

УДК 543.421:543.33:543.054

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ(II) В ВОДАХ ПОСЛЕ МИЦЕЛЛЯРНО-ЭКСТРАКЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Д.В. Снигур*, В.П. Дубовый, А.Н. Чеботарёв

(Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра аналитической и токсикологической химии, Украина, Одесса, ул. Дворянская, 2; *e-mail: denis270892@yandex.ru)

Изучены и оптимизированы условия мицеллярно-экстракционного концентрирования Cu(II) в виде комплекса с хлоридом 6,7-дигидрокси-4-метил-2-фенилбензопирилия в мицеллярную фазу неионогенного ПАВ тритона X-100. Показано, что введение в систему бензоата аммония до установления pH 4,5 при концентрации тритона X-100 0,4 об.% приводит к инициированию образования мицеллярной фазы при комнатной температуре. Разработана методика атомно-абсорбционного определения Cu(II) после ее мицеллярно-экстракционного концентрирования. Градуировочный график линеен в интервале концентраций 5,0–213 мкг/л, а пределы обнаружения (C_{\min}) и определения (C_{\lim}) соответственно равны 1,5 и 5,0 мкг/л. Предложенная методика апробирована при анализе природных и питьевых вод, а относительное стандартное отклонение (s_r) не превышает 0,04.

Ключевые слова: мицеллярная экстракция, атомно-абсорбционная спектроскопия, медь(II), анализ воды.

Медь относится к жизненно важным элементам, которые входят в состав витаминов, гормонов и ферментов. Она имеет большое значение для поддержания нормальной структуры костей, сухожилий и кровеносных сосудов [1]. Однако при высокой концентрации соединения меди(II) могут оказывать негативное влияние на окружающую среду и организм человека, порог токсичности этого элемента составляет 200 мг/сутки [1]. На основании вышеизложенного можно заключить, что существует необходимость контроля содержания меди(II) в объектах различной природы и в первую очередь в водах.

К основным методам определения меди относятся спектрофотометрия, инверсионная вольтамперометрия и атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) с пламенной и электротермической атомизацией [2–4]. Не менее распространены методы ИСП-МС [5], ИСП-АЭС [6], а также МП-АЭС [7]. Однако определение следовых количеств меди не всегда возможно ввиду сложности макросостава анализируемых объектов.

Для спектрофотометрического определения меди предложены различные реагенты, такие как дитизон, 1-(2-пиридилазо)нафтол-2, диэтилдитиокарбамат натрия и др. [8]. Основными недостатками спектрофотометрического определения меди, как и многих других элементов, следует считать малую селективность

и зачастую недостаточную чувствительность. При определении меди методом ААС высокое содержание щелочных и щелочноземельных элементов приводит к существенному увеличению неселективного поглощения. Таким образом, использование методов разделения и концентрирования необходимо не только для снижения предела определения, но и для уменьшения влияния макросостава анализируемого объекта. Среди существующего арсенала методов разделения и концентрирования заслуживает внимания мицеллярная экстракция (МЭ) [9–11], которая позволяет достигать высоких коэффициентов концентрирования, проста в исполнении и легко сочетается со спектрофотометрией и ААС. МЭ можно также рассматривать как экологически привлекательную альтернативу классической жидкость-жидкостной экстракции [12–14]. Один из недостатков МЭ, осуществляемой с применением неионогенных ПАВ, заключается в необходимости достаточно длительного нагревания (30–60 мин) для инициирования образования ПАВ-обогащенной фазы. Предпринятые попытки ускорить этот процесс действием ультразвука [15], микроволнового излучения [16] или введением различных электролитов [17] приводят только к незначительному уменьшению температуры помутнения и некоторому сокращению времени

МЭ. Авторами [17] установлено, что введение бензойной кислоты способствует существенно снижению температуры помутнения, а в работе [18] нами показана возможность химического инициирования МЭ при комнатной температуре за счет введения большого количества солей ароматических карбоновых кислот.

