

в их тканях. В работе [7] концентрации ХОП и ПХБ в тканях биоты из бассейна Днепра определены в диапазоне 11.9—45.4 и 10.7—76.7 нг/г соответственно. Наибольшие концентрации этих соединений найдены в Каховском водохранилище. В работах [8, 9] обобщены данные о концентрациях ХОП и ПХБ в биоте из различных пресных водоемов мира. Высокие концентрации ПХБ зафиксированы в промышленно развитых странах — Германии, Швейцарии, Финляндии, США (2100, 575, 6850, 124000 нг/г мокрого веса соответственно). Наименьшие концентрации содержатся в биоте из водоемов Антарктики, Южной Африки, Исландии (менее 1 нг/г мокрого веса). Аналогичная картина наблюдается по распределению ХОП. Наибольшие концентрации ДДЕ обнаружены в США, Германии, Польше (2900, 230, 360 нг/г мокрого веса соответственно). Полученные данные о концентрациях ХОП и ПХБ в биоте бассейна Днепра свидетельствуют о повышенной степени угрозы для человека и водных экосистем. Экологическое состояние Днепра требует систематического мониторинга ХОП и ПХБ, а также мер, направленных на удаление этих соединений из пищевых цепей гидробионтов.

РЕЗЮМЕ. Визначені концентрації хлороорганічних пестицидів (ДДЕ, ДДД і ДДТ) та поліхлорованих бі-

фенілів у зразках біоти басейну Дніпра методом газової хроматографії/мас-спектрометрії.

SUMMARY. Concentrations of organochlorine pesticides (DDE, DDD and DDT) and polychlorinated biphenyls in the samples of biota from Dnieper river basin determined by means of gas chromatography/mass-spectrometry.

1. *Goncharuk V.V., Milyukin M.V.* // NATO ASI Ser. 2: Environment. -**64**. -Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academ. Publ., 1999. -P. 35—56.
2. *Мілюкін М.В.* // Укр. хім. журн. -2003. -**69**, № 7. -С. 43—51.
3. *Milyukin M.V.* // NATO Science. Ser. IV. Earth and Environmental Sciences. -**24**. -Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academ. Publ., 2003. -P. 103—120.
4. *Мілюкін М.В.* // Укр. хім. журн. -2005. -**71**, № 10. -С. 93—104.
5. *Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В.* Интерпретация масс-спектров органических соединений. -Л.: Химия, 1986.
6. *Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T.C.* // Environmental Health Perspectives. -1998. -**106**, № 12. -P. 775—792.
7. *Lockhart W.L., Muir D.C.G., Wilkinson P. et al.* // Water Quality Res. J. of Canada. -1998. -**33**, № 4. -P. 489—509.
8. *Buckland S.J., Jones P.D., Ellis H.K., Salter R.T.* // Report Ministry for the Environment. -Wellington, 1998. -P. 40—48.
9. *Scobie S., Buckland S.J., Ellis H.K., Salter R.T.* // Ibid. -Wellington, 1999. -P. 35—40.

Поступила 04.05.2006

ЗАО “Трудовой коллектив Киевского предприятия по производству бактериальных препаратов “Биофарма”, Киев
Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев

УДК 543.544414.7:543.068.52:543.422:546.48

Є.Є. Костенко

ВИЗНАЧЕННЯ Cd (II) ЗА ДОПОМОГОЮ МЕТИЛТИМОЛОВОГО СИНЬОГО МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЇ СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ

Досліджено взаємодію Cd (II) з метилтимоловим синім у фазі полімерного аніонообмінника. Встановлено оптимальні умови реакції і склад утворюваного на поверхні комплексу, запропоновано схему взаємодії на межі розділу фаз. Розроблено методіку твердофазного спектрофотометричного визначення Cd (II) з межею виявлення 0.22 мкг/см³.

Висока токсичність йонів кадмію (II) та його сполук, ГДК яких становить 0.01—1.0 мг/кг для різних харчових продуктів [1], зумовлює необхідність розробки високочутливих, селективних та експресних методів їх визначення в цих об'єктах.

