

РОЗДІЛ IV

Аналітична хімія

УДК 543.3;543.422

Елена Решетняк
Валерий Шевченко
Вера Островская
Яна Бондаренко
Екатерина Брылева

Сорбционно-спектроскопическое и визуально-тестовое определение суммы металлов с использованием реагентной индикаторной бумаги

Предложена реагентная индикаторная бумага с ковалентно закрепленным формазаном как твердофазный реагент для определения суммы металлов Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II) и Zn(II). С использованием статистических критериев установлено, что светопоглощение смеси комплексов ионов металлов, иммобилизованных на бумаге, не имеет значимых отклонений от аддитивности. Оценены значения предела определения каждого металла и их суммы методами визуальной колориметрии и спектроскопии диффузного отражения. Проведено визуальное, сорбционно-спектроскопическое и атомно-эмиссионное определение суммы металлов в модельных растворах и природных водах; показано, что результаты тестового анализа хорошо согласуются с данными других методов.

Ключевые слова: сумма металлов, реагентная индикаторная бумага, аддитивность аналитического сигнала, спектрометрия, визуальная колориметрия.

Постановка научной проблемы и ее значение. Расширение ассортимента твердофазных реагентов является необходимым условием для разработки новых методик химического анализа. Селективное концентрирование с последующим определением аналитов в фазе сорбента – важное преимущество твердофазных реагентов, нашедшее применение в спектроскопии диффузного отражения (СДО), цветометрии, твердофазной спектрофотометрии, флуориметрии, в визуальном тестовом анализе.

Реагентные индикаторные бумаги (РИБ), предназначенные для контроля различных показателей, в том числе и интегральных (обобщенных), позволяют быстро оценить качество природных, технических, сточных и питьевых вод [5; 8]. В некоторых случаях бывает достаточно определить суммарное содержание веществ какой-либо группы и, если оно мало или веществ не обнаружено, то можно не определять конкретные компоненты этой группы [7; 13]. «Какой смысл, например, искать различные тяжелые металлы, если удобный и надежный тест на сумму тяжелых металлов дал отрицательный результат» [6].

В процессе изготовления РИБ, предназначенных для определения суммарного содержания тяжелых металлов, обычно используют групповые реагенты, такие как дитизон, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, 4-(2-пиридилазо)-резорцин, нитрозо-Р-соль [1; 8; 12] или хромогенные реагенты, которые ковалентно прививают к целлюлозе [5; 11]. Аналитические реагенты, химически закрепленные на поверхности бумаги, устойчивы к внешним воздействиям, не смываются с сорбента, поэтому РИБ на их основе можно применять для определений в динамических условиях [5; 11].

Цель данного исследования – изучить комплексообразующие свойства формазана, ковалентно закрепленного на целлюлозе, для дальнейшего использования модифицированной бумаги в качестве индикаторного средства на сумму металлов.

Материалы и методы. В работе использовали реактивы квалификации х. ч. или ч. д. а. Концентрацию исходных растворов солей металлов устанавливали методом титриметрии [9]. Рабочие

растворы готовили перед проведением эксперимента разбавлением исходных. Для создания требуемого значения pH в растворах использовали HCl, ацетатный и аммиачный буферы.

Приготовление индикаторной бумаги включало две стадии (рис. 1):

1) 6-альдегидцеллюлозу при pH 3-4 обрабатывали 4-гидразино-6-метил-5-этил-2-(4-этил-3,5-дипропил-1H-пиразол-1-ил)-пиримидином;

2) образовавшуюся 6-метил-5-этил-2-(4-этил-3,5-дипропил-1H-пиразол-1-ил)-пиримидин-4-ил-гидразон-6-целлюлозу (ПППГЦ) обрабатывали при pH 9-10 диазотированной 2-аминофеноксиуксусной кислотой. Полученную 1(5)-(2-карбоксиметоксифенил)-5(1)-[6-метил-5-этил-2-(4-этил-3,5-дипропил-1H-пиразол-1-ил)-пиримидин-4-ил]-формазанил-6-целлюлозу (ПППФЦ) промывали бидистиллированной водой, ацетоном и этанолом.

