

ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ СВИНЦА С СУЛЬФАРСАЗЕНОМ

Торопов Л.И.

ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», Пермь, Россия
(614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15), toropov@psu.ru

Рассмотрена возможность определения ионов свинца (II) тест-методом с использованием хроматографической бумаги (ХБ) и пластин для тонкослойной хроматографии (ТСХ), модифицированных сульфарсазеном. Найдены оптимальные условия импрегнирования реагентом тест-полос. Исследовано влияние на определение Pb^{2+} сопутствующих катионов (Cd^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+}). Установлено, что для определения ионов свинца в сходных условиях предпочтительней использовать хроматографическую бумагу. С использованием реактивной индикаторной бумаги на основе ХБ разработана тест-методика визуального определения 1–50 мг/л $Pb(II)$. Продолжительность анализа 3–5 мин. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,12. Предел определения – 1 мг/л.

Ключевые слова: сульфарсазен, свинец, хроматография на бумаге, тест-метод.

TEST-DETERMINATION OF IONS OF LEAD WITH SULFARSAZENE

Toropov L.I.

Perm State University, National Research, Perm, Russia
(614990, Perm, avenue of Bukireva, 15), toropov@psu.ru

The possibility of determination of lead(II) ions test method using chromatography paper (HP) and plates for thin layer chromatography (TLC), modified sulfarsazene. The optimal conditions for impregnation of reagent test strips. The influence on the determination of Pb^{2+} concomitant cations (Cd^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+}). It is established that for the determination of lead ions under similar conditions is preferable to use a chromatographic paper. With the use of reactive indicator paper-based test developed by HP method of visual determination of 1-50 mg/l $Pb(II)$. Duration of analysis 2-5 min. The relative standard deviation of the results of the analysis does not exceed 0,12. Limit of Detection – 1 mg / l.

Key words: sulfarsazen, lead, paper chromatography, a test method

По степени воздействия на живые организмы свинец отнесен к классу высокоопасных веществ наряду с мышьяком, кадмием, ртутью, селеном, цинком, фтором и бенз(а)пиреном (ГОСТ 17.4.1.02-83).

Цель работы – создание простых и дешевых тест-систем для быстрого определения ионов свинца на уровне их предельно допустимых концентраций в технологических и сточных водах.

Изготовление тест-полос. Для изготовления тест-полос использованы хроматографическая бумага (ХБ) толщиной $b = 0,36$ и $0,19$ мм и пластины для тонкослойной хроматографии (ТСХ), перспективные при иммобилизации на них красителей различного типа [5].

Хроматографическую бумагу и пластины для ТСХ (*Silufol*, размер частиц 0,07–0,1 мм) однократно пропитывали 0,05%-ным раствором сульфарсазена в 0,05 М растворе буры (1,8 мл) с добавлением 2 М NaOH (1,2 мл). Индикаторные полоски сушили потоком

теплого воздуха. Полученные реактивную индикаторную бумагу (РИБ) и пластины разрезали на полоски длиной 5 см и шириной 0,5–1 см. С одной стороны полоски отмечали линию финиша для исследуемого раствора на расстоянии 1,0 см от конца полоски. Затем клеивали в полимерную пленку для предотвращения окисления реагента кислородом воздуха и его вымывания из тест-матрицы при контакте с анализируемой жидкостью. У основания тест-полоски оставляли свободными от пленки (~ 1 мм) для увеличения площади контакта с исследуемым раствором.

Методика эксперимента. В химический стакан емкостью 50 мл вносят исследуемый раствор, создают необходимую кислотность среды, добавляют, при необходимости, маскирующий реагент. Содержимое стаканчика тщательно перемешивают. В анализируемый раствор опускают приготовленные тест-полоски РИБ или полоски для ТСХ. Появляется окрашенная зона, которая является аналитическим сигналом присутствия свинца в растворе. После того как исследуемый раствор дойдет до метки, тест-полоску вынимают из него и измеряют длину окрашенной зоны L.

Результаты исследования и их обсуждение

Выбор оптимального значения pH-среды. Известно, что сульфарсазен (плюмбон) при pH 7,0–7,3 образует комплексное соединение со свинцом, экстрагирующееся дитизоном в CCl_4 при pH 9,2–9,6 [2]. В то же время из других источников следует, что этот реагент используется для фотометрического определения Pb(II), Zn, Cd, Hg(II) при pH 9,0–10,5 и как металлохромный индикатор для титриметрического определения Pb при pH 9,8–10 [1; 3].

