

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

УДК 543.3+543.422

РАЗДЕЛЬНОЕ СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) В ИХ СМЕСИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАГЕНТНОЙ ИНДИКАТОРНОЙ БУМАГИ

Е. А. Решетняк¹, В. Н. Шевченко¹, И. О. Пастушкина¹, П. М. Загrevский¹,
Я. А. Бондаренко², И. В. Власова³, В. М. Островская⁴

Изучена возможность применения метода цветометрии и хемометрических алгоритмов для раздельного определения ионов металлов Pb²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ с использованием реагентной индикаторной бумаги РИБ-Металл-Тест, предназначенной для суммарного определения металлов. Методом цветометрии в сочетании со спектроскопией диффузного отражения получены значения фактора разделения α , позволяющего прогнозировать возможность двухкомпонентного анализа с использованием твердофазного реагента. Показано, что метод раздельного цветометрического определения двух металлов с использованием реагентной индикаторной бумаги не дает ожидаемых результатов, т.е. не является универсальным. С помощью методов множественной линейной регрессии (МЛР) и проекции на латентные структуры (ПЛС) обработаны спектры суммарного отражения шести комплексов металлов с иммобилизованным на бумаге формазаном. Содержание каждого из шести металлов в неразделенных смесях ни методом МЛР, ни методом ПЛС оценить не удалось. Группировка металлов попарно (Cu²⁺+Zn²⁺, Co²⁺+Ni²⁺ и Pb²⁺+Mn²⁺) позволила определить содержание каждой пары в модельных смесях и в реальных объектах с помощью метода ПЛС с относительной погрешностью менее 30%.

Ключевые слова: реагентная индикаторная бумага, ионы тяжелых металлов, селективность, цветометрия, хемометрические алгоритмы, раздельное определение.

Введение

В практике химического анализа все более широкое применение находят твердофазные реагенты, которые изготавливают путем физической или химической иммобилизации на поверхности сорбентов аналитических реагентов, хорошо зарекомендовавших себя в «мокрой химии». Создание реагентов высокой селективности – слишком сложная задача, поэтому используют групповые реагенты и варьируют условия анализа, например, pH, применяют маскирование [1-3]. В спектрофотометрии для определения аналитов в неразделенных смесях применяют приемы производной или многоволновой спектрометрии [4-6] либо используют хемометрические алгоритмы для обработки данных. Так, методы множественной линейной регрессии (МЛР) и проекции на латентные структуры (ПЛС) были использованы для вычисления результатов анализа лекарственных и витаминных препаратов, антиоксидантов полифенольного типа по спектрам поглощения соответствующих смесей (смеси содержали от 2 до 5 аналитов) [7-11]. С помощью искусственных нейронных сетей выполнено одновременное спектрофотометрическое определение Ca(II) и Mg(II) в водопроводной и природной воде [12]; Cd(II), Cu(II) и Zn(II) в рисе и растительных образцах [13]; Mn(II) и Fe(III) в некоторых пищевых продуктах [14].

Методы хемометрии применяют и для расшифровки аналитических сигналов в многокомпонентном анализе с использованием твердофазных реагентов. Например, хемометрические алгоритмы МЛР и ПЛС использовали для твердофазно-спектрофотометрического определения Co(II), Cu(II) и Ni(II) в их смесях с использованием оптически прозрачной полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН) [15]. Искусственные нейронные сети были опробованы в качестве инструмента для одновременной идентификации и

¹ Харьковский Национальный Университет имени В.Н. Каразина

² ГНУ "НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

³ ФГБОУ «Омский государственный университет имени Ф.М. Достоевского»

⁴ Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН

© Е. А. Решетняк, В. Н. Шевченко, И. О. Пастушкина, П. М. Загrevский, Я. А. Бондаренко, И. В. Власова, В. М. Островская, 2013

определения в водах Zn(II), Cu(II) и Ni(II) [17], Zn(II), Cd(II) и Hg(II) [16] с использованием модифицированных поливинилхлоридных мембран и амберлитовой смолы, соответственно.

С целью повышения селективности раздельного определения двух металлов с использованием модифицированных силикагелей применяли метод цветометрии в сочетании со спектроскопией диффузного отражения (СДО) [18-21]. Были получены удовлетворительные результаты при раздельном определении Co(II) и Pd(II) после их сорбции на силикагеле, модифицированном ПАН, Ni(II) и Zn(II) – в виде комплексов с 4-(2-тиазолилазо)-резорцином. Критерием возможного раздельного определения металлов служил фактор разделения (α), который вычисляли на основании зависимостей изменения координат цвета А и В сорбента от концентрации ионов металлов в растворе.

Целью данной работы явилось изучение возможности применения метода цветометрии и хемометрических алгоритмов для раздельного определения металлов в их смеси с использованием реагентной индикаторной бумаги. В качестве объекта исследования выбрана индикаторная бумага РИБ-Металл-Тест на основе ковалентно закрепленного формазана (1(5)-(2-карбоксиметоксифенил)-5(1)-[6-метил-5-этил-2-(4-этил-3,5-дипропил-1Н-пиразол-1-ил)-пиримидин-4-ил]-формазанил-6-целлюлозы), предназначенная для определения суммарного содержания переходных металлов Co(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Mn(II) и Fe(III) [22].

