

УДК 543.4:54.412.2:541.49

## СОРБЦИОННО-ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В ВОДАХ

В. М. Иванов, Г. А. Кочелаева

*(кафедра аналитической химии)*

**Предложена тест-шкала для полуколичественного определения меди по реакции замещения свинца в диэтилдитиокарбаминате свинца на медь на поверхности сорбента силохром С-80. Анализ занимает 10 мин. Показана целесообразность использования цветометрических характеристик для количественного определения меди в диапазоне от 1 до 100 нг/мл, коэффициент концентрирования при этом достигает 1667. Проведен тест-анализ водопроводной и морской воды, а также количественное определение методом добавок.**

Медь участвует во многих жизненно важных физиологических процессах. Среднее содержание меди в живом организме составляет  $2 \cdot 10^{-4}$  %, известны организмы, являющиеся концентраторами меди. Это необходимый для растений и животных микроэлемент. Основная биохимическая функция меди – участие в ферментативных реакциях в качестве активатора и в составе медьсодержащих ферментов. Содержание меди в растениях колеблется от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  % (на сухое вещество) и зависит от вида растения и содержания меди в почве. В организме взрослого человека содержится около 100 мг меди. Она входит в состав ряда ферментов и стимулирует кроветворную функцию костного мозга. Малые дозы меди влияют на обмен углеводов и минеральных веществ, увеличение содержания меди в крови стимулирует синтез гемоглобина. Отравление медью приводит к анемии, заболеванию печени, болезни Вильсона [1]. Таким образом, необходимо жестко контролировать содержание меди в природных объектах и промышленных стоках. К сожалению, как следует из литературных данных, методики определения малых содержаний (на уровне наногаммов) этого элемента очень сложны и длительны [2–4]. Цель данной работы – создание полуколичественного (тест) и количественного (цветометрия) метода определения низких содержаний меди в природных объектах (0,5–50 мкг, абсолютное количество).

### Экспериментальная часть

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

**Реагенты и растворы.** Исходный 1%-й раствор реагента «Купраль» «ч.д.а.» (диэтилдитиокарбаминат натрия) готовили по точной навеске. Исходный раствор меди (концентрация 100,0 мкг/мл) получали из ГСО; 1 М раствор HCl готовили из фиксанала, а 0,1 М раствор ацетата натрия – по точной навеске из  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  «х.ч.». Остальные растворы меди (10,0 и 1,0 мкг/мл), а также 0,1 М HCl готовили последовательным разбавлением исходных растворов дистиллятом. В работе использовали хлороформ «х.ч.» и  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  «ч.д.а.». В качестве сорбента применяли силохром С-80 (фракция 0,2–0,355 мм).

**Методика модифицирования сорбента.** В чистом стаканчике взвешивали 40 мг  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды. В чистую делительную воронку наливали 5–7 мл 1%-го раствора диэтилдитиокарбамината натрия, добавляли  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , затем приливали 50 мл хлороформа, закрывали пробкой и встряхивали 5 мин. Органический слой отделяли и переносили на сорбент силохром С-80 (25 г в стакане емкостью 250 мл), затем перемешивали сорбент стеклянной палочкой для наиболее полного смачивания. К раствору в делительной воронке добавляли 15 мл хлороформа, органический слой отделяли и 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.

**Методика.** В градуированные пробирки емкостью 20 мл добавляли все необходимые компоненты (5 мл дистиллированной воды, 2 мл 0,1 М HCl, раствор меди), разбавляли дистиллятом до 20 мл, перемешивали, вводили 0,3 г сорбента силохром С-80, модифицированного по методике, описанной выше, плотно закрывали пробками и перемешивали в течение 10 мин, отделяли сорбент на воронке со стеклянным фильтром, измеряли рН фильтрата, переносили сорбат в кювету ( $l = 0,5$  см) и измеряли цветометрические характеристики на приборе «Спектрон».

