

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 543.062

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ(II)  
В ПОЧВЕ В ВИДЕ КОМПЛЕКСА С ПИРОГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ  
В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

**Светлана Евгеньевна Працкова<sup>1</sup>, Динара Раисовна Худайбердина<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Челябинский государственный университет, кафедра аналитической и физической химии

**Автор, ответственный за переписку:** Динара Раисовна Худайбердина, dkhudaiberdina@gmail.com

**Аннотация:** Предложена спектрофотометрическая методика количественного определения меди(II) по реакции комплексообразования с пирогаллоловым красным в присутствии катионного и неионного поверхностно-активных веществ (ПАВ). Определены оптимальные условия для анализа. Методика апробирована для определения меди(II) в образце почвенной вытяжки. Оценены метрологические характеристики предложенной методики: предел обнаружения составляет 0,12 мг/кг почвы, относительное стандартное отклонение <0,05.

**Ключевые слова:** медь, ксантеновые красители, ПАВ, количественный анализ

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2024-65-1-67-72

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке ФГБУ ВО «Челябинский государственный университет».

**Для цитирования:** Працкова С.Е., Худайбердина Д.Р. Спектрофотометрическое определение меди(II) в виде комплекса с пирогаллоловым красным в присутствии поверхностно-активных веществ // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. Т. 65. № 1. С. 67–72.

ORIGINAL ARTICLE

**SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF COPPER(II) IN SOIL  
IN THE FORM OF A PYROGALLOL RED COMPLEX IN THE PRESENCE  
OF SURFACTANTS**

**Svetlana E. Pratskova<sup>1</sup>, Dinara R. Khudaiberdina<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Chelyabinsk State University, Department of Analytical and Physical Chemistry

**Corresponding author:** Dinara R. Khudaiberdina, dkhudaiberdina@gmail.com

**Abstract.** The spectrophotometric method of quantitative determination of copper(II) by reaction of complex formation with pyrogallol red (in the presence of cation and non-ionic surfactants) is proposed. Optimal conditions for analysis have been determined. The method has been tested for the determination of copper(II) in the soil extractor sample. The metrological characteristics of the proposed methodology are evaluated: the detection limit is 0.12 mg/kg, relative standard deviation – less than 0.05.

**Keywords:** copper, xanthene dyes, surfactant, quantitative analysis

**Financial Support.** The work was carried out with the support of the Chelyabinsk State University.

**For citation:** Pratskova S.E., Khudaiberdina D.R. Spectrophotometric Determination of Copper(II) in Soil in the form of a Pyrogallol Red Complex in the Presence of Surfactants // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2024. T. 65. № 1. S. 67–72.

Медь входит в приоритетную группу элементов-токсикантов. В небольших количествах медь необходима для нормальной жизнедеятельности растений, животных и человека. Она является биогенным микроэлементом. Однако как избыток меди, так и недостаток ее неблагоприятны для сельскохозяйственных растений, а значит и для здоровья человека. Ионы меди(II) являются токсичными, ПДК в водах составляет 1 мг/дм<sup>3</sup>. Со сточными водами предприятий по производству полимерных волокон и текстильных материалов ионы меди(II) попадают в водоемы [1]. В почвы медь поступает как с ядохимикатами, которыми обрабатывают сельскохозяйственные культуры, так и с медьсодержащими удобрениями [2]. Общее содержание меди в почвах колеблется от 1 до 200 мг на 1 кг плодородной почвы.

Избыток меди отрицательно воздействует на человека, вызывая развитие анемии. Поэтому контроль содержания меди в объектах окружающей среды и основных источниках поступления меди в человеческий организм (продуктах питания и питьевой воде) является важной задачей.