Экспериментальная часть

В работе использовали реактивы квалификации х.ч. или ч.д.а. Все растворы готовили на дистиллированной воде. Точную концентрацию ионов металлов в исходных растворах солей устанавливали методом титриметрии [23]. Рабочие растворы готовили перед проведением эксперимента разбавлением исходных, концентрацию в рабочих растворах варьировали от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Требуемое значение pH 6 в растворах поддерживали ацетатным буфером. Полоски индикаторной бумаги размером 1×1 см выдерживали в исследуемых растворах в течение 7 мин, после чего наблюдали изменение цвета РИБ от желтого до зелено-коричневого. Из перечня изучаемых металлов исключили Fe(III), т.к. изменение цвета РИБ происходило при более высоких его концентрациях по сравнению с другими металлами. При анализе проб природных вод Fe(III) маскировали, вводя аскорбиновую кислоту или NaF.

Диффузное отражение бумаги с иммобилизованными металлокомплексами измеряли на спектрофотометре СФ-2000 относительно исходной РИБ, используя специальную приставку. Функцию Гуревича-Кубелки-Мунка (ГКМ) вычисляли по формуле: $F=(1-R)^2/2R$, где $0 < R \leq 1$ – коэффициент диффузного отражения. По значениям измеренных координат цвета X, Y, Z находили координаты цвета А и В, светлоту (L) и насыщенность цвета (S) согласно формулам: $L=116(Y/Y_0)^{1/3}-16$; $A=500[(X/X_0)^{1/3}-(Y/Y_0)^{1/3}]$, $B=200[(Y/Y_0)^{1/3}-(Z/Z_0)^{1/3}]$, $S=(A^2+B^2)^{1/2}$, где X_0, Y_0, Z_0 – координаты цвета образца с реагентом.

Вывод о возможности раздельного цветометрического определения металлов делали на основании значений фактора разделения, вычисленного по формулам [21]:

$$\alpha = | \arctg k_{M1} - \arctg k_{M2} |, \text{ если } | \arctg k_{M1} - \arctg k_{M2} | < 90^\circ \quad (1)$$

$$\alpha = 180^\circ - | \arctg k_{M1} - \arctg k_{M2} |, \text{ если } | \arctg k_{M1} - \arctg k_{M2} | \geq 90^\circ, \quad (2)$$

где k_{M1}, k_{M2} – тангенсы углов наклона экспериментально полученных уравнений линейных зависимостей изменения координат цвета (А и В) металлокомплексов, иммобилизованных на бумаге, от содержания ионов металлов в растворе. Ранее было установлено, что для прибора «Спектротон» в варианте диффузного отражения задача раздельного определения металлов удовлетворительно решается при $\alpha \geq 25^\circ$ [21]. Согласно паспорту к приборам, относительные стандартные отклонения диффузного отражения, измеренных на спектрофотометре СФ-2000 и колориметре «Спектротон», близки, поэтому в дальнейшем мы воспользовались таким же критерием.

Для расчета содержания ионов металлов (при условии их возможного раздельного определения) составляли систему уравнений, исходя из правила векторной суммы аналитических сигналов [20]:

$$\Delta L_S^2 = (a_{11} + b_{11}x_1)^2 + (a_{12} + b_{12}x_2)^2 \quad (3)$$

$$\Delta S_S^2 = (a_{21} + b_{21}x_1)^2 + (a_{22} + b_{22}x_2)^2, \quad (4)$$

где ΔL_{Σ} и ΔS_{Σ} – значения цветового различия по светлоте и насыщенности для суммы двух металлов, x_1 , x_2 – неизвестные концентрации ионов металлов M_1 и M_2 ; a_{ij} и b_{ij} ($i, j=1, 2$) – параметры линейных зависимостей цветового различия по светлоте (ΔL) и насыщенности (ΔS) от концентрации ионов металлов. Систему уравнений 4-го порядка, имеющую в общем случае четыре пары корней, решали с использованием программы wxMaxima 0.8.7.

Расчеты методом множественной линейной регрессии вели с использованием программы Orthic-MLR, написанной в пакете MATLAB; для реализации метода проекции на латентные структуры использовали программу UNSCRAMBLER CLIENT 9.8 [8, 11].

Пробы воды, отобранные из скважин на территории Криворожской ТЭС, перед проведением анализа фильтровали и концентрировали (упаривали) в 4 раза для дальнейшего анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) и в 10-13 раз – для СДО. Анализ содержания металлов в образцах воды методом АЭС с индуктивно-связанной плазмой проводили на спектрометре Trace Scan Advantage производства компании Thermo Jarrell Ash (США), методом ААС – на атомно-абсорбционном спектрофотометре С-115 М1 с пламенным атомизатором (пламя пропан-бутан-воздух).

Результаты и их обсуждение

Двухкомпонентное цветометрическое определение металлов

Спектры поглощения иммобилизованных на бумаге индивидуальных металлокомплексов и их суммы представлены на рис. 1. В широком диапазоне длин волн спектры перекрываются, что подтверждает невысокую селективность закрепленного на сорбенте формазана и указывает на возможность использования РИБ в качестве твердофазного реагента на сумму металлов [22]. С другой стороны, в случае близких спектральных характеристик иммобилизованных на сорбенте окрашенных металлокомплексов можно применять метод цветометрии для решения задачи двухкомпонентного анализа [21]. С этой целью для каждого металла готовили по семь растворов с концентрациями $(1.7-12.8) \cdot 10^{-4}$ моль/л, в каждый раствор погружали по 3 образца РИБ, измеряли диффузное отражение высушенных на воздухе окрашенных бумаг, вычисляли координаты цвета А и В и получали соответствующие уравнения.

