

УДК 543.253:546.77

Совместное экстракционно-полярографическое определение поливалентных металлов в растительных образцах промышленной зоны

М.В.ОДИНЦОВА

При исследовании объектов биосферы широко используют полярографические методы для определения элементарного и молекулярного состава, свойств и механизмов взаимодействия биологически важных компонентов. Особенно эффективным методом оказался для решения таких аналитических задач: определения комплексов микроэлементов в растительных и лекарственных ресурсах, изучения динамики концентрирования микроэлементов в дикорастущих ягодниках, так как пищевая ценность растительного сырья в современном понимании определяется в значительной степени содержанием биологически активных веществ, в том числе микроэлементов. В сравнении с атомно-абсорбционным методом анализа можно отметить некоторые преимущества полярографии:

1. Возможность в одной пробе одновременно определять несколько элементов.
2. Полярографический метод анализа позволяет проследить кинетику процесса комплексообразования.
3. Прибор полярограф ПУ-1 более дешевый с экономической точки зрения, а поэтому и более доступный для нашего региона.

Наряду с полярографическими методами исследования объектов биосферы широкое применение находит экстракция как метод индивидуального и группового извлечения, концентрирования и разделения металлов. Метод отличается универсальностью: в настоящее время найдены способы экстракции почти всех элементов и большинства классов соединений. Он пригоден и для отделения микропримесей, и для отделения вещества-основы. Дело лишь в правильном выборе экстракционной системы и условий процесса разделения. Экстракция обычно обеспечивает высокую эффективность концентрирования. Метод характеризуется быстротой и простотой осуществления.

Среди методов определения молибдена, кобальта и никеля важное место принадлежит экстракционно-полярографическому анализу. В литературе приводятся данные, характеризующие некоторые методы определения этих металлов [1, 2, 5]. При определении молибдена в почвах и растениях его предварительно отделяют от сопутствующих элементов и дополнительно концентрируют [1].

Целью настоящей работы явилось исследование одновременного определения микроколичеств молибдена, никеля и кобальта в растительных образцах промышленной зоны экстракционно-полярографическим методом.

Исследования проводили на полярографе ПУ-1 в трапецеидальном режиме с ртутным каплющим катодом, период капания равен 3,2 с. Анодом служила донная ртуть.

Стандартные растворы готовились по методике [4], для чего растворяли 1,7655 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в горячей воде, доливали до метки в мерной колбе вместимостью 1 л, раствор содержал 0,9592 мг молибдена в 1 мл. Титр полученного раствора контролировали титри- и гравиметрически. Стандартные растворы никеля и кобальта готовились растворением 1 г металлов высокой чистоты в 20-25 мл азотной кислоты, выпаривались с добавлением 50 мл соляной кислоты, разбавлялись бидистиллятом до 1 л, раствор содержал в 1 мл никеля и кобальта по 1 мг. Титры растворов контролировались титри- и гравиметрически. Применяемые растворы готовились из фиксаналов.

Для одновременного экстракционно-полярографического определения молибдена, никеля и кобальта использовали метод разделения исследуемых элементов последовательной экстракцией из одной порции раствора. Молибден экстрагировали раствором α -бензоиноксима в хлороформе из раствора, в который добавлена соляная кислота до концен-

трации 1 моль/л [1]. В этих условиях кобальт и никель не экстрагировались. После отделения молибдена из водной фазы экстрагировали кобальт и никель раствором купферона.

В качестве фонового электролита для определения молибдена нами был использован раствор, содержащий 8 мл 1М азотной кислоты, 1 мл 0,1М (2%) раствора аскорбиновой кислоты и 10-100 мг прокаленного хлорида кальция при 450-500 С. На данном фоне можно определить $1,2 \cdot 10^{-8}$ М молибдена. При анализе растений необходимые добавки щелочноземельных металлов обеспечивались естественным содержанием их в золе растений[5].

Для количественного определения молибдена использовали пик восстановления с потенциалом – 0,82В. Результаты определения молибдена в искусственных растворах приведены в таблице 1.

