Визначення сполук Hg(II) в природних водах методом твердофазної спектрофотометрії

С.М. Сухарев, О.Ю. Сухарева

Державний вищий навчальний заклад "Ужгородський національний університет", 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46, e-mail: **ssukharev@ukr.net**

Надійшла: 2 червня 2011 р / Прийнята до друку: 6 жовтня 2011 р.

Досліджена можливість визначення сполук Hg(II) методом твердофазної спектрофотометрії з використанням полімерних реагентів на основі 3-феніл(піридил, 4-нітрофеніл)-5-тіоксо-4-аліл-4,5-дигідро-1Н-1,2,4-триазол-1-карбодитіонової кислоти в присутності ціанінового барвника астрафлоксину. Розроблена методика визначення вмісту сполук Hg(II) у природних водах, яка має задовільні метрологічні характеристики.

***S.M. SUKHAREV, O.Yu. SUKHAREVA**. THE DETERMINATION OF Hg(II) COMPOUNDS IN THE NATURAL WATERS BY METHOD OF SOLID-PHASE SPECTROPHOTOMETRY. - A possibility of Hg(II) compounds determination by solid-phase spectrophotometric method with use of polymeric reagents on the base of 3-phenyl(puridyl,4-nitrophenyl)-5-thiokso-4-alyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-threazol-1-carbodithionic acid in the presence of astrafloksinum cyanine dye has showed. The procedure of Hg(II) compounds determination in natural waters with sufficient metrological parameters was elaborated.*

Ключові слова: сполуки меркурію, твердофазна спектрофотометрія, природні води.
Keywords: mercury compounds, solid-phase spectrophotometry, natural water.

ВСТУП

Розробка експресних, чутливих та селективних методик визначення сполук важких металів в об'єктах довкілля є однією з актуальних проблем аналітичної хімії. Важливим є простота виконання експерименту, що не потребує складної пробопідготовки, але при цьому аналіз повинен забезпечувати визначення малих і надмалих кількостей металів. Цього можна досягти лише поєднанням концентрування та визначення металів [1]. В цьому контексті важливе місце посідають органічні реагенти, які модифіковані або шляхом їх іммобілізації на активних поверхнях чи сорбентах, або шляхом їх полімеризації, і цьому напрямку присвячена значна кількість робіт [2-9]. Такі системи добре себе зарекомендували для визначення ряду катіонів металів методом твердофазної спектрофотометрії, хоча вони мають недостатню селективність.

Для визначення сполук меркурію запропоновано сорбціойно-фотометричне визначення з модифікованим 1-(5-метил-2-пиридилазо)-5-диэтил-амино-фенолом [10] та сорбційно-кольорово-метричне і тест-визначення з використанням сорбованого диетилдитіокарбамату купруму [11].

В той же час, пошук нових аналітичних форм для визначення сполук меркурію(II), як одного з найбільш небезпечних екополютантів [12], в об'єктах довкілля є актуальною задачею.

В роботах [13-16] нами показано, що йонні асоціати (ЙА) меркурію(II) з тіопохідними 1,2,4-триазолу та ціаніновими барвниками є ефективними аналітичними формами для екстракційно-фотометричного визначення Hg(II), причому запропоновані аналітичні форми мають високу селективність та чутливість. В даній роботі нами представлені дослідження по визначенню меркурію(II) методом твердофазної спектрофотометрії з використанням полімерних реагентів на основі 3-феніл(піридил,4-нітрофеніл)-5-тіоксо-4-аліл-4,5-дигідро-1Н-1,2,4-триазол-1-карбодитіонової кислоти в присутності ціанінового барвника астрафлоксину. Дослідження процесів утворення та екстракції ЙА меркурію(II) із зазначеними реагентами, без їх полімеризації, представлені в роботі [17].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В роботі використовували 0,001 -- 0,0001 моль/дм^3 водний розчин хлоридної солі комерційного ціанінового барвника астрафлоксину (АФ). Реагент у водних розчинах існує в однозарядній формі R^+ в широкому діапазоні pH середовища і є відносно стійким до дії окисників та відновників [18].

