Методы и объекты химического анализа, 2007, т. 2, № 1, С. 35–39.

# Тест-метод для определения никеля (II) в питьевой воде

Я. А. Атаманиченко, Р. П. Панталер, А. Б. Бланк

*Научно-технологический комплекс "Институт монокристаллов" НАН Украины*
*пр. Ленина, 60, 61001, г. Харьков, Украина, тел. (057) 3410106; e-mail: ataman@isc.kharkov.com*

Поступила: 13 марта 2007 / Принята к опубликованию: 31 мая 2007

*Разработан визуальный экспресс-тест для определения от 0,02 до 1,00 мг/л никеля (II) в питьевой воде с использованием в качестве хромогенного реагента рубеановодородной кислоты (дитиооксамида), а в качестве твёрдого носителя – пенополиуретана.*

***Ya.A. Atamanichenko, R.P. Pantaler, A.B. Blank. Test-method for the nickel (II) determination in drinking water** – The visual express-test for the nickel (II) determination in drinking water using rubeanic acid (dithiooxamid) as chromogenic reagent and as solid carrier – polyurethane foam in the range from 0.02 to 1.00 mg/l is developed.*

***Ключевые слова:*** *тест-метод · пенополиуретан · рубеановодородная кислота · никель*
***Keywords:*** *test-method · polyurethane foam · rubeanic acid · nickel*

Ионы никеля (II) содержатся в сточных водах ряда производств. В связи с этим, существует вероятность их попадания в питьевую воду, содержание никеля в которой необходимо контролировать. Отметим, что ионы никеля (II) способны вызывать аллергические реакции, всасываться кожей и оказывать общетоксическое действие; они обладают также канцерогенными и мутагенными свойствами [1].

Наряду с инструментальными методами определения тяжёлых металлов, применяемыми в лабораторных условиях и требующими дорогой и сложной аппаратуры, получили развитие экпрессные тест-методы, которые могут использоваться вне лаборатории, например, на месте отбора пробы [2, 3].

В известных тест-методах определения никеля используют диметилглиоксим, который образует с ионами никеля (II) малорастворимое соединение красного цвета. В качестве твёрдого носителя применяют фильтровальную бумагу [4–6], гидрофобную бумагу для хроматографии [7], пенополиуретан (ППУ) [8], силикагель [9]. Предложено также использование силикагеля, модифицированного комплексом цинка с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом ($Zn(ПАН)_2$) [3], и индикаторных трубок с ксерогелем кремниевой кислоты с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН) или с диметилглиоксимом [9]. Однако при использовании диметилглиоксима не удаётся контролировать содержание никеля в питьевой воде на уровне ПДК (0,1 мг/л), а применение ПАН не обеспечивает достаточной селективности анализа. В последнем случае для устранения мешающего влияния сопутствующих ионов рекомендуют использовать дополнительные реактивы, что приводит к усложнению методики и увеличению длительности анализа.

Целью настоящего исследования явилась разработка чувствительного тест-метода для обнаружения и полуколичественного определения никеля (II) в питьевой воде с применением рубеановодородной кислоты (РВК).

## Материалы и методика исследований

В работе использовали ППУ на основе простых полиэфиров марки 22–3.0; РВК ч.д.а.; карбонат калия и тетраборат натрия особой чистоты; ректифицированный этиловый спирт; бидистиллированную воду. Исходный раствор никеля (II) готовили растворением навески $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (х.ч.) в 0,001 М $HNO_3$. Рабочие растворы готовили разбавлением исходного в день проведения анализа.

В книге [10] описано определение никеля (II) в виде комплекса с РВК в присутствии поверхностно-активных веществ. Максимум поглощения этого комплекса в растворе равен 640 нм. Аналогом оптической плотности комплекса, иммобилизованного на твёрдом носителе, является функция Кубелки-Мунка:

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

© Я.А. Атаманиченко, Р.П. Панталер, А.Б.Бланк

где R – коэффициент диффузного отражения.

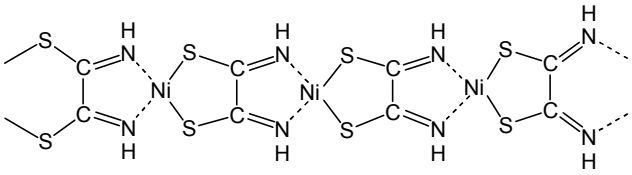
Измерения спектров диффузного отражения проводили на приборе СФ-2000 с приставкой для измерения коэффициентов диффузного отражения, pH растворов измеряли на приборе pH-150M.

