

УДК 543.3:543.422

**ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА С ПОМОЩЬЮ ТОНКОСЛОЙНЫХ
СОРБЕНТОВ РИБ-МЕТАЛЛ-ТЕСТ¹****Темердашев З. А.², Островская В. М.³, Починок Т. Б.⁴, Карякина А. В.⁵,
Тарасова П. В.⁶****TEST-DETERMINATION OF LEAD USING THIN LAYER SORBENT RIB METALL-TEST****Temerdashev Z. A., Ostrovskaya V. M., Pochinok T. B., Kariakina A. V., Tarasova P. V.**

Optimal conditions, unreliable reaction area and lower bound of detectable C_{min} concentration for lead test-determination methods using reagent indication paper test (RIB-Metal-Test) in the form of 1-(2-karboksimetoksifenil)-5-(benzoksazol-2-ilformazanilcelluloza)-based indication stripes were estimated. For tests the dependencies of indication stripes colored area radiosity factor and colorimetric properties from lead concentration were used. Lead content detection tests were applied to natural and artificial objects using following methods: visual with the usage of color grade, reflectometrical, indication stripe sorption and further determination using atomic absorption method.

Keywords: test-methods, sorption's cellulose materials, lead, solid-phase spectroscopy, semiquantitative determination of heavy metals

Введение

Токсичность соединений свинца и его распространение в окружающей среде диктует необходимость разработки экспрессных и доступных тест-методик его индикации [1–3]. В литературе описано несколько методик тест-определения свинца [4–10].

Среди наиболее чувствительных реагентов на свинец можно отметить реагентную индикаторную бумагу РИБ-Металл-Тест в форме индикаторных полос (ИП) по ТУ 400-СП «И» 18-169-13-92 [11] для полуколичественной оценки содержания ряда металлов, в том числе, свинца, по визуальной цветовой шкале. Определение металлов основано на их хромогенной реакции с ИП на основе 1-(2-карбоксиметоксифенил)-5-(бензоксазол-2-илформазаанилцеллюлозы), при этом воз-

можность концентрирования их следовых количеств в слое бумаги с помощью карманного прокачного устройства (КПУ) способствует достижению чувствительности тест-определений до 10^{-7} %.

Данные ИП были использованы для разработки визуального тест-анализа с методологией скрининга [12], удобной в тех случаях, когда контролируемый компонент присутствует не во всех пробах или, если и присутствует, то в концентрациях ниже нормируемой.

Образцы, в которых аналит обнаружен (или его концентрация оказалась больше нормируемой), т.е. показавшие положительный результат, подлежат дальнейшему количественному анализу с использованием подтверждающих методик. Отрицательный результат считается правильным и окончатель-

¹Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (09-03-96522-р_юг).

²Темердашев Зауаль Ахлюевич, д-р хим. наук, заведующий кафедрой аналитической химии Кубанского государственного университета; e-mail: TemZA@kubsu.ru

³Островская Вера Михайловна, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, e-mail: ostr@igic.ras.ru

⁴Починок Татьяна Борисовна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии Кубанского государственного университета; e-mail: pochinokt@chem.kubsu.ru

⁵Карякина Анна Владимировна, студентка 5 курса факультета химии и высоких технологий Кубанского государственного университета; e-mail: pochinokt@chem.kubsu.ru

⁶Тарасова Полина Владимировна, магистрант факультета химии и высоких технологий Кубанского государственного университета; e-mail: pochinokt@chem.kubsu.ru

ным. Поэтому ложный отрицательный результат является более опасным, чем ложный положительный. В связи с этим необходима достоверная оценка метрологических характеристик методики определения свинца с использованием РИБ-Металл-Тест.

Целью данной работы являлась оптимизация условий определения свинца с использованием ИП РИБ-Металл-Тест и метрологическая оценка этой методики.