Основними недоліками стандартних методів визначення мікрокількостей кадмію (II) в харчових продуктах є невисока чутливість, а також низька вибірковість (фотометричний) і складна пробопідготовка (атомно-абсорбційний, полярографі-

© Є.Є. Костенко, 2007

Т а б л и ц я 1

Характеристики комплексів Cd (II) з полімерними йонообмінниками, модифікованими органічними реагентами для твердофазного спектрофотометричного визначення кадмію

Сорбент	Реагент (М : R)	Спосіб концентрування*	V/m, см ³ /г	τ, год	Аналітичний сигнал (λ, нм)	М.в., мкг/см ³	Література
AB-17	Еріохром чорний (1:1)	I с	200/0.3	12	A(640)	0.13	[20]
AB-17	Кислотний хромтемно-синій К (1:1)	I с	200/0.3	0.3	A(560)	0.56	[19]
AB-17	1-(2-тіазолілазо)-2-нафтол (1:1)	I с	25/1	0.25	A(580)	0.01**	[15]
KY-23	1-(2-піридилазо)-2-нафтол (1:1)	I с	10/0.1	0.5	A(500), елюат	0.025**	[18]
Амберліт СС-50	1-(2-піридилазо)-2-нафтол (1:1)	I а	—	—	F(R), (540)	0.01	[4]

* I — сорбційне концентрування в статичних умовах; а — на сорбент сорбують визначуваний йон, потім обробляють концентрат органічним реагентом; с — спочатку проводиться сорбція барвника, а потім сорбція металу за рахунок комплексоутворення; ** групове концентрування.

чний) [2, 3]. Використання комбінованих аналітичних методів, які дозволяють поєднувати сорбційне концентрування і наступне визначення у твердій фазі, виявляється дуже ефективним. Так, у літературі є відомості щодо твердофазного спектрофотометричного визначення кадмію (II) за допомогою модифікованих сорбентів (табл. 1). Видно, що з точки зору підвищення ступеня концентрування найбільш ефективною є твердофазна екстракція з визначенням у фазі сорбенту, наприклад, фотометрично [8].

Нами досліджено можливість застосування комбінованого твердофазного фотометричного визначення йонів кадмію (II) у штучній суміші після його селективного концентрування на аніонообміннику, модифікованому метилтимоловим синім.

Вихідний 0.1 М розчин CdSO₄ отримували розчиненням металічного кадмію кваліфікації ос.ч. у H₂SO₄ [9]. Використовували метилтимоловий синій (МТС) ч.д.а. (Chemapol), HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaOH, NaCl ос.ч. (Merk). Воду очищали, як описано в роботі [10]. Робочі розчини готували розведенням вихідних перед проведенням експерименту.

У роботі використовували аніонообмінник АВ-17×8 (А) в СІ-формі зерненням 0.25—0.50 мм, який готували до використання за методикою, описаною в [11]: 10 г А замочували в насиченому розчині NaCl і залишали на добу. Потім відокремлювали сорбент, промивали його 0.5 М розчином HCl до негативної реакції на Fe³⁺ і водою — до нейтральної реакції. Підготовану матрицю модифікували водним розчином МТС, як це описано в [12]. Для цього 0.1 г МТС в 150 см³ води обробляли 10 г повітряно-сухого А-СІ. Тверду фазу

відфільтровували, промивали водою, висушували. Отриманий МТС-А представляє собою прозорі темно-коричневі гранули, які при λ=480 нм пропускають до 50 % світла.

Спектри світлопоглинання розчинів знімали, користуючись спектрофотометром СФ-46. Пропускання суспензії йонообмінника у воді вимірювали на КФК-3 в кюветі з l=0.1 см при оптимальній довжині хвилі (λ_{опт}) відносно А-СІ. Підготовка твердої проби до фотометрування полягала в отриманні світлопоглинаючого шару концентрата, рівномірно розташованого в кюветі. Для вимірювань використовували кварцеві кювети з паралельними стінками. Концентрат переносили за допомогою піпетки в кювету, яку спочатку заповнювали водою, іншу кювету аналогічно заповнювали АВ-17×8-СІ або АВ-17×8-МТС такого ж зернення. Світлопоглинання аналізованих проб вимірювали після досягнення максимально можливої щільності укладки гранул у кюветах. Для зменшення розсіювання світла матрицею сорбента кювету ставили близько до віконця детектора, а між зразком і детектором встановлювали лавсанову кальку [8, 13].

