

## ТВЕРДОФАЗНЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КУПРУМУ (II) З АРСЕНАЗО III

Нині все більшого значення набувають роботи, пов'язані з використанням модифікованих сорбентів у визначеннях мікрокількостей різних елементів. Це пояснюється необхідністю аналізу складних об'єктів, наприклад харчових продуктів. До металів, які підлягають постійному контролю в продуктах, належить і купрум. Це один з найважливіших мікроелементів, що потрапляють до організму людини з харчовими продуктами. Його нестача спричиняє захворювання Вілсона, а макрокількості шкідливі для здоров'я. Гранично допустима концентрація купруму в харчових продуктах має лежати у межах від 0,5 до 50,0 мг/кг [1].

У літературі є відомості про твердофазне спектрофотометричне визначення купруму за допомогою полімерних сорбентів, що модифіковані різними барвниками [2]. Оскільки інформації про використання полімерних аніонітів типу АВ-17-8, що модифіковані арсеназо III для визначення купруму (II) немає, то цікаво було вивчити цю систему.

Деяка інформація про взаємодію іонів купруму з арсеназо III у розчині викладена в праці [3].

Метою даної роботи є розроблення нової методики фотометричного визначення мікрокількостей купруму після концентрування на сорбенті, що модифікований арсеназо III безпосередньо у твердій фазі та застосування її в аналізі харчових об'єктів.

### *Експериментальна частина*

#### **РЕАГЕНТИ І АПАРАТУРА. МЕТОДИКА РОБОТИ**

Вихідний розчин нітратату купруму молярною концентрацією 0,1 моль/л готували розчиненням точної наважки солі у розчині азотної кислоти молярною кон-

центрацією 1 моль/л. Розчин стандартизували йодометрично. Робочі розчини  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  молярною концентрацією  $10^{-3}$  моль/л готували розведенням вихідного розчину концентрацією 0,1 моль/л розчином  $\text{HNO}_3$  концентрацією 1 моль/л.

У роботі використовували кондиційний сорбент АВ-17-8 з гранулами розміром 0,25...0,50 мм, який готували до роботи за методикою праці [4] і модифікували водним розчином хімічно чистого арсеназо III із розрахунку 0,01 г реагенту на 1 г сорбенту АВ-17-8-СІ, перемішували 30 хв на магнітній мішалці. Потім модифікований сорбент відфільтровували, промивали водою і висушували до повітряно сухого стану. Сорбцію арсеназо II аніонообмінником стандартного типу і купруму модифікованим сорбентом вивчали в статичних умовах, використовуючи наважки по 0,3 г. Вміст реагенту в сорбент визначали спектрофотометрично за змінами оптичної густини вихідного розчину при 540 нм. Концентрації купруму визначали у рівноважних розчинах спектрофотометрично за допомогою арсеназо III, а у фазі сорбенту за методикою, що викладена нижче, вимірювали оптичну густину концентрату на фотоелектроколориметр КФК-3 ( $l = 0,1$  см) при 680 нм відносно АВ-17-8-СІ; кислотність контролювали на іонометрі ЕВ-74.

### **РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ**

Спочатку вивчали умови сорбції арсеназо III. На явність у його молекулі двох сильнокислотних сульфогруп сприяє тому, що цей реагент як аніон сорбується аніонообмінником. Отже, створення модифікованого сорбенту значно простіше, ніж, наприклад, у разі синтезу полістиролазоарсеназо [5]. Встановлено, що сорбція залежить від рН і природи кислоти. Модифікатор сорбується у широкому інтервалі значень рН (від 3 до 10) з

25...30 хв (рис. 1). Найкращі результати при цьому отримані для сірчаноокислих розчинів, повільніше процес іде з солянокислих розчинів і найгірше — з азотнокислого середовища. Максимальна кількість арсеназо III, яка може сорбуватися з одним грамом аніонообмінника, становить 0,01 г.

