УДК543.33:543.068.8

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-1-85-94

Х.А. Мирзаева, М.А. Бабуев, С.А. Эвлёнова

**Тест-методики определения меди с использованием немодифицированного
и модифицированного галлионом пенополиуретана**

*Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала,
ул. М. Гаджиева, 43а; babuev77@mail.ru*

Цели работы – выбор оптимальных условий сорбционного концентрирования и извлечения меди (II) немодифицированным и модифицированным галлионом (ГЛН) пенополиуретана (ППУ) и разработка визуальных тест-методик определения меди (II) в молоке и природной воде.

Модификацию ППУ проводили из кислых растворов обработкой белых таблеток ППУ водно-спиртовым (1:4) раствором ГЛН. Реагент не вымывается и удерживается на ППУ за счет донорно-акцепторных, гидрофобных и электростатических взаимодействий. После высушивания таблетки модифицированного сорбента [ППУ – ГЛН] хранили в темных склянках.

Условия образования комплексного соединения в растворе и на твердой фазе модифицированного сорбента идентичны. Взаимодействие ГЛН с медью (II) наблюдается в области pH 2,0–5,0 с максимальным выходом комплекса при pH 3,5–4,5. Максимальное светопоглощение ГЛН наблюдается при 540 нм, а максимум комплекса смещен bathochromно. Контрастность реакции составляет 40–50 нм.

Показана перспективность использования немодифицированного ППУ для определения меди (II) в пищевых объектах, пробоподготовка которых осуществляется методами мокрой или сухой минерализации. Определение проводят в небольших объемах минерализата.

Использование модифицированного сорбента целесообразно при анализе природных вод, в процессе которого таблеткой сорбента обрабатываются большие объемы анализируемых проб, так как он одновременно концентрирует и извлекает. Предложенные тест-системы устойчивы во времени и отличаются специфичностью, позволяют сократить время анализа и исключить приготовление и хранение дополнительных растворов.

Разработаны варианты методик тест-определения меди (II) в молоке (коровьем и женском) и природной минеральной воде «Рычал-су».

Правильность разработанных методик проверена на стандартных образцах водных растворов меди (II) методом «введено-найдено». Для контроля правильности также использован метод атомно-абсорбционной спектроскопии, который применяется и как арбитражный, и как метод текущих определений. Результаты определения меди (II) разработанными методиками хорошо согласуются с результатами контрольного метода.

Ключевые слова: *пенополиуретан, галлион, сорбция, модифицированный сорбент, молоко, минеральная вода, тест-методика, определение меди (II).*

Определение тяжелых металлов, в том числе и меди, в пищевых продуктах, объектах биологического происхождения и объектах окружающей среды остается актуальной экоаналитической задачей [1, 2]. Медь относится к группе среднетоксичных металлов, и хотя она является жизненно необходимым элементом, поступление в организм человека больших количеств (17 мг/кг массы) может привести к тяжелым последствиям. Токсичное действие меди усугубляется его кумулятивным свойством [3].

Выбор объектов для контроля содержания меди (II) связан, с одной стороны, с тем, что источник природной воды «Рычал-су» расположен и кормящая мать проживает в регионе, где имеется медное месторождение. А с другой стороны – основными отраслями земледелия в данном регионе являются виноградарство и садоводство. Главным источником загрязнения медью является систематическая обработка виноградников и садов медьсодержащими ядохимикатами (медный купорос, бордоская жидкость и т. д.) [4].

Для определения меди предложено большое число органических аналитических реагентов (ОАР) различных классов, к наиболее перспективным следует отнести азосоединения. Они отличаются высокой чувствительностью, большой контрастностью, достаточной избирательностью и устойчивостью окраски комплексов во времени [1, 5–7].

Ранее нами был предложен галлион (ГЛН) в качестве аналитического реагента для определения меди (II) в алюминиевых сплавах. Взаимодействие ГЛН с медью (II) наблюдается в области pH 2,0–5,0 с максимальным выходом комплекса при pH 3,5–4,5. Максимальное светопоглощение ГЛН наблюдается при 540 нм, а максимум комплекса смещен bathochromно до 580–590 нм [5].