Из листового ППУ толщиной 5 мм заточенным металлическим пробойником вырезали таблетки диаметром 16 мм, массой (0,0193±0,0004) г. Таблетки в течение часа выдерживали в 1 М хлороводородной кислоте, затем промывали водой до нейтральной реакции по бромкрезоловому зеленому, отжимали между листами фильтровальной бумаги и высушивали. Промытые таблетки пропитывали раствором 0,1 М по тетраборату натрия и карбонату калия, после чего высушивали в сушильном шкафу при температуре 60°С. Для иммобилизации РВК на ППУ таблетки выдерживали в 0,01 М этанольном растворе реагента, взятом из расчета 2 мл раствора на 3 таблетки ППУ. Заключительной стадией изготовления модифицированного ППУ является его высушивание на воздухе при комнатной температуре до полного удаления спирта. Подготовленный сорбент хранили в темной, плотно закрывающейся склянке.

Для проведения экспресс-теста в баллон одноразового медицинского шприца без иглы ёмкостью 20 мл помещали таблетку модифицированного ППУ и 10 мл исследуемой воды. Смесь встряхивали в шприце в течение 5 мин., затем раствор сливали и отбрасывали, а таблетку извлекали и отжимали между листами фильтровальной бумаги. После этого сравнивали полученную окраску таблетки со стандартной цветовой шкалой, построенной компьютерным моделированием в интервале от 0,02 до 1,00 мг/л никеля (II), при этом соседние точки на шкале отличались друг от друга в 2 раза, что является наиболее удобным для распознавания человеческим глазом [11]. Затем интенсивность окраски контрольной таблетки, полученной аналогично из испытуемого раствора, сопоставляли со стандартной шкалой. Если окраска этой таблетки имела промежуточную интенсивность между двумя смежными точками на шкале, то за искомую концентрацию принимали среднее арифметическое значение для этих точек.

## Результаты исследований и их обсуждение

В основе разработанного экспресс-теста лежит образование синего комплекса рубеаната никеля (II) на поверхности пенополиуретана при pH 9,2. Вероятная структура образующегося полимерного комплекса представлена ниже [12, 13, 14]:



Для тест-определения важно, чтобы метод был экспрессным, т.е. индикаторная реакция должна протекать относительно быстро; число операций, осуществляемых при тестировании, должно быть минимальным; а изменение окраски – четким [9]. Предлагаемый способ соответствует указанным требованиям.

Зависимость F от длины волны, представленная на рис. 1, имеет максимум при 580–600 нм, который заметно отличается от приведенного выше максимума комплекса никеля (II) с РВК в растворе в присутствии поверхностно активных веществ.

Для выбора условий образования комплекса рубеаната никеля (II) на поверхности ППУ изучены зависимости F от времени встряхивания, pH раствора после сорбции и концентрации РВК, необходимой для получения максимальной окраски. Выяснилось, что при встряхивании исследуемой воды, содержащей никель (II), с модифицированным ППУ равновесие устанавливается в течение 5 мин. Для получения оптимального значения pH в реакционной зоне на

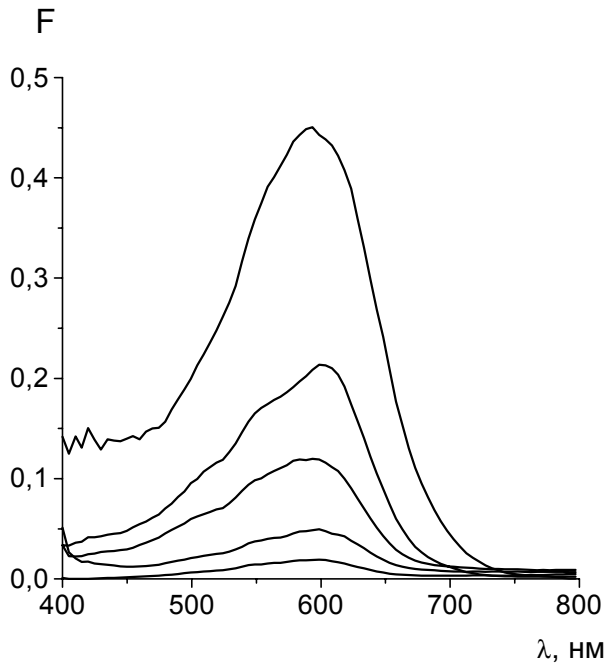



Рис. 1. Зависимость функции Кубели-Мунка от длины волны для рубеаната никеля на ППУ.
$C_{Ni(II)}$, мг/л: (снизу вверх) 0,06; 0,12; 0,25; 0,50 и 1,00.