Цель настоящей работы – оптимизация условий химически инициированной МЭ Cu(II) и его последующее определение методом ААС с пламенной атомизацией. Поскольку для МЭ предполагается связывание ионов Cu(II) в электро нейтральные комплексы, в качестве хелатирующего реагента использовали 6,7-дигидрокси-4-метил-2-фенилбензопирилия хлорид (МФДОХ), который в слабокислой среде образует с медью комплекс состава 1:2 [19], а синтез МФДОХ весьма прост и заключается в конденсации эквимолярного количества пирогаллола А и бензоилацетона [20].

Материалы и методики исследований

Рабочий раствор МФДОХ ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), готовили растворением точной навески сухого реагента в этаноле. Раствор Cu(II) (1 мг/л) готовили из стандартных образцов МСО 0523:2003 с концентрацией 1 г/л. Растворы с меньшими концентрациями готовили разбавлением исходных непосредственно перед использованием. Неионогенный ПАВ тритон X-100, образующий компактные мицеллярные фазы, применяли в виде 10%-го водного раствора. Для инициирования образования мицеллярной фазы использовали раствор бензоата аммония (0,75 моль/л) и раствор серной кислоты (0,5 моль/л). В работе применяли реактивы квалификации не ниже «ч.д.а.».

Атомное поглощение измеряли на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Hitachi Z6000» с зеемановской коррекцией фона. Источником излучения служила лампа, оснащенная полым катодом ЛТ-2 с резонансной линией 324,7 нм. Использовали одноцелевую горелку и пламя ацетилен–воздух. Измерение абсорбционности проводили в следующих условиях: сила тока лампы ЛТ-2 20 мА; ширина щели монохроматора 0,1 нм; расход газов 60 и 900 л/ч для ацетилена и воздуха соответственно. Кислотность среды контролировали с помощью стеклянного электрода «ЭСЛ-63-07» в паре с хлорсеребряным электродом сравнения «ЭВЛ-1М3» на иономере «И-160». Для отделения мицеллярной фазы применяли центрифугу «MPW-340».

Мицеллярную экстракцию Cu(II) проводили в полипропиленовых центрифужных пробирках емкостью 50 мл, поддерживая постоянный объем реакционной смеси 30 мл. Условия МЭ оптимизировали, варьируя концентрации МФДОХ, тритона X-100, бензоата аммония и серной кислоты. Необходимо отметить, что варьирование соотношения бензоата аммония и серной кислоты позволяет не только найти оптимальные условия инициирования МЭ при комнатной температуре, но и поддерживать также оптимальное значение pH комплексообразования за счет образующегося буферного раствора. Более вязкая мицеллярная фаза, содержащая комплекс Cu(II) с МФДОХ, после центрифугирования в течение 3 мин при скорости 2000 об/мин собирается на дне пробирки. Она не пригодна для прямого измерения атомного поглощения, поэтому ее отделяют декантацией и разбавляют 2 мл изопропилового спирта.

Результаты и их обсуждение

Ранее нами было установлено [19], что медь(II) образует комплекс с МФДОХ при pH 4,5, поэтому при дальнейшей оптимизации условий в системе поддерживали это значение pH. Изучено влияние концентрации тритона X-100 и бензоата аммония на инициирование образования мицеллярной фазы (рис. 1).

Как видно из рис. 1, а, максимальное атомное поглощение наблюдается при введении в систему 0,4 об.% тритона X-100, а уменьшение абсорбционности при дальнейшем повышении содержания нПАВ вызвано увеличением объема образующейся мицеллярной фазы, а следовательно и уменьшением концентрации комплекса Cu(II) с МФДОХ. Для инициирования МЭ необходимо вводить в систему бензоат аммония до концентрации 0,1 моль/л (рис. 1, б). Иницирующее действие последнего можно объяснить следующим образом. Известно, что возникновение мицеллярной фазы происходит при повышении температуры за счет разрушения водородных связей между молекулами воды и атомами кислорода молекул неионогенных ПАВ, вследствие чего происходят их дегидратация и резкое уменьшение растворимости. Аналогичный эффект достигается введением значительного количества бензойной кислоты, которая образуется в результате реакции между бензоатом аммония и серной кислотой, а образованный буферный раствор (интервал pH буферного действия 3,8–4,9) способствует поддержанию необходимого значения pH комплексообразования (pH 4,5).

