

УДК 543.42.062

DOI: 10.15372/KhUR20180109

Твердофазно-спектрофотометрическое определение ионов ртути (II) с использованием дифенилкарбазона

А. К. ПОСВЯЩЕННАЯ, Т. Н. ВОЛГИНА, М. А. ГАВРИЛЕНКО

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия**E-mail: Volgina_t@mail.ru*

(Поступила в редакцию 27.06.17; после доработки 21.01.18)

Аннотация

С целью спектрофотометрического определения Hg (II) в различных объектах разработан колориметрический сенсор на основе прозрачной полиметакрилатной матрицы, модифицированной дифенилкарбазоном. Исследовано влияние pH раствора дифенилкарбазона на его иммобилизацию в полимерную матрицу. Определено, что максимальное значение аналитического сигнала достигается при 520 нм и остается практически неизменным в диапазоне pH 3–11. При исследовании процесса комплексообразования иммобилизованного в матрицу дифенилкарбазона с ионами ртути (II) найдены оптимальные условия определения Hg²⁺: pH 2.5–4, продолжительность взаимодействия ртути с дифенилкарбазоном (с образованием фиолетового комплекса) не более 15 мин. Содержание ртути, в интервале концентраций 1–25 мкг/дм³, определяли спектрофотометрически, измеряя светопоглощение при 540 нм. Разработанная методика экспресс-анализа ртути (II) апробирована при исследовании процесса обезвреживания ртутьорганического пестицида гранозана методом непрямого электроокисления.

Ключевые слова: колориметрический сенсор, твердофазная спектрофотометрия, полиметакрилатная матрица, определение ртути

ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных химических веществ загрязняющих объекты окружающей среды особое место занимают тяжелые металлы, в частности ртуть Hg²⁺, содержание которой нормируется в воде на уровне ПДК 0.01–0.5 мкг/дм³ (в зависимости от цели водопользования) [1, 2]. Около 70 % ртути, циркулирующей в окружающей среде, имеет антропогенное происхождение. Широкомасштабное применение ртути находят при добыче полезных ископаемых и в химической промышленности, например при производстве винилхлорида, хлора или щелочей [3–5]. В результате технологического процесса часть ртути испаряется в атмосферу, оказывается

в воде и почве в виде металла, малорастворимых комплексов или иона Hg²⁺.

Среди известных физико-химических методов контроля Hg²⁺ в различных объектах на уровне ПДК наиболее распространены атомно-абсорбционный [6, 7], полярографический [8], вольтамперометрический [9], потенциометрический [10] и др. [11], однако чаще всего предпочтение отдается спектрофотометрическим методам [12–14]. Несмотря на простоту использования и наличие ряда разнообразных методик для определения Hg²⁺, они имеют некоторые ограничения, связанные со сложностью анализа мутных и непрозрачных растворов и необходимостью предварительного концентрирования (при работе с микроконцентрациями ртути). Кроме того, ряд комплексо-

образователей не являются специфичными для Hg^{2+} , что приводит к наложению аналитических сигналов [15]. Таким образом, расширение возможностей спектрофотометрического метода определения Hg^{2+} может быть достигнуто путем проведения реакции комплексообразования в полимерной матрице, на которой одновременно концентрируется аналит [16]. Данный подход показал перспективность при анализе мутных и многокомпонентных растворов металлов, с использованием, например, полиметакрилатной матрицы (ПММ) [17, 18]. Прозрачная ПММ сохраняет оптические свойства после проведения реакции, а значит, может применяться для целей спектрофотометрического анализа.

В настоящей работе исследовано твердофазное спектрофотометрическое определение Hg^{2+} с использованием дифенилкарбазона (ДФК), иммобилизованного в ПММ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления рабочего водно-этанольного раствора ДФК ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) его исходный раствор с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л разбавляли бидистиллятом в день эксперимента. Исходные растворы Hg^{2+} готовили в соответствии с ГОСТ 4520-78 [19]. Требуемое значение pH достигали с использованием HNO_3 , контроль pH осуществляли с помощью pH-метра-милливольтметра pH-410.

