

Т.С. Нінова

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ПЛЮМБУМ(II) ЙОНІВ У ГРУНТАХ МЕТОДОМ ПРЯМОЇ ПОТЕНЦІОМЕТРІЇ

Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького,
Україна, 18031 Черкаси, бульвар Шевченка, 81.

Запропоновано методику визначення валового вмісту Pb (II)-йонів у ґрунтах з використанням твердофазного халькогенідного свинець селективного електроду

Предложено методику определения валового содержания Pb (II)-ионов в почвах с использованием твердофазного халькогенидного свинець селективного электрода.

A methodic of definition of lead(II) ions in acid group soil with the use of lead(II) chalcogenid glass selective electrode is suggested.

Ключові слова: метод прямої потенціометрії, халькогенідний свинець селективний електрод, ґрунт.

Плюмбум – елемент, який у зв'язку з високою токсичністю, є пріоритетним інгредієнтом техногенного забруднення. Техногенний потік його надходження у навколишнє середовище переважає над природним [1].

Сполуки Плюмбуму потрапляють у навколишнє середовище разом з аерозольними частинками викидів промислових підприємств, з використаними промисловими водами, при спалюванні нафтопродуктів. Надходження сполук Плюмбуму, тільки від спалювання нафти та бензину, становить близько п'ятдесяти відсотків від всього антропогенного внеску цього металу у довкілля [2, 695]. Разом з цим відомо, що плюмбум(II) - йони характеризуються малою рухливістю у донних відкладах та ґрунтах. За літературними даними майже 79% Плюмбуму пов'язані з мінеральною складовою ґрунту [3, 391]. Тому є необхідність систематичного моніторингу ґрунтів сільськогосподарського призначення на міст Pb(II)-йонів.

Потенціометричні хімічні сенсори володіють рядом переваг, які зумовлені нескладним обладнанням, можливістю проведення аналізу в широких межах концентрацій досліджуваних речовин та виконання дослідження в польових умовах.

Використання хімічних сенсорів для аналізу середовищ на вміст важких металів (в тому числі і Плюмбуму) впродовж останніх 20 – 30 років надається постійна увага [4]. В той же час відомо, що використання кристалічних сенсорів для розв'язування задач екологічного моніторингу викликає певні труднощі у зв'язку з недостатньою хімічною стійкістю

матеріалів, які використовуються для їх виготовлення. Це, в свою чергу, пов'язано зі складністю компонентного складу ґрунту і впливом багаточисельних сторонніх йонів на роботу конкретного електроду [5]. Використання йонселективних електродів (ЙСЕ) виготовлених на основі халькогенідного скла, які мають більш високу хімічну стабільність, дає можливість застосувати ці хімічні сенсори для екологічного моніторингу. На сьогодні такі електроди використовують для визначення Pb(II)-йонів у природних водах та донних відкладах, у сплавах, нафті, яйцях. Даних про визначення Плюмбуму у ґрунтах методом прямої потенціометрії з використанням халькогенідних електродів у літературі не знайдено [4; 5].

Існує розрив між створенням таких сенсорів і їх застосуванням для розв'язування практичних еколого-аналітичних задач з моніторингу навколишнього середовища. Нами досліджена можливість визначення Pb(II)- йонів з використанням халькогенідного ЙСЕ у кислих ґрунтових витяжках.

У роботі використовували твердофазний халькогенідний свинець селективний електрод Pb – 01 (далі Pb(II)-ЙСЕ) виготовлений російською фірмою «Аналітичні системи» м. Санкт-Петербург та прилад «Аналізатор іонів - 123» [5]. Електродом порівняння слугував аргентхлоридний електрод ЕВЛ – 1М3.1. Для вимірювання використовували електрохімічну ячейку з перенесенням

$\text{Ag, AgCl} \mid \text{KCl}_{\text{нас.}} \parallel 0,1 \text{ M KNO}_3 \parallel$ Дослід. р-н. \mid Pb – селект. електр.

В якості вихідного розчину для побудови градууювального графіка використовували: 0,1 М розчин плюмбум(II) нітрату, фоновий електроліт - 0,1 М розчин калій нітрату. Серію стандартних розчинів готували послідовним десятикратним розведенням вихідного розчину плюмбум(II) нітрату у дистильованій воді.

