

УДК 543.3:543.422

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОНКОСЛОЙНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПИРОГАЛЛОЛОВОГО КРАСНОГО ДЛЯ ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА¹*Починок Т. Б.², Островская В. М.³, Тарасова П. В.⁴, Хадеева В. В.⁵,
Артюх Е. В.⁶, Перегудов А. С.⁷***USE OF THIN LAYERS SORBENTS BASED ON PYROGALLOL RED AND ITS DERIVATIVES FOR THE LEAD TEST-DEFINITION**

Pochinok T. B., Ostrovskaya V. M., Tarasova P. V., Hadeeva V. V., Artuh E. V., Peregudov A. S.

Test means are developed for definition of lead using reaction of oxidation Pyrogallol Red (PGK) persulphate ammonium, accelerated by lead (II) and also reactions of complex lead formation with PGK kept in a layer epoxy papers. Linearity ranges are studied; conditions of test definition of lead using synthesized thin layers sorbents are optimized.

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

Введение

Токсичность соединений свинца диктует необходимость разработки экспрессных и доступных тест-методик оценки его содержания в объектах окружающей среды [1, 2]. Известны методики тест-определения свинца, основанные на реакциях комплексообразования и осаждения, однако они не отличаются достаточной чувствительностью и необходимой селективностью [2–5]. Кинетические методы определения свинца, в которых аналитическим сигналом служит скорость индикаторной реакции, отличаются высокой чувствительностью, экспрессностью, простотой методического и аппаратного оформления, однако они недостаточно селективны и зачастую не отличаются контрастным изменением окраски, что делает их непригодными

для разработки тест-методик с визуальным детектированием [6–11].

Среди контрастных реакций, катализируемых свинцом, можно отметить реакцию окисления пирогаллолового красного (ПГК) персульфатом аммония, изученную Ясинскене Э. И. и др. [12–14].

Целью данной работы было создание и изучение тонкослойных целлюлозных сорбентов с использованием ПГК для тест-определения свинца.

1. Исходные реагенты, растворы, методики

Взаимодействием ПГК с эпоксицированной хроматографической бумагой [15] при 120°C получен тонкослойный целлюлозный сорбент на основе 3-(целлюлозо-

¹Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-96522-р_юг_а.

²Починок Татьяна Борисовна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии Кубанского государственного университета; e-mail: pochinokt@chem.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

⁴Тарасова Полина Владимировна, магистрант факультета химии и высоких технологий Кубанского государственного университета; e-mail: pochinokt@chem.kubsu.ru

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

⁶Артюх Евгения Владимировна, студентка 4 курса факультета химии и высоких технологий Кубанского государственного университета; e-mail: pochinokt@chem.kubsu.ru

⁷Перегудов Александр Сергеевич, д-р хим. наук, заместитель директора Института элементоорганических соединений РАН; e-mail: asp@ineos.ac.ru

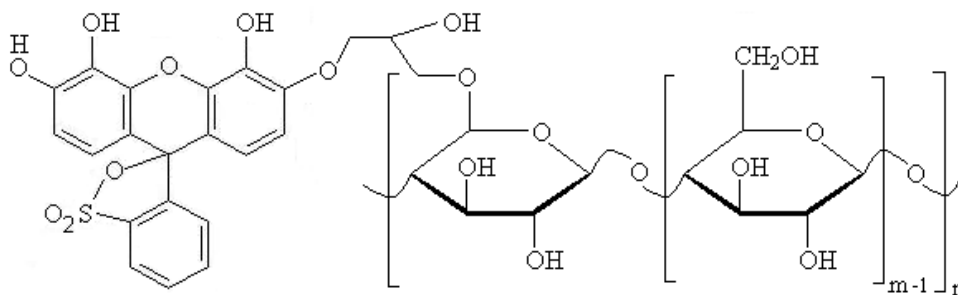


Рис. 1

2-гидроксипропилокси)-сульфогаллеина (рис. 1).

Средняя степень полимеризации $n = (2000 - 16000)/m$, $m = 300$, $COE = 0,02$ мМ/г.

Раствор свинца (0,1 М) готовился растворением навески нитрата свинца в бидистиллированной воде и стандартизовался комплексонометрическим титрованием. Растворы с меньшей концентрацией готовились последовательным разбавлением непосредственно перед экспериментом. При этом использовался 0,05 %-ый раствор ПГК в 10 %-ом спирте. В качестве твердого носителя использовалась фильтровальная бумага с удельной поверхностью 75 г/м².