Вихідний стандартний розчин меркурію(II) концентрацією 0,1 моль/дм^3 готували розчиненням точної наважки високочистої ртуті (марки В-4) в нітратній кислоті (х.ч.). Робочі стандартні розчини меркурію(II) менших концентрацій 0,001-0,00001 моль/дм^3 готували відповідним розведенням вихідного розчину.

Як полімерні реагенти використані полі-3-феніл-5-тіоксо-4-аліл-4,5-дигідро-1Н-1,2,4-

© С.М. Сухарев, О.Ю. Сухарева

триазол-1-карбодитіонова кислота (**I**, ПФТК), полі-3-піридил-5-тіоксо-4-аліл-4,5-дигідро-1Н-1,2,4-триазол-1-карбодитіонова кислота (**II**, ППТК) та полі-3-4-нітрофеніл-5-тіоксо-4-аліл-4,5-дигідро-1Н-1,2,4-триазол-1-карбодитіонова кислота (**III**, ПНТК), які одержані радикальною полімеризацією відповідних реагентів. Попередні дослідження показали, що найкращими властивостями володіє реагент ПНТК, тому всі подальші дослідження проводилися з цим реагентом. Формули реагентів I, II та III представлені на схемі 1.

Всі реагенти, яки використовували в процесі дослідження мали кваліфікацію не нижче "ч.д.а.". Кислотність середовища контролювали за допомогою pH-метра "ОР-211/1". Спектри світлопоглинання розчинів реєстрували на спектрофотометрі "Specord M-40", а оптичні густини розчинів вимірювали на фотоелектроколориметрі КФК-3.

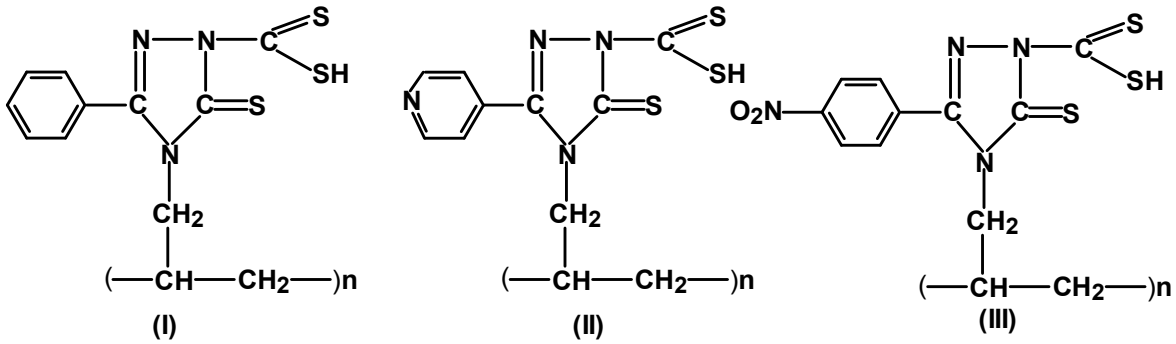

Схема 1. Формули використаних полімерних реагентів.

Визначення меркурію методом "холодного пару" проводили на атомно-абсорбційному спектрометрі "С-115М" з використанням приставки "Юлія". Використовували індуктивну лампу, а вимірювання поглинання проводили при довжині хвилі 253,7 нм.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Полімерні реагенти (ПФТК, ППТК, ПНТК) одержані як у вигляді прозорих дрібних безбарвних гранул, так і у вигляді шару (0,2 мм) на поверхні інертного прозорого матеріалу (скло), тому як в першому, так і в другому випадку використовували метод твердофазної спектрофотометрії (ТФС) після переводу комплексу у відповідний йонний асоціат (ЙА) з барвником АФ.