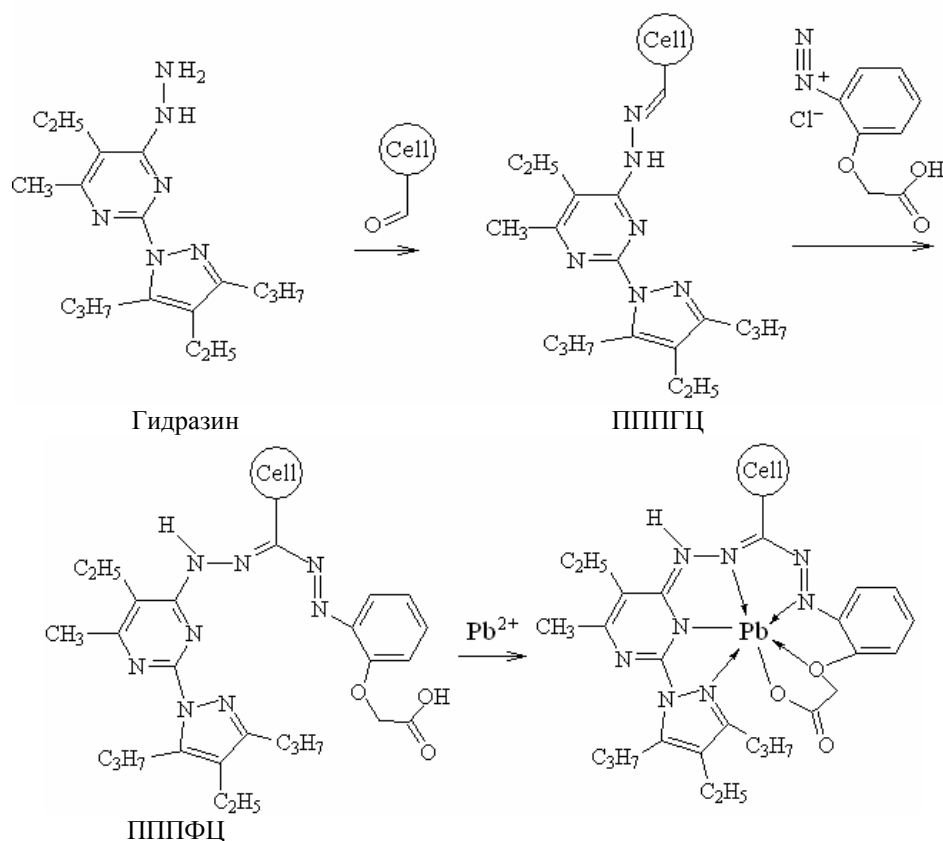


Рис. 1. Схема получения индикаторной бумаги и структура образующегося комплекса иона металла (Pb^{2+}) с группировкой ПППФ

Полоски индикаторной бумаги размером 1×1 см выдерживали в исследуемых растворах в течение 7 мин и наблюдали изменение цвета РИБ от желтого до зелено-коричневого.

Диффузное отражение бумаги с иммобилизованными металлокомплексами измеряли на спектрофотометре СФ-2000 относительно исходной РИБ. Функцию Гуревича–Кубелки–Мунка (ГКМ) рассчитывали по формуле $F = (1 - R)^2 / 2R$, где $0 < R \leq 1$ – коэффициент диффузного отражения.

Аддитивность светопоглощения смеси комплексов ионов металлов, иммобилизованных на бумаге, проверяли по методике, подобной описанной в [2–4] для растворов неразделенных смесей аналитов, используя статистические 3s- и t-критерии. Готовили растворы индивидуальных солей металлов и растворы их суммы; концентрацию металлов в индивидуальных растворах (с) задавали равной концентрации смеси металлов (c_{Σ}), при этом молярные концентрации металлов в смеси были равными. В приготовленные растворы погружали по 3–4 образца РИБ, затем образцы высушивали на воздухе, измеряли диффузное отражение и получали спектры светопоглощения иммобилизованных комплексов.