Полиметакрилатная матрица, полученная радикальной блочной полимеризацией метилметакрилата и полиэтиленгликоля [20], представляла собой прозрачную пластину размером 6×7 мм, массой примерно 0.03 г. Иммобилизацию ДФК в ПММ проводили сорбцией

из раствора с концентрацией 0.001 моль/л в статическом режиме в течение 15 мин. Определение ртути осуществляли путем погружения пластины с ДФК в раствор ртути (II) с различной концентрацией и значением pH и выдерживали 1–30 мин, затем регистрировали спектры поглощения или измеряли оптическую плотность (A) в максимуме полосы поглощения на спектрофотометре Evolution 201.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения Hg^{2+} широко используются реакции комплексообразования [11–13, 15, 21], поскольку ртуть легко идентифицировать методом спектрофотометрии в виде окрашенного комплекса, образующегося в результате реакции взаимодействия аналита с органическим реагентом (например, с дитизоном), в том числе иммобилизованным в полимер [22]. Однако реакция с дитизоном происходит при pH 1–1.5 и характерна для многих других металлов. По этой причине для модифицирования ПММ использовали водно-этанольные растворы ДФК, который образует комплекс с Hg^{2+} (рис. 1) в широком диапазоне значений pH.

Водно-этанольный раствор ДФК имеет максимумы поглощения при 290 и 340 нм, которые сохраняются в ПММ. Изначально бесцветная прозрачная ПММ при иммобилизации ДФК окрашивается в розовый цвет. На спектре поглощения наблюдается четко выраженный интенсивный максимум при 290 нм и размытый в видимой области спектра при 520 нм, соответствующий енольной форме

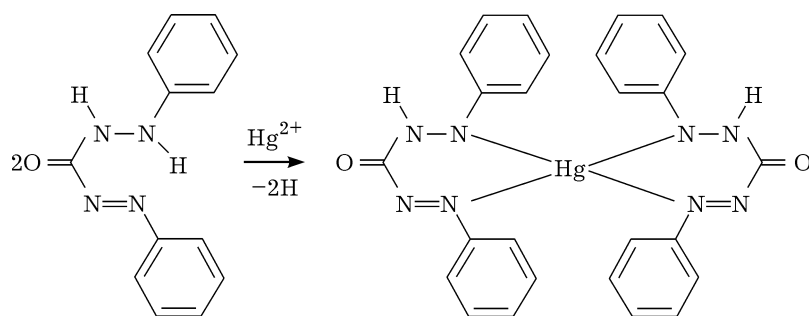


Рис. 1. Схема образования комплекса Hg^{2+} -ДФК.