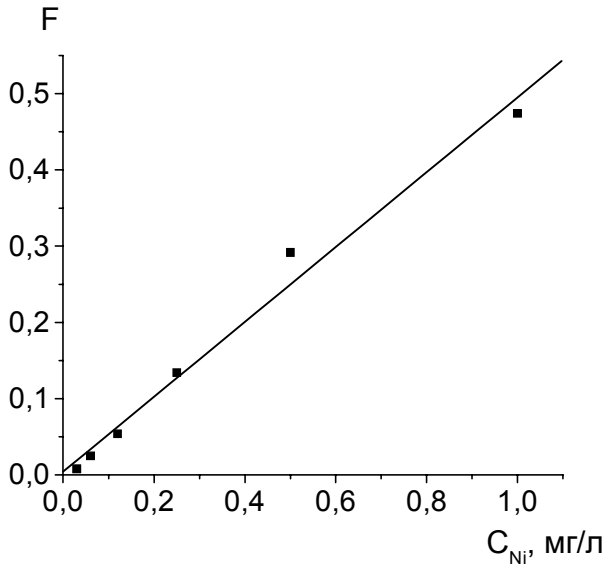



Рис. 2. Градуировочная зависимость для определения никеля (II) методом спектроскопии диффузного отражения.

поверхности ППУ компоненты подбирались таким образом, чтобы таблетка модифицированного ППУ при попадании в анализируемый раствор, обеспечивала pH 9,2. Для этого удобным оказалось использование буферной смеси, состоящей из тетрабората натрия и карбоната калия, которой пропитывали таблетки ППУ. Использование такого приёма исключает введение дополнительных добавок в процессе анализа. Содержание реагента в ППУ существенно влияет на чувствительность определения [15]. В качестве оптимальной концентрации РВК, необходимой для пропитывания ППУ, выбрана концентрация 0,01 моль/л.

Область линейности градуировочного графика в координатах F–$C_{Ni}$ составила 0,03–1,00 мг/л (рис 2).

Изучено влияние ряда катионов на тест-определение никеля с применением модифицированного ППУ при концентрации Ni 0,5 мг/л. Выяснено, что ионы Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II), Zn(II) не мешают определению никеля до соотношений Ni:металл, равных 1:50, 6:1, 1:5, 1:10, 1:50, 1:5, и 1:5 соответственно. Заметим, что реальное содержание Co(II) в природных и питьевых водах в несколько раз ниже содержания никеля (II) и, следовательно, присутствием этого иона можно пренебречь. То же самое можно сказать о присутствии Zn(II). Несмотря на то, что значение ПДК для него достаточно высокое (3–5 мг/л), содержание его в реальных объектах находится на уровне, который не является помехой при определении никеля (II) [16, 17]. Об этом также свидетельствуют данные, полученные нами при анализе питьевых вод г. Харькова (таблица). Чтобы уменьшить предельное отношение Ni:Cu до 1:80, а Ni:Fe до 1:50, можно использовать таблетки, содержащие 0,4 г маскирующего компонента – тиомочевины и несколько капель 0,2%-ного водного раствора связующего вещества – агара.

Правильность разработанной методики проверяли по схеме “введено-найдено”. Как видно из таблицы, полученные результаты, свидетельствуют об отсутствии значимой систематической погрешности. Случайные погрешности такого анализа для диапазона концентраций 0,03–0,10 мг/л характеризуются значениями $s_r$ 0,2–0,3, что допустимо при тест-определении микроколичеств элементов.

