

УДК 543.070:543.06

ЕКСПРЕСНЕ ТЕСТ-ВИЗНАЧЕННЯ МЕРКУРІЮ (II) З ВИКОРИСТАННЯМ ІММОБІЛІЗОВАНОГО НА НОСІЯХ КОНГО ЧЕРВОНОГО

Чмиленко Ф.О., Смітюк А.В.

*Дніпропетровський національний університет,
вул. Наукова, 13, м. Дніпропетровськ, 49050.
E-mail: analyt@ff.dsu.dp.ua*

Металічний Меркурій та його сполуки широко використовуються у виробництві хлору, барвників, в електротехнічній промисловості, металургії, приладобудуванні, а також в сільському господарстві, оборонній промисловості, медицині та ін. галузях [1]. Це може призводити до накопичення його сполук у різноманітних продуктах та відходах промисловості і подальший перехід до навколишнього середовища (грунти, води, повітря). Через високу токсичну дію меркурію [1] постійно існує потреба у визначенні його вмісту у відходах промисловості, об'єктах навколишнього середовища.

Останнім часом одним з пріоритетних напрямків сучасної аналітичної хімії являється розробка тест-методів аналізу – простих і дешевих методів та методик, які не потребують наявності висококваліфікованого персоналу і дозволяють проводити визначення на рівні або нижче ГДК [2, 3].

Серед відомих тест-методик визначення Меркурію слід виділити наступні: визначення, засноване на пропорційній залежності довжини забарвленої зони індикаторного паперу від концентрації Hg (II) в діапазоні концентрацій від 0,1 до 500 мг/л, індикаторний папір імпрегнований дитизонатом купруму [4]; визначення 0,2 млн⁻¹ Меркурію за допомогою пінополіуретану, модифікованого дитизонатом купруму, концентрацію визначають порівнюючи колір пінополіуретану зі стандартною шкалою у діапазоні

концентрацій від 0,2 до 10 млн⁻¹ Hg (II) [6]; візуальне або твердофазно-спектрофотометричне визначення меркурію та дифенілмеркурію за допомогою пінополіуретанової пластинки, напитаної дитизоном [6], межа визначення складає 0,005 мг/л; визначення на твердій фазі волокнистого поліакрилонітрильного матеріалу, наповненого аніонообмінником АВ-17 по реакції з дитизоном [7], межа визначення – 0,02 мг/л.

Визначення меркурію (II) також проводять за його дією, що інгібує каталітичну активність пероксидази, іммобілізованої на носіях, в присутності тіосечовини в реакціях окиснення о-діанізидину, о-фенілендіаміну та 3,3',5,5'-тетраметилбензидину пероксидом водню [8 - 10] з межею визначення 1·10⁻⁵, 5·10⁻⁵ та 1·10⁻⁷ мкг/мл відповідно.

Метою даної роботи є дослідження адсорбції конго червоного на пінополіуретані та аеросилі та використання отриманих твердофазних реагентів для тест-визначення Меркурію (II).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Вихідний розчин конго червоного (КЧ) з концентрацією 1·10⁻³ М готували розчиненням при нагріванні на водяній бані точної наважки реагенту (ч.д.а.). Розчин Hg(II) готували розчиненням точної наважки кристалічного Hg(NO₃)₂·0,5H₂O у дистильованій воді з додаванням декількох крапель концентрованої азотної кислоти і

стандартизували за допомогою розчину NaCl [11]. Розчини з меншими концентраціями готували розчиненням вихідних у день використання.

Кислотність середовища створювали за допомогою універсальної буферної суміші й ацетатного буферного розчину [12] і контролювали на іонімірі ЭВ-74 у системі скляний – хлорсрібний електроди.

Для приготування тест-засобів використовували пінополіуретан (ППУ) марки Т 25-3.8 виробництва НПО «Галактика» (м. Дніпропетровськ) і аеросил марки «Орисил 150» (Україна). ППУ попередньо промивали 1,0 М розчином соляної кислоти протягом 1 години і вимивали дистильованою водою до рН 7 (за універсальним індикаторним папером).