1. Экспериментальная часть

Приборы и реагенты. Все использованные реагенты были квалификации х.ч. Раствор свинца (0,1 М) готовился растворением нитрата свинца в бидистиллированной воде и стандартизовался комплексонометрическим титрованием. Раствор с меньшей концентрацией свинца готовился в день работы последовательным разбавлением головного раствора.

Спектры снимались на спектрофотометрах UV-2401PC и UV-1800 фирмы "Shimadzu", Япония. Коэффициенты диффузного отражения измерялись на рефлектометре Эксперт-002 («Эконикс», Россия) при 525, 565, 595 и 660 нм. Абсорбционность тест-полос определялась на фотометре КФК-3. Кислотность варьировалась в диапазоне значений pH 3-11 добавлением едкого кали или азотной кислоты к исходному раствору. Измерения pH проводились на pH-метре «Эксперт-001» с комбинированным электродом, предварительно прокалиброванным по стандартным буферным растворам.

По методике [13–15] оценивалась селективность ИП РИБ-Металл-Тест по отношению к свинцу. Для этого была проведена статистическая оценка предела обнаружения в области ненадежной реакции для каждого тяжелого металла по 50–60 тест-определениям при pH 6 простым погружением ИП в пробу (т. е. без концентрирования). Предел обнаружения находился как концентрация C_{min} , соответствующая вероятности обнаружения 0,95.

Методики тестирования. Для изучения диапазона линейности зависимости R от C(Pb) готовилась серия растворов с различными концентрациями ионов Pb^{2+} в диапазоне от 10^{-7} до 10^{-4} М. Поочередно пропускалось по 20 мл раствора через КПУ в течение 4 мин., после чего окрашенная зона визуально сопоставлялась с цветовой шкалой

и измерялся коэффициент диффузного отражения на рефлектометре Экотест-2040.

Для визуального детектирования создавалась цветовая шкала образцов сравнения в соответствии с рядом увеличивающихся в геометрической прогрессии величин концентрации свинца. В работе использовался графический редактор Paint, интенсивность окраски и оттенки варьировали путем изменения составляющих цвета Red, Green, Blue. Образцы сравнения цветовой шкалы были подобраны таким образом, чтобы ширина шага шкалы, с одной стороны, позволяла бы визуально различить изменение окраски двух ближайших концентраций, а с другой — не приводила бы к большой погрешности определения. В результате эксперимента выбран отвечающий указанным условиям оптимальный шаг, при котором последующая концентрация отличается от предыдущей в четыре раза. Подобранная цветовая шкала соответствовала концентрациям свинца $2,5 \cdot 10^{-8}$; $1,0 \cdot 10^{-7}$; $4,0 \cdot 10^{-7}$; $1,6 \cdot 10^{-6}$; $6,4 \cdot 10^{-6}$ и $2,6 \cdot 10^{-5}$ М.

Обычно при визуальном детектировании цвету фона, на котором сравниваются окрашенные пробы, не придают особого значения. Общепринятым является сравнение на белом фоне. Однако в данном случае лучшим цветом фона оказался желтый, так как именно на этом фоне восприятие синего цвета реакционной зоны становится острее.

Проводилось сканирование натуральных ИП с последующей компьютерной обработкой полученных фотографий. Область ненадежной реакции, нижняя граница определяемых концентраций и относительная ширина области ненадежной реакции оценивалась по методике, изложенной в [13, 14].

Для определения Red, Green, Blue составляющих цвета ИП после концентрирования на ней свинца обрабатывались на сканере EPSON PERFECTION V100 Photo. Условия сканирования: разрешение 720 dpi; белый фон; настройка изображения: удаление эффектов и восстановление цвета; контрастность 0; яркость 30–34 у.е.

Были построены зависимости Red, Green, Blue составляющих цвета ИП от концентрации свинца.

