

Є.Є. Костенко

ВИЗНАЧЕННЯ Cd (II) ЗА ДОПОМОГОЮ МЕТИЛТИМОЛОВОГО СИНЬОГО МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЇ СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ

Висока токсичність іонів кадмію (II) та його сполук, ГДК яких становить 0,01 – 1,0 мг/кг для різних харчових продуктів [1], зумовлює необхідність розробки високочутливих, селективних та експресних методів їх визначення в цих об'єктах.

Основними недоліками стандартних методів визначення мікрокількостей кадмію (II) в харчових продуктах є невисока чутливість, а також низька вибірковість (фотометричний) і складна пробопідготовка (атомно-абсорбційний, полярографічний) [2,3].

Використання комбінованих аналітичних методів, які дозволяють поєднувати сорбційне концентрування і наступне визначення у твердій фазі виявляється дуже ефективним. Так в літературі є відомості щодо твердофазного спектрофотометричного визначення кадмію (II) за допомогою модифікованих сорбентів (табл. 1). Видно, що з точки зору підвищення ступіню концентрування найбільш ефективною є твердофазна екстракція з визначенням у фазі сорбенту, наприклад, фотометрично [8].

В даній роботі досліджено можливість застосування комбінованого твердофазного фотометричного визначення іонів кадмію (II) у штучній суміші після його селективного концентрування на аніонообміннику, модифікованому метилтимоловим синім.

Вихідний 0,1 М розчин CdSO₄ отримували розчиненням металічного кадмію кваліфікації ос.ч. у H₂SO₄ [9]. Використовували метилтимоловий синій (МТС) ч.д.а. (Chemapol), HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaOH, NaCl ос.ч. (Merck). Воду очищали, як описано в роботі [10]. Робочі розчини готували розведенням вихідних перед проведенням експерименту.

В роботі використовували аніонообмінник АВ-17×8 (А) в СІ-формі зерненням 0,25–0,50 мм, який готували до використання за методикою, описаною в [11]: 10 г А замочували в насиченому розчині NaCl і залишали на добу. Потім відокремлювали сорбент, промивали його 0,5 М раствором HCl до негативної реакції на Fe³⁺ і промивали його водою до нейтральної реакції. Підготовлену матрицю модифікували водним розчином МТС як це описано в [12]. Для цього ~ 0,1 г МТС в 150 см³ води обробляли 10 г повітряно-сухого А-СІ. Тверду фазу отфільтровували, промивали водою, висушували.

Отриманий МТС-А представляє собою прозорі темно коричневі гранули, які при $\lambda = 480$ нм пропускають до 50 % світла.

Спектри світлопоглинання розчинів знімали, користуючись спектрофотометром СФ-46. Пропускання суспензії іонообмінника у воді вимірювали на КФК-3 в кюветі з $\ell = 0,1$ см при оптимальній довжині хвилі ($\lambda_{\text{опт}}$) відносно А-СІ. Підготовка твердої проби до фотометрування полягала в отриманні світлопоглинаючого шару концентрата, рівномірно розташованого в кюветі. Для вимірювань використовували кварцеві кювети з паралельними стінками. Концентрат переносили за допомогою піпетки в кювету, яку спочатку заповнювали водою, іншу кювету аналогічно заповнювали АВ-17×8-СІ або АВ-17×8-МТС такого ж зернення. Світлопоглинання аналізованих проб вимірювали після досягнення максимально можливої щільності укладки гранул у кюветах. Для зменшення розсіювання світла матрицею сорбента кювету ставили близько до віконця детектора, а між зразком і детектором встановлювали лавсанову кальку [8,13].

Кислотність розчинів контролювали за допомогою іономіра І-160 скляним електродом. Вміст кадмію в розчинах визначали за допомогою полярографа ПУ-01. Ультразвукову обробку (УЗО) проб здійснювали на установці УП-1 фірми SELMI за рекомендаціями [14].

Сорбцію Cd (II) модифікованим сорбентом (МТС-А) вивчали в статичних умовах, використовуючи наважки сорбента по 0,3 г.

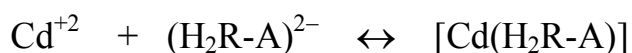
Ступінь вилучення (Γ , %), величину сорбції (a , моль/г), коефіцієнт розподілу (D , см³/г), константу сорбції (k , дм³/моль) розраховували за формулами: Γ , % = $(C_0 - [C]) \times 100 / C_0$; $a = (C_0 - [C]) \times V / m$; $D = \Gamma \cdot V / (100 - \Gamma) \cdot m$, де C_0 і $[C]$ – вихідна і рівноважна концентрації адсорбата в розчині, М; V – об'єм розчину, дм³; m – маса сорбенту, г; a – ємність сорбенту, моль/г; $k = 1/b \cdot a_{\text{max}}$, де a_{max} – максимальна ємність сорбенту, моль/г; b – відрізок, що відсікає пряма, побудована в координатах $[C]/a - [C]$.

