

УДК 543.064:068.52:815

## ТВЕРДОФАЗНЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПЛЮМБУ З ВИКОРИСТАННЯМ КСИЛЕНОЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО

© 2007 Є.Є.Костенко\*

Досліджено комплексоутворення Pb (II) з ксиленоловим оранжевим у фазі полімерного аніоніту АВ-17×8. Обчислена умовна константа стійкості твердофазного комплексу. Отримані результати використано для розробки методики визначення мікрокілностей Pb (II) в молоці.

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 мікрокілностей цього металу в різних об'єктах є актуальним.

Серед багатьох методів дуже ефективним в аналізі виявляється такий комбінований метод як твердофазна спектрофотометрія (ТФС), що дозволяє поєднувати сорбційне концентрування і наступне фотометричне визначення у твердій фазі. 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 дорогого 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 Pb (II) з барвниками для ТФС визначення плюмбуму

Сорбент	Реагент (М : R)	Спосіб концентрування	V/m, см <sup>3</sup> /г	τ, хв	Аналітичний сигнал (λ, нм)	М.в., мкг/см <sup>3</sup>	Література
Поліакрилнітрильне волокно, наповнене ЕДЕ-10 П	КО (1 : 1)	II c	100/0,01	10	F(R) (570)	0,004	[2]
КУ-2	Основний синій К, КJ (1 : 3 : 1)	I в, c	300/0,3	20	A(590)	0,093	[3]
AB-17	Арсеназо III (1 : 1)	I c	150/0,3	20	A(660)	0,13	[4]
AB-17	Еріохром чорний (1 : 1)	I c	300/0,3	20	A(700)	0,068	[5]
AB-17	Кислотний хромтемно синій К (1 : 1)	I c	200/0,3	20	A(520)	0,1	[6]
AB-17	Пірокатехіновий фіолетовий (1 : 1)	I c	500/0,3	20	A(660)	0,02	[7]
КУ-2	Арсеназо III, діамантовий зелений (1 : 1 : 2)	I в, c	500/0,3	30	A(600)	0,04	[7]
КУ-23	4-(2-піридилазо)резорцин (1 : 1)	I c	50/0,1	30	A(530)єлюат	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; c – спочатку проводиться сорбція барвника, а потім сорбція металу за рахунок комплексоутворення.

\* Національний університет харчових технологій, Київ

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

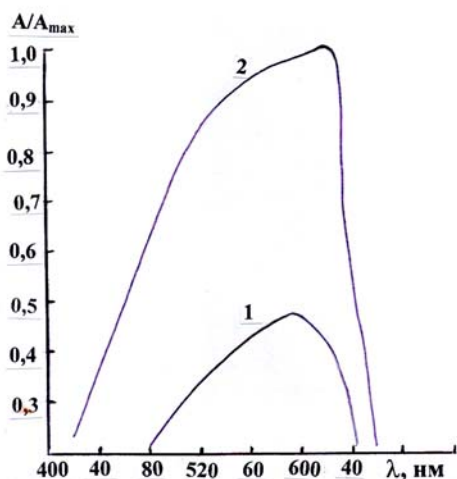
Концентрацію плюмбуму у рівноважних розчинах визначали фотометрично за допомогою сульфоназо ІІІ [11].

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].

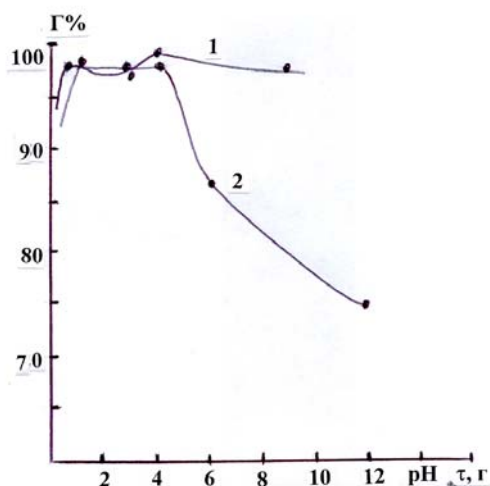
### Результати та їх обговорення

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

Максимальне вилучення ( $\sim 99\%$ ) Pb (II) досягається в широкому інтервалі рН – 1–9 за 20 хвилин контакту фаз з об'єму  $50 \text{ см}^3$  (рис. 2). Кількісне вилучення можливе також з  $500 \text{ см}^3$  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.



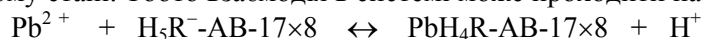
**Рис. 1.** Спектри світлопоглинання КО-А (1) і Рb-КО-А (2) (рН 5,  $m_c = 0,3$  г,  $V = 50$  см<sup>3</sup>,  $\tau = 20$  хв,  $\ell = 0,1$  см, контрольна проба - А)



**Рис. 2.** Залежності вилучення Рb (II) від рН (1) і  $\tau$  (2) ( $m_c = 0,3$ ,  $V = 50$  см<sup>3</sup>,  $\lambda = 560$  нм,  $\ell = 0,1$  см, контрольна проба - А)