Принциповою відмінністю досліджуваних полімерних реагентів (ПР) є те, що вони утворюють безбарвні комплекси з катіонами важких металів, причому лише вибране число катіонів, зокрема Hg(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I) Au(I, III), утворюють в слаболужному середовищі комплекси типу $[MeL_3]^-$ або $[MeL_2]^-$, які в свою чергу можуть утворювати ЙА з катіонами ціанінових барвників [13-17, 19]. Комплекси Hg(II) з відповідними тіопохідними 1,2,4-триазолів є стійкими, з відповідними константами утворення $\beta=(1{,}6\text{-}9{,}1)\cdot10^{16}$ [20]. На рис. 1 представлено залежність вилучення іонів Hg(II) гранульованим полімерним реагентом ПНТК в статичних умовах (за 24 години) від величини pH розчину.

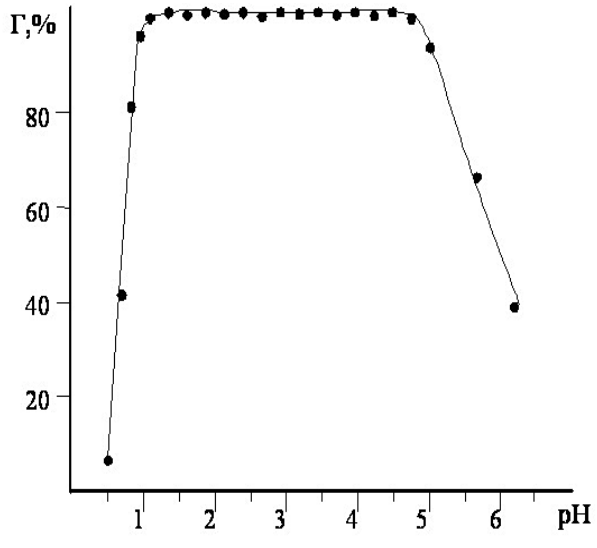

Рис. 1. Залежність ступеня вилучення (Г, %) із водного розчину іонів Hg(II) полімерним реагентом ПНТК від pH середовища в статичних умовах: $m_{ПНТК}$=0,5 г; V=500 см^3; τ=24 год.

Визначення залишкового вмісту іонів Hg(II) у розчині, після їх вилучення ПР, проводили методом "холодного пару". З рис. 1 видно, що максимальне вилучення (до 99,2%) Hg(II) за 24 години досягається в межах pH 1,5-5,0 із об'єму 500 см^3, адже при подальшому зростанню pH розчину проходить поступовий гідроліз сполук меркурію.

При такому співвідношенні водної фази до маси полімерних реагентів коефіцієнт концентрування складає 1000 $см^3$/г.

Як зазначалося вище, визначенню сполук Hg(II) можуть заважати іони Cd(II), Pb(II), Ag(I) Au(I, III). Іони Cd(II) та Pb(II) сорбуються ПР лише при pH > 3, тому їх вплив можна усунути проведенням сорбції іонів Hg(II) при pH 1,5-2,0. Усунути вплив іонів Ag(I) та Au(I, III), при визначенні іонів Hg(II), практично неможливо, хоча в реальних об'єктах довкілля їх впливом можна нехтувати.

На рис. 2 представлено залежність швидкості встановлення рівноваги вилучення іонів Hg(II) реагентом ПНТК при різних значеннях pH в динамічних умовах (перемішування магнітною мішалкою).