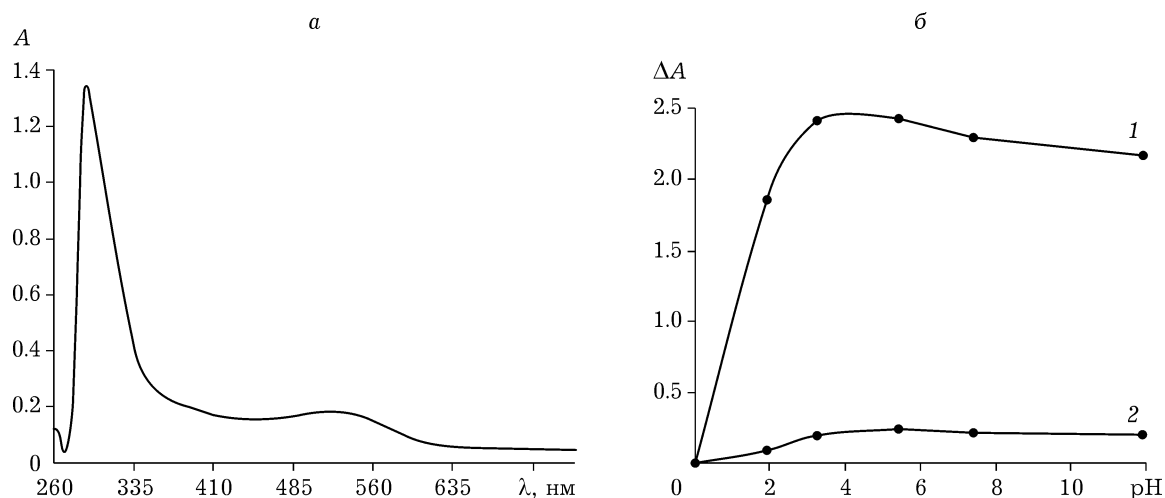


Рис. 2. Спектр поглощения ДФК в ПММ после иммобилизации из водно-этанольного раствора (а) и влияние рН на ΔA_{520} (1) и ΔA_{290} (2) при иммобилизации ДФК в ПММ (б).

реагента вследствие основного характера матрицы (рис. 2, а).

Исследовано влияние рН раствора ДФК на его иммобилизацию в ПММ (см. рис. 2, б). С увеличением рН анализируемого раствора значение аналитического сигнала возрастает, достигает максимума и остается практически неизменным в диапазоне значений рН 3–11. При всех значениях рН время сорбции составляло 15 мин.

Полиметакрилатная матрица с сорбированным ДФК после контакта с растворами Hg^{2+}

различной концентрации в среде HNO_3 окрашивается в розово-фиолетовый цвет. С увеличением концентрации ртути в анализируемом растворе преобладает фиолетовый цвет матрицы, что проявляется в спектрах (рис. 3, а) и свидетельствует об образовании прочного и интенсивно окрашенного кето-комплекса Hg^{2+} с ДФК в соотношении 1 : 2 [14, 15].

Спектр поглощения Hg^{2+} -ДФК, полученный в результате реакции ДФК с Hg^{2+} в ПММ, соответствует его спектру в водно-этанольном

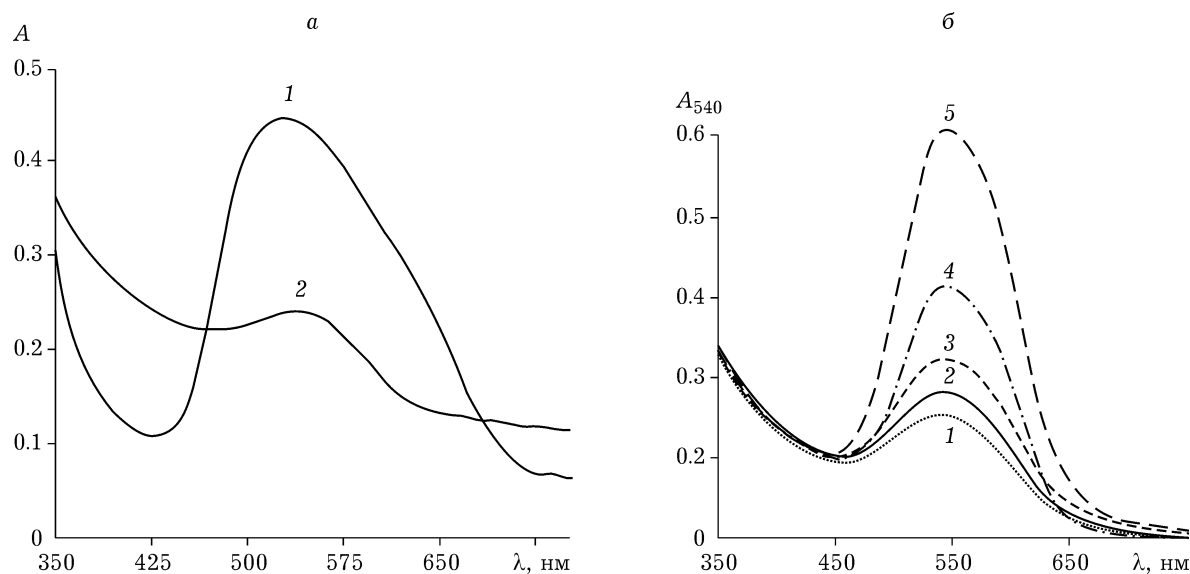


Рис. 3. Спектры поглощения Hg^{2+} -ДФК (а) после проведения аналитической реакции ДФК с Hg^{2+} в ПММ (1) в водно-этанольном растворе (2) и спектры поглощения ПММ, модифицированной ДФК, после контакта с раствором Hg^{2+} различной концентрации (б), $\mu\text{кг}/\text{дм}^3$: 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 25 (5).

