

УДК 543.62

*Л.С. Егорова, В.К. Чеботарев, Л.В. Трабер, О.В. Варламова*  
**Тест-определение меди (II) с использованием бумаг,  
 пропитанных комплексами цинка и свинца  
 с диэтилдитиокарбаминатом**

*Ключевые слова:* тест, тест-средства, тест-системы, тест-метод, тест-форма, носитель, индикаторная шкала, ряд произведений растворимости, дитиокарбаминаты.

*Keywords:* The test, tests-means, tests-systems, the test-method, the test-form, the carrier, the display scale, a line of products of solubility, ditiocarbaminats.

На протяжении столетий, со времен алхимиков, химический анализ осуществлялся в лабораториях. В последнее время положение меняется: химический анализ постепенно перемещается из лаборатории к тем местам, где находится анализируемый объект. Перенос образцов заменяется переносом информации. Это одна из важнейших тенденций развития аналитической химии.

Трудно установить, кто первый использовал твердофазные реакции на бумаге для аналитических целей. По-видимому, наиболее ранний пример был опубликован Льюисом в 1767 г.: для обнаружения кислот или щелочей он описал способ получения лакмусовой бумаги. В настоящее время ряд ученых занимаются разработкой тест-методов: Э. Юнграйс, Г. Шведт, В.Г. Амелин, Ю.А. Золотов, В.М. Иванов и др.

Анализ «на месте» имеет много достоинств. Экономятся время и средства на доставку проб в лабораторию и на сам лабораторный анализ (конечно, более дорогой). При анализе на месте обычно снижаются требования к квалификации исполнителя, поскольку используются более простые средства анализа. Но главное заключается в том, что часто анализ в стационарной лаборатории вообще невыполним или не имеет никакого смысла, поскольку, например, изменяются формы существования компонентов. Анализ «на месте» осуществляется в режиме реального времени, это позволяет без промедления начать действия по устранению источников и/или последствий происшествий, не дожидаясь проведения анализа в лаборатории и соответствующих лабораторных данных.

Во многих случаях тест-методы используют для предварительной оценки наличия и содержания компонентов. Эти полуколичественные методы получили огромное распространение в различных областях: экспресс-контроль технологических процессов, обнаружение метана в угольных шахтах, быстрый анализ почв, контроль пищевых продуктов на рынках, обнаружение алкоголя в выдыхаемом воздухе водителя, домашнее определение сахара в крови и моче

диабетиков, оперативный анализ воды, в том числе питьевой, непосредственно потребителем и многое другое [1, с. 902].

При проведении исследований за основу взята методика В.Г. Амелина в несколько видоизмененной форме [2, с. 1088]. Выбор методики обусловлен следующими причинами:

- доступность используемых реактивов;
- отсутствие сложной, дорогостоящей аппаратуры;
- простота выполнения;
- экспрессность.

Кроме того, дитиокарбаминаты – известный, хорошо изученный класс наиболее специфичных реагентов на медь. Комплексы меди с дитиокарбаматами получены и применены в анализе первыми.

Подбор закрепляемого реагента осуществлен в соответствии с правилом растворимости Н.А. Тананаева. Все катионы, образующие нерастворимые соединения с диэтилдитиокарбаминатом (ДДТК), можно расположить в ряд по степени устойчивости их комплексов с ДДТК (ряд последовательности протекания реакций). Константой равновесия, характеризующей прочность, для внутрикомплексных малорастворимых соединений является не константа нестойкости или произведение растворимости (ПР), а ионное произведение (ИП). Неорганические малорастворимые соединения, имеющие кристаллическую ионную решетку, в раствор переходят только в виде ионов, при этом ПР = ИП является мерой растворимости (прочности). Внутрикомплексные малорастворимые соединения имеют молекулярную кристаллическую структуру, переходят в раствор как в виде ионов, так и в виде недиссоциированных молекул, в этом случае для характеристики прочности надо пользоваться величиной ИП.

Исходя из значений данной величины для комплексов ДДТК с различными катионами, становится возможным рассчитать ряд последовательности протекания реакций для данного реагента.

На основании значений ИП вычисляется концентрация реагента, при которой начинает образовываться каждое малорастворимое соединение:

$$[R^-] = \left( \frac{ИП_{соед}}{0,1} \right)^{1/Z_k},$$

где  $[R^-]$  – концентрация диэтилдитиокарбаминат-иона, моль/л;  $ИП_{соед}$  – ионное произведение образующегося малорастворимого соединения;  $Z_k$  – заряд катиона определяемого металла.

