

УДК 443.422.3:546.62

¹Сухарева О.Ю., к.х.н., доц.; ¹Калинський Є.С., студ.; ²Молнар Д.І., к.х.н., доц.;
¹Сухарев С.М., д.х.н., проф.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АЛЮМІНІЮ

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46
e-mail: osukhareva@ukr.net

²Мукачівський державний університет, 89400, м. Мукачево, вул. Ужгородська, 26

Проблема визначення алюмінію у об'єктах довкілля, питних водах, харчових продуктах та інших об'єктах, як і раніше, є актуальною. Це зумовлено як поширенням, міграцією, токсичністю сполук алюмінію [1-5], так і відсутністю універсальних методів його визначення [6, 7]. В аналітичній хімії алюмінію найбільше значення мають спектрофотометричні методи аналізу [6], причому серед органічних реагентів поширення набули трифенілметанові барвники [8-15], на основі яких розроблені стандартні методики визначення алюмінію [13-15]. За рахунок невисокої селективності реакції алюмінію з цими реагентами, потребується розділення, маскування та/або виділення алюмінію, що призводить до трудоемності методик визначення алюмінію.

Альтернативою реагентам трифенілметанового ряду є ацилідразони саліцилового альдегіду [16-20] та пірвіноградної кислоти [21], які в присутності поліметинових барвників утворюють з катіонами алюмінію йонні асоціати (ЙА), які добре вилучаються гомологами бензену, тому використовуються для екстракційно-фотометричного визначення алюмінію у різноманітних об'єктах. Такі аналітичні форми є високочутливими (LOD до 0,8 мкг/дм³) і достатньо селективними [21], але використання токсичних органічних розчинників не відповідає сучасним вимогам «зеленої хімії». Спектрофотометричне визначення алюмінію у вигляді ЙА в присутності поверхнево-активних речовин [18] є недостатньо ефективним. Тому пошук нових аналітичних форм для спектрофотометричного визначення алюмінію є актуальним завданням.

Метою даної роботи є вивчення взаємодії іонів Al(III) з натрієвою сіллю 4-нітробензоїлгідразону пірвіноградної кислоти (4НБГПВ) та основним барвником пінавердолом (ПВ) з утворенням у водному розчині ЙА алюмінію, який придатний для його спектрофотометричного визначення.

Основна ідея роботи полягає в тому, що у слабкокислому середовищі ПВ протонується, що призводить до його знебарвлення. Утворення ЙА алюмінію з 4НБГПВ і ПВ у слабкокислому середовищі призводить до зсуву рівноваги реакції протонування барвника, і як наслідок, ЙА алюмінію зберігає забарвлення, тоді як сам ПВ знебарвлюється. Важливо, що реакція проходить у кислому середовищі, адже у лужному середовищі усунення впливу сполук Fe(II, III) є достатньо складним [16, 21].

Експериментальна частина

Стандартний розчин алюмінію (0,1 моль/дм³) готували шляхом розчинення металевого алюмінію (спектральна чистота) у хлоридній кислоті. Розчини менших концентрацій готували відповідним розведенням вихідного стандартного розчину перед дослідженням.

Реагент 4НБГПВ одержаний і очищений згідно [21]. Стандартний розчин 4НБГПВ (0,01 моль/дм³) готували шляхом розчинення точної наважки реагенту у бідистильованій воді.

Стандартний розчин ПВ (0,001 моль/дм³) готували розчиненням точної наважки барвника у водно-етанольному розчині. Використовували комерційний реагент (ч.д.а.).

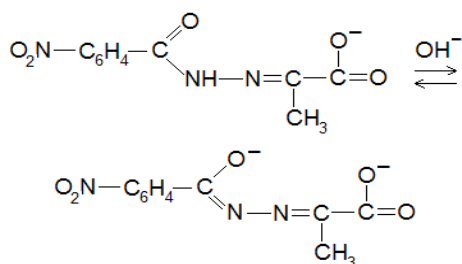
Оптичну густина розчинів вимірювали на фотоелектроколориметрі КФК-3, спектри світлопоглинання реєстрували на спектрофотометрі Solar PV 1251С.

