

15. **Артамонова О. О.** Розробка стохастичної методології для оцінки антропогенного впливу на атмосферне повітря / О. О. Артамонова, В. О. Долодаренко, В. Ю. Каспійцева // От переходной экономии! к устойчивому развитию: Матер. Межд. науч.-практ. конф. - Днепропетровск, 19-20 апреля, 2001. - С. 165-166.
16. Артамонова Л. В, Уточнение математической модели для оценки экологического риска от загрязнения атмосферы выбросами одиночного точечного источника / А. В. Артамонова, В. А. Долодаренко, В. В. Фалько // Екологія і природокористування. - Д., 2004. - №7. -С 175-180.

Надійшла до редакції 14.04.06

УДК 543.422 3:546.19

**Т. В. Старова, Г. О. Петрушина, Т. М. Деркач, Л. П. Циганок**

*Дніпропетровський національний університет*

### СОРБЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ $AsO_4^{3-}$ У ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ У ВИГЛЯДІ ІОННОГО АСОЦІАТУ ЙОГО ГПК З КРИСТАЛІЧНИМ ФІОЛЕТОВИМ

Визначено оптимальні умови фотометричного визначення As у вигляді іонного асоціату 10-молібдо-2-вольфрамоарсенату з кристалічним фіолетовим з попереднім концентруванням на пінополіуретані Розроблено методику визначення Арсену(V) в інтервалі концентрацій  $10^{-7} - 10^{-6}$  моль/л ( $\epsilon_{590} = 0,98 \cdot 10^5$  моль<sup>-1</sup> л см<sup>-1</sup>), яку використано для визначення цього елемента в морській капусті.  $S_r$  не перевищує 0,05.

Арсен є одним із найрозповсюдженіших токсичних компонентів біосфери. Його сполуки широко використовуються в різних галузях промисловості. Наприклад, у сільському господарстві арсенати Pb та Cu застосовують як засоби захисту рослин [5], унаслідок чого вони потрапляють до харчових продуктів. Ці сполуки токсичні, уражують усі системи організму людини, можуть призводити до виникнення злоякісних утворень [5, 23], тому необхідний надійний контроль за їхнім вмістом у різних об'єктах [9].

Завдання дослідників - збільшення чутливості стандартних методик. Гранично допустимі концентрації цього елемента в харчових продуктах наведені в табл. 1.

Таблиця 1

**Значення ГДК (в мг/кг) Арсену в харчових продуктах [1]**

Продукт	ГДК	Продукт	ГДК
Зерно, крупа, борошно	0.2-0.3	М'ясо, птиця, яйця	0,1
Хліб, сухарі, крохмаль	0,1	Субпродукти	1,0
Цукор, цукерки	0,5	Риба	
Молоко, кисломолочні	0,05	прісноводна	1,0
Сири кисломолочні та тверді	0,2	морська	5,0
Жири	0,1	Мінеральні води	0,1
Овочі, фрукти	0,2	Спиртні напої (у т.ч. пиво)	од
Продукти дитячого харчування залежно від основи			
Молочні	0,05	Овочеві та фруктові	0,2
Зерномолочні, м'ясні і пташині	0,1	Рибні	0,5

© Т. В. Старова, Г. О. Петрушина, Т. М. Деркач, Л. П. Циганок, 2006

В табл. 2 наведені характеристики чутливості хімічних та фізико-хімічних методів визначення Арсену.

Таблиця 2

**Характеристики чутливості методів визначення вмісту Арсену [15]**

Методи	СН, мкг/л
Титриметричний	600
Спектрофотометричні (СФ)	100
СФ з попереднім концентруванням	15
Флотажні	20
Внутрішньорезонаторна термолінзова колориметрія	800
Атомно-абсорбційні	0,04
Флуоресцентні і рентгенофлуоресцентні	10-6% 6,7
Вольтамперометричні	1000
Капілярний електрофорез (міграційний)	7,8

Із цих даних стає зрозумілим, що гравіметричні, електрохімічні та титриметричні методи вже є недостатньо чутливими для аналізу Арсену на таких рівнях (табл. 2).

Останнім часом арсенати та арсеніти визначають спектроскопічними методами (зокрема, спектрофотометрія (СФ), атомно-абсорбційний аналіз).