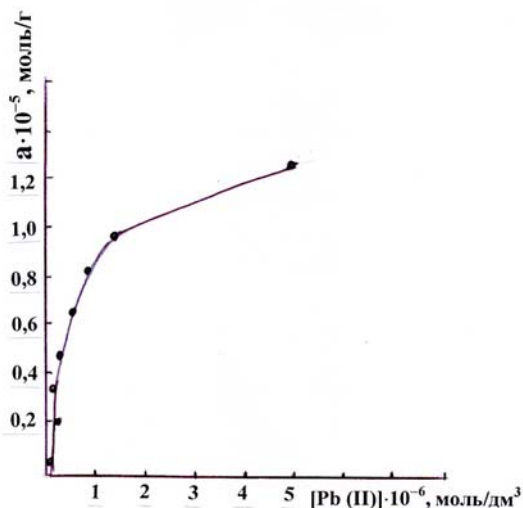
На комплексоутворення Рb (II) з ТФ КО впливають: 1:10-Sn (IV); 1:50- Fe (III), Zr (IV); 1:500-F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, ацетати, тартраги; 1:1000- Co (II), Al (III), Cu (II), Zn (II), Hg (II), Cd (II), Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, тіосечовина, 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 плумбуму і насичували аніонообмінник до встановлення сталої концентрації Рb (II) у водній фазі. Знаючи кількість КО в аніонообміннику і кількість Рb (II), що прореагував з аніонообмінником, визначали співвідношення компонентів у комплексі [8]. Виявилось, що Рb : КО = 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 Рb (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  $\lg \beta_{\text{ум}} = 5,28 \pm 0,07$ .

На рис.3 представлена ізотерма сорбції Рb (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



**Рис. 3.** Ізотерма сорбції Рb (II) на КО-А (рН 5,  $m_c = 0,3$  г,  $V = 50$  см<sup>3</sup>,  $\tau = 20$  хв,  $\ell = 0,1$  см, контрольна проба - А)

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 п्लомбуму.

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

У дві термостійкі колби місткістю  $50 \text{ см}^3$  вносили по  $25 \text{ см}^3$  молока, додавали по  $25 \text{ см}^3$  концентрованої  $\text{HNO}_3$ , стандартні добавки п्लомбуму і піддавали УЗО протягом 1.5 години. Потім кількісно переносили деструктати у стакан місткістю  $150 \text{ см}^3$ , випаровували до “вологих солей” і розчиняли у  $10 \text{ см}^3$  2 М  $\text{HCl}$ , розчин переносили у мірну колбу місткістю  $50 \text{ см}^3$  і доводили до риски. Для визначення вмісту іонів п्लомбуму відбирали  $1 \text{ см}^3$  розчину деструктату у мірний стакан місткістю  $50 \text{ см}^3$ , додавали суміш  $\text{NaF}$  і  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  з концентраціями відповідно  $5.0 \cdot 10^{-3}$  і  $5.0 \cdot 10^{-4}$  М, а також 0.02 % розчину аскорбінової кислоти. 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  $l = 0.1 \text{ см}$  відносно контрольної проби. Одну пробу готували без добавки. Вміст п्लомбуму визначали за рівнянням:  $\Delta A = 0.038 + 3.1 \cdot m_{\text{Pb}}$ , мкг, або користуючись графічним варіантом методу добавок. Результати представлені в табл.2.

**Таблиця 2.** Результати визначення п्लомбуму у зразках питного молока за пропонованою (А) і полярографічною (Б) методиками ( $P=0.95$ ,  $n = 3$ ; ГДК Pb(II) у молоці 50 – 100 мкг/кг)

Зразок молока (жирність 2.5 %)	Внесено, мкг	Знайдено за (А), мкг/см <sup>3</sup>	S <sub>r</sub>	Знайдено за (Б), мкг/см <sup>3</sup>	S <sub>r</sub>
“Білосвіт”	—	$30.6 \pm 2.4$	0.03	$31.0 \pm 3.1$	0.04
	40.0	$70.8 \pm 2.3$	0.01	$70.5 \pm 2.6$	0.01
“Яготинське”	—	$38.2 \pm 2.0$	0.02	$40.0 \pm 3.1$	0.03
	40.0	$80.0 \pm 2.6$	0.01	$81.2 \pm 2.3$	0.01
“Кагма”	—	$41.0 \pm 3.1$	0.03	$41.2 \pm 2.1$	0.02
	40.0	$81.0 \pm 2.2$	0.01	$81.2 \pm 2.2$	0.01
“Слав’яночка”	—	$35.5 \pm 2.9$	0.03	$36.0 \pm 3.1$	0.03
	40.0	$78.0 \pm 2.6$	0.01	$76.6 \pm 2.5$	0.01

### Висновки

Досліджено хімізм взаємодії Pb (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 Pb(II) у зразках молока. Правильність отриманих даних доведено методом “внесено-знайдено”. Збіжність результатів, отриманих за новою методикою і стандартною, підтверджує достовірність їх. Використання ультразвукової пробопідготовки дозволило значно скоротити час на проведення аналізу.

### 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.

*Поступила в редакцию 5 мая 2007 г.*

Kharkov University Bulletin. 2007. №770. Chemical Series. Issue 15(38). E.E. Kostenko. Solid-Phase Spectrophotometric Determination of Lead by Using Xylenol Orange.

The complex formation of Pb(II) with xylenol orange has been investigated in the phase of anionic resin AV-17×81. The conditional stability constant of solid-phase complex has been calculated. The obtained results have been used for development of a new procedure of Pb (II) determination in milk.