Во всем диапазоне длин волн (λ) спектра поглощения смеси комплексов с шагом 5 нм вычисляли суммы измеренных значений функции ГКМ комплексов металлов, входящих в смесь (ΣF), получая таким образом для каждой выбранной λ по 3–4 значения ΣF ; из них вычисляли среднее

значение и дисперсию s_1^2 . Одновременно для каждой λ усредняли измеренные значения суммарного светопоглощения F_Σ и вычисляли дисперсию s_2^2 .

Сравнивали найденные средние значения ΣF и F_Σ по критерию Стьюдента t , предварительно проверяя дисперсии s_1^2 и s_2^2 на однородность по критерию Фишера. Вычисляли значение $t_{\text{экср}}$ по формуле:

$$t_{\text{экср}} = |F_\Sigma - \Sigma F/n|/s_d, \quad (1)$$

где n – число металлов в смеси, s_d – средневзвешенное стандартное отклонение, найденное из соотношения $s_d = (s_1^2 + s_2^2)/m$ (m – число повторных измерений, в данном случае $m = 3$ или 4). Приходили к выводу об аддитивности светопоглощения смеси комплексов, если выполнялось условие: $t_{\text{экср}} < t_{\text{табл}}$. Табличное значение критерия $t_{\text{табл}}$ брали для $(2m-2)$ степеней свободы f и доверительной вероятности $P = 0,99$.

При использовании $3s$ -критерия вывод о статистически незначимом отклонении от аддитивности светопоглощения исследуемой смеси иммобилизованных на бумаге комплексов при выбранной длине волны делали, если выполнялось неравенство:

$$\Delta F' = |F_\Sigma - \Sigma F/n| < 3s, \quad (2)$$

где s – единичное стандартное отклонение значений F_Σ при повторном приготовлении тест-образцов и фотометрировании смеси иммобилизованных комплексов.

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 визуального тестирования и СДО. В процессе упаривания в пробу дополнительно вводили HNO_3 (о. с. ч.) из расчета 0,5 мл кислоты на 200 мл пробы. Анализ содержания металлов в образцах воды методом АЭС с индуктивно-связанной плазмой проводили на спектрометре Trace Scan Advantage производства компании Thermo Jarrell Ash (США).

Изложение основного материала и обоснование полученных результатов исследования.

Желтая индикаторная бумага при погружении в растворы солей ионов Pb^{2+} , Mn^{2+} и Fe^{3+} становилась серо-зеленого цвета, ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} – красно-коричневого цвета. Наиболее интенсивную окраску РИБ наблюдали в диапазоне рН 5–6 и 10,5–11, т. е. в этих условиях в результате взаимодействия ионов металлов с закрепленным на бумаге формазаном образовывались более устойчивые комплексы. Однако в присутствии аммиачного буфера менялась структура реagentной бумаги – она становилась более рыхлой. Все дальнейшие исследования проводили при рН = 6. Из перечня

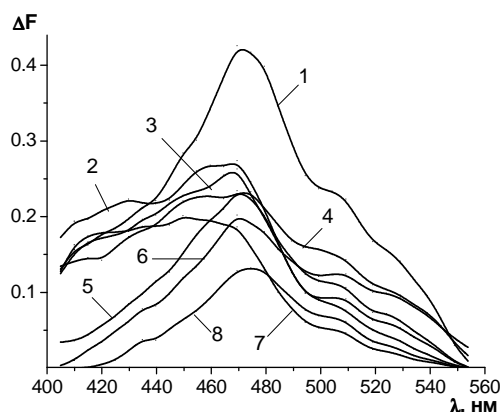


Рис. 2. Спектры поглощения иммобилизованных на индикаторной бумаге индивидуальных металлокомплексов и их суммы 1 – Cu^{2+} , 2 – Ni^{2+} , 3 – Pb^{2+} , 4 – ΣM^{2+} , 5 – Cd^{2+} , 6 – Co^{2+} , 7 – Mn^{2+} , 8 – Zn^{2+} ; в растворах $c(\text{M}^{2+}) = c(\Sigma \text{M}^{2+}) = 8,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л

изучаемых ионов металлов исключили Fe^{3+} , т. к. наблюдаемый сигнал появлялся при более высоких концентрациях Fe(III) по сравнению с другими металлами. При анализе проб природных вод Fe(III) можно замаскировать, вводя, например, аскорбиновую кислоту или NaF .

