

**Е.Е. Костенко**

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ Zn (II) С ПОМОЩЬЮ МЕТИЛТИМОЛОВОГО СИНЕГО МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ**

Национальный университет пищевых технологий, Украина, Киев

Разработка чувствительных и селективных методик определения ионов металлов в объектах окружающей среды, пищевых продуктах и лекарственных препаратах является одной из актуальных проблем аналитической химии. Приоритет при этом принадлежит простым экспрессным методам, которые не требуют трудоемкой пробоподготовки и сложного дорогостоящего оборудования. Этим требованиям удовлетворяет, в частности, метод твердофазной спектрофотометрии (ТФС), который позволяет сочетать сорбционное концентрирование определяемых ионов с простым фотометрическим определением в твердой фазе. Одними из наиболее широко применяемых при этом сорбентов являются полимерные ионообменники, модифицированные металлохромными индикаторами, которые хорошо зарекомендовали себя как эффективные аналитические реагенты для фотометрического определения исследуемых металлов в растворе.

Среди прочих в пищевых продуктах и объектах окружающей среды определяют содержание Zn (II). Этот металл мало токсичен. Между количеством цинка, поступающего в организм с пищевыми продуктами, и количеством, способным вызвать кумулятивное токсичное действие, существует большой разрыв. Тем не менее контроль цинка обусловлен его большой биологической ценностью.

В литературе описаны методики ТФС определения Zn (II) с применением модифицированных полимерных ионитов (табл.1), но большинство из них малоселективны. Поскольку сведения о возможности ТФС определения цинка с метилтимоловым синим (МТС) в твердой фазе отсутствуют, это стало целью данной работы.

### **Экспериментальная часть**

Исходный раствор нитрата Zn (II) готовили растворением точной навески соли в 1 М растворе  $\text{HNO}_3$  и стандартизовали комплексометрически. Рабочий  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствор готовили разбавлением

исходного 0,1 М  $\text{HNO}_3$ .  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствор МТС готовили растворением в воде точной навески химически чистого перекристаллизованного препарата.

Спектры светопоглощения снимали, пользуясь спектрофотометрами СФ-46 и SPECORD UV VIS, оптическую плотность растворов и твердых концентратов измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-3 ( $\ell = 0,1$  см для твердых фаз и  $\ell = 1$  см для растворов) при  $\lambda_{\text{опт}}$  относительно АВ-17×8-С1 и  $\text{H}_2\text{O}$  соответственно. Кислотность растворов контролировали на иономере И-160. Ультразвуковое облучение (УЗО) проб проводили на установке УП-1 фирмы SELMI в соответствии с рекомендациями, изложенными в [7].

В работе использовали кондиционный анионообменник АВ-17×8 (А) в СГ форме зернением 0,25 - 0,50 мм, который готовили к работе по методике, описанной в [8]. Подготовленную матрицу модифицировали водным раствором х.ч. МТС из расчета  $\sim 0,01$  г МТС на 1 г полимерного ионита, как это описано в [3]. Полученный твердофазный (ТФ) МТС представляет собой прозрачные коричневые гранулы, хорошо пропускающие свет. Результаты исследования условий сорбции МТС на А и влияния различных сред на этот процесс, а также десорбцию МТС приведены в работе [3]. Концентрацию цинка в равновесных растворах определяли полярографически с помощью полярографа ПУ-01. Подготовка твердой пробы к фотометрированию состояла в получении светопоглощающего слоя концентрата, равномерно расположенного в кювете. Для измерений использовали кварцевые кюветы с параллельными стенками. Концентрат переносили в предварительно заполненную водой кювету с помощью пипетки, другую кювету аналогично заполняли модифицированным или стандартным ионообменником такого же зернения. Светопоглощение анализируемых проб измеряли после достижения максимально возможной плотности укладки гранул в кюветах. Для уменьшения рассеивания света матрицей сорбента кювету ставили близко к окошку детектора, а между образцом и детектором устанавливали лавсановую кальку [9,10].