В связи с доступностью необходимого для проведения анализа оборудования, а также с широким перечнем реагентов, способных образовывать с ионами металла светопоглощающие координационные соединения, наибольшее распространение получили спектрофотометрические методы определения двухвалентной меди. Медь проявляет сильное сродство к обычным донорным атомам – O, N, S [3]. К органическим реагентам, которые можно применять для определения меди, относятся ксантеновые красители (триоксифлуороны). Они реагируют с большим числом элементов в широком интервале концентраций водородных ионов. В результате реакции образуются интенсивно окрашенные комплексные соединения, служащие аналитическими формами, в основном для спектрофотометрического определения различных металлов. Комплексные соединения металлов с триоксифлуоронами имеют ряд недостатков, главным из которых является их нерастворимость в воде [4]. Недостатки можно устранить путем введения в систему поверхностно-активных веществ. Это приводит к увеличению чув-

ствительности и селективности анализа, а также к повышению устойчивости образующихся хелатов. К настоящему времени можно выделить два пути повышения чувствительности органических реагентов с помощью ПАВ: получение ионных ассоциатов и солюбилизация в мицеллах. Указанные пути дают возможность, используя известные органические реагенты, получать большое число фактически новых, более эффективных реагентов, обладающих совершенно другим комплексом аналитических свойств [5].

Цель работы заключалась в том, чтобы разработать методику количественного определения меди(II) в почве с использованием пирогаллолового красного в присутствии поверхностно-активных веществ, а также оценить метрологические характеристики методики.

#### Экспериментальная часть

**Реактивы и растворы.** Для получения стандартного раствора меди с концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup> (раствор А) 3,928±0,001 г сухого сульфата меди (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) растворяли в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см<sup>3</sup>. Рабочий раствор (раствор Б) с концентрацией 10 мкг/см<sup>3</sup> готовили разбавлением стандартного раствора в 100 раз. Раствор пирогаллолового красного (ПК) (0,001 моль/дм<sup>3</sup>) готовили растворением 0,040±0,001 г сухого красителя в дистиллированной воде в колбе объемом 100 см<sup>3</sup>. Для приготовления хлорида цетилпиридиния (ЦП) и ОП-10 (0,001 моль/дм<sup>3</sup>) навески 0,0339±0,0001 и 0,0676±0,0001 г соответственно переносили в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. Раствор хлорида натрия с концентрацией 2 моль/дм<sup>3</sup> готовили растворением 117,00±0,01 г сухого вещества в колбе объемом 1000 см<sup>3</sup>. Для приготовления маскирующего раствора 5,00±0,01 г лимоннокислого аммония трехзамещенного растворяли в дистиллированной воде в мерной колбе объемом 100 см<sup>3</sup>.

Все рабочие растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением стандартных. Используемые для анализа реактивы имели квалификацию химически чистые («х.ч.») или чистые для анализа («ч.д.а.»).

**Аппаратура.** Измерение оптической плотности исследуемых растворов проводили с использованием спектрофотометра «ПЭ-5300В». Контроль pH среды осуществляли с помощью pH-метра «Эксперт-001».

### Обсуждение результатов

**Спектры поглощения.** Спектры поглощения меди(II) с пирогаллоловым красным снимали как в присутствии, так в отсутствие поверхностно-активных веществ в интервале длин волн 350–650 нм. Результаты представлены на рис. 1.

Комплексы Cu–ПК–ЦП–(ОП-10) и Cu–ПК–ЦП максимально поглощают при длине волны 570–575 нм, что согласуется с данными, приведенными в источнике [6]. Содержание ОП-10 в составе комплекса приводит к увеличению оптической плотности, что указывает на больший выход этого комплекса в растворе. Комплекс меди с пирогаллоловым красным в присутствии КПАВ образуется через 90 мин после смешивания реагентов, после чего он начинает разрушаться. Максимальное количество комплекса меди с ПК в присутствии КПАВ и НПАВ образуется в течение 50 мин и остается устойчивым в течение нескольких часов. Поэтому в разработку методики определения меди был выбран четырехкомпонентный комплекс Cu–ПК–ЦП–(ОП-10).

