

ТВЕРДОФАЗНЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПЛЮМБУМУ З ВИКОРИСТАННЯМ КСИЛЕНОВОГО ОРАНЖЕВОГО

© 2007 Є.Є.Костенко

Плюмбум є одним з найбільш токсичних металів, вміст яких підлягає обов'язковому контролю при оцінці якості харчових продуктів і сировини, питної води, лікарських препаратів. Тому створення нових чутливих, селективних і доступних методик визначення мікрокілЬкостей цього металу в різних об'єктах є актуальним.

Серед багатьох таких комбінованих метод, що дозволяє поєднувати сорбційне концентрування і наступне фотометричне визначення у твердій фазі, як твердофазна спектрофотометрія (ТФС), виявляється дуже ефективним в аналізі. Застосування з цією метою твердофазних (ТФ) полімерних барвників різних класів дозволяє покращувати їх аналітичні властивості, одержувати концентрат визначуваних елементів безпосередньо у місці пробовідбору, обминаючи стадію реекстракції або десорбції. Це значно скорочує час проведення експерименту і зменшує можливість додаткового забруднення. На відміну від стандартного екстракційно-фотометричного методу ТФС дає можливість не використовувати токсичні органічні розчинники. Простота експерименту,

що не потребує застосування коштовного обладнання, робить метод економічно-вигіднішим за атомно-абсорбційний.

Для ТФС визначення плюмбуму запропоновано ряд органічних реагентів [1]. Основні характеристики методик наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Характеристика комплексів Рb (II) з барвниками для ТФС визначення плюмбуму

Сорбент	Реагент (M : R)	Спосіб концентрування	V/m, см ³ /г	τ, хв	Аналітичний сигнал (λ, нм)	М.в., мкг/см ³	Література
Поліакрил нітрильне волокно, наповнене ЕДЕ-10 П	КО (1 : 1)	II с	100/0,01	10	F(R) (570)	0,004	[2]
КУ-2	Основний синій К, КJ (1 : 3 : 1)	I в, с	300/0,3	20	A(590)	0,093	[3]
AB-17	Арсеназо III (1 : 1)	I с	150/0,3	20	A(660)	0,13	[4]
AB-17	Еріохром чорний (1 : 1)	I с	300/0,3	20	A(700)	0,068	[5]
AB-17	Кислотний хромтемно синій К (1 : 1)	I с	200/0,3	20	A(520)	0,1	[6]
AB-17	Пірокатехіновий фіолетовий (1 : 1)	I с	500/0,3	20	A(660)	0,02	[7]
КУ-2	Арсеназо III, діамантовий зелений (1 : 1 : 2)	I в, с	500/0,3	30	A(600)	0,04	[7]
КУ-23	4-(2-піридилазо)резорцин (1 : 1)	I с	50/0,1	30	A(530) елюат	0,05	[8]

I – сорбційне концентрування в статичних умовах; II – сорбційне концентрування в динамічних умовах; в – сорбція комплексу металу з органічним реагентом, що утворився в розчині; с – спочатку проводиться сорбція барвника, а потім сорбція металу за рахунок комплексоутворення.

Більшість з них недостатньо селективні, а в роботі [2] показано, що поліакрилнітрильне волокно, насичене дрібнодисперсним аніонообмінником AB-17, не дає кольорової реакції з іонами Рb (II), що унеможлиблює використання іммобілізованого ксиленолового оранжевого (КО) як чутливого елемента для створення волоконно-оптичного сенсору на Рb (II).

Тому метою даної роботи стало дослідження твердофазної системи Pb (II)-КО-А для створення методики ТФС визначення Pb (II) в харчових об'єктах.

Експериментальна частина

Вихідний 0,1 М розчин Pb (II) готували розчиненням точної наважки $Pb(NO_3)_2$ в 1 М HNO_3 . Розчин стандартизували комплексометрично. Робочі $1 \cdot 10^{-3}$ М розчини готували розведенням вихідного дистильованою водою. $1 \cdot 10^{-3}$ М розчин КО готували розчиненням у воді точної наважки хімічно чистого перекристалізованого препарату.

Спектри світлопоглинання знімали, користуючись спектрофотометрами СФ-46 і SPECORD UV VIS, оптичну густину розчинів та твердих концентратів вимірювали на фотоелектроколориметрі КФК-3. Кислотність розчинів контролювали іономіром И-160 зі скляним електродом. Розрахунки виконували на Celeron-733. Ультразвукову пробопідготовку проводили у відповідності до рекомендацій, викладених у роботі [9], користуючись установкою УП-1 фірми SELMI.

