УДК 543.3:543.422

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА В ВОДАХ[1]

Темердашев З. А.[2], Починок Т. Б.[3], Штохова А. А.[4], Киселева Ю. П.[5]

CATALYTIC TEST-DETERMINATION OF MANGANESE IN SOLUTIONS

Temerdashev Z. A., Pochinok T. B., Shtokhova A. A., Kiseleva Yu. P.

The method offered aims at manganese test-determination with the application of the reaction of peroxide oxydation of indigokarmin which is catalyzed by manganese. Conditions and a way of carrying out the indicated reaction are optimized. The range of expressions of pH, where the acidity of surroundings has no effect on time of the reaction is revealed. Stirring action of various components on the velocity of the indicated reaction is studied. This method is approbated in the analysis of real and modeling solutions.

При мониторинге загрязнения окружающей среды, контроле технологических процессов, оценке качества различных веществ и материалов нужны быстрые, информативные и доступные методы анализа. Этим требованиям удовлетворяют тест-методы. Одно из реализуемых в настоящее время направлений создания тест-систем — использование иммобилизованных на бумаге или другом пористом носителе органических реагентов, вступающих в реакции с определяемыми веществами [1, 2]. Чаще всего концентрацию веществ определяют визуально по цвету индикаторной полоски или таблетки, а также по длине окрашенной зоны. Известны чувствительные тест-методики определения суммы металлов с использованием иммобилизованных на твердом носителе реагентов, образующих окрашенные соединения с ионами металлов [3]. Значительно меньше разработанных методик на основе каталитических реакций, протекающих на твердом носителе с использованием в качестве аналитического сигнала времени индикаторной реакции. Каталитические реакции отличаются высокой чувствительностью, поэтому можно предположить возможность увеличения чувствительности тест-методик определения ионов с использованием катализируемых ими реакций.

Необходимость контроля содержания марганца в различных объектах окружающей среды обусловлена тем, что его соединения могут оказывать токсическое действие на организм человека. В настоящее время описано несколько методик кинетического определения марганца в растворах [4–7], однако эти методики весьма трудоемки и достаточно продолжительны. Ионы марганца катализируют реакции окисления органических веществ пероксидом водорода и периодатом калия, причем наиболее каталитически активны комплексы марганца с 1,10-фенантролином, 2,2-дипиридилом и некоторыми другими активаторами. Описанных в литературе методик тест-определения марганца с использованием каталитических реакций немного. В частности, для каталитического тест-определения марганца в работе [8] предложено использовать реакцию окисления малахитового зеленого в присутствии родамина 6Ж периодатом калия с пределом обнаружения 0,03 мг/л. Однако диапазон линейности градуировочного графика достаточно узок и составляет от 0,03 до 0,5 мг/л.

[1]Работа выполнена при поддержке РФФИ р2006юг-офи (06-03-96801).

[2]Темердашев Зауаль Ахлоович, д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Кубанского государственного университета.

[3]Починок Татьяна Борисовна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии Кубанского государственного университета

[4]Штохова Анна Александровна, студентка Кубанского государственного университета.

[5]Киселева Юлия Петровна, студентка Кубанского государственного университета.

Таблица 1. Анализ различных схем импрегнирования тест-полос (n=3, P=0,95)

Тест–полоса	τ, мин при C_{Mn2+} равной				
	$1{\cdot}10^{-4}$M	$1{\cdot}10^{-5}$ M	$1{\cdot}10^{-6}$ M	$1{\cdot}10^{-7}$ M	$1{\cdot}10^{-8}$ M
Бумага ИК+буф+ФН*	2,5±0,5	5,0±1,1	8,0±0,9	10,0±1,0	12,5±1,2
Бумага буф+ИК+ФН	4,0±0,8	8,0±1,3	13,0±1,2	14,0±1,1	17,0±1,3
Бумага ИК+ФН (буфер в растворе)	3,0±0,7	6,5±1,2	9,0±1,0	10,0±1,0	12,0±1,1

* ФН — 1,10-фенантролин

Следует также отметить, что далеко не любая каталитическая реакция может быть использована для разработки тест-методики. В результате этой реакции должен контрастно изменяться цвет реагента на твердом носителе, реагенты должны быть устойчивы, на время реакции не должна заметным образом влиять температура. Задачей данного исследования был подбор подходящей каталитической реакции, изучение условий проведения этой реакции на твердом носителе — бумаге и разработка методики каталитического тест-определения марганца.

