УДК 543.4:54.412.2:541.49

СОРБЦИОННО-ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ

В. М. Иванов, Г. А. Кочелаева

(кафедра аналитической химии)

Предложены методика и тест-шкала для полуколичественного определения ртути по реакции замещения меди в диэтилдитиокарбаминате меди на ртуть на поверхности сорбента силохром С-80, анализ занимает 25 мин. Показана целесообразность использования цветометрических характеристик для количественного определения ртути в диапазоне от 0.03 до 2.50 мкг/мл, коэффициент концентрирования при этом не ниже 67.

Ртуть - один из давно известных и хорошо изученных элементов. В последнее десятилетие расширяются области применения ртути, ее сплавов и соединений, что приводит к увеличению числа объектов, с которыми приходится иметь дело при разработке новых чувствительных физических и физико-химических методов определения ртути. В настоящее время и во врачебной практике возросло значение препаратов, содержащих ртуть [1]. Известно, что органические комплексы ртути, введенные в организм в определенных количествах, могут положительно влиять на течение физиологических и патологических процессов. Это связано со сродством ртути к важнейшим функциональным группам белков - тиоловым, сульфгидрильным [2]. Поэтому одной из первоочередных задач является экспресс-контроль за содержанием ртути в объектах окружающей среды, растениях и продуктах жизнедеятельности человека и животных. Основным направлением работ за последние годы является развитие инструментальных методов определения ртути(II), в частности атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного методов [3-5]. При определении малых концентраций ртути давно используют концентрирование на сорбентах различной природы, в том числе модифицированными (органическими реагентами). Затем, как правило, проводят десорбцию и определяют ртуть в растворе [6].

В то же время тест-методы определения малых содержаний ртути практически отсутствуют. Цель данной работы — создание полуколичественного (тест) и количественного (цветометрия) методов определения малых концентраций ртути.

Экспериментальная часть

Аппаратура. рН контролировали стеклянным электродом на универсальном иономере ЭВ-74. Спектры диффузного отражения, а также цветометрические характеристики измеряли на фотоэлектроколориметре «Спектротон» (Чирчикское ОКБА).

Реагенты и растворы. Исходный раствор диэтилдитиокарбамината меди «ч.д.а.» готовили по точной навеске. Исходный раствор ртути с концентрацией 100,0 мкг/мл получали из ГСО (7343-96); 1 М раствор НСІ готовили из фиксанала; 0,1 М раствор ацетата натрия − по точной навеске из CH₃COONa⊗H₂O «х.ч.» Остальные растворы ртути (10,0 мкг/мл и 1,0 мкг/мл), а также 0,1 М НСІ готовили последовательным разбавлением исходных растворов дистиллятом. В работе использовали хлороформ «х.ч.» В качестве сорбента применяли силохром С-80 (фракция $0,2-0,355\,$ мм).

Методика модифицирования сорбента. В чистом стаканчике взвешивали 44 мг диэтилдитиокарбамината меди и растворяли в 50 мл хлороформа, количественно переносили на сорбент силохром С-80 (25 г в стакане емкостью 250 мл), затем перемешивали сорбент стеклянной палочкой для наиболее полного смачивания. Стаканчик ополаскивали 15 мл хлороформа, которые затем переносили на сорбент, операцию повторяли дважды. Перемешивали сорбент стеклянной палочкой и оставляли под тягой на 1–2 сут, перемешивая время от времени, до полного испарения хлороформа.

Memoдика. В градуированные пробирки емкостью 20 мл добавляли все необходимые компоненты в следующем порядке: 5 мл дистиллированной воды; 1 мл 0,1 М HCI; 1,5 мл 0,1 М СН $_3$ СООNа; раствор ртути. Смесь разбавляли дистиллятом до 20 мл, перемешивали, вводили 0,3 г сорбента (С-80-ДДТК-Си), плотно закрывали пробками и перемешивали в течение 25 мин, отделяли сорбент на воронке со стеклянным фильтром, измеряли рН фильтрата, переносили сорбат в кювету (l=0,5 см) и измеряли цветометрические характеристики на «Спектротоне».