В роботі використовували кондиційний аніонообмінник АВ-17×8 (А) в СГ формі зерненням 0,25 - 0,50 мм, який готували до роботи за методикою, описаною в [10].

Підготовлену матрицю модифікували водним розчином КО з розрахунку $\sim 0,01$ г КО на 1 г повітряно-сухого А-СІ, як це описано в [7].

Отриманий твердофазний КО представляє собою прозорі червоні гранули, які добре пропускають світло.

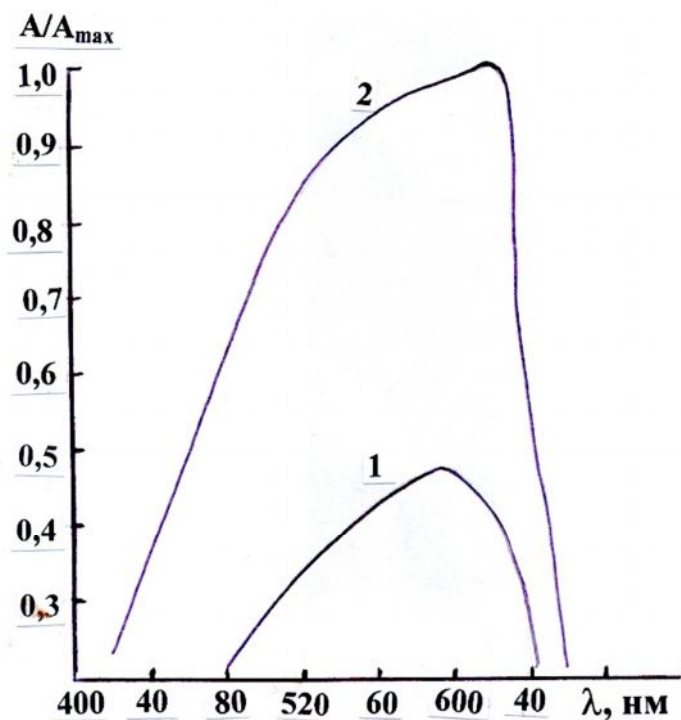
Результати дослідження умов сорбції КО на А та впливу різних середовищ на цей процес, а також десорбцію КО наведені в роботі [7].

Концентрацію плюмбуму у рівноважних розчинах визначали фотометрично за допомогою сульфоназо III [11].

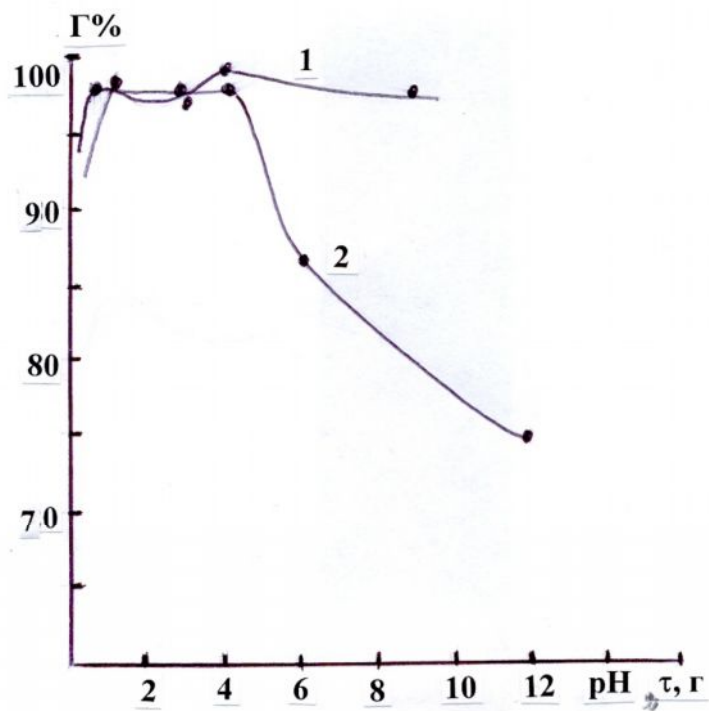
Підготовка твердої проби до фотометрування полягала в отриманні світлопоглинаючого шару концентрата, рівномірно розташованого в кюветі. Для вимірювань використовували кварцеві кювети з паралельними стінками, які спочатку заповнювали водою для того, щоб світлопоглинання розчину, який знаходиться між частинками сорбенту, було однаковим у всіх пробах. Потім твердий концентрат переносили в кювету за допомогою піпетки, іншу кювету аналогічно заповнювали модифікованим або стандартним іонообмінником такого ж зернення. Світлопоглинання аналізованих проб вимірювали після досягнення максимально можливої щільності укладки гранул у кюветах. Для зменшення фонового сигналу кювету ставили близько до віконця детектора, а між зразком і детектором встановлювали лавсанову кальку [12]. Остання розсіює світло сильніше, ніж зразок, внесок розсіювання зразка в загальне світлорозсіювання незначний і помилка вимірювання оптичної густини, що обумовлена світлорозсіюванням, незначна. Крім того, світло, яке пройшло і розсіялося іонообмінником рівномірно розсіюється лавсановою калькою, і детектора досягає середня і стала частина загального світлового потоку, що пройшов крізь кювету [1].

