

КОРОЛЕВА Марина Валерьевна

**СЕЛЕКТИВНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ СОДЕРЖАНИЙ ЦИНКА(II),
КАДМИЯ(II) И РТУТИ(II) ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ И
ХИМИКО-БИОЛОГИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород, 2005

Диссертационная работа выполнена на кафедре аналитической химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Научный руководитель:
Доктор химических наук, профессор

Зорин Аркадий Данилович

Официальные оппоненты:
Доктор технических наук, профессор

Резчиков Виктор Григорьевич

Кандидат химических наук, ст.н.сотр.

Карякина Лидия Николаевна

Ведущая организация:

Нижегородский государственный технический университет
(г. Нижний Новгород)

Защита состоится 16 июля 2005 года в 10 час. на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского (603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2)

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Нижегородского государственного университета

Автореферат разослан 15 июля 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.х.н.



Е.В. Сулайманов

2006-9
26538

2246363

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В результате антропогенной деятельности, в окружающую среду поступают миллионы тонн отходов, большая часть из которых не утилизируется. В число особо опасных, токсичных веществ, входят тяжелые металлы. Одними из приоритетных поллютантов являются элементы подгруппы цинка: цинк, кадмий, ртуть. Благодаря широкому использованию в промышленности, науке и технике эти металлы и их соединения в больших количествах поступают в окружающую среду. Важнейшей задачей является поиск методов контроля содержания тяжелых металлов в различных объектах. В настоящее время для целей анализа применяются различные методы аналитической химии: классические методы химического анализа, спектральные, хроматографические и др.

В связи с вышезложенным, представляется актуальным исследование возможности определения малых концентраций таких опасных веществ, как ртуть, кадмий и цинк в различных объектах. В рамках решения данной проблемы заслуживает внимания использование экстракционного варианта фотометрического метода. Его достоинствами являются избирательность, возможность работать как с макро-, так и с микроконцентрациями, простота аппаратуры, экспрессность.

В последнее время, пристальное внимание уделяется изучению токсических свойств веществ. К сожалению, физические и физико-химические методы анализа не позволяют оценить токсичность различных соединений. Для этого представляется возможным использовать химико-биологический метод анализа с применением в качестве индикаторов живых организмов.

Цель работы. Селективное экстракционно-фотометрическое и химико-биологическое определение Zn(II), Cd(II), Hg(II). Развитие химико-биологического метода. Применение полученных результатов для анализа реальных объектов.

Научная новизна работы. Рассчитаны константы устойчивости ($K_{\text{ст}}$), константы экстракции (K_{ex}), коэффициенты распределения (D), состав ионных ассоциатов гидроксокомплексов цинка и иодидных комплексов кадмия с бриллиантовым зеленым, а также бромидных комплексов ртути с астрафлоксином. Найдены оптимальные условия проведения анализа. Разработаны методики экстракционно-фотометрического определения катионов цинка, кадмия, ртути(II), основанные на образовании ионных ассоциатов комплексными анионами указанных катионов с основными красителями, с последующим экстрагированием ионных ассоциатов неполярным органическим растворителем.

Величины $K_{\text{ст}}$, K_{ex} , D , степень экстракции для ионного ассоциата ртути(II) отличаются от значений соответствующих констант для ассоциатов цинка(II) и кадмия(II). Одной из основных причин наблюдаемой закономерности является большая устойчивость комплексов ртути(II) по сравнению с комплексами цинка(II) и кальция(II). Последнее можно объяснить заметным усилением деформируемости ионов и их поляризующего действия в ряду $Zn^{2+} - Cd^{2+} - Hg^{2+}$. Это в свою очередь сказывается на комплексообразующей способности, которая увеличивается в той же последовательности. Таким образом, различие в свойствах исследуемых ионов влияет на характеристики разработанных методик определения.

Показана возможность определения катионов исследуемых металлов с использованием индикаторных организмов – бактерий *Bacillus subtilis niger*. Проведено исследование влияния состава питательной среды на результаты определения. Установлено, что использование картофельно-морковного источника глюкозы в качестве традиционных рыб-

БИБЛИОТЕКА

С.Петербург

99 №9 аз/

ного, триптозного агаров и агара Чапека-Докса, позволяет улучшить метрологические характеристики методики. При исследовании влияния анионов на определение выявлено, что бромидный комплекс ртути(II) более токсичен, чем катионы ртути(II) (зона подавления роста заметно увеличивается); катионы других тяжелых металлов не образуют прочных и токсичных бромидных комплексов. Это обстоятельство использовано нами для селективного определения ртути(II) в смеси катионов тяжелых металлов.

Практическая значимость работы. Разработаны методики экстракционно-фотометрического определения Zn(II), Cd(II), Hg(II) позволяющие снизить предел обнаружения, по сравнению с известными аналогичными методиками. Исследованы экстракционные процессы в системе водный раствор ионного ассоциата – органический растворитель, рассчитаны коэффициенты распределения ионных ассоциатов между органическими растворителями (бензол, толуол, четыреххлористый углерод, хлороформ) и водой. Исследовано мешающее влияние, оказываемое катионами ряда тяжелых металлов на определение катионов Zn(II), Cd(II), Hg(II). Предложен способ раздельного экстракционно-фотометрического определения указанных катионов при совместном присутствии, а также в смеси катионов тяжелых металлов. Методики апробированы при анализе реальных объектов.

Исследовано мешающее влияние, оказываемое катионами некоторых тяжелых металлов на биологическое определение исследуемых катионов. Разработана методика селективного химико-биологического определения катионов ртути(II) в смеси катионов тяжелых металлов. Полученные результаты легли в основу оформленной и направленной в Федеральную службу по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам, заявки на патент.

Положения, выносимые на защиту:

- Исследование экстракционных процессов, расчет коэффициентов распределения ионных ассоциатов, определение состава, $K_{уст}$ полученных ионных ассоциатов.
- Применения биологических индикаторов - бактерий *Bacillus subtilis niger* для определения исследуемых катионов. Влияние состава питательной среды на определение.
- Исследование возможности экстракционно-фотометрического и химико-биологического определения катионов цинка, кадмия и ртути(II) при их совместном присутствии, а также в смеси с катионами других тяжелых металлов.

Апробация работы, публикации. Основное содержание работы изложено в 16 работах (заявка на патент – 1, статей – 2, тезисов докладов – 12, материалы доклада - 1). Результаты работы доложены на Международном форуме "Аналитика и аналитики" (Воронеж, 2003), III Российской научной конференции "Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии" (Пермь, 2004), IV Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Саратов, 2003), XIII Российской студенческой научной конференции "Проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Екатеринбург, 2003) а также на 7 молодежных сессиях и конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 137 страницах машинописного текста, включающего 27 рисунков и 28 таблиц, состоит из введения, шести глав,

заключения, выводов, и списка литературы, включающего 141 ссылку.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность доктору химических наук, профессору Туманину Александру Александровичу и кандидату химических наук, доценту Калугину Альберту Александровичу за огромную помощь при выполнении экспериментальной части диссертационной работы, обработке и обсуждении полученных результатов, а также при написании диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В литературном обзоре обоснован выбор объектов анализа –тяжелых металлов II группы побочной подгруппы, изложено токсическое действие, оказываемое выбранной группой металлов на живые организмы. Рассмотрены существующие в настоящий момент методы определения катионов этих элементов в различных объектах. Особое внимание уделено современному уровню развития различных аспектов фотометрического метода анализа и методу с использованием индикаторных организмов.

