в комплекси, %
		до УФ-опромінення	після УФ-опромінення	
Fe(III)				
Канівське вдсх., верхня частина	08.10.02	18 ± 2	253 ± 28	93
Те ж	02.12.02	7,2 ± 0,9	83 ± 8	91
Оз. Тельбін, м. Київ	03.08.01	5,1 ± 0,7	99 ± 6	95
Оз. Вербне, м. Київ	10.10.01	17 ± 2	331 ± 7	95
Co(II)				
Київське вдсх., Прип'ятський відріг	25.04.02	0,54 ± 0,08	5,6 ± 0,4	90
Канівське вдсх., верхня частина	08.10.02	0,51 ± 0,08	3,6 ± 0,3	86
Cu(II)				
Канівське вдсх., верхня частина	22.10.01	1,8 ± 0,2	16 ± 2	89
р. Рось	17.11.02	3,0 ± 0,4	20 ± 2	85
оз. Вербне, м. Київ	10.10.01	1,7 ± 0,3	13 ± 1	87

фульватні. Їхня частка становить 50–85% від загального вмісту комплексних сполук. Білковоподібні речовини та вуглеводи, що складають основу катіонної та нейтральної фракцій РОР, відіграють меншу роль у зв'язуванні металів. Однак в певні сезони року вміст комплексів Fe, Co та Cu з цими речовинами може зростати до 24–41%. Серед комплексів зазначених металів домінують сполуки з відносно невисокою (< 5 кДа) молекулярною масою (рис. 6).

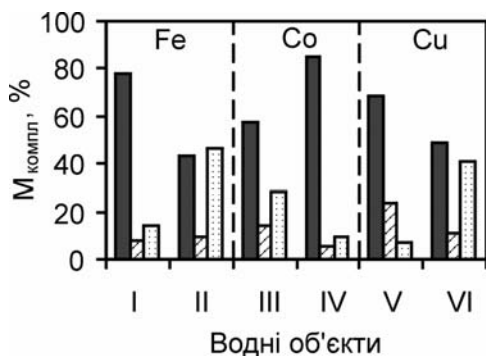


Рис. 5. Розподіл металів серед комплексних сполук з РОР аніонної (1), катіонної (2) та нейтральної (3) природи у воді р. Прип'ять (IV) та верхньої частини Канівського водосховища (I–III, V, VI)

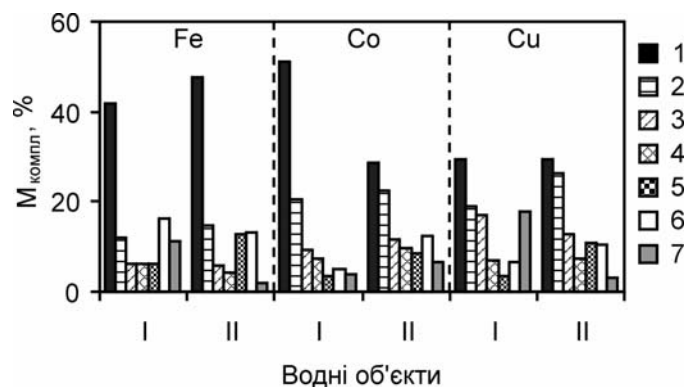


Рис. 6. Розподіл металів серед комплексних сполук з РОР різної молекулярної маси (кДа): I – <1; 2 – 1–5; 3 – 5–15; 4 – 15–30; 5 – 30–50; 6 – 50–80; 7 – >80
I – Канівське водосховище, Оболонська затока (02.12.02); II – р. Рось (17.11.02)

У четвертому розділі на прикладі Ванадію досліджено співіснуючі форми металів зі змінним ступенем окиснення. Необхідність таких досліджень обумовлена тим, що біодоступність і токсичність зазначених ВМ істотно залежить як від їхнього ступеня окиснення, так і від рівня закомплексованості. Розподіл Ванадію серед співіснуючих форм та кінетику його окиснення-відновлення досліджували ХЛ методом. Як індикаторну було обрано реакцію ДЕАФГ з киснем та H_2O_2 в лужному середовищі. Перевагами даної методики є висока чутливість (межа виявлення – 0,005 мкг/л), відсутність заважаючого впливу з боку V(V) та вибірковість щодо інших іонів металів. Концентрацію V(V) визначали за цією ж реакцією після попереднього відновлення до V(IV) у кислому середовищі аскорбіною кислотою. Заважаючий вплив Mg при високих концентраціях усували тартратом Калію-Натрію.