Таблица 1

Определение молибдена в искусственных растворах (n = 5 , P = 0,95)

Введено, г/мл		Найдено, г/мл		S _r Молибден
C молибдена * 10 ⁻⁵ , %	E _a	C молибдена * 10 ⁻⁵ , %	E _a	
0,87	0,01	0,86	0,01	0,11
1,74	0,02	1,72	0,02	0,03
2,43	0,02	2,41	0,03	0,04
3,00	0,04	2,97	0,03	0,04
3,48	0,03	3,46	0,02	0,06
11,41	0,03	11,11	0,04	0,02
67,81	0,04	67,41	0,05	0,08

Изучено экстракционно-полярографическое поведение кобальта и никеля на фоне 1М азотной кислоты. Положительных результатов не было получено, поэтому для одновременного определения этих металлов использовали 0,1М аммонийно-аммиачный фон[6]. На этом фоне получены полярограммы с пиком для кобальта -1,38В и никеля -0,96В. Исследования показали, что чувствительность определения исследуемых элементов зависит от рН раствора. Кобальт и никель определяли с достаточной разрешающей способностью и четко выраженными пиками на полярограмме при рН 8,1-8,5. Расчеты обратимости процессов восстановления кобальта и никеля показали, что для 0,1М аммонийно-аммиачного электролита электродные реакции приближаются к обратимым[6]. Все дальнейшие исследования проводили на выше указанном фоне.

Данные по экстракции купферонатов кобальта и никеля хлороформом в искусственных растворах приведены в таблице 2.

Таблица 2

Определение малых количеств кобальта и никеля в виде купферонатов в искусственных растворах (n = 5, p = 0,95)

Введено, моль/л				Найдено, моль/л				S _r	
C кобальта * 10 ⁻⁶ , %	E _a	C никеля * 10 ⁻⁵ , %	E _a	C кобальта * 10 ⁻⁶ , %	E _a	C никеля * 10 ⁻⁵ , %	E _a	Кобальт	Никель
1,28	0,01	6,23	0,03	1,27	0,01	6,15	0,02	0,01	0,01
2,56	0,02	4,08	0,04	2,53	0,02	4,05	0,04	0,02	0,01
3,21	0,04	2,88	0,08	3,15	0,03	2,81	0,06	0,01	0,03

Анализ таблиц 1 и 2 показал, что определение молибдена, кобальта и никеля данным методом дает удовлетворительные результаты.

Чтобы избежать потерь при совместном определении кобальта и никеля нами предложено использовать маскировку железа в условиях, исключающих соосаждение определяемых металлов. С этой целью использовали 0,002М раствор аскорбиновой и лимонной кислот. Установлено, что введение 3–5 мл 0,002М раствора аскорбиновой и лимонной кислот исключает влияние железа на определение кобальта и никеля (соотношение Fe : Co = 25 : 1; Fe : Ni = 50 : 1)

Методика совместного экстракционно-полярографического определения молибдена, кобальта и никеля в растительных образцах сводится к следующему:

навеску в 5 г растительного материала высушивали и размалывали в порошок, затем озоляли в кварцевых чашках при температуре красного каления в течение 2 часов, несколько раз обрабатывали азотной кислотой. Зола охлаждали и добавляли 8,2 мл концентрированной соляной кислоты, 20–30 мл бидистиллированной воды и подогревали. Содержимое чашек фильтровали, фильтр несколько раз промывали горячей водой. Фильтрат количественно переносили в делительную воронку, и объем доводили до 100 мл. Из раствора экстрагировали молибден а-бензоинноксимом и полярографировали его на фоне 1М азотной кислоты с добавлением аскорбиновой кислоты. Затем в воронку добавляли 10 мл 1% лимонной кислоты, 10 мл 2% раствора купферона, доводили рН до 8,2, добавляя 1М гидроксид аммония, и встряхивали 10 минут с 15 мл хлороформа в делительной воронке. Хлороформенный слой отделяли и проводили реэкстракцию 9 мл 0,1н. соляной кислотой в течение 3 минут. Кислотный слой нейтрализовали 0,1М гидроксидом аммония, доводили рН раствора до 8,5 и полярографировали.

