

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хорсанов Г.Л., Блохин А.И., Прусаков В.Н., Чельцов А.Н. Высокообогащенный свинец-206 для малой атомной энергетики // Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул: Докл. V Всеросс. (Междунар.) научной конф. – М., 2000. – С. 186–189.
2. Короткевич В.М. Производство изотопной продукции на Сибирском химическом комбинате // Конверсия в машиностроении. – М., 2000. – С. 53–57.
3. Андриенко О.С., Афанасьев В.Г., Егоров Н.Б., Жерин И.И., Индык Д.В., Казарян М.А., Полещук О.Х., Сокоиков В.Г. Получение металлического свинца из тетраметилсвинца // Перспективные материалы. – 2010. – № 6. – С. 234–234.
4. Schmidt U., Huber F. Spektralphotometrische Bestimmung von Blei (II)-, sowie Dialkylblei- und Trialkylbleiverbindungen in geringen Konzentrationen // Analytica Chimica Acta. – 1978. – № 98. – S. 147–149.
5. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимых областях в неорганическом анализе. – М.: Бином, 2007. – 426 с.
6. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 153 с.
7. Clark R.J.H., Alwyn G.D., Puddephatt R.J. Vibrational spectra and structures of organolead compounds // Inorg. Chem. – 1969. – V. 8. – № 3. – P. 457–463.
8. Parker W.W., Smith G.Z., Hudson R.L. Determination of mixed lead alkyls in gasoline by combined gas chromatographic and spectrophotometric techniques // Anal. Chem. – 1961. – V. 33. – № 9. – P. 1172–1175.

Поступила 28.03.2012 г.

УДК 543.422.3

ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ (II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛА, ИММОБИЛИЗОВАННОГО В ПОЛИМЕТАКРИЛАТНУЮ МАТРИЦУ

Н.В. Саранчина, Н.А. Гавриленко

Томский политехнический университет
E-mail: saranchina@mail.tsu.ru

Исследовано взаимодействие палладия (II) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом, иммобилизованным в полиметакрилатную матрицу. Найдены оптимальные условия взаимодействия металла, извлеченного из раствора матрицей, с реагентом в твердой фазе, оптические характеристики комплекса. Показана возможность твердофазно-спектрофотометрического определения палладия (II). Предел обнаружения, рассчитанный по 3σ-критерию, составил 0,06 мг/л, диапазон определяемых концентраций 0,1...1,0 мг/л при объеме анализируемого раствора 50 мл.

Ключевые слова:

Палладий (II), полиметакрилатная матрица, иммобилизованный 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, твердофазная спектрофотометрия.

Key words:

Palladium (II), polymethacrylate matrix, immobilized 1-(2-piridylazo)-2-naphthol, solid-phase spectrophotometry.

Определение палладия в природных, промышленных объектах и продуктах их регенерации является актуальной задачей. Для его определения используют физические и физико-химические методы, такие, как атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, рентгено-флуоресцентный, кулонометрический и др. Данные методы находят применение в анализе практически всех материалов, содержащих палладий, однако их применение в анализе большого числа образцов неоправданно дорого. В аналитической химии платиновых металлов спектрофотометрические методы являются самыми распространенными вследствие их доступности, экспрессности определения и широкого интервала определяемых концентраций. Кроме того, спектрофотометрический метод можно легко приспособить для массовых анализов [1, 2]. Многие имеющиеся методы непригодны для прямого определения металла, вследствие его низкого со-

держания в объектах, поэтому необходимо его предварительное концентрирование [1, 3].

В современной аналитической химии широкое применение находят сорбционно-спектроскопические методы, позволяющие сочетать концентрирование и разделение элемента с его последующим определением непосредственно в твердой фазе, что дает возможность повысить чувствительность определения по сравнению с фотометрическими методами. Широкий выбор твердых носителей для иммобилизации реагентов, в качестве которых используют бумагу, кремнеземы, ацетилцеллюлозные мембраны, поливинилхлоридные пленки, ионообменные смолы, волокнистые материалы, наполненные ионообменниками и др., способствует развитию этих методов и их практическому использованию [2].

