

Ф.О. Чмиленко, Л.П. Жук, Н.М. Смітюк, М.В. Воевудський, А.О. Топорницька

ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ ПЛЮМБУМУ(II) В ВОДНИХ РОЗЧИНАХ З МОДИФІКОВАНИМ БІСАЗОБАРВНИКОМ СТИЛЬБАЗО

Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Розроблена методика фотометричного визначення плюмбуму (II) в водних розчинах за реакцією з модифікованим хітозаном бісазобарвником стильбазо. Застосування хітозану зменшує межу винайдення до 0,04 мкг/мл проби та розширяє інтервал концентрацій до верхньої – 20 мкг/мл проби.

Вступ

За обсягами викидів в атмосферу Плюмбум посягає перше місце серед токсичних елементів. Розробка надійних методик контролю за вмістом цього металу, токсичного в усіх своїх водо-, кисло- і лугорозчинних формах – одна з актуальних задач у сфері охорони навколишнього середовища і здоров'я людини. Це пов'язано з високими темпами його техногенного накопичення в питній воді, ґрунті, повітрі, харчових продуктах. Сьогодні з цією метою застосовують весь існуючий арсенал фізичних, хімічних і фізико-хімічних методів аналізу [1]. Застосування того чи іншого методу обумовлено вмістом Плюмбуму в аналізованому об'єкті, а також необхідною точністю, часом визначення і оснащенням лабораторій. Фотометричний метод аналізу поєднує надійність і універсальність з простотою та доступністю. Реагент дитизон, рекомендований у більшості методик, вимагає очищення усіх реактивів, що

здійснюється чотирихлористим карбоном. Крім того, необхідно жорстко контролювати рН, що пов'язано зі здатністю дитизона реагувати з більшістю металів і погіршує надійність результатів та збільшує час аналізу. Методики з дифенілкарбазоном і дифенілкарбазидом тривалі і не дуже точні. Спектри поглинання ксиленолового жовтогогарячого перебиваються зі смугами хелату, його застосування вимагає попереднього відокремлення супутних елементів [2]. Схожі недоліки [3] і у випадку пірідилазорезорцину. Попереднє переведення плюмбуму(II) в ацететну форму знижує межу визначення з ксиленоловим жовтогогарячим до 4,13 мкг/мл, а сорбція на катіоніті покращує селективність [4]. В табл. 1 [2] наведені реагенти, використання яких відзначається низькою межею визначення Плюмбуму в різноманітних об'єктах. Проте, майже завжди, це екстракційно-фотометричні методики. Якщо ж фотометрують водні розчини, стикаються з перешкодами

Таблиця 1

Характеристика комплексів, що застосовують для фотометричного визначення Плюмбуму

Реагент	λ_{\max} , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	Межа визначення, мкг/мл	Реакція використана для аналізу	
3,3'-Диметилнафтідин	567	–	0,02	Розчинів	
1,10-Фенантролін, еозин	545	11,0	0,02	Повітря	
мезо-Тетрафенілпорфірин-тетрасульфоновна кислота	464	27,5	0,02	Розчинів	
Дикетогідринділіден-дикетогідриндіамин	550	4,0	0,50	Фармацевтичних препаратів	
Калій іодид, малахітовий зелений	642	6,4	0,10	Плівки напівпровідників	
Гліцинтимоловий синій, дифенілгуанідин	560	1,1	0,12	Латунь	
2,4-Діоксидитіобензойна кислота	410	4,3	0,20	Дифузантів	
Бромпірогаллоловий червоний, бромід цетилпірідинію	630	2,6	0,40	Металевих сплавів	
Тетраокси- <i>n</i> -бензохінон	560	–	0,30	Повітря	
Фенілфлуорон	510 при рН 9-10	540	0,2	0,50	Промстоків, рослин, ґрунтів
	560 при рН 5,5-5,6	2,5	0,60	Розчинів	

з боку численних катіонів і аніонів.

Для досягнення гарних результатів аналізу малого вмісту Свинцю сьогодні все частіше застосовують сорбційне відокремлення і концентрування [4–9].