Як видно з рис. 1 (крива 1) ізотерма сорбції МТС на аніонообміннику належить до L типу. Максимальна ємність аніоніту за модифікатором $a_{\text{max}} = 14,3$ мкмоль/г; $k = 2,69 \cdot 10^5$ дм³/моль. Імобілізований за рахунок іонного обміну МТС в оптимальних умовах вилучення Cd (II) може знаходитися у вигляді H_2R^{4-} [15]. Якщо припустити, що іммобілізація МТС відбувається двохцентрово (на це вказує високе значення k), за рахунок двох депротонованих сульфогруп, його твердофазну аналітичну форму можна зобразити як $(H_2R-A)^{2-}$.

З метою встановлення оптимальних умов взаємодії кадмію з МТС-А була вивчена залежність сорбції металу від рН розчину. Це є важливим при визначенні стану і реакційної здатності як Cd (II), так і модифікатора, що знаходиться на поверхні. Встановлено, що максимальне вилучення кадмію (до 72 %) досягається при рН 7 (рис. 2, крива 1).

На рис. 2 (крива 2) представлені результати вивчення кінетики сорбції Cd (II) на МТС-А при оптимальній кислотності. Видно, що рівновага встановлюється протягом 12 годин, але 2-х секундна УЗО дозволяє скоротити термін встановлення рівноваги до 20 хвилин і збільшити вилучення кадмію до 92 % (рис.2, крива 3). Кадмій практично не сорбується немодифікованим аніонообмінником, тоді як на МТС-А вилучається більше 1,8 мг Cd (II) на 1 г сорбенту. Ізотерма сорбції кадмію (рис. 1, крива 2) може бути віднесена до L типу [16], і лінеаризована в координатах $[C] / a - [C]$, що підтверджує наявність хімічної взаємодії кадмію з модифікатором. Коефіцієнт розподілу $D = 1,92 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$, $a_{\text{max}} = 14,7 \text{ мкмоль/г}$. Максимальна ємність модифікованого сорбенту за кадмієм співпадає з його ємністю за модифікатором, що може свідчити про утворення комплексу з еквімолярним співвідношенням компонентів [17,18].

З метою встановлення молярного співвідношення компонентів у ТФ комплексі порівнювали спектри світлопоглинання досліджуваного комплексу в розчині і у фазі сорбенту (рис. 3). Збіжність положення максимумів спектрів світлопоглинання може свідчити про ідентичність складу комплексів на поверхні сорбенту та в розчині [6,19,20]. Дані електронних спектрів підтверджували шляхом вивчення складу комплексу на поверхні. Для цього до наважки модифікованого аніонообмінника додавали надлишок солі кадмію і витримували систему до встановлення сталої концентрації Cd (II) у водній фазі. Після цього визначали концентрацію Cd (II) у розчині. Знаючи кількість МТС, що іммобілізована на аніонообміннику і кількість Cd (II), який прореагував з аніонообмінником, визначали співвідношення компонентів у комплексі [7]. Виявилось, що мольне співвідношення Cd : МТС-А = 1 : 1. Тобто дані хімічного аналізу та спектрів поглинання дозволяють припустити, що комплексоутворення на поверхні МТС-А та у розчині відбувається за однаковою схемою - заміщення двох іонів гідрогену в одній з імінодіацетатних груп і координації з нітрогеном іміно-групи з утворенням двох 5-членних циклів. Враховуючи дані [2], кадмій в нейтральному середовищі переважно знаходиться у вигляді іонів Cd^{2+} . Тоді взаємодію в системі можна представити наступним чином:



Дослідження залежності ступіню вилучення кадмію від об'єму розчину і маси сорбенту показало, що максимальний коефіцієнт концентрування складає $1000 \text{ см}^3/\text{г}$ ($V = 300 \text{ см}^3$, $m = 0,3 \text{ г}$).

На основі отриманих даних розроблена методика твердофазного спектрофотометричного визначення кадмію. Для побудови градууювального графіка готували серію розчинів об'ємом $50,0 \text{ см}^3$ з рН 7 та концентрацією Cd (II): $0,2 - 1,6 \text{ мкг/см}^3$. Отримані розчини перемішували 20 хв. на магнітній мішалці, 2 сек діяли УЗ і вимірювали оптичну густину твердих концентратів при $\lambda = 640 \text{ нм}$. Встановлено, що рівняння градууювального графіка ($V = 50 \text{ см}^3$) має вигляд: $A = - (2,14 \pm 5,65) \cdot 10^{-3} + (0,382 \pm 0,005) \cdot C_{\text{Cd}}$, $r =$

0,998. Межа виявлення – $0,22 \text{ мкг/см}^3$, закон Бера виконується в інтервалі концентрацій кадмію $(0,2 - 2,0) \cdot 10^{-5} \text{ М}$. Дані щодо впливу сторонніх іонів на визначення $2,0 \cdot 10^{-6} \text{ М Cd (II)}$ представлені в табл. 2.