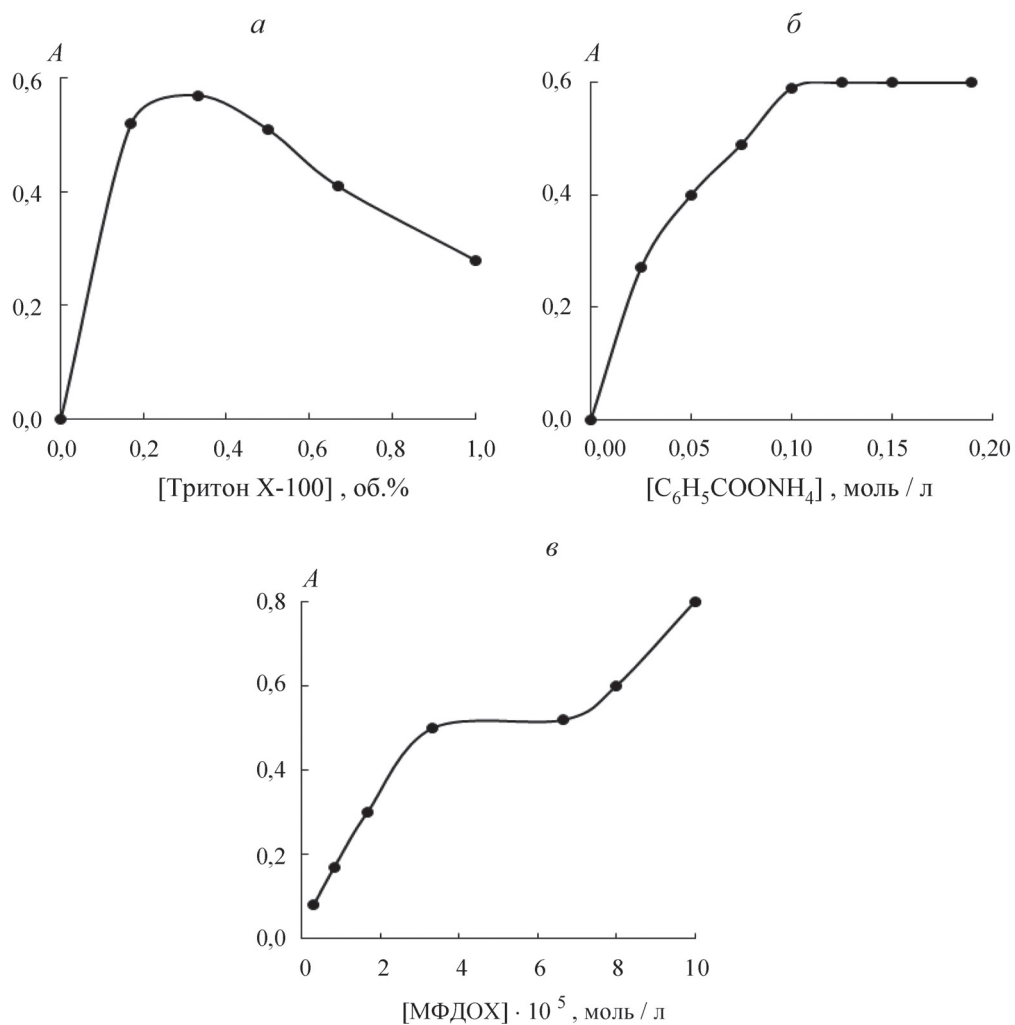


Рис. 1. Влияние концентрации тритона X-100 (а), иницирующей добавки бензоата аммония (б) и реагента МФДОХ (в) на образование мицеллярной фазы и экстракции Cu(II)