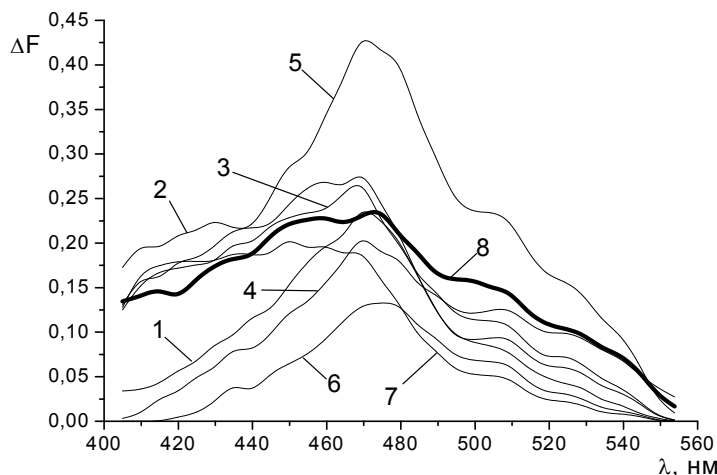


Рисунок 1. Спектры поглощения иммобилизованных на индикаторной бумаге индивидуальных комплексов ионов металлов с формазаном и их суммы: 1 – Cd^{2+} , 2 – Ni^{2+} , 3 – Pb^{2+} , 4 – Co^{2+} , 5 – Cu^{2+} , 6 – Zn^{2+} , 7 – Mn^{2+} , 8 – ΣM^{2+} ; в растворах $c(M^{2+})=c(\Sigma M^{2+})=8.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

На рис. 2 представлены графические зависимости изменения координат цвета иммобилизованных на бумаге металлокомплексов от содержания ионов металлов в растворе. Полученные графики линейных зависимостей для Cd(II), Pb(II) и Mn(II) имеют положительный тангенс угла наклона, а для Co(II), Cu(II), Ni(II) и Zn(II) – отрицательный. Это согласуется с небольшим различием цвета продуктов индикаторной реакции: ионы металлов первой группы образуют с иммобилизованным на бумаге формазаном комплексы серо-зеленого оттенка, ионы металлов второй группы – комплексы красно-коричневого оттенка.

На такие же две группы поделились металлы согласно вычисленным по формулам (1)-(2) значениям фактора разделения (табл. 1). Значение α превысило 25° для ионов металлов, относящихся к разным группам, следовательно, их можно определять попарно методом цветометрии (ранее было установлено, что методом визуальной колориметрии и методом СДО эту задачу решить невозможно).

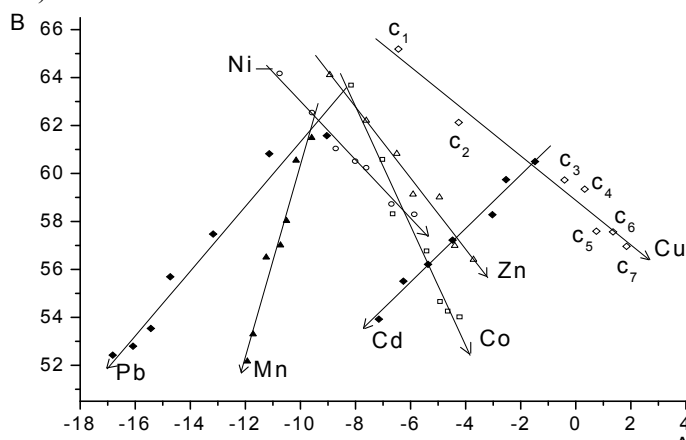


Рисунок 2. Изменение координат цвета (В и А) металлокомплексов, иммобилизованных на бумаге, в зависимости от содержания ионов металлов в растворе (стрелками показано увеличение концентрации); $c(M^{2+})$, 10^{-4} моль/л: $c_1=1.7$; $c_2=3.2$; $c_3=5.0$; $c_4=6.4$; $c_5=8.0$; $c_6=10.5$; $c_7=12.8$.

Для дальнейших исследований были выбраны две пары ионов металлов: $Mn^{2+}-Ni^{2+}$ и $Mn^{2+}-Zn^{2+}$ (уравнения градуировочных зависимостей для каждого иона металла приведены в табл. 2).

Таблица 1. Значения фактора разделения α , позволяющего оценить возможность двухкомпонентного цветометрического определения металлов с использованием РИБ-Металл-Тест

$M^{2+} \backslash M^{2+}$	Cd^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
Cd^{2+}	—	64° *	82°	89°	28°	5°	76°
Co^{2+}	64°	—	17°	25°	36°	59°	12°
Ni^{2+}	82°	17°	—	8°	54°	76°	6°
Cu^{2+}	89°	25°	8°	—	62°	84°	13°
Mn^{2+}	28°	36°	54°	62°	—	22°	49°
Pb^{2+}	5°	59°	76°	84°	22°	—	71°
Zn^{2+}	76°	12°	9°	13°	49°	71°	—

* жирным шрифтом выделены значения $\alpha > 25^\circ$

Таблица 2. Уравнения градуировочных зависимостей цветового различия по светлоте (ΔL) и насыщенности (ΔS) иммобилизованных на бумаге металлокомплексов от концентрации ионов металлов в растворе ($n=7$, $P=0.95$)