Методика використана для визначення кадмію у штучній суміші, що імітує середній склад розчину золи харчового продукту. Склад суміші, мкг/100 см^3 : Fe (III)-40; Cu (II), Pb (II) –10; Zn (II)-20; Sn (IV)-0,8; Cd (II)-0,2; Co (II)-0,7; Mg (II)-17; Ca (II)-236; K (I)-84.

Готували три проби суміші по 100 см^3 кожна. До двох проб додавали точно відомі кількості стандартного розчину CdSO_4 . і по 1 см^3 1 % гідроксиламіну для усунення заважаючого впливу Fe^{3+} , створювали рН 7, вносили по 0,3 г ТФ МТС, перемішували 20 хв. на магнітній мішалці, 2 сек. діяли УЗ і вимірювали оптичну густину твердих концентратів при $\lambda = 640 \text{ нм}$. Правильність отриманих даних визначали методом «внесено-знайдено». Збіжність результатів, отриманих за допомогою нової методики (А) і стандартної полярографічної (Б), підтверджує достовірність їх. Дані представлені у табл. 3.

Таким чином, розроблена методика ТФС визначення кадмію з використанням МТС. Вона характеризується задовільною правильністю і відтворюваністю результатів. За селективністю перевищує методики ТФС визначення за допомогою кислотного хромтемносинього К-А [5], еріохромчорного Т-А [4], 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу-Амберліт СС-50 [8], 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолу-А [6], 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу-КУ-23 [7], за чутливістю не поступається більшості кращих з них, не потребує додаткової стадії елюювання кадмію [7]. Нова методика характеризується експресністю, простотою експеримента, екологічною безпечністю, не потребує складного коштовного обладнання.

ЛІТЕРАТУРА

1. СанПиН. 43-123-4089-56. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах. – М.: Минздрав СССР, 1986.
2. Щербов Д.П., Матвеев М.А. Аналитическая химия кадмия. – М.: Наука, 1973.
3. Сырье и продукты пищевые. Методы определения токсичных элементов. – М.: Госстандарт СССР, 1986.
4. Костенко Є.Є., Штокало М.Й. // Східно-європейський журнал передових технологій, 2006. - 6, № 24. - С. 45 – 48.
5. Костенко Є.Є., Штокало М.Й., Бутенко О.М., Іванова С.М. // Наук. зап. Тернопільського пед. ун-ту. Серія: Хімія, 2006. - № 10. - С. 20 – 26.
6. Брыкина Г.Д., Степанова Н.Л., Стефанов А.В., Крысина Л.С., Белявская Т.А. // Журн. аналит. химии. - 1983. – 38, № 1. - С. 33 - 37.
7. Филипенко А.Т., Сафронова В.Г., Закревская Л.В. // Журн. аналит. химии. – 1989. – 44, № 9. - С. 1594 – 1598.

8. *Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Штигун О.А.* // Журн. аналит. химии. - 1995. - **50**, №5. - С. 484 - 491.
9. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. - М: Химия, 1967.
10. Методы анализа чистых химических реактивов. – М.: Химия, 1984.
11. *Айвазов Б.В.* Практическое руководство по хроматографии. – М.: Высшая школа, 1968.
12. *Костенко Е.Е., Штокало М.Й.* // Журн.аналит.химии. – 2004. – **59**, № 12. – С. 1276–1282.
13. *Николаева Т.М., Лазарев А.И.* // Заводская лаборатория. – 1992. – **58**, №10. – С. 10–13.
14. *Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н.* Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. – Днепропетровск: РИЦ Днепропетр. ун-та, 2001.
15. Stability constants of metal-ion complexes. Part. B. Organic Ligands / Ed. *D.D. Perrin*. – Oxford- N.Y., Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt: Pergamon Press, 1988.
16. *Парфит Г., Рочестер К.* Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986.
17. *Запорожець О.А., Петруньок Н.І. Сухан В.В., Тилтін А.К.* // Укр. хім. журн. – 1998. – **64**, № 9. - С. 50 – 55.
18. *Запорожець О.А., Жукова К.М., Боряк А.К., Табенська Т.В., Іщенко В.Б., Сухан В.В.* // Укр.хім.журн. - 1998. – **64**, № 10. С. 114 – 118.
19. *Брыкина Г.Д., Агапова Г.Ф., Калинина В.Ф., Крысина Л.С.* // Журн. аналит. химии. - 1988. – **43**, № 8. - С. 1461 - 1465.
20. *Брыкина Г.Д., Марчак Т.В., Крысина Л.С. Хвостова В.П., Белявская Т.А.* // Журн. аналит. химии. - 1982. – **37**, № 10. - С. 1841 - 1845.