Однако малое содержание меди (II) и сложный матричный состав молока и природных вод не позволяют применить данную реакцию для прямого определения меди (II). Определение малых содержаний возможно после предварительного концентрирования. Наиболее перспективен метод сорбционного концентрирования с последующим определением непосредственно в фазе сорбента или после ее десорбции.

Для определения малых содержаний меди используют, главным образом, атомно-абсорбционный, полярографический (вольтамперометрический) и спектрофотометрические методы с применением различных ОАР [8–14]. Указанные методы отличаются чувствительностью и избирательностью. Однако к их недостаткам можно отнести необходимость дорогостоящего оборудования и соответствующего персонала (ААС), применение ртути (полярография), малая доступность реагентов – ПАР, ПАН, люмогаллион и др. (спектрофотометрия).

В связи с необходимостью разработки простых и доступных методик определения меди (II) в выбранных нами объектах представляет интерес перевод реакции взаимодействия меди (II) с ГЛН в вариант тест-реакции. Для этого необходимо изучить условия и способы сорбционного концентрирования и извлечения меди (II) из растворов с целью разработки тест-методик определения ее в пищевых объектах и объектах окружающей среды.

Тест-методы открывают возможности более эффективного использования хорошо зарекомендовавших себя ОАР и разнообразных сорбентов органической и не-

органической природы [11, 15, 16].

Одним из основных требований к сорбентам в тест-методах является отсутствие собственной окраски, обеспечивающей минимальное значение сигнала контрольного опыта. Этому требованию отвечают целлюлозы, бесцветные ионообменные и хелатообразующие сорбенты, силикагели, а также пенополиуретаны (ППУ) [15].

Использование ППУ в качестве носителя имеет ряд преимуществ: высокая сорбционная способность; устойчивость к химическим воздействиям; доступность; низкая стоимость; удобство в применении; белый фон таблетки ППУ создает благоприятное визуальное восприятие при тест-определении. Кроме того, полученные окрашенные сорбаты устойчивы при хранении и могут быть использованы для разработки на их основе современных методик – твердофазной спектроскопии и цветометрии [17].

Пенополиуретан служит не только местом протекания реакции, но и сорбентом, концентрирующим определяемый элемент и отделяющим его от большинства сопутствующих компонентов.

Для получения окрашенного соединения выбран ГЛН, обладающий рядом достоинств: доступность, хорошая растворимость в воде, с медью образует контрастно окрашенный устойчивый комплекс в растворе и фазе сорбента.

Цели данной работы – выбор оптимальных условий сорбционного извлечения и концентрирования меди немодифицированным и модифицированным галлионом ППУ и разработка визуальных тест-методик определения меди в молоке (женском и коровьем) и природной минеральной воде «Рычал-су».

В работе использован стандартный раствор меди с концентрацией 0,1 мг/мл, водно-спиртовой (1:4) $1 \cdot 10^{-4}$ М раствор ГЛН.

В качестве сорбента выбран пенополиуретан на основе простых эфиров производства ООО «Чилим» (г. Кисловодск), СТ 18.-20.-25. Он используется в виде таблеток диаметром 16 мм и толщиной 10 мм, которые выбивают металлическим пробойником из промышленного листа полимера.

Кислотность контролировали с помощью рН-метра «Экотест-120» (НПП «Эконикс», Россия).

Оптическую плотность снимали на спектрофотометре LekiSS1207 («MEDIORA OY», Финляндия).

Перемешивание осуществляли на перемешивающем устройстве LS 220 (ЗАО «Лабораторное оборудование и приборы», г. Санкт-Петербург).

Сорбционное извлечение проводили в статическом режиме. В зависимости от поставленной цели, характера объекта и его пробоподготовки концентрирование на ППУ сочетали с различными способами получения окрашенного соединения в фазе сорбента.

Первый способ основан на переводе ионов меди в окрашенный комплекс с ГЛН в растворе и последующей сорбцией его белой таблеткой немодифицированного ППУ.