Кислотність середовища створювали ацетатним буферним розчином (1 моль/дм³), контроль рН середовища проводили за допомогою рН-метра рН-121 (індикаторний електрод – скляний, електрод порівняння – хлорсрібний). Контроль рН середовища проводили за допомогою мікрокомірки.

Розрахунок хіміко-аналітичних характеристик пропонованої аналітичної форми для спектрофотометричного визначення алюмінію та метрологічних характеристик методики проводили за [22].

Результати та їх обговорення

Для реагенту 4НБГПВ характерна амідогідразонова – гідразон- α -оксиазинова таутомерія [21], причому $pK_t=7,83$, $pK_a=7,90$ згідно схеми:



Тому в слаболужному середовищі 4НБГПВ може виступати як тридентатний ліганд дианіон.

Найбільш близьким за рішенням до пропонованої нами ідеї є робота [21], в якій проводять екстракційно-фотометричне визначення алюмінію у вигляді ЙА з 4НБГПВ і барвником астрафлосином FF. Утворення та екстракція ЙА алюмінію з 4НБГПВ та АФ проходить в межах рН 5,0-9,1, що свідчить про зсув рівноваги таутомерії реагенту у бік гідразон- α -оксиазинової форми при утворенні ЙА.

Для знаходження оптимальних умов утворення ЙА алюмінію з 4НБГПВ і ПВ у водному середовищі було вивчено вплив кислотності середовища, концентрації реагентів та інших факторів на оптичну густина розчинів ЙА. Показано, що при утворенні ЙА алюмінію проходить батохромний зсув світлопоглинання розчинів

ПВ і основний максимум поглинання ЙА алюмінію спостерігається при $\lambda=516$ нм.

Вивчення впливу кислотності середовища на утворення ЙА алюмінію показало, що оптимальним є рН 5,0-6,0, причому при рН 5,0 вимірювання оптичної густини можна проводити безпосередньо після зливання реагентів, тоді як при рН 6,0 – потребується витримування розчинів перед вимірюванням оптичної густини біля п'яти хвилин. Це, очевидно, пов'язано з кінетикою реакції протонування ПВ. Забарвлення розчинів ЙА стійке протягом 20 хвилин, а далі внаслідок агрегації оптична густина розчинів зменшується.

На рис. 1 представлено залежність оптичної густини розчинів ЙА алюмінію з 4НБГПВ і ПВ від кислотності середовища.

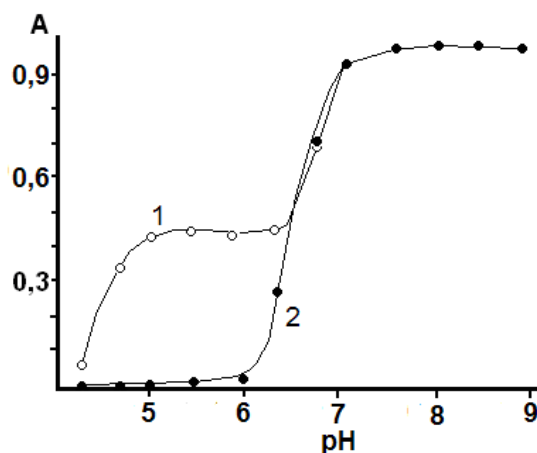


Рис. 1. Вплив кислотності середовища на утворення ЙА алюмінію з 4НБГПВ і ПВ:

$C_{\text{Al}} = 2 \times 10^{-5}$ моль/дм³; $C_{\text{4НБГПВ}} = 2 \times 10^{-4}$ моль/дм³;
 $C_{\text{ПВ}} = 5 \times 10^{-5}$ моль/дм³; $\lambda = 516$ нм; $l = 0,3$ см;
 КФК-3; $\tau = 5$ хв.

Дані рис. 1 показують, що у нейтральному та слаболужному середовищі ПВ має інтенсивне власне забарвлення, що унеможливує визначення алюмінію. В слабокислому середовищі проходить знебарвлення барвника внаслідок протонізації, тоді як забарвлення ЙА зберігається. При рН < 5,0 таутомерія 4НБГПВ зсунута у бік амідогідразонової форми, що призводить до зникнення аніонного комплексу та ЙА алюмінію і, як наслідок, знебарвлення ПВ.

