

М. Г. Щербина, О. В. Костюк, М. В. Іщенко, С. А. Куліченко

Комплексне використання катіонної поверхнево-активної речовини для визначення залишкових кількостей міді на поверхнях

(Представлено членом-кореспондентом НАН України В. М. Зайцевим)

Встановлено можливість використання цетилпіридиній хлориду для стабілізації колоїдно-хімічного стану розчинів діетилдитіокарбамату міді, змивання залишкових кількостей міді з аналізованої поверхні та як утворювача фази-колектора при концентруванні. Показано раціональне поєднання катіоноактивних міцелярних фаз із спектрофотометричним, атомно-абсорбційним та кольориметричним методами детектування. Розроблено гібридну методику з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням у рідку катіоноактивну фазу, що апробована при визначенні залишкових кількостей міді на поверхні ягід винограду після їх обробки фунгіцидом.

Здатність розчинів неіонних поверхнево-активних речовин (ПАР) утворювати гетерофазні системи при температурі помутніння застосовується в практиці аналізу для вилучення та розділення мікрокомпонентів [1]. Перспективність використання неіонних міцелярних фаз у методах концентрування зумовлена досягненням високих коефіцієнтів концентрування та легкістю поєднання з фізико-хімічними методами визначення. Однак необхідність нагрівання розчинів неіонних ПАР обмежує застосування таких систем при визначенні лабільних субстратів.

Альтернативою екстракції фазами неіонних ПАР виступають низькотемпературні фазові переходи у розчинах іонних ПАР. Крім дії температури, фазове розшарування у розчинах іонних ПАР стимулюють введенням електролітів та органічних модифікаторів [2, 3]. Однак домішки електролітів сприяють утворенню кристалічних осадів іонних ПАР великого об'єму, використання яких для цілей концентрування є обмеженим. Серед досліджених органічних модифікаторів найбільш ефективною виявилась саліцилова кислота (H_2Sal), введення якої у розчини іонних ПАР сприяє формуванню компактних рідких міцелярних фаз при кімнатній температурі [4]. Такі фази технологічно зручні та забезпечують високі параметри концентрування.

Мідь є важливим біоелементом, в організмі людини сприяє синтезу гемоглобіну і сполучної тканини, входить до складу багатьох ферментів. Тому визначення вмісту міді в об'єктах довкілля є традиційно важливим аналітичним завданням.

Визначення вмісту міді зазвичай проводять спектрофотометрично у вигляді комплексу з діетилдитіокарбаматом (ДДТК); поширеними методами визначення міді є також атомна абсорбція [5] та кольориметрія [6]. Останнім часом для кількісного кольориметричного визначення мікрокомпонентів застосовують сканери та комп'ютерні програми обробки зображень [7].

Мета нашого дослідження — розробка гібридних методик визначення міді з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням у рідкі катіоноактивні фази цетилпіридиній хлориду (ЦПХ) з фотометричним, атомно-абсорбційним (ААС) та кольориметричним варіантами детектування.

Об'єкти та методи дослідження. У ході роботи використовували ЦПХ (“Merck” з вмістом основної речовини >99%), H_2Sal , ДДТК кваліфікації “ч. д. а.”; їх робочі розчини готували з відповідних точних наважок у дистильованій воді. Робочий розчин міді з концентрацією 15 мг/л отримували розчиненням перекристалізованого $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ “ч. д. а.” у підкисленому дистилаті. Точний вміст міді у розчині визначали титриметрично [8]. Розчин HNO_3 готували за фіксаналом.

Кислотність розчинів контролювали за допомогою рН-метра “рН 340” із скляним електродом ЕСЛ-43–07. Спектри поглинання розчинів вимірювали на спектрофотометрах “СФ-46” та “КФК-3”. ААС визначення міді проводили на спектрометрі “Сатурн” (горюча суміш пропан-бутан-повітря). Вимірювання кольориметричних характеристик міцелярних екстрактів здійснювали за допомогою сканера “Mustek Scanner 1200 UB”. Отримані міцелярні екстракти переносили у спеціальну кювету (закріплене на тонкому скельці фторопластове кільце ($D = 1,5$ см)), поміщали в сканер та проводили сканування. Кількісну оцінку яскравості каналів кольору відсканованих міцелярних екстрактів визначали в програмі Adobe Photoshop 7.0.