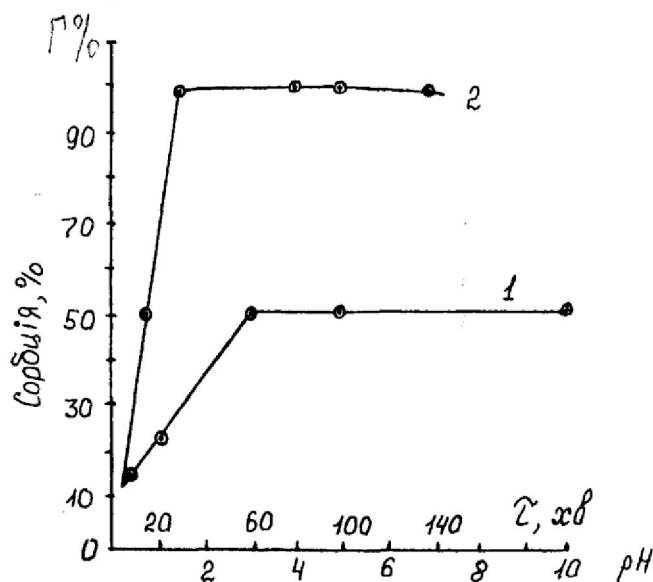


Рис. 1. Залежність сорбції арсеназо III від рН (1); тривалість контакту фаз 15 хв) і від тривалості контакту фаз (2; рН 3,5).  
 $C_{\text{Арс}} = 7,73 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $V = 50$  см<sup>3</sup>;  $m_c = 0,3$  г

Іонообмінний характер сорбції арсеназо III підтверджується меркуриметричним контролем наявності хлорид-іонів у рідкій фазі. Модифікатор може десорбуватися розчинами азотної, соляної, сірчаної кислот та лугів молярною концентрацією 6 моль/л і практично не десорбується такими органічними розчинниками, як етиловий спирт, ацетон, диметилформамід і диметилсульфоксид.

Вивчення залежності оптичної густини розчину арсеназо III (крива 1) і модифікованого сорбенту (крива 2) від рН (рис. 2) показує, що за характером вони різні. Це свідчить про вплив основи сорбенту на комплексоутворювальні властивості реагенту.

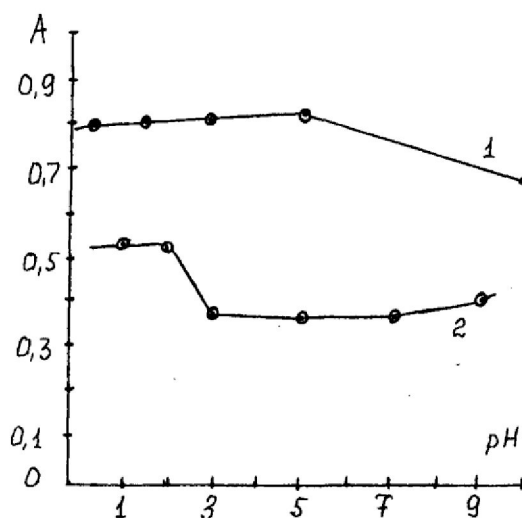


Рис. 2. Залежність оптичної густини арсеназо III (1) і модифікованого сорбенту (2) від рН.

$C_{\text{Арс}} = 8,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л у розчині;  $\lambda_{\text{опт}} = 540$  нм;  $l = 0,5$  см; розчин порівняння — вода; що на сорбенті —  $1,28 \cdot 10^{-5}$  моль/г;  $\lambda_{\text{опт}} = 540$  нм;  $l = 0,1$  см; система порівняння — АВ-17-8,  $m_c = 0,3$  г

Потім були вивчені оптимальні умови комплексоутворення купрум(II) з модифікованим сорбентом у твердій фазі. На рис. 3 показано залежності світлопоглинання твер-

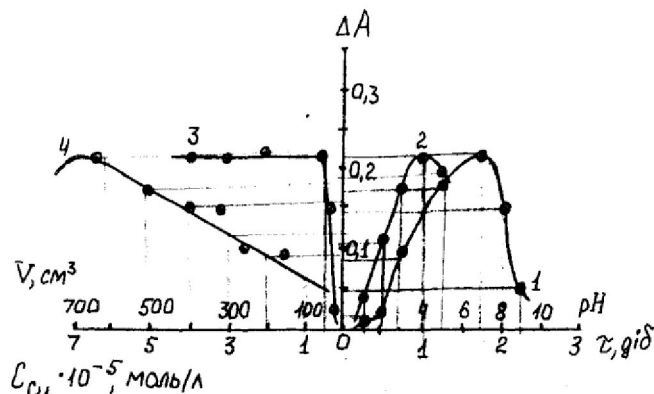


Рис. 3. Залежність оптичної густини комплексу купрум(II) з арсеназо III у фазі сорбенту від рН (1), тривалості контакту фаз (2), об'єму рідкої фази, з якої відбувається концентрування (3), і концентрації купрум(II) (4).