Сорбцію КЧ здійснювали в статичному режимі. Для цього 25 мл розчину реагенту з визначеним значенням рН перемішували за допомогою електро-механічного збовтувача протягом визначеного часу з наважкою сорбенту, який відокремлювали декантацією. Величину сорбції (a , моль/г) розраховували за формулою $a = (C - [C])V/m$, де C та $[C]$ – відповідно вихідна і рівноважна концентрації адсорбату в розчині (моль/л), V – об'єм розчину (л), m – маса сорбенту (г). Рівноважну концентрацію КЧ визначали за світлопоглинанням його водних розчинів.

Спектри поглинання розчинів і спектри дифузійного відбиття реєстрували на спектрофотометрах Specord M-40 (Німеччина) і «SpectroEye» (Швейцарія) відповідно. Функцію Гуревича-Кубелкі-Мунка розраховували за формулою $F(R) = (1 - R)^2/2R$, де R – коефіцієнт дифузійного відбиття, вимірюваний щодо внутрішнього стандарту (BaO).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Адсорбція КЧ на ППУ та аеросилі.

ППУ та аеросил адсорбують КЧ змінюючи при цьому своє забарвлення на червоне. Вивчена адсорбція барвника у залежності від рН розчину, часу контакту фаз та концентрації КЧ.

На рис. 1 зображено залежність адсорбції КЧ від рН розчину.

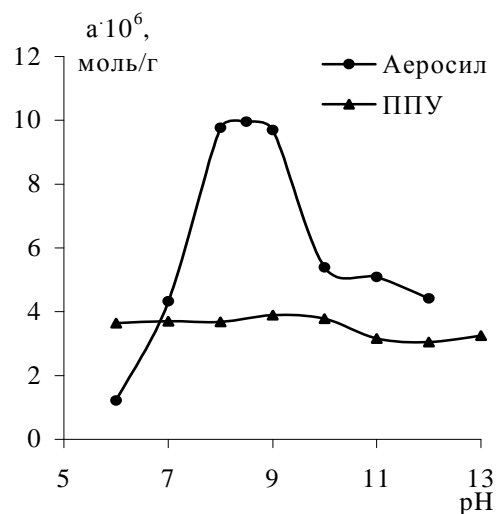


Рис. 1. Залежність адсорбції КЧ на ППУ та аеросилі від рН розчину ($\tau = 30$ хв, $C_{\text{КЧ}} = 4 \cdot 10^{-5}$ М).

З рисунка видно, що на ППУ у діапазоні рН від 6 до 13 реагент сорбується практично однаково, а при адсорбції на аеросилі у діапазоні рН від 8 до 9 спостерігається значне збільшення адсорбції.

Сорбційна рівновага в системі розчин КЧ-ППУ встановлюється через 20 хв. В системі розчин КЧ-аеросил адсорбція досягає максимуму через 20 хв, далі відбувається десорбція реагенту.

На рис. 2. наведені ізотерми адсорбції КЧ на ППУ та аеросилі.

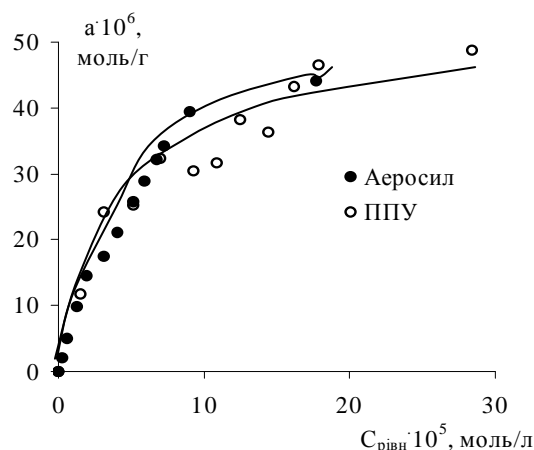


Рис. 2. Ізотерми адсорбції КЧ ($\tau = 20$ хв, $t = 20 \pm 1$ °C).

Ізотерми адсорбції КЧ як на ППУ, так і на аеросилі мають L-форму [13], і лінеаризуються в координатах Ленгмюра.

Значення констант сорбції ($K \cdot 10^{-4}$) дорівнюють 1,5 для ППУ та 1,3 для аеросилу.