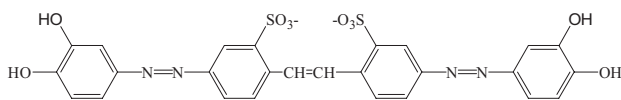
Стильбазо – хелатний бісореагент, але в літературі взаємодія з Свинцем зазначена лише як заважаючий вплив при визначенні вольфраму в нейтральному середовищі [10]. Завдяки своїм унікальним властивостям хітозан знайшов використання у багатьох галузях медицини, косметології, фармацевтичної та харчової промисловостей. Наявність електронодонорних аміно- і гідроксильних груп, широкі можливості введення різних іоногенних груп кислотного і основного характеру, роблять хітозан здатним до утворення ним, як полімерним лігандом, комплексів з різними металами (Нікель, Хром, Цинк, Меркурій і Кадмій), здатних акумулюватися живими організмами і поширює застосування в аналітичній хімії, хроматографії, біотехнологічних процесах. Визначено, що його комплекси з свинцем(II) мають гідрокси-місточкову структуру в розведеному розчині формиатної кислоти при рН 7 [11, 12].

Метою даної роботи було отримання аналітичної форми для фотометричного визначення мікрограмових кількостей свинцю(II), яке не потребувало би використання органічних розчинників.

Експериментальна частина

Реагенти

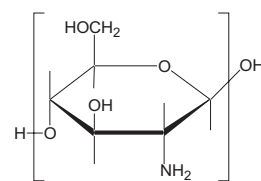
Стильбазо (СБ) – $C_{26}H_{20}O_{10}N_4S_2$; M_r 612,56



Вихідний розчин стильбазо концентрації $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л готували розчиненням точної навжки 0,0122 г у 25 мл води.

Зразок хітозану (ХТ) – (ТУ 6-09-05-296-76, фірма «Химмед» Росія), отриманий лужним деацетилюванням крабового хітину (ступінь деацетилювання ~95% з середньогідродинамічною молярною масою $M_h=1,6 \cdot 10^5$). Вихідний розчин ХТ концентрації $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л готували перемішуванням точної навжки протягом 8–10 год у 100 мл 0,25 М розчину ацетатної кислоти при кімнатній температурі. Нагрівали до повного розчинення хітозану. Охолоджували і доводили до міткі тією ж кислотою. Робочі розчини готували розведенням вихідних розчинів безпосередньо

перед дослідженням.



Свинець нітрат $Pb(NO_3)_2$ марки «х.ч.».

Вихідний розчин солі свинцю(II) концентрації $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л готували розчиненням точної навжки перекристалізованої солі 0,1690 г в 50 мл дистильованої води.

Для регулювання кислотності середовища використані реагенти кваліфікації „х.ч.“: хлоридна або сульфатна кислоти та натрій гідроксид.

Обладнання

Контролювали значення рН розчинів за допомогою іономіра універсального ЕВ–74 з індикаторним скляним електродом ЕСЛ – 6307 ТУ 25.05.2234-77 і хлоридосрібним електродом порівняння ЕВЛ – 1МЗ.

Спектри поглинання розчинів реєстрували на спектрофотометрі SPECORD M-40 (Німеччина) проти холостого, що містить усі реагенти, крім іонів Свинцю. Спектрофотометр СФ-26 використовували для вимірювання пропускання та оптичної густини розчинів в області 350–800 нм.

Результати досліджень і їх обговорення

Для дослідження впливу хітозану на властивості СБ вивчили спектри поглинання розчинів барвника у його відсутності та присутності при різних значеннях рН (табл. 2, рис. 1). При введенні у розчини СБ хітозану змінюються спектральні характеристики форм барвника та інтервали кислотності існування.

Наявність батохромних зсувів максимуму смуг поглинання розчинів барвника в присутності хітозану на 30–40 нм та зміна оптичної густини свідчать про їх взаємодію. Максимальні відмінності в спектрах ($\Delta\lambda=130$ нм) спостерігаються при рН 8,0. Взаємодія супроводжує зміну кислотних властивостей барвника: $\Delta pH_{1/2}$ складає для форм $H_4R_2^{2-}$ та $H_3R_3^{3-}$ 3,00 та 1,50 відповідно. Це пояснюється тим, що аміногрупа хітозану зв'язує протон гідроксогрупи, яка знаходиться в п-положенні до азогрупи, і утворюване полярне супряження з акцепторною групою стабілізує цю структуру. Спорідненість аміно-групи до протону приводить до його відщеплення від стильбазо в більш кислій області.