Відомо [6; 7], що на роботу Pb(II)-ЙСЕ найбільше впливають Fe^{3+} -йони. За результатами проведених нами досліджень [7] з'ясовано, що у ґрунтах вміст Fe^{3+} - йонів майже у 40 разів, перевищує вміст Pb^{2+} - йонів. Дослідження нами впливу Fe^{3+} - йонів на роботу Pb(II)-ЙСЕ показало, що при співвідношенні $\text{Pb(II)} : \text{Fe(III)} = 1 : 1$ йонометричне визначення Pb^{2+} - йонів у розчині не можливе, так як спостерігається значний вплив Fe^{3+} - йонів на роботу електроду і для відновлення функції електроду необхідно провести їх маскування. При 10 кратному надлишку Pb^{2+} - йонів функції Pb(II)-ЙСЕ відновлюються, але викривлюється форма електродної функції, значно зростає її крутизна, відповідно збільшується вимірюваний потенціал.

За літературними даними [9] відомо, що в якості маскуючої речовини для Fe^{3+} - йонів використовують натрій флюорид, який з цими йонами утворює безбарвну комплексну сполуку $[\text{FeF}_6]^{3-}$. Тому, при розробці методики з визначення Pb(II)- йонів у кислих ґрунтових витяжках, використовувалися в якості фонового електроліту суміші таких розчинів: I) 0,1 М розчин калій нітрату і 0,6 М розчин натрій флюориду; II) 0,1 М розчин калій нітрату і 0,9 М розчин натрій флюориду. Проведеними нами дослідженнями встановлено, що при використанні в якості фонового електроліту, як суміші I (0,1 М калій нітрат і 0,6 М розчин натрій флюориду), так і суміші II (0,1 М розчин калій нітрату і 0,9 М розчин натрій

флюориду) Fe^{3+} - йони маскуються і відновлюються функції Pb(II)-ЙСЕ. При використанні дев'ятикратного надлишку натрій флюориду (суміші II) зменшується крутизна електродної функції, що дає можливість провести більш точні вимірювання. Тому при подальшій роботі в якості фонового електроліту використовували 0,1 М розчин калій нітрату і 0,9 М розчин натрій флюориду.

Розробка методики визначення Pb^{2+} - йонів з використанням ЙСЕ проводилася на кислих витяжках ґрунтів при використанні розчину нітратної кислоти в якості екстрагуючої речовини. Для аналізу використовувалися аналітичні проби ґрунтів доведені до повітряно-сухого стану та проби прожарені у муфельній печі за температури 600 – 700⁰С.

Для визначення впливу концентрації екстрагуючого розчину і фонового електроліту на роботу Pb(II)-ЙСЕ визначали вміст Pb^{2+} - йонів у холодостому розчині при рН ≈ 4. Встановлено, що фоновий електроліт і розчин нітратної кислоти не впливають на визначення вмісту Pb^{2+} - йонів у розчині.

Проведено апробацію чотирьох способів підготовки ґрунтів до аналізу на вміст Pb^{2+} - йонів йонометричним методом: 1) повітряно-сухий ґрунт на 0,1 М розчині нітратної кислоти; 2) повітряно-сухий ґрунт на 0,5 М розчині нітратної кислоти; 3) прожарений ґрунт на 0,1 М розчині нітратної кислоти; 4) прожарений ґрунт на 0,5 М розчині нітратної кислоти.

Статистична обробка результатів досліджень визначення вмісту Pb^{2+} - йонів методом прямої потенціометрії у кислих ґрунтових витяжках з повітряно-сухих та прожарених ґрунтів (табл.1.) показує, що найбільш близькими результатами до істинного значення вмісту Pb^{2+} - йонів у ґрунтах (10,7 мг/кг ґрунту) є дані одержані на 0,1 М нітратних витяжках з повітряно-сухих проб ґрунтів. За істинне значення прийняті результати аналізу ґрунту одержані на полум'яному атомно-абсорбційному спектрофотометрі С – 115 М1 Черкаським обласним державним проектно-технологічним центром охорони родючості ґрунтів і якості продукції.