Предварительными исследованиями установлено, что оптимальное значение pH (9,55) для увеличения скорости процесса импрегнирования достигается растворением сульфарсазена в буре при добавлении дополнительного количества натриевой щелочи. Поэтому анализ проб рекомендуется проводить при pH 9,55, что также способствует уменьшению мешающего влияния примесей на определение Pb^{2+} .

Определение оптимального размера тест-полосы. Рассмотрено влияние размеров (длина и ширина) специально приготовленных тест-полос на эффективность визуального фиксирования результатов хроматографирования. Установлено, что для импрегнированной ХБ ширина полос особого значения не имеет, в то время как на обработанных сульфарсазеном пластинах для ТСХ наблюдается значительное снижение длины окрашенной зоны при увеличении их ширины. При этом различие в концентрациях практически нивелируется (табл. 1).

Таблица 1 – Зависимость длины окрашенной зоны от ширины тест-полос

| С _{Pb} , мг/л | Ширина пластин для ТСХ, мм | | | Ширина РИБ _{0,36*} , мм | | |
|---------------------------|----------------------------|-----|------|----------------------------------|------|------|
| | 10 | 7 | 5 | 10 | 7 | 5 |
| | Длина окрашенной зоны, мм | | | | | |
| 10 | 5,7 | 7,7 | 10,3 | 13,2 | 13,3 | 13,3 |
| 20 | 6,3 | 8,5 | 13,3 | 17,5 | 17,6 | 17,7 |

* 0,36 – толщина реактивной индикаторной бумаги, мм.

Исходя из необходимости проведения экспресс-анализа (1–2 мин) на содержание ионов Pb²⁺ была выбрана длина тест-полос (с шириной 5 мм), равная 5 см, что соответствует прохождению анализируемого раствора со средней скоростью 4 см/мин.

Влияние мешающих элементов. Мешающее влияние элементов, аналогично реагирующих с сульфарсазеном – Cd²⁺, Zn²⁺, Hg²⁺ [3], а также часто содержащихся в сточных и технологических водах – Fe³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, устраняли введением в исследуемый раствор тартрата натрия (C₄H₄O₆Na₂·2H₂O). Установлено, что определению свинца в присутствии 0,2 М тартрата натрия не мешают кратные избытки изученных ионов: Fe³⁺ и Ca²⁺ – 5000, Cd²⁺ – 2200, Zn²⁺ – 1800, Ni²⁺ – 1500, Cu²⁺ – 640, Mg²⁺ – 120, Co²⁺ – 60. Содержание ионов ртути (II) в анализируемой воде не должно превышать ПДК более чем в 400 раз, т.е. должно быть ≤ 0,2 мг/л Hg²⁺.

Исследование влияния концентрации ионов свинца (II) на визуально-метрические характеристики окрашенной зоны. Исследование проводилось согласно методике эксперимента: тест-полосы помещали в химические стаканы, содержащие различные концентрации Pb, мг/л: 100; 50; 40; 30; 20; 10; 1; 0,5; 0,2; 0,1; 0,04. Изучалось распределение соединения Pb²⁺ с сульфарсазеном на тест-полосах, изготовленных из пластин для ТСХ и из ХБ различной толщины.

Из данных табл. 2 и рис. 1 следует, что наиболее предпочтительна для определения свинца (II) хроматографическая бумага толщиной 0,36 мм. При использовании более тонкой бумаги (0,19 мм) поднятие верхней границы окрашенной зоны несколько меньше, что более значимо в области низких концентраций Pb²⁺ (рис. 2). Поэтому изменение размеров окрашенной зоны в присутствии маскирующего агента было изучено на РИБ_{0,36}. Присутствие тартрата натрия в анализируемом растворе при С_{Pb²⁺} = 1 мг/л снижает длину

окрашенной зоны на 3,1 мм (табл. 2), и дальнейшее снижение концентрации ионов элемента существенно увеличивает погрешность их определения по параметру L. Однако добавление тартрата натрия способствует усилению интенсивности окраски зоны и ее резкости, что облегчает визуальное определение L.

Таблица 2 – Зависимости длины окрашенной зоны тест-полос* от C_{Pb}

| Тест-средства | Концентрация ионов Pb^{2+} , мг/л | | | | | | | | | | |
|---|-------------------------------------|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|------|
| | 100 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 | 1 | 0,5 | 0,2 | 0,1 | 0,04 |
| | Длина окрашенной зоны, мм | | | | | | | | | | |
| РИБ _{0,36} | 32,0 | 26,7 | 23,9 | 20,7 | 17,2 | 13,3 | 9,7 | 7,7 | 5,7 | 4,3 | 3,0 |
| РИБ _{0,36} + тартрат натрия | 25,0 | 19,3 | 16,8 | 14,3 | 11,7 | 9,3 | 6,6 | 5,3 | 3,7 | 2,7 | – |
| РИБ _{0,19} | 31,3 | 25,7 | 22,7 | 19,3 | 15,8 | 12,5 | 9,0 | 7,0 | 5,3 | 4,3 | 3,3 |
| Пластины для ТСХ | 25,3 | 20,6 | 18,0 | 15,4 | 13,0 | 10,3 | – | – | – | – | – |

* ширина тест-полос – 5 мм.