Кислотність розчинів контролювали за допомогою йономіра И-160 скляним електродом. Вміст кадмію в розчинах визначали за допомогою полярографа ПУ-01. Ультразвукову обробку (УЗО) проб здійснювали на установці УП-1 фірми SELMI за рекомендаціями [14].

Сорбцію Cd (II) модифікованим сорбентом (МТС-А) вивчали в статичних умовах, використовуючи наважки сорбента по 0.3 г.

Ступінь вилучення (Γ, %), величину сорбції (α, моль/г), коефіцієнт розподілу (D, см³/г), констан-

ту сорбції (k , $\text{дм}^3/\text{моль}$) розраховували за формулами: $\Gamma, \% = (C_0 - [C]) \cdot 100 / C_0$; $a = (C_0 - [C]) \cdot V / m$; $D = \Gamma \cdot V / (100 - \Gamma) \cdot m$, де C_0 і $[C]$ — вихідна і рівноважна концентрації адсорбата в розчині, M ; V — об'єм розчину, дм^3 ; m — маса сорбенту, $г$; a — ємність сорбенту, $\text{моль}/г$; $k = 1/b \cdot a_{\text{max}}$, де a_{max} — максимальна ємність сорбенту, $\text{моль}/г$; b — відрізок, що відсікає пряма, побудована в координатах $[C]/a - [C]$.

Як видно з рис. 1 (крива 1) ізотерма сорбції МТС на аніонообміннику належить до L -типу. Максимальна ємність аніоніту за модифікатором $a_{\text{max}} = 14.3 \text{ мкмоль}/г$; $k = 2.69 \cdot 10^5 \text{ дм}^3/\text{моль}$. Іммобі-

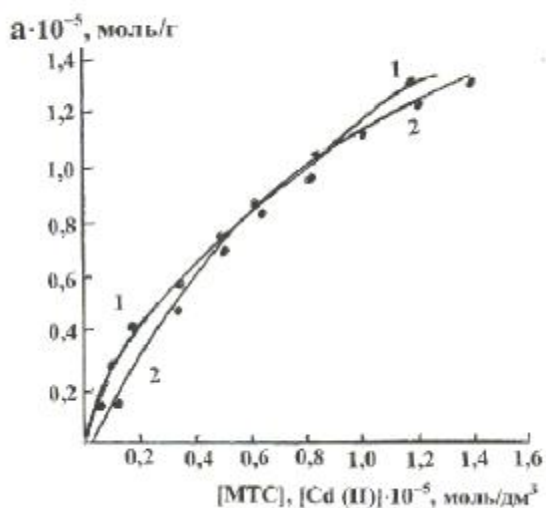


Рис. 1. Ізотерми сорбції МТС на А (1), Cd (II) на МТС-А (2): 1 — рН 6, $\tau_{\text{переміш}} = 1$ год; 2 — рН 7, $m_c = 0.3$ г, $V = 50 \text{ см}^3$, $\tau_{\text{переміш}} = 20$ хв, $\tau_{\text{встановл. рівноваги}} = 12$ год, $l = 0.1$ см, контрольна проба — А.

лізований за рахунок йонного обміну МТС в оптимальних умовах вилучення Cd (II) може знаходитися у вигляді H_2R^{4-} [15]. Якщо припустити, що іммобілізація МТС відбувається двоцентрово (на це вказує високе значення k), за рахунок двох депротонованих сульфогруп, його твердофазну аналітичну форму можна зобразити як $(\text{H}_2\text{R}-\text{A})^{2-}$.

З метою встановлення оптимальних умов взаємодії кадмію з МТС-А була вивчена залежність сорбції металу від рН розчину. Це є важливим при визначенні стану і реакційної здатності як Cd (II), так і модифікатора, що знаходиться на поверхні. Встановлено, що максимальне вилучення кадмію (до 72 %) досягається при рН 7 (рис. 2, крива 1).