Таблиця 1

Результати статистичної обробки даних аналізу ґрунтів на вміст Pb^{2+} - йонів (мг/кг ґрунту)

№	Проби ґрунтів	\bar{x}	S	$\Delta \bar{x}$	$\bar{x} \pm \Delta \bar{x}$	Відносна похибка (%)
1	Повітряно-сухий ґрунт	11,49	1,86	1,95	11,49 ± 1,95	± 18,22
	0,1 М HNO ₃					
2	0,5 М HNO ₃	7,92	1,97	2,08	7,92 ± 2,08	± 19,41
3	Прожарений ґрунт	9,35	1,15	1,21	9,35 ± 1,21	± 11,29
	0,1 М HNO ₃					
4	0,5 М HNO ₃	23,49	1,99	2,09	23,49 ± 2,09	± 19,56

Похибки у визначенні вмісту Pb^{2+} - йонів з використанням Pb(II) – ЙСЕ можна пояснити тим що:

а) у ґрунтових витяжках приготуєних на 0,5 М розчині нітратної кислоти в присутності F⁻ йонів спостерігається значна похибка аналізу за рахунок розчинення силікатів ґрунту, які при рН<4 утворюють осадки силікатної кислоти. Останні здатні сорбувати на своїй поверхні значні кількості метал-йонів, що і є, на нашу думку, причиною заниження результатів аналізу;

б) на роботу Pb(II)-ЙСЕ значний вплив має кислотність ґрунтових витяжок: підвищення кислотності спричиняє збільшення електродного потенціалу і приводить до завищених результатів аналізу;

в) відомо [7], що при збільшенні концентрації нітратної кислоти з ґрунту у розчин переходить більша кількість рухливих метал - йонів (Hg(II), Cu(II), Fe(III), Ag(I)), які впливають на роботу Pb(II)-ЙСЕ [6]. Але вони не видалялися та не маскувалися у процесі підготовки кислотних витяжок з ґрунту до аналізу.

За результатами дослідження встановлено, що:

Fe^{3+} - йони заважають визначенню Pb^{2+} - йонів при використанні Pb(II) - ЙСЕ, якщо їх співвідношення становить 1 : 1 ($Fe(III) : Pb(II) = 1 : 1$);

при зниженні концентрації Fe^{3+} - йонів у 10 разів визначення Pb^{2+} - йонів з використанням Pb(II)-ЙСЕ стає можливим:

можливе використання натрій флюориду в якості маскуючого реагенту для Fe^{3+} - йонів при використанні Pb(II) – ЙСЕ.

Встановлено, що вміст Pb^{2+} - йонів у ґрунті агробіостанції Черкаського національного університету становить 9,54 – 13,44 мг/кг ґрунту, відносна похибка аналізу - 18,22 %.

Результати аналізу визначення Pb^{2+} -йонів методом прямої потенціометрії халькогенідним Pb(II) - ЙСЕ у ґрунтових витяжках на 0,1 М розчині нітратної кислоти з повітряно-сухого ґрунту (без прожарювання) з використанням у якості маскуючого реагенту 0,9 М розчину натрій флюориду не містять систематичної похибки, так як дійсний вміст Pb^{2+} - йонів у ґрунті не виходить за межі інтервальних значень для середнього результату, стандартне відхилення результатів аналізу становить 1,86, що підтверджує можливість використання таких електродів для дослідження кислотних витяжок ґрунтів на вміст Pb^{2+} - йонів у ґрунтах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Богдановский Г.А. Химическая экология: Учебное пособие. – М.: МГУ. –1994. – С.216-217.
2. Затонская В.М., Лобанів Ф.И., Макаров Н.В. Некоторые аспекты проблемы загрязнения окружающей и внутренней среды свинцом // Успехи химии. – 1981.– Т. 1. Вып. 4.– С. 693 – 715.
3. Роева Н.Н., Ровинский Ф.Ф., Кононов Э.Я. Специфические особенности поведения тяжелых металлов в различных природных средах // Журн. аналит. химии. – 1996. – Т. 51. – №4. – С. 384 – 393.
4. Власов Ю.Г., Колодников В.В., Ермоленко Ю.Е., Михайлова С.С. Химические сенсоры и развитие потенциометрических методов анализа жидких сред // Журн. аналит. химии. – 1996. – Т. 51. - №8. – С. 805 – 816.

