

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., Калыбіна 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 рН 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-

ция КДХ с металлами на поверхности 3-АПА отличается высокой контрастностью ( $\Delta\lambda_{\max} = 75\text{—}90$  нм), а электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) полученных комплексов — значительной интенсивностью.

Настоящее исследование посвящено разработке сорбционно-спектрофотометрической методики определения микроколичеств молибдена (VI) в семенах бобовых растений с использованием комплексобразующего сорбента 3-АПА-КДХ.

Используемые рабочие растворы Mo (VI), Fe (III), Co (II), Zn (II), Cu (II), Ca (II) и Mg (II) готовили из аттестованных растворов стандартных образцов (СКТБ с ОП ФХИ НАН Украины, Одесса).

Модифицирование поверхности 3-УПА с помощью КДХ проводили адсорбционным методом согласно методике [10]. Концентрация иммобилизованного КДХ, определенная по его десорбции, составляла  $1.8\text{—}2.0 \cdot 10^{-4}$  моль/г 3-АПА.

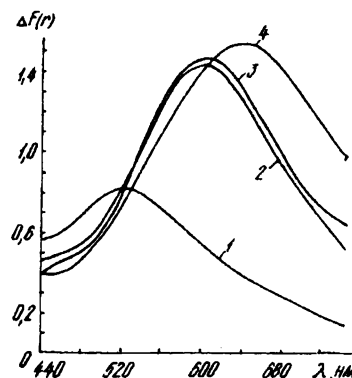
Сорбционно-спектрофотометрическое определение молибдена в исследуемых растворах (моделльных и минерализатах семян бобовых) проводили следующим образом. Навеску сорбента 3-АПА-КДХ 0.15—0.2 г помещали в коническую колбу, содержащую 25 мл исследуемого раствора с предварительно установленным pH 1. Сорбцию Mo (VI) проводили в статических условиях в течение 30 мин, после чего сорбент отделяли фильтрованием и высушивали до воздушно-сухого состояния. Затем навеску сорбента помещали в специальную фторопластовую кювету и измеряли значение  $\Delta F(R)$  относительно сорбента 3-АПА-КДХ холостой пробы при длине волны 610 нм.

Содержание Mo (VI) рассчитывали из предварительно построенной линейной градуировочной зависимости  $\Delta F(R) = f(C)$  в интервале концентраций стандартных растворов Mo (VI)  $5 \cdot 10^{-7} \div 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Наряду с методом градуировочного графика использовали метод стандартных добавок, которые вводили в анализируемый раствор перед контактом с сорбентом. Концентрацию добавок выбирали в 3—5 раз превышающей искомое содержание Mo (VI).

Минерализацию семян сои и нута проводили "мокрым" озолением в аналитическом автоклаве "АТ-2" (двухкамерный вариант). В малую реакционную камеру помещали навеску 2 г сухого и тщательно измельченного растительного материала, 2 мл  $\text{HNO}_3$  (конц.) и 1 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %). В большую фторопластовую камеру приливали 20 мл  $\text{HNO}_3$  (конц.). Автоклавное озоление производили при 200 °C в течение 4 ч. Минерализат упаривали до "мокрых солей", затем количественно переносили в мерную колбу на 25 мл, ополаскивая фторопластовые стаканы 10 мл 0.1 N раствора  $\text{HNO}_3$ , и доводили объем раствора до метки также с помощью 0.1 N  $\text{HNO}_3$ .

Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре "СФ-26", электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре "СФ-18", электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) твердых образцов в виде зависимости функции Кубелки-Мунка ( $F(R)$ ) от длины волны — на спектрофотометре "Perkin Elmer Lambda 9". Потенциометрические измерения осуществляли с помощью иономера "ЭВ-74".