ГЛАВА 2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные (1М) растворы солей исследуемых катионов готовились растворением соответствующих навесок солей в дистиллированной воде. Использовались реактивы марок х.ч. и ч.д.а. Взвешивание навесок проводилось на аналитических весах марки ВЛА-200 М, с точностью $\pm 0,0002\text{г}$. Рабочие растворы меньшей концентрации готовили последовательным разбавлением непосредственно перед использованием.

Концентрации катионов в приготовленных растворах нитратов кадмия и цинка уточняли комплексонометрическим титрованием раствором трилона Б с индикатором хромогеном черным ЕТ-00. Концентрацию раствора трилона определяли титрованием стандартного раствора ZnSO_4 с тем же индикатором. Концентрацию нитрата ртути(II) в растворе, уточняли титрованием 0,1М фиксанальным раствором соляной кислоты с аргентитовым электродом с помощью pH-милливольтметра - 121.

Величину pH ацетатно-аммиачных буферных растворов контролировали на милливольтметре pH – 121. Индикаторным электродом являлся стеклянный электрод ЭСЛ 63-07, в качестве электрода сравнения использовался хлорид-серебряный электрод. Точность определения составляла $\pm 0,05$ ед. pH.

Оптическую плотность экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-46. в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Все органические растворители перед экстракцией насыщали водой, а воду – соответствующим экстрагентом для устранения влияния растворимости воды в экстрагенте, а экстрагента – в воде.

В качестве биологических тест-объектов, использовали суточные культуры споровых микроорганизмов, растущих на рыбном питательном агаре при температуре $(38\pm 2)^\circ\text{C}$. Контроль чувствительности используемых тест-объектов проводили не реже одного раза в квартал по отношению к модельному токсиканту - бихромату калия.

В предлагаемой *микробиологической методике* в качестве индикаторных организмов использованы бактерии *Bacillus subtilis niger*. Для определения, в чашки Петри помещалась питательная среда, на поверхность которой высевались бактерии путем равномерного распределения суспензии бактериальных клеток по поверхности. В питательной среде вырезались лунки, в которые помещались исследуемые растворы.

ры. Определение катионов проводилось по диаметру зон подавления роста бактерий, которые образовывались вокруг лунок, в которые вводились исследуемые растворы.

Существует пропорциональная зависимость между концентрацией введенного исследуемого раствора и аналитическим сигналом. По мере увеличения концентрации раствора наблюдается увеличение диаметра зоны подавления роста бактерий. Диаметр измеряли через сутки после начала эксперимента.

Предлагаемая *методика экстракционно-фотометрического определения* исследуемых катионов заключается в следующем. В делигельную воронку с притертой пробкой последовательно вводили раствор соли исследуемого металла, буферный раствор, раствор реагента, краситель и экстрагент. Содержимое делительных воронок перемешивали с помощью механической мешалки. Экстракт фотометрировали на фоне раствора сравнения. Для приготовления раствора сравнения использовали все указанные реагенты, кроме соли металла.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ Zn(II), Cd(II), Hg(II) БИОЛОГИЧЕСКИМ МЕТОДОМ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Результаты определения ртути(II)

Питательная среда имеет определенный состав белков, углеводов, минеральных веществ. Меняя соотношение компонентов последней, можно варьировать ее свойства и, как следствие, метрологические характеристики метода.

Для исследования нами выбраны три питательных среды: триптофозный, картофельный и картофельно-морковный агара. Триптофозный агар наиболее богат питательными веществами, картофельно-морковный – наименее питательен. Картофельный агар занимает промежуточное положение.

Получены данные о подавлении роста бактерий *Bacillus subtilis niger* под влиянием катионов ртути(II) в этих питательных средах. По полученным результатам построены градуировочные зависимости в координатах "D (мм) - $c_{\text{Hg(II)}}(\text{мг/л})$ " и найдены минимально определяемые концентрации ртути(II) $C_{\text{н}}$, мг/л. Результаты представлены в табл.1

Таблица 1

Минимально определяемая концентрация ртути(II)
в различных питательных средах (n=6; P=0,95)

Питательная среда	$C_{\text{н}}$, мг/л
Триптофозный агар	1·10
Картофельный агар	$5\cdot10^{-2}$
Картофельно-морковный агар	$1\cdot10^{-2}$

Установлено, что лучшим по чувствительности для определения малых содержаний ртути(II) биологическим методом является картофельно-морковный агар. Эта питательная среда и использовалась в дальнейшем.

Уравнение градуировочной зависимости для определения катионов ртути(II) имеет вид:

$$D = (20,7 \pm 1,1) \cdot C_{\text{Hg(II)}}$$

Предел обнаружения составляет 0,005мг/л, $C_{\text{н}}$ – минимально определяемая концентрация ртути(II) 0,01 мг/л ($S_r=0,33$).

Методики протестированы с использованием растворов ртути(II), приготовленных из стандарта-тигра $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 1,00мг/см³ в 1М HNO_3 . Полученные результаты представлены в табл.2

Таблица 2

Результаты тестирования биологической методики определения катионов ртути(II) с использованием стандартного раствора нитрата ртути(II) ($n=6$; $P=0,95$)

Введено, мг/л	Определено, мг/л	s_r
0,02	0,025±0,007	0,27
0,05	0,06±0,01	0,16
0,12	0,11±0,01	0,10
0,5	0,48±0,03	0,07
0,75	0,75±0,04	0,05
1,2	1,15±0,07	0,05

Из табл 2 видно, что при концентрации катионов ртути(II) 0,1 мг/л и более вышеизложенная методика позволяет получать хорошо воспроизводимые результаты, погрешность не превышает 10%.

При определении содержания катионов ртути(II) в природных объектах, необходимо учитывать наличие в пробе других ионов и их возможное мешающее влияние на определение. За мешающее влияние принимали увеличение диаметра зоны подавления роста бактерий, значение которого выходит за пределы доверительного интервала для данной концентрации ртути(II). Результаты представлены в табл.3

Таблица 3

Допустимые мольные количества посторонних ионов
при определении катионов ртути(II)

Ион	$C_{\text{ион}}/C_{\text{Hg(II)}}$
SCN^-	1 : 3
Br^-	1 : 2·10
Cl^-	1 : 8·10
SO_4^{2-}	1 : 8·10
Pb^{2+}	1 : 0,5
Cd^{2+}	1 : 0,6
Zn^{2+}	1 : 1
Ni^{2+}	1 : 2
Fe^{3+}	1 : 2·10
Al^{3+}	1 : 2·10
Cu^{2+}	1 : 2·10
Ba^{2+}	1 : 1·10 ²
Ca^{2+}	1 : 3·10 ²
Na^+	1 : 4·10 ³
K^+	1 : 4·10 ³

Выбор исследованных катионов и анионов объясняется следующим: катионы тяжелых металлов часто сопутствуют ртути(II), а кальций, алюминий, натрий, хлорид-ионы характеризуются большой распространенностью в природе. Найдены предельные отношения концентрации катионов ртути и мешающих ионов, при которых мешающее влияние еще не наблюдается. Исследование показало, что наиболее мешающими ионами при использовании биологического метода являются кадмий, цинк, никель, свинец и роданид-ионы. Поэтому необходимым условием определения ка-

тионов ртути по предлагаемой биологической методике, является удаление мешающих ионов из анализируемой смеси или их маскирование.