Дані щодо кінетики відновлення V(V) органічними та неорганічними відновниками (табл. 3) показують, що найбільш ефективно цей процес відбувається в присутності ГК і ФК. Швидкість і ступінь відновлення V(V) збільшуються зі зменшенням рН розчину. Так, якщо при рН 5,9 ГК за 50 хв відновлюється лише 6% V(V), то при рН ≈ 3 за той же час – 98%. Аналогічна ситуація спостерігалася і у випадку з ФК, однак швидкість відновлення ванадію дещо нижча. Отже, не можна нехтувати можливістю перебігу окисно-відновних реакцій з участю V(V) і органічних відновників, особливо у слабкокислих, наприклад, болотних водах.

Таблиця 3.

Значення ефективних констант швидкості ($k_{\text{еф}}$) відновлення V(V)

Відновник (<i>Відн</i>)	$C_{\text{Відн}}$, мг/л	рН	$k_{\text{еф}} \cdot 10^4$, хв ⁻¹
Корична кислота	10,0	3,0	0,35±0,04
		4,0	0,09±0,02
Ванілінова кислота	10,0	3,0	0,14±0,01
Сульфосаліцилова кислота	10,0	3,0	3,5±0,5
Фульвокислоти	30,0	3,0	406±20
		4,1	220±20
		5,0	25±9
		5,6	10±3
Гумінові кислоти	20,0	2,9	874±19
		4,1	393±22
		5,0	156±10
		5,9	45±4
Рутин	0,3	3,0	15±5
		4,1	9±2
Сульфід натрію	20,0	3,0	64±11
		4,0	18±5
		5,1	4,4±0,7

Відомо, що ванадій(IV) стійкий до окиснення лише в сильнокислому середовищі. При рН > 2,5 швидкість його окиснення розчиненим у воді киснем різко зростає. Так,

при $\text{pH} \geq 7$ 90% V(IV) окиснюється впродовж однієї хвилини (рис. 7). Однак при додаванні до розчинів ГР спостерігається стабілізація V(IV) (рис. 8). Так, при концентрації ГК або ФК 10 мг/л і pH 8,5 для 90%-ного окиснення V(IV) потрібно у 10 разів більше часу. Здатність ГК та ФК до стабілізації V(IV) зумовлена, напевно, їхніми відновлювальними властивостями ($E_{\text{Ox/Red}}$, В: 0,7 (ГК) та 0,5 (ФК)). Якщо припустити, що зниження концентрації V(IV) зумовлено лише його окисненням розчиненим киснем, а роль ГР у стабілізації металу пояснюється тільки їхніми відновлювальними властивостями, то збільшення концентрації останніх повинно було б призвести до уповільнення швидкості окиснення, причому у присутності ФК більшою мірою, ніж у випадку ГК.

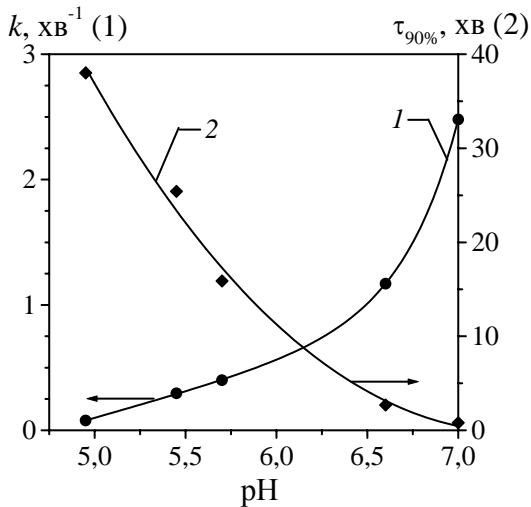


Рис. 7. Залежність константи швидкості окиснення (1) та часу 90%-ного окиснення V(IV) (2) розчиненим у воді киснем від pH . $C_{\text{V(IV)}} = 50$ мкг/л.