Оскільки сполуки Арсену присутні в об'єктах одночасно зі сполуками інших елементів-аналогів, актуальним є розвиток методів їхнього розділення та концентрування. Особливу увагу приділяють гібридним методам, що поєднують розділення, концентрування та визначення вмісту речовин у складних сумішах. Для концентрування використовують різні способи - сорбцію, хроматографію, екстракцію, дистиляцію тощо. У табл. 3 систематизовані дані про різноманітні методи визначення As з різними варіантами концентрування.

Таблиця 3

**Вплив концентрування на чутливість методик**

Метод концентрування	Метод аналізу	СН, мкг/л	Література
Екстракція	ЕААС	$3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-7}$ мас %	[17]
	ААС	$5 \cdot 10^{-9}$ мас %	[4]
	СФ	$\epsilon = 2,0 \cdot 10^3, 4,5 \cdot 10^3$	[12]
	ГПФ	5-10	[14,22]
	РФ	5	[11]
Хроматографія	ПФ	10	[13]
Сорбція	АЕСІСП (ППУ)	$0,2 \cdot 3 \cdot 10^{-6}$	[10]
	АЕС (іоніт)	20-30	[2]
	ААС (С актив.)	0,02	[9]
	-/(Pd)	0,028-0,012	[3]
	-/(волокно-іоніт)	20-30	[2]
	СФ (аніонообм.)	$4 \cdot 10^{-3}, 10-150$	[1,7]
	РФ (ДЕТАТА)	1-5	[20]
	-/(волокно-іоніт)	20-30	[2]
	-/ППУ	$4 \cdot 10^{-5}$	[25]

Найбільш розповсюдженими є екстракційні методи концентрування Арсену з розчинів [15]. Раніше екстракція була практично єдиним методом розділення ГПК,

недоліком якої є необхідність використання шкідливих органічних речовин та багатостадійність аналізу.

Для вирішення завдань аналітичного концентрування значне місце посідають сорбційні методи. Висока ефективність сорбційних процесів у поєднанні з їхньою технологічністю забезпечує відповідним методам пріоритетний розвиток [19].

Переваги методів, які поєднують концентрування і визначення елементів безпосередньо на твердому носії, полягають у досягненні високих коефіцієнтів концентрування ( $10^3$ - $10^4$  і більше), що, у свою чергу, сприяє зниженню меж виявлення елементів порівняно з прямим визначенням.

Останнім часом для концентрування, розділення мікроелементів та органічних сполук у хімічному аналізі використовують пінополіуретани (ППУ) у в поєднанні з визначенням їх у водах і повітрі гібридними методами — сорбційно-спектроскопічними, сорбційно-хроматографічними та ін. (табл. 3). Є перспектива використання ППУ в протоково-інжекційному аналізі [10].

Особливістю ППУ як матриці є висока ефективність концентрування н поєднанні з універсальністю, хімічна і механічна міцність, стійкість до органічних розчинників, які відносно дешеві і доступні. Унікальні сорбційні властивості цього сорбенту зумовлені його пористістю, мембраноподібною структурою, що забезпечує проникнення молекул всередину, а також поєднанням різноманітних гідрофільних і гідрофобних активних центрів і реакційноздатних кінцевих груп [10]

З огляду літературних даних можна зробити висновок, що питання концентрування елементів для підвищення чутливості є актуальним. Оскільки концентрування Арсену і його похідних вивчено недостатньо, нами був вибраний цей напрямок.

Метою роботи є розробка методики сорбційно-спектрофотометричного визначення As(V) у формі іонного асоціату (ІА) молібдодольфрамарсенату з кристалічним фіолетовим (КФ), який сорбують на пінополіуретані (ППУ).