Чем меньше величина  $[R^-]$ , тем более устойчивый комплекс образуется.

Прежде чем расположить все катионы в ряд, необходимо вычислить для каждого из них значение степени протекания индивидуальной реакции (СП). В случае осаждения  $mB^{n+} + nA^{m-} = B_m A_n$  СП вычисляется по следующей формуле:

$$СП = 100 - \frac{S * m * (V_{ал} + V_{реаг})}{M_{опр} * V_{реаг}} 100\%$$

где СП – степень протекания индивидуальной реакции, %; S – растворимость соединения, образующегося в ходе реакции, моль/л;  $V_{ал}$  – аликвота исследуемого раствора, мл;  $V_{реаг}$  – объем раствора реагента, мл;  $M_{опр}$  – молярность определяемого компонента, моль/л; m – стехиометрический коэффициент; в случае с ДДТК m = 1.

В стандартных условиях  $V_{ал} = V_{реаг} = 10$  мл;  $M_{опр} = 0,1$  моль/л.

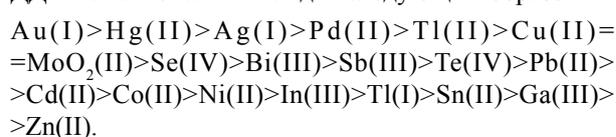
$$S = m^{+n} \sqrt{\frac{ИП_{соед}}{m^m n^n}}$$
 для соединения вида  $B_m A_n$ .

Степень протекания индивидуальной реакции (СП) показывает, какое количество (в %) определяемого вещества вступает в реакцию с реагентом в точке эквивалентности.

Если СП > СП<sub>пороговое</sub>, равное 99,50%, то в точке эквивалентности произойдет количественное определение данного иона.

Все данные, необходимые для расчета ряда последовательности протекания реакций катионов с ДДТК, приведены в таблице 1.

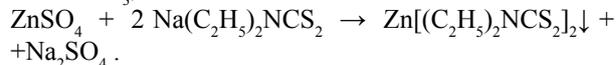
Ряд последовательности протекания реакции ДДТК с катионами выглядит следующим образом:



Согласно правилу Н.А. Тананаева, переход осадков будет происходить в сторону образования более устойчивого соединения, т.е. стоящего в ряду левее.

Поэтому для определения меди (II) используются реактивные индикаторные бумаги (РИБ), импрегнированные комплексами ДДТК со свинцом или цинком.

Малорастворимые карбаминаты образуются на поверхности носителя в результате протекания обменных реакций:



Определение меди (II) с помощью таких РИБ основано на реакциях:



Закрепление реагента на бумаге осуществляется за счет сил физической сорбции.

Изготовлены тест-полосы для определения ионов меди (II) в растворе. Для этого фильтровальные бумаги «Красная лента» и «Синяя лента» были пропитаны

Таблица 1

Значения – lg ИП, ИП, S, СП,  $[R^-]$  диэтилдитиокарбаминатов \*99,9(6)7 = 99,9999997