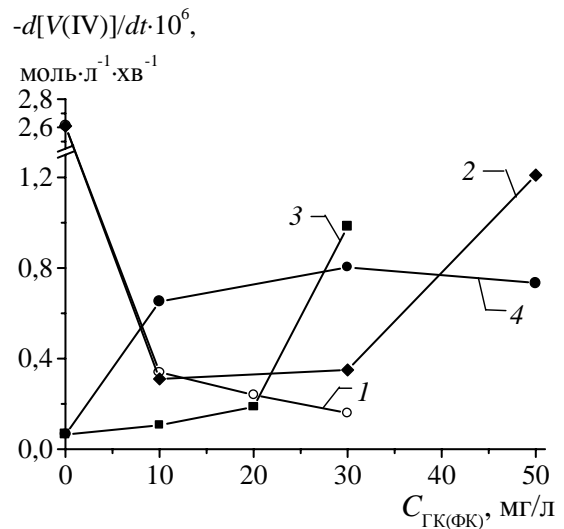


Рис. 8. Зміна початкової швидкості зниження концентрації V(IV) в модельних розчинах за відсутності (1, 2) та в присутності (3, 4) сульфїту натрію при різних концентраціях ГК (1, 3) та ФК (2, 4). $C_{\text{V(IV)}} = 50$ мкг/л; pH 8,5; $T = 21 \pm 1$ °C.

Дійсно, при збільшенні вмісту ГК з 10 до 30 мг/л швидкість зниження концентрації V(IV) зменшується. Однак в присутності ≥ 30 мг/л ФК вона, навпаки, зростає (рис. 8). Це дає підстави для припущення, що паралельно з окисненням V(IV) відбувається також його зв'язування в комплекси. Причому в присутності ФК комплексоутворення проявлялось більшою мірою, ніж у випадку ГК, відновлювальні властивості яких, ймовірно, домінують над комплексоутворюючими.

Для усунення впливу розчиненого у воді кисню при вивченні комплексоутворення V(IV) з ГР використовували гідразин, гліцерин та насичений розчин Na_2SO_3 . Найкращий ефект спостерігався в останньому випадку. При концентрації Na_2SO_3 в розчині 3,5 г/л окиснення V(IV) суттєво уповільнюється (рис. 8). При сумісній присутності сульфїту натрію і ГК або ФК характер залежності швидкості зниження концентрації V(IV) від вмісту ГР змінюється. В обох випадках швидкість зростає зі збільшенням концентрації

ГР, що підтверджує зроблене раніше припущення про зв'язування V(IV) ГР. Про наявність комплексоутворення V(IV) з ГР переконливо свідчать результати гел'єхромотографічного дослідження (рис. 9, криві 2 і 3).

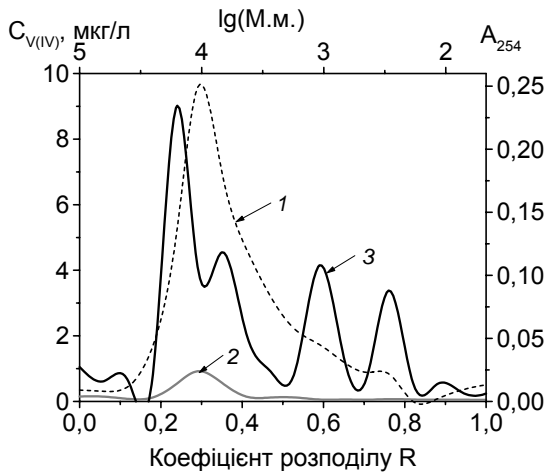


Рис. 9. Гел'єхромотограми ФК (1) і фульватних комплексів ванадію в модельному розчині до (2) та після (3) добавки V(IV). $C_{V(IV)} = 200$ мкг/л; $C_{ФК} = 200$ мг/л; рН 8,3; $lg(M.M.)$ – логарифм молекулярної маси

Результати визначення Ванадію у пробах води після фотохімічної деструкції РОР свідчать про високий ступінь його зв'язування (68–91%) в комплекси з органічними лігандами (табл. 4). Серед них переважають аніонні комплексні сполуки (до 66%), головним чином з ГР. Відносний вміст катіонних (з білковоподібними речовинами) та нейтральних (з вуглеводами) комплексів Ванадію становить відповідно 2–4 та 30–37%. Частка ванадат-іонів не перевищує 10% $V_{розч}$.

Таблиця 4

Вміст розчинених форм ванадію в поверхневих природних водах ($n = 3$, $P = 0,95$)

Місце і дата відбору проб	Концентрація, мкг/л			Після УФ-опромінення ($V_{розч}$)
	до УФ-опромінення		V(V), Б–А	
	А	Б		
р. Південний Буг, квітень 2003				
<i>Водойма-охолоджувач</i>	2,2±0,2	3,7±0,1	1,5	6,0±0,5
<i>Південно-Української АЕС</i>				
<i>с. Бугське</i>	1,4±0,1	2,8±0,5	1,4	4,4±0,8
р. Рось, липень 2003	0,9±0,1	1,2±0,1	0,3	3,3±0,5
р. Стугна, травень 2003	0,9±0,1	2,3±0,2	1,4	5,4±0,4
Канівське водосховище,				
<i>Оболонська затока, липень 2003</i>	0,16±0,02	0,16±0,02	$< 5 \cdot 10^{-3}$	0,49±0,06

Примітка: А – проби води підкисляли і нагрівали; Б – до підкислених проб води додавали аскорбінову кислоту і нагрівали. $V_{розч}$ – загальна концентрація всіх розчинених форм ванадію.