Следует отметить, что при использовании пропитанных реагентом пластин для ТСХ окраска сохраняется ограниченное время. При достаточно высоких концентрациях свинца оно составляет 15–20 мин, а при $C_{Pb^{2+}} < 10$ мг/л – в пределах 1 мин, очевидно, вследствие меньшей адсорбционной способности на поверхности пластины и, как следствие, разрушения комплекса с сульфарсазеном.

Из рис. 1, 2 следует, что прямолинейные зависимости с максимальным углом наклона к оси Y находятся в интервале от 1 до 50 мг/л. Таким образом, при использовании РИБ предел определения ионов Pb^{2+} с сульфарсазеном составляет 1 мг/л. Предел обнаружения находится на уровне 0,1 мг/л. Градуировочные зависимости аналитически значимых интервалов приведены в табл. 3.

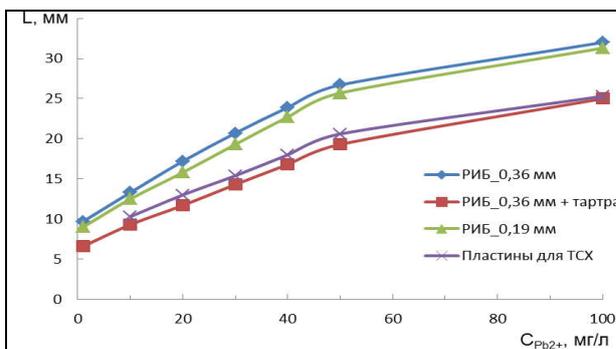


Рис. 1. Зависимость длины окрашенной зоны от концентрации ионов свинца.

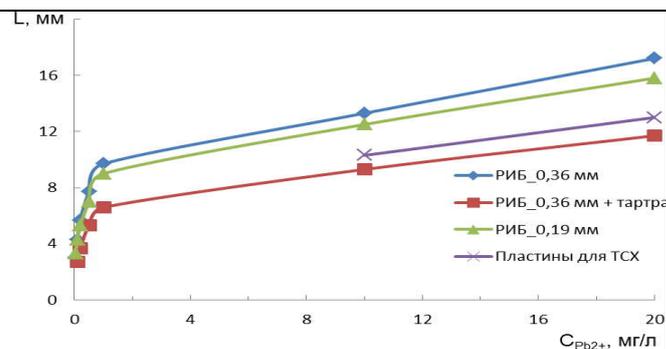


Рис. 2. Зависимость L от $C_{Pb^{2+}}$ в области низких концентраций.

Таблица 3 – Характеристики тест-метода с различными носителями

| Тест-средства | Способ детектирования | ДОС*, мг/л | Уравнение прямолинейной зависимости** |
|---|--|-------------------------|--|
| I. Пластина для ТСХ Silufol | Визуальный, по длине окрашенной зоны | b = 0,5 см 10–50 | $L = 7,78 + 2,56 \cdot 10^{-1} \cdot C_{Pb}$ $r = 0,9999$ |
| II. Реактивная индикаторная бумага (0,36 мм) | Визуальный, по длине окрашенной зоны | 1–50 | $L = 9,81 + 3,48 \cdot 10^{-1} \cdot C_{Pb}$ $r = 0,9979$ |
| | | с тартратом 1–50 | $L = 6,54 + 2,57 \cdot 10^{-1} \cdot C_{Pb}$ $r = 0,9996$ |
| III. Реактивная индикаторная бумага (0,19 мм) | Визуальный, по длине окрашенной зоны | 1–50 | $L = 8,93 + 3,41 \cdot 10^{-1} \cdot C_{Pb}$ $r = 0,9995$ |

* ДОС – диапазон определяемых содержаний; b – ширина тест-полоски.

** L – длина окрашенной зоны, мм; C – концентрация, мг/л; r – коэффициент корреляции.

На основании проведенных исследований разработана методика определения содержания свинца (II) в водах с повышенным его содержанием, например в

технологических и сточных водах предприятий производства кабельной продукции и химического машиностроения.