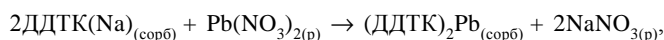
**Расчеты.** Коэффициенты диффузного отражения образца ( $R_1$ ) и черного стандарта ( $R_0$ ) при выбранной длине волны пересчитывали в функцию Кубелки–Мунка  $F(R_\infty)$  по уравнению

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

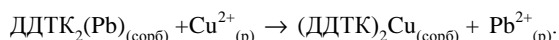
На приборе измеряли  $X, Y, Z$  – координаты цвета в системе XYZ;  $L, A, B$  – координаты цвета в системе CIELAB;  $x, y, Y$  – координаты цветности и яркость;  $L, S, T$  – светлота, насыщенность, цветовой тон, соответственно;  $\Delta T$  – цветовое различие по цветовому тону;  $\Delta E, W, G$  – полное цветовое различие, показатель белизны, показатель желтизны соответственно. Вычисляли цветовое различие по насыщенности  $\Delta S$ :  $\Delta S = S_0 - S_{oc}$ , где  $S_0$  – насыщенность образца,  $S_{oc}$  – насыщенность образца сравнения; цветовое различие по светлоте  $\Delta L$ :  $\Delta L = L_{oc} - L_0$ , где  $L_0$  – светлота образца,  $L_{oc}$  – светлота образца сравнения.

### Результаты и их обсуждение

Диэтилдитиокарбаминат (ДДТК) не является селективным реагентом и взаимодействует с цинком, индием, кадмием, ртутью, серебром, свинцом, оловом, мышьяком с образованием белых или бесцветных осадков. Известен способ определения меди по реакции с ДДТК натрия по образованию коричневого комплекса  $(\text{ДДТК})_2\text{Cu}$  ( $\text{pH}_{\text{опт}} = 9,0-9,2$ ;  $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ нм}$ ;  $\epsilon = 1,2 \cdot 10^4$ ) [5]. Наиболее ценным свойством перечисленных выше реакций является описанный в монографии [6] ряд замещения металлов ( $\text{Na}^+ < \dots < \text{Pb}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Hg}^{2+} < \text{Ag}^+$ ). Мы предложили модифицировать сорбент силохром С-80 по реакции



а медь определять по реакции



Спектр диффузного отражения  $(\text{ДДТК})_2\text{Cu}$  на сорбенте (рис. 1) имеет минимумы отражения (максимумы поглощения) при 440 нм (что совпадает с данными для растворов [5]) и два плохо выраженных минимума отражения при 540 и 580 нм. Дальнейшее исследование проводили при 440 нм. При этом отсутствие окраски раствора и постепенное, в зависимости от времени встряхивания, окрашивание сорбента в коричневый цвет доказывают, что реакция замещения протекает непосредственно на сорбенте. Время, необходимое для проведения реакции замещения и установления равновесия сорбции, составляет 10 мин.

Влияние pH на реакцию замещения на поверхности сорбента изучали при оптимальном времени встряхивания. Оптимальный интервал кислотности, при котором функция Кубелки–Мунка максимальна и постоянна, находится при pH 2,0–5,5. При изучении зависимости

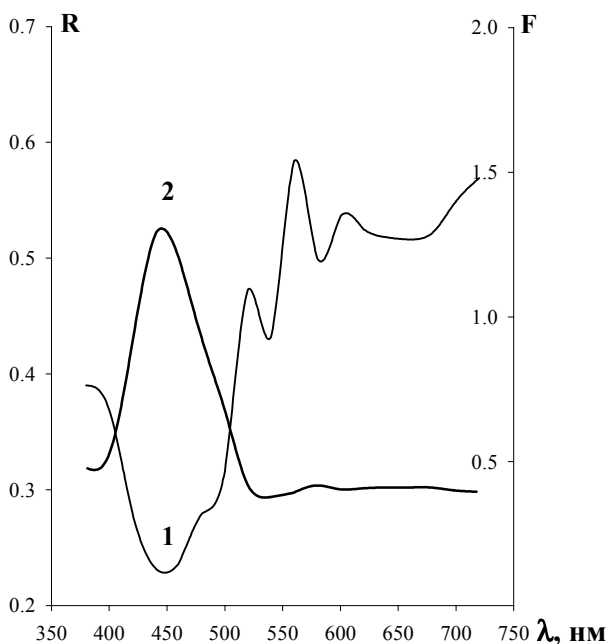


Рис. 1. Спектр диффузного отражения комплекса меди с диэтилдитиокарбаминатом (содержание Cu 20 мкг, pH 2,8)