Реагенты для определения палладия многочисленны и относятся к различным типам соедине-

ний. Наибольшее практическое применение в качестве фотометрических реагентов находят гетероциклические азосоединения, с которыми палладий образует устойчивые комплексы. Кроме того, достоинством азосоединений является высокая контрастность реакции комплексообразования с платиновыми металлами [4]. В работах [5, 6] 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, известный и доступный реагент этой группы, иммобилизованный на триацетилцеллюлозной мембране и кремнеземе соответственно, успешно применен для определения палладия сорбционно-спектрофотометрическими методами.

Цель настоящей работы заключается в изучении возможности твердофазно-спектрофотометрического и визуально-тестового определения палладия с использованием 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН), иммобилизованного в прозрачную полиметакрилатную матрицу.

Экспериментальная часть

Полиметакрилатную матрицу в виде прозрачной пластины толщиной $0,60 \pm 0,04$ мм получали радикальной блочной полимеризацией по методике [7]. Из исходного образца вырезали пластины размером $6,0 \times 8,0$ мм массой около 0,05 г. Исходный $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор реагента получали растворением его точной навески в этаноле. Рабочий $2,5 \cdot 10^{-4}$ М раствор ПАН готовили разбавлением исходного раствора бидистиллированной водой. Исходные растворы ионов металлов с содержанием 1 мг/мл готовили растворением навесок солей металлов в растворах кислот по ГОСТ 4212-76. В работе использовали ГСО состава водного раствора ионов палладия (II) с концентрацией 1 мг/см³ (Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких металлов и алмазов). Рабочие растворы ионов металлов с меньшими концентрациями готовили разбавлением исходных растворов в дистиллированной воде в день эксперимента. Все реактивы имели квалификацию «х.ч.» или «ч.д.а.» и использовались без дополнительной отчистки. Необходимое значение pH создавали растворами HNO₃, HCl, H₃PO₄ и NaOH и контролировали с помощью иономеров И-160. Все измерения проводили при температуре 21 ± 3 °С.

Иммобилизацию ПАН в полиметакрилатную матрицу проводили его сорбцией из водно-этанольного раствора в статическом режиме в течение 3 мин, при этом матрица окрашивалась в оранжевый цвет. Взаимодействие палладия с ПАН, иммобилизованным в полиметакрилатную матрицу, изучали в статических условиях. Для этого матрицу с иммобилизованным реагентом помещали в 50,0 мл раствора ионов палладия (II) с различной концентрацией и значением pH, перемешивали в течение 15...60 мин и регистрировали спектры поглощения или измеряли оптическую плотность A в максимуме полосы поглощения комплекса палладия (II) с ПАН в полиметакрилатной матрице.

Спектры поглощения и оптические плотности растворов и полиметакрилатной матрицы измеря-

ли с помощью спектрофотометров Shimadzu UV mini – 1240 и Spekol 21. Оптические характеристики полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным ПАН после контакта с раствором палладия измеряли относительно немодифицированной полиметакрилатной матрицы.

Результаты и их обсуждение

При исследовании влияния pH раствора палладия (II) на его комплексообразование с реагентом в полиметакрилатной матрице получены спектры поглощения матриц с иммобилизованным ПАН после контакта с растворами палладия с разным pH (рис. 1). Взаимодействие палладия с иммобилизованным ПАН происходит в широком диапазоне значений pH его водных растворов. В результате контакта матрицы, модифицированной ПАН, с растворами палладия с pH 0...4 ее окраска изменяется с оранжевой на зеленую, в спектре поглощения наблюдаются максимумы при длинах волн 615 и 665 нм, вследствие образования комплекса с соотношением Pd:R 1:1(PdR⁺) [4]. При контакте матрицы с растворами палладия с pH 4...6 матрица окрашивается в буро-красный цвет, на спектрах поглощения наблюдаются максимумы поглощения при длинах волн 550, 615 и 665 нм. Взаимодействие матрицы с растворами палладия с pH 7...8 приводит к ее слабому окрашиванию в красный цвет и в спектре поглощения наблюдается небольшое плато в области 550 нм. При контакте матрицы с растворами палладия с pH >8 взаимодействие палладия с иммобилизованным ПАН не происходит, и матрица не изменяет своей окраски.

