

УДК 543.064:068.52:815

**ТВЕРДОФАЗНОЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ Pb (II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
МЕТИЛТИМОЛОВОГО СИНЕГО**

Костенко Е.Е.

Национальный университет пищевых технологий, Киев

Подробная информация об авторах размещена на сайте
«Учёные России» - <http://www.famous-scientists.ru>

Исследовано комплексообразование Pb (II) с метилтимоловым синим в фазе полимерного анионита АВ-17×8. Рассчитана условная константа стойкости твердофазного комплекса. Полученные результаты использованы для разработки методики определения микроколичеств Pb(II) в минеральной воде.

Свинец является одним из наиболее токсичных металлов, содержание которых контролируется в пищевых продуктах, объектах окружающей среды и лекарственных препаратах. Поэтому создание новых чувствительных и селективных методик определения микроколичеств этого металла является актуальной задачей аналитической химии. Одним из наиболее эффективных методов концентрирования и последующего определения свинца является метод твердофазной спектрофотометрии (ТФС), который позволяет сочетать сорбционное концентрирование определяемых ионов с простым фотометрическим определением их в твердой фазе. При этом используют различные сорбционные материалы, например, полимерные иониты, модифицированные металлохромными индикаторами, хорошо зарекомендовавшими себя как чувствительные и селективные реагенты для фотометрического определения различных ионов в растворе.

В литературе описаны методики ТФС определения Pb (II) с применением модифицированных полимерных ионитов (табл. 1). Большинство из них недостаточно селективны. Сведения о возможности ТФС определения свинца с метилтимоловым синим (МТС) в твердой фазе отсутствуют. Поэтому это стало целью данной работы.

Экспериментальная часть

Исходный раствор нитрата Pb (II) готовили растворением точной навески соли в 1 М растворе HNO₃ и стандартизо-

вали комплексонометрически. Рабочий 1·10⁻³ М раствор готовили разбавлением исходного 0,1 М HNO₃. 1·10⁻³ 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 H₂O соответственно. Кислотность растворов контролировали на иономере И-160. Ультразвуковое облучение (УЗО) проб проводили на установке УП-1 фирмы SELMI [20]. В работе использовали кондационный анинообменник АВ-17×8 (А) в Cl⁻ форме зернением 0,25 - 0,50 мм, который готовили к работе по методике, описанной в [1]. Подготовленную матрицу модифицировали водным раствором х.ч. МТС из расчета ~ 0,01 г МТС на 1 г полимерного ионита, как это описано в [10]. 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 [10]. Концентрацию свинца в равновесных растворах определяли фотометрически с помощью сульфоназо III [9]. 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 [5,14].

Таблица 1. Характеристика комплексов Pb (II) с красителями для ТФС определения свинца

Сорбент	Реагент (M : R)	Способ концентрирования	V/m, см ³ /г	τ, мин	Аналитический сигнал (λ , нм)	Пр.о., мкг/см ³	Литература
Полиакрилнитрильное волокно, наполненное ЭДЭ-10 П	КО (1 : 1)	II с	100/0,01	10	F(R) (570)	0,004	[5]
КУ-2	Основный синий К, KJ (1 : 3 : 1)	I в, с	300/0,3	20	A(590)	0,093	[5]
AB-17	Арсеназо III (1 : 1)	I с	150/0,3	20	A(660)	0,13	[8]
AB-17	Эриохром черный (1 : 1)	I с	300/0,3	20	A(700)	0,068	[11]
AB-17	Кислотный хромтемно синий К (1 : 1)	I с	200/0,3	20	A(520)	0,10	[12]
AB-17	Пирокатехиновый фиолетовый (1 : 1)	I с	500/0,3	20	A(660)	0,02	[10]
КУ-2	Арсеназо III, бриллиантовый зеленый (1 : 1 : 2)	I в, с	500/0,3	30	A(600)	0,04	[10]
КУ-23	4-(2-пиридилаzo)резорцин (1 : 1)	I с	50/0,1	30	A(530) _{Элюат}	0,05	[16]

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.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры светопоглощения ТФ МТС (1) и его комплекса со свинцом (2). Батохромное смещение максимума спектра комплекса и гиперхромный эффект могут свидетельст-