**Влияние кислотности среды.** Для определения оптимального значения pH, при котором образуется четырехкомпонентный комплекс меди(II), готовили серию растворов с pH в диапазоне 2,0–6,0, выдерживали установленное время и измеряли аналитический сигнал (рис. 2). Нужную кислотность поддерживали с помощью универсальной буферной смеси Бриттона–Робинсона. Найденный интервал pH 4,0–5,5.

**Влияние ионной силы.** Ионную силу варьировали с помощью 2 М раствора хлорида натрия от 0,1 до 1,0 моль/дм<sup>3</sup> и фиксировали изменение оптической плотности раствора. Величина ионной силы 0,3 М является подходящей для максимального образования комплекса меди с пирогаллоловым красным в присутствии катионного и неионного ПАВ.

**Влияние концентрации реагентов.** Для определения оптимальной концентрации пирогаллолового красного (ЦП и ОП-10) готовили серии растворов, варьируя концентрацию компонентов, составляющих комплекс. Строили кривые в координатах  $A = f(C)$  (моль/дм<sup>3</sup>). За оптимальное значение принимали концентрацию, соответствующую максимуму оптической плотности. Значения оптимальной концентрации для реагентов были следующие:  $1,6 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> для ПК,  $4,0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> для ЦП и ОП-10.

**Градуировочный график.** В целях построения градуировочного графика для четырехком-

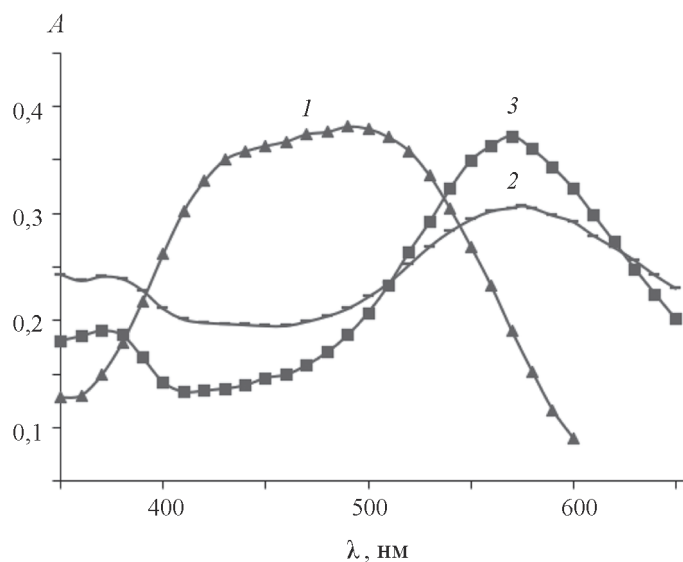


Рис. 1. Спектры поглощения ПК и его комплексов с Cu(II) в присутствии и в отсутствие ПАВ.  $C(\text{ПК}) = C(\text{ЦП}) = C(\text{ОП-10}) = 4,0 \cdot 10^{-5}$  М;  $C(\text{Cu}) = 2,8 \cdot 10^{-5}$  М;  $l = 0,2$ ;  $l = 1$  см, pH 4,0 (1 – Cu–ПК, 2 – Cu–ПК–ЦП, 3 – Cu–ПК–ЦП–ОП-10)