Второй – на определении условий получения модифицированного сорбента [ППУ–ГЛН], при внесении которого получаем отклик, и последующем извлечении меди на твердую фазу, т.е. изучении условий протекания реакции непосредственно в

фазе модифицированного сорбента. В этом случае окрашенный в синий цвет комплекс [Cu–ГЛН] образуется непосредственно в фазе сорбента за счет взаимодействия ионов меди, находящихся в водном растворе, и реагента, иммобилизованного на ППУ.

Анализ экспериментальных данных. Показана перспективность использования как немодифицированного (вариант 1), так и модифицированного сорбентов (вариант 2) для тест-определения меди (II). При этом следует отметить, что тест-средства с использованием таблеток немодифицированного ППУ целесообразно применять при обнаружении и определении содержания меди в молоке (коровьем и женском), пробоподготовка которых осуществляется методом сухой минерализации. Методика основана на сорбции окрашенного комплекса меди (II) с ГЛН белой таблеткой ППУ по схеме:

О наличии меди судят по изменению окраски белой таблетки ППУ в цвета от голубого до синего в зависимости от содержания меди в образце, а количественно определяют, сравнивая визуальную интенсивность окраски таблетки с заранее приготовленной цветовой шкалой.

Для оценки избирательности изучено влияние основных элементов, которые могут сопутствовать меди (II) в пробах анализируемых объектов. Установлено, что определение меди (II) возможно при 1000-кратном избытке ионов калия, натрия, хлоридов, нитратов, сульфатов, 300-кратном избытке ионов кальция, магния и алюминия. Тяжелые металлы (цинк, свинец, железо, никель, молибден и др.) при максимально возможном суммарном содержании в молоке (1 г/л) также не мешают определению.

Приготовление цветной шкалы с использованием немодифицированного ППУ. В мерных колбах емкостью 25 мл получают комплекс меди с галлионом. Для чего вносят стандартный раствор меди от 0,03 до 0,4 мг/л с интервалом в 0,05 мг/л и 3 мл $1 \cdot 10^{-5}$ М раствора ГЛН. Устанавливают pH 3,5–4,5, доводят до метки дистиллированной водой и переносят в сосуды для встряхивания. В каждый сосуд вносят по таблетке ППУ, прожимают ее стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и встряхивают в течение 20 мин. Раствор сливают, таблетки ППУ извлекают и просушивают между листами фильтровальной бумаги. Приготовленную таким образом стандартную тест-шкалу хранят в плотно закрытой посуде из светозащищенного материала. Окраска устойчива более 6–7 месяцев. Прямолинейная зависимость окраски таблеток ППУ от концентрации меди наблюдается в интервале 0,03–0,40 мг/л.

Выполнение определения в молоке. Подготовка проб заключалась в сухой минерализации 20 мл молока (женского) и 6 мл молока (коровьего) в соответствии с ГОСТ [18]. Полученный минерализат фильтруют, переносят в мерную колбу на 25 мл и далее обрабатывают по методике получения тест-шкалы.

Результаты определения меди в молоке приведены в табл. 2.

Получение модифицированного сорбента [ППУ – ГЛН]. Возможность модификации ППУ галлионом и сорбционного извлечения его комплекса с ионами меди исследовали в области pH от 0,2 до 8,0 (рис. 1). Сорбируемость галлиона и его комплекса оценивали визуально по изменению окраски до и после сорбции. Степень из-

влечение ($R, \%$) определяли по формуле $R, \% = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \cdot 100$, где A_0 и A_1 – оптические плотности раствора до и после сорбции соответственно.

Рис. 1. Зависимость степени извлечения галлиона (1) и его комплекса с Cu(II) (2) на ППУ от pH

Как следует из рис. 1, ГЛН максимально извлекается в кислой среде и при $\text{pH} > 2,0$ сорбция практически отсутствует. Комплекс извлекается в области pH от 2,0 до 8,0 с максимальной степенью сорбции ($96 \pm 2 \%$) в области pH 3,5–4,5. Таблетка ППУ окрашивается в синий цвет.

