

**ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
СВИНЦА МЕТИЛЕНОВЫМ ГОЛУБЫМ В ПРОМЫШЛЕННЫХ  
СТОКАХ И ЛИСТЬЯХ ДЕРЕВЬЕВ**

**С.В. Мкртчян, А.С. Сааков, Ж.М. Арстамян**

*Институт геологических наук НАН РА*

Определение микрограммовых количеств тяжелых металлов является острой проблемой металлургии и аналитической химии. Из тяжелых металлов свинец относится к супертоксикантам с высокой кумулятивной способностью. Поэтому важной экономической и актуальной проблемой является контроль за содержанием ионов свинца на уровне предельно допустимых концентраций и разработка простых, избирательных и высокочувствительных методов его определения.

Следует отметить, что современные инструментальные методы не позволяют определить следовые количества свинца без предварительного концентрирования или разделения от сопутствующих ионов. С этой точки зрения интересны способы определения свинца, основанные на образовании ионных ассоциатов (ИА) - окрашенных трехкомпонентных соединений элемента с галогенидионами и основными красителями. Метод основан на экстракции ИА органическими растворителями, что позволяет избирательно экстрагировать комплексную соль красителя, оставляя избыток реагента и сопутствующие ионы в водной фазе, и на последующем измерении оптической плотности окрашенного органического слоя.

Изучено взаимодействие йодидного анионного комплекса свинца (II) с катионом красителя тиазинового ряда - метиленовым голубым. Образующийся ИА извлекается однократной экстракцией бинарной смесью дихлорэтана с толуолом (2:1). Оптическую плотность органической фазы измеряли при  $\lambda=675$  нм. Установлены оптимальные условия образования и экстракции ИА: кислотность водной фазы, концентрация йодистого калия, свинца, красителя и др. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале концентрации свинца 0,03...10 мкг/мл. Молярный коэффициент поглощения составляет  $76,300 \pm 300$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Метод применен для определения свинца в промышленных стоках гальванического производства и листьях деревьев. Предложенный метод отличается чувствительностью, избирательностью и доступен для применения в заводских лабораториях и для повседневного анализа.

**Ключевые слова:** экстракционно-абсорбциометрический метод, метиленовый голубой, свинец, ионный ассоциат.

**Введение.** Одной из современных экологических проблем является загрязнение окружающей среды различными приоритетными токсикантами, в том числе и тяжелыми металлами [1].

Из тяжелых металлов особую практическую ценность имеет свинец благодаря таким свойствам, как высокая плотность, мягкость, коррозионная стойкость, легкая обрабатываемость и др. Свинец широко используется в технике и является наиболее важным металлом, влияющим на физические свойства сплавов и высокочистых металлов. Однако свинец также является опасным ядом, который не только действует на все живое болезнетворным действием, но и обладает высокой кумулятивностью в организме, малой скоростью и неполнотой выделения с продуктами жизнедеятельности. Уже при концентрации  $10^{-4}\%$  в почве свинец угнетает активность ферментов, а при концентрации  $10^{-5}\%$  в воде уменьшается количество хлорофилла в водорослях, кроме того, свинец вреден для рыб [2].

В организме человека повышенное содержание свинца вызывает изменения иммунобиологических свойств генетического аппарата, происходят изменения в нервной системе, нарушаются терморегуляция и кровообращение [3].

Попадая различными путями в атмосферу и почву (деятельность свинецпроизводящих предприятий, переработка вторичного свинцового сырья, сжигание ископаемого топлива), свинец поступает сначала в растения, а затем по пищевым цепям - в организм животных и человека. Загрязнению наиболее подвержены растения, растущие рядом с крупными городами, промышленными предприятиями и автомобильными магистралями. Растения, при выращивании которых применялись фосфорные удобрения, также накапливают свинец [4].

Контроль содержания свинца в объектах окружающей среды и пищевых продуктах на уровне долей предельно допустимой концентрации является актуальной и сложной аналитической задачей. Поэтому важно разработать чувствительные, селективные методы определения свинца, не требующие значительной пробоподготовки и сложного лабораторного оборудования.

Для этой цели используют атомно-абсорбционную спектрометрию с электротермической атомизацией, дифференциально-импульсную полярографию, рентгенофлуоресцентный анализ, обращенно-фазовую высокоэффективную жидкостную хроматографию и др. методы [5, 6].