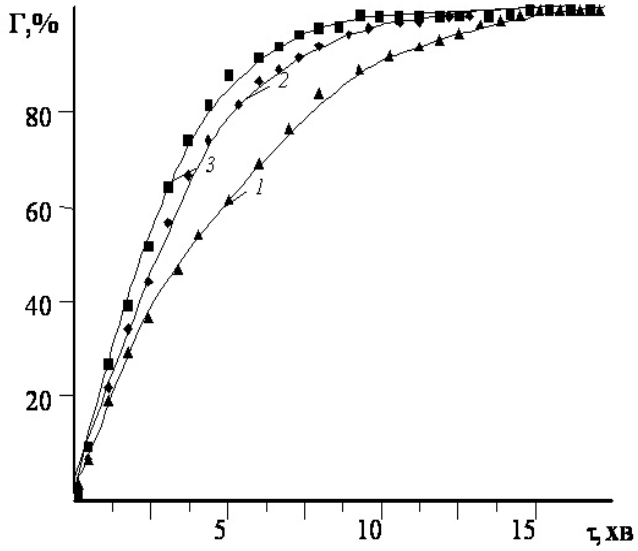

Рис. 2. Залежність швидкості встановлення рівноваги вилучення іонів Hg(II) реагентом ПНТК в динамічних умовах при різних значеннях pH: $m_{ПНТК}$=0,5 г; V=500 $см^3$; 1 – pH=1,5; 2 – pH=3,0; 3 – pH=4,0.

Видно, що при pH 1,5 рівновага встановлюється протягом 15 хв, при pH 3,0 – 12 хв, при pH 4,0 – 10 хв. Така закономірність зумовлена, очевидно, рівновагою дисоціації реагентів як слабких кислот, адже значення їх від'ємного логарифму константи дисоціації відповідно складають pK_a=5,8-6,1 [20]. В той же час, доцільно проводити сорбцію іонів Hg(II) при pH 1,5-2,0 для усунення впливу сполук Cd(II) та Pb(II).

Як зазначалося вище, утворювані комплекси іонів Hg(II) з полімерними реагентами є безбарвними і в кислому середовищі мають склад $[Hg(ПНТК)_2]^0$, а в слаболужному середовищі при pH 7,5-11,0 утворюються комплекси складу $[Hg(ПНТК)_3]^-$ [19], які з катіоном АФ утворюють ЙА. Важливим є проведення визначення (детектування) іонів Hg(II) при pH 7,5-8,0, адже при більш високих значеннях pH розчину проходить дисоціація полімерних реагентів з утворенням ЙА з барвником АФ. Тому вилучення іонів Hg(II) проводять при pH 1,5-2,0, а утворення забарвленого ЙА – при pH 7,5-8,0.

Закон Бера виконується в інтервалі концентрації іонів Hg(II) 0,02-2,0 мг/$дм^3$ (при λ=550 нм), межа визначуваних вмістів складає 0,002 мг/$дм^3$ (V=50 $см^3$).

При використанні полімерних реагентів у вигляді шару на поверхні скла проводили аналогічні дослідження, які використали для розробки тест-методу визначення іонів Hg(II) у водах при високій його концентрації.

Важливим є можливість регенерації полімерних реагентів, яку можна реалізувати шляхом обробки використаного полімерного реагенту (забарвленого) 1 М розчином хлоридної кислоти, з наступним промиванням водою. На основі встановлених залежностей, взаємодію іонів Hg(II) з полімерними реагентами з утворенням ЙА з АФ можна представити схемою 2.

Одержані результати використані для розробки методики визначення мікрокількостей сполук меркурію(II) в природних водах методом твердофазної спектрофотометрії.

В природних водах іони меркурію(II) можуть бути зв'язаними у комплекси з органічними речовинами, зокрема гуміновими кислотами та іншими природними лігандами, а також сорбованими завислими речовинами. Хоча стійкість комплексів Hg(II) з досліджуваними ПР є високою, для забезпечення повноти вилучення меркурію(II), необхідна пробопідготовка досліджуваної води.

Руйнування природних комплексів Hg(II) з органічними речовинами та перевід меркурію(II) із сорбованого завислими речовинами стану в розчин забезпечується підкисленням води хлоридної кислотою до pH≤1 та кип'ятінням протягом п'яти хвилин.

