

УДК 543.64733.31:422.5:546.7272881

Н. В. Мельникова, К. П. Горшков

КІНЕТИКО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛІЗА І ВАНАДІЮ
В КАТАЛІТИЧНІЙ РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ПІРОГАЛОЛОВОГО ЧЕРВОНОГО БРОМАТОМ

Запропоновано методику кінетико-спектрофотометричного визначення V (V) і Fe (III) при їх спільній присутності в каталітичній дії на реакцію окиснення пірогалолового червоного броматом. За перебігом реакції спостерігали по зменшенню оптичної густини реакційної суміші при $\lambda = 490$ нм. Реакція відбувається при температурі кипіння водяної бані (-97 °C) у середовищі сірчаної кислоти (рН 1.6). Для визначення ванадію у присутності заліза останнє маскується фторидом, який не змінює каталітичну активність ванадію. Ванадій, в свою чергу, не впливає на визначення заліза, якщо вміст останнього перевищує вміст ванадію як мінімум у 100 разів. Межа визначення V (V) становить 0.11 мкг/л і Fe (III) — 6.6 мкг/л. Методику апробовано при аналізі озерної води.

Кінетичні методи визначення металів як каталізаторів окисно-відновних реакцій мають багато переваг при використанні їх в аналізі об'єктів навколишнього середовища [1]. Це впливає з їх високої чутливості, селективності, мінімальної пробопідготовки та ін.

Використання каталітичних властивостей V (V) і Fe (III) з метою їх визначення у реакціях окиснення барвників добре відоме з літератури [1]. Описана індикаторна реакція окиснення барвника пірогалолового червоного (ПЧ) броматом, яка застосована для визначення ванадію та інших іонів металів. Автори [2] запропонували для кінетико-спектрофотометричного визначення V (V) і Mn (II). Лінійність градуувального графіка спостерігається при рН 4 (оцтовокислий буфер), температурі 25 °C, фіксованому часі, $\lambda = 490$ нм в інтервалі 0.2—1.83 м. д. V (V). Автори [3] визначали V (V) у сталях за допомогою вказаної індикаторної реакції ентальпіметрично. Наводяться такі оптимальні умови проведення реакції: $1.25 \cdot 10^{-3}$ моль/л ПЧ, 0.028 моль/л VgO_3^- , рН 3. Лінійність градуувального графіка спостерігається в інтервалі 10—150 мкг/л V (V). Наскільки нам відомо, реакція окиснення пірогалолового червоного броматом для визначення заліза не використовувалася.

Нами було встановлено, що збільшення температури перебігу каталітичної реакції знебарвлення ПЧ броматом до -97 °C (температура кипіння водяної бані) і застосування сірчаноокислого середовища збільшує чутливість визначення V (V). Знайдено також, що і Fe (III) є каталізатором вказаної індикаторної реакції. Виходячи з цього, метою дослідження в даній роботі є створення спрощеної і більш чутливої по відношенню до існуючих методики визначення V (V) в індикаторній реакції ПЧ з броматом; розробка методики визначення V (V) і Fe (III) у вказаній індикаторній реакції при

їх спільній присутності; апробація розроблених методик при аналізі природних вод.

Застосовували реагенти кваліфікації "х. ч." і "ч. д. а."; ПГЧ перекристалізували з води і готували 10^{-3} М розчин. Розчини V (V) з концентрацією 10^{-6} М готували з NaVO_3 , Fe (III) — із залізоамонійних галунів (робоча концентрація — 10^{-4} М). Оптичну густину розчинів вимірювали на фотоколориметрі "КФК-2"; $l = 2$ см; $\lambda = 490$ нм. Індикаторні і каталітичні реакції проводили при температурі -97 °C (температура кипіння водяної бані).

Для визначення концентрацій каталізаторів був використаний метод фіксованого часу з мінімальним проміжком від початку реакції 3 хв. При цьому вважалося, що ступінь протікання каталітичної реакції за цей проміжок часу досить малий. Умови експерименту були підібрані таким чином, щоб під час проходження каталітичної реакції некаталітична реакція не була помітна. За перебігом реакції спостерігали по зменшенню оптичної густини реакційної суміші.