### Результаты и их обсуждение

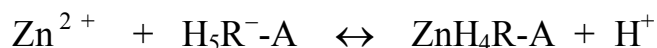
На рис. 1 представлены спектры светопоглощения ТФ МТС (1) и его комплекса с цинком (2). Батохромное смещение максимума спектра комплекса и гиперхромный эффект могут свидетельствовать об образовании комплексного соединения цинка в твердой фазе.

Максимальное извлечение (97,5 %)  $\text{Zn (II)}$  достигается при pH 3-9 за 24 часа контакта фаз из объема  $50 \text{ см}^3$  (рис. 2). Двухсекундное ультразвуковое облучение позволяет сократить время установления равновесия до 20 минут (рис.1 и 2). Количественная сорбция возможна также из  $300 \text{ см}^3$  раствора в оптимальных условиях. Коэффициент концентрирования составляет при этом  $1000 \text{ см}^3/\text{г}$ . Закон Бера соблюдается в интервале концентраций  $\text{Zn (II)}$   $(0,1 - 9,0) \cdot 10^{-5}$  М; предел обнаружения в оптимальных условиях составляет

– 0,065 мкг/см<sup>3</sup> (V=50 см<sup>3</sup>).  $\lambda_{\text{опт}} = 500$  нм. Цинк практически не сорбируется основой.

Определению Zn (II) в ТФ МТС мешают ионы в следующих соотношениях: 1:50-Fe (III); 1:100-Ca (II), Mg (II), оксалаты, тартраты; 1:500-Cu (II), Pb (II), Hg (II), Cd (II), Co (II), Al (III), Sn (IV), Zr (IV), Ti (IV), фториды, сульфаты, тиосульфаты, ацетаты; 1:1000-нитраты, бромиды, тиоцианаты, хлориды.

Для изучения химизма комплексообразования в исследуемой системе вначале методом сдвига равновесия установили, что соотношение компонентов в комплексе – Zn : МТС-А = 1 : 1. Совпадение максимумов светопоглощения комплексов Zn (II) с МТС в растворе и в твердой фазе подтверждает это соотношение (рис. 1) [6,11-13]. То есть можно предположить, что при pH 3 комплексообразование в ТФ системе, как и в растворе, происходит за счет замещения двух ионов водорода в одной из иминодиацетатных групп и координации с азотом имино-группы с образованием двух циклов. Учитывали также форму, в виде которой Zn (II) может координироваться с ТФ МТС в оптимальных условиях. В соответствии с расчетами цинк при pH 3 находится в негидролизованном состоянии. Тогда взаимодействие в системе можно представить следующим образом:



Поскольку ранее было установлено, что на комплексообразование металлохромных индикаторов с тяжелыми металлами влияет полимерная матрица сорбента [14], рассчитывать константу стойкости, очевидно, некорректно. Поэтому находили условную константу стойкости по схеме, описанной в [15-18]. Среднее значение ее равно  $\lg\beta_{\text{ум}} = 4,91 \pm 0,03$ .

На рис.3 представлена изотерма сорбции цинка, которая может быть отнесена к S-типу по классификации Г.Парфита и К. Рочестера [19], что свидетельствует об отсутствии прочной связи между комплексом и анионитом. В системе наблюдается адсорбция растворителя (воды) и полимолекулярная адсорбция.

Максимальная емкость модифицированного сорбента по цинку  $1,36 \cdot 10^{-5}$  моль/г близка его емкости по модификатору, что также может указывать на образование комплекса с эквимолярным соотношением компонентов [20,21].

Полученные данные были использованы для создания новой методики определения микроколичеств цинка в минеральной воде “Лужанская”.