Після гел'єхромотографічного розділення комплексів Ванадій було виявлено у фракціях як низько-, так і високомолекулярних сполук. Однак, як і у випадку інших металів, домінували все ж комплекси з молекулярною масою < 5 кДа. Їхня частка становила 20–53% від загального вмісту комплексних сполук Ванадію з РОР.

Беручи до уваги результати дослідження окисно-відновних процесів за участю Ванадію та ГР, можна припустити, що в природних поверхневих водах домінують комплексні сполуки ванадію(IV). Незв'язаний Ванадій в аеробних умовах знаходиться переважно у формі ванадату. Слід зазначити, що певну частину V(IV) було виявлено в пробах води після простого підкислення без додавання аскорбінової кислоти (табл. 4). Це може бути зумовлено руйнуванням не дуже стійких комплексів Ванадію з РОР, або відновленням незв'язаного V(V) РОР води, або ж одночасним перебігом обох процесів. Отже, слід уникати консервування проб води підкисленням, оскільки воно може істотно впливати на розподіл металів зі змінним ступенем окиснення серед співіснуючих форм.

У **п'ятому розділі** наведено результати дослідження оптимальних умов іммобілізації АТАН на поверхні високодисперсного кремнезему та його хіміко-аналітичних властивостей, обгрунтовано можливість застосування отриманого твердофазного реагенту для визначення Купруму, не зв'язаного з РОР.

Адсорбційне закріплення АТАН на поверхні силікагелю (СГ) SG-60 (Merck, Німеччина) здійснювали у статичних умовах з гексанових розчинів. Сорбційна рівновага в системі встановлюється впродовж 5 хв. Н-тип ізотерми сорбції АТАН за цих умов свідчить про міцне закріплення реагенту на поверхні кремнезему. Максимальна сорбційна ємність (a_{\max}) СГ за АТАН становить 4,9 мкмоль/г. Спектрофотометричним методом доведено домінування на поверхні СГ молекулярної форми реагенту. Дослідження десорбції АТАН з поверхні кремнезему показало, що при рН 1–8 у широкому інтервалі концентрацій фонового електроліту вона не перевищує 1%. Це свідчить про високу спорідненість реагенту до поверхні кремнезему та перспективність застосування іммобілізованого АТАН (АТАН-СГ) в аналізі вод, зокрема високомінералізованих.

Дослідження хіміко-аналітичних властивостей отриманого твердофазного реагенту показало, що АТАН-СГ може бути застосований для вибіркового визначення Cu(II). На відміну від Co, Cd, та Zn, сорбція яких відбувається при рН 5–7, Купрум кількісно вилучається при рН близько 3 (рис. 10). За цих умов частково вилучається також Ni. Однак сорбція Нікелю описується ізотермою S-типу і при концентрації < 4 мкмоль/л він не заважає визначенню Купруму. Суттєвим чинником, що забезпечує вибірковість визначення Cu, є кінетика сорбції: рівновага у випадку Cu встановлюється впродовж 2 хв., тоді як у випадку Co, Cd, Zn та Ni для її встановлення необхідно 15–20 хв. (рис. 11). Інші мікро- (Pb(II), Mn(II) та Fe(III)) та макрокомпоненти води не заважають визначенню Купруму з АТАН-СГ.

Максимальний коефіцієнт розподілу для Cu(II) дорівнює 2,6 л/г при співвідношенні $V/m = 100$ мл/г. Ізотерма сорбції належить до Н-типу, константа сорбції становить $(4,7 \pm 0,1) \cdot 10^5$ л/моль. Спектрофотометричним методом встановлено, що на поверхні утворюється комплекс з еквімолярним співвідношенням компонентів. За