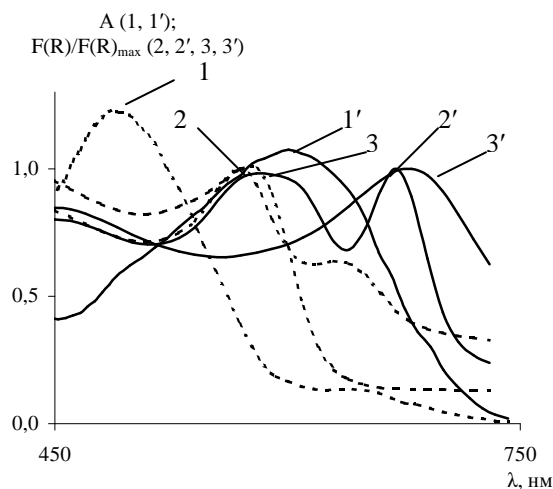


Рис. 3. Спектри поглинання КЧ (1), комплексу КЧ з Hg^{2+} (1') та нормовані спектри відбиття ППУ з адсорбованим КЧ (2), комплексу ППУ-КЧ- Hg^{2+} (2'), аеросилу з адсорбованим КЧ (3), комплексу аеросил-КЧ- Hg^{2+} (3').

На рис. 3 зображені спектри поглинання розчинів КЧ та комплексу КЧ з іонами Меркурію ($\Delta\lambda=110,3$ нм) та нормовані спектри дифузійного відбиття КЧ адсорбованого на ППУ та аеросилі і комплексів іонів Меркурію з цими твердофазними реагентами. Різниця в максимумах відбиття реагентів та комплексів дорівнює близько 100 нм. Це дозволяє висунути припущення про те, що і у розчині, і на поверхні твердофазних реагентів утворюються комплекси КЧ з Hg^{2+} однакового складу. Батохромний зсув у спектрах відбиття в порівнянні зі спектрами поглинання приблизно на 80 нм може бути пов'язаний з перерозподілом електронної густини у молекулах реагентів у зв'язку з їх адсорбцією.

Отримані експериментальні дані дали можливість розробити тестові методики визначення Меркурію (II) у водах.

Методика визначення на ППУ. ППУ у вигляді таблеток діаметром та товщиною 10 мм з адсорбованим КЧ поміщали в конічну колбу на 100 мл додавали 25,0 мл проби, встановлювали рН 5,5 за допомогою 1,0 мл ацетатного буферного розчину і збовтували 15 хв. Далі сорбент

відокремлювали декантацією і порівнювали його забарвлення з забарвленням стандартної шкали. Для побудови тест-шкали використовували розчини з концентрацією Меркурію (II) 0,05, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40, 0,50 мг/л. Забарвлення змінюється від червоного до темно-фіолетового. У зв'язку з тим, що забарвлення на ППУ зберігається приблизно 30 хв використовували модель шкали, виготовлену за допомогою комп'ютера (Corel Draw 10.0) та роздруковану на струменевому принтері. Таблетки ППУ заклеєні у полімерну плівку зберігають своє забарвлення протягом 2-3 діб. У табл. 1 представлені результати визначення Меркурію (II) у реальних об'єктах методом введено-знайдено.

Таблиця 1

Результати визначення Меркурію (II) у стічних водах розробленим тест-методом, виконаним на ППУ

Введено $C(Hg)$, мг/л	Знайдено $C(Hg)$, мг/л ($\frac{C_{сер}(Hg) \pm \Delta}{S_r}$)	
	Стічна вода (завод Петровського)	Стічна вода (цегляний завод)
0	0	0
0,05	0.04 ± 0.02 0.31	0.06 ± 0.03 0.37
0,20	0.22 ± 0.06 0.22	0.18 ± 0.06 0.25

Методика визначення на аеросилі.

Наважку аеросилу 10,0 мг з адсорбованим КЧ поміщали в пробірку додавали 10,0 мл проби, встановлювали рН 5,5 за допомогою 1,0 мл ацетатного буферного розчину і збовтували 5 хв. Далі сорбент відокремлювали декантацією і порівнювали його забарвлення з забарвленням стандартної шкали. Для побудови тест-шкали використовували розчини з концентрацією Меркурію (II) 0,005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040, 0,050 мг/л. Забарвлення змінюється від червоного до темно-фіолетового (майже чорного). У зв'язку з тим, що забарвлення на аеросилі зберігається 1-2 доби використовували модель шкали, виготовлену за допомогою комп'ютера (Corel Draw 10.0) та роздруковану на струменевому принтері. У табл. 2 представлені результати визначення Меркурію (II) у реальних об'єктах методом введено-знайдено.