Оптические характеристики измерялись на фотометре КФК-3, спектрофотометрах UV-2401PC и UV-1800 фирмы Shimadzu, коэффициент диффузного отражения измерялся на рефлектометре Эксперт-002 (Эконикс) со светодиодами 525, 565, 595 и 660 нм. Измерения рН проводились на рН-метре «Эксперт-001».

Каталитическое действие Pb(II) в диапазоне его концентраций $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ М на скорость окисления ПГК раствором персульфата аммония определялось путем снятия кинетических кривых при длине волны 536 нм. Состав комплекса свинца с ПГК устанавливался методом Асмуса [16], константа устойчивости — методом Бабко [16].

2. Оптимизация условий тест-определения свинца и проверка правильности методик

Сорбционно-каталитический вариант тест-методики. Для приготовления тест-полос варьировался порядок импрегнирования фильтровальной бумаги реагента-

ми, концентрация ПГК и способы закрепления этих реагентов на бумаге. Реагент вымывался в меньшей степени, если бумага вначале пропитывалась боратным буфером (рН 6), высушивалась на воздухе, затем пропитывалась раствором ПГК $1 \cdot 10^{-3}$ М и снова высушивалась. Для подбора оптимальной концентрации окислителя готовились серии растворов с постоянным содержанием свинца $1 \cdot 10^{-5}$ М и варьировалось содержание окислителя в пределах $2 \cdot 10^{-3}$ – $8 \cdot 10^{-4}$ М. Тест-полосы погружались в анализируемые растворы и засекалось время, за которое их окраска меняется до желтой. В качестве оптимальной была выбрана концентрация персульфата $3 \cdot 10^{-3}$ М, для которой время изменения окраски не превышало 15 мин., что актуально для тест-метода, при этом наблюдалось заметное различие аналитических сигналов для растворов свинца разных концентраций. Строились графики зависимости времени изменения окраски тест-полосы от величины рPb для растворов с различными концентрациями Pb(II).

Тест-определения свинца по реакции комплексообразования с ПГК. ПГК образует со свинцом комплексное соединение синего цвета. Для выбора оптимального значения рН готовились две серии растворов с различной кислотностью и постоянным содержанием ионов Pb^{2+} ($1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ М); рН растворов варьировался с помощью ацетатного и боратного буферов добавлением по каплям растворов едкого натра или азотной кислоты. Измерялись величины коэффициентов диффузного отражения R для обоих растворов при различных значениях рН. В качестве оптимального был выбран диапазон значений рН 3,5–3,9 ацетатного раствора, при котором наблюдалась наибольшая разница в значениях R и при котором проводились все дальнейшие измерения.

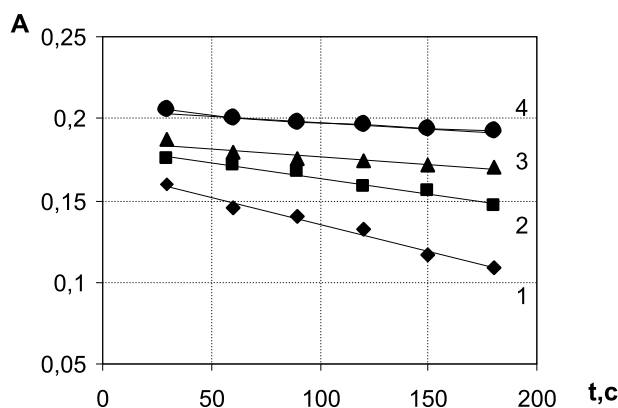


Рис. 2. Кинетические кривые для растворов с разной концентрацией персульфата натрия: 1 — $1,6 \cdot 10^{-2}$ М; 2 — $1 \cdot 10^{-2}$ М; 3 — $6,3 \cdot 10^{-3}$ М; 4 — $2 \cdot 10^{-3}$ М

Для установления максимума поглощения продукта взаимодействия РИБ со свинцом через индикаторную бумагу, помещенную в тefлоновое фильтрационное устройство, пропускался 10^{-5} М раствор свинца с рН 3,6, после чего сорбент высушивался и фотометрировался. Максимум поглощения находится в области 600–620 нм. Цветовую шкалу составляли на компьютере.

Для проведения тест-определения свинца готовились рабочие растворы свинца путем добавления в колбу емкостью 50 мл 5 мл ацетатного буфера с рН 3,6 и 0,5 мл стандартного раствора свинца с концентрациями от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ М. Объем доводился до метки дистиллированной водой.