### Методика определения

Отбирали две пробы минеральной воды объемом 1,5 дм<sup>3</sup> каждая. В одну из проб вносили стандартную добавку соли цинка. Затем каждую из проб разделяли на 3 части по 500 см<sup>3</sup>. Образцы воды подкисляли до pH 3. В

первую порцию образца воды вносили 0,3 г ТФ МТС, перемешивали на магнитной мешалке 15-20 мин, гранулы отделяли пипеткой и переносили в следующую порцию этого же образца, перемешивали 15-20 минут, переносили в третью порцию анализируемой воды и проводили аналогичные операции. Затем все три порции воды объединяли и подвергали УЗО на протяжении 2-х секунд. Затем гранулы отделяли, вносили в кювету ( $\ell = 0,1\text{см}$ ) и измеряли оптическую плотность при максимальном соотношении  $\varepsilon_K/\varepsilon_R$  ( $\lambda_{\text{опт}} = 500 \text{ нм}$ ) относительно анионита. Аналогично проводили эксперимент для второй пробы. Содержание цинка определяли, по уравнению:  $\Delta A = 0,05 + 4,5 \cdot m_{\text{Zn}}$ , мг/дм<sup>3</sup> или, пользуясь графическим вариантом метода добавок. Проверку правильности полученных данных осуществляли методом “введено-найдено”. Сходимость результатов, полученных с помощью новой методики и стандартной, подтверждает достоверность их. Результаты определения цинка и статистическая обработка их представлены в табл. 2. В случае отсутствия ультразвуковой установки оптическую плотность измеряют через 24 часа контакта фаз в тех же условиях.

### Выводы

Разработана новая методика ТФС определения цинка, которая по селективности и экспрессности превосходит известные аналогичные методики, а по чувствительности не уступает лучшим из них. Методика апробована на образцах минеральной воды и может быть рекомендована для анализа других пищевых продуктов. Использование УЗО позволило значительно сократить время на проведение эксперимента.

Результаты изучения условий взаимодействия Zn (II) с ТФ МТС позволяют пополнить банк данных по исследованию химизма комплексообразования цинка с МТС в фазе полимерного ионообменника.

Таблица 1.

**Характеристика комплексов Zn (II) с красителями для ТФС  
определения цинка**

| Сорбент                                                     | Реагент<br>(M : R)                            | Способ<br>концент<br>рирован<br>ия | V/m,<br>см <sup>3</sup> /г | τ,<br>мин | Аналитич<br>еский<br>сигнал (λ,<br>нм) | Пр.о.,<br>мкг/см <sup>3</sup> | Литература |
|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------|-----------|----------------------------------------|-------------------------------|------------|
| AB-17                                                       | Эриохром черный (1 : 1)                       | I с                                | 300/0,3                    | 20        | A(700)                                 | 0,068                         | [1]        |
| AB-17                                                       | Кислотный хромтемно<br>синий К (1 : 1)        | I с                                | 200/0,3                    | 12 ч      | A(520)                                 | 0,10                          | [2]        |
| КУ-2                                                        | Арсенazo III, основной<br>синий К (1 : 1 : 1) | I в, с                             | 500/0,3                    | 20        | A(650)                                 | 0,13                          | [3]        |
| AB-17                                                       | 1-(2-тиазолилазо)-2-<br>нафтол                | I с                                | 25/1                       | 15        | A(580)                                 | 0,2                           | [4]        |
| Полиакрил<br>нитрильное<br>волокно,<br>насыщен-<br>ное КУ-2 | 1-(2-пиридилазо)-2-<br>нафтол                 | II с                               | 100/0,01                   | 20        | F(R)                                   | —                             | [5]        |
| КУ-23                                                       | 4-(2-пиридилазо)<br>резорцин (1 : 1)          | I с                                | 50/0,1                     | 30        | A(530)<br>элюат                        | 0,05                          | [6]        |

I – сорбционное концентрирование проводят в статических условиях;  
II – сорбционное концентрирование проводят в динамических условиях; в – сорбция комплекса металла с органическим реагентом, который образовался в растворе; с – вначале проводится сорбция красителя, а затем сорбция металла за счет комплексообразования.