На рис. 2 (крива 2) представлені результати вивчення кінетики сорбції Cd (II) на МТС-А при оптимальній кислотності. Видно, що рівновага встановлюється протягом 12 год, але двохсекунд-

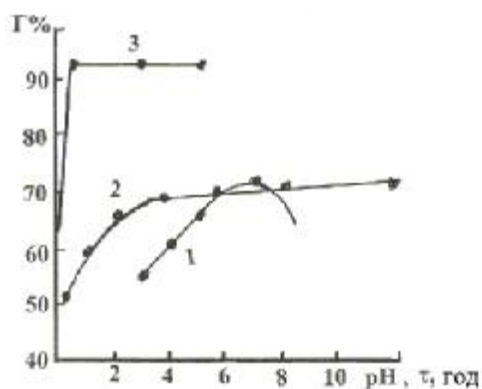


Рис. 2. Залежності сорбції Cd (II) від рН (1) і τ (2, 3): 1 — $m_c = 0.3$ г, $V = 50 \text{ см}^3$, $\lambda = 640 \text{ нм}$, $\tau_{\text{переміш}} = 20$ хв, $\tau_{\text{встановл. рівноваги}} = 12$ год, $l = 0.1$ см, контрольна проба — А; 2 — $m_c = 0.3$ г, $V = 50 \text{ см}^3$, $\lambda = 640 \text{ нм}$, рН 7, $l = 0.1$ см, контрольна проба — А; 3 — $m_c = 0.3$ г, $V = 50 \text{ см}^3$, $\lambda = 640 \text{ нм}$, рН 7, $\tau_{\text{переміш}} = 20$ хв, УЗО — 2 с, $l = 0.1$ см, контрольна проба — А.

на УЗО дозволяє скоротити термін встановлення рівноваги до 20 хв і збільшити вилучення кадмію до 92 % (рис. 2, крива 3). Кадмій практично не сорбується немодифікованим аніонообмінником, тоді як на МТС-А вилучається більше 1.8 мг Cd (II) на 1 г сорбенту. Ізотерма сорбції кадмію (рис. 1, крива 2) може бути віднесена до L -типу [16] і лінеаризована в координатах $[C]/a - [C]$, що підтверджує наявність хімічної взаємодії кадмію з модифікатором. Коефіцієнт розподілу $D = 1.92 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$, $a_{\text{max}} = 14.7 \text{ мкмоль}/г$. Максимальна ємність модифікованого сорбенту за кадмієм співпадає з його ємністю за модифікатором, що може свідчити про утворення комплексу з еквімолярним співвідношенням компонентів [17, 18].

З метою встановлення молярного співвідношення компонентів у ТФ-комплексі порівнювали спектри світлопоглинання досліджуваного комплексу в розчині і у фазі сорбенту (рис. 3). Збіжність положення максимумів спектрів світлопоглинання може свідчити про ідентичність складу комплексів на поверхні сорбенту та в розчині [6, 19, 20]. Дані електронних спектрів підтверджували шляхом вивчення складу комплексу на поверхні. Для цього до наважки модифікованого аніонообмінника додавали надлишок солі кадмію і витримували систему до встановлення сталої концентрації Cd (II) у водній фазі. Після цього визначали концентрацію Cd (II) у розчині. Знаючи кількість МТС, що іммобілізована на аніонообміннику, і кількість Cd (II), який прореагував з аніонообмінником, визначали співвідношення компонентів у комплексі [7]. Виявилось, що мольне спів-

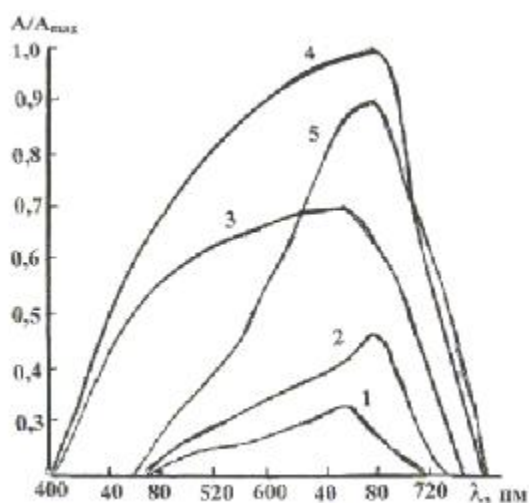
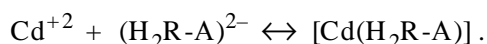


Рис. 3. Спектри світлопоглинання МТС-А (1, 3), Cd-МТС-А (2, 4) і Cd-МТС (5): 1 — рН 6; 2 — рН 7, $m_c = 0.3$ г, $V = 50$ см³, $\tau_{\text{переміш}} = 20$ хв, $\tau_{\text{встановл. рівноваги}} = 12$ год, $l = 0.1$ см, контрольна проба — А; 3 — рН 6; 4 — рН — 7, $m_c = 0.3$ г, $V = 50$ см³, $\tau_{\text{переміш}} = 20$ хв, УЗО — 2 с, $l = 0.1$ см, контрольна проба — А; 5 — рН 6.5, $C_{\text{Cd}} = 2 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{МТС}} = 4 \cdot 10^{-5}$ М, $l = 1$ см, контрольна проба — Н₂О.