Таблиця 2

Хіміко-аналітичні характеристики стильбазо у відсутності та присутності хітозану

Інтервал рН	$\lambda_{СБ}$, нм	$\epsilon_{СБ} \cdot 10^{-4}$	Інтервал рН	$\lambda_{СБ+ХТ}$, нм	$\epsilon_{СБ+ХТ} \cdot 10^{-4}$	рК _{СБ}	рН _{(1/2)СБ+ХТ}
>10	401	2,18	>7	430	1,95	7,75	4,75
<8	500	2,50	<5	530	2,63	8,75	6,25

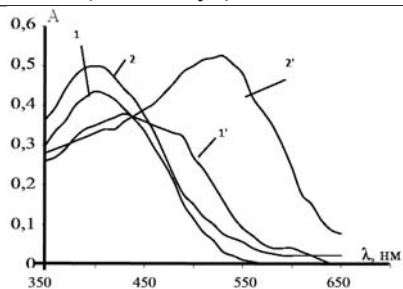


Рис. 1. Спектри поглинання розчинів СБ (1, 2) та розчинів СБ-ХТ (1', 2') при різних значеннях рН середовища; 1, 1' – рН 4,0; 2, 2' – рН 7,0; $C_{\text{СБ}}=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{ХТ}}=2 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $l=1,0$ см; Specord M-40

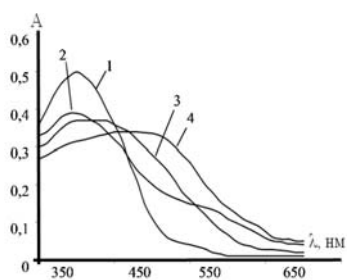


Рис. 2 - Спектри поглинання розчинів СБ (1), СБ – Рb(II) (2), СБ –ХТ (3), СБ –ХТ – Рb(II) (4) при рН 5,5. $C_{\text{СБ}}=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{ХТ}}=7 \cdot 10^{-8}$ моль/л; $C_{\text{Рb(II)}}=4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l=1,0$ см; Specord M-40

Методом насичення визначено співвідношення стильбазо : хітозан, яке складає 16:1, 1:4 та 1:28 на одну мономерну ланку поліелектроліту. Це свідчить про те, що зв'язування відбувається не тільки за рахунок іонних, а й додаткових гідрофобних взаємодій, що притаманно специфічним іонним асоціатам.

Нову аналітичну форму на основі стильбазо, модифікованого хітозаном, застосовано для вивчення комплексоутворення з іонами пловбуму(II). Визначені умови утворення комплексу (рН, концентрації реагентів та їх кількості, час досягнення рівноваги), співвідношення компонентів у ньому та області, де зберігається закон Бугера-Ламберта-Бера (рис. 3–5).

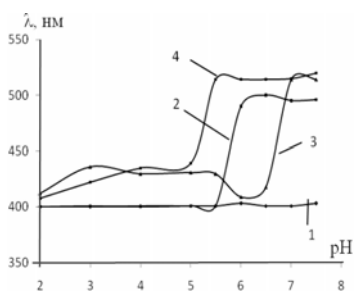


Рис. 3. Графічна залежність положення максимуму смуги поглинання розчинів СБ (1), СБ – Рb(II) (2), СБ –ХТ (3), СБ – ХТ – Рb(II) (4) від рН. $C_{\text{СБ}}=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{ХТ}}=7 \cdot 10^{-8}$ моль/л; $C_{\text{Рb(II)}}=4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l=1,0$ см; Specord M-40

