

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ИОНОВ СВИНЦА(II) СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

¹Тоджиев Ж.Н., ^{1,2}Тураева Г.С.

¹Национальный университет Узбекистана

²Ташкентский государственный аграрный университет

АННОТАЦИЯ

Предложен простой и экспрессный метод спектрофотометрического определения иона свинца(II) с использованием динатриевой соли 5-метил-2-метокси-4-сульфофенилазо-2'-гидрокси-6'-нафталинсульфонокислоты (HR). Показано, что реагент взаимодействует со свинцом(II) и образует комплекс состава Pb-HR=1:2. Определены оптимальные условия определения ионов свинца(II). Представлены физико-химические параметры, полученные статистические результаты. Разработанный метод был использован для анализа свинца(II) в промышленной пробе.

Ключевые слова: ион свинца(II), молярный коэффициент светопоглощения, константу устойчивости, градуировочный график, посторонние ионы, анализ сплавов

DETERMINATION OF THE MICROQUANTITIES OF THE LEAD(II) IONS BY THE SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

ABSTRACT

The simple and express method of spectrophotometric determination lead(II) ion by using of disodium salt of 5-methyl-2-methoxy-4-sulfophenylazo-2'-hydroxy-6'-naphthalenesulfonic acid (HR) was proposed. It was show, that reagent interacts with lead(II) ion and forms the complex of composition Pb-HR=1:2. Optimal conditions of lead(II) ion determination were determines. Physico-chemicals parameters, obtained statistical results are presented. The developed method was used, to for analysis of lead(II) in industrial sample.

Key words: lead(II) ion, molar absorption coefficient, stability constant, calibration curve, foreign ions, alloy analysis.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно [1], соединения свинца оказывают канцерогенное, мутагенное, гонадетоксическое действие, вызывают поражение центральных и периферических нервных систем, паралич, заболевание крови и сосудов. Неорганические соединения свинца нарушают также обмен веществ и являются ингибиторами ферментов. Свинец способен замещать кальций в костях, накапливаться в них, образуя постоянный источник отравления организма [2]. Свинец отрицательно влияет на почвенную водную биоту [3] и является

составной частью многих полупроводниковых, типографских, кислотоупорных сплавов, а как металл он используется для защиты от рентгеновских лучей.

Низкие значения ПДК_{Рв} в объектах окружающей среды (ООС): [воды (санитарно-гигиенические формы) - 0,03 мг/л; воздух - 0,001 мг/м³ [4]; почвы (ориентировочно - допустимое концентрация - ОДК [5] – 130 мг/кг требуют разработки методик его определения с весьма низкими пределами обнаружения.

В настоящее время для определения свинца в ООС применяют атомно-абсорбционный, эмиссионный спек-тральный, вольтамперометрический, рентгенофлуоресцентный, люминесцентный, нейтронно-активационный методы анализа [6-16]. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии включен в качестве основного в ГОСТ [17].

Широко распространен также доступный и простой фото и спектрофотометрический методы определения свинца в ООС с применением органических реагентов. Большинство применяемых реактивов в этом методе [3-16] отличается относительно плохой избирательностью и чувствительностью, что существенно снижает их ценность. В связи с этим разработка чувствительных и селективных спектрофотометрических методов определения свинца на уровне ПДК и ниже является весьма актуальной.

В настоящей работе для спектрофотометрического определения свинца в ООС показана возможность применения 5-метил-(пиридил-2-азо)-1,4-нафтольсульфо кислоты (НР) отличающего, согласно [19], высокой избирательностью по отношению к ионам свинца (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Техника проведения эксперимента. Растворы НР (0,05%) готовили растворением 0,1000 г. реагента дистиллированной водой в мерной колбе на 200 мл. Стандартный раствор соли свинца с концентрацией 1,0 мг/мл готовили по точной навеске Pb(CH₃COO)₂ (ч.д.а). Рабочие растворы готовили разбавлением стандартного раствора в день их использования. Спектрофотометрические исследования окрашенных растворов проводили на спектрофотометре UV-5100 UV-VIS и концентрационном фотоколориметре КФК-3. Кислотность растворов установили рН-метром рН/ISE Meter, все используемые реактивы имели квалификацию ч.д.а. или х.ч. В работе применяли дистиллированную воду.