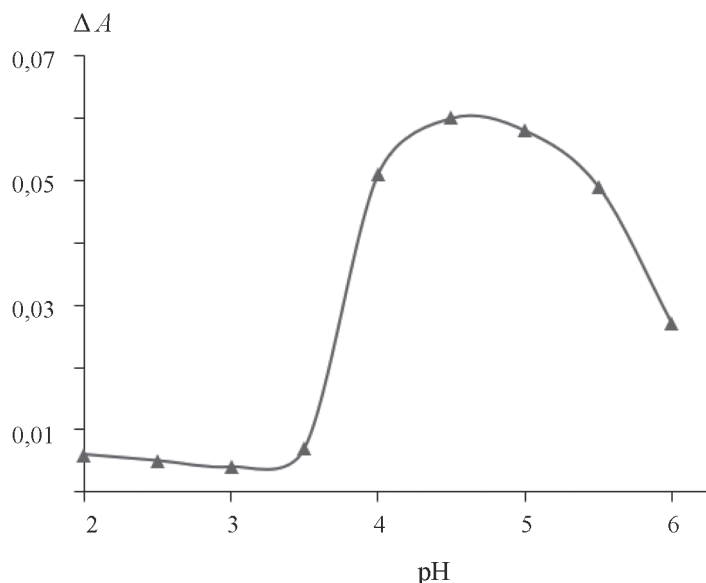


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от pH раствора.  
 $C(\text{ПК}) = C(\text{ЦП}) = C(\text{ОП-10}) = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ;  $C(\text{Cu}) = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ;  
 $l = 0,2$ ;  $l = 1 \text{ см}$ ,  $\lambda = 575 \text{ нм}$

понентной системы приготовили серию растворов с известной концентрацией меди, используя рабочий раствор  $\text{CuSO}_4$  (раствор Б). Измерили зависимость оптической плотности от концентрации меди ( $\text{мкг}/20 \text{ см}^3$ ). Градуировочный график линеен в диапазоне концентраций меди  $0,24\text{--}4,72 \text{ мкг}/20 \text{ см}^3$  раствора. Уравнение градуировочной зависимости  $A = 0,1106 c$ , коэффициент достоверности аппроксимации равен  $0,996$ .

**Изучение мешающего влияния посторонних ионов.** Для установления влияния мешающих ионов готовили растворы с заданным содержанием меди, вводили определенное количество мешающих ионов и определяли содержание меди. Ион считали мешающим при таком его соотношении с медью, когда оптическая плотность отличалась на  $\pm 5\%$  от исходного результата (оптическая плотность раствора с той же концентрацией меди, но не содержащего мешающий ион) Концентрация меди находилась в пределах градуировочного графика. Результаты приведены в табл. 1.

Таким образом, определению меди мешают даже малые количества ионов  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , а ионы серебра начинают оказывать мешающее влияние при более чем сорокакратном избытке. Мешающее влияние железа и алюминия устраняли введением в систему лимоннокислого аммония.

**Метрологические характеристики.** Для оценки метрологических характеристик предлагаемой методики проводили анализ серии растворов с одинаковым содержанием ионов

меди(II). Согласно полученным результатам, методика позволяет количественно определять ионы двухвалентной меди с относительным стандартным отклонением, не превышающим  $0,05$ . Для оценки правильности использовали простой тест Стьюдента. Рассчитывали экспериментальное значение критерия Стьюдента и сравнивали с табличным при  $P = 0,95$ ,  $f = 4$ . Так как экспериментальное значение критерия меньше табличного, правильность методики можно считать приемлемой. Предел обнаружения составляет  $0,12 \text{ мг}/\text{кг}$  почвы.

**Предлагаемая методика.** Отбор пробы почвы выполняют в соответствии с требованиями ГОСТа 17.4.4.02-2017 [7]. Для приготовления почвенной вытяжки к навеске почвы массой  $10,0 \pm 0,1 \text{ г}$  добавляют  $100 \text{ см}^3$   $1 \text{ М}$  соляной кислоты и взбалтывают на шейкере в течение  $1 \text{ ч}$ . Затем полученную суспензию фильтруют через бумажный фильтр, первые порции фильтрата отбрасывают [8].

В мерную колбу вместимостью  $50,00 \text{ см}^3$  помещают  $5,00 \text{ см}^3$   $5\%$ -го раствора лимоннокислого аммония для устранения влияния мешающих ионов,  $8,00 \text{ см}^3$  раствора  $1 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{дм}^3$  пирогаллового красного, по  $2,00 \text{ см}^3$  ЦП и ОП-10 с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{дм}^3$ ,  $7,50 \text{ см}^3$   $2 \text{ М}$  раствора хлорида натрия для создания требуемой ионной силы, значение pH доводят до  $4,0\text{--}5,5$  (кислотность контролируют с помощью pH-метра). Затем в колбу вносят  $20,00 \text{ см}^3$  исследуемого образца, доводят до метки дистиллированной водой и