Элемент	- lg ИП	ИП	S, моль/л	СП, %	$[R^-]$ , моль/л
Au(I)	29,8	$1,58 \cdot 10^{-30}$	$1,26 \cdot 10^{-15}$	100	$1,58 \cdot 10^{-29}$
Ag(I)	19,8	$1,58 \cdot 10^{-20}$	$1,26 \cdot 10^{-10}$	99,9(6)7*	$1,58 \cdot 10^{-19}$
Tl(I)	9,2	$6,31 \cdot 10^{-10}$	$2,51 \cdot 10^{-5}$	99,95	$6,31 \cdot 10^{-9}$
Hg(II)	40,8	$1,58 \cdot 10^{-41}$	$1,58 \cdot 10^{-14}$	100	$1,26 \cdot 10^{-20}$
Pd(II)	38,4	$3,98 \cdot 10^{-39}$	$9,98 \cdot 10^{-14}$	100	$1,99 \cdot 10^{-19}$
Cu(II)	27,9	$1,26 \cdot 10^{-28}$	$3,16 \cdot 10^{-10}$	99,9(6)0	$3,55 \cdot 10^{-14}$
MoO <sub>2</sub> (II)	27,9	$1,26 \cdot 10^{-28}$	$3,16 \cdot 10^{-10}$	99,9(6)0	$3,55 \cdot 10^{-14}$
Pb(II)	21,8	$1,58 \cdot 10^{-22}$	$3,40 \cdot 10^{-8}$	99,9(3)9	$3,98 \cdot 10^{-11}$
Co(II)	19,3	$5,01 \cdot 10^{-20}$	$2,32 \cdot 10^{-7}$	99,9(3)3	$7,08 \cdot 10^{-10}$
Ni(II)	19,0	$1,00 \cdot 10^{-19}$	$2,92 \cdot 10^{-7}$	99,9(3)1	$1,00 \cdot 10^{-9}$
Cd(II)	19,6	$2,51 \cdot 10^{-20}$	$1,84 \cdot 10^{-7}$	99,9(3)4	$5,01 \cdot 10^{-10}$
Sn(II)	17,3	$5,01 \cdot 10^{-18}$	$1,08 \cdot 10^{-6}$	99,9(2)7	$7,00 \cdot 10^{-9}$
Zn(II)	16,2	$6,31 \cdot 10^{-17}$	$2,51 \cdot 10^{-6}$	99,9(2)2	$2,50 \cdot 10^{-8}$
Tl(III)	44,5	$3,16 \cdot 10^{-45}$	$4,33 \cdot 10^{-12}$	99,9(7)8	$3,16 \cdot 10^{-15}$
Bi(III)	37,2	$6,31 \cdot 10^{-38}$	$2,89 \cdot 10^{-10}$	99,9(5)9	$8,58 \cdot 10^{-13}$
Sb(III)	35,6	$2,51 \cdot 10^{-36}$	$7,27 \cdot 10^{-10}$	99,9(5)7	$2,93 \cdot 10^{-12}$
In(III)	26,7	$1,99 \cdot 10^{-27}$	$1,22 \cdot 10^{-7}$	99,9(3)5	$2,00 \cdot 10^{-9}$
Ga(III)	24,3	$5,01 \cdot 10^{-25}$	$4,85 \cdot 10^{-7}$	99,9(2)8	$1,70 \cdot 10^{-8}$
Se(IV)	54,6	$2,51 \cdot 10^{-55}$	$3,96 \cdot 10^{-12}$	99,9(7)8	$3,98 \cdot 10^{-14}$
Te(IV)	43,0	$1,00 \cdot 10^{-43}$	$8,28 \cdot 10^{-10}$	99,9(5)6	$3,16 \cdot 10^{-11}$

сначала 0,1 М раствором соли цинка или свинца, затем 0,1 М раствором диэтилдитиокарбамина натрия. После этого полосы опускали в приготовленные растворы меди (II) с различной концентрацией:

$C_{Cu^{2+}}$ , мг/мл: 0,001; 0,005; 0,010; 0,050; 0,100; 0,500; 1,000.

Исходный раствор меди 1 мг/мл приготовлен по навеске из сульфата меди  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (чда).

На бумагах образовывалась коричневая зона различной интенсивности в зависимости от концентрации раствора. Время появления окраски: от 2 до 80 секунд.

Полученная индикаторная шкала на ионы меди (II) была сразу сфотографирована, так как интенсивность окраски тест-полос после высыхания уменьшается.

Далее, разработана такая же индикаторная шкала на хроматографической бумаге. Замена фильтровальной бумаги на хроматографическую не привела к заметному увеличению интенсивности возникающей окраски при погружении в растворы меди (II).

Зато и в том, и в другом случае при погружении тест-полос в стандартные растворы меди (II) происходило вымывание осажденного комплекса меди (II) с диэтилдитиокарбаминатом – возникло коричневое окрашивание растворов. Для предотвращения вымывания осадка бумаги, импрегнированные  $Zn(ДДТК)_2$  и  $Pb(ДДТК)_2$ , были пропитаны 1% раствором желатина, высушены и только после этого погружены в растворы меди (II).

На следующем этапе работы использован для пропитки фильтровальных бумаг дибутылдитиокарбамина натрия вместо диэтилдитиокарбамина натрия на основании того, что ионные произведения ИП дибутылдитиокарбаминатов металлов меньше, чем ИП диэтилдитиокарбаминатов, а значит образуются более прочные комплексы металлов (табл. 2).