ТАБЛИЦА 1

Метрологические характеристики определения Hg^{2+} при различном рН

рН	Градуировочная зависимость	Интервал линейности, мкг/дм ³	r	$S_{\text{ад}}^2$	C_{min} , мкг/дм ³
2.5–4.0	$A_{540} = (0.039 \pm 0.004) + (0.07 \pm 0.01)C_{\text{Hg}^{2+}}$	1–25.0	0.998	0.0003	0.05
4.5–6.0	$A_{540} = (0.47 \pm 0.06) + (0.20 \pm 0.02)C_{\text{Hg}^{2+}}$	4–20.0	0.990	0.0006	0.4
6.5–7.5	$A_{540} = (3.8 \pm 0.8) + (0.7 \pm 0.2)C_{\text{Hg}^{2+}}$	–	0.982	0.07	5.6

Примечание. r – коэффициент корреляции; $S_{\text{ад}}^2$ – дисперсия адекватности градуировочной зависимости.

растворе, что свидетельствует о сохранении состава комплекса в ПММ. Изменение цвета сопровождается появлением максимума поглощения при длине волны 540 нм, величина оптической плотности которого выбрана в качестве аналитического сигнала. Спектры поглощения для различных концентраций Hg^{2+} –ДФК перекрываются в одной изобесцветической точке при 540 нм (см. рис. 3, б), что указывает на установившееся равновесие. Следовательно, ДФК формирует комплекс с Hg^{2+} в ПММ без образования промежуточных соединений.

На изменение величины аналитического сигнала ΔA_{540} образования комплекса Hg^{2+} –ДФК влияет рН раствора Hg^{2+} (табл. 1):

рН	1.2	2.0	2.5	3.5	4.0	5.0	7.5
A_{540}	0.01	0.02	0.15	0.18	0.17	0.06	0.05

При рН 0–2 полимерные пластинки с ДФК обесцвечиваются, поэтому дальнейшее определение ртути невозможно.

Максимальное светопоглощение наблюдается при рН 2.5–4. В этом случае диапазон линейности градуировочной зависимости составляет 1–25 мкг/дм³ с коэффициентом корреляции 0.998.

В результате проведенных исследований разработан твердофазно-спектрофотометрический метод определения ртути (II), который был апробирован при анализе проб, отобранных в процессе окислительной деструкции запрещенного к применению ртутьорганического пестицида гранозан. Действующим веществом этого пестицида является этилмеркурхлорид – ртутьорганическое соединение 1-го класса опасности [23].

Определение ртути (II) проводили следующим образом: 50 мл анализируемого раствора подвергли УФ-обработке в течение 30 мин,

затем довели рН до 3 и поместили в пробу ПММ, модифицированную ДФК. Пластинку выдерживали в течение 15 мин, затем вынули, подсушили фильтровальной бумагой и измерили поглощение при 540 нм. Содержание Hg^{2+} оценено по градуировочному графику, построенному в аналогичных условиях. Получены следующие данные определения Hg^{2+} на ПММ, модифицированной ДФК в процессе обезвреживания гранозана: исходное содержание 141.55 мкг/дм³, после 1.5 ч окислительной деструкции гранозана – 2.52, 3 ч – 0.56, после 4.5 ч – 0.10 мкг/дм³.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полиметакрилатная матрица с иммобилизованным ДФК может применяться в качестве аналитического сенсора одноразового применения для твердофазно-спектрофотометрического определения Hg^{2+} на уровне ПДК в воде и водных растворах. Разработанная методика экономична и проста в выполнении и может использоваться для анализа водных объектов, как в лабораторных, так и в полевых условиях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-43-700353).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 СанПиН 2.1.4.1074–01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.
- 2 Перечень рыбохозяйственных нормативов предельно допустимых концентраций и ориентировочно безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. М.: ВНИРО, 1999. 304 с.
- 3 Марфенин Н. Н. Россия в окружающем мире: 2006 (аналитический ежегодник). М.: МНЭпу, 2007. 320 с.