Таблица 2

Результаты определения цинка в минеральной воде «Лужанская» предлагаемым (А) и полярографическим после выпаривания (Б) методами (Р = 0,95; n = 3)

| Мин. вода | Введено<br>Zn, мкг | Найдено<br>Zn, мкг (А) | S <sub>r</sub> | Найдено Zn,<br>мкг (Б) | S <sub>r</sub> |
|-----------|--------------------|------------------------|----------------|------------------------|----------------|
| Лужанская | —                  | 19,0 ± 3,4             | 0,07           | 18,5 ± 2,1             | 0,05           |
|           | 10,0               | 18,8 ± 3,0             | 0,06           | 18,6 ± 2,2             | 0,05           |
|           | 20,0               | 18,4 ± 2,0             | 0,04           | 18,7 ± 2,6             | 0,06           |

## ЛИТЕРАТУРА

1. Костенко Е.Е., Штокало М.И. // Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2006. Т. 6. № 24. С. 45 – 48.
2. Костенко Є.Є. и др. // Наук. зап. Тернопільського пед. ун-ту. Серія: Хімія. 2006. № 10. С. 20 – 26.
3. Костенко Е.Е., Штокало М.И. // Журн.аналит.химии. 2004. Т. 59. № 12. С. 1276-1282.
4. Брыкина Г.Д. и др. // Журн. аналит. химии, 1983. Т. 38. № 1. С. 33 – 37.
5. Швоева О.П., Саввин С.Б., Трутнева Л.М. // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. № 3. С. 476 – 479.
6. Пилипенко А.Т., Сафронова В.Г., Закревская Л.В. // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. № 9. С. 1594 – 1598.
7. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. Днепропетровск.: РИЦ Днепропетр. ун-та. 2001. 263 с.
8. Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии. М.: Высшая школа. 1968. 279 с.
9. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 5. С. 484 - 491.
10. Николаева Т.М., Лазарев А.И. // Заводская лаборатория. 1992. Т. 58. № 10. С. 10 – 13.
11. Брыкина Г.Д., // Журн.аналит.химии. 1988. Т. 43. № 8. С.1461 – 1465.
12. Брыкина Г.Д., // Журн.аналит.химии. 1982. Т. 37. № 10. С.1841 – 1845.
13. Марчак Т.В., Брыкина Г.Д., Белявская Т.А. // Журн.аналит.химии. 1981. Т. 36. № 3. С. 513 – 517.
14. Костенко Е.Е. // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 7. С. 719 - 722.
15. Трофимчук А.К. // Укр. хим. журн. 1990. Т. 56. № 9. С. 930 - 935.
16. Филиппов А.П. // Теор. и экспер. химия. 1983. Т. 19. № 4. С. 463 - 470.
17. Холин Ю.В., Зайцев А.Н., Донская Н.Д. // Журн. неорг. химии. 1990. Т. 35. № 6. С. 1569 – 1574.
18. Скопенко В.В., Трофимчук А.К., Зайцев В.Н. // Журн.неорг.химии. 1982. Т. 27. № 10. С. 2579 – 2585.
19. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер. с англ. М.: Мир. 1986. 475 с.
20. Запорожець О.А. та інші // Укр.хім.журн. 1998. Т. 64. № 9. С. 50 – 55.
21. Запорожець О.А. // Укр.хім.журн. 1998. Т. 64. № 10. С.114 – 118.

Подписи к таблицам:

*Таблица 1.* Характеристика комплексов Zn (II) с красителями для ТФС определения цинка

Table 1. The characteristic Zn (II) complexes with the dyes for solid-phase determination of zinc ( $m_s^* = 0,3 \text{ g}$ ,  $V^{**} = 50 \text{ ml}$ )

\*  $m_s$  – the sorbent mass; \*\*  $V$  – the liquid phase volum.