Т а б л и ц я 1

Характеристики комплексів Cd (II) з полімерними іонообмінниками, модифікованими органічними реагентами для твердофазного спектрофотометричного визначення кадмію

Сорбент	Реагент (М : R)	Спосіб концен труван ня	V/m, см ³ /г	τ, год	Аналіти чний сигнал (λ, нм)	М.в., мкг/см ³	Література
AB-17	Еріохром чорний (1 : 1)	I c	200/0,3	12	A(640)	0,13	[20]
AB-17	Кислотний хромтемно синій К (1 : 1)	I c	200/0,3	0,3	A(560)	0,56	[19]
AB-17	1-(2-тіазолілазо) –2- нафтол (1 : 1)	I c	25/1	0,25	A(580)	0,01*	[15]
КУ-23	1-(2-піридилазо) –2- нафтол (1 : 1)	I c	10/0,1	0,5	A(500)е люат	0,025*	[18]
Амберліт СС-50	1-(2-піридилазо) –2- нафтол (1 : 1)	I a	–	–	F(R) (540)	0.01	[4]

I – сорбційне концентрування в статичних умовах; а – на сорбент сорбують визначуваний іон, потім обробляють концентрат органічним реагентом; с – спочатку проводиться сорбція барвника, а потім сорбція металу за рахунок комплексоутворення.

* - групове концентрування

Т а б л и ц я 2

Вплив сторонніх іонів на визначення Cd (II)

Іон	Допустима кратність надлишку	Іон	Допустима кратність надлишку
Fe (III)	1	Pb (II)	500
Hg (II)	10	Zr (IV)	500
Zn (II)	100	Ti (IV)	500
Co (II)	500	Sn (IV)	500
Ni (II)	500	Ca (II)	1000
Al (III)	500	Mg (II)	1000
Cu (II)	500		

Т а б л и ц я 3

Результати визначення Cd (II) у штучній суміші, що імітує середній склад розчину золи харчового продукту (n = 3, P = 0,95)

Внесено Cd (II), мкг	Знайдено Cd (II), мкг (А)	S _r	Знайдено Cd (II), мкг (Б)	S _r
—	0,21 ± 0,05	0,09	0,20 ± 0,01	0,02
0,1	0,18 ± 0,02	0,04	0,23 ± 0,02	0,03
0,2	0,22 ± 0,03	0,05	0,19 ± 0,03	0,06

Підписи до рисунків

Рис.2 – Залежності сорбції Cd (II) від рН (1) і τ (2,3)

(1 - $m_c = 0,3$ г, $V = 50$ см³, $\lambda = 640$ нм, $\tau_{\text{перемішування}} = 20$ хв, $\tau_{\text{встановлення рівноваги}} = 12$ год., $\ell = 0,1$ см, контрольна проба – А; 2 - $m_c = 0,3$ г, $V = 50$ см³, $\lambda = 640$ нм, рН 7, $\ell = 0,1$ см, контрольна проба – А; 3 - $m_c = 0,3$ г, $V = 50$ см³, $\lambda = 640$ нм, рН 7, $\tau_{\text{перемішування}} = 20$ мин, УЗО – 2 сек, $\ell = 0,1$ см, контрольна проба – А)

Рис.1 – Ізотерми сорбції МТС на А (1), Cd (II) на МТС-А (2)

(1 – рН 6, $\tau_{\text{перемішування}} = 1$ год; 2 - рН 7, $m_c = 0,3$ г, $V = 50$ см³, $\tau_{\text{перемішування}} = 20$ хв, $\tau_{\text{встановлення рівноваги}} = 12$ год., $\ell = 0,1$ см, контрольна проба - А)

Рис.3 – Спектри світлопоглинання МТС-А (1,3), Cd-МТС-А (2,4) і Cd-МТС (5)

(1 - рН 6, 2 – рН 7, $m_c = 0,3$ г, $V = 50$ см³, $\tau_{\text{перемішування}} = 20$ хв, $\tau_{\text{встановлення рівноваги}} = 12$ год., $\ell = 0,1$ см, контрольна проба – А; 3 - рН 6, 4 – рН – 7, $m_c = 0,3$ г, $V = 50$ см³, $\tau_{\text{перемішування}} = 20$ хв., УЗО – 2 сек, $\ell = 0,1$ см, контрольна проба – А; 5 – рН 6,5, $C_{Cd} = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{МТС} = 4 \cdot 10^{-5}$ М, $\ell = 1$ см, контрольна проба – Н₂О)