Определение палладия с использованием иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу ПАН целесообразно проводить в кислой среде. Реакция палладия с реагентом в этих условиях является очень контрастной, интервал длин волн $\Delta\lambda$ между максимумами поглощения комплекса и реагента составляет более 150 нм. Кроме того, светопоглощение реагента в максимумах светопоглощения комплекса практически равно нулю.

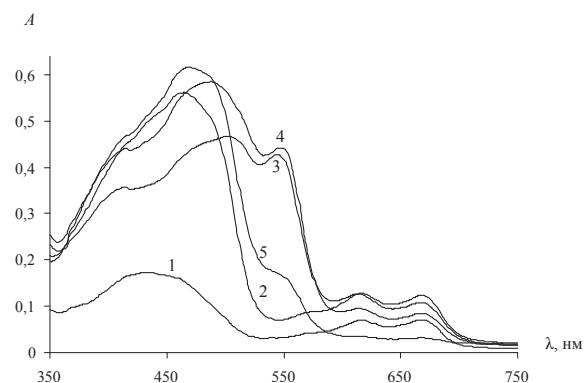


Рис. 1. Спектры поглощения полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным ПАН после контакта с раствором палладия с различными значениями pH: 1) 1,02; 2) 3,11; 3) 4,13; 4) 6,18; 5) 8,26 ($V=50$ мл, $C_{Pd(II)}=0,5$ мг/л)

На рис. 2 представлены спектры поглощения полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным ПАН после контакта с растворами палладия различной концентрации при pH 2. В качестве аналитического сигнала выбрана оптическая плотность при длине волны 665 нм, вследствие наибольшей контрастности реакции палладия с реагентом.

Зависимость оптической плотности матрицы в максимуме поглощения комплекса палладия с ПАН от pH водного раствора палладия, представленная на рис. 3, показывает, что максимальный аналитический сигнал наблюдается в интервале pH 3...4 и укладывается в оптимальный интервал комплексообразования при определении палладия стандартной экстракционно-фотометрической методикой [8, 9].

В работе [10] установлен оптимальный интервал pH комплексообразования Cu (II), Zn (II), Cd (II), Pb (II), Mn (II), Ni (II) с ПАН, иммобилизованным в полиметакрилатную матрицу, соответствующий интервалу значений pH водных растворов металлов от 4 до 8. При определении палладия с использованием иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу ПАН необходимо устанавливать pH анализируемых растворов равное или меньше 3 для более избирательного извлечения палладия (II).

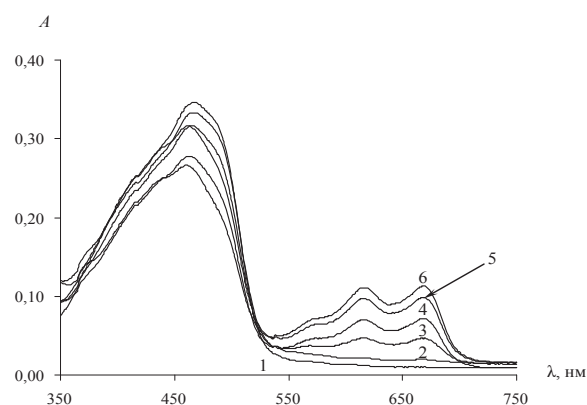


Рис. 2. Спектры поглощения полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным ПАН после контакта с раствором палладия (II) $c_{Pd(II)}$, мг/л: 1) 0; 2) 0,10; 3) 0,25; 4) 0,50, 5) 0,75; 6) 1,00

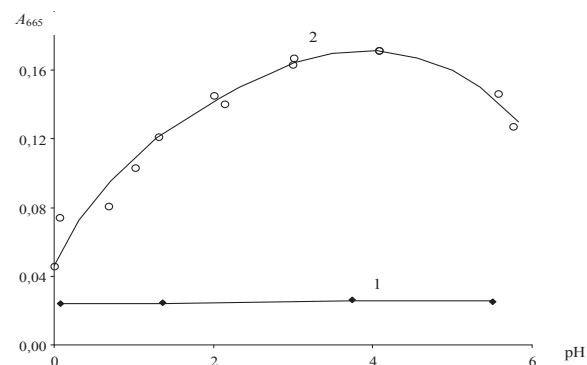


Рис. 3. Влияние pH на аналитический сигнал A_{665} полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным ПАН после контакта с растворами в отсутствии (1) и присутствии 0,5 мг/л палладия (2)

