Методы и объекты химического анализа, 2007, т. 2, № 1, С. 30–34.

Тест-определение марганца в природной воде после её ультразвуковой обработки

Л. П. Экспериандова, Л. В. Гудзенко, Р. П. Панталер, А. И. Фёдоров,
Л. И. Городилова, Н. Н. Гребенюк, А. Б. Бланк

НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины,
просп. Ленина, 60, 61001, г. Харьков, Украина, e-mail: eksperiand@isc.kharkov.com

Поступила: 21 января 2007 / Принята к опубликованию: 30 мая 2007

Ультразвук используют в аналитической практике, в частности, для разрушения растворимых органических веществ, которые препятствуют получению неослабленного аналитического сигнала. В тест-анализе, такой приём используется редко, а особенности его применения мало изучены. Найдены оптимальные условия разрушения ультразвуком гумусовых веществ перед тест-определением ионов марганца в природных водах. Определение марганца основано на его катализирующем действии в реакции окисления малахитового зелёного периодатом; в результате происходит обесцвечивание красителя и проявляется розовая окраска родамина 6Ж, заранее введённого в реакционную смесь. Показано, что при малых содержаниях определяемого элемента на зависимости аналитического сигнала от времени воздействия ультразвука наблюдается область насыщения, а при больших – появляется максимум. Предложена методика тест-определения 0,03 мг/л марганца (II) в природной воде.

L.P. Eksperiandova, L.V. Gudzenko, R.P. Pantaler, A.I. Fedorov, L.I. Gorodilova, N.N. Grebenyuk, A.B. Blank. Test determination of manganese in natural water after its ultrasonic treatment *– The ultrasonic treatment is widely used in the analytical practice, in particular, for the decomposition of the soluble organic compounds which hamper to obtain the unmitigated analytical signal. But this technique was not used in the test analysis. The optimum conditions of the ultrasonic decomposition of the humic compounds before the manganese test were found. The manganese determination is based on its catalytic action on the oxidation reaction of the malachite green by the periodate. As the result the dye decoloration is occurred and the rose color of the pre-added rodamine 6G is appeared. The time until the color appears on the indicator film is the analytical signal. It is shown that the effectiveness of the humic substances decomposition depends on the ultrasonic treatment duration. At the small concentrations of the analyzed component the saturation range is observed on the dependence of the analytical signal on the treatment time. In case of big concentrations the maximum is appeared on the same dependence.*

Ключевые слова: *тест-анализ · природная вода · определение марганца · ультразвуковая обработка · гумусовые вещества*
Keywords: *test-analysis · natural water · manganese determination · ultrasonic treatment · humic substances*

Как правило, ионы тяжёлых металлов в природных водах находятся в виде гуматов – устойчивых комплексов с гумусовыми веществами [1–3]. Это затрудняет или делает невозможным обнаружение и определение этих элементов при помощи органических лигандов. Поэтому перед анализом природных вод следует производить разрушение гуматов. Обычно применяемые для этой цели химические методы трудоемки и длительны. Наиболее удобными являются физические методы, в частности, обработка проб ультразвуком (УЗ) [4–7].

Обработку проб УЗ использовали при определении тяжёлых металлов атомно-абсорбционным методом [8] в пищевых продуктах, поваренной соли и рассолах, рентгенофлуоресцентным методом [9] – в природных и сточных водах, спектрофотометрическим методом [10] – при определении селена в природных водах. В тест-анализе предварительная ультразвуковая обработка используется редко [11], причём особенности его применения остались пока мало изученными.

Материалы и методика исследований

Эффективность ультразвукового разрушения исследовали на модельных растворах, содержащих в дистиллированной воде марганец (II) и препарат “Гумат-80” (ОАО “Витрам.Промэкс”, Москва, Россия)

© Л.П. Экспериандова, Л.В. Гудзенко, Р.П. Панталер, А.И. Фёдоров, Л.И. Городилова, Н.Н. Гребенюк, А.Б. Бланк

или "Гумат натрия" (ООО "Висла", Горловка, Украина), применяемые для подкормки растений. Содержание гумата в модельных растворах соответствовало его реальному содержанию (≈ 10 мг/л) в природной воде, имеющей желтоватую окраску [8]. Ультразвуковую обработку модельных растворов производили при помощи ультразвукового генератора "УЗДН-А" через 3–6 дней после введения гумата (для обеспечения полноты образования гуминовых комплексов). В качестве излучателя УЗ использовали металлический стержень, погружаемый в исследуемый раствор. Частота звуковых колебаний – 22 кГц, рабочая мощность источника УЗ – 104 Вт, мощность УЗ колебаний, воздействующих на испытуемый раствор, из-за неизбежных потерь уменьшалась примерно в 2 раза. О максимальной мощности УЗ судили по появлению в исследуемом растворе турбулентности и многочисленных кавитационных пузырьков.