3.2. Результаты определения цинка(II) и кадмия(II)

Биологическое определение катионов цинка и кадмия проводилось также, как в случае катионов ртути(II). В качестве питательной среды также использовался картофельно-морковный агар. Уравнения градуировочных зависимостей для определения катионов Zn(II) и Cd(II) имеют вид:

$$D = (1,15 \pm 0,08) \cdot C_{Zn(II)}, \quad D = (2,4 \pm 0,1) \cdot C_{Cd(II)}$$

Пределы обнаружения катионов Zn(II) и Cd(II) составляют соответственно 0,08 и 0,04 мг/л. Правильность предлагаемой методики проверялась с использованием стандартных растворов цинка(II) и кадмия(II). Результаты определения представлены в табл.4.

Таблица 4
Результаты тестирования биологической методики определения катионов цинка(II) и кадмия(II) ($n=6; P=0,95$)

Введено Zn(II), мг/л	Определено Zn(II), мг/л	s_r	Введено Cd(II), мг/л	Определено Cd(II), мг/л	s_r
0,65	0,63 \pm 0,15	0,23	0,22	0,27 \pm 0,07	0,26
0,91	0,85 \pm 0,15	0,17	0,6	0,6 \pm 0,1	0,15
3,9	4,6 \pm 0,5	0,11	1,1	1,1 \pm 0,1	0,10
6,5	6,3 \pm 0,4	0,07	5,6	5,5 \pm 0,4	0,07
15,6	16,1 \pm 0,9	0,06	9,0	8,7 \pm 0,5	0,06
19,5	20,5 \pm 1,1	0,05	11,2	11,2 \pm 0,5	0,06

Из табл.4, видно, что вышеизложенная методика определения катионов цинка и кадмия, позволяет получать хорошо воспроизводимые результаты.

Исследование мешающего влияния посторонних ионов проводилось также как и для катионов ртути(II). Результаты представлены в табл 5

Таблица 5
Допустимые мольные количества посторонних ионов при определении катионов цинка(II) и кадмия(II)

Катион	$C_{Zn(II)}/C_{\text{меш}}$	$C_{Cd(II)}/C_{\text{меш}}$
Hg^{2+}	1:0,1	1:0,1
Zn^{2+}	-----	1:0,1
Cd^{2+}	1:0,1	-----
Pb^{2+}	1:0,5	1:0,5
Ni^{2+}	1:0,5	1:0,5
Al^{3+}	1:2 \cdot 10	1:2 \cdot 10
Fe^{3+}	1:2 \cdot 10	1:2 \cdot 10
Cu^{2+}	1:2 \cdot 10	1:2 \cdot 10
Ba^{2+}	1:2 \cdot 10 ²	1:2 \cdot 10 ²
Ca^{2+}	1:3 \cdot 10 ²	1:3 \cdot 10 ²
K^{+}	1:3 \cdot 10 ³	1:3 \cdot 10 ³
Na^{+}	1:4,5 \cdot 10 ³	1:4,5 \cdot 10 ³
SCN^{-}	1:5	1:5
Br^{-}	8 \cdot 10	8 \cdot 10
Cl^{-}	8 \cdot 10	8 \cdot 10
SO_4^{2-}	1 \cdot 10 ²	1 \cdot 10 ²

Исследование показало, что наибольшее мешающее влияние на определение катионов цинка оказывают ртуть, кадмий, никель, свинец. При определении кадмия мешающее влияние оказывают катионы таких металлов, как цинк, ртуть, свинец, никель. Из выбранных анионов наибольшее влияние оказывают роданид-ионы, что вероятно объясняется их относительно высокой токсичностью.

Таким образом, уменьшение питательности среды способствует повышению чувствительности определения. Это объясняется большей зоной подавления роста индикаторных организмов на менее питательной среде при равных концентрациях, а следовательно повышается чувствительность и точность анализа. Это позволило нам уменьшить погрешность определения и снизить предел обнаружения практически на порядок.

ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ

Как указывалось выше, рассматриваемые катионы достаточно легко образуют комплексы различного состава. Нами разработаны экстракционно-фотометрические методики определения катионов цинка(II), кадмия(II) и ртути(II), основанные на образовании их анионных комплексов, которые с катионным красителем, образуют ионные ассоциаты, экстрагируемые из водной фазы неполярным растворителем, с последующим фотометрированием экстракта.

4.1. Экстракционно-фотометрическое определение катионов ртути (II)

В качестве лигандов для получения ацидокомплексов ртути нами рассмотрены анионы: α-аланина, лимонной и глутаминовой кислот, пирокатехина, J^- , Cl^- , Br^- . С этими анионами катионы ртути(II) образуют достаточно устойчивые комплексы.

При определении ртути(II) лучшие результаты получены при использовании бромид-ионов. Несмотря на более устойчивые иодидные комплексы ртути(II), применение иодид-ионов невозможно из-за высокого значения оптической плотности контрольного опыта, обусловленного образованием прочного иодида астрафлоксина, который переходит в органическую фазу.

Изучено влияние молярного избытка KBr на оптическую плотность экстракта ионного ассоциата. Установлено, 50-ти кратного молярного избытка KBr вполне достаточно для практически полного связывания катионов ртути(II). При дальнейшем увеличении избытка лиганда, оптическая плотность экстракта остается постоянной.

Нами изучена возможность применения следующих катионных красителей: катионный оранжевый J , катионный розовый 2С, катионный красный 2С, катионный синий, малахитовый зеленый, родамин 6Ж, родамин С, астрафлоксин, бриллиантовый зеленый. Выбор красителя основывался на том, что экстракт ионного ассоциата должен быть устойчивым и иметь наибольший молярный коэффициент светопоглощения. Наилучшие результаты получены при использовании астрафлоксина (табл.6). Как следует из данных табл.6 наибольшую оптическую плотность имеют экстракты ионных ассоциатов, образованных красителями астрафлоксином и бриллиантовым зеленым. Однако применение астрафлоксина позволяет получить более устойчивый ионный ассоциат.

Таблица 6

Влияние природы красителя на значение оптической плотности экстракта ионного ассоциата $[\text{HgBr}_3]^{\cdot}\text{K}^+$

Краситель	A_{max}	Устойчивость ИА во времени, мин
Астрафлоксин	0,56	120
Бриллиантовый зеленый	0,43	30
Малахитовый зеленый	0,34	25
Родамин С	0,28	25
Родамин 6Ж	0,23	25
Катионный синий	0,20	10
Катионный красный 2С	0,15	5
Катионный розовый 2С	0,11	5
Катионный оранжевый Ж	0,08	5

Избыточное количество красителя необходимо для смещения равновесия в сторону образования ионного ассоциата. Нами изучено влияние молярного избытка астрафлоксина на оптическую плотность экстрактов ионного ассоциата ртути(II).

Показано, что 50-и кратного молярного избытка астрафлоксина достаточно для получения удовлетворительных результатов. Большие молярные избытки не оказывают влияния на результаты определение ртути (II).