Результати та їх обговорення

На рис. 1 представлені спектри світлопоглинання ТФ КО (1) і його комплексу з Рb (II) (2). Батохромний зсув максимуму спектра комплексу і гіперхромний ефект можуть свідчити про утворення комплексної сполуки плюмбуму в твердій фазі.



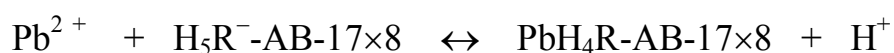
Максимальне вилучення ($\sim 99\%$) Рв (II) досягається в широкому інтервалі рН – 1–9 за 20 хвилин контакту фаз з об'єму 50 см^3 (рис. 2). Кількісне вилучення можливе також з 500 см^3 розчину в оптимальних умовах. Коефіцієнт концентрування складає при цьому $1667\text{ см}^3/\text{г}$. Закон Бера виконується в інтервалі концентрацій плюмбуму $(0,1 - 5,0) \cdot 10^{-5}\text{ М}$; межа виявлення в оптимальних умовах становить – $0,2\text{ мкг}/\text{см}^3$ ($V=50\text{ см}^3$). $\lambda_{\text{опт}} = 560\text{ нм}$. Плюмбум практично не сорбується основою.



На комплексоутворення Pb (II) з ТФ КО впливають: 1:10-Sn (IV); 1:50-Fe (III), Zr (IV); 1:500-F⁻, SO₄²⁻, S₂O₃²⁻, ацетати, тартрати; 1:1000- Co (II), Al (III), Cu (II), Zn (II), Hg (II), Cd (II), Cl⁻, NO₃⁻, SCN⁻, тиосечовина, л.з.м.

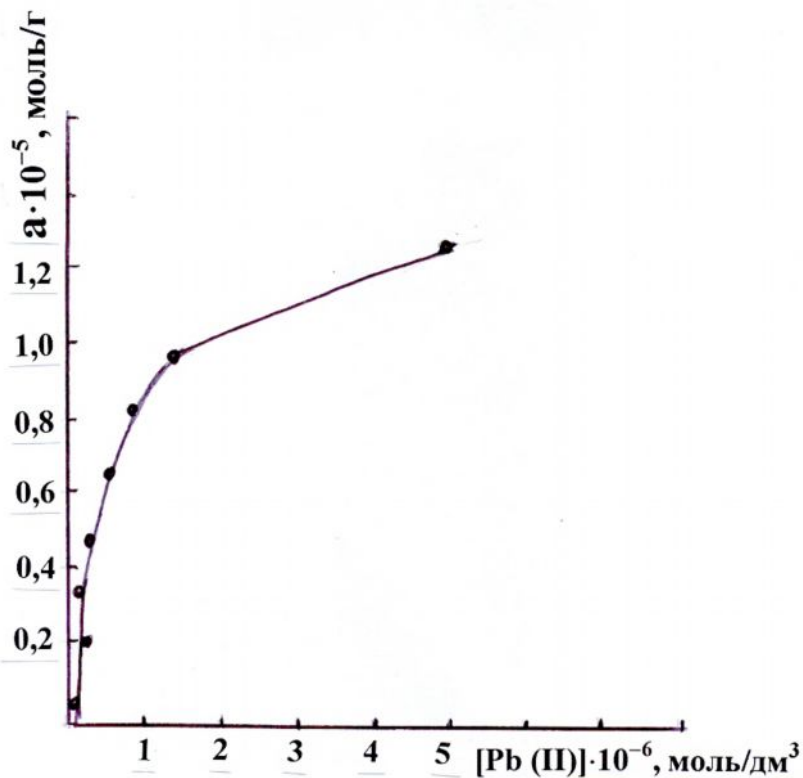
При вивченні хімізму комплексоутворення та з метою встановлення молярного співвідношення компонентів у ТФ комплексі порівнювали спектри світлопоглинання досліджуваного комплексу в розчині [13] і у фазі сорбенту. Збіжність максимумів спектрів світлопоглинання свідчить про ідентичність складів комплексів у обох випадках [14-16]. Отримані дані підтверджувались наступним чином: до наважки модифікованого аніонообмінника додавали надлишок розчину солі плюмбуму і насичували аніонообмінник до встановлення сталої концентрації Pb (II) у водній фазі. Знаючи кількість КО в аніонообміннику і кількість Pb (II), що прореагував з