Марганец (II) в растворах, обработанных УЗ, определяли спектрофотометрически в виде его комплекса с диэтилдитиокарбаминатом [12] (большие содержания) или при помощи разработанного нами тест-метода (малые содержания).

При тест-анализе использовали реактивы квалификации х.ч. и ч.д.а. и бидистиллированную воду; сульфат бария, свежеосаждённый из хлорида бария; поливинилпирролидон К 90; поливиниловый спирт; агар-агар; майларовую плёнку (Color Jnkjet Transparencies, TYPE 1); пенополиуретан, дополнительно очищенный выдерживанием в течение 1 ч в 0,1 М HCl с последующим промыванием бидистиллированной водой до pH~7 и ацетоном. Исходный раствор марганца (1 мг/мл) готовили растворением сульфата марганца. Концентрацию марганца в растворе устанавливали комплексонометрически. Рабочие растворы марганца готовили разбавлением исходного раствора непосредственно перед использованием.

Методика тест-определения марганца

Приготовление индикаторной плёнки. На майларовую плёнку размером 180×60 мм на расстоянии 15–16 мм друг от друга помещают 20–25 мг сухой смеси KIO_4 и $BaSO_4$ при массовом их отношении 2:1, каплю (~0,03 мл) раствора, содержащего по 0,25 моль/л KH_2PO_4 и H_3PO_4 (для создания в реакционной зоне pH = 3,6–3,8), а также $9{,}1\cdot10^{-4}$ моль/л 1,10-фенантролина, $1\cdot10^{-3}$ моль/л нитрилотриуксусной кислоты, $2{,}6\cdot10^{-5}$ моль/л тритона Х-100 и $1{,}4\cdot10^{-8}$ моль/л поливинилпирролидона. Затем плёнку сушат при 45°С и выдерживают в течение ~ 5 мин в ацетоновом растворе, содержащем $1{,}5\cdot10^{-3}$ моль/л малахитового зелёного, $8\cdot10^{-4}$ моль/л родамина 6Ж и $4{,}3\cdot10^{-2}$ моль/л диметилглиоксима. После этого плёнку высушивают при комнатной температуре и сохраняют в закрытой тёмной посуде в сухом и прохладном месте.

Проведение тест-определения. Каплей (~0,03 мл) исследуемого раствора смачивают реакционную зону индикаторной плёнки, включают секундомер и определяют время (t_0, мин) до начала изменения окраски этой индикаторной зоны по сравнению с окраской индикаторной зоны в контрольном опыте, в котором вместо исследуемого раствора вводят бидистиллированную воду. Концентрацию Mn (II) в исследуемом растворе определяют по заранее построенному градуировочному графику в координатах: C_{Mn} (мг/л) – t_0 или C_{Mn} (мг/л) – $1/t_0$.

Определение марганца методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) проводили в окислительном пламени ацетилен-воздух при длине волны 279,5 нм. Для коррекции фонового поглощения использовали дейтериевую лампу. Градуировочную зависимость строили на основе каждого из образцов анализируемой воды, в которые вводили добавки Mn (II) для получения конечных его концентраций в анализируемом растворе 0,02; 0,05; 0,1 и 0,2 мг/л.

Статистическую обработку полученных результатов проводили в соответствии с рекомендациями [13] при доверительной вероятности 0,95.

Правильность полученных результатов проверяли их сравнением с результатами ААС, которые практически не зависят от комплексообразования в анализируемом растворе.