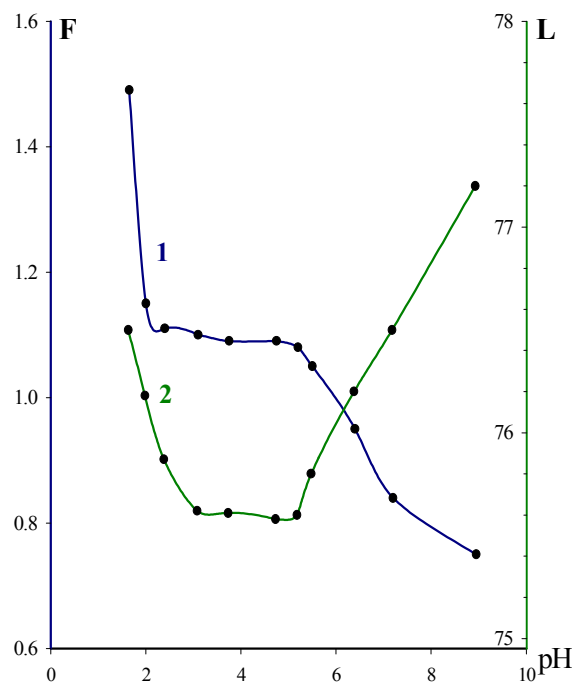


Рис. 2. Зависимость от pH функции Кубелки–Мунка (1) и светлоты (2) (содержание Cu 20 мкг)

цветометрических характеристик от pH выяснилось, что практически все они имеют плато в той же области pH, что и функция Кубелки–Мунка. Для примера на рис. 2 представлены зависимости  $F = f(\text{pH})$  и  $L = f(\text{pH})$ .

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 500 мл, при этом значения функции Кубелки–Мунка оставались постоянными. При объеме водной фазы 500 мл коэффициент концентрирования достигает 1667. 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.

Емкость сорбента, модифицированного  $(\text{ДДТК})_2\text{Pb}$ , по меди составила 0,233 мг/г сухого сорбента.

Диапазон линейности градуировочных графиков для функции Кубелки–Мунка и цветометрических характеристик составляет от 0,5–50,0 мкг Cu на 20–500 мл конечного объема или для объема 500 мл – от 1 до 100 нг/мл. В таблице приведены коэффициенты уравнений градуировочных графиков и пределы обнаружения наиболее перспективных для дальнейшего использования цветометрических характеристик  $Z$ ,  $B$ ,  $Y$ ,  $L$ ,  $S$ ,  $W$ ,  $G$  и функции Кубелки–Мунка. Любая из характеристик цветности превосходит по чувствительности коэффициент диффузного отражения. В соответствии с теорией цветности [7], увеличению светлоты соответствует уменьшение насыщенности (таблица). Изменение окраски на сорбенте хорошо воспринимается глазом при шаге концентрации меди, примерно пропорциональном  $\ln 2$  [7], поэтому тест-шкалу для полуколичественного определения создавали для

концентраций меди (мкг): 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50. Шкала устойчива во времени, но необходимо проводить сравнение окраски высушенного сорбента. Для придания одинаковой формы удобно порошком сорбента плотно набивать любую упаковку из-под аптечных таблеток (таблетирование не проводили, поскольку не известно влияние связующего компонента на устойчивость окраски). В диапазоне концентраций меди от 0 до 5 мкг (поскольку глаз плохо различает окраску), а также для количественного определения меди в диапазоне от 0 до 50 мкг целесообразно использовать цветометрические характеристики (коэффициент чувствительности выше, таблица).

**Определения общего содержания меди в водопроводной воде.** Анализ водопроводной воды, поскольку содержание меди в ней находится на уровне ~0,02 мг/л, проводили из объема 500 мл. В три чистые банки с навинчивающимися крышками, которые предварительно ополаскивали 1М HCl и тщательно промывали дистиллированной водой, наливали 500 мл водопроводной воды (перед этим кран держат открытым не менее 1 мин), добавляли 25 мл 0,1 М HCl, закрывали крышкой и встряхивали, после встряхивания проверяли pH по универсальной индикаторной бумаге ( $pH_{\text{отт}} \sim 2$ ; при необходимости добавляли 0,1 М HCl). Одну банку отставляли, в остальные добавляли по 10 и 20 мкг стандартного раствора меди. Затем из бумажного пакетика добавляли 0,3 г порошка сорбента силохром С-80, модифицированного (ДДТК)<sub>2</sub>Pb. Плотно завинчивали банки крышками и интенсивно встряхивали 10 мин. Раствор осторожно декантировали, а остаток раствора (10–20 мл) с сорбентом количественно переносили на чистую воронку со стеклянным фильтром соответствующего зернения (на стеклянный фильтр можно положить кружочек фильтровальной бумаги по диаметру, тогда извлекать сорбент из воронки будет легче). Если сорбент на стенках банки все-таки остался, ополаскивают банку несколько раз дистиллированной водой из промывалки и тоже сливают на воронку со стеклянным фильтром. Фильтруют на водоструйном насосе, сухому сорбенту придают форму, соответствующую форме таблетки