Методика визначення сполук меркурію(II) в природних водах.

Пробу досліджуваної води об'ємом 2,0 $дм^3$ підкислюють хлоридної кислотою до pH=1 (за індикаторним папірцем), нагрівають розчин до кипіння і кип'ятять протягом п'яти хвилин.

Після охолодження розчину до кімнатної температури, доводять pH до 1,5-2,0 (за індикаторним папірцем) розчином гідроксиду амонію, розділяють на чотири частини (близько 500 $см^3$ кожна), в першу додають 0,5 г гранульованого полімерного сорбенту і перемішують на магнітній мішалці протягом 15 хвилин.

Після осадження, гранули полімерного реагенту за допомогою піпетки переносять до другої порції води, перемішують 15 хвилин за допомогою магнітної мішалки, після чого подібні дії проводять з наступними порціями досліджуваної води.

© С.М. Сухарев, О.Ю. Сухарева

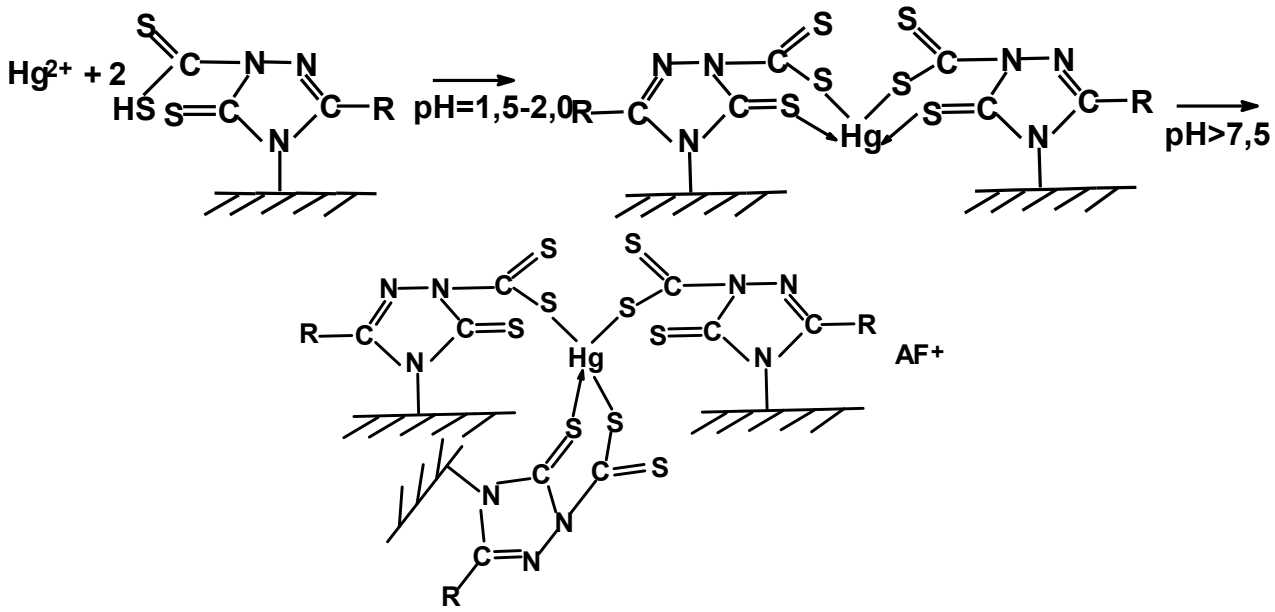

Схема 2. Ймовірна взаємодія іонів Hg^{2+} з полімерними реагентами та утворення ЙА Hg(II) з катіоном барвника астрафлоксину

Таблиця 1. Результати визначення вмісту сполук Hg(II) в природних водах (n=7; P=0,95)