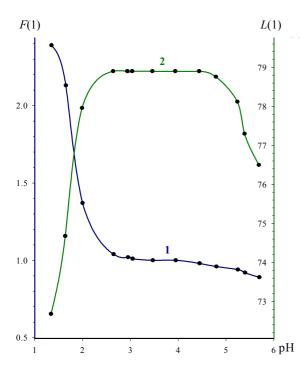
Расчеты. Коэффициенты диффузного отражения образца (R_1) и черного стандарта (R_0) при выбранной длине волны пересчитывали в функцию Кубелки–Мунка $F(R_{_{\mathbb{Y}}})$ по уравнению

$$F(R_{\Psi}) = (1 - R)^2 / 2R$$
, где $R_{\Psi} = R_1 - R_0$.

На приборе измеряли $X,\ Y,\ Z$ — координаты цвета в системе XYZ; $L,\ A,\ B$ — координаты цвета в системе CIELAB; $x,\ y,\ Y$ — координаты цветности и яркость; $L,\ S,\ T$ — светлоту, насыщенность, цветовой тон соответственно; $\mathrm{D}T$ — цветовое различие по цветовому тону; $\mathrm{D}E,\ W,\ G$ — полное цветовое различие, показатель белизны, показатель желтизны соответственно. Вычисляли цветовое различие по насыщенности $\mathrm{D}S$: $\mathrm{D}S = S_{\mathrm{o}} - S_{\mathrm{oc}}$, где S_{o} — насыщенность образца, S_{oc} — насыщенность образца сравнения; цветовое различие по светлоте $\mathrm{D}L$: $\mathrm{D}L = L_{\mathrm{oc}} - L_{\mathrm{o}}$, где L_{o} — светлота образца сравнения.

Результаты и их обсуждение

Диэтилдитиокарбаминат-ион (ДДТК) взаимодействует с рядом металлов с образованием белых или окрашенных



Зависимость от рН: I – функции Кубелки–Мунка; 2 – светлоты (содержание Cu 30 мкг)

осадков. Известен способ определения меди по реакции с ДДТК натрия по образованию коричневого комплекса (ДДТК) $_2$ Cu (pH $_{\rm out}$ 9,0–9,2; $1_{\rm max}$ = 440 нм, e = 1,2·10 4) [7]. Наиболее ценным свойством диэтилдитиокарбаминатов является описанный в работе [8] ряд замещения металлов (Cu $^{2+}$ < Hg $^{2+}$ < Ag $^+$). Таким образом, после модифицирования сорбента силохром С-80 диэтилдитиокарбаминатом меди возможно селективное определение ртути по реакции, сопровождающейся обесцвечиванием сорбента с диэтилдитиокарбаминатом меди:

$$(ДДТК)_2 Cu_{(cop6)} + Hg^{2+}_{(p)}$$
® $(ДДТК)_2 Hg_{(cop6)} + Cu^{2+}_{(p)}$. (белый)

Спектр диффузного отражения (ДДТК)₂Си на сорбенте имеет минимумы отражения (максимумы поглощения) при 440 нм (что совпадает с данными для растворов [7]) и два плохо выраженных минимума отражения при 540 и 580 нм. Дальнейшее исследование проводили при 440 нм. При добавлении раствора ртути наблюдали постепенное в зависимости от времени встряхивания обесцвечивание модифицированного сорбента, раствор оставался бесцветным, поскольку реакция замещения протекает непосредственно на сорбенте. Проведению реакции замещения способствует набухание сорбента. Общее время, необходимое для проведения реакции замещения и установления равновесия сорбции, составляет 25 мин.

Влияние рН на реакцию замещения на поверхности сорбента изучали при оптимальном времени встряхивания. Оптимальный интервал кислотности, при котором функция Кубелки–Мунка максимальна и постоянна, находится при рН 3,0–4,5. При изучении зависимости цветометрических характеристик от рН выяснилось, что практически все они имеют плато в той же области рН, что и фун-

кция Кубелки–Мунка. Для примера на рисунке представлены зависимости F = f (pH) и L = f (pH).