Вклад в формирование аналитического сигнала вносят несколько одновременно идущих процессов, на которые может влиять изменение кислотности среды. Это диссоциация красителя, образование и экстракция ионного ассоциата. Поэтому экспериментальные данные о зависимости оптической плотности экстрактов ионных ассоциатов от кислотности водной фазы важны для нахождения оптимальных условий определения. Влияние кислотности водной фазы на значение оптической плотности экстрактов ионных ассоциатов представлено на рис.1

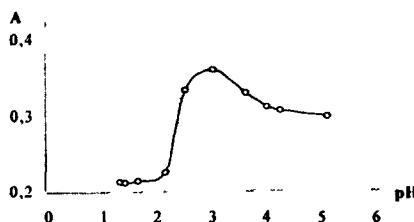


Рис.1 Влияние pH водной фазы на оптическую плотность бензольных экстрактов $[\text{HgBr}_3]^{\cdot}\text{AF}^+$, 0,2 мг/л Hg(II)

Из рис.1 следует, что при экстракционно-фотометрическом определении ртути (II) по реакции с астрафлоксином оптимальным является значение pH равное 3,0. Это можно объяснить тем, что в более кислой среде вероятно образуются бромидные комплексы ртути(II) другого состава, а при увеличении pH начинается процесс гидролиза красителя и ионов ртути(II).

Для извлечения образующихся ионных ассоциатов в качестве экстрагентов, исследованы бензол, толуол, четыреххлористый углерод, хлороформ. Экстракция более полярными растворителями, чем бензол протекает со значительным извлечением красителя. Установлено, что применение бензола, дает наилучшие результаты.

Для изучения устойчивости экстрактов во времени измеряли значение оптической плотности экстрактов ионных ассоциатов в течение 2ч с интервалом 5 мин. За указанное время оптическая плотность снижается не более чем, на 10% от первоначального значения.

Состав, полученного ионного ассоциата определяли методом Бента-Френча. Установлено, что ионный ассоциат образован однозарядным анионным бромидным комплексом ртути(II) и однозарядным катионом астрафлоксина в соотношении 1:1. Таким образом формула ионного ассоциата $[HgBr_3]^+AF^+$.

Коэффициент распределения и степень извлечения являются одними из важных величин в теории экстракционного распределения и их экспериментальное определение необходимо для более точного представления и понимания процесса экстракции. Кроме того, эти величины позволяют выбирать оптимальные условия проведения анализа. Для нахождения коэффициента распределения и определения степени извлечения ионного ассоциата $[HgBr_3]^+AF^+$ из водной фазы, проводилась последовательная многократная (семикратная) экстракция и измерение оптических плотностей экстрактов на фоне контрольного образца.

Результаты представлены в табл.7. Значения коэффициента распределения и степени извлечения при изменении концентрации ртути(II) в несколько раз, остаются практически постоянными.

Таблица 7

Значения коэффициента распределения (D) и степени извлечения (E,%) ионного ассоциата $AF[HgBr_3]$ при разных концентрациях ртути(II) в растворе.

$C_{Hg(II)}$, мг/л	D	E, %
0,05	67±3	86±5
0,1	68±3	87±5
0,2	68±3	88±5
0,4	67±3	87±5

Экстракцию в рассматриваемой системе можно охарактеризовать константой экстракции K_{ex} :

$$K_{ex} = \frac{[HgBr_3]Af}{[HgBr_3][Af^+]} = K_D \cdot K_{уст.} \text{ где}$$

$K_D = \frac{[HgBr_3]Af}{[HgBr_3]Af}$ – константа распределения ионного ассоциата

$K_{уст.} = \frac{[HgBr_3]Af}{[HgBr_3][Af^+]}$ – константа устойчивости ионного ассоциата

Значение константы экстракции K_{ex} рассчитывали используя данные метода Бента-Френча. Так как значение коэффициента распределения(D) не изменяется при изменении концентрации ртути(II), можно считать его равным константе распределения K_D . Следовательно $K_{уст.} = K_{ex} / D$.

В табл.8 представлены значение K_{ex} , $K_{уст.}$ ионного ассоциата ртути(II) для нескольких концентраций ртути(II).

Таблица 8

Значения K_{ex} , K_{ex} и состав ионного ассоциата при разных концентрациях Hg^{2+}

$C_{\text{Hg(II)}}, \text{мг/л}$	K_{ex}	K_{ex}	Состав ионного ассоциата
0,05	$(6,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(4,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	1:1
0,1	$(6,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(4,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	1:1
0,2	$(6,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(4,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	1:1
0,4	$(6,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(4,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	1:1

Как следует из данных табл 8 состав получаемого ионного ассоциата и значения константы устойчивости остаются постоянными в указанном диапазоне концентраций ионов ртути(II). Из представленных результатов следует, что образующийся ионный ассоциат обладает достаточной устойчивостью.

Для определения катионов ртути(II) построена градуировочная зависимость Уравнение зависимости имеет вид $A = (3,1 \pm 0,2) \cdot C_{\text{Hg(II)}}$.

Предел обнаружения, $C_{\text{min 0,99}}$ составляет 0,006 мг/л. молярный коэффициент светопоглощения $(9,6 \pm 0,5) \cdot 10^4 \text{ л/(моль}\cdot\text{см)}$.

Правильность предлагаемой методики проверялась с использованием растворов ртути(II), приготовленных из стандарт-титра ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$). Определение проводили по вышеописанной методике.

Таблица 9

Результаты определения катионов ртути(II) ($n=6; P=0,95$)

Введено, мг/л	Определено, мг/л	S_r
0,050	$0,055 \pm 0,007$	0,12
0,10	$0,105 \pm 0,007$	0,07
0,20	$0,19 \pm 0,01$	0,05
0,25	$0,26 \pm 0,01$	0,05
0,30	$0,29 \pm 0,01$	0,04
0,350	$0,355 \pm 0,017$	0,04
0,40	$0,39 \pm 0,02$	0,04

Анализируемая проба наряду с определяемым компонентом может содержать ряд других элементов, поэтому нами было исследовано их мешающее влияние на определение ионов Hg(II) . Результаты исследования приведены в табл.10

Таблица 10

Предельно допустимые молярные избытки посторонних ионов

Катион	$C_{\text{Hg2+}}/C_{\text{меш}}$
Cu^{2+}	$1:5 \cdot 10^2$
Al^{3+}	$1:5 \cdot 10^2$
Ca^{2+}	$1:5 \cdot 10^2$
Cd^{2+}	$1:6 \cdot 10^2$
Pb^{2+}	$1:6 \cdot 10^2$
Co^{2+}	$1:6 \cdot 10^2$
Ni^{2+}	$1:6 \cdot 10^2$
Zn^{2+}	$1:6 \cdot 10^2$
Fe^{3+}	$1:1 \cdot 10^3$
Na^+	$1:4,5 \cdot 10^3$

Из табл.10 видно, что мешающее влияние катионов наиболее часто сопутствующих ртути(II) в анализируемых пробах, начинает сказываться при более чем при

500 кратных молярных избытках по отношению к содержанию ртути(II). Влияние таких анионов, как NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- сказывается при более, чем тысячекратном их молярном избытке по отношению к содержанию исследуемых катионов ртути(II).

4.2. Экстракционно-фотометрическое определение катионов цинка(II) и кадмия(II)

В качестве *лигандов* для получения отрицательно заряженных комплексов цинка нами рассмотрены анионы: лимонной и глутаминовой кислот, пирокатехина, OH^- , Cl^- . Для кадмия – анионы: α -аланина, β -фенил- α -аланина, лимонной кислоты, J^- , Cl^- .