Свинец определялся при помощи визуального и фотометрического детектирования. В первом случае рабочие растворы объемом 10 мл прокачивались через тест-полосу, закрепленную в карманном прокачном устройстве (КПУ) [15], в течение двух минут, после чего цвет реакционной зоны тест-полосы сравнивался со шкалой. Во втором случае рабочие растворы объемом 50 мл прокачивались через тefлоновое фильтрационное устройство, в которое предварительно помещалась индикаторная бумага. Изменялось пропускание и оптическая плотность при длине волны 608 нм в кювете 10 мм на фотометре КФК-3.

Для изучения влияния посторонних веществ на величину аналитического сигнала свинца готовилась серия растворов, содержащих $1 \cdot 10^{-4}$ М свинца (II), ацетатный буфер с рН 3,6, а также посторонний ион в соотношениях к концентрации свинца 1:1, 10:1, 100:1 и 1000:1. Исследуемые растворы пропускались через КПУ, после чего цвет реакционной зо-

ны тест-полосы сравнивался с эталонной полосой, не содержащей примесей посторонних ионов.

Проверка правильности тест-методики. Правильность тест-методики определения свинца проверялась на модельных растворах с использованием способа «введено–найдено» и на реальных объектах.

Исследование правильности на реальных объектах проводилось на хрустальной посуде, которая контактирует с пищевыми продуктами. Анализируемый хрусталь заливался 4 %-ым раствором уксусной кислоты и выдерживался в течение суток в темном месте. Тестирование свинца в полученных растворах проводилось с использованием цветовой шкалы и измеренных спектральных характеристик.

3. Закономерности реакции окисления ПГК персульфатом аммония, катализируемой свинцом

Для оптимизации условий проведения реакции в растворе сняты кинетические кривые для растворов, не содержащих свинец. Варьировалась концентрация персульфата аммония при постоянной концентрации ПГК в растворе, равной $1 \cdot 10^{-5}$ М. Кислотность раствора поддерживалась постоянной путем добавления боратного буфера с рН 6. В качестве оптимальной была выбрана концентрация окислителя 0,002 моль/л, так как в этом случае тангенс угла наклона, а следовательно, и скорость реакции в отсутствие катализатора были наименьшими (рис. 2).

На скорость каталитической и некаталитической реакции влияет общая концентрация бора. Было установлено, что оптималь-

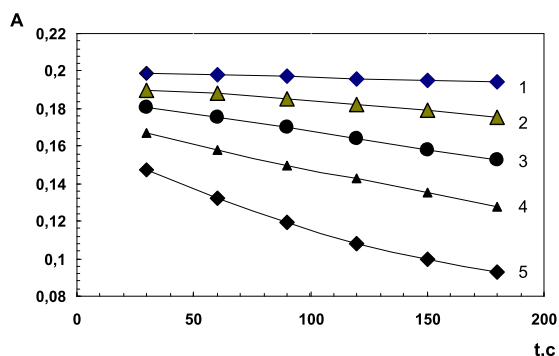


Рис. 3. Кинетические кривые: 1 — некаталитическая кривая; 2 — $pPb=7$; 3 — $pPb=6$; 4 — $pPb=5$; 5 — $pPb=4$

ной общей концентрацией бора в растворе является $0,03$ М. Меньшие концентрации не обеспечивали постоянство рН раствора, при больших концентрациях различие в скоростях каталитической и некаталитической реакции уменьшалось.

Выбранный вариант в дальнейшем использовался при построении кинетических кривых (рис. 3).

Каталитическое действие свинца на скорость реакции позволяет предположить возможность разработки сорбционно-каталитической методики тест-определения свинца с использованием в качестве аналитического сигнала времени изменения окраски тест-полос.

При проведении каталитической реакции в слое твердого носителя установлен линейный характер зависимости времени изменения окраски тест-полосы, импрегнированной ПГК, от величины pPb в диапазоне, соответствующем концентрациям свинца $1 \cdot 10^{-6}$ М– $1 \cdot 10^{-4}$ М (рис. 4).

При концентрациях, меньших $1 \cdot 10^{-6}$ М, время изменения окраски превышало 20–25 мин., а для концентраций, больших $1 \cdot 10^{-4}$ М, заметно возрастала погрешность измерения времени реакции. Концентрация окислителя равная $2 \cdot 10^{-3}$ М обеспечивает наибольшую чувствительность определения.