Т а б л и ц а 1

Соотношения концентраций мешающих ионов по отношению к меди

Ион	$C_{\text{ион}}/C_{\text{Cu}}$
Al <sup>3+</sup>	1
Fe <sup>3+</sup>	1
Co <sup>3+</sup>	300
Ni <sup>3+</sup>	>300
Ca <sup>2+</sup>	>300
Mg <sup>2+</sup>	>300
Ag <sup>+</sup>	40

Т а б л и ц а 2

Результаты определения меди(II) разными методами в образце вытяжки городской почвы ( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

Метод	Содержание меди в почве, мг/кг
Спектрофотометрический (по методу градуировочного графика)	1,61±0,05
Спектрофотометрический (по методу добавок)	1,6±0,3
Экстракционно-фотометрический	1,6±0,3

хорошо перемешивают. Затем раствор отстаивают в течение 50 мин и фотометрируют в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см при длине волны 575 нм относительно холостого раствора (раствора, не содержащего определяемый компонент). Концентрацию меди в образце определяют по градуировочному графику, построенному в координатах, оптическая плотность – концентрация меди. Расчет концентрации (мг/кг почвы) осуществляется по формуле:

$$C_x = \frac{a \cdot V_0}{m \cdot V},$$

где  $a$  – значение, найденное по градуировочному графику;  $V_0$  – общий объем почвенной вы-

тяжки ( $\text{см}^3$ );  $V$  – объем почвенной вытяжки, взятый для анализа ( $\text{см}^3$ );  $m$  – масса навески почвы (г). Допускается также использование метода добавок.

Методика была апробирована на пробе городской почвы. Результаты, полученные по методу градуировочного графика и методу однократной добавки, сопоставлены с результатами, полученными при анализе того же образца почвы экстракционно-фотометрическим методом, согласно ГОСТ Р 50684–94 [8]. Результаты представлены в табл. 2. Таким образом, предложенная методика обладает удовлетворительными метрологическими характеристиками и может применяться для определения ионов двухвалентной меди в почвах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фальковская А.Л., Учеваткина Н.В. Определение ионов меди(II) в водных растворах красителей методами ионометрии и инверсионной вольтамперометрии / Сб. тр. VII Междунар. науч.-практ. конф. «Молодые ученые – промышленности, науке, технологиям и профессиональному образованию: проблемы и новые решения». М., 2007. С. 282.
2. Перистая Л.Ф., Везенцев А.И., Скорбач В.В. и др. // Научные ведомости, сер. естественные науки. 2014. № 23. С. 194.
3. Умланд Ф., Янсен А., Тиринг Д., Вюнш Г.В. Комплексные соединения в аналитической химии. М., 1975. 60 с.
4. Назаренко В. А., Антонович В. П. Триоксифлуороны. М., 1973. 82 с.
5. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М., 1991. 250 с.
6. Мамедова А.М., Иванов В.М., Ахмедов С.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2003. Т. 44. № 5. С. 304 [Mamedova A.M., Ivanov V.M., Akhmedov S.A. // Moscow University Chemistry Bulletin. 2003. Vol. 44. N 5. P. 304].

7. ГОСТ 17.4.4.02-2017. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа.
8. ГОСТ Р 50684-94. Почвы. Определение подвижных соединений меди по методу Пейве и Ринькиса в модификации ЦИНАО.

### **Информация об авторах**

Працкова Светлана Евгеньевна – доцент кафедры аналитической и физической химии. ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», канд. хим. наук (se\_pratskova@mail.ru);

Худайбердина Динара Раисовна – ассистент кафедры аналитической и физической химии. ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет» (dkhudaiberdina@gmail.com).

### **Вклад авторов**

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

### **Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 04.02.2023;  
одобрена после рецензирования 16.02.2023;  
принята к публикации 14.03.2023.