Наши исследования показали, что для кадмия(II) оптимальным является применение Гионов, в случае катионов цинка(II) – гидроксидных ионов. Использование лимонной и глутаминовой кислот в качестве лигандов не приемлемо, так как маловероятно образование ионных ассоциатов, экстрагирующихся неполярными экстрагентами. Применение более полярных экстрагентов приводит к значительному извлечению красителя. Ионные ассоциаты для кадмия(II), в состав которых входят анионы α -аланина и β -фенил α -аланина, пирокатехина и хлорид-ионы неустойчивы (окраска экстрактов исчезает через 15 мин) и характеризуются низкими значениями молярного коэффициента светопоглощения.

Использование 50-кратного молярного избытка KJ и 100-кратного молярного избытка KOH по отношению к содержанию катионов кадмия и цинка, соответственно, достаточно для получения воспроизведимых результатов. Большие избытки иодид- и гидроксид-ионов не оказывают мешающего влияния на определение.

Изучена возможность применения для определения катионов цинка, кадмия и ртути(II) ряда катионных *красителей*: катионный оранжевый Ж , катионный розовый 2C , катионный красный 2C , катионный синий, малахитовый зеленый, родамин 6Ж , родамин C , астрафлоксин, бриллиантовый зеленый.

Всем перечисленным выше требованиям к красителям наиболее полно удовлетворяют бриллиантовый зеленый и астрафлоксин. Ионные ассоциаты образованные этими красителями устойчивы во времени и характеризуются большими значениями оптической плотности. Однако, как будет показано ниже, для получения удовлетворительных результатов, необходимо поддерживать pH водной фазы 9-11. Астрафлоксин в таких условиях образует незаряженную гидроксоформу хорошо извлекаемую неполярным органическим растворителем. Бриллиантовый зеленый, по-видимому, образует аналогичную форму в более щелочной среде, так как экстракт холостого опыта в данных условиях практически бесцветен. Таким образом, в качестве красителя нами был выбран бриллиантовый зеленый.

Для получения удовлетворительных результатов достаточно 100-кратного молярного избытка бриллиантового зеленого по отношению к содержанию катионов кадмия и цинка. Дальнейшее увеличение содержания красителя не влияет на определение катионов.

При определении содержания катионов цинка и кадмия с красителем бриллиантовым зеленым, необходимо поддерживать pH равное 11,0 и 9,0 соответственно (рис.3,4).

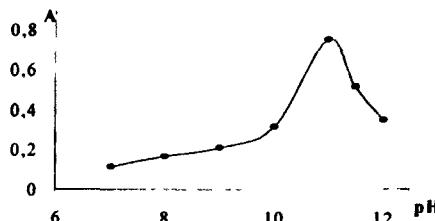


Рис.3 Влияние pH водной фазы на оптическую плотность бензольных экстрактов ионного ассоциата цинка (0,6 мг/л Zn(II))

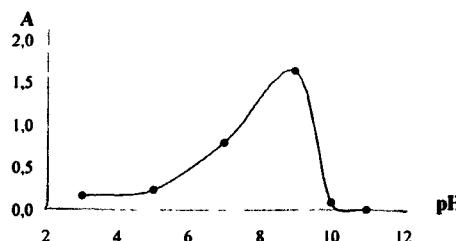


Рис.4 Влияние pH водной фазы на оптическую плотность бензольных экстрактов ионного ассоциата кадмия (0,3 мг/л Cd(II))

Результаты экстракционно-фотометрического определения катионов цинка и кадмия в виде ионных ассоциатов их ацидокомплексов с катионным красителем бриллиантовым зеленым зависит от кислотности водной фазы в большей степени, чем определение ртути(II). На рис.3,4 наблюдается резкий максимум, в отличие от подобной зависимости для ионов ртути, представленной на рис.1. Это объясняется разницей в устойчивости получаемых ионных ассоциатов.

В качестве *экстрагента* использовали бензол. Величина оптической плотности бензольных экстрактов ионных ассоциатов сохраняется в течении 2ч. За указанное время значение оптической плотности снижается не более чем, на 10% от первоначального значения.

Состав ионных ассоциатов соответствует 1:1, их формулы имеют вид: $[Zn(OH)_3]BZ$ и $[CdJ_3]BZ$.

Экспериментально определены коэффициент распределения и степень извлечения ионных ассоциатов кадмия и цинка бензолом из водной фазы. При изменении концентраций катионов значения коэффициента распределения и степени извлечения остаются постоянными (табл. 11).

Таблица 11

Значения коэффициентов распределения (D) и степени извлечения (E,%) ионных ассоциатов $[Zn(OH)_3]BZ$ и $[CdJ_3]BZ$ при разных концентрациях катионов Zn^{2+} и Cd^{2+} .

$C_{Zn(II)}$, мг/л	D	E, %	$C_{Cd(II)}$, мг/л	D	E, %
0,2	32 ± 2	76 ± 4	0,1	40 ± 3	80 ± 4
0,4	28 ± 2	74 ± 4	0,3	38 ± 2	79 ± 4
0,6	30 ± 2	75 ± 4	0,5	42 ± 2	81 ± 4

Расчет констант устойчивости ионных ассоциатов цинка(II) и кадмия(II) показал, что они практически равны между собой и составляют величину, на порядок меньшую, чем $K_{y,ct}$ ионного ассоциата ртути $AF[HgBr_3]$. Причиной указанных результатов возможно является большая устойчивость получаемых анионных комплексов $HgBr_3^-$.

Таблица 12
Величины констант устойчивости и состав ионных ассоциатов цинка и кадмия при разных концентрациях Zn^{2+} и Cd^{2+} .

$C_{Zn(II)}$, мг/л	$K_{y,ct}$	состав ионного ассоциата	$C_{Cd(II)}$, мг/л	$K_{y,ct}$	состав ионного ассоциата
0.2	$(3.4 \pm 0.2) \cdot 10^2$	1:1	0,1	$(4.2 \pm 0.2) \cdot 10^2$	1:1
0.4	$(3.0 \pm 0.2) \cdot 10^2$	1:1	0,3	$(4.5 \pm 0.2) \cdot 10^2$	1:1
0.6	$(3.5 \pm 0.2) \cdot 10^2$	1:1	0,5	$(4.1 \pm 0.2) \cdot 10^2$	1:1

Как видно из табл.12, при изменении концентрации катионов $Zn(II)$, $Cd(II)$ константы устойчивости и состав ассоциатов остаются постоянными.

Для определения катионов были построены градиуровочные зависимости.

Уравнение градиуровочной зависимости для цинка(II) имеет вид $A = (1,23 \pm 0,07) \cdot C_{Zn(II)}$, $C_{min, 0.95} = 0,01$ мг/л.

Молярный коэффициент светопоглощения равен $(2.7 \pm 0,1) \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Градиуровочная зависимость для кадмия(II) описывается уравнением $A = (1,7 \pm 0,1) \cdot C_{Cd(II)}$, $C_{min, 0.95} = 0,01$ мг/л.

Молярный коэффициент светопоглощения равен $(5,1 \pm 0,3) \cdot 10^4$ л/(моль·см).