Правильность тест-методики определения свинца проверялась на модельных растворах способом «введено–найденно». Модельные растворы с известной концентрацией свинца пропускались через ИП, вложенную в КПУ, сравнивался цвет реакционной

Таблица 1. Значения нижней границы определяемых концентраций C_n ионов металлов с использованием РИБ-Металл-Тест без концентрирования

Ион	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Hg ²⁺
$C_n \cdot 10^4$, моль/л	0,26	0,66	0,73	0,85	0,85	1,1	1,4	4,3	5,6

зоны со шкалой, а также определялась концентрация по полученным градуировочным зависимостям.

Методика определения Pb в реальных объектах была проверена при испытании хрустальной посуды, контактирующей с пищевыми продуктами. Определена величина рPb и проведено сравнение с результатом, полученным для этого же раствора методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).

Для проверки методики использовались также образцы природной воды. С этой целью ИП размером 4×1 см выдерживались в 250 мл анализируемой водной пробы, определялся их цвет по компаратору, после чего ИП высушивались. Сорбированный на ИП свинец экстрагировался 1н соляной кислотой и определялся свинец в экстракте методом ААС.

2. Визуальное детектирование и его метрологические характеристики

Изучение селективности РИБ-Металл-Тест показало, что при рН = 6 чувствительность ИП к свинцу больше в 21 раз, чем к ртути, в 16 раз — по сравнению с железом и в 3–4 раза — по сравнению с остальными тяжелыми металлами (табл. 1). Определению не мешают 100-кратные количества щелочных и щелочноземельных металлов, ацетата, бихромата, иодида, иодата, нитрита, нитрата, персульфата, роданида, салицилата, фосфата, сульфата, 10-кратные количества аскорбата, оксалата, цитрата. При рН = 4 мешающее влияние сопутствующих элементов еще меньше.

Визуальная индикация анализируемого компонента, как и любое измерение, подвержена действию случайных погрешностей, причем вероятность обнаружения аналита зависит от его концентрации. Одной из важнейших характеристик визуальной тест-методики является интервал ненадежности или область ненадежной реакции [14], в которой вероятность обнаружения аналита $0 < P(C) < 1$. Для сопоставления разных тест-систем пользуются относительной ши-

риной интервала ненадежности, равной отношению разности верхней и нижней границы области к значению нижней границы концентраций интервала. Чем меньше относительная ширина интервала ненадежности, тем тест-система при практическом применении эффективнее.

Приближенная оценка области ненадежной реакции проводилась с помощью 60 независимых наблюдателей. Выявлена область концентраций свинца, в которой имелись положительные и отрицательные результаты наблюдений.

По результатам опроса установлен ориентировочный диапазон концентраций свинца $1 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-7}$ М, соответствующий области ненадежной реакции.

Более строгий подход к оценке области ненадежной реакции предполагает знание функции распределения вероятности обнаружения компонента в области ненадежной реакции и параметры этой зависимости. При проверке гипотез о законе распределения использовалось несколько произвольных концентраций внутри области ненадежной реакции. Для каждой из них были проведены испытания, фиксировалось число положительных результатов и вычислялась вероятность обнаружения аналита по формуле

$$P(C_k) = \frac{n_k}{N_k},$$

где $P(C_k)$ — вероятность обнаружения аналита, n_k — число положительных ответов наблюдателей о появлении окраски, N_k — общее число наблюдений для концентрации C_k .

Эксперимент проводился для трёх серий эталонов. Результаты представлены в табл. 3

Исследовалось соответствие эмпирических распределений $P(C_k)$ функциям экспоненциального распределения и экстремального распределения первого рода (Вейбулла). Для рассматриваемых функций отклики Y_i рассчитывались по формулам

$$Y_i = \ln \frac{1}{1 - P_i^{\text{эмп}}} \text{ и } Y_i = \ln \ln (1 - P_i^{\text{эмп}})$$

соответственно.

