

УДК 543

ВИЗУАЛЬНОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ Cu(II), Zn(II), Pb(II) С ПОМОЩЬЮ ГИБРИДНОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО СОРБЦИОННОЙ ИММОБИЛИЗАЦИЕЙ КСИЛЕНОВОГО ОРАНЖЕВОГО НА СИЛИКАГЕЛЕ

© 2005 С.В. Корнеев, Ю.В. Холин, Ю.А. Галян

Показана возможность визуального тестового обнаружения ионов тяжелых металлов (Cu, Zn, Pb) и их суммы с помощью органо-минерального гибридного материала, полученного сорбционной иммобилизацией ксиленолового оранжевого (КО) на силикагеле. Границы областей ненадежной цветовой реакции составляют: $0.5-0.9 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ (Cu^{2+} и Zn^{2+}), $1.4-2.1 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ (Pb^{2+}) и $0.6-1.3 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ (сумма равных массовых концентраций ионов металлов); пределы обнаружения равны: $0.7 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ (Cu^{2+}), $0.8 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ (Zn^{2+}), $2.0 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ (Pb^{2+}) и $1.2 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ (сумма ионов).

Постоянный рост запросов на проведение анализов «на месте» и «в реальном времени» стимулирует поиск новых материалов для тестового анализа и разработку экспрессных и недорогих методик обнаружения и определения токсикантов. Один из перспективных методов создания таких материалов – закрепление (в том числе нековалентное) на поверхности неорганических матриц органических аналитических реагентов. В данной работе изучена возможность применения в визуальном тестовом анализе органо-минерального гибридного материала, полученного сорбционной иммобилизацией ксиленолового оранжевого на силикагеле. Условия получения и физико-химические свойства материала описаны в работах [1, 2]. Высокое сродство к ионам тяжелых металлов, сорбция которых сопровождается контрастным цветовым переходом, создает предпосылки для применения данного материала в визуальном тестовом обнаружении и определении ионов тяжелых металлов. В настоящей работе приведены результаты визуального тестового обнаружения ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} и их суммы.

В качестве сорбента использовали материал, полученный путем сорбции ксиленолового оранжевого (КО) из водного раствора при pH 1.68 на поверхности силикагеля L 5/40 («Chemapol», Чехия) [1]. Удельная концентрация КО на поверхности составляла $1.8 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot г $^{-1}$. При контакте с водными растворами с pH < 6.0 материал имеет интенсивную желто-оранжевую окраску.

Ацетатные буферные растворы ($5.0 < \text{pH} < 5.2$) готовили согласно [3] из CH_3COONa (ч.д.а.) и CH_3COOH (х.ч.).

Исходные растворы нитратов металлов (квалификации не менее ч.д.а.) готовили растворением точных навесок солей в воде. Точные концентрации растворов устанавливали трилонометрически [4]. Рабочие растворы солей готовили разбавлением исходных.

Во всех экспериментах использовали дважды перегнанную воду.

В контактные колбы с точными навесками сорбента (0.06 – 0.07 г) добавляли 25.0 мл рабочих растворов солей металлов и 10.0 мл ацетатного буферного раствора. Согласно проведенным ранее исследованиям, для достижения сорбционной системой равновесного состояния требуется не более 15 мин. После сорбции ионов металлов материал отделяли от растворов фильтрованием (фильтр «синяя лента») и сушили при 105 °С в течение 2 часов. Окраску материала, высушенного после контакта с растворами солей металлов, сравнивали с окраской «холостого» образца.

Определяли границы областей ненадежной реакции (Δc) и пределы обнаружения (c_{\min}) [5-9] для каждого из ионов металлов и суммы их равных массовых концентраций. В областях ненадежной реакции для различных концентраций аналита (c_k) рассчитывали частоты обнаружения

$P(c_k) = \frac{n_k}{N_k}$, где n_k – число положительных ответов наблюдателей об изменении окраски мате-

риала по сравнению с холостым опытом, N_k – общее число испытаний для концентрации c_k . В областях ненадежной реакции ($0 < P(c_k) < 1$) проводили испытания для 5-7 уровней концентраций аналита c_k , выполняя для каждой исследуемой концентрации по 60 наблюдений (3 серии испытаний в группах из 20 наблюдателей). Оценивали соответствие экспериментальных частот $P(c_k)$ функциям нормального, экспоненциального, логнормального распределений, распределе-

ний Вейбулла и Пуассона и выбирали для аппроксимации зависимости $P(c_k)$ ту из функций распределения, которая лучше других, в соответствии с критериями, указанными в работе [9], описывает экспериментальные данные. В качестве оценки c_{min} использовали концентрацию, для которой в выбранной функции распределения $P(c_{min}) \geq 0.95$.

Лучшей для аппроксимации зависимостей $P(c_k)$ оказалась функция распределения Вейбулла (пример гистограммы частот обнаружения суммы тяжелых металлов и их аппроксимации функцией распределения Вейбулла приведен на рисунке). Найденные границы областей ненадежной реакции и пределы обнаружения ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} и суммы их равных массовых концентраций приведены в таблице.