Правильность методик проверялась с использованием стандартных растворов цинка(II) и кадмия(II). Результаты представлены в табл.13

Таблица 13
Результаты определения катионов цинка(II) и кадмия(II) ($n=6$; $P=0,95$)

Введено $Zn(II)$, мг/л	Определено $Zn(II)$, мг/л	S_r	Введено $Cd(II)$, мг/л	Определено $Cd(II)$, мг/л	S_r
0,16	$0,18 \pm 0,02$	0,11	0,08	$0,08 \pm 0,01$	0,12
0,200	$0,206 \pm 0,015$	0,07	0,12	$0,13 \pm 0,01$	0,07
0,40	$0,38 \pm 0,02$	0,06	0,28	$0,30 \pm 0,02$	0,06
0,52	$0,52 \pm 0,03$	0,05	0,34	$0,33 \pm 0,02$	0,06
0,65	$0,63 \pm 0,02$	0,04	0,56	$0,57 \pm 0,03$	0,05
0,78	$0,76 \pm 0,03$	0,04	0,90	$0,89 \pm 0,04$	0,04

Из табл.13 видно, что с использованием разработанной методики получены хорошо воспроизводимые результаты.

Исследовано мешающее влияние некоторых ионов на определение катионов $Zn(II)$, $Cd(II)$. Результаты приведены в табл.14.

Таблица 14

Допустимые мольные количества посторонних ионов
при определении катионов цинка(II) и кадмия(II).

Катион	$C_{Zn(II)}/C_{мес}$	$C_{Cd(II)}/C_{мес}$
Hg^{2+}	1:0,1	1:0,1
Cd^{2+}	1:0,1	-----
Zn^{2+}	-----	1:0,1
Ni^{2+}	1:3·10	1:3·10
Pb^{2+}	1:5·10	1:5·10
Fe^{3+}	1:5·10	1:5·10
Cu^{2+}	1:5·10	1:2·10 ²
Al^{3+}	1:2·10 ²	1:3·10 ²
Ca^{2+}	1:4·10 ²	1:4·10 ²
Na^+	1:6·10 ²	1:6·10 ²

Из данных табл.14 видно, что наибольшее мешающее влияние на определение катионов цинка оказывают катионы ртути(II), кадмия(II), свинца(II), и никеля(II). При определении кадмия(II), мешающее влияние оказывают катионы таких металлов, как цинк(II), ртуть(II), свинец(II), никель(II). Поэтому необходимым условием определения по предложенным методикам, является удаление мешающих ионов из анализируемой смеси или их маскирование.

ГЛАВА 5. РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ ЦИНКА, КАДМИЯ И РТУТИ(II)

5.1. Химико-биологическое определение ртути(II) в смеси катионов тяжелых металлов

Наряду с исследованием мешающего влияния катионов некоторых металлов на определение катионов ртути, в работе проведено также исследование влияние анионов на определение ртути(II). Такие анионы, как: хлориды, бромиды, иодиды, сульфаты оказывают влияние на состояние системы. Наблюдается образование весьма прочных, более токсичных, чем катионы ртути(II) ацидокомплексов, что приводит к увеличению зоны подавления роста бактерий. Наибольший эффект наблюдается при добавлении галогенид ионов, особенно бромид-ионов. Последнее объясняется образованием прочного бромидного комплекса ртути(II), вероятно более токсичного, чем катионы ртути(II). Увеличение молярного избытка раствора бромида калия сверх сорокакратного не приводит к изменению размеров зоны подавления роста бактерий. Добавление раствора KBr в растворы, содержащие катионы кадмия, цинка, меди, никеля и др., мешающие при определении ртути(II), не вызывает увеличения зоны подавления. Это связано, вероятно, с тем, что указанные катионы, в отличие от катионов ртути(II) не способны образовывать прочных бромидных комплексов.

Вышеизложенное позволило разработать методику селективного химико-биологического определения ртути в присутствии катионов некоторых тяжелых металлов. В растворы с различным содержанием катионов ртути(II) вводили раствор KBr в концентрации не менее сорокакратного молярного избытка, по отношению к ртути(II). По результатам эксперимента построена градуировочная зависимость: "прирост зоны подавления роста бактерий (δD) от $C_{Hg^{2+}}$ (моль/л)". Прирост зоны δD соответствовал разности между диаметрами зон, полученных при использовании бромидного комплекса ртути(II) и катионной формы ртути(II).

Уравнение градуировочного графика имеет вид:

$$\delta D = (1,83 \pm 0,06) \cdot C_{Hg(II)} + (3,6 \pm 0,1).$$

Для определения ртути(II) в присутствии смеси катионов - кадмия, цинка, меди, никеля, свинца, кобальта в растворе, содержащий катионы ртути вводили необходимый объем раствора КBr, и 200 кратные молярные избытки указанных катионов. Из табл. 15 видно, что в смеси указанных катионов ртуть(II) можно определять со средней погрешностью 10 %. При содержании ртути(II) менее 0,1мг/л погрешность определения увеличивается.

Таблица 15

Результаты определения ртути(II) в присутствии смеси 200-кратных избыток ионов цинка, кадмия, меди, никеля, свинца и кобальта ($n=6; P=0,95$)

Введено ртути(II) мг/л	Определено ртути(II), мг/л	S_r
0,05	0,04 \pm 0,01	0,24
0,075	0,075 \pm 0,012	0,15
0,10	0,09 \pm 0,01	0,11
0,50	0,45 \pm 0,04	0,09
0,75	0,77 \pm 0,06	0,08
1,2	1,3 \pm 0,1	0,08

Таким образом, перевод ртути в форму бромидного комплекса, дает возможность селективного химико-биологического определения ртути(II) в присутствии 200 кратного молярного избытка катионов тяжелых металлов (свинца, кадмия, меди, цинка, никеля, кобальта).

Раздельное определение цинка и кадмия с использованием биологических индикаторов не представляется возможным из-за практически одинаковой токсичности и комплексообразующей способности данных катионов.

5.2. Экстракционно-фотометрическое определение цинка(II), кадмия(II), ртути(II) в присутствии посторонних ионов

5.2.1. Определение ртути(II) в присутствии смеси катионов тяжелых металлов

Определение катионов ртути(II) проводилось в присутствии смеси таких катионов как цинк, кадмий, медь, никель, свинец, кобальт, железо. Как следует из табл. 14 эти катионы начинают оказывать влияние на определение при более чем 500 кратном избытке по отношению к содержанию в пробе катионов ртути(II).

Таблица 16

Результаты определения ртути(II) в присутствии смеси 200-кратных избыток ионов цинка, кадмия, меди, никеля, свинца, кобальта, железа ($n=6; P=0,95$)

Введено, мг/л	Определено, мг/л	S_r
0,050	0,055 \pm 0,008	0,14
0,10	0,10 \pm 0,01	0,10
0,200	0,207 \pm 0,015	0,08
0,25	0,26 \pm 0,02	0,07
0,30	0,32 \pm 0,02	0,06
0,35	0,36 \pm 0,02	0,05
0,40	0,41 \pm 0,02	0,04

При определении Hg(II) добавляли 200-кратный молярный избыток всех указанных катионов. В этих условиях их мешающее влияние не наблюдается и можно

получить достоверные результаты, кроме того, не требуется слишком большой избыток реагентов. Из данных табл.16 видно, что в смеси катионов ионы ртути(II) можно определять со средней погрешностью 8%. При содержании ртути(II) менее 0,1мг/л погрешность определения несколько увеличивается.