Однако при этом для определения следовых количеств свинца требуется провести предварительное сорбционное или электрохимическое концентрирование, что приводит к загрязнению проб и делает метод трудоемким [7, 8].

Для определения малых количеств свинца применяют колориметрический метод с дитизоном [9], с ксиленоловым оранжевым [10]. Методы чувствительны, но малоизбирательны (около 20 элементов мешают определению).

Большой интерес представляют экстракционно-абсорбциометрические (ЭА) методы анализа с применением основных красителей [11].

Основные красители с анионными комплексами металлов образуют окрашенные ионные ассоциаты, которые извлекаются органическими растворителями, а избыток красителя и сопутствующие ионы металлов остаются в водном растворе. Тем самым повышаются чувствительность и избирательность метода.

Ранее нами были применены основные красители трифенилметанового ряда для ЭА метода определения кадмия [12].

**Целью настоящей работы** является разработка ЭА метода определения микрограммовых количеств свинца в промстоках и листьях деревьев с применением основного красителя тиазинового ряда - метиленового голубого.

**Методика исследования.** Раствор свинца готовили растворением  $Pb(NO_3)_2$  х.ч. в воде. Нормальность раствора определяли комплексонометрическим методом [13]. Растворы йодистого калия и красителя готовили растворением соответствующей навески в дистиллированной воде. Раствор красителя фильтровали. Рабочие растворы получали разбавлением основного раствора водой.

В делительную воронку последовательно приливали серную кислоту, растворы свинца (II), йодистого калия, красителя и экстрагент. После встряхивания разделяли и измеряли оптическую плотность (ОП) органической фазы на спектрофотометре СФ-46 в кварцевых кюветах ( $b=0,1\text{ см}$ ).

При приготовлении раствора для сравнения использовали "холостой раствор" (приливали все указанные реагенты, кроме раствора свинца (II)).

**Результаты исследования и их обсуждение.** Для установления оптимальных условий образования и извлечения ионных ассоциатов (ИА) изучали зависимость экстракции от основных факторов, таких как выбор растворителя, влияние кислотности водной фазы, концентрации йодистого калия и красителя, время встряхивания, подчиняемость основному закону фотометрии, состав ионного ассоциата и др.

Были сняты спектры поглощения водного раствора метиленового голубого (МГ) и экстрактов окрашенного соединения. Максимум светопоглощения наблюдается при длинах волн  $\lambda=670...680\text{ нм}$  (рис. 1). Далее измерения проводили при  $\lambda=675\text{ нм}$ .

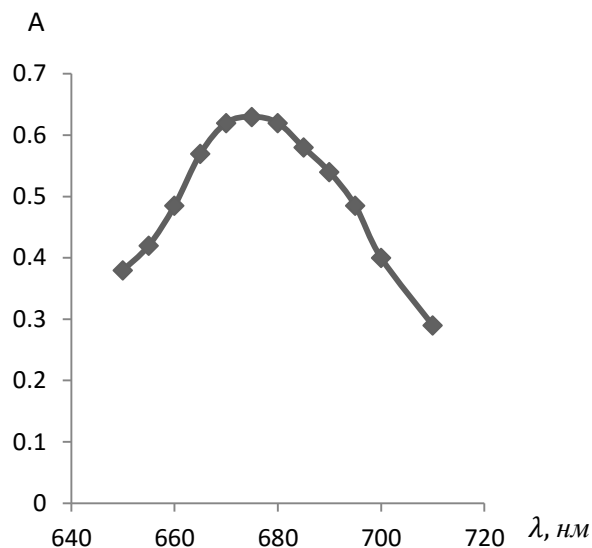


Рис. 1. Спектр поглощения экстрактов ИА йодидного анионного комплекса свинца с МГ;  $[Pb(II)] = 2,4 \cdot 10^{-5} M$ ,  $b = 0,1$  см

В качестве экстрагентов были испытаны хлорпроизводные предельных углеводородов, бензол и его гомологи, сложные эфиры уксусной кислоты, а также их бинарные смеси. Опыты показали, что лучшим растворителем является смесь дихлорэтана с толуолом (2:1), при использовании которой извлечение ИА максимально, а “холостого опыта” - минимально.

Изучена зависимость ОП экстрактов от кислотности водной фазы. Максимальное и постоянное значение ОП экстрактов ИА наблюдается при 2...3 н по  $H_2SO_4$  растворов (рис. 2).