Таблица. Границы областей ненадежной реакции и пределы обнаружения ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} и их суммы

Аналит	Δc , мг·л ⁻¹	c_{min} , мг·л ⁻¹
Cu^{2+}	0.5 – 0.9	0.7
Zn^{2+}	0.5 – 0.9	0.8
Pb^{2+}	1.4 – 2.1	2.0
Сумма ионов	0.6 – 1.3	1.2

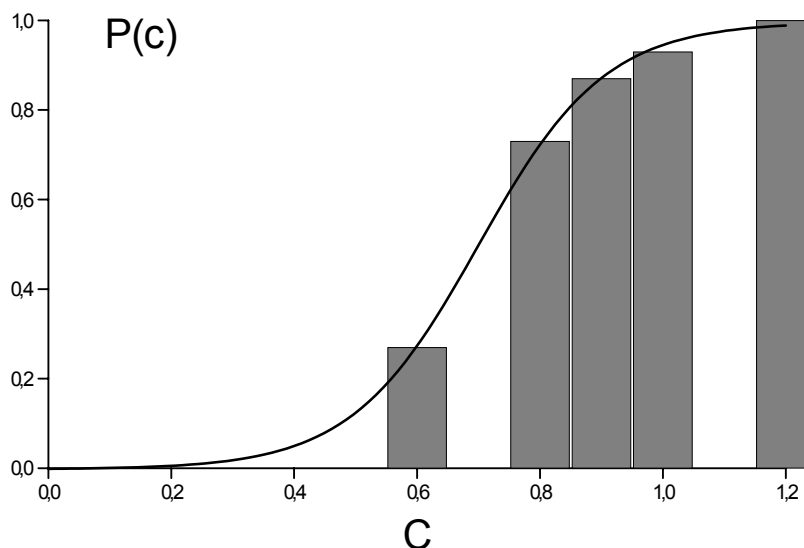


Рис. Частоты обнаружения ($P(c)$) суммы равных массовых концентраций (c , мг·л⁻¹) ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} . Линия – аппроксимация экспериментальных частот функцией распределения Вейбулла.

Значения Δc и c_{min} для ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} практически совпадают. Для иона Pb^{2+} область ненадежной реакции шире, а c_{min} значительно выше, чем для Cu^{2+} и Zn^{2+} . Это различие можно объяснить лучшим зрительным восприятием пурпурно-синей окраски, появляющейся после реакции КО с ионами Cu^{2+} и Zn^{2+} , по сравнению с пурпурно-красной окраской, развивающейся при взаимодействии КО с Pb^{2+} , на фоне желтой окраски материала.

Предел обнаружения суммы ионов металлов находится на уровне ПДК [10, 11]. Таким образом, полученные результаты подтверждают возможность использования гибридного материала, полученного сорбционной иммобилизацией КО на силикагеле, в визуальном тестовом анализе ионов тяжелых металлов.

Литература

1. Корнеев С.В., Холин Ю.В. ЖПХ. 2005. Т.78. № 1. С. 73.
2. Корнеев С.В., Холин Ю.В. Вестник Харьковского национального ун-та. 2003. № 596. Химия. Вып. 10 (33). С. 175.
3. Коростылев П.П. Лабораторная техника химического анализа. М.: Химия. 1981. 310 с.
4. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения: Пер. с нем. под ред. О.М. Петрухина. М.: Мир. 1975. 531 с.
5. Комарь Н.П. Основы качественного химического анализа. Харьков: Изд-во ХГУ. 1955. 447 с.
6. Бугаевский А.А., Круглов В.О., Кравченко М.С. Заводск. лабор. 1976. Т. 42. № 1. С. 68.
7. Kravchenko M.S., Fumarova M.S., Bugaevski A.A. Intern. J. Environ. Chem. 1988. V.33. P. 257.
8. Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Холин Ю.В., Светлова Н.В., Островская В.М. Вестник Харьковского национального ун-та. 2003. № 596. Химия. Вып. № 10 (33). С. 90.
9. Островская В.М., Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Пантелеймонов А.В., Холин Ю.В. ЖАХ. 2004. Т.59. № 10. С. 1101.
10. ГОСТ 24902-81 Вода хозяйственно-бытового назначения. Общие требования к полевым методам анализа.
11. ГОСТ 2874-82 Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством.

Поступила в редакцию 5 августа 2005 г.

Kharkov University Bulletin. 2005. №669. Chemical Series. Issue 13(36). S. Korneev, Yu. Kholin, Yu. Galyan. Visual detection of Cu(II), Zn(II), Pb(II) with the aid of hybrid material obtained by sorption immobilization of Xylenol Orange on Silica gel.

The applicability of hybrid material obtained by sorption immobilization of Xylenol Orange on Silica gel for visual test detection of heavy metal ions (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}) and their sum was shown. The borders of unreliable reaction regions are as follows: 0.5-0.9 mg L^{-1} (Cu^{2+} and Zn^{2+}), 1.4-2.1 mg L^{-1} (Pb^{2+}) and 0.6-1.3 mg L^{-1} (sum of metal ions). The detection limits were estimated as 0.7 mg L^{-1} (Cu^{2+}), 0.8 mg L^{-1} (Zn^{2+}), 2.0 (Pb^{2+}) and 1.2 mg L^{-1} (sum of ions).