С целью обоснования возможности использования дибутылдитиокарбамина натрия для определения ионов меди (II) в растворе рассчитан ряд последовательности протекания реакций (ряд растворимости) ионов металлов с дибутылдитиокарбаминат-ионом, а также степени протекания СП реакций двухкомпонентных смесей. СП показывают, на сколько процентов прошла реакция с первым компонентом на момент начала реакции со вторым компонентом [3, с. 48].

Ряд растворимости:

$Au(I) > Hg(II) > Ag(I) > Pd(II) > Tl(III) > Cu(II) > MoO_2(II) > Se(IV) > Bi(III) > Sb(III) > Te(IV) > Pb(II) > Ni(II) > Co(II) > Cd(II) > In(III) > Sn(II) > Zn(II) > Tl(I) > Ga(III)$ .

Для прогноза использования реагента с выявлением полных его возможностей необходимо составить таблицу. Катионы в горизонтальном и вертикальном рядах расположены в виде рядов последовательности протекания реакций с реагентом. Рассчитана для каждого катиона вертикального ряда степень протекания реакций с каждым катионом горизонтального ряда с реагентом (табл. 3).

Таблица 2

Значения  $-lg$  ИП дизамещенных дитиокарбаминатов металлов

Соединение	$-lg$ ИП: Диэтил-	$-lg$ ИП: Дибутыл-
AuA	29,8	32,3
AgA	19,8	22,0
TlA	9,2	10,8
HgA <sub>2</sub>	40,8	44,1
PdA <sub>2</sub>	38,4	42,8
CuA <sub>2</sub>	27,9	32,2
MoO <sub>2</sub> A <sub>2</sub>	27,9	32,0
PbA <sub>2</sub>	21,8	25,2
CoA <sub>2</sub>	19,3	25,0
NiA <sub>2</sub>	19,0	25,0
CdA <sub>2</sub>	19,6	24,3
SnA <sub>2</sub>	17,3	21,3
ZnA <sub>2</sub>	16,2	21,0
TlA <sub>3</sub>	44,5	50,8
BiA <sub>3</sub>	37,2	43,0
SbA <sub>3</sub>	35,6	39,9
InA <sub>3</sub>	26,7	31,6
GaA <sub>3</sub>	24,3	30,5
SeA <sub>4</sub>	54,6	62,8
TeA <sub>4</sub>	43,0	50,6

Степени протекания реакций двухкомпонентных смесей

	Au <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Tl <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	MoO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	Se <sup>4+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Te <sup>4+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	In <sup>3+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Tl <sup>+</sup>	Ga <sup>3+</sup>
Au <sup>+</sup>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Hg <sup>2+</sup>	100	100	92,0	94,9	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Ag <sup>+</sup>	100	92,0	100	20,6	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Pd <sup>2+</sup>	100	94,9	20,6	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Tl <sup>3+</sup>	100	100	100	100	99,9	99,9	99,9	99,9	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Cu <sup>2+</sup>	100	100	100	100	99,9	36,9	36,9	29,4	99,9	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
MoO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	100	100	100	100	99,9	36,9	12,6	99,8	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Se <sup>4+</sup>	100	100	100	100	99,9	29,6	12,6	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Bi <sup>3+</sup>	100	100	100	100	100	99,9	99,8	100	99,9	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Sb <sup>3+</sup>	100	100	100	100	100	100	100	99,9	97,4	97,4	96,8	96,8	98,7	98,7	99,9	100	100	100	100	100
Te <sup>4+</sup>	100	100	100	100	100	100	100	100	97,4	97,4	96,8	96,8	98,7	98,7	99,9	100	100	100	100	100
Pb <sup>2+</sup>	100	100	100	100	100	100	100	100	99,9	99,9	96,8	96,8	36,9	36,9	87,4	99,9	99,9	99,9	100	100
Ni <sup>2+</sup>	100	100	100	100	100	100	100	100	99,9	99,9	98,7	98,7	36,9	36,9	80,0	99,9	99,9	99,9	100	100
Co <sup>2+</sup>	100	100	100	100	100	100	100	100	99,9	99,9	98,7	98,7	10,5	10,5	80,0	99,9	99,9	99,9	100	100
Cd <sup>2+</sup>	100	100	100	100	100	100	100	100	99,9	99,9	99,9	99,9	87,4	87,4	80,0	99,9	99,9	99,9	99,9	100
In <sup>3+</sup>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	46,9	46,9	81,7	95,9
Sn <sup>2+</sup>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	46,9	46,9	49,8	80,6
Zn <sup>2+</sup>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	81,7	81,7	60,4	60,7
Tl <sup>+</sup>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99,9	95,2	80,0	80,0	60,7	99,9
Ga <sup>3+</sup>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99,9	99,9	99,9	99,9	92,0	71,8	43,7	18,7	