Реактиви та обладнання:  $0,5 \cdot 10^{-3}$  М розчин  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  готували з  $\text{As}_2\text{O}_3$  марки «х.ч.»;  $0,001$  М розчини  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  і  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  - з перекристалізованих препаратів  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  марки «х.ч.» і  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  марки «ч.» відповідно;  $2,5$  М і  $0,5$  М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - з концентрованої кислоти марки «х.ч.»;  $1\%$  розчин аскорбінової кислоти - розчиненням  $1,0$  г наважки речовини у воді і розведенням до позначки  $100$  мл;  $10^{-3}$  М КФ - із прскристалізованого препарату  $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$  марки «ч.д.а.»,  $0,67$  М розчини щавлевої, лимонної, винної оксикислот - із препаратів  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{C}_7$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  марки «х.ч.» відповідно. Розчинник для елюювання готували з ацетону ( $10\%$ ), етилацетату ( $30\%$ ), бутанолу та пропанолу марок «х.ч.». Сорбент марки EL 2240 (виробництво: м. Обухів, ТОВ «Інтерфом») нарізали кубиками необхідної маси, очищення проводили за методикою [21]. У ході досліджень оптичну густину вимірювали на фотоелектроколориметрі ФЕК-56 ПМ, спектрофотометрі СФ-26.

Методика експерименту: у колби на  $25$  мл вносимо  $0,4$  мл  $0,5 \cdot 10^{-4}$  М розчину  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$   $0,7$  мл  $1 \cdot 10^{-2}$  М  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $1,3$  мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $2$  мл  $0,5$  М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $1$  мл  $1\%$  свіжоприготовленої АК,  $5$  мл  $0,067$  М винної кислоти, доводимо об'єм до  $15$  мл, нагріваємо на киплячій водяній бані  $10$  хв, охолоджуємо, додаємо  $4$  мл  $2 \cdot 10^{-4}$  М КФ. Виливаємо розчин у склянку із зразком сорбенту і склянкою паличкою видаляємо з нього повітря. Перемішуємо  $10$  хв магнітною мішалкою. Сорбент промиваємо дистильованою водою, вимиваємо ІА  $4$  мл розчинника, фотометруємо при  $\lambda = 580$  нм,  $l = 1$  см.

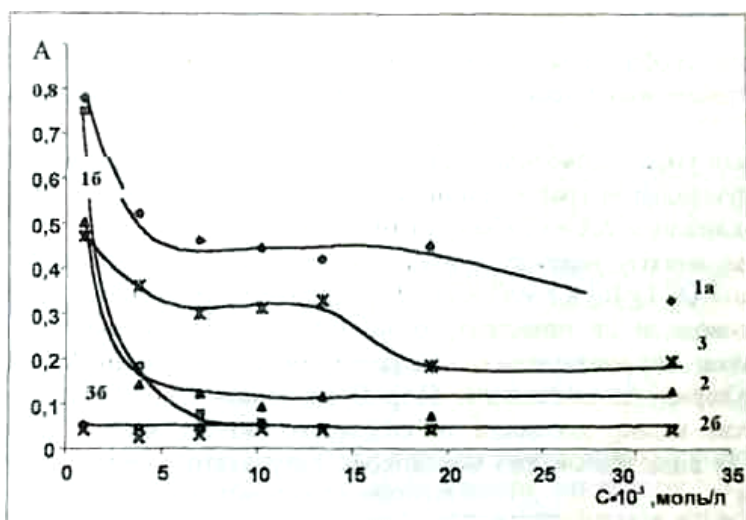
Для визначення As у харчових об'єктах був вибраний іонний асоціат молібдовольфрамової ГПК із кристалічним фіолетовим. Його отримують попередньо в розчині, а потім сорбують на пінополіуретані, вимивають розчинником і фотометрують.

Відомо, що молібдовольфрамові ГПК As (V) відрізняються більшою стійкістю, ніж молібденіві, і для їх утворення необхідно значно менший надлишок реагенту. Але, разом з цим, існує проблема усунення впливу надлишку реагенту, оскільки молібдовольфрамові ГПК стійкіші до підкислення, яким руйнують ізополікомплекси (ІПК) молібдену [18].

Іншим способом усунення впливу надлишку ІПК є маскування. Оксикислоти (щавлеву, лимонну, винну) [24] та різні комплексоутворюючі речовини (трилон Б) [8] використовують як маскуючі агенти.

Для маскування надлишку реагенту молібдовольфрамату використали оксикислоти. Для цього було вивчено їхній вплив на сорбцію ІА (рис. 1).