Исследована также зависимость ОП экстрактов ИА от концентрации йодистого калия и МГ. Опыты показали, что оптимальная концентрация лиганда-йодида составляет  $3 \cdot 10^{-2} \dots 4 \cdot 10^{-2} M$  (0,1 н КJ), а красителя -  $2,35 \cdot 10^{-4} \dots 3,92 \cdot 10^{-4} M$  (0,025% МГ).

Pb (II) практически полностью извлекается однократной экстракцией. Методом повторной экстракции определен фактор извлечения:  $R = 0,96$ . Экстракционное равновесие достигается за 0,5 мин. Окрашенные растворы устойчивы в течение 48 часов.

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале концентрации свинца 0,3...10 мкг/мл. На основании данных градуировочного графика рассчитано среднее значение молярного коэффициента поглощения:  $\epsilon_{675} = 76300 \pm 300 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

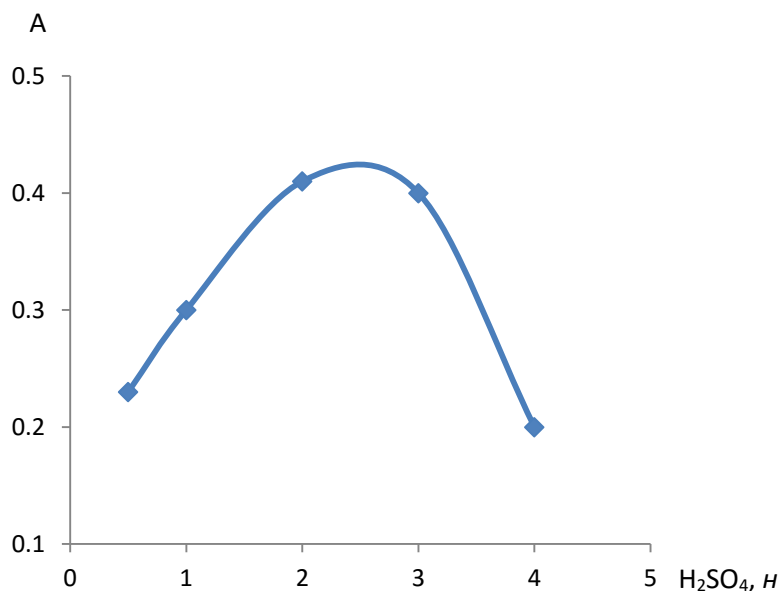


Рис. 2. Зависимость ОП экстрактов ИА свинца с МГ от кислотности водной фазы;  $[Pb(II)] = 2,4 \cdot 10^{-5} M$ ,  $\lambda = 675$  нм,  $b = 0,3$  см

Спектрофотометрическими методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия установлено молярное соотношение свинца (II) к катиону красителя в ИА.

В делительной воронке при оптимальных условиях экстракции к постоянному количеству свинца (II) приливают краситель до точки насыщения. Согласно методу Асмуса, строят график в координатах  $1/v^n - b/A$ , где  $v$  - объем красителя;  $b$  - толщина слоя кюветы;  $A$  - оптическая плотность;  $n$  - целое число. Составу ИА соответствует значение  $n$ , при котором функция прямолинейна. Прямолинейная зависимость соблюдается при  $n=1$  (рис. 3а).

В случае метода сдвига равновесия строят график в координатах  $\lg \frac{A_i}{A_{\max} - A_i} - \lg[MГ]$ , где  $A_i$  - оптическая плотность ИА при  $i$ -ом объеме красителя;  $A_{\max}$  - максимальное значение оптической плотности в точке насыщения;  $[MГ]$  - концентрация красителя (рис. 3б). Состав ИА находят по тангенсу угла наклона прямой к оси абсциссы.

Таким образом, было установлено, что молярное отношение  $Pb(II)$  к катиону красителя в ИА равно 1:1.

Определению свинца (II) мешают  $Co(II)$  и  $Cr(III)$ .