Таблица 2 Результаты определения цинка в минеральной воде «Лужанская» предлагаемым (А) и полярографическим после выпаривания (Б) методами ( $P = 0,95$ ;  $n = 3$ )

Table 2 Zinc determination results in the mineral water "Luzjanskaya" for new (A) and polarography (B) after evaporation (B) methods ( $P = 0,95$ ;  $n = 3$ ) \*  $S_r$  – relative standard deviation

Подписи к рисункам:

Рис. 1 - Спектры светопоглощения МТС-А (1,3), Zn-МТС-А (2,4) и Zn-МТС (5)

( $pH = 3$ ,  $m_c = 0,3 \text{ g}$ ,  $V = 50 \text{ cm}^3$ ,  $\ell = 0,1 \text{ cm}$ , контрольная проба – А; 1,2 -  $\tau = 24 \text{ часа}$ , 3,4 -  $\tau = 20 \text{ мин}$ , УЗО – 2 сек; 5 –  $pH = 5,5$ ,  $C_{Zn} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $C_{МТС} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\ell = 1 \text{ cm}$ , контрольная проба –  $H_2O$ )

Fig.1 – Normalized absorption spectra of the solid-phase MTB (1,3) and complex Zn (II) with MTB in the solid-phase (2,4) and in the solution (5).

( $pH = 3$ ,  $m_s = 0,3 \text{ g}$ ,  $V = 50 \text{ ml}$ ,  $\ell = 0,1 \text{ sm}$ , reference sistem AB-17×8 for the solid-phase; 1,2 -  $\tau = 24 \text{ h}$ , 3,4 -  $\tau = 20 \text{ min}$ , ultrasonic – 2 sec; 5 –  $pH = 5,5$ ,  $C_{Zn} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $C_{МТВ} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\ell = 1 \text{ sm}$ , reference sistem –  $H_2O$  for the solution).

Рис.2 - Зависимости сорбции Zn (II) от pH (1) и  $\tau$  (2,3)

( $m_c = 0,3 \text{ g}$ ,  $V = 50 \text{ cm}^3$ ,  $\lambda = 500 \text{ нм}$ ,  $\ell = 0,1 \text{ см}$ , контрольная проба – А; 1,2 -  $\tau = 24 \text{ часа}$ ; 2,3 -  $pH = 3$ ; 3 -  $\tau = 20 \text{ мин}$ , УЗО – 2 сек)

Fig.2 – Sorption extent dependences  $\Gamma\% = f(\text{pH (1) and } \tau \text{ (2,3))}$

( $m_s=0,3 \text{ g}$ ;  $V=50 \text{ ml}$ ;  $\lambda = 500 \text{ нм}$ ,  $\ell = 0,1 \text{ см}$ , reference sistem - A; 1,2 –  $\tau=24 \text{ h}$ ; 2 3 –  $\text{pH } 3$ ; 3 -  $\tau = 20 \text{ min}$ , ultrasonic – 2 sec).

Рис.3 - Изотермы сорбции МТС на А (1), Zn (II) на МТС-А (2)

(1 –  $\text{pH } 6$ ,  $\tau = 1 \text{ час}$ ; 2 -  $\text{pH } 3$ ,  $m_c = 0,3 \text{ г}$ ,  $V = 50 \text{ см}^3$ ,  $\tau = 24 \text{ часа}$ ,  $\ell = 0,1 \text{ см}$ , контрольна проба - А)

Fig.3 — Sorption isotherms of MTB on A (1) and Zn (II) on MTB-A (2)

(1 –  $\text{pH } 6$ ,  $\tau = 1 \text{ h}$ ; 2 -  $\text{pH } 3$ ,  $m_s = 0,3 \text{ g}$ ,  $V = 50 \text{ ml}$ ,  $\tau = 24 \text{ h}$ ,  $\ell = 0,1 \text{ см}$ , reference sistem - A)