вовать об образовании комплексного соединения свинца в твердой фазе. Максимальное извлечение (99,5%) Pb (II) достигается при pH 1 за 12 часов контакта фаз из объема 50 см³ (рис. 2). Двухсекундное ультразвуковое облучение позволяет сокра-

тить время установления равновесия до 20 минут (рис.1 и 2). Количественная сорбция возможна также из 500 см³ раствора в оптимальных условиях. Коэффициент концентрирования составляет при этом 1667 см³/г. Закон Бера соблюдается в интервале концентраций Pb (II) (0,1 – 2,0) · 10⁻⁵ М; предел обнаружения в оптимальных условиях составляет – 0,4 мкг/см³ ($V=50$ см³).

$\lambda_{\text{опт}} = 620$ нм. Свинец практически не сорбируется основой. Определению Pb (II) з ТФ МТС мешают ионы в следующих соотношениях: 1:50-Fe (III); 1:100-Cu (II); 1:500-фториды, сульфаты, тиосульфаты, ацетаты, тартраты; 1:1000-Zn (II), Cd (II), Hg (II), Sn (IV), Zr (IV), Ti (IV), Co (II), Al (III), Ca (II), Mg (II), хлориды, нитраты, тиоцианаты, тиомочевина.

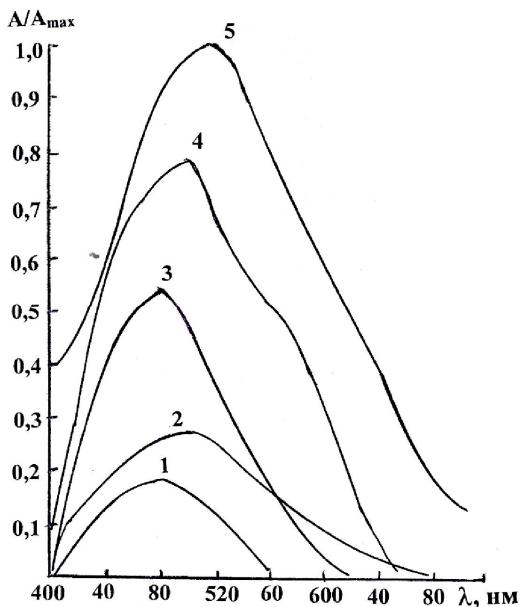


Рис. 1. Спектры светопоглощения МТС-А (1,3), Pb-МТС-А (2,4) и Pb-МТС (5)
(1,2 - pH 1, $m_c = 0,3$ г, $V = 50$ см³, $\tau = 12$ часов, $\ell = 0,1$ см, контрольная проба – А; 3,4 - pH 1, $m_c = 0,3$ г, $V = 50$ см³, $\tau = 20$ мин, УЗО – 2 сек, $\ell = 0,1$ см, контрольная проба – А; 5 – pH 5,5, $C_{\text{Pb}} = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{МТС}} = 4 \cdot 10^{-5}$ М, $\ell = 1$ см, контрольная проба – H_2O)

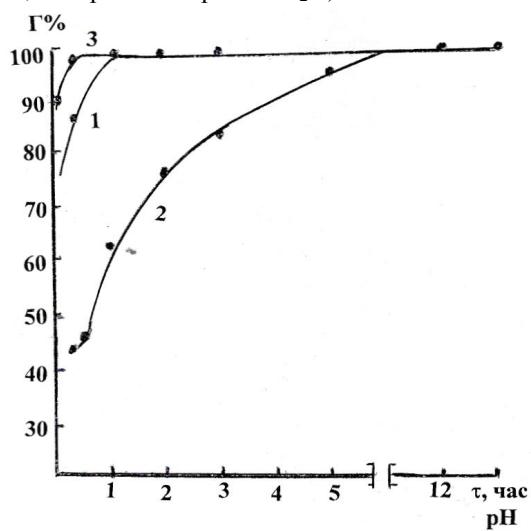


Рис.2. Зависимости сорбции Pb (II) от pH (1) и τ (2,3)
(1 - $m_c = 0,3$ г, $V = 50$ см³, $\lambda = 620$ нм, $\tau = 12$ часов, $\ell = 0,1$ см, контрольная проба – А; 2 - $m_c = 0,3$ г, $V = 50$ см³, $\lambda = 620$ нм, pH 1, $\ell = 0,1$ см, контрольная проба – А; 3 - $m_c = 0,3$ г, $V = 50$ см³, $\lambda = 620$ нм, pH 1, $\tau = 20$ мин, УЗО – 2 сек, $\ell = 0,1$ см, контрольная проба – А)

Для изучения химизма комплексообразования в исследуемой системе вначале методом сдвига равновесия установили, что соотношение компонентов в комплексе – Pb : МТС-А = 1 : 1. Совпадение максимумов светопоглощения комплексов Pb (II) с МТС в растворе и в твердой фазе подтверждает это соотношение (рис. 1) [2-4].

