

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-

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.

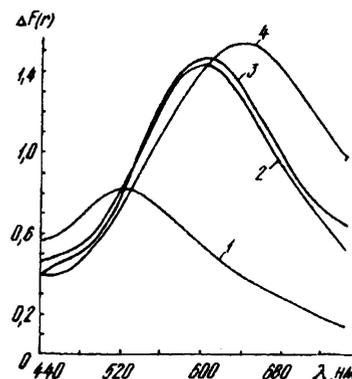
Сорбционно-спектрофотометрическое определение молибдена в исследуемых растворах (моделльных и минерализатах семян бобовых) проводили следующим образом. Навеску сорбента 3-АПА-КДХ 0.15—0.2 г помещали в коническую колбу, содержащую 25 мл исследуемого раствора с предварительно установленным pH 1. Сорбцию 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 HNO_3 (конц.) и 1 мл H_2O_2 (30 %). В большую фторопластовую камеру приливали 20 мл HNO_3 (конц.). Автоклавное озоление производили при 200 °С 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 HNO_3 , и доводили объем раствора до метки также с помощью 0.1 N 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 (ΣM_e), ($P=0.95$; $n=5$; $C_{\text{исх}}(\text{Mo}) = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Мо: ΣM_e *	$C(\text{Mo}) \pm \epsilon_p$, моль/л $\cdot 10^5$	S_r
1:1	1.00 ± 0.02	0.025
1:50	1.01 ± 0.02	0.024
1:100	1.02 ± 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 ± 0.14	0.057	2.77 ± 0.07	0.030	2.79 ± 0.18	0.074
"Аркадия Одесская"	4.72 ± 0.19	0.046	4.79 ± 0.14	0.025	4.69 ± 0.27	0.066
"Одесская 124"	3.20 ± 0.14	0.051	3.22 ± 0.01	0.016	3.33 ± 0.18	0.062
"Пальмира"	3.16 ± 0.17	0.054	3.11 ± 0.08	0.024	3.05 ± 0.16	0.060
"Витязь-50"	2.22 ± 0.10	0.044	2.20 ± 0.06	0.029	2.22 ± 0.12	0.056
Семена нута						
"Волгоградский"	1.35 ± 0.07	0.055	1.37 ± 0.05	0.042	1.34 ± 0.08	0.071
"Краснокутский-123"	0.88 ± 0.05	0.062	0.87 ± 0.04	0.047	0.87 ± 0.05	0.068
"Совхозный-14"	0.98 ± 0.05	0.057	1.02 ± 0.04	0.041	1.01 ± 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 NH_4F).

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 (3σ -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 молібдену 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., Казина Н. И., Пинигина 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 ГІДРАЗІНОМ 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-метилакридан і 9-гідразино-10-метилакридан.

Серед акридинових похідних хемілюмінесценція (ХЛ) в реакції з гідразіном відома для люцигеніну 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 гідразіном 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