Известно [2], что в бобовых растениях молибдену сопутствуют в сравнимых количествах цинк, кобальт, медь, кальций и магний. Содержание железа в этих объектах значительно (в 5—10 раз) превосходит концентрацию молибдена. Исходя из микроэлементного состава бобовых, мы на модельных растворах изучили влияние сопутствующих ионов металлов на сорбционно-спектрофотометрическое определение Mo (VI) с использованием 3-АПА-КДХ. Результаты исследования приведены на рисунке в виде дифференциальных ЭСДО образцов 3-АПА-КДХ, содержащих сорбированные ионы железа (III), а также ионы молибдена (VI) — в присутствии сопутствующих элементов. Концентрации сорбированных на поверхности ионов Mo (VI) и Fe (III), а также других сопутствующих металлов составляли  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/г сорбента.



Электронные спектры диффузного отражения образцов 3-АПА-КДХ, содержащих сорбированные Mo (VI) и Fe (III): 1 — исходный 3-АПА-КДХ; 2 — 3-АПА-КДХ—Mo (VI) (сорбция из индивидуального раствора); 3 — 3-АПА-КДХ—Mo (VI) (сорбция в присутствии суммы металлов, без Fe (III)); 4 — 3-АПА-КДХ—Fe (III).

Как видно из данных рисунка, ЭСДО образца 3-АПА-КДХ, содержащего Mo (VI), сорбированный в присутствии ионов Zn, Cu, Co, Ca, Mg (кривая 3), практически не отличаются от аналогичных спектров используемого сорбента после извлечения Mo (VI) без посторонних ионов (кривая 2). Ионы железа (III) образуют с КДХ на поверхности 3-АПА интенсивно окрашенный комплекс (кривая 4), максимум спектра которого ( $\lambda_{\max} = 640$  нм) довольно незначительно отличается от спектра поверхност-

ного комплекса Мо (VI) ( $\lambda_{\max} = 610$  нм). Следовательно, ионы Fe (III) способны оказывать мешающее влияние при сорбционно-спектрофотометрическом определении молибдена с 3-АПА-КДХ.

С целью устранения мешающего влияния ионов Fe (III) на сорбционно-спектрофотометрическое определение Мо (VI) нами был использован прием маскирования аскорбиновой кислотой. Эксперимент показал, что 1 %-й раствор аскорбиновой кислоты эффективно маскирует значительные (вплоть до 100-кратных) избытки ионов Fe (III) при определении Мо (VI).

Результаты исследования влияния избыточных количеств ионов Fe (III), Co (II), Zn (II), Cu (II), Ca (II) и Mg (II), сопутствующих молибдену в бобовых растениях, на сорбционно-спектрофотометрическое определение Мо (VI) с использованием сорбента 3-АПА-КДХ в модельных растворах приведены в табл. 1. Определение Мо (VI) проводилось в присутствии 1 %-го раствора аскорбиновой кислоты.

Т а б л и ц а 1

Результаты определения молибдена (VI) в модельных растворах в присутствии избытков суммы сопутствующих ионов металлов ( $\Sigma M_e$ ), ( $P=0.95$ ;  $n=5$ ;  $C_{\text{исх}}(\text{Mo}) = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л)

Мо: $\Sigma M_e$ *	$C(\text{Mo}) \pm \epsilon_p$ , моль/л $\cdot 10^5$	$S_r$
1:1	$1.00 \pm 0.02$	0.025
1:50	$1.01 \pm 0.02$	0.024
1:100	$1.02 \pm 0.05$	0.038

\* Указанные соотношения касаются каждого из присутствующих в растворе металлов.

Т а б л и ц а 2

Результаты сорбционно-спектрофотометрического определения молибдена в семенах бобовых растений с помощью сорбента 3-АПА-КДХ ( $n=5$ ,  $P=0.95$ ,  $m=0.2$  г,  $\tau_c=15$  мин,  $V=200$  мл)