Оптическая плотность полиметакрилатной матрицы при взаимодействии палладия (II) с иммобилизованным ПАН зависит от природы кислоты. Взаимодействие полиметакрилатной матрицы, модифицированной ПАН, с раствором ионов палладия в среде HCl, H₃PO₄, HNO₃ показало, что оптическая плотность максимальна в среде HNO₃, которую использовали в дальнейшей работе.

Продолжительность контакта полиметакрилатной матрицы, модифицированной ПАН, с раствором ионов палладия (II) влияет на зависимость аналитического сигнала от концентрации палладия в растворе и коэффициент чувствительности этой зависимости. Изучено время контакта матрицы с растворами ионов палладия (II) в диапазоне концентраций 0...1,0 мг/л в течение 15, 30 и 60 мин (рис. 4). Градуировочные зависимости, полученные в данных условиях, линейны. Коэффициент чувствительности у зависимостей, полученных при времени контакта матрицы с растворами палладия в течение 30 и 60 мин, практически одинаковы. В качестве оптимального времени контакта для построения градуировочной зависимости выбрано 30 мин. Уравнение градуировочной зависимости имеет вид: $A_{665} = 0,02 + 0,13 \cdot c_{Pd}$ ($r = 0,99$), где c_{Pd} – концентрация палладия (II), мг/л. Диапазон определяемых содержаний составляет 0,1...1,0 мг/л. Предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию, равен 0,06 мг/л.

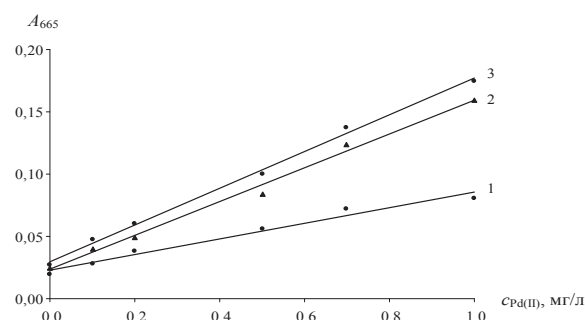


Рис. 4. Зависимость A_{665} полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным ПАН от концентрации палладия (II) в растворе при контакте в течение: 1) 15; 2) 30; 3) 60 мин ($V = 50$ мл, pH 2)

Изучено мешающее влияние посторонних ионов на комплексообразование Pd (II) с иммобилизованным ПАН в равном и 10-кратном количестве катионов Bi (III), Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), Ag (I), с которыми реагент образует достаточно устойчивые комплексы. Относительную погрешность определения палладия в присутствии постороннего иона определяли по формуле $\delta(\%) = [(A_i - A)/A] \cdot 100$, где A и A_i – оптическая плотность полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным ПАН после контакта с раствором ионов палладия (II) в отсутствие и в присутствии постороннего иона соответственно. Из результатов, представленных в табл. 1, видно, что определению палладия особенно мешают даже сопоставимые количества Fe (III). При значениях pH анализируемых растворов 1...2 не мешают

сопоставимые количества Bi (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), Ag (I), 10-кратные количества Bi (III), Ni (II), Ag (I), относительная погрешность $\pm 6\%$ наблюдается в присутствии 10-кратных количеств Co (II), Cu (II). При увеличении pH анализируемых растворов увеличивается и мешающее влияние на определение палладия равных количеств Bi (III), Co (II), Ni (II), Cu (II). Для устранения мешающего влияния Fe (III) при определении Pd (II) в выбранных условиях необходимо его предварительное отделение.

