

УДК 543.420.62 : 546.815

© 1992 г. М. И. ШТОКАЛО, Е. Е. КОСТЕНКО, И. З. ЖУК

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ СВИНЦА МЕТОДОМ
ТВЕРДОФАЗНОЙ ПРОИЗВОДНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ**

Свинец — один из наиболее токсичных металлов — представляет серьезную опасность для здоровья человека. Поэтому создание новых селективных и чувствительных методик определения этого металла в пищевых продуктах, промышленных и сточных водах, а также в других объектах окружающей среды весьма актуально.

Методики определения свинца в указанных материалах, как правило, включают этап предварительного его концентрирования. Хорошо зарекомендовали себя для этой цели сорбенты — полиоргс, полимерный тизофр, сфероноксия, КУ-23-ПАР, сорбенты на основе глицидилметакрилатных гелей и другие. Последующее фотометрическое, атомно-абсорбционное или рентгенофлуоресцентное определение осуществляется в элюате или после термического разложения пробы [1—8].

Представляло интерес создание модифицированных сорбентов, которые позволили бы сочетать процессы концентрирования с последующим спектрофотометрическим определением свинца в фазе сорбента. Для этого мы впервые использовали в качестве модификаторов основные красители — в данном случае основной синий К (ОСК).

В литературе сведения о синтезе и применении такого рода сорбентов отсутствуют. Данные о взаимодействии свинца с некоторыми основными красителями представлены в статьях [9, 10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кондиционный катионит КУ-2×8 зернением 0,1—0,25 мм. Раствор ОСК готовили растворением точной навески реагента х. ч. в ацетоне. Исходный раствор свинца получали растворением $Pb(NO_3)_2$ в 5 М HNO_3 . Содержание свинца устанавливали комплексонометрически [11]. Из этого раствора путем разбавления готовили $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор $Pb(NO_3)_2$. В работе использовали раствор фиксаля KI.

Синтез модифицированного сорбента. 10 г КУ-2×8 готовили к работе по рекомендации [12], переводя сорбент в H^+ -форму. Затем переносили его в стакан, приливали 200 мл $2,85 \cdot 10^{-4}$ М ацетонового раствора ОСК, перемешивали 10 мин с помощью магнитной мешалки, фильтровали, промывали водой и высушивали. Емкость сорбента по ОСК составляет 2,46 мг на 1 г сорбента.

Сорбцию свинца и реагента ионообменником изучали в статических условиях, используя навеску 0,3 г. Концентрацию свинца в жидкой фазе определяли полярографически. Оптическую плотность комплексов в фазе сорбента ΔA измеряли на спектрофотометре СФ-26 относительно ассоциата КУ-2×8 — ОСК+KI, $l=0,1$ см [13]. В работе использовали лавсановую калку для нивелирования побочных оптических явлений, связанных с измерением в твердой фазе [14]. Концентрацию реагента, поглощенного сорбентом, определяли по изменению оптической плотности жидкой фазы.

Результаты обрабатывали методом производной спектрофотометрии [15] для уменьшения систематических погрешностей, улучшения воспроизводимости результатов, повышения чувствительности и селективности определений. В расчетах первых производных один раз проводили пошаговое дифференцирование ($\Delta\lambda=10$ нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что свинец извлекается из растворов модифицированным сорбентом, так как иодидный комплекс его взаимодействует с модификатором (ОСК). Предварительно экстракционно-фотометрическим методом уточнили условия комплексообразования иодидного комплекса свинца с ОСК. Для $C_{\text{Pb}}=2,0 \cdot 10^{-5}$ М оптимальными являются: $c_{\text{I}^-}=0,01$ М, $c_{\text{KI}}=2,0 \cdot 10^{-2}$ М, $c_{\text{ОСК}}=4,0 \cdot 10^{-5}$ М (рис. 1), $\lambda_{\text{эф}}=590$ нм. Соотношение компонентов, определенное методом сдвига равновесия, составляет ϵ :ОСК=1:3:1. Предел обнаружения свинца составляет 2,06 мкг/мл ($\epsilon=3,5 \cdot 10^4$). Определению не мешают ионы в следующих соотношениях Ni(II):Ti(II), Ti(IV)—1:50; Al, Zr(IV)—1:200; Fe(III), Mn(II), Co(II)—1:10; Cu(II)—1:1.

Затем подобрали оптимальные условия образования иодидного комплекса свинца с ОСК в фазе модифицированного сорбента. Из рис. 2 видно, что характер спектров поглощения иодидных комплексов свинца с ОСК в растворе и в фазе сорбента примерно одинаков; это свидетельствует об образовании соединения одного и того же состава. Можно предположить, что взаимодействие в такой системе происходит за счет электростатических сил притяжения, т. е. образуется комплекс $[\text{Pb}(\text{I})_2] - \text{ОСК} - \text{КУ} \cdot 2 \times 8$. Интенсивность светопоглощения при $\lambda=590$ нм в фазе сорбента выше, чем в растворе, что предположительно можно объяснить деформацией соединений в твердой фазе [16].