Таблиця 2
Результати визначення Меркурію (II) у стічних водах розробленим тест-методом, виконаним на аеросилі

Введено С(Hg), мг/л	Знайдено С(Hg), мг/л ($\frac{C_{сер}(Hg) \pm \Delta}{S_r}$)	
	Стічна вода (завод Петровського)	Стічна вода (цегляний завод)
0	0	0
0,005	$\frac{0.006 \pm 0.003}{0.39}$	$\frac{0.005 \pm 0.002}{0.24}$
0,050	$\frac{0.044 \pm 0.017}{0.30}$	$\frac{0.046 \pm 0.011}{0.19}$

ВИСНОВКИ

Встановлено, що КЧ сорбується на ППУ практично незалежно від рН, на аеросилі адсорбція є найбільш ефективною у діапазоні рН від 8 до 9. максимальна адсорбція у обох випадках досягається через 20 хв контакту фаз. Ізотерми адсорбції мають L-форму.

Розроблені тест-методи визначення Hg²⁺ у водах. При використанні ППУ C_{min} = 0,05 мг/л, при використанні аеросилу – 0,005мг/л. Тривалість аналізу складає 20 та 10 хв відповідно. S_r не перевищує 0,37 для ППУ та 0,39 для аеросилу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология / А.П. Авцын, А.А. Жаворонков, М.А. Риш, Л.С. Строчкова. – М.: Медицина.-1991.- 496 с.
2. Вода. Индикаторные системы / В.М. Островская, О.А. Запорожец, Г.К. Будников, Н.М. Чернавская. – М.: 2002. – 266 с.
3. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.

4. Амелин В.Г. Применение в тест-методах индикаторных бумаг, содержащих дитизонаты металлов / Журн. аналит. хим. – 1999. – Т. 54, № 7. – С. 753 – 757.
5. Панталер Р.П., Егорова Л.А., Авраменко Л.И., Бланк А.Б. // Журн. аналит. хим. – 1996. – Т. 51, № 9. – С. 997.
6. Shekhovtsova T.N., Muginova S.V., Bagirova N.A. Determination of organomercury compounds using immobilized peroxidase. // Analyt. Chim. Acta. 1997. - V. 344. - P.145-151.
7. Дедкова В.П., Швоева О.П., Саввин С.Б. Тест-метод определения ртути (II) дитизоном на твердой фазе волокнистого анионообменника / Журн. аналит. хим. – 2004. – Т. 59, № 4. – С. 429 – 433.
8. Тест-метод определения Hg на уровне ПДК с использованием иммобилизированной пероксидазы / Т.Н. Шеховцова, С.В. Чернецкая, Е.Б. Никольская, И.Ф. Долманова // Журн. аналит. хим. – 1994. – Т. 49, № 8. – С. 862 – 867.
9. Тест-метод определения Hg на уровне ПДК с использованием пероксидазы, иммобилизированной на бумаге / Т.Н. Шеховцова, С.В. Чернецкая, Н.В. Белкова, И.Ф. Долманова // Журн. аналит. хим. – 1995. – Т. 50, № 5. – С. 538 – 542.
10. Мугинова С.В., Аковбян Н.А., Шеховцова Т.Н. Использование бумаги в качестве носителя для иммобилизированной пероксидазы в тест-методе определения микроколичеств ртути (II) / Журн. аналит. хим. – 1999. – Т. 54, № 6. – С. 645 – 650.
11. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964.-399с.
12. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
13. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с.

EXPRESS TEST-DETERMINATION OF HYDRARGYRUM (II) WITH USAGE CONGO RED IMMOBILIZED ON CARRIERS

Chmilenko F.A., Smityuk A.V.

The adsorption of congo red on polyurethane foam and aerosil is investigated. The test - techniques of Hydrargyrum determination by changing colour of indicator from red to dark – violet depending on concentration Hg²⁺ means are designed . C_{min} makes 0,05 and 0,005 mg/l, time of the analysis - 20 and 10 min, S_r does not exceed 0,37 and 0,39 at usage of polyurethane foam and aerosil accordingly.