Исследования показали, что характер кривых зависимости извлечения меди модифицированным галлионом ППУ аналогичен зависимости при извлечении готового комплекса. Это указывает на то, что ППУ, модифицированный реагентом, извлекает ионы меди по механизму комплексообразования. Об этом свидетельствует и тот факт, что условия образования комплекса в фазе сорбента не отличаются от условий реакции в растворе.

Исходя из этого, модификацию ППУ проводили обработкой таблеток ППУ $1 \cdot 10^{-4}$ М водно-спиртовым раствором ГЛН из кислых растворов (pH 1,2–1,6). Реагент не вымывается и удерживается на ППУ за счет донорно-акцепторных, гидрофобных и электростатических взаимодействий. После высушивания таблетки модифицированного сорбента [ППУ – ГЛН] сиреневого цвета хранили в темных склянках.

Тест-средство с использованием предварительно модифицированного ГЛН таблеток ППУ применено для обнаружения и определения содержания меди (II) в природной минеральной воде, которое предусматривает одновременно концентрирование и извлечение меди (II) по схеме:

а) $\text{ППУ} + \text{ГЛН} \rightarrow [\text{ППУ} - \text{ГЛН}]$ – схема получения модифицированного сорбента.

влечения меди.

При извлечении меди из растворов модифицированный сорбент [ППУ – ГЛН] выступает в качестве твердофазного реагента, и комплексное соединение [Cu – ГЛН] образуется непосредственно на твердой фазе сорбента.

Извлечение металлов модифицированным сорбентом имеет то преимущество, что возможно концентрировать, обрабатывая большие объемы анализируемого раствора готовой таблеткой модифицированного сорбента. При этом сокращается время анализа, исключаются приготовление и хранение дополнительных растворов.

Получение тест-шкалы с использованием модифицированного сорбента [ППУ–ГЛН]. В ряд мерных колб емкостью 25 мл вводят от 5 до 50 мкг меди с интервалом 5 мкг, устанавливают pH 3,5–4,5 и доводят дистиллированной водой до метки. Растворы переносят в сосуды для встряхивания и в каждый помещают таблетку модифицированного сорбента, прижимая стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха. После перемешивания в течение 20–30 мин таблетки вынимают из раствора и высушивают. В зависимости от концентрации меди таблетки сорбента меняют цвет от бледно-голубого до ярко-синего на фоне сиреневой матрицы. По данной тест-шкале определяют содержание меди в природной минеральной воде «Рычал-су» (табл. 2).

Определение меди в природной минеральной воде. Определение меди основано на обработке пробы воды таблеткой модифицированного галлионом сорбента [ППУ – ГЛН].

Объектом анализа выбрана бутилированная лечебно-столовая, хлоридно-гидрокарбонатно-натриевая природная минеральная вода «Рычал-су» (источник расположен в горах Южного Дагестана на высоте 1120 м). Вода разливается с 1862 г.

Ход анализа. Пробу анализируемой воды «Рычал-су» объемом 200–250 мл переносят в плоскодонную колбу на 500 мл, подкисляют до pH 3,2–3,5 раствором HCl и в течение 30 мин встряхивают с таблеткой предварительно полученного высушенного модифицированного сорбента ППУ – ГЛН. Результаты определения представлены в табл. 2.

Правильность разработанной методики проверена методом «введено-найдено» на стандартных образцах водных растворов меди (табл.1) и сравнением полученных результатов с результатами определения методом атомно-абсорбционной спектроскопии (табл. 2). Результаты анализа тест-методом хорошо согласуются с результатами, полученными методом атомной спектроскопии, и он может быть альтернативой дорогостоящему методу ААС.