Методика дослідів була такою. Реакційну суміш готували у мірній колбі на 50 см^3 , відбирали по 8 см^3 розчину у 4 пробірки, поміщали останні у киплячу водяну баню і вмикали таймер. Через 3 хв за сигналом таймера розчини охолоджували у проточній воді (при цьому хід реакції припинявся), ставили у кювету, вимірювали оптичну густину і розраховували середній результат для 4 проб.

Були підібрані оптимальні умови перебігу індикаторної реакції: 10^{-2} М KBrO_3^- , рН 1.6 (сірчана кислота), 10^{-3} М ПЧ, $\lambda = 490$ нм.

Для побудови градуувального графіка для визначення V (V) у мірну колбу на 50 см^3 наливали 0.1—0.7 см^3 розчину з концентрацією від 0.10 до 0.71 мкг V (V)/л, 5 см^3 ПГЧ (10^{-3} М), 1 см^3 KBrO_3 (10^{-2} М) і 1 см^3 H_2SO_4 (0.5 М). Розчин розводили дистильованою водою, перемішували і

© Н. В. Мельникова, К. П. Горшков, 2000

далі діяли, як описно вище. Градувальний графік для визначення є лінійним у межах від 0 до 0.71 мкг V (V)/л. Методом регресії знайдене рівняння градувального графіка: $\Delta A = (0.44 \pm 0.02) C$, коефіцієнт кореляції 0.99. В цьому рівнянні ΔA — різниця оптичної густини вимірювального розчину, що містив каталізатор, і відповідного розчину без каталізатора, C — концентрація V (V) у мкг/л. Межа визначення становить 0.11 мкг/л V (V). Визначенню ванадію не заважають Mo (VI), Ni²⁺, Co²⁺, Mg²⁺, аскорбінова кислота (до 1:1000), лимонна кислота (до 1:100), фторидний іон (до 1:10000), хлориди, сульфати. Каталізаторами індикаторної реакції є також Cu²⁺, Mn²⁺ (від 1:10), нінгідрин, залізо (III). Останнє легко маскується фторидом, який не заважає визначенню ванадію. Це можна пояснити тим, що, мабуть, фторидний комплекс ванадію діє також як каталізатор.

Для побудови градувального графіка для визначення заліза (III) у мірну колбу на 50 см³ поміщали 0.2—0.7 см³ розчину з вмістом Fe (III) від 0.02 до 0.08 мг/л, 5 см³ ПГЧ (10⁻³ М), 1 см³ KBrO₃ (10⁻² М) і 1 см³ H₂SO₄ (0.5 М). Розчин перемішували і далі діяли, як описано вище. Методом регресії знайдене рівняння градувального графіка: $\Delta A = (7.56 \pm 0.01) C$, де C — концентрація Fe (III) у мг/л. Коефіцієнт кореляції — 0.99. Градувальний графік лінійний від 0.02 до 0.1 мг/л Fe (III). Межа визначення становить 6.6 мкг/л Fe (III). Сторонні речовини впливають на визначення Fe (III) таким же чином, як і на визначення V (V). Фторидний іон маскує залізо як каталізатор.

З метою встановлення впливу фторидного іона на визначення ванадію був побудований градувальний графік для визначення ванадію в присутності заліза, замаскованого фторидом. Графік описується рівнянням: $\Delta A = (0.43 \pm 0.02) C$, коефіцієнт кореляції 0.99. Це рівняння майже співпадає з рівнянням градувального графіка для визначення ванадію, отриманого вище. Це свідчить про відсутність впливу фторидного іона на визначення ванадію за методикою, яка пропонується.