5.2.2. Определение цинка(II) и ртути(II), кадмия(II) и ртути(II) при совместном присутствии.

Разработана методика раздельного определения ртути(II) и цинка(II), ртути(II) и кадмия(II), основанная на принципе аддитивности оптической плотности. Результаты определения представлены в табл. 17.

Таблица 17

Результаты определения цинка(II) и ртути(II), кадмия(II) и ртути(II)
при совместном присутствии (n=6, P=0,95)

Катион	Введено, мг/л	Определено, мг/л	S _r	Катион	Введено, мг/л	Определено, мг/л	S _r
Hg(II)	0,10	0,09±0,01	0,11	Hg(II)	0,30	0,31±0,02	0,06
Zn(II)	0,35	0,33±0,02	0,07	Cd(II)	0,34	0,35±0,02	0,06
Hg(II)	0,16	0,16±0,01	0,07	Hg(II)	0,10	0,11±0,01	0,09
Zn(II)	0,25	0,27±0,02	0,07	Cd(II)	0,20	0,20±0,01	0,05
Hg(II)	0,25	0,25±0,01	0,05	Hg(II)	0,20	0,20±0,01	0,06
Zn(II)	0,16	0,16±0,02	0,11	Cd(II)	0,10	0,11±0,01	0,04
Hg(II)	0,40	0,42±0,02	0,05	Hg(II)	0,40	0,39±0,02	0,05
Zn(II)	0,16	0,17±0,02	0,10	Cd(II)	0,07	0,067±0,008	0,12

Из табл.17 видно, что с помощью предложенной методики катионы ртути(II) и цинка(II), ртути(II) и кадмия(II) можно определять раздельно при совместном присутствии с погрешностью около 10%.

Раздельное определение катионов кадмия и цинка при их совместном присутствии в принятых условиях эксперимента, не представляется возможным. Последнее обусловлено тем, что значения констант устойчивости комплексов рассматриваемых катионов близки.

ГЛАВА 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ ЦИНКА, КАДМИЯ И РТУТИ(II) В РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТАХ

6.1. Определение ртути(II) в строительных материалах

Разработанная методика экстракционно-фотометрического определения ртути(II) использована для анализа загрязненных ртутью строительных материалах .

Таблица 18

Результаты определения ртути(II) в строительных материалах

Образец	Градуировочный график (n=6, P=0,95)		Данные областного центра гостехнадзора, мг/кг
	Определено, мг/кг	S _r	
Кирпич	5,3±0,4	0,07	5
Плитка керамическая	6,5±0,5	0,08	6
Песок	6,0±0,4	0,06	6

Из данных табл.18 следует, что погрешность определения по предлагаемой методике не превышает 8%.

6.2. Определение цинка(II) в биологически активной добавке «Дискавери»

Методика экстракционно-фотометрического определения цинка(II) использована для определения цинка(II) в биологически активной добавке (БАД) «Дискавери» (Производитель: ООО Апт Лайф, г.Томск. Паспортные данные: 3мг Zn(II)/табл., m(табл)=0,5г).

Результаты представлены в табл.19

Таблица 19

Определение катионов цинка в биологически активной добавке по градуировочному графику и методом добавок. (n=6, P=0,95)

Образец, №	Метод градуировочного графика			Метод добавок			$F_{эксп}$	$F_{таб}$	$t_{эксп}$	$t_{таб}$				
	Определено		S_r	Определено		S_r								
	мг	мг/г		мг	мг/г									
1	2,8±0,2	5,5±0,4	0,07	2,7±0,2	5,4±0,4	0,07	1,1	5,1	0,90	3,17				
2	1,8±0,1	5,8±0,3	0,06	1,8±0,1	5,9±0,3	0,06	1,0	5,1	0,00	3,17				
3	1,15±0,08	5,7±0,4	0,07	1,2±0,1	5,7±0,4	0,08	1,4	5,1	0,98	3,17				

Для анализа результатов полученных двумя методами использовали распределение Фишера (F -распределение). Для двух выборочных совокупностей с дисперсиями δ_1 и δ_2 и числом степеней свободы $f_1=n_1-1$ и $f_2=n_2-1$ рассчитывали $F_{эксп}=\delta_1/\delta_2$, ($\delta_1>\delta_2$). Сравнение $F_{эксп}$ с $F_{таб}$ показывает, что для данных образцов $F_{эксп} < F_{таб}$. Таким образом, можно сделать вывод, что расхождение между дисперсиями незначимо.

Для того, чтобы выяснить есть ли статистически значимая разница в результатах анализа, полученными методом градуировочного графика и методом добавок использовали t -распределение.

Рассчитывали среднее взвешенное двух дисперсий:

$$\bar{s}^2 = \frac{(n_1 - 1)\delta_1 + (n_2 - 1)\delta_2}{n_1 + n_2 - 2},$$

$$t_{эксп} = \frac{\bar{x} - \bar{z}}{\sqrt{\bar{s}^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

Сравнение $t_{эксп}$ и $t_{таб}$ при числе степеней свободы $f=n_1+n_2-2$ и уровне значимости $p=0,01$, показывает, что $t_{эксп} < t_{таб}$. Следовательно, расхождение между средними незначимо и обе выборочные совокупности принадлежат к одной генеральной совокупности.

Результаты обоих методов можно рассматривать как результаты одной выборки. Погрешность определения не превышает 8%.

6.3. Определение кадмия(II) в искусственно синтезированных сорбентах

Исследована возможность использования разработанной методики экстракционно-фотометрического определения кадмия(II) для анализа искусственно синтезированных сорбентов. Результаты исследования представлены в табл. 20

Таблица 20
Определения катионов кадмия(II) в искусственно синтезированных сорбентах по градуировочному графику и методом добавок. ($n=6, P=0,95$)

Сорбент	Метод градуировочного графика		Метод добавок		$F_{эксп}$	$F_{табл}$	$t_{эксп}$	$t_{табл}$
	Определено, мг/г	S_r	Определено, мг/г	S_r				
$Cd_{0,5}Ti_2(PO_4)_3$	120±9	0,08	123±10	0,08	1,1	5,1	0,53	3,17
$Cd_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$	102±8	0,08	98±10	0,09	1,2	5,1	0,82	3,17

Из табл. 20 видно, что расхождение между данными, полученными методом градуировочного графика и методом добавок, незначимо. Результаты обоих методов можно рассматривать как результаты одной выборки. Погрешность определения в среднем не превышает 9%.