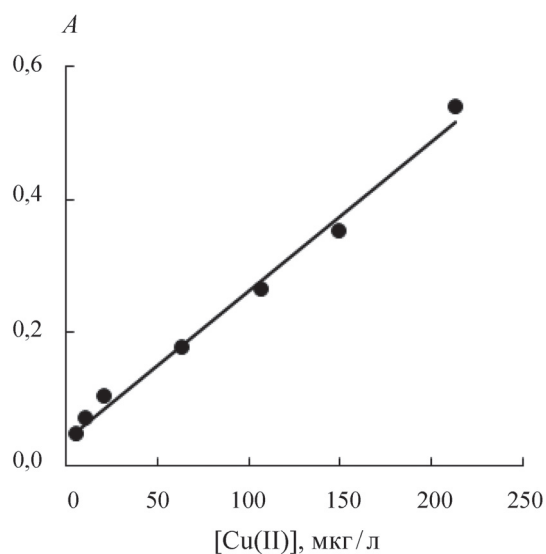


Рис. 2. Градуировочный график для атомно-абсорбционного определения меди после ее мицеллярно-экстракционного концентрирования

Т а б л и ц а 1

Результаты атомно-абсорбционного определения Cu(II) в образцах воды после мицеллярно-экстракционного концентрирования

Образец	Содержание меди(II), мкг/л			
	Введено	Найдено (s_r)	Введено	Найдено (s_r)*
Водопроводная вода (общая минерализация 450 мг/л)	–	14,5±0,6 (0,03)	–	14,1±0,7 (0,04)
	10,0	24,9±1,2 (0,04)	10,0	25,2±0,9 (0,03)
Питьевая вода, бювет г. Одесса (общая минерализация 300 мг/л)	–	< C_{lim}	–	< C_{lim}
	10,0	9,9±0,5 (0,04)	10,0	10,1±0,4 (0,03)

*ГОСТ Р 54276-2010 «Вода. Методы определения меди» атомно-абсорбционным методом с графитовой печью».

Т а б л и ц а 2

Сравнение некоторых методик определения меди

Реагент	Способ концентрирования	Метод анализа	Диапазон определяемого содержания, мкг/см ³	Литература
Дитизон	МЭ	СФМ	0,015–0,25	22
Изолейцин	МЭ	СФМ	0,010–1,00	23
Каприловая кислота и октиламин	МЭ	ААС	до 2,0	14
Pb(ДДТК) ₂ *	С	СДО	0,5–50,0 мкг	24
Купризон	–	СФМ	0,025–1,000	25
МФДОХ	МЭ	ААС	0,005–0,213	данная работа

* Приведены абсолютные величины. О б о з н а ч е н и я: МЭ – мицеллярная экстракция; С – сорбционное концентрирование; Pb(ДДТК)₂ – диэтилдитиокарбамат свинца; СДО – спектроскопия диффузного отражения; ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия с пламенной атомизацией; СФМ – спектрофотометрия.

Оптимизировано также количество реагента МФДОХ, необходимого для полного связывания меди(II) в комплекс (рис. 1, в). Согласно данным, приведенным на рис. 1, в, необходимо добавлять МФДОХ до установления концентрации $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Возрастание атомного поглощения при увеличении концентрации реагента обусловлено, вероятно, неселективным поглощением [21].

Изучено влияние посторонних ионов на МЭ и установлено, что извлечению и последующему атомно-абсорбционному определению меди(II) не мешают ионы щелочных, щелочноземельных металлов и Mg^{2+} , а также ряд других ионов в следующих мольных соотношениях 1:1500 (Mn^{2+} , Zn^{2+} , F^-); 1:1000 (Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}); 1:100 (Cd^{2+} , Hg^{2+}); 1:50 Br^- , I^- , PO_4^{3-} ; 1:10 Al^{3+} , Cr^{3+} . Ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} необходимо предварительно удалить из анализируемого раствора или связать в более прочные

комплексы с фторид-ионами, яблочной или малоновой кислотами.