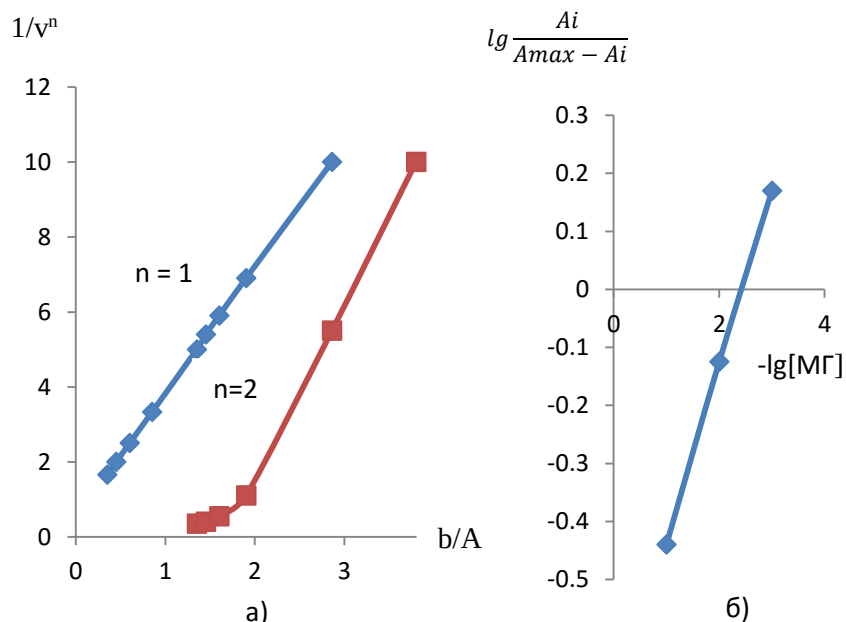


Рис. 3. Определение мольного отношения катиона МГ и йодидного анионного комплекса свинца в ИА: а - методом прямой линии Асмуса, б - методом сдвига равновесия

Разработанная нами методика применена для определения свинца (II) в промстоках гальванического производства и листьях деревьев из оперного перекрестка г. Еревана.

**Определение свинца в промстоках.** Пробу воды (25 мл) выпаривают досуха в корундовом тигле. Сухой остаток растворяют в 2 н  $H_2SO_4$ . Раствор переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и доливают до метки  $H_2SO_4$  той же концентрации.

К аликвотной части раствора (1 мл) в делительной воронке приливают 1 мл раствора 2 н  $H_2SO_4$ , 0,3 мл 0,1 н КJ, 0,4 мл 0,025% раствора МГ, 2 мл смеси дихлорэтана с толуолом (2:1). После минутного встряхивания разделяют и измеряют ОП экстракта при  $\lambda=675$  нм,  $b=0,1$  см. В качестве раствора сравнения применяют экстракт "холостого опыта".

**Определение свинца в листьях деревьев.** Предварительно измельчив 30 штук листьев, обугливают их в фарфоровой чашке на электрической плите, затем пробу прокаливают при 600...700°C в муфельной печи. Приливают 3...5 мл  $HNO_3$  ( $\rho=1,4$ ) и снова прокаливают 10...15 мин. К сухому остатку

приливают воды, и фильтрованием раствор переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, доливают до метки водой (раствор А).

10 мл (раствор А) выпаривают досуха в корундовом тигле. Сухой остаток растворяют в 2 н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, переносят в 25 мл мерную колбу и доливают до метки 2 н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Далее продолжают опыт по вышеописанной методике для определения свинца в промстоках.

Статистическая обработка всех результатов приведена в таблице.

Таблица

Результаты определения свинца в промстоках и листьях деревьев

| Объект    | Свинец, мкг |         | S <sub>r</sub> | $\Delta \bar{C}_x \pm t_\alpha \frac{S}{\sqrt{n}}$ ,<br>мкг |
|-----------|-------------|---------|----------------|-------------------------------------------------------------|
|           | введено     | найдено |                |                                                             |
| Промстоки | -           | 6,43    | 0,05           | 10.02 ± 0.465                                               |
|           | 10.0        | 16,8    |                |                                                             |
| Листья    | -           | 13      | 0.05           | 9,58 ± 0.54                                                 |
|           | 10.0        | 23,5    |                |                                                             |

Правильность результатов анализа проверена методом добавок (n=7; p=0,95;  $t_\alpha=2,45$ ), где n - число опытов; p - коэффициент вероятности;  $t_\alpha$  - коэффициент Стьюдента; S<sub>r</sub> - относительное стандартное отклонение; S - среднеквадратичное отклонение;  $\Delta \bar{C}_x$  - среднее значение полученных концентраций.