Для встановлення впливу ванадію на визначення заліза при їх спільній присутності у воді був побудований градувальний графік для визначення заліза (10⁻³ М) у присутності ванадію (V) (10⁻⁶ М). Методом регресії отримане рівняння градувального графіка: $\Delta A = (7.53 \pm 0.01) C$ (коефіцієнт кореляції 0.99), яке майже не відрізняється від рівняння, отриманого вище для визначення заліза при відсутності ванадію. Це вказує на те, що вміст ванадію у воді, який приблизно у 100 разів нижчий, ніж вміст заліза, не впливає на визначення заліза за запропонованою методикою.

Розроблені методики для визначення ванадію і заліза були застосовані для аналізу озерної води.

Попередніми дослідженнями було встановлено, що органічні домішки, які містяться в озерній воді, є інгібіторами для ванадію і заліза в реакції, що вивчається. Тому була проведена відповідна прободготовка.

До 50 см³ озерної води додавали по 0.5 см³ концентрованих азотної і сірчаної кислот. Розчин, що утворився, випаровували до утворення парів сірчаної кислоти. 5 см³ обробленої таким чином води поміщали у мірну колбу на 50 см³, нейтралізували лугом до утворення осаду Fe(OH)₃, який розчиняли кількома краплями 0.5 М H₂SO₄, додавали необхідні реагенти, розводили дистильованою водою і визначали загальний вміст заліза в озерній воді. Було знайдено (3.34 ± 0.03) мкг Fe ($n=5$), $P=0.95$. Це становить 0.67 ± 0.01 мг/л Fe.

Для перевірки отриманого результату було проведено визначення вмісту заліза в озерній воді атомно-адсорбційним методом (знайдено 0.66 ± 0.01 мг/л Fe) і спектрофотометрично з сульфосаліциловою кислотою (знайдено 0.66 мг/л Fe). Результати трьох методів добре узгоджуються.

Далі було проведено визначення V (V) і Fe в озерній воді методом "введено—знайдено".

Добавку Fe (III), що становила 0.5 мкг, поміщали у колбу на 25 см³, додавали 5 см³ води, обробленої, як вказано вище, усі необхідні реагенти і розводили розчин до 25 см³ дистильованою водою. Було знайдено 3.86 ± 0.05 мкг Fe при $n=5$, $P=0.95$. Враховуючи отриманий вище результат, знайдена добавка становила: 0.52 ± 0.08 мкг, тобто 104 %. Виходячи з критерію, наведеного в [1], даний метод є цілком придатним для визначення заліза у природних водах.

Для визначення ванадію у колбу на 50 см³ поміщали 5 см³ обробленої озерної води, 5 см³ 0.1 М розчину фториду для маскування заліза, 0.4 см³ розчину ванадію, який містив 20.4 нг V (V), усі необхідні компоненти реакції. Розчин розводили до риски дистильованою водою, перемішували і визначали V (V), як описано вище. Було отримано 20.58 ± 0.40 нг V (V), $n=5$, $P=0.95$. Знайдена кількість V (V) становить 100.9 % від введеної добавки. Згідно з критерієм [1], цей результат показує придатність методики для визначення ванадію у природній воді.

Дана методика визначення заліза та ванадію у природних водах при їх спільній присутності є більш чутливою, ніж звичайні фотометричні [2—4], а також деякі кінетичні [3, 5] методики. Так, наприклад, у роботі [5], в якій ванадій визначається спектрофотометрично у каталітичній реакції окиснення броматом індигокарміна (рН 2, $\lambda=612$ нм, 25 °С), межа визначення ванадію становить 0.27 мг/л, тобто набагато вище, ніж запропонована в даній роботі. Перевагою нашої методики перед

іншими аналогічними методиками [1—3,5] є відсутність у потребі термостатування реакційної суміші, а також можливість одночасного визначення двох металів.

РЕЗЮМЕ. Предложена методика кинетико-спектрофотометрического определения V (V) и Fe (III) при их совместном присутствии в каталитическом воздействии на реакцию окисления пирогаллолового красного броматом. Для определения ванадия в присутствии железа последнее маскируется фторидом, который не влияет на каталитическую активность ванадия. Граница определения V (V) составляет 0.11 мкг/л и Fe (III) — 6.6 мкг/л. Методика апробирована при анализе озерной воды.