Таблица 1. Результаты определения палладия (II) в присутствии посторонних катионов (введено 0,5 мг/л палладия)

Посторонний катион Me^{n+}	Соотношение $\text{Pd}^{2+} : \text{Me}^{n+}$	$\delta, \%$		
		pH1	pH2	pH3
Fe^{3+}	1:1	-10	-14	-6
	1:10	-21	-26	-
Bi^{3+}	1:1	2	-2	-9
	1:10	-2	-3	-
Co^{2+}	1:1	0	2	6
	1:10	2	6	-
Ni^{2+}	1:1	-1	-3	-7
	1:10	-3	-4	-
Ag^+	1:1	1	-1	-2
	1:10	0	-3	-
Cu^{2+}	1:1	-2	-3	-9
	1:10	-3	-6	-

На основании проведенных исследований предложен твердофазно-спектрофотометрический метод определения палладия (II) с использованием ПАН, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу.

Методика определения. В 50 мл анализируемого раствора с содержанием палладия 0,005...0,05 мг с pH~2 (HNO_3 , контроль pH-метром) помещали пластинку полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным ПАН и перемешивали в течение 30 мин, затем вынимали, подсушивали фильтровальной бумагой и измеряли поглощение при 665 нм. Содержание палладия находили по градуировочной зависимости, построенной в аналогичных условиях.

Для проверки правильности разработанной методики использовали искусственные смеси, содержащие 0,5 мг/л палладия, в сочетании с мешаю-

щими ионами в количествах, меньших, кратных и превышающих содержание палладия. Результаты представлены в табл. 2 и свидетельствуют о правильности и повторяемости предлагаемой методики определения палладия (II).

Таблица 2. Результаты определения палладия (II) в искусственных смесях (введено 0,50 мг/л палладия; $n=5$; $P=0,95$)

Состав смеси	Соотношение компонентов в смеси	Найдено Pd (II), мг/л	s_r
$\text{Co(II)} : \text{Pd(II)}$	1:1	0,51 \pm 0,06	0,09
$\text{Cu(II)} : \text{Pd(II)}$	1:1	0,49 \pm 0,03	0,05
$\text{Co(II)} : \text{Cu(II)} : \text{Pd(II)}$	0,1:0,1:1	0,52 \pm 0,04	0,06
	1:1:1	0,50 \pm 0,08	0,13
	5:5:1	0,53 \pm 0,09	0,14

Разработанная методика в сравнении с экстракционно-фотометрической методикой является более экономичной, вследствие значительного уменьшения количества необходимых для анализа реактивов, экологически безопасной, так как не требует использования токсичных растворителей, и отличается простотой выполнения анализа.

Используя полиметакрилатную матрицу с иммобилизованным ПАН возможно визуальное полуколичественное определение палладия (II). Тест-определение выполняли аналогично методике твердофазно-спектрофотометрического определения. После контакта матриц с растворами палладия (II) проводили сравнение их окраски с цветовой шкалой. Цветовые шкалы сравнения получали путем сканирования образцов, полученных при построении градуировочной зависимости.

Выводы

Разработана методика твердофазно-спектрофотометрического определения палладия (II) с использованием 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, иммобилизованного в прозрачную полиметакрилатную матрицу. Предел обнаружения составил 0,06 мг/л, диапазон определяемых концентраций 0,1...1,0 мг/л при объеме анализируемого раствора 50 мл. Показана возможность визуально-тестового определения палладия (II).

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. и финансовой поддержке РФФИ-12-03-90842-мол_рф_нр.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бимиш Ф. Аналитическая химия платиновых металлов. – М.: Мир, 1969. – Ч. 2. – 399 с.
2. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. Спектрофотометрические методы определения благородных металлов // Журнал аналитической химии. – 2002. – Т. 57. – № 11. – С. 1158–1175.
3. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. – М.: Наука, 1972. – 613 с.
4. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. – М.: Наука, 1978. – 229 с.
5. Tavallali H., Jahromi M. A novel optode sensor for determination of palladium (II) in water and a hydrogenation catalyst // J. Serb. Chem. Soc. – 2009. – V. 74. – № 3. – P. 311–315.
6. Иванов В.М., Кузнецова О.В., Гринева О.В. Сорбционное концентрирование кобальта и палладия и их раздельное определение в фазе сорбента методами цветометрии и спектроскопии диффузного отражения // Журнал аналитической химии. – 1999. – Т. 54. – № 3. – С. 263–267.
7. Индикаторный чувствительный материал для определения микрочислительств веществ: пат. 2272284 Рос. Федерация, № 2004125304/04; заявл. 18.08.2004; опубл. 20.03.2006. Бюл. № 8.