M^{2+}	Уравнение	R^2
Mn^{2+}	$\Delta S = -(9.9 \pm 0.6) \cdot 10^3 \cdot c_{Mn} - (0.8 \pm 0.5)$	0.973
	$\Delta L = -(6.3 \pm 0.3) \cdot 10^3 \cdot c_{Mn} - (1.1 \pm 0.2)$	0.987
Ni^{2+}	$\Delta S = -(5.5 \pm 0.5) \cdot 10^3 \cdot c_{Ni} - (5.0 \pm 0.5)$	0.969
	$\Delta L = -(5.0 \pm 0.4) \cdot 10^3 \cdot c_{Ni} - (5.4 \pm 0.3)$	0.972
Zn^{2+}	$\Delta S = -(3.8 \pm 0.4) \cdot 10^3 \cdot c_{Zn} - (1.2 \pm 0.3)$	0.975
	$\Delta L = -(5.8 \pm 0.3) \cdot 10^3 \cdot c_{Zn} - (1.7 \pm 0.3)$	0.982

Возможность двухкомпонентного анализа проверили на модельных смесях. Для каждой пары приготовили по три модельных раствора, в которых молярное соотношение металлов задавали 1:1, 2:1 и 1:2. Получили окрашенные образцы индикаторной бумаги; на основании изме-

ренного диффузного отражения РИБ вычислили значения светлоты (ΔL_S) и насыщенности (ΔS_S) и решили систему уравнений (3)-(4).

Результаты определения Mn(II), Ni(II) и Zn(II) в модельных смесях, представленные в табл. 3, оказались неутешительными. Только для одной из шести модельных смесей (последняя строка, образец РИБ №4) различие введенных и найденных концентраций Mn^{2+} и Zn^{2+} не превысило экспериментальных погрешностей; для двух смесей решение системы уравнений дало только отрицательные или комплексные корни. Подобные результаты были получены нами ранее при изучении РИБ на основе другого металлоиндикатора [24].

Таким образом, метод раздельного цветометрического определения двух металлов с использованием индикаторной бумаги не дал ожидаемых результатов (в отличие от применения порошкообразных кремнезёмов [18-21]), т.е. этот метод не является универсальным.

Таблица 3. Результаты двухкомпонентного цветометрического определения Mn(II), Ni(II) и Zn(II) в модельных растворах с использованием РИБ-Металл-Тест

Введено, ммоль/л		Найдено, ммоль/л ($\Delta c/c$, %)			
$c(Mn^{2+})$	$c(Ni^{2+})$	$c(Mn^{2+})$		$c(Ni^{2+})$	
		Образец РИБ №1	Образец РИБ №2	Образец РИБ №1	Образец РИБ №2
0.42	0.84	—*	0.55 (+31%)	—	0.91 (+8%)
0.63	0.63	—	—	—	—
0.84	0.42	—	—	—	—
$c(Mn^{2+})$	$c(Zn^{2+})$	$c(Mn^{2+})$		$c(Zn^{2+})$	
		Образец РИБ №3	Образец РИБ №4	Образец РИБ №3	Образец РИБ №4
0.42	0.84	—	0.75 (+79%)	—	1.09 (+30%)
0.63	0.63	0.16 (-75%)	—	1.68 (+167%)	—
0.84	0.42	0.72 (-14%)	0.82 (-2%)	0.64(+52%)	0.33 (-21%)

*«—» — не удалось оценить содержание металла

Применение хемометрических алгоритмов для раздельного определения металлов в их смеси. Из группы семи ионов металлов для изучения выбрали 6, исключив Cd^{2+} ; значение предельно допустимой концентрации для Cd(II) в питьевых и природных водах в 100 и более раз ниже по сравнению с другими металлами, и маловероятно, что содержание кадмия в анализируемых пробах будет на уровне концентраций, близких к содержанию остальных шести металлов.

Эксперимент строили подобно тому, как его обычно планировали для спектрофотометрического анализа смесей аналитов с подобными спектрами поглощения в растворах [7-11]. По принципу полного факторного эксперимента приготовили более 60 смесей, содержащих все ионы металлов в диапазоне концентраций $(1.3-5.5) \cdot 10^{-4}$ моль/л. Одна смесь отвечала середине концентрационного интервала и называлась номинальной, в этом растворе все шесть ионов металлов имели равные концентрации $(3.4 \cdot 10^{-4})$ моль/л. В остальных смесях содержание всех или некоторых металлов отличалось от номинального значения на $\pm(10-50)$ %, причем значения концентраций задавали для разных металлов случайным образом.

При построении ПЛС-градуировки часть модельных смесей использовали для формирования обучающей выборки, по остальным смесям (тестовым) проверяли ее правильность. Число смесей в обучающей выборке варьировали от 13 до 41, число главных компонентов задавали вплоть до 11. Для определения содержания отдельных металлов методом МЛР (в варианте не прямой градуировки) оптимизировали спектральные диапазоны.

Для каждой смеси получили по 3-6 образцов индикаторной бумаги. Образцы РИБ фотометрировали в широком диапазоне длин волн (440–615 нм) с шагом 1 нм, результаты измерений представляли в виде спектров суммарного поглощения металлокомплексов, спектры обрабатывали, применяя математические алгоритмы.