Спектры поглощения иммобилизованных на бумаге индивидуальных металлокомплексов, представленные на рисунке 2, перекрываются в широком диапазоне длин волн. Это свидетельствует о невысокой селективности закрепленного на сорбенте формазана и, следовательно, о возможности использования РИБ в качестве твердофазного реагента на сумму металлов.

В практике спектрофотометрии известно, что определение суммарного содержания однотипных аналитов возможно при соблюдении принципа аддитивности измеряемого свойства [2–4]. Выполнение неселективных индикаторных реакций на сорбентах не снимает проблемы возможного отклонения от аддитивности аналитического сигнала.

Проверку аддитивности светопоглощения суммы иммобилизованных на бумаге семи металлокомплексов мы про-

вели, используя достаточно простые статистические $3s$ - и t -критерии. Результаты проверки представлены в виде графических зависимостей на рисунке 3. Горизонтальная линия на рисунке 3 (1) указывает критическое значение t -критерия, а нижняя кривая – значения, вычисленные на основании экс-

периментальних даних по уравнению (1). Верхня кривая на рисунке 3 (2) отображает уровень случайных погрешностей (3s) при измерении функции ГKM смеси металлокомплексов, а нижняя кривая – отклонения от аддитивности $\Delta F'$ (уравн. (2)).

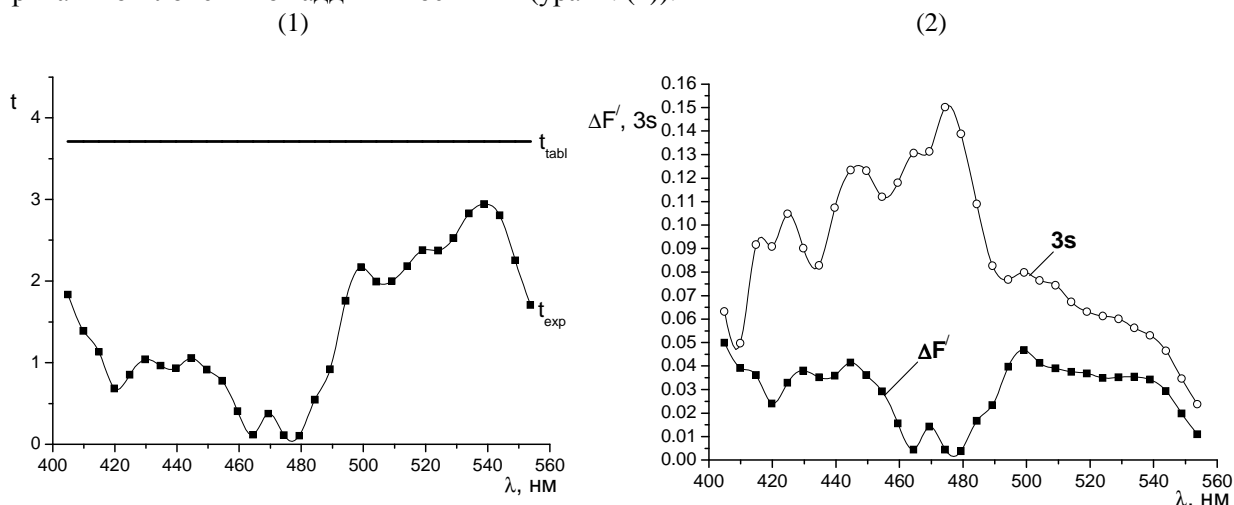


Рис. 3. Значения t-критерия, вычисленного по уравнению (1), значения отклонений от аддитивности ($\Delta F'$) и уровень случайных погрешностей (3s) при измерении на разных длинах волн функции ГKM смеси семи иммобилизованных металлокомплексов ($m = 4$)