Зразок води	Вміст Hg(II), мкг/дм^3		Знайдено Hg(II), мкг/дм^3, методом "холодного пару" / S_r
	Введено	Знайдено / S_r	
№ 1 р. Латориця	–	0,053 / 0,082	0,051 / 0,069
(м. Свалява)	1,0	1,049 / 0,067	1,056 / 0,053
№ 2 р. Латориця	–	0,064 / 0,083	0,069 / 0,067
(м. Мукачево)	1,0	1,069 / 0,064	1,061 / 0,054
№ 3 р. Уж	–	0,032 / 0,087	0,029 / 0,071
(м. Ужгород)	1,0	1,035 / 0,065	1,033 / 0,053
№ 4 р. Тиса	–	0,037 / 0,088	0,040 / 0,068
(м. Тячів)	1,0	1,034 / 0,064	1,038 / 0,055
№ 5 р. Тиса	–	0,044 / 0,084	0,040 / 0,066
(м. Хуст)	1,0	1,041 / 0,065	1,042 / 0,053
№ 6 р. Тиса	–	0,073 / 0,079	0,069 / 0,062
(м. Чоп)	1,0	1,068 / 0,063	1,072 / 0,052
№ 7 Колодязна вода	–	0,754 / 0,071	0,738 / 0,059
(с. Мужієво)	1,0	1,762 / 0,061	1,781 / 0,049

Примітка. ГДК$_В$ для Hg(II) – 0,0005 мг/дм^3 (сан.-токс.); ГДК$_{ВР}$ для Hg(II) – 0,0001 мг/дм^3 (токс.)

Гранули ПР відділяють, додають 0,3 см^3 водного розчину АФ, 5,0 см^3 ацетатно-амоніачного буферного розчину (pH 7,5-8,0) і струшують. Гранули відфільтровують на скляному фільтрі та промивають буферним розчином (до прозорого фільтрату).

Після цього гранули вносять в кювету (0,1 см) і вимірюють оптичну густину при 550 нм відносно контрольного досліду (гранули полімерного реагенту, які контактували з розчином АФ при pH 7,5-8,0, відфільтровані і промиті водою). Вміст сполук меркурію(II) визначали за градуювальним графіком, який побудований в аналогічних умовах.

Правильність методики перевіряли методом "введено-знайдено" та паралельним визначення меркурію у зразках води методом "холодного пару". Результати визначення вмісту сполук меркурію(II) в природних водах представлені в табл. 1.

Дані табл. 1 свідчать, що пропонована методика має задовільні метрологічні характеристики. Відносно високий вміст Hg(II) у колодязній воді с. Мужієво (проба № 7) зумовлений впливом відвалів золотополіметалевого комбінату.

ВИСНОВКИ

Запропоновано нові полімерні тіопохідні 1,2,4-триазолу для визначення сполук Hg(II) методом твердофазної спектрофотометрії у вигляді йонних асоціатів з ціаніновим барвником астрафлоксином. Розроблена та апробована нова методика визначення Hg(II) в природних водах, яка має задовільні метрологічні характеристики.

ЛІТЕРАТУРА

1. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г. // Успехи химии. – 2005. – т. 74, № 1. – С. 41-66.

2. Запорожець О.А. Іммобілізовані аналітичні реагенти: Автореф. дис. … док.хім.наук: 02.00.02 / КНУ імені Тараса Шевченко. – К., 2002. – 36 с.

3. Дедкова В.П., Швоева О.П., Саввин С.Б. Сорбция анионных комплексов металлов и цветные реакции с органическими реагентами на твердой фазе волокнистого наполненного сорбента // Журн. аналит. химии. – 2003. – т. 58, № 7. – С. 700-701.

4. Концентрирование и определение следов тяжелых металлов полимерными хелатообразующими сорбентами в анализе природных и сточных вод / Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., Карпушина Г.И., Сенчаков В.Г., Розовский Ю.Г.// Журн. аналит. химии. – 2003. – т. 58, № 7. – С. 694-695.