Для оценки предела обнаружения находили область ненадежной реакции, в которой на вопрос о присутствии никеля в пробе часть независимых наблюдателей дали положительные ответы, а часть – отрицательные [18]. Было установлено, что эта область охватывала диапазон концентраций 0,005–0,020 мг/л. Далее рассчитывали эмпирическую

*Таблица. Результаты определения никеля визуально-тестовым методом в питьевой воде (во всех случаях число опытов N=18)*

| Введено Ni, мг/л | Найдено, мг/л | |
|---|---|---|
| | Водопроводная вода (г.Харьков) | Подземный источник (Саржин Яр, г.Харьков) |
| 0 | 0,02±0,01 | <0,02 |
| 0,03 | 0,030±0,003 | 0,032±0,004 |
| 0,06 | 0,067±0,008 | 0,066±0,009 |
| 0,10 | 0,11±0,01 | 0,104±0,009 |

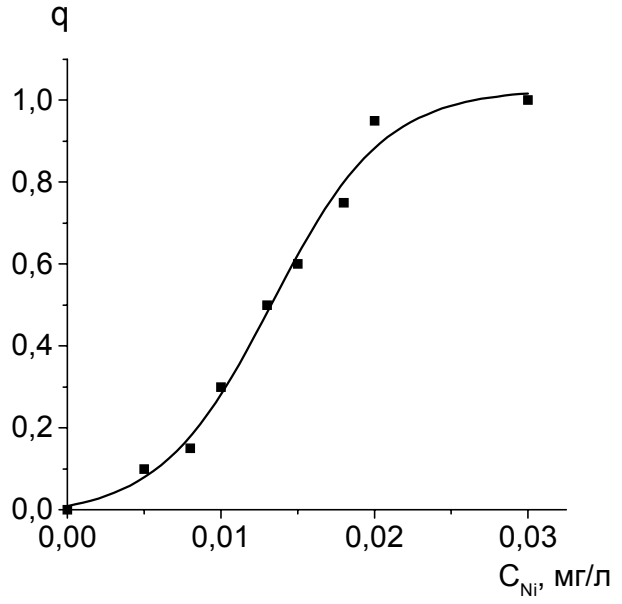



Рис. 3. Концентрационная зависимость вероятности обнаружения никеля (II) визуально-тестовым методом.

концентрационную зависимость вероятности обнаружения:

$$q = n / N,$$

где n – число положительных результатов обнаружения никеля (II), N – общее число наблюдений.

Пределом обнаружения $c_{min}$ считали концентрацию, для которой q = 0,95. Как видно из рис. 3, в нашем случае $c_{min}$ = 0,02 мг/л. Изложенный подход не нуждается в рассмотрении гипотез о законе распределения наблюдений, выбор одной из которых, судя по имеющимся литературным данным [18–25], не является однозначным.

## Заключение

Разработана высокочувствительная методика тест-определения никеля (II) в питьевой воде с использованием в качестве хромогенного реагента рубеановодородной кислоты, а в качестве твёрдого носителя – пенополиуретана. Достигнутый предел обнаружения в 5 раз ниже ПДК для питьевой воды по СанПиН Украины и России.

По сравнению с известными методиками тест-определения никеля (II) по реакции с ПАН, $Zn(ПАН)_2$, предложенная методика менее трудоемкая и не требует введения в процессе анализа дополнительных реагентов. Если же сравнивать предлагаемый метод с тест-методами, в основе которых лежит реакция с диметилглиоксимом, то описанная методика характеризуется на порядок более низким пределом обнаружения.

*Работа выполнена при поддержке Украинского научно-технологического центра (проект № 3004).*