К сожалению, не удалось оценить содержание каждого из 6 металлов в их смесях ни методом множественной линейной регрессии, ни методом проекции на латентные структуры. Но,

сгруппировав металлы попарно ($\text{Cu}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$, $\text{Co}^{2+}+\text{Ni}^{2+}$ и $\text{Pb}^{2+}+\text{Mn}^{2+}$), определили концентрацию каждой пары с удовлетворительной погрешностью, при этом относительная погрешность определения была меньше в случае применения метода ПЛС и не превышала 25-30 % (табл. 4). Хотя уровень погрешности в несколько раз превышает привычную точность многокомпонентного анализа в растворах, это вполне приемлемый результат для отдельного определения металлов в их смеси с использованием неселективного твердофазного реагента. Следует заметить, что ионы металлов, которые объединили попарно, относятся к одним группам, выделенным на основании цветометрических измерений (рис. 2).

Данный подход мы успешно применили для обработки результатов измерений при анализе реальных объектов (табл. 5, 6). В качестве контрольных были выбраны методы атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии.

Таблица 4. Примеры определения содержания металлов в их модельных смесях

Смесь	Метод	с, 10^{-4} моль/л								
		Cu+Zn			Co+Ni			Pb+Mn		
		введено	найдено	δ^* , %	введено	найдено	δ , %	введено	найдено	δ , %
№1	МЛР	9.7	8.2	16	6.4	5.6	12	8.8	8.1	8
	ПЛС	9.7	7.7	21	6.4	6.4	0	8.8	6.9	22
№2	МЛР	7.6	7.4	3	4.8	7.0	45	6.0	7.3	22
	ПЛС	7.6	6.5	15	4.8	3.8	21	6.0	4.4	26
№3	МЛР	3.1	2.6	16	7.7	6.6	14	6.8	5.3	22
	ПЛС	3.1	2.4	22	7.7	6.1	21	6.8	5.6	18
№4	МЛР	4.8	4.0	16	6.4	2.9	54	7.6	6.9	10
	ПЛС	4.8	3.9	19	6.4	5.6	12	7.6	7.5	1
№5	МЛР	4.8	3.8	21	8.8	6.7	23	9.7	8.3	14
	ПЛС	4.8	4.6	3	8.8	6.4	27	9.7	7.4	24
№6	МЛР	8.1	6.8	16	6.0	6.5	21	8.4	6.7	12
	ПЛС	8.1	7.7	5	6.0	5.7	5	8.4	7.6	10
№7	МЛР	5.5	5.5	0	6.8	5.5	19	6.4	5.5	13
	ПЛС	5.5	5.4	2	6.8	5.9	13	6.4	5.1	21
№8	МЛР	6.3	6.7	7	5.2	4.0	24	8.0	6.2	23
	ПЛС	6.3	5.8	7	5.2	4.2	20	8.0	7.8	3
№9	МЛР	7.3	5.0	32	5.9	7.9	34	6.8	6.9	1
	ПЛС	7.3	6.3	13	5.9	4.9	16	6.8	6.7	2
№10	МЛР	6.8	8.3	22	6.8	5.6	17	6.8	8.3	22
	ПЛС	6.8	6.5	4	6.8	5.9	13	6.8	6.3	7

δ^* – относительная погрешность определения, усредненная по 3-5 образцам РИБ

Таблица 5. Результаты определения металлов в пробах воды

Анализируемая проба	с, 10^{-6} моль/л						
	АЭС (n=3, P=0.95)			СДО + метод ПЛС (n=3-6) с(M ₁ +M ₂),	$\frac{ \Delta c }{c_{АЭС}}$, %		
	M ²⁺	с(M ²⁺)	с(M ₁ +M ₂)				
Вода из скважины	Cu ²⁺	6.6 ± 1.4	14	13	7		
	Zn ²⁺	6.9 ± 1.5					
	Co ²⁺	< 0.01	5.8	6.6		14	
	Ni ²⁺	5.8 ± 1.3					
	Pb ²⁺	0.14 ± 0.03	5.9	5.8			2
	Mn ²⁺	5.8 ± 1.2					
Вода минеральная «2 океана»	Cu ²⁺	1.8 ± 0.4	8.9	10	12		
	Zn ²⁺	7.1 ± 1.5					
	Co ²⁺	13 ± 3	20	23		15	
	Ni ²⁺	6.9 ± 1.5					
	Pb ²⁺	< 0.01	5.8	6.2			7
	Mn ²⁺	5.8 ± 1.2					

Заключение

Хемометрические алгоритмы, которые ранее использовали только для решения задач многокомпонентного анализа нераздельных смесей в растворах, удалось применить в спектроскопии диффузного отражения с использованием неселективного твердофазного реагента — индикаторной бумаги на сумму металлов. Обработывая с помощью метода ПЛС спектры поглощения иммобилизованных на бумаге металлокомплексов попарно ($\text{Cu}^{2+}+\text{Zn}^{2+}$, $\text{Co}^{2+}+\text{Ni}^{2+}$ и $\text{Pb}^{2+}+\text{Mn}^{2+}$), оценили содержание каждой пары в модельных смесях и реальных объектах с относительной погрешностью менее 30%. Сгруппировать ионы металлов можно на основании значений фактора разделения α , предварительно установленного из цветометрических измерений.