В качестве такой реакции выбрана изученная авторами [9–12] в растворах реакция пероксидного окисления индигокармина (ИК), катализируемая фенантролиновым комплексом марганца, в ходе которой происходит обесцвечивание синей окраски ИК. Реакция протекает в нейтральных или слабощелочных растворах [9], скорость линейно зависит от концентрации марганца (II), катализирующее действие которого усиливается в присутствии 1,10-фенантролина.

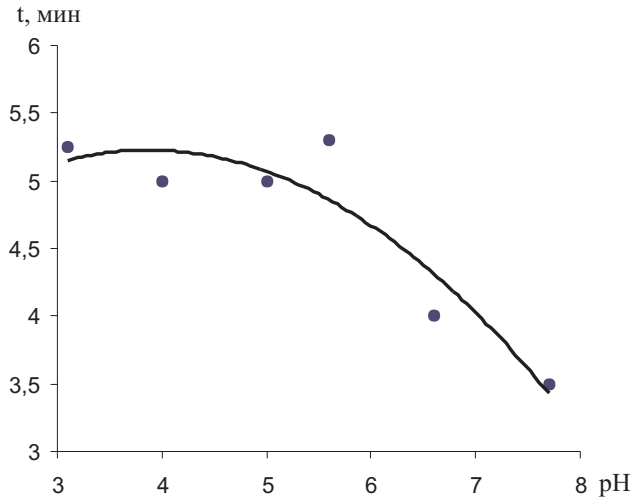
1. Экспериментальная часть

Приборы и реактивы. Все использованные реагенты имели квалификацию х.ч. Раствор марганца (0,1 М) готовили растворением сульфата марганца в дистиллированной воде и стандартизовали комплексонометрически [11]. Растворы с меньшей концентрацией готовили в день работы последовательным разбавлением 0,1 М раствора. Раствор пероксида водорода стандартизировали перманганатометрически [12]. В качестве твердого носителя использовали фильтровальную бумагу плотностью 75 г/м^2. Для построения кинетических кривых использовали фотоэлектроколориметр КФК-3. Измерения pH проводили на pH-метре «Эксперт-001» с комбинированным стеклянным электродом, предварительно проградуированным по буферным растворам. Сличительные измерения проводили с использованием атомно-абсорбционного спектрофотометра AAS-3 с электротермическим атомизатором EA-3 («Карл Цейс», Германия).

2. Условия проведения каталитической реакции на твердом носителе

Предварительно были сняты кинетические кривые и подтверждено каталитическое действие Mn(II) в указанной индикаторной реакции.

Для выбора оптимальных условий проведения реакции пероксидного окисления ИК на твердом носителе предварительно готовили тест-полосы. Для подбора оптимальной концентрации красителя использовали растворы ИК различной концентрации в диапазоне $1{\cdot}10^{-3}$–$1{\cdot}10^{-2}$ М. Тест-полосы пропитывали растворами ИК, боратного буфера с pH 7,6 и 1,10-фенантролина. После каждого пропитывания бумагу высушивали на воздухе с помощью термовентилятора. Варьировали порядок импрегнирования бумаги растворами реагентов. Приготовленные различными способами полоски опускали в раствор, содержащий ионы Mn(II) и пероксид водорода, и засекали секундомером время обесцвечивания голубой окраски тест-полосы. Оптимальным считали такой вариант, при котором изменение концентрации марганца в растворе приводило к наибольшему изменению времени реакции (табл. 1). Этому критерию отвечала схема, при которой бумага пропитывалась вначале буферным раствором, затем после высушивания раствором $1{\cdot}10^{-2}$ М ИК с последующей обработкой насыщенным раствором 1,10-фенантролина. В этих условиях при пропитке



Влияние pH на время каталитической реакции

фильтровальной бумаги раствором ИК краситель не переходит в раствор, контрастность перехода от голубой окраски тест-полосы в бесцветную достаточна для визуального наблюдения, и приготовленные таким образом тест-полосы сохраняли свои свойства в течение года при хранении в сухом темном месте.

Скорость реакции в растворе заметно зависит от концентрации H_2O_2 в диапазоне $1{\cdot}10^{-3}$–$2{\cdot}10^{-2}$ М и объясняется образованием пероксидных комплексов марганца разного состава и различной каталитической активности, причем избыток пероксида водорода, больший 0,02 М, практически не изменяет скорость реакции [9]. Как показали исследования, такая зависимость наблюдается и для реакции на твердом носителе. С учетом большей устойчивости концентрированных растворов пероксида водорода и для обеспечения постоянства состава растворов во всех дальнейших экспериментах концентрацию H_2O_2 поддерживали равной 0,28 М.