Умови вилучення та визначення залишкових кількостей міді на ягодах та плодах у роботі розробляли з використанням фунгіциду “Чемпіон” (~77% діючої речовини на основі гідроксиду міді; 30 г препарату розчиняють в 0,5 л води з подальшим розведенням до 8–10 л).

Методика міцелярно-екстракційного концентрування. Водні розчини ЦПХ, які містили необхідні компоненти, поміщали в калібровані мірні пробірки об'ємом 10 мл, закріплювали в штативі, занурювали у водяну баню і нагрівали до гомогенізації. Потім розчини охолоджували у водній (льодяній) бані до повного фазового розділення та декантували водну фазу.

Результати дослідження та їх обговорення. При охолодженні індивідуальних розчинів ЦПХ утворюється кристалічний осад, об'єм якого зі збільшенням вмісту ПАР зростає. Введення H_2Sal у нейтральні та слабокислі розчини ЦПХ приводить до утворення малорозчинного асоціату саліцилат аніона з катіоном цетилпіридинію. З іншого боку, введення H_2Sal у кислі розчини ЦПХ (рН 1) сприяє формуванню в системі компактних рідких катіоноактивних фаз при кімнатній температурі. Такі фази забезпечують ефективне вилучення субстратів, високі коефіцієнти концентрування і були використанні у роботі для міцелярної екстракції комплексу Cu з ДДТК.

Мідь з ДДТК в інтервалі рН 1–12 дає малорозчинні комплекси жовтого кольору із співвідношенням компонентів $Cu : ДДТК 1 : 2$ [9]. Максимальний вихід комплексу спостерігається при рН 1,0–3,5, що збігається з умовами формування модифікованої саліциловою кислотою катіонної фази ЦПХ.

У ході дослідження було виявлено здатність цетилпіридиній хлориду стабілізувати колоїдо-хімічний стан розчинів $Cu - ДДТК$. Встановлено, що стабілізуюча дія катіонної ПАР пояснюється гальмуванням агрегації нерозчинного у воді комплексу, що підтверджується значним впливом порядку зливання на стан системи. Так, першочергове введення ЦПХ у систему сприяє солюбілізації комплексу та запобігає утворенню осаду. З іншого боку, введення катіонної ПАР до утвореного осаду діетилдитіокарбамату міді до стабілізації системи не призводить.

При взаємодії Cu з ДДТК у присутності ЦПХ спостерігається утворення комплексу жовтого кольору ($\lambda_{max} = 440$ нм), спектри поглинання якого не змінюються протягом кількох годин (рис. 1). Максимум поглинання розчинів $Cu - ДДТК$ у присутності ПАР узгоджується

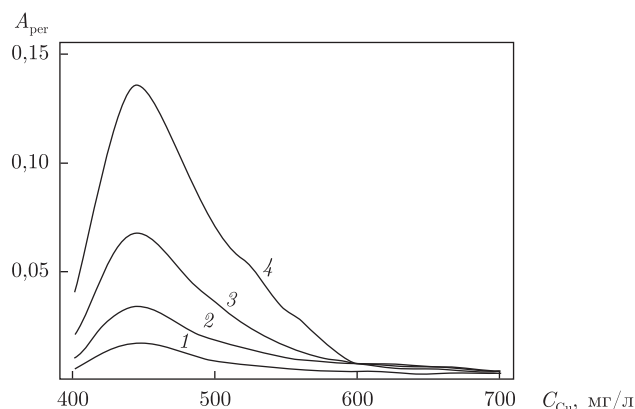


Рис. 1. Спектри поглинання розведених міцелярних екстрактів комплексу $\text{Cu} - \text{ДДТК}$. $C_{\text{ДДТК}} = 8 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{ЦПХ}} = 0,01$ моль/л; $C_{\text{H}_2\text{Sal}} = 0,01$ моль/л; C_{Cu} , моль/л: $5 \cdot 10^{-6}$ (1), $1 \cdot 10^{-5}$ (2); $2 \cdot 10^{-5}$ (3); $4 \cdot 10^{-5}$ (4); рН 1; $l = 0,5$ см; розчин порівняння — холоста проба

ся з наведеними в літературі λ_{max} комплексу в органічних розчинниках [10]. Комплекс $\text{Cu} - \text{ДДТК}$ кількісно переходить у катіонну міцелярну фазу при одноразовій екстракції.