С целью устранения вымываемости реагента были апробированы различные способы импрегнирования красителя. Визуальное наблюдение перехода окраски оказывалось затруднительным при использовании для ме-

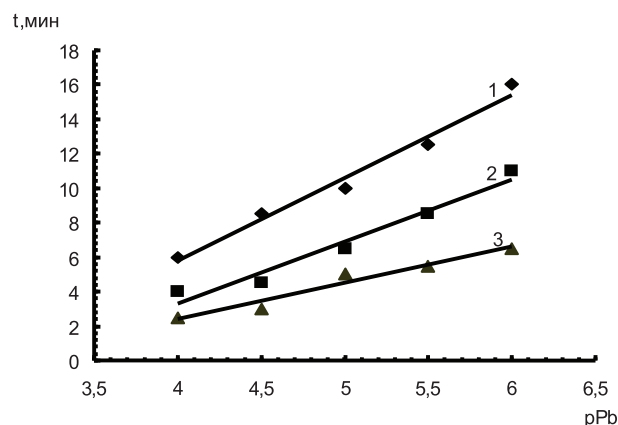


Рис. 4. Зависимость времени изменения окраски тест-полос от pPb при различных концентрациях персульфата натрия: 1 — $C(Na_2S_2O_8) = 2 \cdot 10^{-3}$ М; 2 — $C(Na_2S_2O_8) = 3 \cdot 10^{-3}$ М; 3 — $C(Na_2S_2O_8) = 4 \cdot 10^{-3}$ М

ханической иммобилизации красителя 1% растворов желатина и крахмала. Эта проблема была устранена после ковалентной иммобилизации ПГК на эпоксицирированной целлюлозе с получением РИБ.

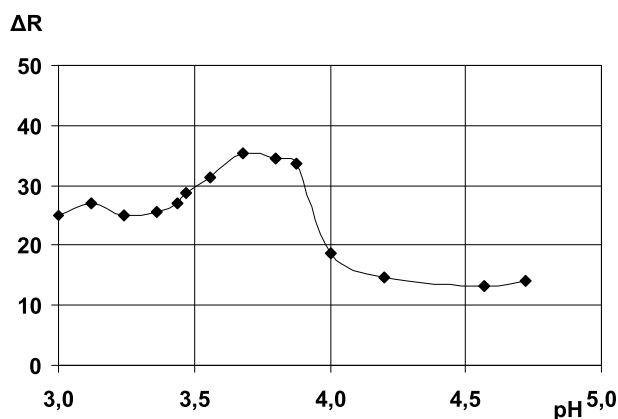
Закрепленный таким образом краситель с поверхности РИБ не вымывался, однако было экспериментально показано, что при такой схеме ковалентного закрепления ПГК исчезает каталитический эффект свинца на скорость индикаторной реакции ПГК, что, видимо, можно объяснить связыванием активных групп ПГК с функциональными группами целлюлозы.

Вместе с тем, закрепленный ПГК меняет свою окраску в зависимости от содержания свинца от красной до синей, что делает возможным использование целлюлозного сорбента для разработки методики визуального и рефлектометрического тест-определения свинца.

Экспериментально установлено, что стехиометрическое отношение Pb –ПГК в составе комплекса равно 1:1. Образующийся в растворе комплекс обладает средней прочностью: $\lg \beta = 6,7 \pm 0,2$ при ионной силе 0,1.

В диапазоне рН от 3,5 до 3,8 наблюдается наибольшая контрастность изменения окраски тест-полосы и максимальное различие коэффициентов диффузного отражения ΔR (рис. 5), поэтому в дальнейшем использовался ацетатный буфер с указанной кислотностью.

Диапазон линейности зависимости коэффициента отражения от величины pPb в

Рис. 5. Зависимость ΔR от pH раствора

обычном режиме без концентрирования лежит в пределах от 2 до 5. При увеличении концентрации интенсивность фиолетовой окраски постепенно достигает предельного значения. В растворах с концентрациями, меньшими, чем $1 \cdot 10^{-5}$ М, тест-полоса не меняет окраску по сравнению с фоновой.

Для повышения чувствительности тест-методики использовалось предварительное концентрирование с помощью КПУ. В режиме концентрирования диапазон линейности сместился в сторону меньших концентраций и соответствовал концентрациям свинца $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М.

Установлено, что ионы Na, K, Ca, Cd, Mg, Mn, Al, Cl тест-определению не мешают. Ионы Cu, Co, Zn, Ni, Fe(II) мешают тест-определению при 100-кратном избытке, в 10-кратном избытке мешает Fe(III). Ионы F^- и SO_4^{2-} мешают определению свинца уже при соотношении концентраций 1:1.