Используя данную методику экстракционно-полярографического определения молибдена, кобальта и никеля в растительных образцах, были проанализированы некоторые виды растений, произрастающих в промышленной зоне (район Гомельского химзавода). Результаты экстракционно-полярографического определения поливалентных металлов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Экстракционно-полярографическое определение микроколичеств молибдена, кобальта и никеля в растительных материалах (% на абс. сухое в-во)

Материал	n	С молибдена *10 ⁻⁵ , %	Е _а	С кобальта *10 ⁻³ , %	Е _а	С никеля *10 ⁻⁵ , %	Е _а	S _г		
								Молибден	Кобальт	Никель
Лен	6	<u>6,31</u>	<u>0,02</u>	<u>2,0</u>	<u>0,3</u>	<u>2,0</u>	<u>0,2</u>	0,08	0,03	0,01
		6,25	0,04	2,2	0,2	2,1	0,2			
Рожь	6	<u>7,71</u>	<u>0,03</u>	<u>5,0</u>	<u>0,3</u>	<u>5,1</u>	<u>0,3</u>	0,11	0,02	0,01
		7,61	0,03	4,8	0,3	4,7	0,2			
Клевер	5	<u>2,31</u>	<u>0,05</u>	<u>1,8</u>	<u>0,2</u>	<u>1,1</u>	<u>0,1</u>	0,53	0,02	0,08
		2,44	0,04	1,5	0,2	1,0	0,1			
Икотник	5	<u>11,59</u>	<u>0,01</u>	<u>2,4</u>	<u>0,2</u>	<u>1,7</u>	<u>0,1</u>	0,05	0,08	0,07
		11,21	0,01	2,0	0,1	1,9	0,2			
Душица	5	<u>2,24</u>	<u>0,04</u>	<u>2,4</u>	<u>0,2</u>	<u>2,0</u>	<u>0,2</u>	0,51	0,08	0,08
		2,21	0,03	2,3	0,3	2,3	0,3			

Примечание: над чертой – содержание металлов, найденное полярографически;
под чертой – фотометрически;

Количественное определение молибдена, кобальта и никеля проводили методом добавок (0,12 мл стандартного раствора содержало 100мкг/мл элемента).

Выводы

1. Разработана методика совместного определения микроколичеств молибдена, кобальта и никеля экстракционно-полярографическим методом на фоне 1М азотной кислоты с добавлением 1М водного раствора аммиака.
2. Селективность данной методики позволяет рекомендовать ее для количественного определения микроэлементов при проведении серийных анализов природных объектов.

Abstract

M.V. Odintsova. The Simultaneous Extraction And Polarographic Determination Of Polyvalent Metals In Samples Of Plants From Industrial Areas // Proc. Gomel State Univ., 4 Biology (2001)

The author has investigated the possibility of a simultaneous determination of molybdenum, cobalt and nickel using the extraction and polarographic method. She has found optimal conditions necessary for determining the amount of polyvalent metals in plant samples.

Литература

1. *Воробьева Л.А., Орлов Д.С.* Полярографические методы исследования почв.-М.: МГУ, 1972.-280с.
2. *Дьяченко А.В.* Групповое концентрирование элементов-токсикантов цинка, меди, кобальта, кадмия, никеля и свинца полимерными хелатными сорбентами при анализе объектов окружающей среды. Автореферат канд.дис. М., 1998.
3. *Сантос Эусебио Родригес Эрнандес.* Методы экстракционного концентрирования и экстракционно-спектрофотометрического определения Ni (II), Co (II) и Si (II). Автореферат канд.дис. М., 1988
4. Справочник химика-аналитика. – М., 1976. – С.183.
5. *Латицкая С.К., Свириденко В.Г.* Журн. аналит. химии. 1978. т.38. №8. С.1583-1586
6. *Свириденко В.Г., Латицкая С.К., Лин Д.Г., Елисеева И.М.* Журн. аналит. химии. 1986. т.XLI. №3. С.532-533

Гомельский государственный
университет им.Ф.Скорины

Поступило 03.10.2000