Таблица 6. Результаты определения металлов в кислотных вытяжках из чая и кофе

Анализируемая проба	с, 10^{-5} моль/л				
	ААС (n=3, P=0.95)			СДО + метод ПЛС (n=3-6)	$\frac{ \Delta c }{c_{\text{ААС}}}$, %
	M^{2+}	$c(\text{M}^{2+})$	$c(\text{M}_1+\text{M}_2)$	$c(\text{M}_1+\text{M}_2)$	
Чай «Лисма»	Cu^{2+}	1.3 ± 0.3	4.2	3.7	12
	Zn^{2+}	2.9 ± 0.6			
	Co^{2+}	< 0.005	1.5	1.1	27
	Ni^{2+}	1.5 ± 0.4			
	Pb^{2+}	0.05 ± 0.01	1.1	0.8	27
	Mn^{2+}	1.0 ± 0.2			
Кофе «Carte Noire»	Cu^{2+}	0.12 ± 0.03	1.3	1.3	0
	Zn^{2+}	1.2 ± 0.3			
	Co^{2+}	< 0.005	0.7	0.6	14
	Ni^{2+}	0.70 ± 0.16			
	Pb^{2+}	0.04 ± 0.01	5.1	4.4	14
	Mn^{2+}	5.1 ± 1.1			

Благодарности

Авторы благодарны Е. Ю. Брылевой (НТК «Институт Монокристаллов» НАН Украины) за помощь в проведении измерений на спектрометре Trace Scan Advantage и Н. П. Титовой (ХНУ им. В.Н. Каразина) за помощь в проведении измерений на спектрометре С-115 М1.

Литература

1. Москвин Л.Н., Зенкевич И.Г., Карцов Л.А. Понятие «Селективность» и его содержание в методах разделения веществ // Журн. аналит. хим. 2004. Т. 59, № 7. С. 697-703.
2. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе: пер. с польск. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.
3. Harvey D. Modern analytical chemistry. McGraw. Hill Higger, 2000. 798 p.
4. Hassan Sedaira. Simultaneous determination of manganese and zinc in mixtures using first- and second-derivative spectrophotometry // Talanta. 2000. Vol. 51, issue 1. P. 39-48.
5. Kevser Sözgen, Esmâ Tütem. Second derivative spectrophotometric method for simultaneous determination of cobalt, nickel and iron using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol // Talanta. 2004. Vol. 62, issue 5. P. 971-976.
6. Yanyan Hana, Yan Lia [et. al.]. Simultaneous determination of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} and Pb^{2+} by using the second-derivative spectrophotometry method // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2011. Vol. 79, issue 5. P. 1546-1551.
7. Власова И.В., Шилова А.В. Новые подходы к спектрофотометрическому анализу многокомпонентных смесей // Вестн. Харьк. нац. ун-та. 2007. № 770, Химия, Вып. 15(38). С. 141-146.
8. Власова И.В., Вершинин В.И., Шелпакова А.С. Хемометрические алгоритмы в спектрофотометрическом анализе неразделенных смесей органических веществ // Вестн. Омск. ун-та. 2010. № 2. С. 14-24.

9. Власова И.В., Шилова А.В., Фокин Ю.С. Спектрофотометрические методы в анализе лекарственных препаратов (обзор) // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77, № 1. С. 21-28.
10. Власова И.В., Цюпко И.В., Шелпакова А.С. Определение суммарного содержания антиоксидантов полифенольного типа по УФ спектру поглощения смеси // Методы и объекты химического анализа. 2012. Т. 7, № 1. С. 18-24.
11. Бурюкина П.А., Власова И.В., Спиридонова К.А. Применение хемометрических алгоритмов в спектрофотометрическом анализе смесей аналитов с подобными спектрами поглощения // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 3. С. 333-338.
12. Hongwei Ji, Shuang Li, Huizhen Xin, Hengxia Cao. Simultaneous determination of calcium and magnesium in water using artificial neural network spectro-photometric method // J. Ocean Univ. China (Oceanic and Coastal Sea Research). 2010. Vol. 9, issue 3. P. 229-234.
13. Abbasi Tarighat M., Reza Mohammadzadeh M., Abdi G. Simultaneous spectrophotometric determination of Cd^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} in rice and vegetal samples with dimethyl-spiro[isobenzofurane-1,6'-pyrrolo[2,3-d]pyrimidine]-2',3,4,5'(1'H,3'H,7'H)tetraone using wavelet transformation-feed forward neural networks // J. Agric. Food Chem. 2013. Vol. 61, issue 28. P. 6832-6840.
14. Abbasi Tarighat M., Shahbazi E., Niknam K. Simultaneous determination of Mn^{2+} and Fe^{3+} as 4,4'[(4-chlorophenyl)methylene] bis(3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol-5-ol) complexes in some foods, vegetable and water samples by artificial neural networks // Food Chemistry. 2013. Vol. 138, issue 2-3. P. 991-997.
15. Шелпакова А.С., Гавриленко Н.А. Твердофазно-спектрофотометрическое определение смесей кобальта, меди и никеля в сочетании с хемометрическими алгоритмами // Тез. докл. IX Научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», Красноярск, 2012. С. 81.
16. Ariza-Avidad M., Cuellar M.P. [et. al.]. Feasibility of the use of disposable optical tongue based on neural networks for heavy metal identification and determination // Analytica Chimica Acta. 2013. Vol. 783. P. 56-64.
17. Raimundo Jr., Ivo M., Narayanaswamy R. Simultaneous determination of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) in water // Sensors and Actuators B. 2003. Vol. 90, issue 1-3. P. 189-197.
18. Морозко С.А., Иванов В.М. Тест-метод в аналитической химии. Раздельное определение меди и цинка методом цветометрии // Журн. аналит. хим. 1997. Т. 52, № 8. С. 585-865.
19. Иванов В.М., Кузнецова О.В., Гринева О.В. Сорбционное концентрирование кобальта и палладия и их раздельное определение в фазе сорбента методами цветометрии и спектроскопии диффузного отражения // Журн. аналит. хим. 1999. Т. 54, № 3. С. 263-267.
20. Иванов В.М., Кузнецова О.В. Раздельное определение 4-(2-тиазолилазо)резорцинатов никеля, цинка и кобальта в фазе сорбента методом цветометрии // Журн. аналит. хим. 2000. Т. 55, № 9. С. 998-1003.
21. Иванов В.М., Кузнецова О.В. Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 5. С. 411-428.
22. Решетняк Е.А., Шевченко В.Н., Островская В.М., Бондаренко Я.А., Брылева Е.Ю. Сорбционно-спектроскопическое и визуально-тестовое определение суммы металлов с использованием реагентной индикаторной бумаги // Научн. вестн. Волынского ун-та, Химия, 2013. (в печати).
23. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вьюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика. М.: Мир, 1975. 536 с.
24. Nikitina N, Reshetnyak E, Shevchenko V, Zhitnyakovskaya Y. Application of Colorimetry as an Analytical Tool // Studia UBB Chemia. 2011. Issue 56(4). P. 265-282.