$C_{\text{Арс}} = 1,28 \cdot 10^{-5}$  моль/г;  $\lambda_{\text{опт}} = 680$  нм;  $l = 0,1$  см; система порівняння — АВ-17-8—арсеназо III

дого концентрату від рН, тривалості контакту фаз, об'єму рідкої фази, з якої проводять концентрування купрум(II). Виявилось, що купрум(II) найкраще сорбується модифікованим аніонообмінником при рН 7. Для встановлення рівноваги потрібна одна доба при сорбції з 50 мл розчину. З більших об'ємів кількісна сорбція також можлива в оптимальних умовах (700 мл). При цьому межа визначення зменшується і становить 7,3 мкг. Закон Бера виконується в інтервалі концентрації купрум(II)  $(1,6...6,4) \cdot 10^{-5}$  моль/л (об'єм — 50 мл).

На комплексоутворення купрум(II) з арсеназо III у фазі сорбенту не впливає 10-кратний надлишок плюмбуму(II), меркурію(II), феруму(III), стануму(IV), арсену(III), цинку(II) і не заважають: кадмій(II), лужноземельні метали, хлориди, сульфати, йодиди, роданіди, фториди.

При вивченні хімізму комплексоутворення у досліджуваній системі спочатку встановлювали співвідношення компонентів у комплексі методом зсуву рівноваги. Виявилось що купрум:Арс—АВ-17-8 = 1:1 (рис. 4).

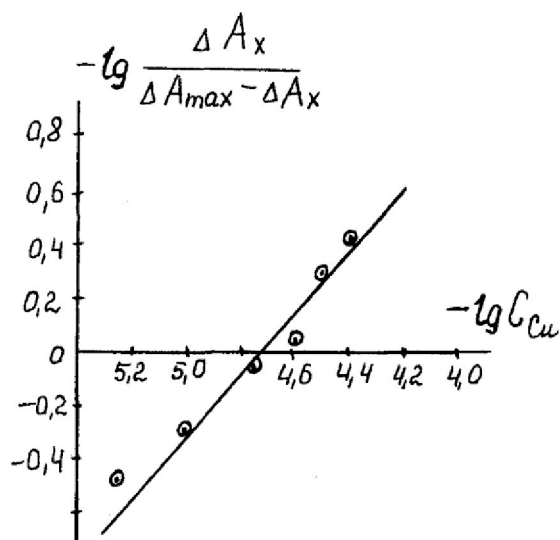


Рис. 4. Встановлення складу комплексу купрум(II) з арсеназо III у твердій фазі методом зсуву рівноваги.

$C_{\text{Арс}} = 1,28 \cdot 10^{-5}$  моль/г, рН 7,  $V = 50$  см<sup>3</sup>, термін перемішування 20 хв, термін вимірювання — 1 доба,  $l = 0,1$  см,  $\lambda_{\text{опт}} = 680$  нм, система порівняння — модифікований сорбент

Для порівняння комплексоутворення купрум(II) з арсеназо III в розчині з цими ж процесами у твердій фазі уточнювались дані з комплексоутворення в розчині. Літературна інформація з цього питання обмежена працею [3]. Оптимальними умовами фотометричного визначення купрум(II) з арсеназо III в розчині є: рН 7,  $C_{\text{Арс}} = 4,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $C_{\text{Cu}} = 3,2 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $\lambda_{\text{опт}} = 600$  нм (рис. 5). Закон Бера