відношення Cd : МТС-А = 1:1. Тобто дані хімічного аналізу та спектрів поглинання дозволяють припустити, що комплексоутворення на поверхні МТС-А та у розчині відбувається за однаковою схемою — заміщення двох йонів гідрогену в одній з імінодіацетатних груп і координації з нітрогеном іміногрупи з утворенням двох п'ятичленних циклів. Згідно з даними [2], кадмій у нейтральному середовищі переважно знаходиться у вигляді йонів Cd²⁺. Тоді взаємодію в системі можна представити наступним чином:



Дослідження залежності ступеня вилучення кадмію від об'єму розчину і маси сорбенту показало, що максимальний коефіцієнт концентрування складає 1000 см³/г ($V = 300$ см³, $m = 0.3$ г).

На основі отриманих даних розроблена методика твердофазного спектрофотометричного визначення кадмію. Для побудови градувального графіка готували серію розчинів об'ємом 50.0 см³ з рН 7 та концентрацією Cd (II) 0.2—1.6 мкг/см³. Отримані розчини перемішували 20 хв на магнітній мішалці, впродовж 2 с діяли УЗ і вимірювали оптичну густину твердих концентратів при $\lambda = 640$ нм. Встановлено, що рівняння градувального графіка ($V = 50$ см³) має вигляд: $A = (2.14 \pm 5.65) \cdot 10^{-3} + (0.382 \cdot 0.005) \cdot C_{\text{Cd}}$, мкг/см³, r

Т а б л и ц я 2

Вплив сторонніх йонів на визначення Cd (II)

Йон	Допустима кратність надлишку	Йон	Допустима кратність надлишку
Fe (III)	1	Pb (II)	500
Hg (II)	10	Zr (IV)	500
Zn (II)	100	Ti (IV)	500
Co (II)	500	Sn (IV)	500
Ni (II)	500	Ca (II)	1000
Al (III)	500	Mg (II)	1000
Cu (II)	500		

= 0.998. Межа виявлення — 0.22 мкг/см³, закон Бера виконується в інтервалі концентрацій кадмію $(0.2—2.0) \cdot 10^{-5}$ М. Дані щодо впливу сторонніх йонів на визначення $2.0 \cdot 10^{-6}$ М Cd (II) представлені в табл. 2.

Методика використана для визначення кадмію у штучній суміші, що імітує середній склад розчину золи харчового продукту. Склад суміші, мкг/100 см³: Fe (III) — 40; Cu (II), Pb (II) — 10; Zn (II) — 20; Sn (IV) — 0.8; Cd (II) — 0.2; Co (II) — 0.7; Mg (II) — 17; Ca (II) — 236; K (I) — 84.

Готували три проби суміші по 100 см³ кожна. До двох проб додавали точно відомі кількості стандартного розчину CdSO₄ і по 1 см³ 1 %-го гідроксиламіну для усунення заважаючого впливу Fe³⁺, створювали рН 7, вносили по 0.3 г ТФ МТС, перемішували 20 хв на магнітній мішалці, 2 с діяли УЗ і вимірювали оптичну густину твердих концентратів при $\lambda = 640$ нм. Правильність отриманих даних визначали методом “внесено—знайдено”. Збіжність результатів, отриманих за допомогою нової методики (А) і стандартної полярографічної (Б), підтверджує достовірність їх. Дані представлені у табл. 3.