Достоверность результатов, полученных при определении катионов цинка, кадмия, ртути(II) в различных объектах проверена сравнением с данными атомно-абсорбционного метода. Результаты представлены в табл. 21

Таблица 21
Результаты определения цинка(II), кадмия(II) и ртути(II) в анализируемых пробах по разработанным методикам и атомно-абсорбционным методом ($n=6, P=0,95$)

Образец	Разработанная методика		Метод ААС		$F_{эксп}$	$F_{табл}$	$t_{эксп}$	$t_{табл}$
	Определено	S_r	Определено	S_r				
Кирпич	Hg(II)	5,3±0,4 мг/кг	0,07	5,5±0,4 мг/кг	0,07	1,1	5,1	0,91
Сорбент	Cd(II)	102±8 мг/г	0,08	98±7 мг/г	0,07	1,4	5,1	0,92
БАД	Zn(II)	5,8±0,3 мг/г	0,06	6,0±0,4 мг/г	0,07	1,5	5,1	0,90
								3,17

Из табл. 21 видно, что расхождение между данными, полученными по разработанным методикам экстракционно-фотометрического метода и методом ААС, незначимо. Результаты обоих методов можно рассматривать как результаты одной выборки.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика биологического определения катионов цинка, кадмия и ртути в водных растворах с применением в качестве аналитических индикаторов бактерий *Bacillus subtilis niger* и питательной среды – картофельно-морковного агара. Пределы обнаружения составляют 0,02; 0,01 и 0,005 мг/л для цинка(II), кадмия(II) и ртути(II) соответственно. Разработана методика селективного химико-биологического определения ртути(II) на фоне ряда катионов тяжелых металлов, основанная на образовании прочного и токсичного бромидного комплекса ртути(II).

2 Определен состав, константа устойчивости ионных ассоциатов гидроксокомплексов цинка(II) с бриллиантовым зеленым, иодидных комплексов кадмия(II) с бриллиантовым зеленым и бромидных комплексов ртути(II) с астрафлоксином. Установлено, что во всех исследуемых ионных ассоциатах отношение концентраций катионной и анионной частей соответствует 1:1.

3 Рассчитаны коэффициенты распределения полученных ионных ассоциатов. Они составляют соответственно (30±2) для цинка, (40±3) для кадмия и (68±3) для ртути.

4 Разработаны методики экстракционно-фотометрического определения катионов цинка, кадмия и ртути. Пределы обнаружения составляют соответственно 0,01, 0,01 и 0,006 мг/л.

5 Исследовано взаимное влияние изучаемых ионов и влияние других катионов тяжелых металлов на результаты определения. По результатам исследования разработана методика селективного экстракционно-фотометрического определения ртути в присутствии смеси 200-кратных избыточных ионов цинка, кадмия, меди, никеля, свинца, кобальта. Разработаны методики раздельного определения катионов ртути и цинка, а также ртути и кадмия при совместном присутствии.

6. С применением разработанных методик проведен анализ проб строительных материалов, сорбентов и биологических добавок на содержание ртути, кадмия и цинка соответственно. Показано, что предложенные методики экстракционно-фотометрического определения катионов цинка, кадмия и ртути могут применяться для анализа реальных объектов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Заявка «Селективный способ определения ртути с использованием биологических индикаторов» / А.Д.Зорин, В.Ф.Занозина, А.А. Калугин, М.В. Королева №2004100516, заявлено 05.01.2004.
2. Королева, М.В. Определение ртути(II) биологическим и фотометрическим методами / М.В. Королева, А.А. Калугин, А.А. Туманов, А.Д. Зорин // Аналитика и контроль. – 2003. – Т. 7, №3. – С. 262-266 .
3. Цианиновый краситель астрафлоксин - реагент для селективного экстракционно-фотометрического определения микроколичеств ртути(II) / М.В. Королева [и др.] // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т. 60, №9. – С. 917-920.
- 4 Крестьянинов, П.А. Биологические методы в Аналитической химии / П.А. Крестьянинов, О.В. Крюкова, М.В. Королева // Актуальные проблемы естествознания: докл. XV межвуз. студ. конф., Москва – Нижний Новгород, 20 апреля. 2001. – С.39.
5. Туманов, А.А. Совместное действие тяжелых металлов на бактерии при определении их катионов биологическим методом анализа / А.А. Туманов, П.А. Крестьянинов, М.В. Королева // Аналитика и аналитики: докл. Междунар. форума, Воронеж, 2 – 6 июня. 2003. – С.121.
6. Королева, М.В. Разработка биологических методов определения ртути в водных растворах/ М.В. Королева // Актуальные проблемы естествознания: докл. XVI межвуз. студ. конф., Москва – Нижний Новгород, 20 - 21 апр. 2002. – С.110.
7. Некоторые катионные красители как реагенты для экстракционно-фотометрического определения ртути(II) в водных растворах/ А.В. Ерохин, И.В. Рожкина, М.В. Королева, А.А. Калугин // докл. VI конференции молодых ученых химиков Нижнего Новгорода, Нижний Новгород, 14 – 16 мая. 2003. – С.31 – 32.
8. Королева, М.В. Определение ртути(II) биологическим методом / М.В. Королева, А.А. Калугин, А.Д. Зорин // докл. VIII Нижегородской сессии молодых ученых, Ниж-

ний Новгород, 20 – 25 апр. 2003. – С.152 – 153.

9. Калугин, А.А. Экстракционно-фотометрическое определение микроколичеств ртути(II) с астрафлоксином в водных растворах/ А.А. Калугин, М В. Королева, А.В Ерохин // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: докл XIII росс студ научной конф., Екатеринбург, 28 сент. 2003. – С.268.

10 Определение ртути(II) биологическим и фотометрическим методами в водных растворах/ А.А Калугин, М В Королева, И В. Рожкина, О.А Лакеева // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: докл. XIII росс студ научной конф., Екатеринбург, 28 сент. 2003. – С. 274.

11 Экстракционно-фотометрическое определение ассоциатов ацидокомплексов ртути(II) с астрафлоксином в водных растворах / А.В. Ерохин, М В Королева, А А. Калугин, А.Д Зорин // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: докл IV всеросс. конф. молодых ученых, Саратов, 23-25 июня 2003 – С 154

12 Королева, М.В. Определение ртути(II) экстракционно-фотометрическим методом и с использованием биологических индикаторов / М В. Королева, А.Д Зорин, А.А Калугин // докл IX Нижегородской сессии молодых ученых, Нижний Новгород, 25 – 30 апр. 2004. – С.23 – 24.

13 Королёва, М В Экстракционно-фотометрическое определение катионов кадмия (II) в водных растворах / М В Королёва, А.Е Жидкова // Актуальные проблемы естествознания: докл. XVII межвуз студ. конф , Москва – Нижний Новгород, 20 мая 2004. – С.65.

14 Использование катионных красителей для экстракционно фотометрического определения катионов ртути и кадмия / М.В. Королева, А.Д. Зорин, А.А. Калугин, В.Ф. Занозина // Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии: докл III росс. научная конф., Пермь, 25-26 ноября 2004. – С 161.

15 Экстракционно-фотометрическое определение катионов ртути и кадмия / М.В Королева, А Д Зорин, А.А. Калугин, В.Ф. Занозина // Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии: материалы докл. III росс. научная конф., Пермь. 25-26 ноября 2004. – С 157 – 160.

16 Королева, М В. Экстракционно-фотометрическое определение малых содержаний цинка(II) и кадмия(II) / М.В. Королева, Е В Воронова, Н.А. Галкина // Актуальные проблемы естествознания: докл. XVIII межвуз. студ. конф., Москва – Нижний Новгород, 21 мая 2005. – С.78.

Подписано к печати 23.11.2005. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1. Заказ 1594. Тираж 100.

Типография Нижегородского госуниверситета
им. Н.И. Лобачевского. Лицензия № 18-0099
603000, Н. Новгород, ул. Б. Покровская, 37.

№ 24420

РНБ Русский фонд

2006-4
26558