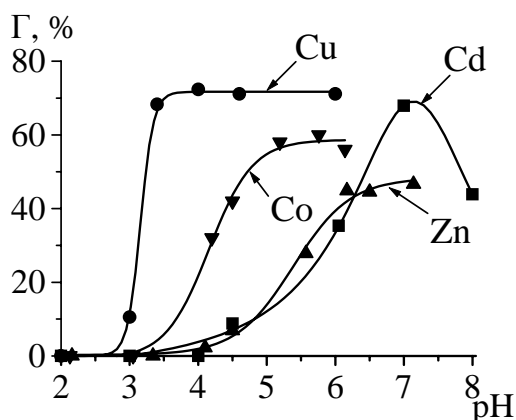


Рис. 10. Сорбція Cu, Co, Cd та Zn іммобілізованим АТАН залежно від рН розчину. $t = 15$ хв; $m = 0,05$ г; V (мл): 5 (Co); 10 (Cu, Zn, Cd); C_M (мкмоль/л): 5 (Co, Cu, Cd); 10 (Zn)

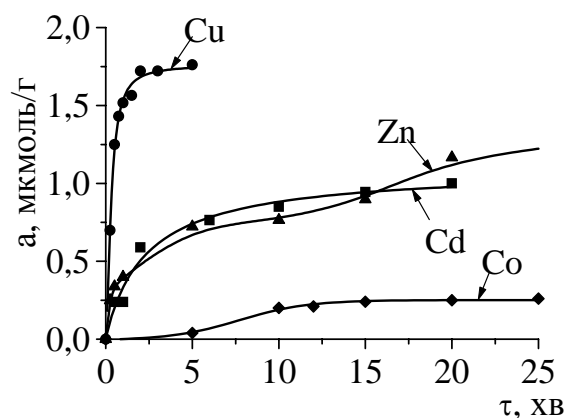


Рис. 11. Взаємодія Cu, Co, Cd та Zn з іммобілізованим АТАН залежно від тривалості контакту фаз. рН: 5,2 (Co); 6,5 (Zn); 4,0 (Cu); 6,0 (Cd); $m = 0,05$ г; V (мл): 5 (Co); 10 (Cu, Zn, Cd); C_M (мкмоль/л): 5 (Co, Cd); 10 (Cu, Zn)

оптимальних умов реакції поглинання тонкого шару модифікованого сорбенту зростає пропорційно концентрації Купруму у розчині.

На підставі отриманих результатів розроблено методику визначення Купруму в природних водах методом ТФС з межею виявлення (за 3σ критерієм) 2,0 мкг/л ($V/m = 1000$). За чутливістю і вибірковістю розроблена методика на поступається, а за стійкістю твердофазного реагенту до дії кислот і електролітів, навіть переважає кращі аналоги, відомі з літератури.

Можливість використання твердофазного АТАН для визначення різних форм Cu(II) в природних водах вивчалася на модельних розчинах, що містили ГК або ФК (табл. 5). Визначення Купруму в модельних розчинах проводили після досягнення

Таблиця 5.

Результати визначення Купруму у модельних розчинах з ГК і ФК (рН 7,8) після досягнення рівноваги комплексоутворення ($n = 3$, $P = 0,95$)

Введено, мг/л			Знайдено Cu^{2+} , мг/л				Ступінь зв'язування ²⁾ в комплекси, %
ГК	ФК	Cu^{2+}	ХЛ	АІВ ¹⁾		ТФС	
				I	II		
30	—	0,3	$0,12 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,01$	60
50	—	0,3	$0,08 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$	73
—	50	0,5	$0,35 \pm 0,04$	$0,30 \pm 0,04$	$0,32 \pm 0,04$	$0,34 \pm 0,05$	30

Примітки: 1) – визначення концентрації Cu^{2+} методом АІВ проводили при рН 1 з використанням ртутно-графітового електроду (I) та при рН 8 з використанням ртутного плівкового електроду на срібній основі (II). 2) – ступінь зв'язування Купруму в комплекси з ГК і ФК розраховано на підставі даних ХЛ визначення.

рівноваги комплексоутворення з використанням твердофазного реагенту, а також альтернативними методами – ХЛ та анодної інверсійної вольтамперометрії (АІВ).