На підставі отриманих даних розроблено методику визначення міді з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням з подальшим фотометричним, ААС або кольорометричним детектуванням.

Методика визначення міді. У мірні пробірки об'ємом 10 мл вносили 1 мл 0,1 моль/л розчину ЦПХ, 2,5 мл 0,04 моль/л саліцилової кислоти, 1,0 мл $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину ДДТК, аліквотну частину аналізованого розчину, встановлювали рН 1 HNO_3 , доводили до мітки дистильованою водою та проводили міцелярно-екстракційне концентрування. Вміст міді в отриманих екстрактах визначали відповідним методом за градуювальним графіком.

Побудова градуювального графіка. У 6 мірних пробірок об'ємом 10 мл вносили всі необхідні компоненти в зазначених у методиці кількостях, додавали 0; 0,2; 0,4; 0,9; 1,7 та 2,5 мл робочого розчину міді з концентрацією 15 мг/л та проводили міцелярно-екстракційне концентрування. При фотометричному та ААС детектуванні отримані міцелярні фази об'ємом $\sim 0,5$ мл розбавляли водою до 2,5 мл та проводили відповідні вимірювання.

При фотометричному детектуванні вимірювали світлопоглинання розведених екстрактів при $\lambda = 440$ нм у кюветі з $l = 0,5$ см; розчин порівняння — холоста проба. При кольорометричному визначенні міді міцелярні екстракти переносили у кювету та вимірювали їх характеристики кольору за допомогою сканера при 150 dpi. Найбільш чутливим до зміни вмісту міді виявився В-канал кольору екстракту. При цьому із збільшенням концентрації Cu(II) яскравість В-каналу зменшується. Така залежність найкраще описується експонентою першого порядку типу: $B = Y_0 + A \cdot \exp(-C/t)$, де Y_0 , A , t — параметри регресії, C — концентрація визначуваного мікрокомпонента. Зазвичай залежність лінеаризують у допоміжних координатах $\ln(A/(B - Y_0)) - C/t$ [7]. Розроблену методику було апробовано при аналізі модельних розчинів з відомим вмістом міді. Дані табл. 1 демонструють достатню правильність і точність отриманих результатів.

Незважаючи на широкий асортимент органічних пестицидів, мідьвмісні фунгіциди широко застосовуються у сільському господарстві для боротьби з хворобами плодово-ягідних культур. Як правило, діючою речовиною у таких препаратах є гідроокис, хлорокис та сульфат міді. При відсутності дощів на плодах залишається певна кількість міді, яка викликає

ряд захворювань. Тому моніторинг вмісту міді на поверхні овочів та фруктів є доцільним. Здатність ПАР до змивання аналіту використали в роботі при визначенні міді на поверхні винограду.

На прикладі фунгіциду “Чемпіон” у роботі дослідили ефективність змивання залишкових кількостей міді з поверхні ягід різними елюентами (H_2Sal , HNO_3 , ЦПХ, ЦПХ – H_2Sal , ЦПХ – HNO_3 , ЦПХ – ДДТК, ЦПХ – ДДТК– H_2Sal або ЦПХ – ДДТК– H_2Sal – HNO_3). Ступінь змивання міді елюентом оцінювали як співвідношення кількості змитої міді до кількості міді на поверхні ягоди.

Встановлено, що ступінь змивання міді з поверхні розчином H_2Sal збільшується із зменшенням кислотності і досягає максимуму при рН 6, що відповідає умовам утворення саліцилату міді, однак не збігається з умовами формування катіонної фази та міцелярної екстракції комплексу Cu – ДДТК. З цих міркувань досліди по змиванню міді з поверхні винограду проводили при рН 1. Серед досліджених елюентів найкраще показав себе розчин HNO_3 – ЦПХ, який забезпечує практично кількісне змивання міді (табл. 2).