Таблица 1. Результаты проверки методик определения меди (II) на модельных растворах ($P = 0,95$, $n = 6$)

Введено Cu (II), мг/л	Найдено, мг/л			
	Тест-методика		Метод ААС	
	$\bar{x} \pm \delta$	S_r	$\bar{x} \pm \delta$	S_r
0,03	$0,032 \pm 0,003$	0,08	$0,029 \pm 0,003$	0,08
0,06	$0,061 \pm 0,005$	0,07	$0,062 \pm 0,005$	0,07
0,15	$0,148 \pm 0,004$	0,03	$0,150 \pm 0,002$	0,01

Таблица 2. Результаты тест-определения меди (II) в реальных объектах ($P = 0,95$, $n = 4$)

Анализируемый объект	Найдено Cu (II), мг/л			
	Тест-методика		Метод ААС	
	$\bar{x} \pm \delta$	S_r	$\bar{x} \pm \delta$	S_r
Молоко (коровье)	$2,7 \pm 0,3$	0,07	$2,51 \pm 0,12$	0,03
Молоко (женское)	$1,62 \pm 0,07$	0,03	$1,70 \pm 0,05$	0,02
Природная минеральная вода «Рычал-су»	$0,052 \pm 0,004$	0,05	$0,048 \pm 0,004$	0,05

Как видно из результатов анализа, содержание меди (II) в молоке (коровьем) превышает ПДК в 2,7 раза, в молоке (женском) – в 1,6 раза [19], а в природной минеральной воде «Рычал-су» – не превышает ПДК [20].

Таким образом, предложены методики концентрирования и определения меди в молоке (женском и коровьем) и природной воде, ранее не применяемые для ее определения.

Разработанные методики могут быть предложены для определения меди и в других биологических и пищевых объектах и объектах окружающей среды.

Предложенные тест-системы отличаются специфичностью, позволяют сократить время анализа и исключить дорогостоящее оборудование.

Окраска тест-формы [ППУ–Cu–ГЛН] и модифицированного сорбента [ППУ–ГЛН] устойчива длительное время, что позволяет детектировать аналитический сигнал не только визуально, но и методами твердофазной спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения.

Литература

1. Подчайнова В.М., Симонова Л.Н. Медь (аналитическая химия металлов). – М.: Наука, 1990. – 279 с.
2. Тихомирова Т.И., Шепелева Е.Н., Фадеева В.И. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение токсичных металлов в молокопродуктах // Журн. аналит. химии. – 1999. – Т. 54, № 4. – С. 441–444.

3. Глуховский А.В., Сергеев В.Г., Ежов М.Ю. Загрязнение почв тяжелыми металлами в условиях интенсивного земледелия. – Краснодар: КГАУ, 1994. – 51 с.
4. Бингам Ф.Т., Коста М., Эйхенберген Э. и др. Некоторые вопросы токсичности металлов: пер. с англ. / под ред. Х. Зигеля, А. Зигель. – М.: Мир, 1993. – 368 с.
5. Мирзаева Х.А., Шихахмедова З.М., Бабуев М.А. Определение меди в алюминиевых сплавах // Вестник ДНЦ РАН. – 2014. – № 54. – С. 1–4.
6. Алиева Р.А., Гаджиева С.Р., Гусейнили А.Г., Алиева Т.И. Тетрагидроксиязон SCI как новый аналитический реагент на медь (II) // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63, № 1. – С. 27–31.
7. Дидух С.Л., Лосев В.Н. Сорбционно-фотометрическое и тест-определение меди в водных средах с применением модифицированных полигексаметиленгуанидином и батокупроиндисульфокислотой неорганических оксидов // Аналитика и контроль. – 2017. – Т. 21, № 1. – С. 49–56.
8. Лосев В.Н., Метелица С.И., Дидух С.Л., Кашкевич А.И., Трофимчук А.К., Сырык Е.А. Люминесцентное определение меди (I), серебра (II), золота (I) и платины (II) с использованием 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислоты, в том числе закрепленной на поверхности кремнезема // Журн. аналит. химии. – 2018. – Т. 73, № 1. – С. 37–45.
9. Савинов С.С., Будаляева Р.М., Дробышев А.И. Атомно-эмиссионный анализ ногтей человека на содержание микроэлементов // Журн. аналит. химии. – 2018. – Т. 73, № 2. – С. 106–112.
10. Дедкова В.П., Швоева О.П., Гречников А.А. Определение меди в моче методом спектроскопии диффузного отражения // Журн. аналит. химии. – 2017. – Т. 72, № 12. – С. 1065–1068.
11. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Гавриленко М.А. Твердофазноспектрофотометрическое определение меди (II) с использованием неocupроина, иммобилизованного в полиметакрилатной матрице // Аналитика и контроль. – 2016. – Т. 20, № 4. – С. 330.
12. Янгибаев А.Э., Сманова З.А. Сорбционно-спектрофотометрические методы определения меди и свинца с иммобилизованными реагентами // Наука и мир. – 2016. – Т. 1, № 2. – С. 105–106.
13. Петрова Ю.С., Неудачина Л.К., Пестов А.В., Яременко Д.А. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение меди в природных и питьевых водах с предварительным концентрированием сорбентом на основе N-2-сульфоэтилхитозана // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81, № 1–1. – С. 11–16.
14. Залов А.З. Экстракционно-фотометрическое определение меди (II) с 2-гидрокси-5-йодтиофенолом и дифенилгуанидином // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81, № 8. – С. 21–26.
15. Золотов А.Ю., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 302 с.
16. Гайдук О.В., Панталер Р.П., Гребенюк Н.Н., Островская В.М. Экспрессное определение ионов меди (I, II) с помощью реактивной индикаторной бумаги // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т. 64, № 2. – С. 216–220.
17. Дмитриенко С.Г., Аняри В.В. Пенополиуретаны: Сорбционные свойства и применение в химическом анализе. – М.: Красанд, 2010. – 254 с.

18. ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения токсичных элементов. – Введен 1996-01-01.– М.: Издательство стандартов, 1996. – 12 с.

19. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах (утв. Главным государственным санитарным врачом СССР 31 марта 1986 г. № 4089-86).

20. ГОСТ Р 54316-2011. Воды минеральные природные питьевые. Общие технические условия (с поправками, с изменениями № 1, 2, 3, 4, 5).

Поступила в редакцию 15 февраля 2019 г.

UDC 543.33:543.068.8

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-1-85-94

Test-methods of copper determination using unmodified and modified gallion polyurethane

Kh.A. Mirzaeva, M.A. Babuev, S.A. Evlenova

Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiyev st., 43a; babuev77@mail.ru

The aim of the work is to select the optimal conditions for sorption concentration and extraction of copper (II) by unmodified and modified gallion (GLN) of polyurethane foam (PUF) and the development of visual test methods for determining copper (II) in milk and natural water.

The PUF was modified from acidic solutions by treating the white PPU tablets with an aqueous-alcoholic (1:4) solution of GLN. The reagent is not washed out and retained on the PUF due to donor-acceptor, hydrophobic and electrostatic interactions. After drying, the tablets of the modified sorbent [PPU–GLN] were stored in dark flasks.

The conditions for the formation of the complex compound in solution and on the solid phase of the modified sorbent are identical. The interaction of GLN with copper (II) is observed in the range of pH 2.0–5.0 with the maximum output of the complex at pH 3.5–4.5. The maximum light absorption of GLN is observed at 540 nm, and the complex maximum is bathochromically shifted. The reaction contrast is 40–50 nm.

The prospect of using unmodified PUF for determining copper (II) in food objects, the sample preparation of which is carried out using the methods of wet or dry mineralization, is shown. The determination is carried out in small amounts of mineralization.

The use of a modified sorbent is advisable when analyzing natural waters, treating large volumes of samples analyzed with a sorbent tablet, since the modified sorbent simultaneously concentrates and extracts. The proposed test systems are stable in time and distinguished by their specificity, make it possible to reduce the analysis time and eliminate the preparation and storage of additional solutions.

Variants of methods for the test determination of copper (II) in milk (cow and female) and natural mineral water Rychal-su have been developed.

The correctness of the developed techniques was tested on the standard samples of aqueous copper (II) solutions using the “introduced-found” method. To control the correctness, the method of atomic absorption spectroscopy is also used, which is taken both as an arbitration and as a method of current determinations. The results of determination of copper (II) by the developed methods are in good agreement with the results of the control method.

Keywords: *polyurethane foam, gallion, sorption, modified sorbent, milk, mineral water, test method, determination of copper (II).*

Received 15 February, 2019