Сорт семян	Метод градуировочного графика		Метод стандартных добавок		ААС	
	$C(\text{Mo}) \pm \epsilon_p$ , мг/кг сухого образца	$S_r$	$C(\text{Mo}) \pm \epsilon_p$ , мг/кг сухого образца	$S_r$	$C(\text{Mo}) \pm \epsilon_p$ , мг/кг сухого образца	$S_r$
Семена сои						
"Юг-30"	$2.74 \pm 0.14$	0.057	$2.77 \pm 0.07$	0.030	$2.79 \pm 0.18$	0.074
"Аркадия Одесская"	$4.72 \pm 0.19$	0.046	$4.79 \pm 0.14$	0.025	$4.69 \pm 0.27$	0.066
"Одесская 124"	$3.20 \pm 0.14$	0.051	$3.22 \pm 0.01$	0.016	$3.33 \pm 0.18$	0.062
"Пальмира"	$3.16 \pm 0.17$	0.054	$3.11 \pm 0.08$	0.024	$3.05 \pm 0.16$	0.060
"Витязь-50"	$2.22 \pm 0.10$	0.044	$2.20 \pm 0.06$	0.029	$2.22 \pm 0.12$	0.056
Семена нута						
"Волгоградский"	$1.35 \pm 0.07$	0.055	$1.37 \pm 0.05$	0.042	$1.34 \pm 0.08$	0.071
"Краснокутский-123"	$0.88 \pm 0.05$	0.062	$0.87 \pm 0.04$	0.047	$0.87 \pm 0.05$	0.068
"Совхозный-14"	$0.98 \pm 0.05$	0.057	$1.02 \pm 0.04$	0.041	$1.01 \pm 0.06$	0.066

Представленные в табл. 1 данные свидетельствуют о том, что избыточные по отношению к молибдену количества сопутствующих металлов (вплоть до 100-кратных) практически не оказывают влияние на значения концентрации молибдена, рассчитанные методом градуировочного графика. Кроме того, воспроизводимость определения Мо (VI) в модельных растворах предлагаемым методом в исследованном интервале соотношений металлов достаточно высока и изменяется с ростом избытков посторонних ионов весьма незначительно. Данные табл. 1 также подтверждают эффективность маскирования ионов Fe (III) аскорбиновой кислотой.

Полученные результаты сорбционно-спектрофотометрического определения молибдена в многокомпонентных модельных растворах открывают возможность применения данного метода для анализа растительных объектов на содержание Мо (VI). Для анализа на содержание молибдена был выбран ряд сортов сои и нута, произрастающих в Одесской области. Контроль правильности осуществлялся тремя методами: стандартных добавок, "введено—найденно", атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Атомно-абсорбционное определение молибдена в семенах бобовых проводили в пламенном варианте данного метода (прибор "Сатурн-3П", пламя закись азота — ацетилен, высота красной зоны 2 см; лампа с полым катодом "NARVA" производства Германии, длина волны 313.3 нм; щель 0.5 мм; чувствительность 1:5; спектрохимический буфер 0.01 М  $\text{NH}_4\text{F}$ ).

Оценку правильности анализа методом "введено—найденно" осуществляли, используя в качестве анализируемых рабочие растворы с известным содержанием молибдена, сравнимым с его концентрацией в семенах бобовых [2]. Результаты,

полученные способом "введено—найдено", свидетельствуют также о том, что суммарная относительная погрешность пробоподготовки и конечного определения молибдена предлагаемым методом не превышает 2.5—3.5 %.

Данные анализа семян бобовых растений на содержание молибдена сорбционно-спектрофотометрическим методом, в сравнении с данными ААС, приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, сопоставление данных, полученных с использованием методов градуировочного графика и стандартных добавок, дает хорошую сходимость результатов анализа на содержание молибдена предложенным сорбционно-спектрофотометрическим методом. Причем более высокая (в 1.5—2 раза) воспроизводимость результатов характерна для метода стандартных добавок. Из табл. 2 также следует, что воспроизводимость анализа с использованием ААС ниже по сравнению с данными сорбционно-спектрофотометрического определения. Предел обнаружения молибдена предложенным методом составляет ( $3\sigma$ -критерий)  $1.5 \cdot 10^{-7}$  % (мас.).

Таким образом, предложенная методика сорбционно-спектрофотометрического определения микроколичеств молибдена с использованием комплексообразующего сорбента 3-АПА-КДХ наряду с высокой чувствительностью отличается правильностью и достаточно хорошей сходимостью результатов анализа, а также относительной простотой выполнения и экспрессностью.