То есть можно предположить, что в кислой среде комплексообразование в ТФ системе, как и в растворе, происходит за счет замещения двух ионов водорода в од-

ной из иминодиацетатных групп и координации с азотом имино-группы с образованием двух циклов. Учитывали также формулу, в виде которой Pb (II) может координироваться с ТФ МТС в оптимальных условиях. В соответствии с расчетами свинец при pH 1 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 [8,13], рассчитывать константу стойкости, очевидно, некорректно. Поэтому находили условную константу стойкости по схеме, описанной в [17-19]. Среднее значение ее равно $\lg\beta_{\text{ум}} = 4,64 \pm 0,08$. На рис.3 представлена изотерма сорбции свинца, которая может быть отнесена к L-типу по классификации Г.Парфита и К. Рочестера [15] и линеаризована в координатах $[C] / a - [C]$, что свидетельствует о достаточно

прочном закреплении комплекса на анионите. Отсутствие насыщения на изотерме свидетельствует о полимолекулярной адсорбции. Максимальная емкость модифицированного сорбента по свинцу ($1,20 \cdot 10^{-5}$ моль/г) близка его емкости по модификатору, что также может указывать на образование комплекса с эквимолярным соотношением компонентов [6,7].

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

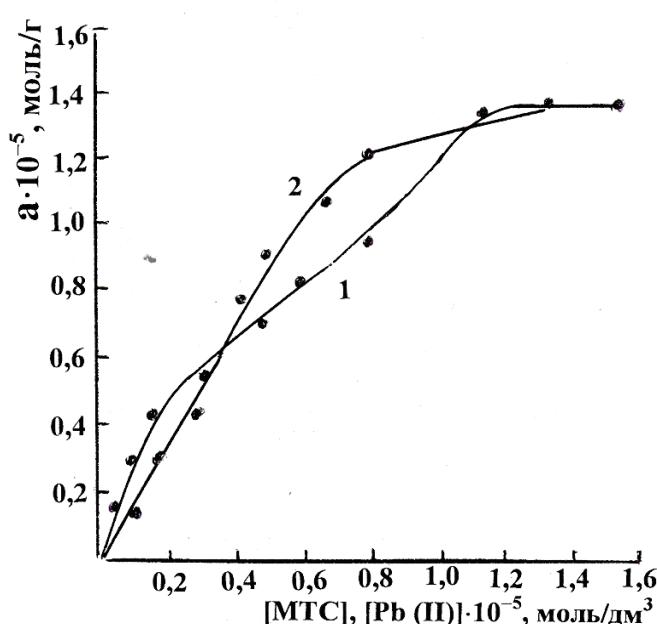


Рис.3. Изотермы сорбции МТС на А (1), Pb (II) на МТС-А (2)
(1 – pH 6, $\tau = 1$ час; 2 - pH 1, $m_c = 0,3$ г, $V = 50$ см 3 , $\tau = 12$ часов, $\ell = 0,1$ см, контрольная проба - А)

Методика определения

Отбирали две пробы минеральной воды объемом 1,5 дм³ каждая. В одну из проб вносили стандартную добавку соли свинца. Затем каждую из проб разделяли на 3 части по 500 см³. Образцы воды подкисляли до pH 1. 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

($\ell = 0,1$ см) и измеряли оптическую плотность при максимальном соотношении $\varepsilon_K/\varepsilon_R - \lambda_{opt} = 620$ нм относительно анионита. Аналогично проводили эксперимент для второй пробы. Содержание свинца определяли, по уравнению: $\Delta A = 0,024 + 0,025 \cdot m_{Pb}$, мкг/дм³ продукта или, пользуясь графическим вариантом метода добавок. Проверку правильности полученных данных осуществляли методом "введенено-найдено". Сходимость результатов, полученных с помощью новой методики и стандартной, подтверждает достоверность их. Результаты определения свинца и статистическая обработка их представлены в табл. 2.