5. Селезнев Б.Л., Легин А.В., Власов Ю.Г. Халькогенидные сенсоры в пресной воде: особенности поведения халькогенидных стеклянных электродов для определения меди, свинца, кадмия // Журн. аналит. химии. – 1996. – Т. 51. - №8. – С. 882 – 887.
6. Аналізатор іонів АІ – 123. Керівництво з експлуатації ДЕСК 21455064.002 КЕ. (З паспортом). – К.: ПБФ “ДЕСКК”, 2000. – 39 с.
7. Власов Ю.Г., Бычков Е.А., Легин А.В. Свинцеселективные халькогенидные стеклянные электроды // Журн. аналит. химии. – 1985.–Т. 40.– №10. – С. 1839 – 1847.
8. Нінова Т.С., Циба О.О. Дослідження складу ґрунтів агробіостанції ЧДУ на вміст рухомих ферум (ІІІ)-іонів // Вісник Черкаського університету. –Черкаси. –2002. – Випуск 30. – С.124-127.
9. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. –С. 95.

УДК 547.525.5+541.138.3

В.О. Мінаєва, В. Є. Федоров, І.І. Осипенкова

ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ ДІЕТИЛДИТІОКАРБАМАТНИХ КОМПЛЕКСІВ Ni(II), Cu(II) ТА Cd(II) МЕТОДОМ РМЗ

Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького
18000 м. Черкаси, бульвар Шевченка, 81
Черкаський державний технологічний університет
18000 м. Черкаси, бульвар Шевченка, 460

Методом самоузгодженого поля в наближенні РМЗ проведені дослідження електронної будови та геометрії діетилдитіокарбаматних комплексів $[Ni(DEDTK)_2]$, $[Cu(DEDTK)_2]$ і $[Cd(DEDTK)_2]$. Показано, що зміни у геометрії та електронній будові при утворенні комплексів відбуваються в основному в дітіокарбаматній групі ліганду. Природа комплексоутворювача дуже впливає на геометрію комплексу й перерозподіл електронної густини при комплексоутворенні.

В рамках метода самосогласованного поля в приближении РМЗ проведены исследования электронного строения и геометрии диэтилдитиокарбаматных комплексов $[Ni(DEDTK)_2]$, $[Cu(DEDTK)_2]$ и $[Cd(DEDTK)_2]$. Показано, что изменения в геометрии и электронном строении при образовании комплексов происходят в основном в дитиокарбаматной группе лиганда. Природа комплексообразователя оказывает большое влияние на геометрию комплекса и перераспределение электронной плотности при комплексообразовании.

The research works of the electronic structure and geometry of diethylthiocarbamate complexes $[Ni(DEDTK)_2]$, $[Cu(DEDTK)_2]$ and $[Cd(DEDTK)_2]$ were carried in the limits of method of self-consisted field with РМЗ approximation. It was demonstrated that the changes in geometry and in the electronic structure in the formation complexes take place mainly in ditiocarbamatical group of lihand. The nature of the complex former has a great influence for the geometry of the complex and for the redistribution of electronic density in complex formation.

Ключові слова: метод молекулярних орбіталей, порядок зв'язку, електронна густина, діетилдитіокарбамат-йон, комплексоутворювач, внутрішньокомплексна сполука.

Діетилдитіокарбамати лужних металів – широко розповсюджені органічні реагенти, які містять атоми Сульфур. Вони використовуються в аналітичній хімії для групового концентрування *p*- і *d*-елементів, вибіркового визначення окремих іонів екстракційно-фотометричними, електрохімічними та іншими методами, а також в інших областях [1,2].

Склад, будова та хіміко-аналітичні властивості сполук метал-йонів з дітіокарбаматами узагальнені в монографії В. М. Бирько [1]. Великі