Необходимо добавить, что представленная методика может быть легко изменена с целью опре-

деления микроколичеств других легко гидролизующихся и поливалентных металлов в растительных объектах (ванадий, олово, титан, сурьма, галлий и др.), способных к комплексообразованию с КДХ.

**РЕЗЮМЕ.** Розроблено сорбційно-спектрофотометричну методику визначення молибдену в насінні бобових рослин із застосуванням комплексоутворюючого сорбенту 3-АПА-КДХ. Методика відрізняється достатньо високою чутливістю (нижня межа визначення  $1.5 \cdot 10^{-7}$  % (мас.)), відтворюваністю ( $S_r < 5$  %), а також простотою у виконанні і експресністю.

**SUMMARY.** The method of sorption-spectrophotometric determination of molybdenum in beans using chelating sorbent 3-APA-CDC is worked out. The method has a distinguished sensitivity (detection limit —  $1.5 \cdot 10^{-7}$  % (mas.)), accuracy ( $S_r < 5$  %) as well as analytical procedure simplicity and rapidness.

1. Ильин В. Б. Тяжелые металлы в системе почва—растение. -Н.: Наука, 1991.
2. Дмитриев М. Т., Казнина Н. И., Пинизгина И. А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. -М.: Химия, 1989.
3. Хавезов А., Цалев И. Атомно-абсорбционный анализ. -Л.: Химия, 1983.
4. Кузьмин Н. М. Завод. лаборатория. -1987. -53, № 3. -С. 5—11.
5. Брыкина Г. Д., Крысина Л. С., Иванов В. М. // Журн. аналит. химии. -1988. -43, № 11. -С. 1547—1553.
6. Запорожец О. А., Гавср О. М., Сухан В. В. // Успехи химии. -1997. -66, № 7. -С. 702—712.
7. Ленцджер А. Основы биохимии. -М.: Мир, 1985. -Т. 3.
8. Чеботарев А. Н., Шафран К. Л., Борисюк Н. А. // Укр. хим. журн. -1996. -62, № 1. -С. 12—18.
9. Чеботарев А. Н., Шафран К. Л., Зеленая Е. А. // Там же. -1997. -63, № 10. -С. 132—137.
10. Чеботарев А. Н., Шафран К. Л., Борисюк Н. А., Танцюра Г. Ф. // Там же. -1995. -61, № 12. -С. 102—107.

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

Поступила 10.06.98

УДК 535.379.547

О. М. Гута, I. О. Пацай

## ХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНА РЕАКЦІЯ НІТРАТУ 9-ЦІАНО-10-МЕТИЛАКРИДИНІЮ З ГІДРАЗИНОМ ТА РОЗЧИНЕННЯМ КИСНЕМ

Встановлено, що хемілюмінесценція нітрату 9-ціано-10-метилакридинію в присутності гідразину в лужному середовищі зумовлена участю пероксиду водню, який утворюється при окисленні  $N_2H_4$  розчиненим киснем. У реакції послідовно утворюються 9-ціано-9-гідразино-10-метилакридани і 9-гідразино-10-метилакридани.

Серед акридинових похідних хемілюмінесценція (ХЛ) в реакції з гідразинном відома для люцигенину і виникає при окисленні продуктів його відновлення розчиненим киснем [1, 2]. Нами виявлено ХЛ в реакції гідразину з нітратом 9-ціано-10-метилакридинію (НЦМА) — реагенту, на основі якого розроблені високочутливі ХЛ-методики виз-

начення Fe (III), Mn (II) і  $H_2O_2$  [3—5]. У даній роботі досліджені взаємодія НЦМА з гідразинном в лужному середовищі, особливості ХЛ і можливість застосування реакції в аналізі для визначення  $N_2H_4$ .

Зміну інтенсивності ХЛ в часі, максимальну інтенсивність ( $I_{max}$ ) і сумарне світіння ( $S_T$ ) за час  $t$  від початку реакції вимірювали фотометром, який

© О. М. Гута, I. О. Пацай, 2000