Т а б л и ц я 3

Результати визначення Cd (II) у штучній суміші, що імітує середній склад розчину золи харчового продукту ($n = 3$, $P = 0.95$)

Внесено Cd (II), мкг	Знайдено Cd (II), мкг (А)	S_r	Знайдено Cd (II), мкг (Б)	S_r
—	0.21 ± 0.05	0.09	0.20 ± 0.01	0.02
0.1	0.18 ± 0.02	0.04	0.23 ± 0.02	0.03
0.2	0.22 ± 0.03	0.05	0.19 ± 0.03	0.06

Таким чином, розроблена методика ТФС визначення кадмію з використанням МТС. Вона характеризується задовільною правильністю і відтворюваністю результатів. За селективністю перевищує методики ТФС визначення за допомогою кислотного хромтемно-синього К-А [5], еріохром-чорного Т-А [4], 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу-Амберліт СС-50 [8], 1-(2-гіазолілазо)-2-нафтолу-А [6], 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу-КУ-23 [7], за чутливістю не поступається більшості кращих з них, не потребує додаткової стадії елюювання кадмію [7]. Нова методика характеризується експресністю, простотою експеримента, екологічною безпечністю, не потребує складного коштовного обладнання.

РЕЗЮМЕ. Изучено взаимодействие Cd (II) с метилтимоловым синим в твердой фазе. Установлены оптимальные условия реакции и состав образующегося на поверхности комплекса, предложена схема взаимодействия на границе раздела фаз. Разработана методика твердофазного спектрофотометрического определения Cd (II) с пределом обнаружения 0.22 мкг/см^3 .

SUMMARY. The interaction of Cd (II) with Methylthymolic Blue in the solid-phase was studied. The optimum conditions of the reaction and the composition of complex that is formed at the surface were found, and a scheme was proposed for the interaction at the phase boundary. A solid-phase spectrophotometric procedure was developed for determination of Cd (II) with detection limit of 0.22 g/sm^3 , respectively.

1. СанПиН. 43-123-4089-56. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах. -М.: Минздрав СССР, 1986.
2. Щербов Д.П., Матвеев М.А. Аналитическая химия кадмия. -М.: Наука, 1973.
3. Сырье и продукты пищевые. Методы определения

- токсичных элементов. -М.: Госстандарт СССР, 1986.
4. Костенко Є.Є., Штокало М.Й. // Східно-європ. журн. передових технологій. -2006. -6, № 24. -С. 45—48.
 5. Костенко Є.Є., Штокало М.Й., Бутенко О.М., Іванова С.М // Наук. зап. Тернопільського пед. ун-ту. Сер. Хім. -2006. -№ 10. -С. 20—26.
 6. Брыкина Г.Д., Степанова Н.Л., Стефанов А.В. и др. // Журн. аналит. химии. -1983. -38, № 1. -С. 33—37.
 7. Пилипенко А.Т., Сафронова В.Г., Закревская Л.В. // Там же. -1989. -44, № 9. -С. 1594—1598.
 8. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. // Там же. -1995. -50, № 5. -С. 484—491.
 9. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М: Химия, 1967.
 10. Методы анализа чистых химических реактивов. -М.: Химия, 1984.
 11. Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии. М.: Высш. шк., 1968.
 12. Костенко Є.Є., Штокало М.Й. // Журн. аналит. химии. -2004. -59, № 12. -С. 1276—1282.
 13. Николаева Т.М., Лазарев А.И. // Завод. лаборатория. -1992. -58, № 10. -С. 10—13.
 14. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. -Днепропетровск: РИЦ Днепропетр. ун-та, 2001.
 15. Stability constants of metal-ion complexes. Pt. B. Organic Ligands / Ed. D.D. Perrin. -Oxford- New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt: Pergamon Press, 1988.
 16. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Пер. с англ. -М.: Мир, 1986.
 17. Запорожець О.А., Петруньок Н.І. Сухан В.В., Тилтін А.К. // Укр. хім. журн. -1998. -64, № 9. -С. 50—55.
 18. Запорожець О.А., Жукова К.М., Боряк А.К. та ін. // Там же. -1998. -64, № 10. -С. 114—118.
 19. Брыкина Г.Д., Агапова Г.Ф., Калинина В.Ф., Крысина Л.С. // Журн. аналит. химии. -1988. -43, № 8. -С. 1461—1465.
 20. Брыкина Г.Д., Марчак Т.В., Крысина Л.С. и др. // Там же. -1982. -37, № 10. -С. 1841—1845.

Національний університет харчових технологій, Київ

Надійшла 30.01.2006,
вдруге — 03.07.2007