Для приготовления буферных растворов с разными значениями рН использовали методики, описанные в справочнике по аналитической химии [18].

Методика определения Pb(II). К аликвотной части исследуемого раствора, содержащего количество свинца в диапазоне градуировочного графика, помещенной в колбу емкостью 25 мл, приливают 0,05% ный раствор НР, создают оптимальную среду (рН =5,0-6,0) с добавлением 10 мл калий гидрофталатного буфера и 5 мл маскирующего агента. Раствор разбавляют

водой до 25 мл, хорошо перемешивают и затем измеряют оптическую плотность (ОП) раствора комплексного соединения относительно раствора холостого опыта, приготовленного в тех же условиях, только без металла, и вычисляют точное его количество по уравнению прямой линии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении исследования в первую очередь были сняты спектры светопоглощения реагента HR и его металлокомплекса, показавшие высокую чувствительность и контрастность ($\Delta\lambda=60$ нм) (рис.1).

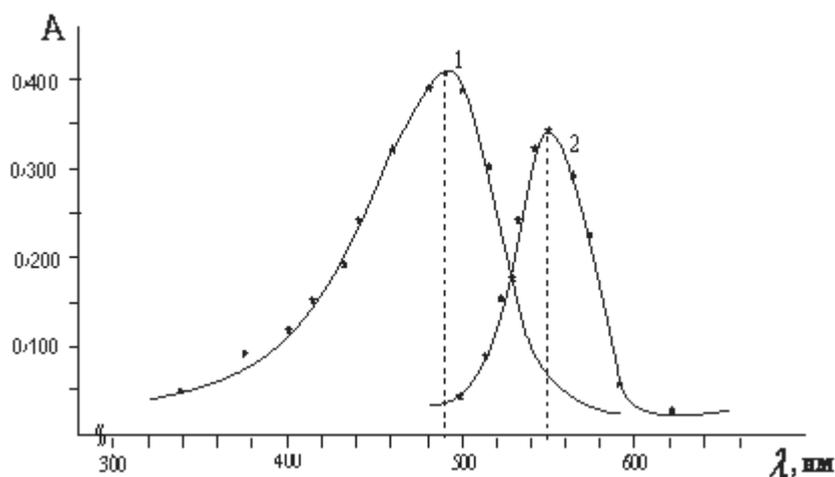


Рис.1. Спектры поглощения реагента HR (1) и его комплекса со свинцом (2)

При изучении влияния pH на светопоглощение использовали универсальный буферный раствор, pH которого находился в области 2.26-11.00. Для поддержания постоянного pH (5,0-6,0) был использован буферный раствор гидрофталата калия.

Установлено, что ОП раствора комплекса Pb(II) с HR постоянна в течение 150 мин.

Для установления молярного отношения при взаимодействии свинца(II) с реагентом HR использовали метод прямой линии Асмуса и изомолярных серий (метод Остромысленского-Жоба). Полученные данные показывают, что в изученных концентрациях свинец(II) взаимодействует с реагентом HR в соотношении 1:2, что свидетельствует об образовании комплекса состава MR_2 .

Экспериментально графическим методом Астахова [20] показано, что число замещенных ионов водорода реактива при комплексообразовании равняется двум. Это подтверждает то, что ионы двухвалентного свинца(II) вступают в реакцию с двумя молекулами реагента HR. По данным молярных отношений, электронного строения реагента HR и числа выделившихся протонов можно предположить, что координирующим ионом является свинец(II). При этом, из молекулы реагента выделяется один протон и образуется преимущественно хелатный цикл через атомы кислорода -ОН группы и азота -N=N- группы. Молярный коэффициент светопоглощения комплекса свинца(II) с реагентом HR, рассчитанный по методу Толмачева

(Рис.2), оказался равным 125000. Константу устойчивости рассчитывали по методу Бабко, которая равна $6.51 \cdot 10^{16}$.

Градуировочный график при определении свинца(II) линейен в интервале 10-100 мкг/25 мл (рис.3.).