Для проверки гипотезы о законе распределения строились графики зависимости Y_i

Таблица 2. Частоты обнаружения свинца

C(Pb ²⁺)·10 ⁷ , М	Серия 1 (N=38)		Серия 2 (N=34)		Серия 3 (N=10)	
	n _i	P(C _k)	n _i	P(C _k)	n _i	P(C _k)
фон	0	0	0	0	0	0
0,1	0	0	0	0	0	0
0,5	0	0	1	0,0294	0	0
1	0	0	0	0	0	0
1,4	8	0,21	5	0,147	1	0,1
2	15	0,39	13	0,392	3	0,3
3	23	0,61	21	0,617	7	0,7
4	34	0,89	31	0,911	10	1
5	38	1	33	0,97	10	1
10	38	1	34	1	10	1
80	38	1	34	1	10	1

от C (для экспоненциального распределения) или от $\ln C$ (для распределения Вейбулла) [14] и определялись коэффициенты корреляции полученных уравнений прямых. Близость к 1 коэффициента корреляции указывает на правильность принятой гипотезы. Анализ полученных зависимостей позволяет сделать вывод о том, что эмпирические распределения частот обнаружения свинца с использованием РИБ-Металл-Тест наиболее близки к функции распределения Вейбулла [13, 14]. Полученное уравнение линеаризации функции Вейбулла имеет вид

$$y = 1,0371x - 3,2117, \quad R^2 = 0,996.$$

Рассчитанные по этому уравнению границы области ненадежной реакции соответствуют диапазону от $1,5 \cdot 10^{-7}$ до $4,2 \cdot 10^{-7}$ М. Относительная ширина области ненадежной реакции составляет 1,8 у.е.

3. Детектирование с использованием инструментальных методов

Наряду с визуальной индикацией оценить содержание свинца можно с использованием таких инструментальных аналитических сигналов, как коэффициент диффузного отражения R , функция Кубелки-Мунка F , а также Red, Green, Blue составляющие цвета.

Для исследуемой тест-методики представляет интерес сравнение пределов обнаружения свинца с использованием указанных аналитических сигналов.

Спектр поглощения тест-полосы после выдерживания РИБ в растворе свинца имеет

максимум в области 595–610 нм, что позволяет при измерении на рефлектометре «Эко-тест» выбрать в качестве оптимальной длину волны 595 нм (рис. 1).

В диапазоне значений от 3,7 до 8,0 для тест-полос РИБ-Металл-Тест величина коэффициента диффузного отражения не зависят от pH (рис. 2).

Увеличение R в сильноокислых средах можно объяснить разрушением комплекса реагента со свинцом за счет протонирования лиганда. Уменьшение диффузного отражения в щелочных средах с pH больше 8, по-видимому, связано с появлением темно-красной окраски бумаги в щелочных растворах, в результате чего увеличивается поглощение тест-полос и уменьшается их отражение.

Все дальнейшие измерения проводились непосредственно в растворах, содержащих свинец, в отсутствие компонентов буфера. Предварительно было показано, что кислотность растворов свинца попадает в указанный оптимальный диапазон pH.

Зависимость коэффициента диффузного отражения от величины pPb имеет линейный характер в диапазоне, соответствующем концентрациям от $5 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М, что можно использовать для полуколичественной оценки содержания свинца. Рассчитанные из соотношения

$$F = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

значения функции Кубелки-Мунка F линейно зависят от концентрации свинца в диапазоне $1 \cdot 10^{-6}$ до $4 \cdot 10^{-5}$ М (рис. 3).