References

1. Moskvina L.N., Zenkevich I.G., Kartsova L.A. Concept of Selectivity and Its Meaning in Analytical Separation Techniques // J. Anal. Chem. 2004. Vol. 59, no. 7. P. 697-703.
2. Marczenko Z. Balcerzak M. Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. – Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 1998. – 526 stron. [in Polish]
3. Harvey D. Modern analytical chemistry. McGraw. Hill Higer, 2000. 798 p.

4. Hassan Sedaira. Simultaneous determination of manganese and zinc in mixtures using first- and second-derivative spectrophotometry // *Talanta*. 2000. Vol. 51, issue 1. P. 39-48.
5. Kevser Sözgen, Esmâ Tütem. Second derivative spectrophotometric method for simultaneous determination of cobalt, nickel and iron using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol // *Talanta*. 2004. Vol. 62, issue 5. P. 971-976.
6. Yanyan Hana, Yan Lia [et. al.]. Simultaneous determination of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} and Pb^{2+} by using the second-derivative spectrophotometry method // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2011. Vol. 79, issue 5. P. 1546-1551.
7. Vlasova I.V., Novy'e podhody' k spektrofotometricheskomu analizu mnogokomponentny'h smesey. *Vestn. Hark. nac. univ.* 2007. Vol. 770, Chem. Ser., no. 15(38). P. 141-146 [in Russian].
8. Vlasova I.V., Vershinin V.I., Shel'pakova A.S. Hemometricheskie algoritmy' v spektrofotometricheskom analize nerazdelenny'h smesey organicheskikh vesh'estv // *Vestn. Omsk. univ.* 2010. Vol. 2. P. 14-24 [in Russian].
9. Vlasova I.V., Shilova A.V., Fokina YU.S. Spektrofotometricheskie metody' v analize lekarstvenny'h preparatov (obzor) // *Zavodsk. laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2011. Vol. 77, no. 1. P. 21-28 [in Russian].
10. Vlasova I.V., Cyupko T.G., Shel'pakova A.S. Opredelenie summarnogo sodержaniya antioksidantov polifenol'nogo tipa po UF spektru poglosch'eniya smesi // *Metody' i ob'ekty' himicheskogo analiza*. 2012. Vol. 7, no. 1. P. 18-24 [in Russian].
11. Buryukina P.A., Vlasova I.V., Spiridonova K.A. Primenenie hemometricheskikh algoritmov v spektrofotometricheskom analize smesey analitov s podobny'mi spektrami poglosch'eniya // *Analitika i kontrol'*. 2013. Vol. 17, no. 3. P. 333-338 [in Russian].
12. Hongwei Ji, Shuang Li, Huizhen Xin, Hengxia Cao Simultaneous determination of calcium and magnesium in water using artificial neural network spectro-photometric method // *J. Ocean Univ. China (Oceanic and Coastal Sea Research)*. 2010. Vol. 9, issue 3. P. 229-234.
13. Abbasi Tarighat M., Reza Mohammadzadeh M., Abdi G. Simultaneous spectrophotometric determination of Cd^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} in rice and vegetal samples with dimethyl-spiro[isobenzofurane-1,6'-pyrrolo[2,3-d]pyrimidine]-2',3,4,5'(1'H,3'H,7'H)tetraone using wavelet transformation-feed forward neural networks // *J. Agric. Food Chem.* 2013. Vol. 61, issue 28. P. 6832-6840.
14. Abbasi Tarighat M., Shahbazi E., Niknam K. Simultaneous determination of Mn^{2+} and Fe^{3+} as 4,4'[(4-chlorophenyl)methylene] bis(3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol-5-ol) complexes in some foods, vegetable and water samples by artificial neural networks // *Food Chemistry*. 2013. Vol. 138, issue 2-3. P. 991-997.
15. Shel'pakova A.S., Gavrilenko N.A. Tverdofazno-spektrofotometricheskoe opredelenie smesey kobal'ta, medi i nikelya v sochetanii s hemometricheskimi algoritmami / *Tezisy' dokladov IX Nauchnoy konferencii «Analitika Sibiri i Dal'nego Vostoka»*. Krasnoyarsk, 2012, p. 81 [in Russian].
16. Ariza-Avidad M., Cuellar M.P. [et. al.] Feasibility of the use of disposable optical tongue based on neural networks for heavy metal identification and determination // *Analytica Chimica Acta*. 2013. Vol. 783. P. 56-64.
17. Raimundo Jr., Ivo M., Narayanaswamy R. Simultaneous determination of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) in water // *Sensors and Actuators B*. 2003. Vol. 90, issue 1-3. P. 189-197.
18. Morozko S.A., Test-metod v analiticheskoy himii. Razdel'noe opredelenie medi i cinka metodom cvetometrii // *J. Anal. Chem.* 1997. Vol. 52, no. 8. P. 585-865 [in Russian].
19. Ivanov V.M., Kuznecova O.V., Grineva O.V. Sorbcionnoe koncentrirovaniye kobal'ta i palladiya i ih razdel'noe opredelenie v faze sorbenta metodami cvetometrii i spektroskopii difuznogo otrajeniya // *J. Anal. Chem.* 1999. Vol. 54, no. 3. P. 263-267 [in Russian].
20. Ivanov V.M., Kuznetsova V.M. Separate determination of nickel, zinc, and cobalt 4-(2-thiazolylazo)resorcinates in a sorbent phase using chromaticity measurements // *J. Anal. Chem.* 2000. Vol. 55, no. 9. P. 899-903.
21. Ivanov V.M., Kuznetsova V.M. Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects // *Russ. Chem. Rev.* 2001. Vol. 70, no. 5. P. 357-372.