Методами насичення та зсуву рівноваг [23] встановлено мольне відношення складових ЙА алюмінію, яке становить

Al^{3+} :4НБГПВ:ПВ = 1:2:1, що підтверджує дані [21].

Реакція утворення ЙА алюмінію з 4НБГПВ і ПВ при рН 5,0 є достатньо селективною і, серед компонентів реальних об'єктів аналізу, в умовах надлишку 4НБГПВ визначенню алюмінію заважають Fe(II, III), фториди, тартрати, оксалати. Вплив Fe(II, III) усувають додаванням гідроксиламіну або тіосульфату натрію.

В оптимальних умовах були записані спектри світлопоглинання розчинів ЙА алюмінію з 4НБГПВ і ПВ, побудований градувальний графік, розраховано межу виявлення (LOD) алюмінію та нижню межу визначуваності (LOQ). На рис. 2, як приклад, представлено спектри світлопоглинання розчинів ЙА алюмінію при різних його концентраціях.

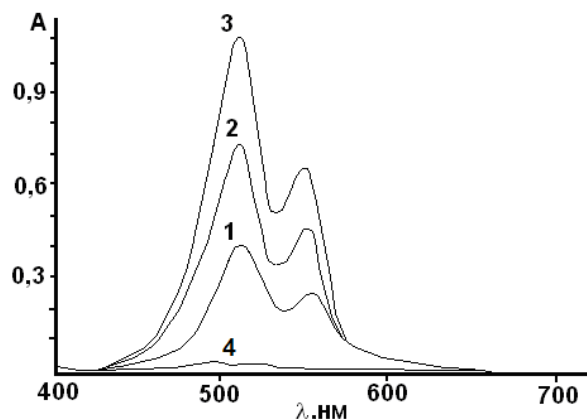


Рис. 2. Спектри світлопоглинання розчинів ЙА алюмінію з 4НБГПВ і ПВ при різних концентраціях алюмінію: $C_{4НБГПВ} = 4 \times 10^{-4}$ моль/дм³; $C_{ПВ} = 8 \times 10^{-5}$ моль/дм³; $l = 0,5$ см; Solar PV 1251С; рН 5,0; 1 – $C_{Al} = 1 \times 10^{-4}$ моль/дм³; 2 – $C_{Al} = 2 \times 10^{-4}$ моль/дм³; 3 – $C_{Al} = 3 \times 10^{-4}$ моль/дм³; 4 – контрольний дослід.

Дані рис. 2 показують, що при утворенні ЙА алюмінію проходить батохромний зсув максимуму світлопоглинання ПВ, причому ЙА має два максимуми поглинання: при $\lambda = 516$ нм (більш інтенсивний) та $\lambda = 559$ нм. Оптична густина розчинів ЙА алюмінію пропорційна його концентрації у водному розчині.

Хіміко-аналітичні характеристики ЙА алюмінію з 4НБГПВ і ПВ:

- $\epsilon_{516} = 7,4 \times 10^4$ л \times моль⁻¹ \times см⁻¹;
- LOD (при $l = 1,0$ см) – 1,27 мкг/дм³;
- LOQ (при $l = 1,0$ см) – 4,24 мкг/дм³;

- лінійність градувального графіку – до 1,89 мг/дм³ (при $l = 0,1$ см);

- рівняння градувального графіка: $y = 0,01 + 2,7x$, де y – оптична густина (при $l = 1,0$ см), x – концентрація алюмінію у розчині (мг/дм³). $R^2 = 0,997$.

Таким чином хіміко-аналітичні характеристики ЙА алюмінію у поєднанні з достатньою селективністю утворення ЙА алюмінію з 4НБГПВ і ПВ робить перспективним дану аналітичну форму для розробки спектрофотометричних методик його визначення у різноманітних об'єктах.

На основі проведених досліджень розроблено методики спектрофотометричного визначення алюмінію у питних водах центрального водогону.