Градуировочный график (рис. 2) для атомно-абсорбционного определения Cu(II) после его концентрирования методом мицеллярной экстракции в виде комплекса с МФДОХ линеен в интервале концентраций 5,0–213 мкг/л и описывается уравнением

$$A = (0,0020 \pm 0,0002) \cdot C_{Cu} + (0,040 \pm 0,025),$$

а пределы обнаружения (C_{min}) и определения (C_{lim}) соответственно равны 1,5 и 5,0 мкг/л.

Методика атомно-абсорбционного определения Cu(II) апробирована при анализе водопроводной и питьевой (артезианская скважина) воды (табл. 1).

Анализ данных, представленных в табл. 1, позволяет заключить, что предложенная методика атомно-абсорбционного определения меди(II)

после МЭ-концентрирования характеризуется малой относительной погрешностью определения, не превышающей 0,04, а ее правильность проверена методом «введено-найдено».

Сравнительная характеристика разработанной нами методики и некоторых известных методик определения меди представлена в табл. 2. Предлагаемая методика более чувствительна, а кроме того, не требует стадий длительного нагревания растворов для иницирования МЭ или сорбционного извлечения определяемого компонента.

Методика атомно-абсорбционного определения Cu(II) в водах после МЭ-концентрирования

Для построения градуировочного графика в центрифужные пробирки емкостью 50 мл вносят аликвоты стандартного раствора меди так, чтобы с учетом разбавления (30 мл) концентрация находилась в интервале 5–215 мкг/л, добавляют 1 мл тритона X-100 с концентрацией 10 об.%, 1 мл $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора МФДОХ, затем для иницирования образования мицеллярной фазы вносят 4 мл раствора бензоата аммония (0,75 моль/л) и 1,5 мл раствора серной кислоты (0,5 моль/л) (до установления pH 4,5). Затем добавляют дистиллированную воду до общего объема 30 мл. Для отделения мицеллярной фазы пробирки центрифугируют в течение 3 мин при скорости 2000 об./мин. Водную фазу отделяют декантацией, а мицеллярную фазу разбавляют 1 мл изопропилового спирта. Из-

меряют атомное поглощение меди в пламени ацетилен–воздух.

Для МЭ-концентрирования и последующего атомно-абсорбционного определения Cu(II) аликвоту анализируемой воды (15–20 мл) переносят в центрифужную пробирку емкостью 50 мл, а далее поступают так же, как при построении градуировочного графика. Измеряют атомное поглощение в пламени ацетилен–воздух, а концентрацию меди находят по градуировочному графику или методом стандартных добавок.

Таким образом, в результате данной работы оптимизированы условия мицеллярно-экстракционного концентрирования и последующего атомно-абсорбционного определения Cu(II) при pH 4,5 (0,4 об.% тритона X-100, введение бензоата аммония для иницирования образования мицеллярной фазы). Градуировочный график линейен в интервале концентраций 5,0–213 мкг/л, C_{\min} и C_{\lim} соответственно равны 1,5 и 5,0 мкг/л. Предложенная методика апробирована при анализе вод различных категорий, а значение s_r не превышает 0,04.

Работа выполнялась в рамках программы исследований, запланированных в ОНУ имени И.И. Мечникова МОН Украины (тема НИР: «Обоснование выбора методов концентрирования, разделения и определения микроколичеств веществ с близкими физико-химическими свойствами», рег. № 0115U001937).

Конфликта интересов нет.