Методика определения. В химический стакан емкостью 50 мл вносят 4 мл исследуемого раствора, добавляют 1 мл 1 М тартрата натрия (при необходимости); 4 М NaOH создают pH среды ≥ 9 (по индикаторной бумаге). В анализируемый раствор опускают тест-полоску РИБ_{0,36}. По достижении исследуемым раствором заранее поставленной метки на расстоянии 4 см от начала (50–60 с) тест-полоску вынимают и измеряют длину окрашенной зоны L. Содержание свинца рассчитывают по соответствующему уравнению (табл. 3).

Для оценки правильности и воспроизводимости результатов анализа тест-методом была исследована сточная вода Пермского электротехнического завода (после ванн никелирования гальванического цеха). Концентрация свинца в пробах до и после очистки воды, определенная атомно-эмиссионным методом [4], составляла соответственно 1,875 и 0,187 мг/л. С учетом разбавления в процессе подготовки проб к анализу исходная концентрация уменьшится до 1,5 мг/л и 0,15 мг/л Pb²⁺. Поэтому перед определением отобранные пробы воды дополнительно концентрировали упариванием: до очистки (вход) – в 2 раза, а после очистки (выход) – в 5 раз. Ввиду наличия в воде значительных количеств никеля определение проводили согласно методике с введением тартрата натрия. Для установления вышеназванных характеристик в области минимальных концентраций использовали метод добавок. В качестве добавки в пробу сточной воды (4 мл) вводили Pb(NO₃)₂ (0,5 мл) из расчета конечной концентрации Pb²⁺ = 1 и 10 мг/л, приливали 0,5 мл 2 М тартрата натрия, добавляли 2–3 к 4 М NaOH. Результаты определения приведены в табл. 4.

Таблица 4 – Результаты определения свинца (II) в сточной воде (n = 3; P = 0,95)

| Проба | Введено, мг/л | Найдено тест-методом | | | |
|------------------|------------------|----------------------|--|---|----------------|
| | | L, мм | C _{Pb} , мг/л ($\bar{x} \pm \varepsilon_{\alpha}$) | Отн. погрешность, % ($\frac{\varepsilon_{\alpha}}{\bar{x}} \cdot 100$) | S _r |
| Вход | – (1,5)* | 6,9 | 1,4 ± 0,2 | 14,3 | 0,058 |
| Вход + эталон | 10 (1,5) | 9,4 | 11,1 ± 0,4 | 3,6 | 0,015 |
| Выход + эталон | 1 (0,15) | 6,8 | 1,0 ± 0,1 | 10,0 | 0,040 |
| Вход, упаривание | – (3,0) | 7,3 | 3,0 ± 0,2 | 6,7 | 0,027 |

| | | | | | |
|-------------------------------|----------|-----|------------|------|-------|
| Вход упаривание + эталон | 10 (3,0) | 9,8 | 12,7 ± 0,3 | 2,4 | 0,010 |
| Выход, упаривание + эталон | 1 (0,75) | 6,9 | 1,4 ± 0,4 | 28,6 | 0,12 |

* В скобках указана концентрация Pb^{2+} в исходной пробе с учетом разбавления и упаривания.

Как следует из табл. 4, правильность и воспроизводимость вполне удовлетворительны для визуального определения. Продолжительность анализа, при наличии исходных растворов и с учётом расчета содержания Pb^{2+} по уравнению, составляет 3–5 мин. Относительное стандартное отклонение результатов анализа в области минимальных концентраций свинца (II) не превышает 0,12.

Таким образом, разработанная методика определения свинца (II) с сульфарсазеном позволяет быстро и с высокой степенью достоверности определять содержание Pb^{2+} в технологических и сточных водах химических предприятий.

Список литературы

1. Сульфарсазен // Википедия. Свободная энциклопедия [Электронный ресурс]. – URL: <http://ru.wikipedia.org/> (далее «Указатель А–Я») (дата обращения: 29.11.2011).
2. ГОСТ 18293–72. Вода питьевая. Методы определения содержания свинца, цинка и серебра.
3. Сульфарсазен [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.ormet.ru/info.php?id=0407051> (дата обращения: 03.12.2011).
4. Торопов Л.И., Урявина О.Г. Химико-атомно-эмиссионный анализ порошков // Журн. аналит. химии. – 1995. – Т. 50. – № 2. – С. 177–180.
5. Третьяков В.Г., Амелин А.В. Пластины для тонкослойной хроматографии с адсорбционно закрепленными реагентами в химических тест-методах анализа // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т. 60. – № 3. – С. 291–296.

Рецензенты:

Леснов А.Е., д.х.н., профессор кафедры экологии Пермской государственной сельскохозяйственной академии, г. Пермь.

Глушков В.А., д.х.н., доцент, старший научный сотрудник института технической химии УрО РАН, г. Пермь.