Правильность методики определения Pb проверялась при испытании стеклянной посуды, контактирующей с пищевыми продуктами. В состав хрустального стекла входит оксид свинца, концентрация которого нормируется. После соответствующей пробоподготовки в пробах определялся свинец — визуально и по величине коэффициента диффузного отражения. Полученные значения сравнивались с результатами метода атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) (см. таблицу).

Полученные результаты показывают возможность использования данной методики для полуколичественной оценки содержания свинца в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М в подобных объектах.

Заключение

Разработаны условия реакции окисления пирогаллолового красного персульфатом аммония для тест-определения свинца. В качестве аналитического сигнала может быть использовано время изменения окраски тест-полосы. Аналитический сигнал линейно зависит от логарифма концентрации свинца в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ М– $1 \cdot 10^{-4}$ М.

Показано, что ковалентная иммобилизация пирогаллолового красного на твердофазной матрице предотвращает вымывание красителя из слоя бумаги, однако приводит к исчезновению каталитического действия свинца на скорость его окисления персульфатом аммония.

Предложены методики полуколичественного визуального и рефлектметрического тест-определения свинца в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М.

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. Дедкова В. П., Швоева П. О., Саввин С. Б. Тест-метод отдельного определения ртути(II), кадмия и свинца из одной пробы на волокнистом сорбенте ПАНВ-АВ-17 // Журнал аналитической химии. 2006. Т. 61. № 8. С. 880–885.

Проверка правильности на реальных объектах

Объект анализа	pС _{Pb} , М (тест-определение)		pС _{Pb} , М (ААС)
	По цветовой шкале	По величине R	
Хрустальный бокал	6,0	6,1±0,2	6,0
Хрустальная салатница 1	6,7	6,6±0,2	6,4
Хрустальная салатница 2	6,7	6,6±0,2	6,4

4. *Запорожец О. А., Цюкало Л. Е.* Тест-определение свинца и цинка в воде с использованием иммобилизованного на кремнеземе ксиленолового оранжевого // Журнал аналитической химии. 2004. Т. 59. № 4. С. 434–439.
5. *Швоева О. П., Дедкова В. П., Савин С. Б.* Определение свинца 4-(2-пиридилazo)резорцином после сорбции тиосульфатного комплекса свинца на волокнистом сорбенте, наполненном АВ-17 // Журнал аналитической химии. 2001. Т. 56. № 12. С. 1248–1251.
6. *Яцимирский К. Б.* Кинетические методы анализа. М.: Химия, 1967. 226 с.
7. *Мюллер Г., Отто М., Вернер Г.* Каталитические методы в анализе следов элементов. М.: Мир, 1983. 120 с.
8. *Крейнгольд С. У.* Каталиметрия в анализе реактивов и веществ особой чистоты. М.: Химия, 1983. 380 с.
9. *Перес-Бендито П., Сильва М.* Кинетические методы в аналитической химии. М.: Мир, 1997. 395 с.
10. *Долманова И. Ф., Шеховцова Т. Н., Беклемисhev М. К.* Сорбционно-каталитические тест-методы // Журнал аналитической химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1043–1051.
11. *Долманова И. Ф., Шеховцова Т. Н.* Гибридный сорбционно-каталитический метод химического анализа // Росс. химический журнал 2001. Т. 45. № 4. С. 95–103.
12. *Ясинскене Э. И., Калесникайте С. З.* Определение микроколичеств свинца кинетическим методом // Журнал аналитической химии. 1968. Т. 23. С. 1169–1172.
13. *Anderson, R. G., Brown B. C.* The determination of lead in mosses by means of its catalytic effect on the persulphate oxidation of pyrogallol red // Talanta. 1981. Vol. 28. P. 365–368.
14. *Ясинскене Э. И., Калесникайте С. З.* Применение азосоединений для определения свинца кинетическим методом // Журнал аналитической химии. 1970. Т. 25. С. 87–90.
15. *Островская В. М., Запорожец О. А., Будников Г. К., Чернавская Н. М.* Вода. Индикаторные системы. М.: ВИНТИ, ЭКОНИКС. 2002. 264 с.
16. *Булатов М. И., Калинин И. П.* Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.

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

Статья поступила 12 августа 2010 г.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар
Институт элементарорганических соединений РАН, г. Москва

© Починок Т. Б., Островская В. М., Тарасова П. В., Хадеева В. В., Артюх Е. В., Перегудов А. С., 2010