Изучение влияния pH на время реакции проводили в растворах, содержащих $1{\cdot}10^{-5}$ М Mn(II) и 0,28 М пероксида водорода. pH варьировали добавлением различных количеств растворов серной кислоты и едкого натра. После погружения в раствор тест-полоски засекали время реакции. Как видно из рисунка, на скорость индикаторной реакции заметно влияет pH среды. С увеличением pH растворов время реакции уменьшается, причем в диапазоне от 3,5 до 6 это влияние минимальное. Влияние кислотности среды на скорость реакции можно объяснить образованием комплексов различного состава в системе пероксид водорода – марганец(II) – фенантролин, состав и концентрация которых зависит от кислотности среды. Комплексы марганца с 1,10-фенантролином состава 1:1, 1:2 и 1:3 обладают различной активностью и не образуются в сильнокислых средах. Кроме фенантролиновых комплексов, в данной системе могут образовываться комплексы марганца с пероксидом состава 1:1 и 1:2 с различной каталитической активностью, причем в щелочной среде наблюдается конкуренция индигокармина с H_2O_2 (точнее HO_2^-) за координационные места в активном промежуточном комплексе [9]. Можно предположить, что в диапазоне pH от 3,5 до 6 в слое твердого носителя — бумаги обеспечиваются условия для образования достаточно прочных комплексов, что приводит к уменьшению влияния кислотности среды на скорость каталитической реакции. В щелочной среде фиксирование времени реакции оказалось затруднительным вследствие ускорения разложения пероксида водорода.

С учетом выбранных оптимальных условий строили градуировочный график в координатах время реакции — pMn.

Полученные результаты позволили установить линейность зависимости времени реакции от величины pMn в диапазоне, соответствующем концентрациям марганца $1{\cdot}10^{-8}$–$1{\cdot}10^{-4}$ М. При меньших концентрациях время реакции совпадало со временем для холостого опыта, а при больших концентрациях определение момента обесцвечивания тест-полосы затруднено вследствие помутнения раствора и выделения пузырьков газа.

Таблица 2. Влияние посторонних веществ на время реакции (n=3, P=0,95, $C_{Mn} = 1{\cdot}10^{-5}$ M)

Посторонний ион	τ реакции, мин при $C_{иона}/C_{Mn2+}$				
	Контрольный опыт	1:1	10:1	100:1	1000:1
Na^+	10,7±1,2	13,7±1,5	13,0±1,0	12,7±1,0	12,9±0,9
K^+	10,0±1,1	9,5±1,1	11,2±1,2	10,2±1,3	11,0±0,9
Mg^{2+}	5,0±0,9	4,7±0,6	5,2±0,8	4,7±0,9	5,7±0,7
Ni^{2+}	5,2±0,8	4,7±0,8	6,5±0,8	4,5±1,0	7,0±1,0
Co^{2+}	6,0±1,1	5,5±1,1	6,2±1,3	6,7±0,9	7,2±1,1
Ca^{2+}	6,0±1,2	6,7±1,3	6,2±0,8	5,5±1,0	4,7±1,0
F^-	5,7±0,7	5,2±0,7	4,7±0,8	6,5±1,1	6,0±1,2
NO_3^-	5,7±1,0	6,2±0,9	5,5±1,1	5,0±1,1	6,2±1,0
Al^{3+}	5,5±0,9	5,0±1,2	5,2±1,0	4,7±0,8	–
Zn^{2+}	6,0±0,8	6,5±1,3	6,7±0,9	7,5±1,3	> 30
CrO_4^{2-}	7,0±0,5	6,7±1,2	7,2±1,2	5,5±1,0	–
Cu^{2+}	4,5±0,9	5,0±1,0	5,2±1,2	> 30	> 30
Fe^{2+}	7,0±1,0	5,2±0,6	5,0±0,9	> 30	> 30
Fe^{3+}	3,7±1,0	5,5±1,2	> 30	> 30	> 30

3. Влияние посторонних веществ на время реакции

Посторонние вещества выбирали для изучения их влияния на скорость индикаторной реакции по следующим критериям: образующие прочные комплексы с 1,10-фенантролином; обладающие схожими свойствами с ионами Mn(II); распространенные в объектах окружающей среды.