Для оценки правильности и воспроизводимости экстракционно-фотометрического определения свинца реагентом HR проводили определение его различных количеств в оптимальных условиях при трёхкратном повторении. Результаты опытов показали, что относительное стандартное отклонение при определении 10,0-100,0 мкг свинца(II) не превышает 0,024.

Влияние различных посторонних ионов на спектрофотометрическое определение Pb(II) реагентом HR изучали по аналогичной методике, за исключением того, что посторонние ионы вводили до раствора HR. Экспериментальные данные представлены в виде фактора избирательности

$(F = \frac{C_{Me}}{C_{Pb}})$ –максимально допустимого массового избытка. Относительная

ошибка определения $\pm 5,0\%$. В следующих соотношениях ионы Al^{3+} -100, Cr^{3+} -10, Cd^{2+} -0.02, Hg^{2+} -0.02, Cu^{2+} -0.5, V^{5+} -0.05, Zn^{2+} -0.004, F-300, Cl^{-} -1, J-5, Br-150, CH_3COO^{-} -50 не мешают определению. Мешают Bi^{3+} , Pd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и SO_3^{2-} .

Определение свинца с HR в модельных смесях. Разработанная методика определения свинца(II) с HR проверена при анализе модельных смесей по выше указанной методике с добавлением маскирующих ионов (F⁻ 1:500, Br⁻(500), SCN⁻(50), J⁻(5), NO₃⁻(100)).

Результаты измерения и их метрологические данные приведены в таблице 1

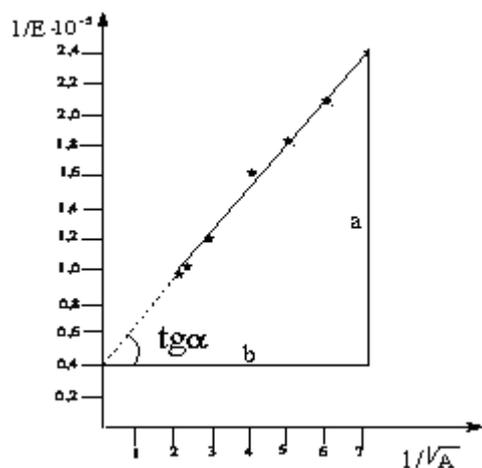


Рис.2. Результаты графического определения Pb²⁺ методом Толмачева.

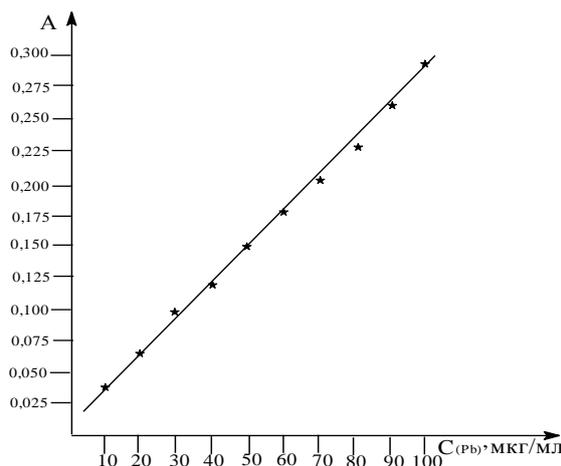


Рис.3. Градуировочный график комплекса свинца(II) реагентом HR.

Таблица 1

Результаты определения о свинца в искусственной смеси

Состав искусс. смеси, мкг	Введено Pb ²⁺ , мкг	A ₅₄₀	Найдено Pb ²⁺ , мкг	S _r	X _{ср} ±ΔX	Отн. ошиб.
Na ⁺ (500) K ⁺ (500) Ag ⁺ (100) NH ₄ ⁺ (10) Ba ²⁺ (100) Ni ²⁺ (0,001) Cd ²⁺ (20) Hg ²⁺ (0,005) Cu ²⁺ (0,4) Cr ³⁺ (8)	50,00	0,148 0,149 0,150	49,72 50,08 50,44	0,007	50,08±0,9	0,16%

Определение свинца в промышленном образце. Разработанный нами спектрофотометрический метод определения свинца реагентом HR оказался чувствительным и достаточно избирательным, поэтому при анализе промышленного образца нами был выбран образец марки А-203-1.