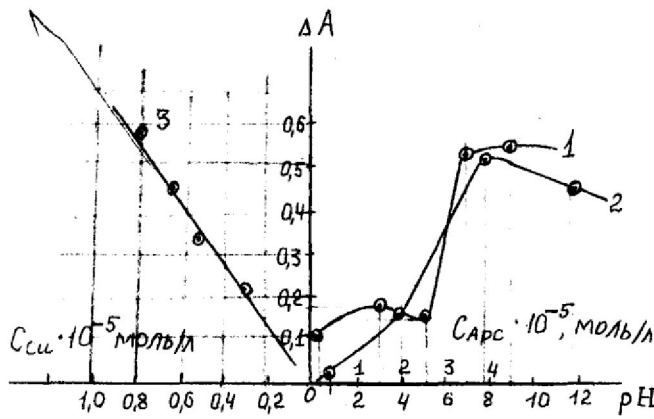


Рис. 5. Залежність оптичної густини розчину комплексу купруму з арсеназо III від рН (1), концентрації арсеназо III (2), купруму (3).  $\lambda_{\text{опт}} = 600 \text{ нм}$ ,  $l = 1 \text{ см}$ ,  $V = 25 \text{ см}^3$ , розчин порівняння — вода

виконується в широкому інтервалі концентрацій купруму, а саме  $(0,15 \dots 6,40) \cdot 10^{-5}$  моль/л. Молярний коефіцієнт світлопоглинання порядку  $1 \cdot 10^5$ . Співвідношення компонентів у комплексі, визначене методом зсуву рівноваги та ізомолярних серій, становить купрум:арсеназо III = 1:1, що збігається з відомостями авторів праці [3]. Максимуми світлопоглинання комплексу купруму з арсеназо III у розчині (600 нм) та у твердій фазі (680 нм) не збігаються між собою і з даними праці [3] (рис. 6). Це означає, що і в розчині, й у твердій фазі при рН 7 купрум бере участь у комплексоутворенні у гідролізованому стані. Цікаво було розглянути хімізм цього процесу.

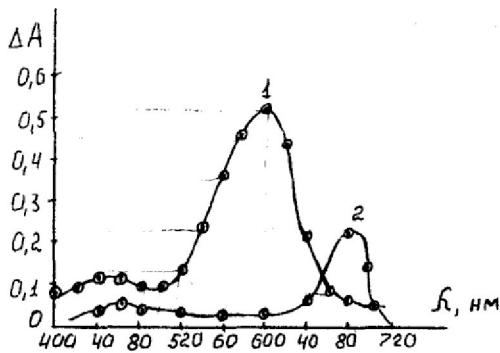
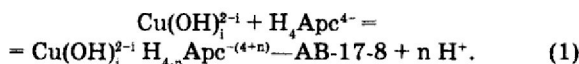


Рис. 6. Спектри світлопоглинання комплексу купруму з арсеназо III у розчині (1) і твердій фазі (2). Для розчину: рН 7,  $V = 25 \text{ см}^3$ ,  $l = 1 \text{ см}$ ,  $C_{\text{Cu}} = 3,2 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $C_{\text{Арс}} = 4,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л, розчин порівняння — вода. Для твердій фази: рН 7,  $V = 50 \text{ см}^3$ ,  $l = 0,1 \text{ см}$ ,  $C_{\text{Cu}} = 6,4 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $C_{\text{Арс}} = 1,28 \cdot 10^{-5}$  моль/г, система порівняння — модифікований сорбент

Огляд літератури свідчить, що для закріплених на твердій матриці лігандів доцільно використовувати досвід, накопичений в галузі вивчення комплексоутворення в розчинах, з метою прогнозування їхніх властивостей та експериментального визначення констант стійкості прищеплених лігандів з різними металами [6–10].

Виходячи з вищевикладеного, для з'ясування хімізму комплексоутворення у системі купрум—арсеназо III—АВ-17-8 цікаво було використати метод В.А. Назаренка [11, 12]. Обчислення проводили з урахуванням гідролізу іонів купруму [13] та констант дисоціації барвника [3]. При цьому константи іонізації сульфогруп не враховували. Купрум взаємодіє з арсеназо III у твердій фазі за схемою:



Обчислення проводили за рівнянням

$$-\lg B = n \text{pH} - \lg K_p \quad (2)$$

де

$$B_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{(C_{\text{Cu}} - C_{\text{Apc}})(C_{\text{Apc}} - C_x)K_6}{C_x(K_6 + [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2 K_5 + [\text{H}^+]^3 K_4 K_5)}$$

$$B_{\text{CuOH}^+} = \frac{(C_{\text{Cu}} - C_x)K_{\Gamma 1}[\text{H}^+](C_{\text{Apc}} - C_x)K_6}{C_x([\text{H}^+]^2 + K_{\Gamma 1}[\text{H}^+] + K_{\Gamma 1}K_{\Gamma 2}) \times (K_6 + [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2 K_5 + [\text{H}^+]^3 K_4 K_5)}$$

$$B_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = \frac{(C_{\text{Cu}} - C_x)K_{\Gamma 1}K_{\Gamma 2}(C_{\text{Apc}} - C_x)K_6}{C_x([\text{H}^+]^3 + K_{\Gamma 1}[\text{H}^+] + K_{\Gamma 1}K_{\Gamma 2}) \times (K_6 + [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2 K_5 + [\text{H}^+]^3 K_4 K_5)}$$

$C_{\text{Cu}}$  — вихідна концентрація купруму, що бере участь у утворенні комплексу з арсеназо III на поверхні сорбенту;  $C_{\text{Apc}}$  — вихідна концентрація арсеназо III, що бере участь у комплексоутворенні;  $C_x$  — концентрація комплексу купруму з арсеназо III.

При обчисленні цих величин враховували, що

$$C_{\text{Cu}} - C_x = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuOH}^+] + \text{Cu}(\text{OH})_2;$$

$$C_{\text{Apc}} - C_x = [\text{H}_2\text{Apc}^{5-}] + [\text{H}_4\text{Apc}^{4-}] + [\text{H}_5\text{Apc}^{3-}] + [\text{H}_6\text{Apc}^{2-}];$$

$$C_x = (C_{\text{Cu}} \cdot A) : A_{\text{max}};$$

$$C_{\text{Apc}} = 7,73 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} = \text{const.}$$

Тоді, враховуючи склад комплексу і результати контролю рідкої фази з арсеназо III за методом додавання  $6,4 \cdot 10^{-5}$  моль/л — це гранична концентрація купруму, що може сорбуватися за даних умов на модифікованому сорбенті. Процес сорбції відображає ізотерма (рис.

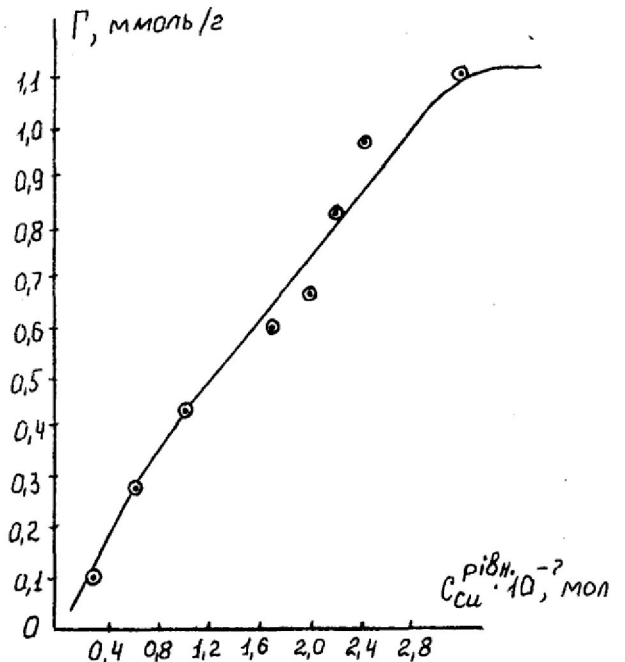


Рис. 7. Ізотерма сорбції купруму на модифікованому сорбенті.  $C_{\text{Арс}} = 1,28 \cdot 10^{-5}$  моль/г, рН 7,  $V = 50 \text{ см}^3$ ,  $m_s = 0,3 \text{ г}$ , перемішування 20 термін вимірювання — 1 доба, система порівняння — модифікований сорбент

У (3)–(5)  $K_{\Gamma 1}$  і  $K_{\Gamma 2}$  — ступінчасті константи гідролізу купруму;  $K_4$ ,  $K_5$ ,  $K_6$  — ступінчасті константи іонізації арсеназо III аргеногруп; у (8)  $A$  — оптична густина.

Виявилось, що залежність  $-\lg B = f(\text{pH})$  (рис. 8) злим значенням тангенса кута нахилу спостерігається, іонів  $\text{CuOH}^+$  ( $tg = 1$ ). Тобто при утворенні комплексу іон координується з модифікатором, витісняючи один іон аргеногрупи і створюючи один шестичленний цикл.