Из графиков следует, что значения разности $\Delta F'$ (по абсолютной величине) на всех длинах волн не превысили уровень случайных погрешностей и вычисленные значения t-критерия не превысили табличное значение $t_{\text{табл}}$. Таким образом, статистически значимых отклонений от аддитивности светопоглощения продуктов индикаторной реакции не выявлено и РИБ можно использовать как твердофазный реагент на сумму металлов.

Было установлено, что интенсивность поглощения иммобилизованных на бумаге комплексов пропорционально увеличивалась с ростом концентрации металлов в растворе, закон светопоглощения выполнялся. Это позволило применить РИБ для спектроскопического и визуального определения металлов в водных средах, используя градуировочную зависимость и цветовую шкалу соответственно.

Таблица 1

Значения предела визуального определения металлов и их суммы с использованием индикаторной бумаги

M^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	ΣM^{2+} (без Fe^{3+})
$c_{\text{lim}}, 10^{-4}$ моль/л	0,72	0,98	0,78	0,78	1,9	0,73	1,0	8,0	1,2
$c_{\text{lim}},$ мг/л	8,1	6,4	5,0	4,6	11	15	5,5	45	–

Правильность определения суммарного содержания металлов с помощью РИБ установили на модельных растворах методом «введено-найдено» (табл. 2). В каждый раствор погружали по три образца РИБ, определение по цветовой шкале проводили четыре наблюдателя. Для построения цветовой шкалы и представления результатов тестирования использовали рекомендации, изложенные в [10].

Таблица 2

Результаты определения суммарного содержания металлов в модельных растворах с использованием РИБ (Цветовая шкала сравнения, $c(\Sigma Me^{2+}), 10^{-4}$ моль/л: 0; 1,7; 3,4; 6,8; 13,6)

Введено	Найдено	
	Тест-метод (интервал разброса результатов, $n = 12$)	СДО ($n = 3, P = 0,95$)
2,0	1,7 (0,9–2,6)	$2,2 \pm 0,3$
3,0	2,8 (1,7–3,4)	$3,3 \pm 0,4$
5,0	5,5 (3,4–6,8)	$4,7 \pm 0,2$
10,0	9,4 (6,8–13,6)	$10,9 \pm 0,2$

Индикаторные бумаги применили для определения суммарного содержания металлов в пробах воды, отобранных из двух скважин на территории Криворожской ТЭС (табл. 3). Отсутствие систематических погрешностей в результатах определений подтвердили независимым атомно-эмиссионным методом.

Таблиця 3

Результаты определения суммарного содержания металлов в пробах воды, отобранных из скважин на территории Криворожской ТЭС

Вода из скважины	АЭС ($N = 3, P = 0,95$)			СДО	Тест-метод
	Me^{2+}	$c (Me^{2+}),$ мкмоль/л	$c (\Sigma Me^{2+}),$ мкмоль/л	$c (\Sigma Me^{2+}),$ мкмоль/л	$c (\Sigma Me^{2+}),$ мкмоль/л (интервал разброса результатов, $N = 12$)
№ 1	Mn^{2+}	$14,5 \pm 0,9$	15,9	14 ± 3 ($N = 6$)	17 (9–26)
	Ni^{2+}	$0,77 \pm 0,03$			
	Zn^{2+}	$0,61 \pm 0,03$			
№ 10	Mn^{2+}	$5,8 \pm 0,4$	25,2	23 ± 4 ($N = 4$)	28 (17–34)
	Ni^{2+}	$5,8 \pm 0,3$			
	Zn^{2+}	$6,9 \pm 0,5$			
	Cu^{2+}	$6,6 \pm 0,5$			
	Pb^{2+}	$0,14 \pm 0,02$			