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

Объект анализа;	Введено Pb, мкг	Найдено Pb, мкг (А)	S _r	Найдено Pb, мкг (Б)	S _r
Мин.вода	—	1,30 ± 0,23	0,07	1,27 ± 0,14	0,04
«Труска- вецкая	1,0	1,28 ± 0,16	0,05	1,30 ± 0,23	0,07
	1,5	1,32 ± 0,29	0,09	1,28 ± 0,16	0,05

В случае отсутствия ультразвуковой установки оптическую плотность измеряют через 12 часов контакта фаз в тех же условиях.

Выводы

Таким образом разработана новая методика ТФС определения свинца, которая по селективности и экспрессности превосходит известные аналогичные методики, а по чувствительности не уступает лучшим из них. Методика апробирована 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 Pb (II) с ТФ МТС позволяют пополнить банк данных по исследованию химизма комплексообразования свинца с МТС в фазе полимерного ионообменника.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии.- М.: Высшая школа, 1968. 279 с.
2. Брыкина Г.Д., Марчак Т.В., Крысина Л.С. Хвостова В.П., Белявская Т.А. // Журн.аналит.химии. – 1982. – Т. 37. № 10. С.1841.
3. Брыкина Г.Д., Степанова Н.Л., Стефанов А.В., Крысина Л.С., Белявская Т.А. // Журн. аналит. химии. – 1983. – Т. 38. № 1. С. 33.
4. Брыкина Г.Д., Агапова Г.Ф., Калинина В.Ф., Крысина Л.С. // Журн.аналит.химии. – 1988. – Т. 43. № 8. С.1461.
5. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. // Журн. аналит. химии. – 1995. – Т. 50. № 5. С. 484.
6. 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.

7. Запорожець О.А., Петруньок Н.І. Сухан В.В., Тилтін А.К. // Укр.хім. журн. – 1998. – Т.64. № 9. С. 50.
8. Костенко Е.Е. // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55. № 7. С. 719.
9. Костенко Е.Е., Христиансен М.Г., Бутенко Е.Н. Химия и технология воды. – 2002. – Т. 24. № 6. С. 558.
10. Костенко Е.Е., Штокало М.Й. // Журн.аналит.химии. – 2004. – Т. 59. № 12. С.1276.
11. Костенко Є.Є., Штокало М.Й. // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2006. – Т. 6. № 24. С. 45.
12. Костенко Є.Є., Штокало М.Й., Бутенко О.М., Іванова С.М. // Наук.записки Тернопільського нац. пед.ун-ту. Сер. Хімія. – 2006. – Вип. 10. С.20.
13. Марчак Т.В., Брыкина Г.Д., Белявская Т.А. // Журн.аналит.химии. – 1981. – Т.36. № 3. С. 513.
14. Николаева Т.М., Лазарев А.И. // Заводская лаборатория. – 1992. – Т. 58. № 10. С. 10.
15. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. 475 с.
16. Пилипенко А.Т., Сафонова В.Г., Закревская Л.В. // Журн. аналит. химии. – 1989. – Т. 44. № 9. С. 1594.
17. Скопенко В.В., Трофимчук А.К., Зайцев В.Н. // Журн. неорг. химии. – 1982. – Т. 27. № 10. С. 2579.
18. Трофимчук А.К. // Укр.хим. журн. – 1990. – Т. 56. № 9. С. 930.
19. Холин Ю.В., Зайцев А.Н., Донская Н.Д. // Журн. неорг.химии.1990. – Т. 35. № 6. С. 1569.
20. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. – Днепропетровск: РИЦ Днепропетр. Ун-та, 2001. 263 с.

DETERMINATION OF Pb(II) BY SOLID-PHASE SPECTROPHOTOMETRY USING METHYLTHYMOL BLUE

Kostenko Ye.Ye.

National university of food technologies, Kiev

The chemistry of Lead complexing with the Methylthymol Blue in solid - phase has been considered. Conditional constant of solid-phase complex stability has been calculated. The obtained theoretical data were used for development of a new procedur for Pb (II) determination.