Методика спектрофотометричного визначення алюмінію у питних водах. Досліджуваний зразок води об'ємом 8,0 см³ переносять у градуйовані пробірки, додають 0,2 см³ водного розчину гідроксиламіну гідрогенхлориду (1%) перемішують і витримують 1-2 хвилин. Далі додають 0,5 см³ водного розчину 4НБГПВ (0,01 моль/дм³), 0,3 см³ розчину ПВ (0,001 моль/дм³) і до об'єму 10,0 см³ доводять ацетатним буферним розчином (1 моль/дм³) з рН 5,0. Одержаний розчин перемішують і вимірюють оптичну гуστину при $\lambda = 516$ нм у кюветах з товщиною поглинаючого шару 1-2 см відносно контрольного дослід (готують аналогічно з дистильованою водою). Вміст алюмінію знаходять за градувальним графіком, який побудований в аналогічних умовах з використанням стандартного розчину алюмінію.

Результати апробації розробленої методики спектрофотометричного визначення алюмінію у питних водах представлено у табл. 1. Згідно ДСТУ 7525:2014 [24] вміст алюмінію у питних водах центрального водогону нормується на рівні $\leq 0,2$ мг/дм³.

Аналіз даних табл. 1 показують, що запропонована методика спектрофотометричного визначення алюмінію має кращу збіжність, ніж стандартна, є високо чутливою, експресною і простою у виконанні, що робить її конкурентоспроможною. Всі досліджені зразки питної води центрального водогону м. Ужгород за

вмістом залишкового алюмінію відповідають вимогам [24].

Таблиця 1. Результати визначення вмісту алюмінію у питних водах центрального водогону м. Ужгорода ($n=6$; $P=0,95$)

Зразок води	Знайдено Al ($\bar{X} \pm \delta / S_p$), мкг/дм ³	
	Пропонована методика	Методика [25] з Еріохромціаніном
№ 1	11,2±0,4 / 0,033	11,9±0,5 / 0,042
№ 2	9,7±0,4 / 0,041	10,2±0,5 / 0,053
№ 3	14,6±0,4 / 0,030	13,8±0,5 / 0,039
№ 4	11,9±0,4 / 0,032	12,1±0,5 / 0,043

Примітка. Зразки питної водопровідної води відбирались на правобережній частині м. Ужгорода у різні періоди жовтня 2016 р.

Висновки

Встановлено, що в слабокислому середовищі при рН 5,0-6,0 утворюються ЙА алюмінію з 4НБГПВ і ПВ, знайдено оптимальні умови для спектрофотометричного визначення алюмінію. Показано, що хіміко-аналітичні характеристики йонних асоціатів алюмінію свідчать про перспективність пропонованих аналітичних форм. Розроблено та апробовано нову високочутливу методику спектрофотометричного визначення вмісту алюмінію у питних водах, яка має задовільні метрологічні характеристики, є експресною і простою у виконанні.

Перелік використаних джерел

1. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп. Под ред. Филова В.А. Л.: Химия, 1988. С. 512.
2. Parkhurst B.R., Bergman H.Z., Fernandez J., et al. Inorganic monomeric aluminum and pH as predictors of acidic water toxicity to brook trout (*Salvelinus fortinatis*). *Can. J. Fish. and Aquat. Sci.* 1990, 47(8), 1631–1640.
3. Lee L.H., Lustigman B., Chu I.-Yu, Huey-Ling Jou. Effect of aluminum and pH on the growth of *Analytis nidulans*. *Bull. Environ. Contam. and Toxicol.* 1991, 46(5), 720–726.
4. Исидоров В.И. Введение в химическую экотоксикологию. Санкт-Петербург: Химиздат, 1999. С. 256.
5. Линник П.Н., Жежеря В.А., Линник Р.П. О некоторых особенностях комплексообразования

Al(III) с гумусовыми веществами. *Методы и объекты химического анализа.* 2009, 4(1), 73–84.

6. Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия. М.: Наука, 1971. С. 266.
7. Пилипенко А.Т., Сафронова В.Г., Фалендыш Н.Ф. Фотометрические методы определения алюминия в водах. *Химия и технология воды.* 1994, 16(4), 344–360.
8. Wyganowski C., Motomizi S., Toci K. Spectrophotometric determination of aluminium with bromopyrogallol red and a quaternary ammonium salt: determination of aluminium in river water. *Microchim. Acta.* 1983, 179(1-2), 55–64.
9. Bouzid B., Macdonald A.M.G. Flow-injection spectrophotometric determination of aluminium based on chromazurol-S and cetilpyridinium chloride. *Anal. Chim. Acta.* 1988, 207(1/2), 337–342.
10. Korenaga T., Motomizu S., Toei K. Extraction-spectrophotometric determination of aluminium in river water with pyrocatechol violet and a Quaternary ammonium salt. *Talanta.* 1980, 27(1), 33–38.
11. Morrison G.M. Relevace of the reaction of aluminium with pyrocatechol violet to speciation and complexation capacity analysis. *Analyst.* 1990, 115(10), 1371–1373.
12. Савранский Л.И., Наджафова О.Ю. Определение микроколичеств алюминия в воде с хромазуолом-S и смесью поверхностно-активных веществ. *Укр. хим. журн.* 1992, 58(2), 183–187.
13. Вода. Методы определения содержания алюминия: *ГОСТ 18165-2014.* Введен с 01.01.2016.
14. Массовая концентрация алюминия в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с сульфохромом или хромазуолом S: *РД 52.24.449-2008.* Введен с 04.06.2008.
15. Методика выполнения измерений массовой доли алюминия в почве, осадках сточных вод, шламах, отходах производства и потребления, активном или очистных сооружений, донных отложениях фотометрическим методом с алуминоном: *ПНД Ф 16.1:2.3:2.2:3.57-2008.* Введена с 26.12.08.
16. Чундак С.Ю., Сухарев С.М. Салицилиден-гидразоны карбоновых кислот как реагенты для экстракционно-фотометрического определения алюминия в виде ионных ассоциатов с цианиновыми красителями. *Журн. аналит. химии.* 1997, 52(6), 609–614.
17. Чундак С.Ю., Сухарев С.Н. Экстракционно-фотометрическое определение алюминия в водах. *Химия и технология воды.* 1995, 17(5), 466–469.
18. Сухарев С.Н., Чундак С.Ю. Фотометрическое определение алюминия в водах в виде его ионных ассоциатов в присутствии поверхностно-активных веществ. *Химия и технология воды.* 1996, 18(3), 254–257.

19. Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Делеган-Кокайко С.В. Екстракційно-фотометричне визначення алюмінію. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2009, 21, 37–42.
20. Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Делеган-Кокайко С.В. Оптимізація параметрів вибору аналітичних форм типу йонних асоціатів Al, Ga та In з гідрозонами та ціаніновим барвником астрафлосином. *Методи и объекты химического анализа*. 2012, 7(1), 33–39.
21. Сухарев С.Н., Чундак С.Ю. Экстракционно-фотометрическое определение алюминия в воде. *Химия и технология воды*. 1996, 18(5), 486–491.
22. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: *Мир*, 1994. С. 268.
23. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: *Химия*, 1986. С. 432.
24. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості: *ДСТУ 7525:2014*. Чинний з 01.02.2015.
25. Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Аналітична хімія поверхневих. К.: *Наукова думка*, 2007. С. 456.

Стаття надійшла до редакції: 23.11.2016.

THE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF ALUMINUM

Sukhareva O.Yu., Kalynskyy Ye.S., Molnar D.I., Sukharev S.M.

The article deals with the possibility of spectrophotometric determination of aluminum which is based on the formation of ion associates of Al(III) with 4-nitrobenzoylhydrazones pyroracemic acid and basic dye pinaverdol. It is shown that formation of ionic associates of aluminum Al(III) in water solution at pH 5,0-6,0, the reaction is high selectivity and sensitivity. It is established chemical-analytical characteristics a new analytical forms for spectrophotometric determination of aluminum: $\epsilon_{516} = 7,4 \times 10^4 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$; LOD – 1,27 $\mu\text{g/l}$; LOQ – 4,24 $\mu\text{g/l}$, superior limit of determination – 1,89 mg/l . The new protocol of aluminum spectrophotometric determination was developed and approved on the drinking waters. The developed procedures are high sensitivity, simple in implementation and have satisfactory metrology characteristics.