в шкале сравнения. Шкалу сравнения готовят заранее по методике для получения градуировочного графика, описанной выше. Проводят визуальное полуколичественное определение меди в водопроводной воде, сравнивая цвет таблетки сорбента из раствора без добавки стандартного раствора меди с таблетками шкалы сравнения. Для количественного определения меди в водопроводной воде измеряют диффузное отражение (пересчитывают его далее в функцию Кубелки–Мунка) или цветометрические характеристики (в зависимости от содержания меди в воде, см. выше) и строят график или рассчитывают, как это принято в методе добавок. Для статистической обработки результатов делают несколько параллельных измерений. При анализе водопроводной воды варьировали величину пробы, постоянной систематической погрешности не обнаружено. В нашем случае содержание меди в водопроводной воде составило 0,021 мг/л,  $s_r = 0,05$ .

**Определения общего содержания меди в морской воде.** Анализ морской воды, содержание меди в которой находится на уровне примерно 1–2 мг/л, проводили из объема 20 мл. В три чистые градуированные пробирки емкостью 20 мл с притертыми пробками, которые ополаскивали 1М HCl и тщательно промывали дистиллированной водой, наливали 10 мл морской воды и проверяли pH по универсальной индикаторной бумаге ( $pH_{\text{отт}} \sim 2$ ; при необходимости добавляли 0,1 М HCl). Одну пробирку отставляли, в остальные добавляли 10 и 20 мкг стандартного раствора меди. Дистиллированной водой доводили объем раствора во всех пробирках до 20 мл (снижается ионная сила). Затем из бумажного пакетика добавляли 0,3 г порошка сорбента силохром С-80, модифицированного (ДДТК)<sub>2</sub>Pb. Плотно закрывали пробирки притертыми стеклянными пробками и интенсивно встряхивали в течение 10 мин. Раствор осторожно декантировали, а остаток раствора (3–5 мл) с сорбентом количественно переносили на чистую воронку со стеклянным фильтром соответствующего зернения. Фильтровали на водоструйном насосе, сухому сорбенту придавали форму, соответствующую форме таблетки в шкале сравнения. Проводили визуальное полуколичественное определение меди в морской воде. Количественное определение меди в морской воде проводят так же, как в водопроводной. Содержание меди в морской воде Каспийского моря составило 1,37 мг/л,  $s_r = 0,03$ .

**Коэффициенты уравнений градуировочных графиков для некоторых цветометрических характеристик и пределы обнаружения (спектрофотометрическое определение при  $pH_{\text{отт}} = 9,0-9,2$ ,  $\lambda_{\text{макс}} = 440 \text{ нм}$ ,  $\epsilon = 1,2 \cdot 10^4$ )**

| y*  | Коэффициенты уравнений $y = a + bc$ |                                  | С <sub>мин. р.</sub><br>мкг |
|-----|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
|     | a                                   | b (коэффициент чувствительности) |                             |
| Z   | 75,25–2,80                          | 1,45–0,14                        | 0,5                         |
| B   | 9,33–0,17                           | 0,64–0,01                        | 0,1                         |
| Y   | 75,72–0,13                          | 0,99–0,01                        | 0,1                         |
| L   | 89,61–0,40                          | 0,58–0,02                        | 0,3                         |
| S   | 11,09–0,26                          | 0,60–0,01                        | 0,2                         |
| W   | 84,75–0,13                          | 0,83–0,01                        | 0,1                         |
| G   | 13,40–0,28                          | 1,42–0,01                        | 0,1                         |
| F** | 0                                   | 0,071–0,003                      | 0,3                         |

Примечания. \* – цветометрическая характеристика, \*\* – функция Кубелки–Мунка, c – концентрация Си в мкг (абсолютные количества от 0 до 50 мкг).

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Фриден Э. Биологическая роль меди. М., 1970.
2. Богачева Л.В., Сорокина Н.М., Ковалев И.А., Цизин Г.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1997. **38**. С. 252.
3. Петрова Ю.Ю., Беклемишев М.К., Бажанова Н.А. и др. // ЖАХ. 2000. **55**. С. 318.
4. Mohammd Ali Taher // Analyt. Chim. Acta. 2000. **408**. Р. 153.
5. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Аналитическая химия меди. М., 1990. С. 106.
6. Бырько В.М. Дитиокарбаматы. М., 1984. С. 115.
7. Джадд Д., Вышецки Г. Цвет в науке и технике. М., 1978.

Поступила в редакцию 13.10.00