Изучение влияния посторонних веществ на время обесцвечивания тест-полосы проводили в растворах, содержащих $1{\cdot}10^{-5}$ M Mn(II) и 0,28 M H_2O_2 и посторонний компонент с различной концентрацией. В пробирки добавляли 0,5 мл $1{\cdot}10^{-4}$ M Mn(II), 0,4 мл 3,5 M H_2O_2, 0,5 мл раствора постороннего компонента с концентрацией, равной или превышающей концентрацию марганца в 10, 100 или 1 000 раз, и дистиллированную воду до общего объема 5 мл. В полученный раствор опускали тест-полоску и засекали время до полного обесцвечивания окраски. Результаты представлены в табл. 2.

Полученные результаты показали, что Na, K, Mg, Ni, Co, Ca, F и нитрат-ионы практически не влияют на скорость реакции пероксидного окисления индигокармина. Al, Zn, Cr(VI) мешают определению при 1 000-кратном избытке, Cu(II) и Fe(II) увеличивают скорость реакции при 100-кратном избытке, Fe(III) мешает определению уже при 10-кратном избытке, поэтому его мешающее влияние устранялось экстрагированием диэтиловым эфиром с последующим добавлением в раствор фторида натрия.

Правильность предлагаемой методики проверяли на примере анализа природной воды озера «Карасун» (г. Краснодар). Природную воду после мокрого озоления, экстрагирования диэтиловым эфиром и добавления фторида натрия анализировали по предлагаемой методике, концентрацию марганца рассчитывали по методу ограничивающих растворов. Полученные результаты сравнивали с данными атомно-абсорбционной спектроскопии.

Результаты тест-определения марганца ($(1{,}6{\pm}0{,}5){\cdot}10^{-7}$) удовлетворительно согласуются с данными, полученными методом атомно-абсорбционной спектроскопии ($1{,}8{\cdot}10^{-7}$), что позволяет рекомендовать предлагаемую методику для экспрессной тест-оценки содержания марганца в подобных объектах.

Таким образом, предложено использовать реакцию пероксидного окисления индигокармина для каталитического тест-определения марганца. Подобраны оптимальные условия проведения реакции, установлен диапазон линейности градуировочного графика, изучено влияние посторонних веществ на скорость индикаторной реакции. Предложено использовать разработанную методику для тест-оценки содержания марганца в природных водах, а также различных веществ и материалов, в которых концентрации мешающих компонентов не превышают установленных диапазонов (табл. 1).

Литература

1. *Золотов Ю. А., Иванов В. М., Амелин В. Г.* Химические методы анализа. М.: Едиториал, УРСС. 2002. 379 с.
2. *Островская В. М., Запорожец О. А., Будников Г. К., Чернавская Н. М.* Вода. Индикаторные системы. М.: ВИНИТИ. ЭКОНИКС. 2002. 264 с.
3. *Островская В. М., Решетняк Е. А., Никитина Н. А. и др.* Тест-метод определения суммы металлов индикаторной бумагой и его метрологические характеристики // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. №10. С. 1101–1108.
4. *Крейнгольд С. У.* Каталиметрия в анализе реактивов и веществ особой чистоты. М.: Химия, 1983. 380 с.
5. *Яцимирский К. Б.* Кинетические методы анализа. М.: Химия, 1967. 226 с.
6. *Мюллер Г., Отто М., Вернер Г.* Каталитические методы в анализе следов элементов. М.: Мир, 1983. 120 с.
7. *Зинчук В. К., Федак О. В.* Кинетический метод определения марганца в природных водах // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. №9. С. 984–986.
8. *Гудзенко Л. В., Панталер Р. П., Авраменко Л. И., Бланк А. Б.* Определение марганца в питьевой воде с использованием экспресс-теста // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. №9. С. 993–996.
9. *Сычев А. Я., Тигиняну Я. Д.* Кинетический метод определения марганца // Журн. аналит. химии. 1969. Т. 24. Вып. 12. С. 1842–1847.
10. *Киценко Л. С., Николаев Л. А.* Кинетика и катализ. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 239 с.
11. *Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г.* Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир. 1975. 468 с.
12. *Шемякин Ф. М., Карпов А. Н., Бруснецов А. Н.* Аналитическая химия. М.: Высшая школа, 1965. 653 с.

Статья поступила 4 марта 2006 г.
Кубанский государственный университет
© Темердашев З. А., Починок Т. Б., Штохова А. А., Киселева Ю. П., 2006