Отримані дані дозволили розробити методику визначення залишкових кількостей міді на поверхні плодово-ягідних культур. Попередньо встановили, що фотометричному та кольорометричному визначенню міді з ДДТК заважає вісмут та 10-разовий надлишок заліза; однак ці метали до складу фунгіцидів на основі міді не входять.

З метою забезпечення максимального коефіцієнта абсолютного концентрування було оптимізовано умови отримання рідких катіоноактивних фаз з об’єму 50 мл. Встановлено, що максимальне стиснення проби ($K = 50$) досягається з розчинів з концентрацією ЦПХ та H_2Sal 0,005 моль/л.

Методика визначення міді на поверхні плодово-ягідних культур. Взятую для аналізу пробу (ягоди, плоди, листя) поміщали у мірний стакан, додавали 50 мл суміші ЦПХ – HNO_3 з концентраціями 0,005 моль/л та 0,1 моль/л відповідно; систему перемішують кілька

Таблиця 1. Результати визначення міді у модельних розчинах

Введено Cu , мг/кг	Знайдено Cu методами		
	спектрофотометрії, мг/кг; Sr	ААС, мг/кг; Sr	кольорометрії, мг/кг; Sr
0,64	0,62 ± 0,04; 0,024	0,62 ± 0,05; 0,037	0,66 ± 0,03; 0,017
1,90	1,93 ± 0,06; 0,013	1,92 ± 0,04; 0,008	1,95 ± 0,05; 0,010
3,17	3,13 ± 0,05; 0,007	3,13 ± 0,06; 0,008	3,15 ± 0,04; 0,005

Примітка. $C_{ДДТК} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{ЦПХ} = 0,01$ моль/л; $C_{H_2Sal} = 0,01$ моль/л; рН 1; $n = 3$, $p = 0,95$.

Таблиця 2. Ефективність змивання міді з поверхні винограду

Елюент	Ступінь змивання, %
H_2Sal	55
HNO_3	Не визн.*
ЦПХ	50
ЦПХ– H_2Sal	40
ЦПХ– HNO_3	98
ЦПХ–ДДТК	40
ЦПХ–ДДТК– H_2Sal	30
ЦПХ–ДДТК– H_2Sal – HNO_3	32

Примітка. $C_{ДДТК} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{ЦПХ} = 0,01$ моль/л; $C_{H_2Sal} = 0,01$ моль/л; рН 1; $V=10$ мл.

* Через вимушену зміну порядку зливання компонентів отримані міцелярні екстракти були каламутними.

Таблиця 3. Результати визначення залишкових кількостей міді на поверхні винограду

Нанесено Cu, мг/кг	Знайдено Cu методами		
	спектрофотометрії, мг/кг; Sr	ААС, мг/кг; Sr	кольорометрії, мг/кг; Sr
0,69	0,71 ± 0,04; 0,024	0,65 ± 0,09; 0,050	0,68 ± 0,03; 0,018
1,25	1,27 ± 0,06; 0,020	1,21 ± 0,07; 0,022	1,27 ± 0,04; 0,014
2,12	2,15 ± 0,09; 0,018	2,14 ± 0,05; 0,010	2,14 ± 0,06; 0,012

Примітка. $C_{\text{ДДТК}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{ЦПХ}} = 0,01$ моль/л; $C_{\text{H}_2\text{Sal}} = 0,01$ моль/л; рН 1; $n = 3$; $p = 0,95$.

хвилин та видаляють пробу. До отриманого розчину додають 0,238 г H_2Sal і 0,0017 г ДДТК та перемішують на мішалці при нагріванні до повного розчинення компонентів. Розчин поступово охолоджують до кімнатної температури та після фазового розшарування водну фазу декантують. Визначення вмісту міді в екстракті проводять фотометричним, ААС або кольорометричним методами.

Правильність результатів аналізу перевіряли шляхом визначення залишкового вмісту міді на поверхні ягід винограду. Дані табл. 3 показують високу ефективність змивання та надійність визначення мікрокомпонента. Межа виявлення (МВ) міді на поверхні винограду за розробленою методикою з фотометричним детектуванням становить 0,2 мг/кг. У присутності ЦПХ метрологічні характеристики ААС визначення міді покращуються, що сприяє зниженню МВ до 0,01 мг/кг. Зменшення МВ при кольорометричному детектуванні до 0,005 мг/кг досягається за рахунок реалізації в системі високих коефіцієнтів абсолютного концентрування, оскільки необхідності у розбавленні міцелярних екстрактів немає. За простотою і швидкістю виконання та сукупністю метрологічних характеристик методика кольорометричного визначення міді з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням є найкращою з розроблених.