Полученные с помощью сканера изображения тест-полос были проанализированы с

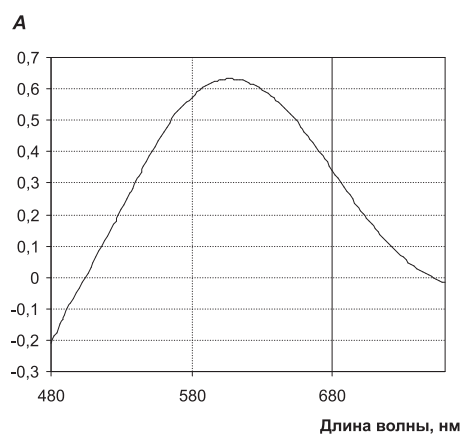


Рис. 1. Спектр поглощения РИБ

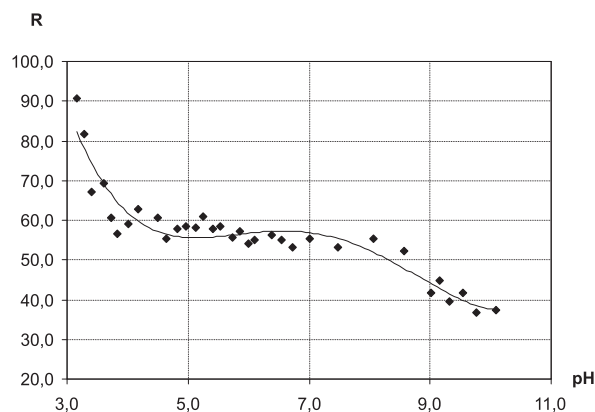
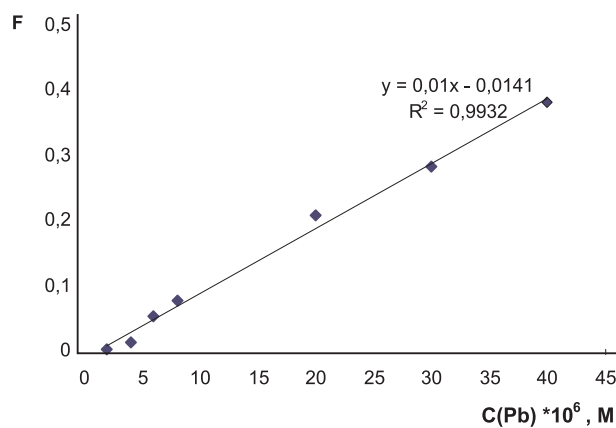
Рис. 2. Зависимость R от pH при 595 нм,
 $C(\text{Pb}) = 6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ 

Рис. 3. Зависимость функции Кубелки-Мунка от концентрации свинца

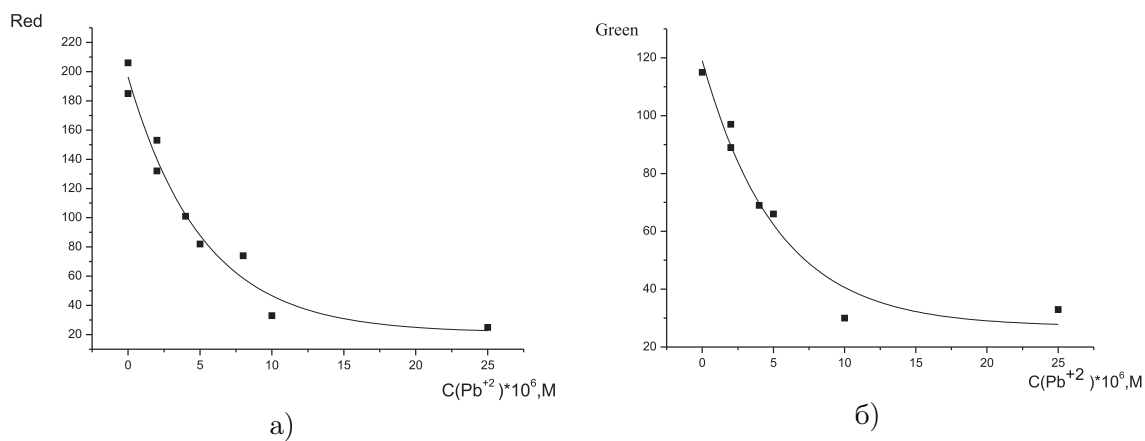


Рис. 4. Зависимость светлоты канала а) Red и б) Green от концентрации свинца

Таблица 3. Пределы обнаружения свинца

Аналитический сигнал	$C_{\text{min}} \cdot 10^6, \text{ M}$
F	0,77
Red в диапазоне линейности	3,0
Светлота канала Red в диапазоне линейности	4,0
Светлота канала Green в диапазоне линейности	5,6