Линейность градуировочного графика (рис. 4) наблюдали в диапазоне суммарного содержания металлов $(0,13-1,4) \cdot 10^{-3}$ моль/л (в каждом растворе все ионы металлов имели равные молярные концентрации); предел определения c_{lim} , оцененный по градуировочному графику согласно рекомендациям IUPAC [14], составил $1,22 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

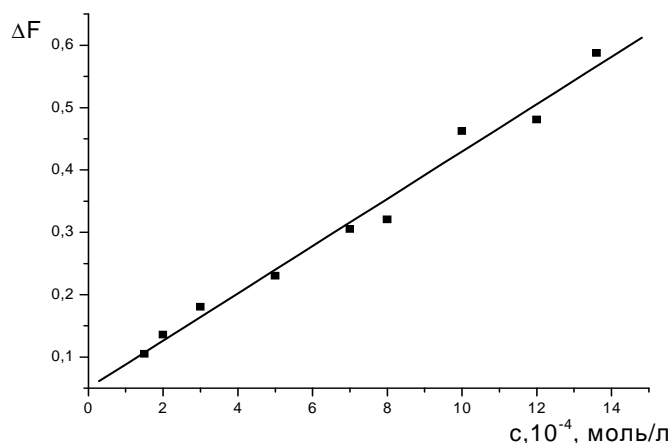


Рис. 4. График градуировочной зависимости для суммарного определения ионов металлов методом СДО с использованием РИБ ($\lambda = 550$ нм)

Значения предела визуального определения индивидуальных металлов и их суммы оценили по цветовой шкале статистическим методом [11]. Его вычисляли как утроенное стандартное отклонение, экспериментально найденное вблизи искомой концентрации (табл. 1). Используя концентрирующие устройства [5], можно повысить чувствительность тестовых определений. Так, если 3 мл анализируемого раствора прокачивать в течение 30 с через реакционную зону РИБ диаметром 6 мм, то предел определения снизится в 1000 раз [5; 11].

Выводы. Выполненные исследования показали, что формазан, ковалентно закрепленный на целлюлозе, образует при pH 6 устойчивые комплексы с ионами переходных металлов и модифицированную бумагу можно использовать в качестве индикаторного средства на сумму металлов Pb (II), Mn (II), Co (II), Ni (II), Cd (II), Cu (II) и Zn (II). Аддитивность светопоглощения семи иммобилизованных на бумаге металлокомплексов доказана с помощью статистических критериев ($3s$ и t), которые ранее применялись только в спектрофотометрии для растворов неразделенных смесей аналитов. Реагентная индикаторная бумага успешно применена при анализе реальных объектов.