Дополнительной информации нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. М., 2004.
2. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь. М., 1990.
3. Candir S., Narin I., Soylak M. // Talanta. 2008. Vol. 77. P. 289.
4. Citak D., Tuzen M. // Food Chem. Toxicol. 2010. Vol. 48. P. 1399.
5. Mozhayeva D., Engelhard C. // J. Anal. At. Spectrom. 2019 (DOI: 10.1039/c9ja00206e).
6. Silva F.L.F., Matosa W.O., Lopes G.S. // Anal. Methods. 2015. Vol. 7. P. 9844.
7. Морев А.А., Виноградова О.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 3. С. 14.
8. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе. М., 2007.
9. Samaddar P., Sen K. // J. Ind. Eng. Chem. 2014. Vol. 20. P. 1209.
10. Pytlakowska K., Kozik V., Dabioch M. // Talanta. 2013. Vol. 110. P. 202.
11. Stefanova-Bahchevanska T., Milcheva N., Zaruba S., Andruch V., Delchev V., Simitchiev K., Gavazov K. // J. Mol. Liquids. 2017. Vol. 248. P. 135.
12. Ghaedi M., Shokrollahi A., Ahmadi F., Rajabi H. R., Soylak M. // J. Hazard. Mater. 2008. Vol. 150. N 3. P. 533.
13. Chen J., Teo K. C. // Anal. Chim. Acta. 2001. Vol. 450. N 1–2. P. 215.
14. Kulichenko S., Doroschuk V., Lelyushok S. // Talanta. 2003. Vol. 59. N 4. P. 767.
15. Gürkan R., Korkmaz S., Altunay N. // Talanta. 2016. Vol. 155. P. 38.
16. Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Andreev G., Kovachev N., Canals A. // J. Anal. Atom. Spectrom. 2008. Vol. 23. P. 717.
17. Kushchevskaya N., Gorbachevskii A., Doroshchuk V., Kulichenko S. // J. Water Chem. Technol. 2008. Vol. 30. P. 296.
18. Snigur D., Chebotarev A., Duboviy V., Barbalat D., Bevziuk K. // Microchemical Journal. 2018. Vol. 142. P. 273.

19. Чеботарёв А.Н., Дубовый В.П., Демчук А.В., Ключкова А.А., Снигур Д.В. // Украинский химический журнал. 2018. Т. 84. № 8. С. 104.
20. Снигур Д.В., Чеботарёв А.Н., Бевзюк Е.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2017. Т. 58. № 4. С. 193.
21. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., 2009.
22. Manzoori L.J., Karim-Nezhad G. // Iran. J. Chem. Chem. Eng. 2005. Vol. 24. P. 47.
23. Liang P., Yang J. // J. Food Compos. Anal. 2010. Vol. 23. N 1. P. 95.
24. Иванов В.М., Кочелаева Г.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 2. С. 103.
25. Рудомёткина Т.Ф., Иванов В.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2016. Т. 57. № 5. С. 364.

Поступила в редакцию 10.11.2019

Получена после доработки 12.12.2019

Принята к публикации 20.01.2020

ATOMIC-ABSORPTION DETERMINATION OF COPPER(II) IN WATER SAMPLES AFTER ITS CLOUD POINT EXTRACTION PRECONCENTRATION

D.V. Snigur*, V.P. Dubovyi, A.N. Chebotarev

*(Department of analytical chemistry, Odessa I.I. Mechnikov National University,
Dvoryanskaya str. 2, Odessa, 65082, Ukraine; *e-mail: denis270892@yandex.ru)*

The conditions of cloud point extraction preconcentration of Cu(II) in the form of its complex with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium chloride in the micellar phase of non-ionic surfactant Triton X-100 were studied and optimized. It was established that with the introduction of ammonium benzoate into solution with Triton X-100 concentration 0.4% (w/w) and adjusting pH to 4.5, the formation of the micellar phase is observed at room temperature. A method for the atomic absorption determination of Cu(II) after its cloud point extraction preconcentration was developed. The calibration curve is linear in the concentration range 5.0–213 µg/L, and the LOD and LOQ are respectively 1.5 and 5.0 µg/L. The proposed method was applied to analyze the waters of different categories, and the RSD does not exceed 0.04.

Key words: cloud point extraction, atomic absorption spectroscopy, copper(II), water analysis.

Сведения об авторах: Снигур Денис Васильевич – доцент кафедры аналитической и токсикологической химии ОНУ имени И.И. Мечникова, канд. хим. наук (denis270892@yandex.ru); Дубовый Виталий Петрович – аспирант кафедры аналитической и токсикологической химии ОНУ имени И.И. Мечникова (dubovyy.vitaliy@gmail.com); Чеботарёв Александр Николаевич – зав. кафедрой аналитической и токсикологической химии ОНУ имени И.И. Мечникова, доцент, канд. хим. наук (alexch@ukr.net).