Встановлено, що щавлева та лимонна кислоти в незначних кількостях руйнують комплекс, зменшуючи оптичну густину елюату у 2 рази. У випадку застосування винної кислоти спостерігається максимум поглинання для концентрацій  $(3,84-13,4) \cdot 10^{-3}$  моль/л. Таким чином, винна кислота є кращою з оксикислот для отримання відтворюваних значень світлопоглинання. Встановлено, що необхідною умовою є використання свіжовиготовленого реактиву, в іншому випадку відбувається зменшення оптичної густини елюату у 2-3 рази.

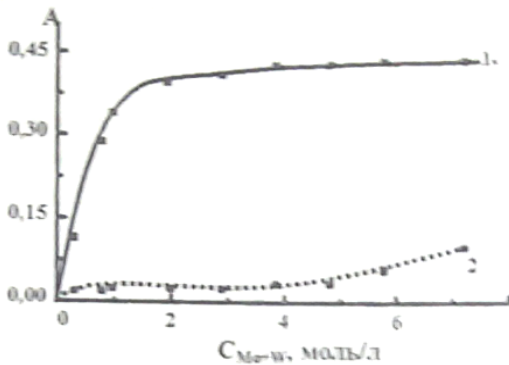


**Рис. 1. Залежність сорбції ІА від концентрації оксикислот:**  
 1) винна кислота; 2) щавлева кислота; 3) лимонна кислота  
 (а - поглинання елюату ІА, б - поглинання елюату холостого розчину).  
 $C_{As} = 8 \cdot 10^{-7}$  моль/л;  $C_{Mo+W} = 3,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $C_{KF} = 3,2 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  
 $C_{H^+} = 0,08$  моль/л,  $\lambda = 580$  нм,  $l = 1$  см

Вивчена залежність сорбції від кількості реагенту молібдовольфрамату (рис. 2). Максимум поглинання елюату спостерігається в межах концентрацій молібдовольфрамату  $(2,88 - 5,76) \cdot 10^{-4}$  моль/л.

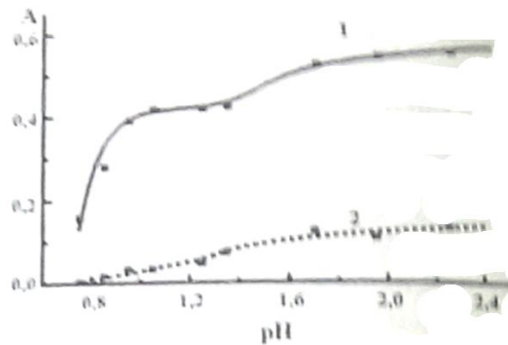
Дослідження залежності сорбції ІА від кількості барвника кристалічного фіолетового (КФ) показало, що достатньою концентрацією КФ є  $3,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Відомі методики визначення As у вигляді ІА його ГПК з барвниками пропонують подвійне додавання кислоти (для усунення поглинання барвника). Нами визначено, що за умови одноразового додавання  $H_2SO_4$  в межах концентрації 0,08-0,25 моль/л поглинання елюату не змінюється (рис. 3). При подвійному додаванні кислоти суттєвих змін не спостерігалось.



**Рис. 2. Залежність сорбції ІА від концентрації молібдовольфрамату:**

1) поглинання елюату ІА; 2) поглинання елюату холостого досліді.  $C_{As} = 8 \cdot 10^{-7}$  моль/л;  $C_{КФ} = 3,2 \cdot 10^5$  моль/л;  $C_{БК} = 2,4 \cdot 10^3$  моль/л;  $C_{H_2} = 0,08$  моль/л;  $\lambda = 580$  нм,  $l = 1$  см



**Рис. 3. Залежність сорбції ІА від рН:**

1) поглинання елюату ІА; 2) поглинання елюату холостого досліді.  $C_{As} = 8 \cdot 10^{-7}$  моль/л;  $C_{КФ} = 3,2 \cdot 10^5$  моль/л;  $C_{БК} = 2,4 \cdot 10^3$  моль/л;  $C_{Mo+W} = 3,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $\lambda = 580$  нм,  $l = 1$  см

Повнота сорбції прямо пропорційно залежить від маси сорбенту і часу сорбції-Оптимальною умовою сорбції є 10 хв контакту розчину з ППУ масою 30 мг.