**Заключение.** Разработан прямой ЭА метод определения микрограммовых количеств свинца в многокомпонентных системах без предварительного концентрирования или отделения свинца от сопутствующих ионов. Это позволяет исключить соэкстракцию и загрязнение исследуемого раствора сорбентами, что упрощает анализ и повышает избирательность метода.

Метод не требует флотации, декантации и растворения осадка в растворителе, что сокращает продолжительность анализа и повышает его воспроизводимость. Высокая чувствительность и простота используемой аппаратуры делают метод доступным в учебных и производственных лабораториях для повседневного анализа.

## Литература

1. **Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К.** Экологический мониторинг супертоксикантов. - М.: Химия, 1996. - 320 с.
2. **Затонская В.М., Лобанов Ф.И., Макаров Н.В.** Некоторые аспекты проблемы загрязнения окружающей и внутренней среды свинцом // Успехи химии. - 1981. - Т. 50 (4). - С. 693-714.
3. **Ершов Ю.А., Плетенева Т.В.** Механизмы токсического действия неорганических соединений. - М.: Медицина, 1989. - 272 с.
4. **Кривошеин Д.А., Муравей Л.А., Роева Н.Н.** Экология и безопасность жизнедеятельности. - М.: ЮНИТИ, 2000. - 447 с.
5. **Линник Р.П., Линник П.Н., Запорожец О.А.** Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах (обзор) // Методы и объекты химического анализа. - 2006. - Т. 1, 1. - С. 4-26.
6. Определение свинца, кадмия и ртути комбинирующим методом в режиме реального времени концентрирования с последующей обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографией / **Лианг Ванг, Киуфен Ху, Янг Гуанджу, Цзяюан Инь, Чжубин Юань** // Журнал аналитической химии. - 2003. - Т. 58, N 11. - С. 1177-1182.
7. **Тахер М.А.** Определение следов свинца в сплавах и биологических объектах с помощью дифференциальной импульсной полярографии после предварительного колонного концентрирования с использованием нитрозо-5 и тетрадецилдиметилбензиламмония // Журнал аналитической химии. - 2004. - Т. 59, N 10. - С. 1091-1096.
8. **Данчук А.И., Грунова Ю.В., Габидулина М.К., Доронин С.Ю.** Определение Pb (II), Cu (II), Co (II), Mn (II) и Fe (II) методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией и предварительным концентрированием нановолокнами // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2019. - Т. 85, N 12. - С. 14-19.
9. **Иванчев Г.** Дитизон и его применение. - М.: Наука, 1961. - 450 с.
10. **Гуркина Т.В., Игошин А.М.** Фотометрическое определение микрограммовых количеств меди, цинка и свинца в природных водах с использованием ксиленолового оранжевого // Журнал аналитической химии. - 1965. - Т. 20. - С. 778-781.
11. **Блюм И.А.** Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей. - М.: Наука, 1970. - 219 с.
12. **Мкртчян С.В.** Экстракционно-абсорбциометрическое определение кадмия основными красителями трифенилметанового ряда: Автореферат дис. ...к.х.н.. - Ереван, 2014. - 26 с.
13. **Коростелев П.П.** Приготовление растворов для химико-аналитических работ. - М.: Наука, 1964. - 202 с.

*Поступила в редакцию 30.06.2023.  
Принята к опубликованию 14.02.2024.*

**ԿԱՊԱՐԻ ԼՈՒԾԱՀԱՆԱԼՈՒՍԱԶԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՄԵԹԻԼԵՆԱՅԻՆ  
ԿԱՊՈՒՅՏՈՎ ԱՐՏԱԴՐԱԿԱՆ ՀՈՍՔԱԶՐԵՐՈՒՄ ԵՎ ԾԱՌԵՐԻ ՏԵՐԵՎՆԵՐՈՒՄ**

**Ս.Վ. Մկրտչյան, Ա.Ս. Սահակով, Ժ.Մ. Առստամյան**

Ծանր մետաղների (ԾՄ) միկրոգրամային քանակների որոշումը մետալուրգիայի և վերլուծական քիմիայի հրատապ խնդիրներից է: ԾՄ - երից կապարը գերթունավորիչ է՝ բարձր կուտակային ունակությամբ: Այդ պատճառով կապարի իոնների պարունակության վերահսկումը՝ ըստ սահմանային թույլատրելի քանակների (ՍԹՔ) մակարդակի, կարևոր բնապահպանական խնդիր է, իսկ որոշման պարզ, ընտրողական և բարձր զգայնություն ունեցող մեթոդների մշակումն արդիական է:

Սակայն ժամանակակից գործիքային մեթոդները թույլ չեն տալիս որոշել կապարի հետքային քանակները՝ առանց նախնական խտացման կամ ուղեկցող իոններից անջատման: Այդ տեսակետից առկա են որոշման ուշագրավ եղանակներ, որոնք հիմնված են իոնական ասոցիատների (ԻԱ)՝ տարրի եռաբաղադրիչ գունավոր միացությունները հալոգենիդ իոնների և հիմնային ներկանյութերի հետ առաջացման վրա: Մեթոդը հիմնված է օրգանական լուծիչներով ԻԱ լուծահանման վրա, ինչը թույլ է տալիս ընտրողաբար լուծահանել ներկանյութի կոմպլեքսային աղը՝ թողնելով ազդանյութի ավելցուկը և ուղեկցող իոնները ջրային ֆազում, և չափել ստացված գունավոր օրգանական շերտի օպտիկական խտությունը:

Հետազոտված է կապարի (II) յոդիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը թիագինային շարքի ներկանյութ մեթիլենային կապույտի կատիոնի հետ: Առաջացած ԻԱ-ն միանվագ լուծահանվում է դիքլորէթանի և տոլուոլի (2:1) բինար խառնուրդով: Օրգանական ֆազի օպտիկական խտությունը չափվել է  $\lambda=675$  նմ ալիքի երկարության դեպքում: Հաստատվել են ԻԱ-ի առաջացման և լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ ջրային շերտի թթվությունը, կալիումի յոդիդի, կապարի, ներկանյութի կոնցենտրացիաները և այլն: Լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու կապարի կոնցենտրացիան կազմում է 0,03...10 մկգ/մլ: Կլանման մոլյար գործակիցը կազմում է  $76300 \pm 300$  լ·մոլ<sup>-1</sup>·սմ<sup>-1</sup>: Մեթոդը կիրառվել է կապարը գալվանական արտադրության հոսքաջրերում և ծառերի տերևներում որոշելու համար: Առաջարկվող մեթոդը տարբերվում է զգայնությամբ, ընտրողականությամբ և հասանելի է գործարանային լաբորատորիաներում և ամենօրյա անալիզում կիրառելու համար:

**Առանցքային բառեր.** լուծահանալուսաչափական մեթոդ, մեթիլենային կապույտ, կապար, իոնական ասոցիատ:

## EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF LEAD BY METHYLENE BLUE IN INDUSTRIAL WASTEWATER AND LEAVES OF TREES

S.V. Mkrtchyan, A.S. Saakov, J.M. Arstamyan

The determination of microgram quantities of heavy metals (HM) is an acute problem in metallurgy and analytical chemistry. Among TM, lead belongs to supertoxicants with high cumulative capacity. Therefore, controlling the content of lead ions at the level of maximum permissible concentrations (MPC) is an important environmental task, and the development of simple, selective and highly sensitive methods of determination is relevant.

However, modern instrumental methods do not allow the determination of trace amounts of lead without prior concentration or separation from the accompanying ions. From this point of view, methods of determination based on the formation of ionic associates (IA) - coloured three-component compounds of the element with halide ions and basic dyes - are of interest. The method is based on IA extraction with organic solvents, which allows selective extraction of the complex dye salt, leaving the excess reagent and the accompanying ions in the aqueous phase and subsequent measurement of the optical density of the stained organic layer.

The interaction of the iodide anion complex of lead(II) with the thiazine dye methylene blue cation has been investigated. The forming IA is single extracted by dichloroethane and toluene (2:1) binary mixture. The optical density of the organic phase was measured at  $\lambda=675\text{ nm}$ . Optimal conditions of formation and extraction IA are established: acidity of the aqueous phase, concentration of potassium iodide, lead, dye etc. The compliance with the basic law of photometry is observed in the lead concentration interval of  $0,03...10\text{ }\mu\text{g/ml}$ . The molar absorption coefficient is  $76,300\pm300\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . The method was used for determination of lead in galvanic production waste waters and leaves of trees. The proposed method is sensitive, selective and available for use in factory laboratories and daily analysis.

**Keywords:** extraction-absorptiometric method, methylene blue, lead, ionic associate.