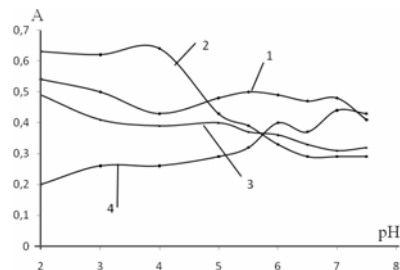


Рис. 4. Залежність оптичної густини розчинів СБ (1), СБ – Рb(II) (2), СБ – ХТ (3), СБ-ХТ-Рb(II) (4) при рН 5. $C_{\text{СБ}}=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{ХТ}}=7 \cdot 10^{-8}$ моль/л; $C_{\text{Рb(II)}}=4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\lambda_{1,2}=400$ нм; $\lambda_3=430$ нм; $\lambda_4=514$ нм; $l=1,0$ см; Specord M-40

З рисунків видно, що комплексоутворення СБ з іонами Рb(II) починається при значеннях рН більше 5,5, тоді як у присутності ХТ цей процес спостерігається вже при рН=2,0, а при рН понад 5,0 утворюється комплексна сполука з найбільшими відмінностями в спектрах, що дає можливість використати отримані результати в аналітичних цілях. Комплекси вивчали при рН 5,5, де спектри поглинання подвійних і потрійних систем відрізняються максимально.

За цих умов Рb(II):СБ відносяться як 4:1 та 2:1, тоді як в потрійному комплексі в області малих концентрацій СБ утворювані комплекси мають співвідношення Рb(II):СБ:ХТ 8:1:2 та 4:1:1, в області більших концентрацій, співвідношення становлять 2:1:2, 1:1:1 та 1:1:2.

Комплекси утворювалися незалежно від порядку зливання і рівновага встановлювалася одразу та не змінювалася протягом декількох діб. Завдяки наявності комплексів різного складу, близьких за спектральними характеристиками, побудовано градувальну залежність, лінійність якої спостерігається в широкому інтервалі концентрацій від $2 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (0,04–20,00) мкг/мл. Обчислене рівняння градувального графіка $y=0,004 \cdot C+0,056$ з коефіцієнтом кореляції 0,986.

Методику спектрофотометричного визначення вмісту Рb(II) в витяжках ґрунтів використано для кількісного оцінювання потенційного запасу рухливих форм. При аналізі ґрунтів як екстрагенти можна застосовувати різні розчини: для визначення водорозчинних форм – дистильовану воду, при оцінюванні обмінних форм – 1 М розчини калій хлориду, актуального запасу – 1 М розчини ацетатної кислоти або буферного розчину з рН 4,5–4,7, потенційного запасу – 1 М розчини хлоридної або нітратної кислот. Визначення важких металів, зокрема Плюмбуму, в ґрунтових витяжках через їх низький вміст рекомендовано проводити атомно-абсорбційним методом. Застосування стильбазо, модифікованого хітозаном, дозволило знизити межу спектрофотометричного визначення Плюмбуму та провести оцінювання

вмісту актуального запасу в чорноземі звичайно-му [13].

Фотометричне визначення вмісту Плюмбуму(II) в хлоридній ґрунтовій витяжці

Для отримання ґрунтової витяжки 3,00 г чорнозему звичайного зважували на аналітичних вагах, поміщали в конічну колбу на 200 мл. Наважку ґрунту заливали 30 мл 1 М хлоридної кислоти, перемішували та струшували протягом однієї години на ротаторі. Для проведення визначення вмісту іонів свинцю розчин відфільтровували. У мірні колби ємкістю 25 мл вносили по 6,5 мл розчину стильбазо з концентрацією $8 \cdot 10^{-5}$ М, по 1,25 мл розчину хітозану з концентрацією $1,6 \cdot 10^{-7}$ М, по 5 мл кислотної витяжки ґрунту, встановлювали значення рН 5,5, доводили дистильованою водою до мітки, перемішували, та вимірювали оптичну густину розчинів при $\lambda=514$ нм. Вміст іонів свинцю визначали за рівнянням. Правильність отриманих даних перевіряли методом «введено – знайдено» та порівнянням з результатами атомно-абсорбційного визначення (табл. 3).