## Литература


1. *Грушко Я.М.* Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. – Л.: Химия, 1979. – 160 с.
2. *Merckoquant*. Merck. Darmstadt. FRG, 1999; Machery-Nagel Rapid Tests. Düeren, FRG, 2000.
3. Pat. № 3730688, USA, G01N31/22. Indicator for the detection of Nickel ions / W. Baumer, D. Schmitt, A. Stein. – № 2043600; Appl. 3.09.1970.; Pat. 1.05.1973. – 4 p.
4. Pat. № 101167 Polska, G01N31/22. Wskaznik do wykrywania i polilosciawego oznaczania jonow Niklu / P. Stec, J. Ciba, Z. Gregorowicz. – №195060; Zarejestr. 31.12.1976; Opubl. 31.03.1979. – 2 str.
5. *Geng X.* Studies on spot tests of components in ultra low concentrations using hydrophobic filter papers // Gaodeng Xucxiao Huaxue Xuebao. – 1981. – V. 2. – p. 541; Chem. Abstr. 1982. – V. 96, 228115j.
6. *Дмитриенко С.Г.* Сорбционно-фотометрические и тест-методы анализа с применением пенополиуретанов. Практическое руководство. – М.: МГУ, 2003. –31 с.
7. *Азарова Ж.М., Моросанова Е.И., Золотов Ю.А.* Ксерогели, модифицированные 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом и диметилглиоксимом. Индикаторные трубки для определения никеля // Журн. аналит. химии. – 2000. – 55, № 7. – С. 714–718.
8. *Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М.* Вода. Индикаторные системы. – М.: ВИНИТИ РАН, ЭКОНИКС, 2002. – 256 с.
9. *Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г.* Химические тест-методы анализа. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
10. *Пешкова В.М., Савостина В.М.* Аналитическая химия никеля. – М.: Наука, 1966. – 202 с.
11. *Комарь Н.П.* Особенности и возможности колориметрического и спектрофотометрического анализа. // Труды комиссии по аналитической химии. – 1958. – VIII (XI). – С. 21–51.
12. *Файгль Ф., Ангер В.* Капельный анализ неорганических веществ. Т. 2. – М.: Мир, 1976. – 320 с.
13. *Альбота Л.А, Сердюк Л.С., Заверач М.М.* Фотометрическое определение никеля с рубеановодородной кислотой в присутствии сульфонола // Химия и хим. технология. – 1974. – 17, № 9. – С. 1482–1485.
14. *Альбота Л.А, Сердюк Л.С., Заверач М.М, Ранчук Л.М.* Исследование солюбилизированных рубеанатов никеля и меди в присутствии ОП-7 и N-цетилпиридиний хлорида // Укр. хим. журн. – 1976. – 42, № 3. – С. 239–242.
15. *Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.* Пенополиуретаны в химическом анализе: сорбция различных веществ и её аналитическое применение // Успехи химии. – 2002. – 71, № 2. – С. 180–197.
16. *Караяннис М.И., Бланк А.Б., Экспериандова Л.П., Васюков А.Е., Беликов К.Н., Фокина И.И., Лачин С.В., Черевик А.В.* Химический состав поверхностных и подземных источников питьевого водоснабжения Харьковского региона // Химия и технология воды. – 2002. – 24, № 1. – С. 43–52.
17. *Архипчук В.В., Гончарук В.В.* Оценка качества питьевых бутылированных вод методами биотестирования // Химия и технология воды. – 2004. – 26, № 5. – С. 485–525.
18. *Комарь Н.П.* Основы качественного химического анализа. – Изд. Харьковск. ун-та, 1955. – 336 с.

19. *Бугаевский А.А., Круглов В.О., Кравченко М.С.* О вероятностных моделях чувствительности качественных химических реакций // Заводская лаборатория. – 1976. – 42, № 1. – С. 68–70.
20. *Бугаевский А.А., Кравченко М.С.* Графический анализ функций распределения вероятностей, связанных с пределом обнаружения // Журн. аналит. химии. – 1983. – 38, № 1. – С. 17–21.
21. *Панталер Р.П., Ивкова Т.И., Гудзенко Л.В., Гайдук О.В., Бланк А.Б.* Тест-методы анализа объектов окружающей среды, технологических растворов, препаратов наркотического и психотропного действия // Вестн. Харьк. нац. ун-та. – 2001. – № 532. – Химия. – Вып. 7 (30) – С. 31–40.
22. *Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Холин Ю.В., Светлова Н.В., Островская В.М.* О достоверной оценке метрологических характеристик тестового анализа // Вестн. Харьк. нац. ун-та. – 2003. – № 596. – Химия. – Вып. 10 (33) – С. 90–98.
23. *Островская В.М., Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Пантелеймонов А.В., Холин Ю.В.* Тест-метод определения суммы металлов индикаторной бумагой и его метрологические характеристики // Журн. аналит. химии. – 2004. – 59, № 10. – С. 1101–1108.
24. *Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Логинова Л.П., Островская В.М.* Предел обнаружения в тест-методах анализа с визуальной индикацией. Влияющие факторы // Журн. аналит. химии. – 2005. – 60, № 10. – С. 1102–1109.
25. *Князев Д.А., Жевнеров А.В., Иванов В.М., Князев В.Д.* Коррекция градуировочной шкалы для визуального полуколичественного экспресс-определения фосфат-ионов в сельскохозяйственных объектах // Журн. аналит. химии. – 2006. – 61, № 12. – С. 1249–1253.