Подготовка образца к анализу. 0,5 г. образца растворяли в азотной кислоте, разбавленной 1:1, сначала без нагревания, а после бурного выделения оксидов азота постепенно нагревали до полного их удаления. После охлаждения раствора разбавляли до 200 мл. В аликвотной части этого раствора определяли свинец(II).

Методика определения: в мерную колбочку емкостью 25 мл помещали определенное количество образца, добавляли маскирующие агенты (F⁻(1:100), SCN⁻(1:80), J⁻(1:8)); 2,0 мл 0,1%-ного раствора реагента HR; 10 мл гидрофталатного буферного раствора и объем доводили до метки дистиллированной водой. Измеряли ОП на КФК-3 со светофильтром №7 при ℓ=2 см относительно раствора холостого опыта. Полученные данные и их математическая обработка приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Результаты определения свинца(II) в промышленном образце алюминиевого сплава

Наимен. обр., содерж. Pb, (%)	Маскир. агенты	Аликв. часть, мл	Количество Pb, мкг	A ₅₄₀	Найдено Pb, мкг	S _r	Отн. ошиб., %
1. А-203-4, (0,004)	F ⁻ (1:1000)	2,0	40,0	0,123	40,27	0,024	0,83
	SCN ⁻ (1:80)			0,119	39,31		
	J ⁻ (1:0,8)			0,118	38,96		

2.	F(1:1000)	3,0	60,0	0,180	61,21	0,012	0,62
	SCN ⁻ (1:80)			0,177	60,13		
	J(1:0,8)			0,176	59,77		

Таблица 3

Математическая обработка полученных результатов

\bar{x}	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$	S	$\bar{x} \pm \Delta x$
39,46	0,54	0,2916	0,38	39,46±0,94
60,37	0,37	0,1369	0,26	60,37±0,65

На основе проведенного исследования можно заключить, что предлагаемый спектрофотометрический метод определения свинца(II) реагентом HR является чувствительным, избирательным и отличается правильностью и воспроизводимостью результатов ($S_r=0,028$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Вредные вещества в промышленности. Справочник. Под.ред Лазерева Н.В. Л.: Химия. 2007. 444 с.
2. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленности. Л.: Химия. 2014. 190 с.
3. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах. Под. ред. Зырина Н.Г., Садовникова Л.К. М.: МГУ. 2005. 208 с.
4. Свинец в окружающей среде. Под.ред. Добровольской В.В. М.: Наука. 2007. 180 с.
5. Гигиенические оценки качества почвы населённых мест. Методические указания Госсанэпиднадзора. Минздрав России, 2001.
6. Свинец в окружающей среде. Под ред. В.В. Добровольской. М.: Наука, 2007. 180 с.
7. Мунтяну Г.Г. // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59, № 8. С. 851.
8. Подчайкин А.В., Радаев Е.Ф. // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 5. С. 470.
9. Тахер М.А. // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 10. С. 1091.
10. Осипова Е.А., Каменев А.И., Сладкое В.Е., Шкинев В.М. // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 52. № 3. С. 273.
11. Хустенко Л.А., Ларина Л.Н. // Заводск. лаборатория. 2005. Т. 71. № 1. С. 25.
12. Боровков Г.А. // Заводск. лаборатория. 2004. Т. 70. № 12. С. 18.
13. Нестерина Е.М., Бебешко Г.И. // Заводск. лаборатория. 2002. Т. 68. № 3. С. 13.

14. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Шабалина В.Н. // Заводск. лаборатория. 2000. Т. 66. № 7. С. 10.
15. Чмиленко Ф.А., Смилин Н.М., Бакланов Л.Н. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № -1 С.
16. Басаргин Н.Н., Дорофеев Д.Н., Салихов В.Д., Розовский Ю.Т. // Заводск. лаборатория. 2001 Т.67.№10.С. 6.
17. ГОСТ Р 51232-98. Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества.
18. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989. 448 с.
19. Галактионов Ю.П., Астахов К.В. Комплексообразование редкоземельных элементов этилендиаминтетрауксусной кислотой. Журн.неорг.химии. 1963,. Т.8. №4. С.896-903.