Таблиця 3

Результати визначення Pb(II) в хлоридній витяжці ґрунту спектрофотометричним (у вигляді комплексу Pb(II)–СБ–ХТ) та атомно-абсорбційними методами (n=5, P=0,95)

Спектрофотометрія		Атомна абсорбція	
$C_{Pb(II)}$, мг/кг	S_T	$C_{Pb(II)}$, мг/кг	S_T
1,58±0,11	0,03	1,62±0,08	0,02

Здійснено перевірку однорідності результатів, отриманих різними методами, за критерієм Фишера. Обчислений за експериментальними даними F-критерій склав 2,16; теоретичне значення F-критерію при 5% рівні значимості становить $F_{0,95; 5; 5}=6,39$. Різниця у відхиленнях величин незначима, отже, результати визначення є однорідними. Перевірка правильності запропонованої методики показала, що середнє значення результатів спектрофотометричного визначення Плюмбуму в ґрунтових витяжках близьке до результатів атомно-абсорбційного аналізу, отже запропонована методика дозволяє отримувати достовірні результати визначення.

Наведені в табл. 3 дані показують, що запропонована аналітична форма може бути використана в аналізі реальних об'єктів. Визначенню $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л Плюмбуму не заважають 500-разові кількості Fe (III) і 1000-разові кількості Hg (II), Zn (II), Co (II), Ni (II), Cd (II), Cu (II), Zr (II), Ti (II), Sn (IV) (II), Ca (II), Mg (II).

Бісазобарвник СБ вперше використаний для кількісного визначення вмісту Pb(II). Застосування хітозану зменшує нижню межу визначення до

0,04 мкг/мл проби та розширяє інтервал концентрацій до верхньої – 20 мкг/мл.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. – М.: Химия, 1996. – 319 с.
2. Полянский Н.Г. Аналитическая химия элементов. Свинец. – М.: Наука, 1986. – 357 с.
3. Швоева О.П., Дедков В.Т., Саввин С.Б. Анионные комплексы свинца на твердой фазе волокнистых наполненных материалов в реакции с 4-(2-пиридилазо)резорцином // Журн. аналит. химии. – 2001. – Т.56. – № 4. – С.425-428.
4. Кулешова Н.В., Савина Л.А. Фотометрическое определение свинца в водных растворах по реакции с ксиленоловым оранжевым // Вестник Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского. Серия: Химия. – 2004. – С.219-224.
5. Краснов А.И., Смирнов А.Н., Кляев В.И. Фотометрическое определение свинца(II) с помощью мета-крезол-фталексона S. // Вопр. биологии, экологии, химии и методики обучения. – Саратов: ООО «Стройтехсервис-С». – 2003. – Вып.6. – С.168-170.
6. Сорбционно-фотометрическое определение свинца в объектах окружающей среды / Р.К. Чернова, Л.М. Козлова, Е.М. Спиридонова, Л.В. Бурмистрова // Журн. аналит. химии. – 2006. – Т.61. – № 8. – С.824-830.
7. Малахова Н.М., Никителова Е.М., Савенко Г.И. Фотометрическое определение свинца(II) в природных объектах с его предварительным сорбционным концентрированием // Химия и технология воды. – 1990. – Т.12. – № 7. – С.627-629.
8. Веригина К.В. Методы определения микроколичеств элементов в почвах и растениях. – М.: Изд-во АН СССР, 1987. – 336 с.
9. Костенко Е.Е. Твердофазное спектрофотометрическое определение свинца с хромазуолом S // Журн. аналит. химии. – 2010. – Т.65. – № 4. – С.377-381.
10. Голубцова З.Г., Лебедева Л.И., Твероянович З.И. Фотометрическое определение вольфрама в солях с реагентом стильбазо // Проблемы современной аналит. химии. – 1981. – Вып.1. – С.40-45.
11. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / Ред. К.Г. Скрыбина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. – М.: Наука, 2002. – 368 с.
12. Гальбрайт, Л.С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение // Соросовский образовательный журн. – 2001. – Т.7. – № 1. С.51-56.
13. Чмиленко Ф.О., Смітюк Н.М. Аналітична хімія ґрунтів: навч. посібник. – Д.: Дніпропетровський нац. ун-т, 2005. – 156 с.

Надійшла до редакції 26.12.2012