аніонообмінником, визначали співвідношення компонентів у комплексі [8]. Виявилось, що $Pb : KO = 1 : 1$. Тобто можна припустити, що комплексоутворення в ТФ системі, як і в розчині, відбувається за рахунок заміщення іонів гідрогену карбоксильних груп і координаційного зв'язку з нітрогеном імінодіацетатної групи з утворенням двох циклів. Враховували також форму, у вигляді якої Pb (II) може координуватися з ТФ КО в оптимальних умовах. За розрахунками, а також за даними [13] плумбум у слабкокислому середовищі (рН 3) знаходиться у негідролізованому стані. Тобто взаємодія в системі може проходити наступним чином:



Зважаючи на вплив полімерної матриці на процес комплексоутворення [1,4], визначали умовну константу стійкості ТФ комплексу за схемою, описаною в роботах [4,7,17-21]. Середнє значення умовної константи стійкості дорівнює $\lg\beta_{ум} = 5,28 \pm 0,07$.

На рис.3 представлена ізотерма сорбції Pb (II), яка за класифікацією Г.Парфіта і К Рочестера [22] може бути віднесена до L-типу і лінеаризована у координатах $[C] / a - [C]$, що свідчить про міцне вертикальне закріплення комплексу металу на поверхні сорбенту, відсутність взаємодії між адсорбованими молекулами, паралельну орієнтацію їх між собою. Максимальна ємність модифікованого сорбенту за Pb (II) ($1,25 \cdot 10^{-5}$ моль/г) приблизно дорівнює його ємності за



модифікатором, що також може вказувати на утворення комплексу з еквімолярним співвідношенням компонентів [23,24].

Отримані дані були використані для розробки нової методики визначення плюмбуму.

Методика ТФС визначення Pb (II) у молоці за допомогою ТФ КО

У дві термостійкі колби місткістю 50 см³ вносили по 25 см³ молока, додавали по 25 см³ HNO₃ конц., стандартні добавки плюмбуму і піддавали УЗО протягом 1,5 години. Потім кількісно переносили деструктати у стакан місткістю 150 см³, випаровували до “вологих солей” і розчиняли у 10 см³ 2 М HCl, розчин переносили у мірну колбу місткістю 50 см³ і доводили до риски. Для визначення вмісту іонів плюмбуму відбирали 1 см³ розчину деструктату у мірний стакан місткістю 50 см³, додавали суміш NaF і K₄Fe(CN)₆ з концентраціями відповідно 5,0 · 10⁻³ і 5,0 · 10⁻⁴ М, а також 0,02 %

аскорбінову кислоту. Потім створювали рН 5 і додавали ТФ КО, перемішували 20 хвилин на магнітній мішалці і вимірювали оптичну густину твердої фази при 560 нм в кварцевій кюветі $\ell = 0,1\text{см}$ відносно контрольної проби. Одну пробу готували без добавки. Вміст плумбуму визначали за рівнянням: $\Delta A = 0,038 + 3,1 \cdot m_{\text{рв}}$, мкг або, користуючись графічним варіантом методу добавок. Результати представлені в табл.2.

Таблиця 2. Результати визначення плумбуму у зразках питного молока за пропонованою (А) і полярографічною (Б) методиками (P=0,95, n = 3; ГДК Рв (П) у молоці 50 – 100 мкг/кг)

Зразок молока (жирність 2,5 %)	Внесено, мкг	Знайдено за (А), мкг/см ³	S _r	Знайдено за (Б), мкг/см ³	S _r
“Білоswіт”	—	30,6 ± 2,4	0,03	31,0 ± 3,1	0,04
	40,0	70,8 ± 2,3	0,01	70,5 ± 2,6	0,01
“Яготинське”	—	38,2 ± 2,0	0,02	40,0 ± 3,1	0,03
	40,0	80,0 ± 2,6	0,01	81,2 ± 2,3	0,01
“Кагма”	—	41,0 ± 3,1	0,03	41,2 ± 2,1	0,02
	40,0	81,0 ± 2,2	0,01	81,2 ± 2,2	0,01
“Слав’яночка”	—	35,5 ± 2,9	0,03	36,0 ± 3,1	0,03
	40,0	78,0 ± 2,6	0,01	76,6 ± 2,5	0,01

Висновки

Досліджено хімізм взаємодії Рb (II) з твердофазним полімерним барвником КО-АВ-17×8. Встановлено, що в системі утворюється бінарна комплексна сполука середньої міцності з еквімолярним співвідношенням компонентів.