Отримані результати свідчать про придатність твердофазного АТАН для визначення в природних водах незв'язаного з РОР Купруму. Це зумовлено тим, що за умов гетерофазної реакції (рН 3,4–3,6) руйнування комплексів Купруму з ГК, ФК та РОР природних вод впродовж часу, необхідного для встановлення сорбційної рівноваги (2 хв.), практично не відбувається. Методику було перевірено також методом “введено–знайдено” на природній воді (верхня частина Канівського водосховища) без попередньої пробопідготовки та після фотохімічного руйнування РОР та їхніх комплексів з металами.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено схему дослідження співіснуючих форм V(IV, V), Fe(III), Co(II) і Cu(II), що поєднує методи мембранного фільтрування, іонообмінної та гель-хроматографії з післяколунковою фотохімічною деструкцією комплексів металів з природними органічними лігандами і ХЛ детектуванням. Оптимізовано умови фотохімічної обробки проб з метою ХЛ детектування V(IV, V), Fe(III), Co(II) та Cu(II) у складі комплексів з РОР різного знаку заряду та молекулярної маси після хроматографічного їх розділення, а також визначення загального вмісту металів у воді. Встановлено, що в присутності H_2O_2 при рН 1,0–1,5 тривалість фотолізу скорочується до 2,0–2,5 годин. Доведено перспективність використання ХЛ методу для прямого визначення ВМ, не зв'язаних у комплекси з РОР.
2. З'ясовано основні закономірності розподілу Fe, Co та Cu серед комплексних сполук з природними органічними лігандами. Основну роль у зв'язуванні досліджуваних металів у комплекси відіграють ГР, зокрема фульвокислоти, частка комплексів з якими складає 50–80%. Серед комплексів з РОР домінують сполуки з відносно невисокою молекулярною масою: < 1кДа (30-60%), 1-5 кДа (15-30%). Показано, що частка незв'язаних у комплекси з РОР металів не перевищує 20% від загального вмісту розчинених форм.
3. Порівняння результатів моделювання і експериментальних даних щодо розподілу Fe(III), Co(II) та Cu(II) серед співіснуючих форм в поверхневих природних водах показало, що для Co(II) та Cu(II) отримані дані добре узгоджуються лише за умови використання в розрахунках найбільших, з обраних нами, значень констант стійкості комплексних сполук з РОР. У випадку Fe(III) результати моделювання не можуть використовуватись для оцінки вмісту окремих його форм, що зумовлено відсутністю надійних даних про склад та стійкість комплексів металу з РОР, зокрема з ФК.
4. На прикладі Ванадію досліджено особливості поведінки в природних водах металів зі змінним ступенем окиснення та встановлено найважливіші чинники, що можуть впливати на їхні форми знаходження. Встановлено, що в стабілізації V(IV) важливу роль відіграють як відновлювальні, так і комплексоутворюючі властивості

органічних речовин, насамперед ГР. Серед комплексних сполук Ванадію з РОР домінують фульватні (61–66%) з відносно невисокою молекулярною масою (< 5 кДа). Незв'язаний Ванадій за умов природних вод знаходиться у формі ванадат-іонів.

5. Розроблено методику сорбційно-спектроскопічного визначення Cu(II) в природних водах із застосуванням іммобілізованого на поверхні високодисперсного кремнезему АТАН. Методика характеризується високою чутливістю (межа виявлення 2 мкг/л) та вибірковістю, а також мінімальним впливом на рівновагу між співіснуючими формами. Розроблено умови ефективного її застосування для отримання концентрату у зручній для транспортування формі і визначення концентрації Купруму, не зв'язаного у комплекси з РОР.

РОБОТИ, ОПУБЛІКОВАНІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Линник Р.П.**, Запорожец О.А., Линник П.Н. Формы нахождения растворенного кобальта в воде водохранилищ Днепра и некоторых его притоков // Химия и технология воды. – 1999. – 21, № 5. – С. 471–484.
2. **Линник Р.П.**, Запорожець О.А. Розрахункові та експериментальні методи дослідження співіснуючих форм кобальту і нікелю у воді водосховищ Дніпра // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. Наук. збірник / Відп. редактор В.К. Хільчевський. – К.: Ніка-Центр, 2001. – т. 2. – С. 441–450.
3. Запорожець О.А., **Линник Р.П.** Хемілюмінесцентне визначення мікрокількостей сульфід-іонів // Вісн. Київ. нац. ун-ту. Сер. Хімія. – 2002. – **38**. – С. 26–29.
4. **Linnik R.P.**, Zaporozhets O.A. Solid-phase reagent for molecular spectroscopic determination of heavy metal speciation in natural water // Anal. Bioanal. Chem. – 2003. – **375**. – P. 1083–1088.
5. **Линник Р.П.**, Запорожец О.А. Сравнительная оценка расчетных и экспериментальных данных о сосуществующих формах железа, кобальта, и никеля в пресных поверхностных водах // Экологическая химия. – 2003. – **12**, № 2. – С.79-92.
6. **Линник Р.П.**, Запорожець О.А. Фотохімічна пробопідготовка як важливий етап у дослідженні співіснуючих форм заліза(III) та кобальту(II) у природних водах // Вісн. Київ. нац. ун-ту. Сер. Хімія. – 2003. – Вип. 39. – С. 19–22.
7. **Линник Р.П.**, Васильчук Т.А., Запорожец О.А. Сосуществующие формы ванадия в природных водах // Химия и технология воды. – 2003. – т. 25, № 6. – С. 549–563.
8. **Linnik R.**, Zaporozhets' O. Coexisting forms of cobalt in the Dnieper river, its tributaries and methods of their investigation // Book of abstracts. 9th Annual Meeting of SETAC-Europe "Quality of Life and Cultured Landscapes". – Leipzig (Germany), 1999. – P. 105–106.
9. **Линник Р.П.**, Запорожець О.А. Хроматографічне розділення у поєднанні з хемілюмінесцентним детектуванням – перспективний метод дослідження форм знаходження кобальту в природних водах // Тези доп. Всеукр. конф. з аналіт. хімії, присвяченої 100-річчю від дня народження М.П. Комаря. – Харків, 2000. – С. 261.