Зависимости сорбции свинца от кислотности раствора, времени контакта фаз, объема, концентрации KI представлены на рис. 3. Видно, что свинец количественно извлекается в интервале pH 2,5–3,5. Дальнейшие опыты проводили при pH 2,5, что близко значению $\text{pH}_{\text{опт}}$, при котором свинец взаимодействует с иодидом и ОСК в растворе.

Изучена продолжительность установления сорбционного равновесия в системе в зависимости от времени контакта фаз, нашли, что $\tau_{\text{опт}}=20$ мин.

Изучая влияние объема анализируемого раствора на подлоту извлечения свинца, эксперименты проводили в статическом режиме при pH 2,5; $\tau_{\text{перемеш}}=20$ мин. В данных условиях свинец количественно извлекался из объема 50–300 мл. Существенно, что увеличение времени контакта фаз до 60 мин позволяет количественно концентрировать микроколичества свинца из больших объемов (табл. 1). Дальнейшие опыты по установлению оптимальных условий комплексообразования в данной системе проводили, извлекая свинец из объема 50 мл.

С целью улучшения показателей концентрирования и последующего фотометрического определения свинца рассмотрели возможность замены иодида на другие анионы. Для этого изучили влияние на комплексообразование ионов CH_3COO^- , SO_4^{2-} , Br^- , SCN^- , Cl^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Наилучшие результаты определения свинца получили в случае его тиосульфатного комплекса, однако они хуже, чем для иодидной системы. Поэтому все исследования проводили в присутствии иодид-ионов.

Таким образом, оптимальными условиями образования иодидного комплекса свинца с ОСК в фазе сорбента являются pH — 2,5–3,5; $\tau_{\text{перемеш}}=20$ мин при $V=50$ мл; $t=20^\circ\text{C}$; масса сорбента 0,3 г; $c_{\text{KI}}=0,01$ М.

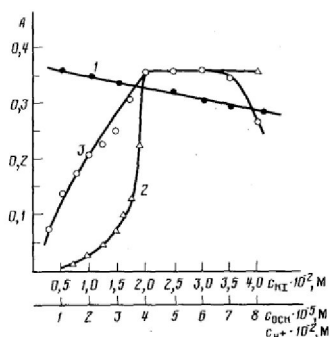


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости оптической плотности толуольных экстрактов комплекса свинца с иодидом и ОСК от кислотности (1), концентрации иодида (2), ОСК (3)
 $c_{Pb} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda_{эфф} = 590$ нм, ФЭК-56, $l = 0,5$ см, раствор сравнения – ассоциат иодида с ОСК

Рис. 2. Исходные спектры иодидных комплексов свинца с ОСК в растворе (1) и в твердой фазе (2) (а) и дифференциальный спектр иодидного комплекса свинца с ОСК в фазе сорбента (б)
 1 – $c_{Pb} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c_{KCl} = 2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $c_{OSK} = 4,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $c_{HCl} = 0,01$ моль/л, СФ-26, $l = 0,5$ см, раствор сравнения – ассоциат иодида с ОСК; 2 – $c_{Pb} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c_{KCl} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, pH 2,3–2,5, перемешивание в течение 20 мин, $V = 50$ мл, $20^\circ C$, $m = 0,3$ г, СФ-26, $l = 0,1$ см, фаза сравнения – ассоциат иодида с ОСК в фазе КУ-2×8

Рис. 3. Зависимости сорбции свинца от кислотности раствора (1), времени контакта фаз (2), объема (3) и концентрации KI (4) $c_{Pb} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, СФ-26, $l = 0,1$ см, 590 нм, фаза сравнения – ассоциат иодида с ОСК в фазе КУ-2×8

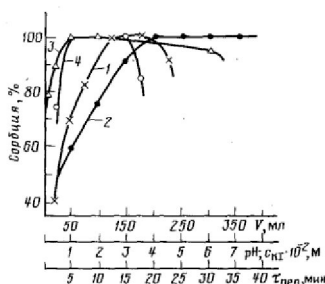


Рис. 3

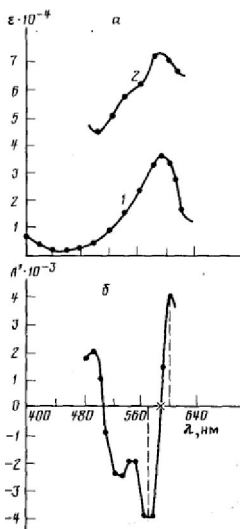


Рис. 2

Методика определения свинца. В 50 мл раствора, содержащего свинец, иодидоны, создают pH 2,5 (HNO_3 и $NaOH$, контроль pH-метром), вносят 0,3 г модифицированного сорбента КУ-2×8–ОСК и перемешивают 20 мин. Сорбент помещают в кювету ($l = 0,1$ см) и регистрируют дифференциальные спектры относительно сорбента, модифицированного ассоциатом КУ-2×8–ОСК–I. Содержание свинца (мкг/мл) находят по уравнению $Q = 8,38 + A_{27}$.