SUMMARY. The kinetic-spectrophotometric determination of vanadium (V) and iron (III) on the basis of their catalytic action

Київський університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 25.09.98

УДК 541.183.1:543.3

А. Н. Чеботарев, К. Л. Шафран

СОРБЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Разработана методика сорбционно-спектрофотометрического определения молибдена в семенах бобовых растений с использованием комплексобразующего сорбента 3-АПА-КДХ. Методика отличается достаточно высокой чувствительностью (предел обнаружения $1.5 \cdot 10^{-7}$ % (мас.), воспроизводимостью ($S_r < 5$ %), а также простотой выполнения и экспрессностью.

Задача точного, чувствительного и правильного определения микроколичеств биогенных элементов в растительных и других биологических материалах является чрезвычайно важной для экологии, агрохимии, биологии и ряда других наук [1, 2]. Для ее решения используются, в основном, сложные и дорогостоящие аналитические методы — нейтронно-активационный, рентгенофлуоресцентный, атомно-абсорбционный и атомно-эмиссионный [2, 3]. Применение традиционной спектрофотометрии для определения микроэлементов в биологических материалах ограничено ее недостаточной чувствительностью. В то же время известно [4], что гибридные и комбинированные методы анализа отличаются, как правило, значительно большей чувствительностью в сравнении с методами, на основе которых они базируются. Так, использование сорбционно-спектрофотометрических методов позволяет определять ряд элементов на уровне концентраций 10^{-6} — 10^{-7} % (мас.) [5, 6], что открывает принципиальную возможность их использования в анализе микроэлементного состава биологических объектов.

Молибден как жизненно необходимый микроэлемент имеет особое значение для бобовых культур, принимая участие в процессах фиксации

on the oxidation of pyrogallol red by bromate at -97 °C in sulphuric acid (pH 1.6) is reported. For the determination of V (V) the Fe (III) is masked with fluoride ion. The determination limit is 0.11 $\mu\text{g/l}$ for V (V) and 6.6 $\mu\text{g/l}$ for Fe (III). The proposed method was applied to the determination of iron and vanadium in lake water.

1. Перес-Бендита Д., Сильва М. Кинетические методы в аналитической химии. -М.: Мир, 1991.
2. Sevillano-Cabeza A., Medina-Escriche J., de la Guardia-Ciruugeda M. // *Analyst.* -1984. -109, № 10. -P. 1303—1307.
3. Forteza R., Estela J. M., Cerda V. // *Ibid.* -1991. -116, № 11. -P. 1171—1173.
4. Набиванець Б. Й., Сухан В. В., Калабіна Л. В. Аналітична хімія природного середовища. -Київ: Либідь, 1996.
5. Massoumi Ali, Tavallali Hossein // *Anal. Lett.* -1998. -31, № 1. -P. 193—206.

атмосферного азота, а также является кофактором ряда ферментов организма человека и животных [7]. Семена бобовых, употребляемые в качестве кормов и пищевых продуктов, содержат до 4 мг молибдена на 1 кг сухого вещества [2]. Поэтому контроль за содержанием данного элемента в семенах бобовых, в частности сои и нута, является важной аналитической задачей.

Ранее нами был получен комплексобразующий сорбент на основе 3-аминопропилаэросила (3-АПА) и хлорида 6,7-диокси-2-фенил-4-карбокситбензопирилия (карбоксилдиоксихромонола, КДХ); исследованы физико-химические характеристики и сорбционные свойства 3-АПА-КДХ по отношению к молибдену (VI) и титану (IV) [8]. Показано, что благодаря ионно-ассоциативному механизму закрепления КДХ по аминогруппе 3-АПА, сорбенту 3-АПА-КДХ присущ ряд ценных химико-аналитических свойств — гидролитическая стабильность в интервале pH 1—8, достаточно высокая плотность и монофункциональность слоя иммобилизованного КДХ, сохраняющего выраженные хромофорные характеристики и способность к комплексообразованию с ионами легко гидролизующихся и поливалентных металлов [9]. При этом цветная реак-