10. **Линник Р.П.**, Запорожець О.А. Експериментальна перевірка теоретичних уявлень про співіснуючі форми Со (II) та Ni (II) в поверхневих водах // Тези доп. Другої всеукр. конф. студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”. – Київ, 2001. – С. 12.
11. **Линник Р.П.**, Запорожець О.А. Хемілюмінесцентний метод – ефективний засіб для дослідження співіснуючих форм важких металів та сульфідів у природних водах // Тези доп. Першої спільної наукової конференції з хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка та університету Поля Сабатьє (Тулуза). – Київ, 2001. – С. 43.
12. Запорожець О.А., **Линник Р.П.** Некоторые методологические аспекты определения сосуществующих форм тяжелых металлов в природных водах // Тез. докл. Всероссийской конференции “Актуальные проблемы аналитической химии”. – Москва, 2002. – С. 28–29.
13. **Linnik R.**, Zaporozhets O. Solid phase reagents for molecular spectroscopic determination of heavy metal speciation in natural water // Book of abstracts. Euroanalysis XII. – Dortmund (Germany), 2002. – P. 255.
14. **Линник Р.П.**, Запорожець О.А., Ускова І.О. Імобілізація 4-адамантил-2-(2'-оксинафтилазо-1')-тіазолу на поверхні силікагелю // Тези доп. міжнародної конференції “Функціоналізовані матеріали: синтез, властивості та застосування. – Київ, 2002. – С. 257–259.
15. Ускова І.О., **Линник Р.П.**, Запорожець О.А. Взаємодія іонів металів з іммобілізованим на поверхні кремнезему 1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтолом // Тези доп. четвертої Всеукр. конф. студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”. – Київ, 2003. – С. 17–18.
16. **Линник Р.П.**, Запорожець О.А. Сосуществующие формы ванадия в природных водах // Тез. докл. Международного форума “Аналитика и Аналитики”. – Воронеж, 2003. – С. 377.
17. **Линник Р.П.**, Запорожець О.А. Хемілюмінесцентний метод в аналізе сосуществующих форм тяжелых металлов в природных водах: возможности и преимущества // Тез. докл. V Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды “Экоаналитика-2003” с международным участием. – Санкт-Петербург, 2003. – С. 237.
18. **Линник Р.П.**, Запорожець О.А. Комбіноване спектроскопічне визначення співіснуючих форм важких металів в природних водах // Праці міжнародного семінару “Мікродомішки у воді”. – Київ, 2003. – С. 36–38.
19. **Линник Р.П.**, Васильчук Т.О., **Линник Р.П.** Вплив органічних речовин на стан та біодоступність металів у водних екосистемах // Тези доп. Другої Всеукраїнської наукової конференції “Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія”. – Київ, 2003. – С. 101–102.

Линник Р.П. Комбіновані спектроскопічні методи визначення співіснуючих форм ванадію, феруму, кобальту та купруму в природних водах. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02. – аналітична хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2004.