22. Reshetnyak E.A., Shevchenko V.N., Ostrovskaya V.M., Bondarenko Ya.A., Bryleva E.Ju. Sorbcionno-spektroskopicheskoe i vizual'no-testovoe opredelenie summy' metallov s ispol'zovaniem reagentnoy indikatornoy bumagi // Nauchn. vestn. Voly'n'skogo univ. Chem. Ser., 2013 [in Russian, unpublished].
23. Umland F., Jans Sen A., Thirig D., Wonsch F. Theorie und praktische anwendung von komplexbildnern. Akademische verlagsgesellschaft. Frankfurt am Main, Akademische Verlagsgesellschaft. 1971 [in Germany].
24. Nikitina N, Reshetnyak E, Shevchenko V, Zhitnyakovskaya Y. Application of Colorimetry as an Analytical Tool // Studia UBB Chemia. 2011. Issue 56(4). P. 265-282.

Поступила в редакцию 11 октября 2013 г.

О. О. Решетняк, В. М. Шевченко, И. О. Пастушкина, П. М. Загrevський, Я. А. Бондаренко, І. В. Власова, В. М. Островська. Роздільне сорбційно-спектроscopiche визначення Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) в їх суміші з використанням реagentного iндикаторного паперу.

Вивчена можливість застосування методу цветометрії і хемометричних алгоритмів для роздільного визначення іонів металів Pb^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} з використанням реagentного iндикаторного паперу РІП-Метал-Тест, призначеного для сумарного визначення металів. Методом цветометрії у поєднанні зі спектроскопією дифузного відбиття отримані значення фактору розділення α , який дозволяє прогнозувати імовірність двохкомпонентного аналізу з використанням твердофазного реagentу. Показано, що метод роздільного цветометричного визначення двох металів з використанням реagentного iндикаторного паперу не дає очікуваних результатів, тобто не є універсальним. За допомогою методів множинної лінійної регресії (МЛР) та проєкції на латентні структури (ПЛС) опрацьовані спектри сумарного відбиття шести комплексів металів з іммобілізованим на папері формазаном. Вміст кожного з шести металів у нерозділених сумішах ні методом МЛР, ні методом ПЛС оцінити не вдалося. Групування металів попарно ($Cu^{2+}+Zn^{2+}$, $Co^{2+}+Ni^{2+}$ та $Pb^{2+}+Mn^{2+}$) дозволила визначити вміст кожної пари у модельних сумішах і в реальних об'єктах за допомогою методу ПЛС з відносною похибкою менше 30%.

Ключові слова: реagentний iндикаторний папір, іони важких металів, селективність, цветометрія, хемометричні алгоритми, роздільне визначення.

E. A. Reshetnyak, V. M. Shevchenko, I. O. Pastushkina, P. M. Zagrzewski, Ya. A. Bondarenko, I. V. Vlasova, V. M. Ostrovskaya. Separate sorption-spectroscopic determination of Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) in their mixture using the reagent indicator paper.

The method of colorimetry in combination with appropriate chemometric algorithms have been used for the separate determination of metal ions Pb^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} . The reagent indicator paper RIP-Metal-Test was used. The values of the separation factor were obtained by the colorimetry method combined with the diffuse reflectance spectroscopy. This has allowed to foresee the possibility of a two-component analysis with the use of a solid-phase reagent. It has been shown that the method of separate colorimetric determination of the two metals with the use the reagent test-paper does not provide the expected results, i.e. it is not universal. The methods of multiple linear regression (MLR) and projection to latent structures (PLS) were applied to obtain total reflection spectra of six metal-formazan complexes immobilized on the indicator paper. The content of each of six metals in unseparated mixtures could not be estimated using neither the MLR method nor PLS method. Grouping of the metals into pairs ($Cu^{2+}+Zn^{2+}$, $Co^{2+}+Ni^{2+}$ and $Pb^{2+}+Mn^{2+}$) allowed to determine the content of each pair in model mixtures and in the real objects using the PLS with a relative error less than 30%.

Key words: reagent indicator paper, heavy metal ions, selectivity, colorimetry, chemometric algorithms, separate determination.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).