Виявлені умови дозволили встановити залежність сорбції ІА від концентрації  $AsO_4^{3-}$ . Градувальний графік лінійний в інтервалі  $C_{As} = (0,4-8,0) \cdot 10^{-7}$  моль/л та описується рівнянням  $\Delta A = (2,88 \pm 0,18) \cdot 10^5 \cdot C(As^V)$ .

Під час аналізу наважку зразка морської капусти масою 25 г розчинили відповідно до ГОСТу [6] в 5 мл  $HCl$  (1:1). Випаровували до солей, розчинили в 5 мл  $HCl$  (1:1), доводили до позначки водою (25 мл). Для відокремлення від  $P(V)$  аліквоту зразка, що аналізується, випаровували, екстрагували Арсен толуолом у вигляді трихлориду за методикою [16]. Окиснювали  $As(III)$  до п'ятивалентного перманганатом калію, доводили об'єм водою до 25 мл. Отриманий розчин аналізували за вищезазначеною методикою. Результати визначення Арсену наведені в табл. 4.

Таблиця 4

**Результати визначення  $As^V$  в об'єктах,  $\alpha=0,95$ ,  $n=6$**

Об'єкт	Введено $As^V$ , мг/л	Знайдено $As^V$ , $(X_{cp} \pm \delta)$	$S_r$	Знайдено $As^V$ методом ААС, мг/кг $(X_{cp} \pm \delta)$	$S_r$
Модельний	0,03	0,0285±0,001 мг/л	0,045	—	0,03
Морська капуста	—	0,0422±0,0017 мг/кг	0,04	0,0396±0,0006	

Отримані результати та їхня статистична обробка свідчать про високу чутливість і достатню відтворюваність. Розроблена методика є експресною (40 хв).  $S_r$  у межах 0,04-0,05, вона є перспективною в галузі визначення мікрокількостей As у продуктах харчування

1. Абражеев Р. В. Извлечение микроколичеств мышьяка из нейтральных водных растворов анионообменными смолами / Р. В. Абражеев, А. Д Зорин // Журн. аналит. химии. - 1999. - Т. 54, № 12. - С. 1251-1253.
2. Бандман А. Я. Вредные химические вещества. Неорганические соединения У-УШ групп / А. Я. Бандман, Н. В. Волкова, Т. Д Грехова. - Л., 1989.- 592 с.
3. Андреева И. Ю. Определение молибдена, вольфрама, ванадия, хрома и мышьяка в водах спектроскопическими методами после сорбционного концентрирования / И. Ю. Андреева, С. В. Дрогобужская // Журн аналит. химии - 1990. - Т. 45, №5. - С. 904-908.
4. Бурылин М. Ю. Определение мышьяка методом электротермической атомноабсорбционной спектрометрии после концентрирования арсина на сорбентах, содержащих Палладий / М. Ю. Бурылин, З. А. Темердашев, В. П. Полищученко // Журн. аналит. химии. - 2002. - Т. 57, № 7. - С. 715-720.
5. Волинский А. Б. Определение теллура, мышьяка и сурьмы во флюидных включениях в кварце методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии с предварительным экстракционным концентрированием / А. Б. Волинский, Н. Н. Баранова, Т. Г. Дарьина // Журн. аналит. химии - 1990. - Т. 45, № 2. - С. 378-385.
6. ГОСТ 2629-94. Сырье и продукты пищевые.
7. Дедкова В. П. Определение мышьяка (V) в виде гетерополикислоты после сорбции на волокнистом анионообменнике / В. П. Дедкова, О. П. Швоева, С. Б. Саввин // Журн аналит. химии - 2002. -Т. 57, № 4. - С. 355-359.
8. Деркач Л. В. Стабилизация гетерополисульфидов селена (IV) и теллура (IV) с помощью трилона Б / Л. В. Деркач, С. Л Полищук, Т. Д. Гуцул // Физико-химические основы практического использования изо- и гетерополисульфидов: Сб. научн. тр. - Д., 1983. - 180 с.
9. Тихомирова Т. И. Динамическое сорбционное концентрирование мышьяка(V) в виде молибдомышьяковой гетерополикислоты / Т. И. Тихомирова, М. В. Кузнецов, Д. Б. Дубовик и др. // Журн. аналит. химии. - 2000. - Т. 55, № 9. - С. 942-946.
10. Дмитриенко С. Г. Пенополиуретаны в химическом анализе: сорбция различных веществ и ее аналитическое применение / С. Г. Дмитриенко, Ю. А. Золотов // Успехи химии. - 2002. - Т. 71, № 2. - С. 180-197.
11. Макаровская Н. Я. Экстракционно-рентгенфлуорисцентное определение селена и мышьяка в питьевой воде / Н. Я Макаровская, Л. П. Эксперандова, А. Б. Бланк // Журн. аналит. химии. - 1999. - Т. 54, № 11. - С. 1167-1169.
12. Малютин Т. М. Повышение чувствительности экстракционно-фотометрического определения микроколичеств мышьяка и фосфора / Т. М. Малютин, С. Б. Савин // Журн. аналит. химии. - 1974. - Т. 29, № 5. - С. 925.
13. Москвин Л. Н. Новый комбинированный метод предварительного концентрирования и выделения мышьяка для его проточно-инжекционного определения / Л. Н. Москвин, А. В. Булатов, Г. Л. Григорьев // Разделение и концентрирование в аналит. химии: Матер. междунар. симпозиума, посвящ. юбилею Ю. А. Золотова, Краснодар, 6-11 окт. 2002 г. - Краснодар, 2002. - С. 83-84.
14. Москвин Л. Н. Новый комбинированный метод предварительного концентрирования и выделения мышьяка для его проточно-инжекционного определения / Л. Н. Москвин, А. В. Булатов, Г. Л. Григорьев // Журн. аналит. химии. - 2003. - Т. 58, № 7. - С. 715— 716.<sup>7</sup>
15. Дубовик Д. Б. Определение кремния, фосфора, мышьяка и германия в виде гетерополикислот / Д.Б. Дубовик, Т.И. Тихомирова, А.В. Иванов и др. // Журн. аналит. химии - 2003.- Т. 58, № 9.- С. 902-920.
16. Вишникин А. Б. Определение мышьяка в виде молибдованадиевого гетерополикомплекса, модифицированного неионогенным ПАВ / А. Б. Вишникин, М. И. А Аль-Швейят, С. В. Хлынцева // Укр. хим. журн. - 2004. - Т. 70, № 6. - С 1-5.