Результаты и их обсуждение

Для экспрессного определения Mn (II) использовали тест-метод, основанный на каталитическом эффекте данного элемента в реакции окисления малахитового зелёного периодатом; в результате происходит обесцвечивание малахитового зелёного и проявляется розовая окраска родамина 6Ж, заранее введённого в реакционную смесь. Аналитическим сигналом служило время появления розовой окраски на индикаторной плёнке, т.е. индукционный период каталитической реакции (t_0) или обратная ему величина ($1/t_0$). В роли индикаторной системы в работах [14, 15] выступал "сэндвич", состоящий из следующих последовательных пяти слоёв: офисная бумага (подложка), метилметакрилат (защитный агент, предотвращающий попадание грязи из бумаги), смесь KIO_4 и $BaSO_4$ (окислитель с "разбавителем" для замедления реакции; в эту же смесь добавляли маскирующий агент – диметилглиоксим), желатин

Таблица 1. Зависимость длительности индукционного периода (t_0) реакции окисления малахитового зелёного от концентрации марганца и вида разбавителя в модельном растворе, полученная из числа опытов n

C_{Mn}, мг/л	$1/t_0$, c^{-1}	
	Разбавитель $BaSO_4$ (n=27–48)	Разбавитель Al_2O_3 (n=12)
0,03	0,0294	0,0508
0,05	0,0476	0,066
0,10	0,083	0,098
0,20	0,17	0,20

Таблица 2. Метрологические характеристики методики тест-определения Mn (II) в модельных растворах с использованием разбавителя $BaSO_4$

n	Концентрация Mn, мг/л		
	Введено	Найдено	S_r
27	0,03	0,030±0,002	0,17
44	0,05	0,055±0,003	0,16
48	0,10	0,10±0,05	0,16
47	0,20	0,23±0,02	0,26

Таблица 3. Влияние гумата натрия (0,01 г/л) и ультразвуковой обработки на продолжительность индукционного периода реакции окисления малахитового зелёного периодатом в присутствии марганца (II) в модельном растворе (разбавитель $BaSO_4$, время действия ультразвука на раствор – 5 мин)

Введено Mn, мг/л	Индукционный период t_0, с		
	Без гумата (n = 44–48)	В присутствии гумата	
		Без УЗ обработки (n = 7–11)	С УЗ обработкой (n = 8)
0,2	6±1	10±1	6±1
0,1	12±1	15±2	13±1
0,05	21±1	24±2	20±2

(механический "закрепитель" окисляющего слоя) и смесь малахитового зелёного и родамина 6Ж ("краситель"). Градуировочный график описывался уравнением: $1/t_0 \times 10^2 = (16,6 \pm 0,8) C_{Mn} + (1,6 \pm 0,2)$.

При замене бумаги на пенополиуретан отпала необходимость создания защитного и закрепляющего слоёв, что дало возможность перейти к более простой трёхслойной индикаторной системе. Однако такой "сэндвич" работоспособен только в течение 6–7 дней, поскольку выяснилось, что пенополиуретан проявляет слабые восстановительные свойства, и даже в отсутствие Mn (II) со временем происходит неконтролируемое восстановление окислителя, а сам он приобретает нежелательную собственную окраску. В этом случае градуировочный график описывается уравнением:

$$1/t_0 \times 10^2 = (46,0 \pm 1,4) C_{Mn} + (1,9 \pm 0,2).$$

Наиболее удачным оказался использованный в настоящей работе четырёхслойный "сэндвич". Подложкой в нём служила майларовая (полиэтилентерефталатная) плёнка. При выборе разбавителя руководствовались такими требованиями, как его химическая инертность, низкая растворимость и высокая сорбционная способность по отношению к "красителю". Таким требованиям отвечает $BaSO_4$, а также Al_2O_3 спектральной чистоты, дополнительно промытый 1М HCl (табл. 1); менее пригоден для этой цели силикагель, т.к. при его использовании на рабочей поверхности "сэндвича" появляется непрозрачная плёнка, маскирующая окраску индикаторной зоны. Несмотря на то, что лучшим разбавителем является Al_2O_3, мы остановились на $BaSO_4$, поскольку выяснилось, что для нашей цели годится только α-Al_2O_3, тогда как γ-Al_2O_3, применяемый для хроматографии, не отвечает требованиям, предъявляемым к разбавителю. При выборе закрепителя были испытаны поливиниловый спирт, агар-агар и поливинилпирролидон, но хорошим закрепителем оказался только последний. Пригодный для этой цели и использованный в предыдущем исследовании [14] желатин имел невоспроизводимые от партии к партии содержания примесей, влияющие на скорость каталитической реакции. В случае применения четырёхслойного "сэндвича" градуировочный график описывается уравнением:

$$1/t_0 \times 10^2 = (80,2 \pm 1,7) C_{Mn} + (0,6 \pm 0,2).$$

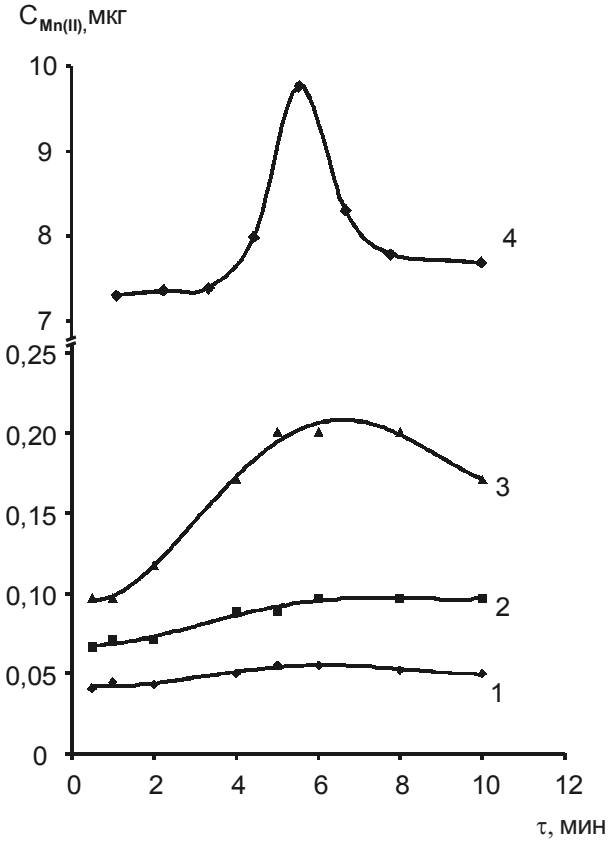

Рис. Зависимость результатов определения марганца тест- (1–3) и спектрофотометрическим (4) методами от длительности УЗ-обработки пробы. Концентрация марганца, мкг: 0,05 (кривая 1); 0,1 мкг (кривая 2); 0,2 мкг (кривая 3) и 10 мкг (кривая 4).

В табл. 2 приведены метрологические характеристики методики тест-определения Mn (II) в модельных растворах с использованием четырёхслойного "сэндвича". Видно, что систематические погрешности незначимы, а случайные соответствуют уровню погрешностей, типичному для полуколичественного (тестового) анализа. Для оценки предела обнаружения (C_{min}) использовали подход, основанный на установлении области ненадёжной реакции, применённый нами в работах [14, 16]. Полученное в предлагаемой методике значение C_{min} = 0,03 мг/л в 2,5 раза и в 25 раз меньше ПДК для питьевой и природной воды соответственно.

Об эффективности разрушения гуматов судили по длительности индукционного периода (t_0). Показано (табл. 3), что присутствие гумусовых веществ существенно увеличивает t_0, т.е. результаты определения Mn (II) оказываются заниженными. Из рисунка видно, что на эффективность разрушения гуматов влияет длительность УЗ обработки (t). Причём при малых концентрациях марганца на зависимости найденного содержания определяемого элемента от длительности обработки наблюдается область насыщения, а при больших – появляется максимум. Такая же картина наблюдалась авторами работы [9] при высоких содержаниях определяемых элементов. На аналогичных зависимостях, представленных в работах [8,10], максимумы отсутствуют, вероятно, из-за низких содержаний исследуемых элементов.

Наличие нисходящих ветвей на зависимостях 3 и 4, представленных на рисунке, по-видимому, объясняется тем, что образующиеся в результате длительной ультразвуковой обработки осколки гуматов, которые более реакционноспособны, чем введённый после обработки аналитический реагент, маскируют определяемые элементы, и результаты анализа оказываются заниженными. Если прекратить УЗ воздействие при достижении максимума (как это делается во время проведения анализа), постепенно (за 10–12 часов) происходит рекомбинация этих осколков с образованием первоначального гумата и повторное связывание определяемых ионов металлов. Именно поэтому разрушение гуматов и последующий тест-анализ необходимо проводить в течение одного и того же дня.