- 4 Ostrovskiy Yu. V., Zabortsev G. M., Belozero I. M., Babushkin A. V., Ostrovskiy D. Yu., Minin V. A. // *Chem. Sust. Dev.* 2014. Vol. 22, No. 2. P. 155–160.
- 5 Deera K., Raj Y. P., Lingappa Y. // *Der Pharma Chemica.* 2014. Vol. 6, No. 3. P. 48–55.
- 6 Иванникова Н. В., Ширияева О. А., Карпов Ю. А. // *Завод. лаб. Диагностика материалов.* 2009. Т. 75, № 3. С. 8–11.
- 7 Бабенко М. А., Темерев С. В. // *Ползунов. вестн.* 2016. Т. 2, № 4. С. 171–176.
- 8 Somer G., Caliskan A. C., Sendil O. // *Turkish J. Chem.* 2015. Vol. 39, No. 3. P. 639–647.
- 9 ГОСТ Р 56931–2016. Продукты пищевые и продовольственное сырье. Вольтамперометрический метод определения содержания ртути.
- 10 Ismaiel A. A., Aroua M. K., Yusoff R. // *Am. J. Analyt. Chem.* 2012. No. 2. P. 859–865.
- 11 Veeranna V., Raghavendra Guru Prasad A., Suryanarayana Rao V. // *Analele Univ. din București – Chimie (serie nouă).* 2011. Vol. 20, No. 1. P. 57–64.
- 12 Ahmed M. J., Alam Md. S. // *Spectroscopy.* 2003. Vol. 17. P. 45–52.
- 13 Vijaya Kumari D., Vasudha K., Sai Sathyavathi V., Kishore Kumar R. // *Int. J. Basic and Appl. Chem. Sci.* 2012. Vol. 2, No. 3. P. 1–6.
- 14 S. Vidyasagar Babu, K. Hussain Reddy. // *Indian J. Adv. Chem. Sci.* 2012. No. 1. P. 65–72.
- 15 Nityananda Kumar Reddy, Trivikram Reddy G., Sangita Kumar Ms., Reddy A. V. R., Nazneen Parveen S., Gangi Reddy N. C. // *Der Pharmacia Lettre.* 2015. Vol. 7, No. 1. P. 292–302.
- 16 Саввин С. Б., Кузнецов В. В., Шереметьев Е. В., Михайлова А. В. // *Рос. хим. журн.* 2008. Т. LII, № 2. С. 7–15.
- 17 Nedosekin D. A., Saranchina N. V., Sukhanov A. V., Gavrilenko N. A., Mikheev I. V., Proskurnin M. A. // *Appl. Spectroscopy.* 2013. Vol. 67, No. 7. P. 1–9.
- 18 Гавриленко Н. А., Саранчина Н. В., Гавриленко М. А. // *Аналитика и контроль.* 2014. Т. 18, № 4. С. 424–429.
- 19 ГОСТ 4520–78 Реактивы. Ртуть (II) азотнокислая 1-водная. Технические условия.
- 20 Пат. 2272284 РФ. МПК7 G01N 31/22, 2006
- 21 Moon-Sook Jeoung, Hee-Seon Choi // *Bulletin of the Korean Chemical Society.* 2004. Vol. 25, No. 12. P. 1877–1880.
- 22 Гавриленко Н. А., Саранчина Н. В., Мокроусова Г. М. // *Журн. аналит. хим.* 2007. Т. 62, № 9. С. 923–926.
- 23 Volgina T. N., Novikov V. T. // *Chem. Sust. Dev.* 2007. Vol. 15, No. 3. P. 325–327.