Дисертацію присвячено розвитку та реалізації науково-методичних засад дослідження стану деяких 3d-металів у природних водах за допомогою комбінованих хромато-хемілюмінесцентних та сорбційно-спектроскопічних методів. Здійснено математичне моделювання розподілу Fe(III), Co(II) та Cu(II) серед співіснуючих форм у природних водах. Розроблено схему дослідження співіснуючих форм V(IV, V), Fe(III), Co(II) і Cu(II), що поєднує методи іонообмінної та гель-хроматографії, мембранного фільтрування, фотохімічної деструкції комплексів металів з органічними лігандами та ХЛ детектування. Визначено вміст та співвідношення розчинених форм досліджуваних металів, встановлено роль окремих груп органічних речовин у їх зв'язуванні в комплекси. З урахуванням встановлених закономірностей розподілу металів серед співіснуючих форм розроблено методику сорбційно-спектроскопічного визначення в природних водах Купруму, не зв'язаного у комплекси з РОР.

Ключові слова: співіснуючі форми, комбіновані методи, фотохімічне окиснення, іонообмінна хроматографія, гель-хроматографія, хемілюмінесцентний аналіз, важкі метали, природні води.

Линник Р.П. Комбинированные спектроскопические методы определения сосуществующих форм ванадия, железа, кобальта и меди в природных водах. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02. – аналитическая химия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, 2004.

Диссертация посвящена развитию и реализации научно-методологических основ исследования состояния некоторых 3d-металлов в природных водах с использованием комбинированных хромато-хемилуминесцентных и сорбционно-спектроскопических методов.

На основании количественных характеристик комплексообразования ионов металлов с неорганическими и органическими лигандами проведено математическое моделирование распределения Fe(III), Co(II) и Cu(II) среди растворенных форм. Надежность данных, полученных расчетным путем, проверена с использованием комплекса современных экспериментальных методов разделения и детектирования: ионообменной и гель-хроматографии, мембранной фильтрации и хемилуминесцентного анализа. Оптимизированы условия фотохимического разрушения комплексных соединений с растворенными органическими веществами (РОВ) с целью определения металлов в их составе хемилуминесцентным методом. Показана целесообразность использования H_2O_2 для ускорения фотолиза. Обнаружено, что

растворенные формы исследованных металлов в природных водах различного типа представлены главным образом анионными комплексами с органическими лигандами, преимущественно с фульвокислотами. Относительное содержание несвязанных в комплексы с РОВ металлов не превышает 5–22% от общего содержания растворенных форм. Большая часть Fe(III), Co(II) и Cu(II) обнаружена в составе комплексов с относительно невысокой молекулярной массой: < 1 кДа (30–60%) и 1–5 кДа (15–30%).

На примере ванадия выявлены особенности поведения в природных водах металлов с переменной степенью окисления. Показано, что в присутствии гуминовых и фульвокислот параллельно с окислением кислородом происходит также активное связывание V(IV) в комплексы с гумусовыми веществами. Установлены основные закономерности распределения ванадия среди сосуществующих форм в природных поверхностных водах.

Адсорбционным закреплением АТАН на поверхности высокодисперсного кремнезема получен твердофазный реагент и разработана методика сорбционно-спектроскопического определения меди в природных водах. На модельных растворах и пробах поверхностных вод показано, что благодаря высокой чувствительности, избирательности и минимальному влиянию на равновесие, иммобилизованный на силикагеле АТАН является перспективным твердофазным реагентом для определения Cu(II), не связанной в комплексы с РОВ.

Ключевые слова: сосуществующие формы, комбинированные методы, фотохимическое окисление, ионообменная хроматография, гель-хроматография, хемилюминесцентный анализ, тяжелые металлы, природные воды.

Linnik R.P. Hyphenated spectroscopic methods for the determination of vanadium, iron, cobalt and copper speciation in natural water. – Manuscript.

The thesis for a Candidate's degree in chemical science by speciality 02.00.02 – analytical chemistry. – Kyiv National Taras Shevchenko University, Kyiv, 2004.

The dissertation is devoted to development and realization of scientific-methodological approaches of investigation of some 3d-metals speciation in natural waters with uses hyphenated spectroscopic methods. The mathematical modeling of Fe(III), Co(II) and Cu(II) distribution among the coexisting forms in natural waters is carried out. The content and ratio of the V (IV, V), Fe (III), Co (II), Cu (II) dissolved species by use ion-exchange and gel-permeation chromatography in a combination to membranous filtration, photochemical oxidation of organic metal complexes and chemiluminescent analysis are determined. The role of various groups of organic matters in the complexation of metals investigated is established. In view of obtained regularities of distribution of metals among the coexisting forms the technique of sorption-spectroscopic determination of free copper ions in natural waters is developed.

Key words: speciation, hyphenated methods, photochemical oxidation, ion-exchange chromatography, gel-permeation chromatography, chemiluminescent analysis, heavy metals, natural water.