17. Малышев А. Ю, Определение примеси мышьяка в высокочистой сере методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием экстракции / А. Ю. Малышев, В. Г. Пименов, В. А. Зайцева // Журн. аналит. химии. - 20. Т.55, №12. - С.1302-1304.
18. Алимарин И. П. Реакции ГПК с основными красителями и их применение в анализе / И. П. Алимариин, Е. Н. Дорохова, В. П. Живописцев и др. // Журн. аналит. химии. - 1984. Т.39, №6. - С 963-982.
19. Золотов Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа. / Ю. А. Золотов, Г.И. Цизии, Е. И. Моросанова // Успехи химии. - 2005 - Т. 74, №1. - С 41-63.
20. Серегина И. Ф. Сорбционно-рентгенофлюоресцентное определение металлов в водах. / И Ф Серегина, Г. И. Цизин, А. М. Шильников // Журн, аналит. химии. - 1993. - Т.48, №2. - С. 166.
21. Дмитриенко С. Г. Сорбция гетерополикомплексов пенополиуретанами / С. Г. Дмитриенко, Л. В Гончарова. В. К. Рунов // Журн физ. химии - 1997. -Т. 71, № 12. - С. 2227-2231.
21. Москвин Л. И. Фотометрическое определение микроконцентраций мышьяка в водных средах / Л.И. Москвин, А. В. Булатов, Г. Л. Григорьев // Журн. аналит. химии. - 2003. - Т. 58, №7. - С 955-959.
23. Франке З. Химия отравляющих веществ: В 2 т. - М.. 1973. - Т. 1. - 60 с.
24. Циганок Л.П. О таллиймолибденвольфрамовых гетерополикомплексах / Л.П. Циганок, Г В Клеймерман // Журн. неорг. химии. - 1984 - Т. 21, № 9. - С. 2395-2399.
25. Khan A. S. Determination of arsenic by polyurethane foam extraction and x-ray fluorescence /AS Khan, A Chow // Talanta - 1984. - Vol. 31, №4. - P. 307-309.

*Надійшла в редакції 18.05.06.*