5. Сорбционно-фотометрическое и тест-определение свинца в объектах окружающей среды / Чернова Р.К., Козлова Л.М., Спиридонова Е.М., Бурмистрова Л.В. // Журн. анал. химии. – 2006. – т. 61, № 8. – С. 824-830.

6. Костенко Е.Е. Определение Zn(II) с помощью метилтимолового синего методом твердофазной спектрофотометрии // Химия и химическая технология. – 2007. – т. 50, № 10. – С. 45-48.

7. Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. Иммобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // Успехи химии. – 1997. – т. 66, № 7. – С. 702-712.

8. Савин С.Б., Дедкова В.П., Швоева О.П. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // Успехи химии. – 2000. – т. 69, № 3. – С. 203-217.

9. Саввин С.Б., Штыков С.Н., Михайлова А.В. Органические реагенты в спектрофотометрических методах анализа // Успехи химии. – 2006. – т. 75, № 4. – С. 380-389.

10. Сманова З.А. Сорбционнофотометрическое определение ртути с помощью 1-(5-метил-2-пиридилазо)-5-диэтиламино фенола // Хим. пром-сть. – 2009. – № 4. – С. 207-210.

11. Иванов В.М., Кочелаева Г.А. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение ртути // Вестник Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. – 2001. – т. 42, № 1. – С. 17-19.

12. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп / Под ред. В.А.Филова – Л.: Химия, 1988. – 512 с.

13. Патент 22944 А України, МКИ G01N 31/22. Спосіб екстракційно-фотометричного визначення ртуті / С.Ю. Чундак, С.М. Сухарев, О.Ю. Сухарева, І.І. Зимомря. – № 96103770; Заявл. 04.10.96; Опубл. 05.05.98.

14. Экстракционно-фотометрическое определение кадмия и ртути в водах / Сухарев С.Н., Чундак С.Ю., Сухарева О.Ю., Сливка М.В. // Химия и технология воды. – 1997. – т. 19, № 5. – С. 474-480.

15. Комплексоутворення та екстракція іонних асоціатів кадмію, ртуті(II) та свинцю(II) з сірковміщуючими триазолами та основними барвниками / Чундак С.Ю., Сухарева О.Ю., Сухарев С.М., Хрипак С.М., Сливка М.В. // Укр. хим. журн. – 1997. – т. 63, № 3. – С. 37-41.

16. Розробка методик визначення вмісту важких металів (Hg, Cd, Pb) в об'єктах довкілля / Сухарева О.Ю., Сухарев С.М., Сливка М.В., Чундак С.Ю // Укр. хім. журн. – 2006. – т. 72, № 2. – С. 109-114.

17. Сухарева О.Ю., Сухарев С.М., Бабич В.С. Екстракційно-фотометричне визначення деяких важких металів в об'єктах довкілля // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія хімія. – 2010. – Вип. 23. – С. 32-39.

18. Спектрофотометрическое изучение кислотно-основных свойств катионных цианиновых красителей / Балог Й.С., Киш П.П., Ищенко А.А. и др. // Журн. аналит. химии. – 1990. – т. 45, № 3. – С. 481-490.

19. Чундак С.Ю., Сухарева О.Ю., Сухарев С.М. Особливості комплексоутворення тіопохідних 1,2,4-триазолу з двохзарядними катіонами металів // Тези доповіді XV Української конференції з неорганічної хімії. – Київ 3-7 вересня, 2001. – К., 2001. – С. 186.

20. Сухарева О.Ю. Утворення, властивості та аналітичне використання іонних асоціатів меркурію(II), кадмію(II) та хрому(III) з органічними похідними гідразину та симетричними ціаніновими барвниками: Дисертація канд.хім.наук: 02.00.02. / УжДУ. – Ужгород, 1999. – 126 с.

© С.М. Сухарев, О.Ю. Сухарева