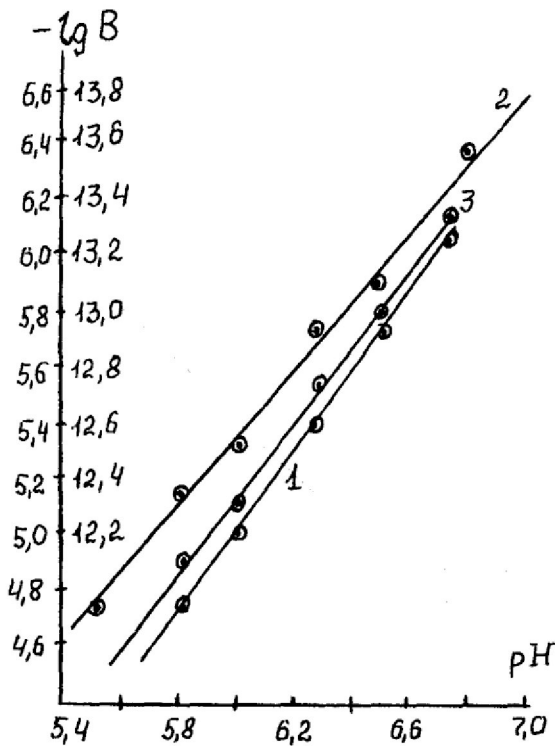
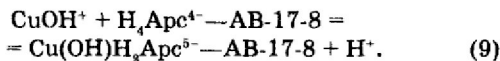


Рис. 8 Вплив  $[H^+]$  на утворення комплексу купруму з арсенізо III у твердій фазі:  
 1 —  $CuH_2Ars^{5-} - AV-17-8$ ; 2 —  $Cu(OH)H_2Ars^{5-} - AV-17-8$ ;  
 3 —  $Cu(OH)_2H_2Ars^{5-} - AV-17-8$

Отже, комплексоутворення у фазі сорбенту проходить за рівнянням



Умовну константу нестійкості цього комплексу можна обчислити так:

$$K_u = \frac{[CuOH^+][H_4Ars^{5-} - AV-17-8]}{[Cu(OH)H_2Ars^{5-} - AV-17-8]} \quad (10)$$

де  $C_{Cu} = [CuOH^+] = C_{Cu} - C_k$  за умови, що купрум сорбується тільки за рахунок комплексоутворення з модифікатором:

$$[H_4Ars^{5-} - AV-17-8] = C_{Ars} - C_k$$

Підставивши потрібні значення у рівняння (10), визначаємо середнє значення умовної константи нестійкості  $K_u = 1,63 \cdot 10^{-7}$ .

#### Визначення купруму в полісолі

На основі одержаних теоретичних даних створена методика твердофазного спектрофотометричного визначення купруму, яка була апробована на полісолдових екстрактах. За результатами емісійного спектрального аналізу склад зразка полісолу такий, %: Na — 0,6; Si — 5,0; Al — 0,05...6,0; Mg — 1,0...2,0; Ca — 1,0; Fe(III) — 0,03; Mn — 0,006; Ni — 0,001; Cr — 0,0003; Mo — 0,0002; Cu — 0,004; Sn — 0,0002; P — 3,0; Co, Y, Pb, V, Cd, La, Li, Sr, Ba, As, Th, Sb немає.

Для аналізу зразка полісолу брали наважку 30 г і готували відповідно до стандарту [14]. Золю розчиняли у мірній колбі об'ємом 100 мл. Тоді концентрація купруму у вихідному розчині за даними спектрального аналізу становитиме  $1,88 \cdot 10^{-4}$  моль/л. У мірні стакани відбирали проби розчину золи, що містять 0,05...0,2 мг купруму, створювали рН 7 в об'ємі 50 мл, додавали 0,3 г модифікованого сорбенту і перемішували 20 хв на магнітній мішалці. Оптичну густину вимірювали за добу при 680 нм,  $l = 0,1$  см відносно модифікованого сорбенту з використанням лавсанової кальки. Паралельно готували

й аналізували аналогічні проби зразків, які містять стандартні добавки 0,05...0,15 мг купруму. Результати визначення купруму в полісолі методом добавок наведені в таблиці. Методика характеризується достатньою точністю і відтворюваністю результатів. За чутливістю ( $C_{min} = 7,3$  мкг/л) розроблена методика перевищує відомі методики твердофазного визначення [2], а також найкращі фотометричні методики визначення купруму у розчині [13]. Вона проста у виконанні, не потребує використання токсичних органічних екстрагентів і дорогого обладнання. Достовірність результатів підтверджується даними атомно-абсорбційного аналізу.