Отримані дані дозволили створити високочутливу, селективну методику ТФС визначення мікрокількостей Рb (II). у зразках молока. Правильність отриманих даних визначали методом “внесено-знайдено”. Збіжність результатів, отриманих за новою методикою і стандартною, підтверджує достовірність їх. Використання ультразвукової пробопідготовки дозволило значно скоротити час на проведення експеримента.

Література

1. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. №5. С. 484-491.
2. Трутнева Л.М., Швоева О.П., Саввин С.Б. Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. № 10. С. 1804-1808.
3. Штокало М.И., Костенко Е.Е., Жук И.З. Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. № 10-11. С. 1827-1831.
4. Костенко Е.Е. Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 7. С. 719-722.
5. Костенко Е.Е., Штокало М.И. Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2006. Т. 6. № 24. С. 45-48.
6. Костенко Е.Е., Штокало М.И., Бутенко О.М., Иванова С.М. Наук. зап. Тернопільського пед. ун-ту. Серія: Хімія. 2006. № 10. С. 20-26.
7. Костенко Е.Е., Штокало М.И. Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 12. С. 1158-1164.
8. Пилипенко А.Т., Сафронова В.Г., Закревская Л.В. Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. № 9. С. 1594-1598.

9. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. Днепропетровск: РИЦ Днепропетр. ун-та, 2001. 263 с.
10. Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии. М.: Высшая школа, 1968. 279 с.
11. Костенко Е.Е., Христиансен М.Г., Бутенко Е.Н. Химия и технология воды. 2002. Т. 24. № 6. С. 558-561.
12. Николаева Т.М., Лазарев А.И. Заводская лаборатория. 1992. Т. 58. №10. С. 10-13.
13. Полянский Н.Г. Аналитическая элементов. Свинец. М.: Наука, 1986. 352 с.
14. Брыкина Г.Д., Степанова Н.Л., Стефанов А.В., Крысина Л.С., Белявская Т.А. Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 1. С. 33-37.
15. Брыкина Г.Д., Агапова Г.Ф., Калинина В.Ф., Крысина Л.С. Журн. аналит.химии. 1988. Т. 43. № 8. С. 1461-1465.
16. Брыкина Г.Д., Марчак Т.В., Крысина Л.С. Хвостова В.П., Белявская Т.А. Журн.аналит.химии. 1982. Т. 37. № 10. С.1841-1845.
17. Скопенко В.В., Зайцев В.Н., Холин Ю.В., Бугаевский А.А. Журн. неорг.химии. 1987. Т. 32. № 7. С. 1626-1631.
18. Трофимчук А.К. Укр. хим. журн. 1990. Т. 56. № 9. С. 930-935.
19. Филиппов А.П. Теор. и экспер. химия. 1983. Т. 19. № 4. С. 463-470.
20. Филиппов А.П. Теор. и экспер. химия. 1985. Т. 21. № 6. С. 693-700.
21. Холин Ю.В., Зайцев А.Н., Донская Н.Д. Журн. неорг. химии. 1990. Т. 35. № 6. С. 1569-1574.
22. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер. с англ. М.: Мир, 1986 475 с.
23. Запорожець О.А., Петруньок Н.І. Сухан В.В., Тилтін А.К. Укр.хім.журн. 1998. Т. 64. № 9. С. 50-55.

24. Запорожець О.А., Жукова К.М., Боряк А.К., Табенська Т.В., Іщенко В.Б.,
Сухан В.В. Укр.хім.журн. 1998. Т. 64. № 10. С.114-118.

Підписи до рисунків

Рис. 1 - Спектри світлопоглинання КО-А (1) і Рb-КО-А (2)

(рН 5, $m_c = 0,3$ г, $V = 50$ см³, $\tau = 20$ хв, $\ell = 0,1$ см, контрольна проба - А)

Рис.2 - Залежності вилучення Рb (II) від рН (1) і τ (2)

($m_c = 0,3$ г, $V = 50$ см³, $\lambda = 560$ нм, $\ell = 0,1$ см, контрольна проба - А)

Рис.3 - Ізотерма сорбції Рb (II) на КО-А

(рН 5, $m_c = 0,3$ г, $V = 50$ см³, $\tau = 20$ хв, $\ell = 0,1$ см, контрольна проба - А)