Источники и литература

1. Амелин В. Г. Тест-метод определения суммарных показателей качества вод с использованием индикаторных бумаг / В. Г. Амелин // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, № 5. – С. 532–538.
2. Вершинин В. И. Выявление отклонений от аддитивности в спектрофотометрическом анализе неразделенных смесей / В. И. Вершинин, И. В. Власова, Т. Г. Цюпко // Методы и объекты хим. анализа. – 2010. – Т. 5, № 4. – С. 226–234.
3. Власова И. В. Методология спектрофотометрического анализа смесей органических соединений. Проблема неаддитивности светопоглощения / И. В. Власова, В. И. Вершинин, Т. Г. Цюпко // Журн. аналит. химии. – 2011. – Т. 66, № 1. – С. 25–33.
4. Власова И. В. Новые подходы к спектрофотометрическому анализу многокомпонентных смесей / И. В. Власова, А. В. Шилова // Вестн. Харьк. нац. ун-та. Сер. : Химия. – 2007. – № 770, вып. 15 (38). – С. 141–146.
5. Вода. Индикаторные системы / В. М. Островская, О. А. Запорожец, Г. К. Будников, Н. М. Чернавская. – М. : ФГУП ВТИИ, 2002. – 266 с.
6. Золотов Ю. А. Обобщенные показатели качества воды / Ю. А. Золотов // Журн. аналит. химии. – 2012. – Т. 67, № 11. – С. 967.
7. Золотов Ю. А. Определение интегральных показателей как задача аналитической химии / Ю. А. Золотов // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 7. – С. 677.
8. Золотов Ю. А. Химические тест-методы анализа / Ю. А. Золотов, В. М. Иванов, В. Г. Амелин. – М. : Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
9. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вьюнш. – М. : Мир, 1975. – 536 с.
10. Решетняк Е. А. Построение цветовых шкал для визуальной колориметрии. Представление результатов анализа / Е. А. Решетняк, Ю. В. Холин, В. Н. Шевченко // Методы и объекты химического анализа. – 2011. – Т. 6, № 4. – С. 188–197.
11. Тест-метод определения суммы металлов реактивной индикаторной бумагой и его метрологические характеристики / В. М. Островская, Е. А. Решетняк, Н. А. Никитина и др. // Журн. аналит. хим. – 2004. – Т. 59, № 10. – С. 1101–1108.
12. Экспресс-тест для обнаружения и полуколичественного определения суммы тяжелых металлов в водах / Р. П. Панталер, Н. Б. Лебедь, Л. И. Авраменко, А. Б. Бланк // Журн. аналит. химии. – 1997. – Т. 52, № 6. – С. 643–646.
13. Vaena J. R. Total indices in analytical sciences / J. R. Vaena, M. Valcarcel // Trends in Anal. Chem. – 2003. – Vol. 22, № 10. – P. 641–646.
14. Lloyd A. Currie. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities / Currie A. Lloyd // Purres Appl. Chem. – 1995. – Vol. 67, № 10. – P. 1699–1723.

Решетняк Олена, Шевченко Валерій, Островська Віра, Бондаренко Яна, Брильова Катерина. Сорбційно-спектроскопічне і візуально-тестове визначення суми металів із використанням реагентного індикаторного паперу. Запропоновано реагентний індикаторний папір із ковалентно закріпленим формазаном як твердофазний реагент для визначення суми металів Pb (II), Mn (II), Co (II), Ni (II), Cd (II), Cu (II) і Zn (II). При використанні статистичних критеріїв встановлено, що світлопоглинання суміші комплексів іонів металів, іммобілізованих на папері, не мають значимих відхилень від адитивності. Оцінено значення межі визначення кожного металу та їх суми методами візуальної кольориметрії і спектроскопії дифузного відбиття. Проведено візуальне, сорбційно-спектроскопічне й атомно-емісійне визначення суми металів у модельних розчинах і природних водах; показано, що результати тестового аналізу добре узгоджуються з даними інших методів.

Ключові слова: сума металів, реагентний індикаторний папір, адитивність аналітичного сигналу, спектрометрія, візуальна колориметрія.

Reshetnyak Olena, Shevchenko Valeriy, Ostrovska Vira, Bondarenko Yana, Bryleva Kateryna. Sorption-Spectroscopic and Visual test to Determination the Sum of Metals Using Reagent Indicator Paper. The reagent test paper with covalently fixed formazans as solid-phase reagent to determination of sum of metals Pb (II), Mn (II), Co (II), Ni (II), Cd (II), Cu (II) and Zn (II) was proposed. Using statistical criteria was found that the absorption of metal ions complexes mixture immobilized on paper no significant deviations from additivity. The values of the detection limit for each metal and their sum were evaluated using visual colorimetry and diffuse reflectance spectroscopy. The visual, sorption-spectroscopic and atomic-emission determination of the sum of metals in the model solutions and natural waters was studied and it was shown that results of the test determination are in a good agreement with data of other methods.

Key words: sum of metals, reagent indicator paper, additivity of analytical signal, spectrometry, visual colorimetry.

Харьковский национальный университет
имени В. Н. Каразина;

Институт общей и неорганической химии РАН, г. Москва;
НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, г. Харьков

Статья поступила в редколлегию
16.03.2013 г.