Результати визначення купруму у полісолдовому екстракті, при  $P = 0,95$ ,  $n = 5$

№ пор.	Внесено купруму, мг	Стандартна добавка, мг	Визначено за ТФС методикою, мг	Визначено АА методом, мг
1	0,06	0,06	$0,062 \pm 0,003$	$0,063 \pm 0,003$
2	0,12	0,10	$0,14 \pm 0,002$	$0,15 \pm 0,003$
3	0,18	0,15	$0,20 \pm 0,002$	$0,20 \pm 0,003$

**Висновки.** Розроблена методика твердофазного спектрофотометричного визначення мікрокількостей купруму для аналізу харчових об'єктів апробована при аналізі полісолу. Чутливість визначення становить 7,3 мкг/л. Вивчено хімізм комплексоутворення купруму з арсенізо III у твердій фазі. Співвідношення компонентів у комплексі 1:1, умовна константа нестійкості становить  $1,63 \cdot 10^{-7}$ . Сорбція купруму на модифікованому сорбенті практично повністю відбувається внаслідок комплексоутворення з модифікатором. Хімізм цього процесу вивчено з урахуванням гідролізу іонів металу та іонізації барвника.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. СанПиН 43-123-4089-86. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах. — М.: Минздрав СССР, 1986. — 11 с.
2. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. Твердофазная спектрофотометрия // Журн. аналит. химии. — 1995. — 50, № 5. — С. 484-491.
3. Саввин С.Б. Органические реагенты группы арсенізо III. — М.: Атомиздат, 1971. — 352 с.
4. Костенко Е.Е. Твердофазное спектрофотометрическое определение свинца с использованием арсенізо III // Журн. аналит. химии. — 2000. — 55, № 7. — С. 719-722.
5. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. — М.: Наука, 1984. — 31 с.
6. Филиппов А.П. Модель реакций комплексообразования солей металлов с электронейтральными лигандами, привитыми к поверхности // Теорет. и эксперим. химия. — 1983. — № 4. — С. 463-469.
7. Филиппов А.П. О методах расчета равновесия комплексообразования ионов металлов с ионитами // Теорет. и эксперим. химия. — 1985. — № 6. — С. 693-700.
8. Тертых В.А., Янишпольский В.В. Равновесия комплексообразования и адсорбции на поверхности исходных и модифицированных кремнеземов // Теорет. и эксперим. химия. — 1991. — № 3. — С. 361-370.
9. Назаров П.П., Чувилева Э.А., Чмутов К.В. Изучение механизма сорбции ионов металлов на карбоксильных катионитах. // Журн. физ. химии. — 1969. — 43, № 9. — С. 2301-2305.
10. Концентрирование и разделение элементов на хелатных сорбентах. Расчет условий разделения лантана и кальция на сорбенте полиарсенізо / О.П. Швоева,

А.М. Сорочан, С.Б. Саввин, Г.В. Мясоедова // Журн. аналит. химии. — 1980. — 35, № 9. — С. 1074–1080.

11. *О комплексных соединениях многовалентных металлов с триоксифлуоронами* / В.А. Назаренко, М.Б. Лебедева, Е.А. Бирюк, М.Б. Шустова // Журн. неорг. химии. — 1962. — 7, № 12. — С. 2731–2738.

12. *Назаренко В.А., Бирюк Е.А.* Исследование химизма реакции ионов многовалентных элементов с орга-

ническими реагентами // Журн. аналит. химии. — 1967. 22, № 1. — С. 57–64.

13. *Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н.* Аналитическая химия элементов. Медь. — М.: Наука, 1990. — 274 с.

14. *ГОСТ 26929–86.* Сырье и продукты пищевой промышленности. Подготовка проб. Минерализация для определения тяжелых металлов.

*Надійшла до редколегії 27.04.2001 р.*