Коэффициенты концентрирования при объеме водной фазы 20 мл и массе сорбента 0,3 г не ниже 67. Во всех опытах варьировали объем раствора до сорбции от 20 до 100 мл, оптимальным оказался объем 20 мл. Возможно, коэффициенты концентрирования можно еще увеличить за счет увеличения объема водной фазы и продолжительности встряхивания, но не за счет уменьшения навески сорбента, так как ухудшается воспроизводимость измерения коэффициентов диффузного отражения.

Полное обесцвечивание сорбента, модифицированного (ДДТК) $_2$ Си, наступает при концентрации ртути на уровне 0,433 мг/г сухого сорбента.

Диапазон линейности градуировочных графиков для функции Кубелки-Мунка и цветометрических характеристик составляет от 0,5-50,0 мкг Си на 20 мл конечного объема или от 0,03 до 2,50 мкг/мл. В таблице приведены коэффициенты уравнений градуировочных графиков и пределы обнаружения наиболее перспективных для дальнейшего использования цветометрических характеристик Y, L, S, W, G и функции Кубелки-Мунка. Любая из характеристик цветности превосходит по чувствительности коэффициент диффузного отражения. В соответствии с теорией цветности [9] увеличению светлоты соответствует уменьшение насыщенности (таблица). Изменение окраски на сорбенте хорошо воспринимается глазом при шаге концентрации ртути, примерно пропорциональном ln 2 [9], поэтому тест-шкалу для полуколичественного определения создавали для следующих концентраций ртути (мкг в 20 мл раствора): 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 120. Шкала устойчива во времени. Необходимо проводить сравнение высохшего сорбента, для придания одинаковой формы порошком сорбента удобно плотно набивать любую упаковку из-под аптечных таблеток. Таблетирование не про-

Коэффициенты уравнений градуировочных графиков для некоторых цветометрических характеристик и пределы обнаружения (n=5; P=0.95)

Характеристика	Коэффициенты уравнений*		C
	а	<i>b</i> (коэффициент чувствительности)	С _{мин,р,} МКГ
Y	45,57–0,55	0,35–0,03	0,1
L	73,61–0,71	0,20-0,03	0,2
S	42,77–0,29	-0,17-0,03	0,2
W	49,64–0,27	0,24-0,02	0,1
G	65,60-0,32	-0,36-0,03	0,1
F	3,11–0,45	-0,05-0,02	0,5

Примечание. * -y = a + bc, где y - цветометрическая характеристика или функция Кубелки-Мунка, c - концентрация Hg в мкг (содержание от 0 до 50 мкг).

водили, поскольку не известно влияние связующего компонента на устойчивость окраски. В диапазоне содержаний ртути от 0 до 5 мкг, поскольку глаз плохо различает обесцвечивание (фон коричневый), либо для количественного определения в диапазоне от 0 до 50 мкг ртути целесообразно использовать цветометрические характеристики (коэффициент чувствительности выше, таблица), а определение проводить с использованием прибора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Витурид. Роль ртути в жизнедеятельности организма. Петрозаводск, 1995.
- 2. Трахтенберг И.М., Коршун М.Н. Ртуть и ее соединения в окружающей среде. Киев, 1990. С. 45.
- 3. *Bruhn C., Rodriguez A., Barrios C.* // J. Anal. Atom. Spectrom. 1994. **9.** P. 535.
- Livardjani F., Heimburger R., Lugnies A. // Analusis. 1994. 22.
 P. 365.
- 5. Alexandrov S. //Fresenius Z. Anal. Chem. 1985. 321. P. 578.
- 6. Иванов В.М. // ЖАХ. 1991. **46.** C. 645.
- 7. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Аналитическая химия меди. М., 1990. С. 106.
- 8. Бырько В.М. Дитиокарбаматы. М., 1984. С. 115.
- 9. Джадд Д., Вышецки Г. Цвет в науке и технике. М., 1978. С. 120.

Поступила в редакцию 01.11.00