Таблица 4. Проверка правильности методики

Проба	Значение рРb	
	Тест-метод	ААС
Бокал 1	6,9±0,2	7,1
Бокал 2	7,2±0,2	7,4
Конфетница	6,7 ±0,2	6,6

Таблица 5. Результаты определения свинца в природных водах

Место отбора пробы воды	$C_{(Pb)}$, мг/л, (тест-метод)	$C_{(Pb)}$, мг/л (ААС)
Граница устья реки Кубани и Азовского моря	0.01±0,01	0.02
Бассейн с осетровыми мальками, г. Темрюк	0.01±0,01	0.01

помощью программы Paint. Графическая зависимость светлоты каналов Red и Green от концентрации свинца приведена на рис. 4.

Установлено, что с увеличением концентрации свинца, сопровождающимся увеличением интенсивности окраски сорбента, наблюдается уменьшение светлоты Red и Green каналов. Для исследуемых тест-полос и красный, и зеленый цветовые каналы оказались примерно одинаково яркими (т.е. одинаково чувствительны к изменению концентрации свинца). Зависимость светлоты канала (y) от концентрации свинца (x) описывается убывающей экспонентой $y = 175,1 \exp\left(-\frac{x}{5,2}\right) + 21,9$, $R^2 = 0,980$ для канала Red и $y = 91,9 \exp\left(-\frac{x}{5,2}\right) + 27,1$, $R^2 = 0,961$ для канала Green.

В табл. 3 приведены значения пределов обнаружения свинца при использовании различных аналитических сигналов. Пределы обнаружения C_{min} рассчитывались по формуле

$$C_{min} = \frac{3S}{tg\alpha},$$

где S — стандартное отклонение фона, $tg\alpha$ — тангенс угла наклона градуировочной зависимости в пределах диапазона линейности.

Наименьший предел обнаружения среди изученных аналитических сигналов был получен для функции Кубелки–Мунка. Неоднородность твердого носителя наиболее заметно увеличивает дисперсию фона в случае измерения светлоты каналов Red и Green, что приводит к уменьшению чувствительности определения свинца.

Правильность методики определения Рb проверялась при испытании стеклянной по-

суды, контактирующей с пищевыми продуктами. Растворы, полученные после пробоподготовки, пропускались через ИП с помощью КПУ, измерялся коэффициент диффузного отражения ИП и рассчитывалось значение функции Кубелки–Мунка. Оценивалось содержание свинца по градуировочному графику и сравнивалось с результатами, полученными при анализе этих же растворов методом ААС (табл. 4). Полученные результаты показывают возможность использования данной методики для полуколичественной оценки содержания свинца в диапазоне концентраций $5 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М в подобных объектах.

При тестировании природных вод было проведено сочетание сорбционного концентрирования свинца на ИП с последующим его тест-определением непосредственно в матрице сорбента и после десорбции свинца с ИП 0,1н соляной кислотой методом атомно-абсорбционной спектроскопии (табл. 5).

Полученные различными методами результаты удовлетворительно согласуются между собой.

Заключение

Метрологические характеристики методики тест-определения свинца оценены с помощью индикаторных полос РИБ-Металл-Тест с визуальным детектированием. Область ненадежной реакции соответствует значениям от $1,5 \cdot 10^{-7}$ М до $4,2 \cdot 10^{-7}$ М; относительная ширина области ненадежной реакции составляет 1,8 у.е.

Оптимальные условия для оценки содержания свинца были подобраны по величине коэффициента диффузного отражения ИП

РИБ-Металл-Тест. Показано, что в диапазоне значений pH от 3,8 до 8,0 кислотность среды не влияет на аналитический сигнал. Оптимальная длина волны 610 нм. Диапазон линейности зависимости R от pPb составляет $5 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М. Значения функции Кубелки-Мунка F линейно зависят от концентрации свинца в диапазоне от $1 \cdot 10^{-6}$ до $4 \cdot 10^{-5}$ М.