В результате разработки новой индикаторной шкалы с использованием дибутилдитиокарбамината натрия вместо диэтилдитиокарбамината натрия сделано заключение о том, что интенсивность окраски, возникающей при погружении тест-полос в растворы меди (II), увеличилась. Но возникла трудность: дибутилдитиокарбаминат натрия нерастворим в воде. Реагент частично растворяется в спирте при нагревании.

Разработаны индикаторные бумаги, пропитанные комплексами кобальта и никеля с диэтилдитиокарбаминатом. Такие бумаги имели зеленую окраску. При погружении в растворы меди (II) появлялась размытая и малоинтенсивная коричневая зона.

На следующем этапе работы проведен анализ влияния кислотности среды на определение меди (II). Для этого были приготовлены стандартные растворы меди (II) с различным значением pH. Наиболее четкое, интенсивное и устойчивое окрашивание тест-полос возникало в интервале pH от 1 до 3. В щелочной среде окрашенная зона размывается и становится практически невидимой.

Разработанные индикаторные бумаги были использованы для определения меди (II) в реальных объ-

ектах, а именно мультивитаминах. Пробоподготовка осуществлялась растворением таблеток в воде при нагревании или в концентрированной азотной кислоте, в зависимости от того, в форме какого соединения содержится искомый компонент. Полученные растворы отфильтровывают, создают pH=1–3 и производят определения. Результаты тест-метода сравнивают с результатами атомно-абсорбционного анализа (табл. 4).

Таким образом, в результате эксперимента:

1) получена индикаторная шкала на ионы меди (II) из бумаг, пропитанных малорастворимой солью цинка, свинца с диэтилдитиокарбаминатом. Шкала была сразу сфотографирована, так как после высыхания интенсивность окраски полос уменьшается;

2) в процессе разработки индикаторной шкалы сделан вывод о том, что принципиального различия между использованием хроматографической бумаги и фильтровальных бумаг «Красная лента», «Синяя лента» нет;

3) при использовании тест-полос, покрытых раствором желатина, не происходит вымывание осажденного комплекса меди (II) с ДДТК;

4) показана и обоснована возможность использования дибутилдитиокарбамината вместо диэтилди-

Таблица 4

Результаты определений меди в витаминах, мг

Объект	Найдено тест-методом	Найдено атомно-абсорбционным методом	Содержание, указанное на упаковке
«Мульти-Табс»	1,5 ± 0,5	1,65 ± 0,42	2,0
«Витрум»	2,3 ± 0,7	1,62 ± 0,40	2,0
«Теравит»	2,3 ± 0,7	1,92 ± 0,48	2,0
«Компливит»	0,5 ± 0,2	0,63 ± 0,16	0,75

тиокарбамината натрия для определения ионов меди (II) в растворе. Замена реагента привела к увеличению интенсивности окраски тест-полос;

5) безуспешным оказалось определение меди (II) с помощью индикаторных полос, пропитанных комплексами кобальта и никеля с диэтилдитиокарбаминатом;

6) определен оптимальный интервал значений pH для определения ионов меди (II) в растворе данным методом:  $\text{pH} = 1-3$ ;

7) полученные тест-полосы на основе комплексов цинка и свинца с диэтилдитиокарбаминатом пригодны для определения меди в реальных объектах, а именно в витаминах.

### Библиографический список

1. Амелин, В.Г. Химические тест-методы определения компонентов жидких сред / В. Г. Амелин // Журнал аналитической химии. – 2000. – №9.

2. Амелин, В.Г. Применение в тест-методах индикаторных бумаг, содержащих малорастворимые комплексы

металлов с диэтилдитиокарбаминатом / В.Г. Амелин // Журнал аналитической химии. – 1999. – №10.

3. Чеботарев, В.К. Прогнозирование в титриметрических методах анализа с использованием реакций комплексообразования и осаждения : монография / В.К. Чеботарев. – Барнаул, 1999.