В табл. 4 приведены результаты анализа природных вод г. Харькова предлагаемым тест-методом с предварительным УЗ разрушением гуматов и мето-

Таблица 4. Результаты определения марганца в природных водах двумя независимыми методами

Природная вода	Введено Mn, мг/л	Тест-метод (с УЗ обработкой)			Метод ААС		
		Найдено Mn, мг/л	n	S_r	Найдено Mn, мг/л	n	S_r
Подземная	–	<0,03	12	–	<0,02	9	–
	0,05	0,051±0,004	12	0,11	0,049±0,003	9	0,08
Речная	–	0,037±0,003	10	0,10	0,056±0,003	20	0,13
	0,05	0,09±0,01	12	0,19	0,110±0,006	12	0,08

дом ААС (без УЗ обработки). Видно, что результаты, полученные двумя независимыми методами, практически совпадают, что еще раз свидетельствует об отсутствии значимых систематических погрешностей. Случайные погрешности, характеризуемые относительным стандартным отклонением единичного результата S_r , при тест-определении близких содержаний марганца в модельных растворах (табл. 2) и в природных водах (табл. 4) по критерию Фишера $F(P=0,95;f_1;f_2)$ различаются незначимо.

Авторы выражают благодарность УНТЦ за финансовую поддержку исследований, выполненных в рамках проекта № 3004.

Литература

1. *Линник Р.П., Запорожец О.А.* Методические особенности исследования сосуществующих форм металлов с переменной степенью окисления в природных водах //Екологічні проблеми Чорного моря. – Одеса. – 2004. – С. 301–305.
2. *Habashi H., Kawamoto H., Akaiwa H.* Contribution of humic acid on the copper (II) complexing capacity of natural water // Anal. Sci. – 1997. – 13, Suppl. – P. 411–412.
3. *Yujun Yin, Allen H.E., Huang C.P., Sanders P.F.* Interaction of Hg (II) with soil-derived humic substances // Analyt. Chim. Acta. – 1997. – 341. – P. 73–82.
4. *Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А.* Концентрирование следов элементов. – М.: Наука, 1988. – 284 с.
5. *Чмиленко Ф.А.* Анализ поваренной соли и рассолов. – Днепропетровск: Изд. ДДУ, 1994. – 274 с.
6. *Toy M.S., Sringham R.S.* Redox transformation of some aqueous organic compounds under static sonolysis // Int. J. Environ. Anal. Chem. – 1996. – 53, № 2. – P. 157–164.
7. *Маргулис М.А.* Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях. – Москва: Высшая школа, 1984. – 274 с.
8. *Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н.* Ультразвук в аналитической химии. Днепропетровск: Изд. Днепропетр. ун-та, 2001. – 264 с.
9. *Макаровская Я.Н., Экспериандова Л.П., Бланк А.Б.* Обработка проб природной воды при помощи ультразвукового и ультрафиолетового разложения гуминовых веществ // Журн. аналит. химии. – 2003. – 58, № 2. – С. 130–134.
10. *Ґудзенко Л.В., Панталер Р.П., Бланк А.Б.* Каталитическое спектрофотометрическое определение нанограммовых количеств селена (IV) // Журн. аналит. химии. – 2004. – 59, № 10. – С. 1038–1042.
11. *Zaporozhets O., Petruniock N., Bessarabova O. and Sukhan V.* Determination of Cu(II) and Zn(II) using silica gel loaded with 1-(2-thiasolylazo)-2-naphtol // Talanta. – 1999. – 49. – С. 899–906.
12. *Dienstl G., Hecht F.* Radiochemishe Überprufung der extraktiven Abtrennung von Chrom und Mangan // Microchim. Acta. – 1962. – S. 321–326.
13. *Дёрффель К.* Статистика в аналитической химии: Пер. с нем. – М.: Мир, 1994. – 268 с.
14. *Ґудзенко Л.В., Панталер Р.П., Авраменко Л.И., Бланк А.Б.* Определение марганца в питьевой воде с использованием экспресс-теста // Журн. аналит. химии. – 1996. – 51, № 9. – С. 993–996.
15. Пат. № 10382А Украина, 5G01N31/00. Способ изготовления индикатора для обнаружения и полуколичественного определення марганца в воде / Л.В. Ґудзенко, Р.П. Панталер, Л.И. Авраменко, А.Б. Бланк. – № 93070709; Заявл. 10.02.1993; Опубл. 25.12.1996, Бюл. № 4. – 9 с.
16. *Панталер Р.П., Егорова Л.А., Авраменко Л.И., Бланк А.Б.* Экспрессное полуколичественное определение остаточного активного хлора в питьевой воде с помощью индикаторной бумаги // Журн. аналит. химии. – 1996. – 51, № 5. – С. 521–524.