Установлено, что с увеличением концентрации свинца, сопровождающимся увеличением интенсивности окраски сорбента, наблюдается уменьшение светлоты Red и Green каналов. Зависимость светлоты канала (y) от концентрации свинца (x) описывается убывающей экспонентой.

Оценены пределы обнаружения свинца при использовании различных аналитических сигналов.

Проверка правильности методики тест-определения показывает возможность экспрессной полуколичественной оценки содержания свинца в ряде объектов окружающей среды.

Литература

1. Полянский Н. Г. Свинец. М.: Наука, 1986. 357 с.
2. Золотов Ю. А., Иванов В. М., Амелин В. Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002. 302 с.
3. Островская В. М., Запорожцев О. А., Будников Г. К., Чернавская Н. М. Вода. Индикаторные системы. М.: ВИНТИ, ЭКОНИКС, 2002. 264 с.
4. Амелин В. Г. Химические тест-методы определения компонентов жидких сред // Журн. аналитической химии. 2000. Т. 55. № 9. С. 902–932.
5. Амелин В. Г., Третьяков А. В. Адсорбционно закрепленные азореагенты в химических тест-методах, использующих принципы осадочной хроматографии на бумаге // Журн. аналитической химии. 2003. Т. 58. № 8. С. 829–837.
6. Дедкова В. П. Тест-метод раздельного определения ртути(II), кадмия и свинца из одной пробы на волокнистом сорбенте ПАНВ-АВ-17 // Журн. аналитической химии. 2006. Т. 61. № 8. С. 880–885.
7. Запорожцев О. А. Тест-определение свинца и цинка в воде с использованием иммобилизованного на кремнеземе ксиленолового оранжевого // Журн. аналитической химии. 2004. Т. 59. № 4. С. 434–439.
8. Веселова И. А., Жаворонкова А. М., Мугинова С. В., Шеховцова Т. Н. Тест-методы определения цинка(II) и свинца (II) на основе иммобилизованных щелочных фосфатаз различного происхождения // Журн. аналитической химии. 2003. Т. 58. № 7. С. 740–741.
9. Швоева О. П. Определение свинца 4-(2-пиридилазо)резорцином после сорбции тиосульфатного комплекса свинца на волокнистом сорбенте, наполненном АВ-17 // Журн. аналитической химии. 2001. Т. 56. № 12. С. 1248–1251.
10. Запорожцев О. А. Тест-определение свинца и цинка в воде с использованием иммобилизованного на кремнеземе ксиленолового оранжевого // Журн. аналитической химии. 2004. Т. 59. № 4. С. 434–439.
11. Островская В. М. О максимальной погрешности визуального тестирования воды реагентными индикаторными средствами // Журн. аналитической химии. 1999. Т. 54. № 11. С. 1129–1132.
12. Мильман Б. Л. Неопределенность результатов качественного химического анализа. Бинарные тест-системы // Журн. аналитической химии. 2004. Т. 59. № 12. С. 1245–1252.
13. Решетняк Е. А., Никитина Н. А. Предел обнаружения в тест-методах анализа с визуальной индикацией. Влияющие факторы // Журн. аналитической химии. 2003. Т. 60. № 10. С. 1102–1109.
14. Решетняк Е. А., Никитина Н. А. О достоверной оценке метрологических характеристик тестового анализа // Вестник Харьковского национального университета. Вып. 10(33), Химия. 2003. № 596. С. 90–97.
15. Островская В. М. Тест метод определения суммы металлов индикаторной бумагой и его метрологические характеристики // Журн. аналитической химии. 2004. № 10. С. 1101–1108.

Ключевые слова: тест-методы, сорбционные целлюлозные материалы, свинец, твердофазная спектроскопия, полуколичественное определение тяжелых металлов

Статья поступила 1 июня 2010 г.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва

© Темердашев З. А., Островская В. М., Починок Т. Б., Карякина А. В., Тарасова П. В., 2010