8. Бусев А.И., Киселева Л.В. 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол как реактив для определения палладия // Вестник МГУ. – 1958. – № 4. – С. 179–186.
9. Попова Т.В., Толмачев В.Л., Аль Ансари С.В., Шеглова Н.В. Экстракционно-фотометрическое определение палладия на основе реакции комплексообразования с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56. – № 4. – С. 412–416.
10. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В. Аналитические свойства 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64. – № 3. – С. 243–247.

Поступила 13.07.2012 г.

УДК 543.5/6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИПИДОВ В ПЕЛОИДАХ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВОДНОЙ ВИБРОМАГНИТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

К.А. Дычко, Г.Л. Рыжова, М.А. Тюнина, В.В. Хасанов, В.А. Данекер*

Томский государственный университет

*Томский политехнический университет

E-mail: Marinda@rambler.ru

Разработан новый экологически безопасный способ водной вибромагнитной экстракции гидрофобных и гидрофильных биологически активных веществ из пелоидов различного генезиса (сапропеля и сульфидно-иловой грязи). Разработаны методики определения полярных и неполярных липидов, насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, гуминовых кислот методами хромато-масс-спектрометрии, тонкослойной хроматографии, ИК-спектрометрии и гравиметрии. Показана интенсификация процесса водной вибромагнитной экстракции.

Ключевые слова:

Водная вибромагнитная экстракция, липиды, жирные кислоты, хромато-масс-спектрометрия, пелоиды.

Key words:

Water vibromagnetic extraction, lipids, fatty acids, gas chromatography – mass spectrometry, peloids.

Классические методы экстракции, которые применяются при процессах переработки природного органического сырья: для получения лекарственных препаратов, косметических изделий, пищевых добавок и т. д., относятся к экстенсивным технологиям [1–3]. В настоящее время появляются новые методы переработки природного сырья (интенсивные). К ним относятся механохимические [4], а также механофизические [5–9], которые позволяют перейти к созданию интенсивных, «зеленых» технологий для получения различных продуктов функционального назначения. В монографии О.И. Ломовского и В.В. Болдырева [4] дается обстоятельный обзор механохимических подходов к переработке различного растительного сырья, торфа, углей и т. д. на основе созданных механоактиваторов различного типа (мельниц планитарного типа, вибромельниц и др.). При выделении биологически активных веществ (БАВ) из биомассы природного сырья чаще всего применяется метод ультразвуковой экстракции. Данный метод является сложным в аппаратном оформлении и дорогостоящим. Поэтому создание новых достаточно простых и эффективных экстракционных аппаратов является актуальной задачей.

При экстракции в разработанном нами многофункциональном вибромагнитном реакторе (МФВМР) [10] в качестве экстрагента использует-

ся вода, что позволяет отнести данный тип экстракции к экологически безопасным. Данный способ экстракции позволяет извлекать как гидрофильные, так и гидрофобные БАВ. Продукты экстракции характеризуются сложным органическим составом, при изучении которого требуется применение современных физико-химических методов анализа.

Целью работы является интенсифицировать процесс водной экстракции липидов из пелоидов различного генезиса с точки зрения создания новых препаратов широкого спектра действия в области здравоохранения. Разработать методику определения жирных кислот методом хромато-масс-спектрометрии, которая может быть положена в основу для написания временной фармакопейной статьи на данные препараты.

Характеристика объектов исследования

Остановимся на характеристике объектов исследования сапропеля озера Карасево (Томская область) и сульфидно-иловой грязи озера Горькое-Мамонтовское (Алтайский край). Эти два пелоида отличаются по содержанию органического и минерального состава и своим физико-химическим параметрам. В табл. 1 приведены средние величины основных физико-химических показателей пелоидов. Сапропель образуется в пресном озере гумид-