Таким чином, нами показано одночасне використання катіонного ЦПХ для стабілізації колоїдно-хімічного стану розчинів малорозчинної аналітичної форми, для змивання залишків міді з поверхонь та як утворювача фази-колектора. Розроблено гібридну методику визначення міді з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням у рідку міцелярну фазу з фотометричним, ААС та кольорометричним методами детектування.

1. Штыков С. Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. – 2002. – **57**, № 10. – С. 1018–1028.
2. Kolesnikova E. N., Glukhareva N. A. The influence of an electrolyte on micelle formation in aqueous solutions of sodium monoalkyl sulfosuccinates // Rus. J. Phys. Chem. A. – 2009. – **83**, No 12. – P. 2322–2324.
3. Roy B. K., Mouluk S. P. Functions of hydrotropes (sodium salicylate, proline, pyrogallol, resorcinol and urea) in solution with special reference to amphiphile behaviors // Colloid. and Surfaces A. – 2002. – **203**, No 1–3. – P. 155–166.
4. Kulichenko S. A., Starova V. S. Phase separation in the sodium dodecylsulphate solutions in the presence of salicylic acid // Chem. Pap. – 2010. – **64**, No 1. – P. 98–105.
5. Blas O. J., Paz J. L. P., Méndez J. H. Indirect determination of diethyldithiocarbamate by atomic absorption spectrometry with continuous extraction: application to the determination of the fungicide ziram // J. Anal. At. Spectrom. – 1990. – **5**. – P. 693–696.
6. Иванов В. М., Кочелаяева Г. А. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение меди в водах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2001. – **42**, № 2. – С. 103–105.
7. Дмитриенко С. Г., Аляри В. В., Свиридова О. А., Золотов Ю. А. Использование реакций диазотирования и азосочетания с участием пенополиуретана для определения нитрит-ионов с помощью спектроскопии диффузного отражения и цветометрических сканер-технологий // Там же. – 2004. – **45**, № 2. – С. 131–138.

8. Коростелев П. П. Приготовление стандартных растворов для химико-аналитических работ. – Москва: Наука, 1964. – 400 с.
9. Подчайнова В. Н., Симонова Л. Н. Аналитическая химия меди. – Москва: Наука, 1990. – 279 с.
10. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – Москва: Наука, 1989. – 448 с.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 20.01.2012

М. Г. Щербина, О. В. Костюк, Н. В. Ищенко, С. А. Куличенко

Комплексное применение катионного поверхностно-активного вещества для определения остаточных количеств меди на поверхностях

Изучено применение цетилпиридиний хлорида для стабилизации коллоидно-химического состояния растворов диэтилдитиокарбамата меди, смывания остаточных количеств меди с анализируемой поверхности и формирования фазы-коллектора при концентрировании. Показано рациональное сочетание катионоактивных мицеллярных фаз со спектроскопическими, атомно-абсорбционным и цветометрическим методами детектирования. Разработанная гибридная методика с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием в жидкую катионоактивную фазу апробирована при определении остаточных количеств меди на поверхности ягод винограда после их обработки фунгицидом.

M. G. Shcherbina, O. V. Kostyuk, M. V. Ishchenko, S. A. Kulichenko

Multipurpose use of cationic surfactant for the determination of copper residual quantities on the surfaces

The application of cetylpyridinium chloride for the stabilization of the colloid-chemical state of copper diethyldithiocarbamate solutions, the flushing of residual amounts of copper from the analyzed surface, and the creation of a phase-collector is investigated. The rational combination of cationic micellar phases with spectrophotometric, atomic absorption, and colorimetric detection is shown. The hybrid technique with the previous micellar extraction preconcentrating into a liquid cationic phase for the determination of residual amounts of copper on the grape surface after a fungicide treatment is suggested.