Определению свинца не мешают: Си при 500-кратных, Со, Zn, Cr, Fe(III), Ni 1000-кратных избытках; Sr, Al, Mg, Ti(IV), Ni(IV) – в любых соотношениях.

Построение градуировочного графика. Готовят растворы, содержащие 0,1–0,8 мкг свинца, создают в каждом из них концентрацию иодида 0,01 М и pH 2,5. В эти рас-

Таблица 1

Зависимость коэффициента концентрирования от объема анализируемого раствора
(введено 828,0 мкг свинца)

Объем, мл	Время перемешивания, мин	Найдено свинца, мкг	Коэффициент концентрирования	
			фактический	максимально возможный
25	20	786,0±0,4	79,2	83,3
50		828,0±0,3	166,6	166,6
100		828,0±0,4	333,3	333,3
300		811,0±0,4	653,3	1000,0
500		798,0±0,3	1606,2	1666,6
700		783,0±0,3	2206,5	2333,3
25	60	715,0±0,4	71,9	82,1
50		828,0±0,4	166,6	166,6
100		828,0±0,4	333,3	333,3
300		828,0±0,3	1000,0	1000,0
500		820,0±0,5	1650,5	1666,6
700		814,0±0,6	2293,9	2333,3

Таблица 2

Результаты определения свинца в мясopодуктах методом добавок
($n=5$; $P=0,95$; добавка Pb/a=0,41 мкг)

Образец	Найдено, мкг			$(\bar{x} \pm \delta)$, мкг	Содержание свинца в 100 г продукта, мкг
	$x+a$, мкг	X , мкг	s , мкг		
Говядина	0,87	0,46	0,16	0,46±0,22	0,92
Колбаса	0,80	0,39	0,21	0,39±0,39	1,32
Паста	0,85	0,44	0,21	0,44±0,32	4,19
Жиро-белковая эмульсия	0,79	0,38	0,21	0,38±0,35	5,30

воры вносят по 0,3 г сорбента КУ-2×8-ОСК и перемешивают 20 мин. Далее поступают так, как указано в методике определения свинца.

На рис. 2б приведен дифференциальный спектр комплекса свинца в фазе сорбента. Для расчетов использовали вариант измерения расстояния между максимумом и минимумом пиков на спектре $A_{2'}'$ обработанном по первой производной.

Разработанную методику апробировали на стандартном образце медного сплава. а также применяли для анализа некоторых мясopодуктов.

Методика определения свинца в стандартном образце медного сплава. Состав стандартного образца (%): Co - 0,2; Pb - 0,02; Fe - 0,1; Sn - 0,006; Ni - 0,6; Cr - 0,3; Zn - 0,04; Cu - 98,3; Ti - 0,02; Si - 0,1; Zr - 0,03.

Навеску 1,0 г сплава помещали в платиновую чашку, приливали 7 мл HNO_3 (1:1), 2 мл HF и нагревали до полного растворения сплава. Затем выпаривали до влажных солей, чашку охлаждали и растворяли соли в 50 мл 2 М HNO_3 . Полученный раствор помещали в стакан и поступали, как указано ранее. Содержание свинца находили по уравнению $Q=8,38+A_{2'}'$ (мкг/мл).

В образце найдено $(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ % свинца.

Методика определения свинца в мясopодуктах. Навеску 40 г высушивали в сушильном шкафу при 100-150°С, затем озолили в муфельной печи при 450°С. Полученную золу растворяли в 10 мл 2 М HNO_3 осадок фильтровали. 15 мл раствора образца помещали в стакан и поступали, как описано выше.

Правильность и воспроизводимость результатов определений проверяли методом добавок (табл. 2).

Сравнивая методики сорбционно-фотометрического определения свинца в виде комплекса с иодидом и ОСК ($\epsilon=7,3 \cdot 10^4$) и экстракционно-фотометрического с теми же реагентами ($\epsilon=3,5 \cdot 10^4$), можно отметить следующие преимущества методики твердофазного определения: низкий предел обнаружения ($9,3 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл), высокую селективность, экспрессность, простоту, отсутствие токсичных растворителей. Эта методика по чувствительности сопоставима с лучшими из известных методик определения свинца: с использованием дитизона ($\epsilon=7,3 \cdot 10^4$), ди- β -нафтилтиокарбазона ($\epsilon=8,0 \cdot 10^4$), малахитового зеленого ($\epsilon=6,4 \cdot 10^4$), однако превосходит их по селективности. Сравнение разработанной методики с аналогичными, где определению предшествует сорбционное концентрирование [1-8] показывает, что она практически не уступает методикам твердофазного определения с применением КУ-23-ПАР (предел обнаружения 50 мкг/мл), полиоргс VII-M (предел обнаружения 0,2 мкг/мл). Причем в большинстве этих методик используется разложение пробы и последующее атомно-абсорбционное или рентгенофлуоресцентное определение.

Нами синтезированы также сорбенты, модифицированные родамином С, родамином В Ж, бриллиантовым зеленым, малахитовым зеленым, сафранином, астразоновым розовым, кристаллическим фиолетовым, метиловым фиолетовым и изучено их взаимодействие с кадмием, свинцом, ртутью, медью и рядом других металлов. Полученные результаты будут представлены в последующих сообщениях.

ВЫВОДЫ

Синтезирован сорбент на основе катионообменника КУ-2 \times 8, модифицированный красителем основным синим К. Разработана методика концентрирования и последующего твердофазного спектрофотометрического определения свинца с помощью КУ-2 \times 8-ОСК. Оптимальные условия эксперимента: pH 2,5, время перемешивания 20 мин, $t=20^\circ\text{C}$, $c_{\text{KI}}=0,01$ М, объем раствора 50 мл, масса сорбента 0,3 г. Емкость сорбента по свинцу, найденная в статических условиях, составляет 2,76 мг на 1 г сорбента. Предел обнаружения свинца предложенным методом составляет $9,3 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл. Методика апробирована на стандартном образце медного сплава и некоторых мясоспродуктах.

Список литературы

1. Брыкина Г. Д., Стефанов А. В., Окунева Г. А. и др. // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 10. С. 1750.
2. Орешкин В. И., Малофеева Г. И., Внуковская Г. Л. и др. // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. № 3. С. 481.
3. Шестаков В. А., Малофеева Г. И., Петрушин О. М. и др. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 12. С. 2131.
4. Назаренко И. И., Кислова И. В., Кашина Л. И. и др. // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 12. С. 2129.
5. Пилипенко А. Т., Сафронова В. Г., Закревская Л. В. // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. № 9. С. 1594.
6. Щербина Н. И., Ишмярова Г. Р., Каговец Я. Ф. и др. // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. № 4. С. 615.
7. Ишмярова Г. Р., Щербина Н. И., Седых Э. М. и др. // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 11. С. 1981.
8. Дементьев А. В., Антокольская И. И., Мясоедова Г. В., Кузьмин Н. М. // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. № 11. С. 2002.
9. Киш П. П., Базель Я. Р., Балог П. С. // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 5. С. 820.
10. Киш П. П., Базель Я. Р., Балог П. С. // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 6. С. 1052.
11. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1966. С. 781.

12. Маргол М. Ионобменники в аналитической химии. М.: Мир, 1985. 545 с.
13. Белявская Т. А., Брыкина Г. Д. Аналитическое применение модифицированных сорбентов. В кн. Определение малых концентраций элементов. М.: Наука, 1986. С. 85.
14. Брыкина Г. Д., Лебедева Г. Г., Агапова Г. Ф. // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. № 9. С. 1838.
15. Перфильев В. А., Мищенко В. Т., Полуэктов Н. С. // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 8. С. 1349.
16. Брыкина Г. Д., Агапова Г. Ф., Калинина В. Ф., Крысина Л. С. // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 8. С. 1461.
17. Брыкина Г. Д., Степанова Н. Л., Белявская Т. А. // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. № 2. С. 208.

Киевский технологический
институт пищевой промышленности

Поступила в редакцию
22.07.91

DETERMINATION OF TRACE AMOUNTS OF LEAD BY SOLID-PHASE DERIVATIVE SPECTROPHOTOMETRY

M. I. SHOKALO, E. E. KOSTENKO, I. Z. ZHUK

Kiev Technological Institute of Food Industry

A sorbent on the basis of KU-2×8 cation exchanger, modified with a dye (Basic Blue K), was synthesized. A method was developed of preconcentration and subsequent solid-phase spectrophotometric determination of lead by means of the modified sorbent. Optimal experimental conditions were found to be: pH=2.5, stirring time 20 min, t=20° C, C_{K1}=0.01 mol/l, solution volume 50 ml, sorbent mass 0.3 g. The sorbent capacity with respect to lead, found under batch conditions, is 2.76 mg/g. The detection limit for lead is 9.3×10^{-2} µg/ml. The method was tested on a standard reference sample of a copper alloy and on some meat products.