

Определение ионов меди(II) методом спектроскопии диффузного отражения

И.И. Кузьмин^{1,@}, Т.Х. Чыонг², Я.И. Симакина¹, А.В. Михайлова¹,
Ю.И. Фабелинский¹

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, 119991 Россия

²МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

@Автор для переписки, e-mail: kuzmin.ilya.92@gmail.com

Разработана методика определения меди(II), основанная на взаимодействии ионов меди(II) с органическим реагентом пикрамин-ε, концентрировании образовавшегося комплекса на твердой матрице и регистрации спектров диффузного отражения с помощью портативного комбинированного светодиодного минифотометра. В качестве твердых матриц исследованы поли-ε-капроамидные мембраны. Установлено, что коэффициент диффузного отражения таких мембран в видимой области практически не зависит от длины волны, поэтому сигнал от мембраны не влияет на результаты анализа. Изучены условия сорбции комплекса меди(II) с прикрамином-ε. Показано, что поли-ε-капроамидные мембраны являются эффективными сорбентами, которые обеспечивают возможность концентрирования аналита на уровне, превышающем 10^5 . Исследованы зависимости кислотности среды, времени выдерживания комплекса в растворе, а также исходного объема раствора, пропускаемого через мембрану, на величину регистрируемого сигнала. Найдены оптимальные условия анализа. С использованием модельных растворов меди(II) построена градуировочная зависимость. Разработанная методика апробирована для определения ионов меди(II) в белом вине. Найдено, что в вине марки «Вагрус» (РФ) концентрация ионов меди(II) составляет 0.0016 мкг/см^3 . Анализ проведен с использованием метода добавок.

Keywords: определение меди(II), спектроскопия диффузного отражения, светодиодный минифотометр, мембранная фильтрация, пикрамин-ε, концентрирование элементов.

Determination of Copper(II) Ions by Diffuse Reflectance Spectroscopy Method

Ilya I. Kuzmin^{1,@}, Tkhi Kh. Chyong², Yana I. Simakina¹, Alla V. Mikhailova¹,
Yury I. Fabelinsky¹

¹V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia

²MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

@Corresponding author e-mail: kuzmin.ilya.92@gmail.com

A method for copper(II) determination based on copper(II) ions interaction with the organic reagent picramine-ε, concentrating the formed complex on a solid-phase matrix and recording diffuse reflectance spectroscopy spectra by a portable combined LED miniphotometer was developed. Poly-ε-caproamide membranes were investigated as solid-phase matrixes. It was found that the diffuse reflectance coefficient of the studied membranes in the visible spectrum region does not depend on wavelength. So, the signal from membranes does not distort the results of the analysis. Factors controlling the process of sorption of the copper(II) complex with picramine-ε were studied. It was shown that the poly-ε-caproamide membranes are effective sorbents which provide the possibility of concentrating the analyte at a level higher than 10⁵. The dependences of analytical signal on the acidity of the solution, the time of keeping the complex in the solution and the initial volume of the solution passed through the membrane were studied. Based on the obtained data, the optimal conditions of the analysis were found. Calibration dependence of the analytical signal on the concentration of copper(II) in model solutions was estimated. The method was tested for the determination of copper(II) ions in white wine. The method of additives was used for the analysis. It was found that the concentration of copper(II) ions in "Vagrus" wine is 0.0016 mkg/ml.

Ключевые слова: *determination of copper(II), diffuse reflectance spectroscopy, light-emitting diode miniphotometer, membrane filtration, picramine-ε, concentrating of elements.*

Введение

Медь относится к числу жизненно важных элементов, участвующих в ключевых для живого организма биологических процессах, таких, как рост и поддержка тканей, костей, мышц и сухожилий, усвоение белков и углеводов, ионы меди являются кофакторами ряда ферментов. Однако биологическая функция ионов меди неоднозначна [1, 2]. В оптимальных дозах они оказывают положительное влияние на обмен веществ в организме, на предупреждение и течение различных заболеваний животных и человека, на повышение продуктивности роста растений. Избыток же растворимых соединений меди вреден для здоровья. При длительном воздействии высоких доз ионов меди наступает интоксикация, что может привести к возникновению специфических заболеваний. В организм человека и животных медь попадает, главным образом, с твердыми и жидкими – на основе питьевой воды – продуктами питания [3]. Суточная потребность взрослого человека в меди 2.0–2.5 мг, то есть 35–40 мкг/кг массы тела. Однако при наличии в пище физиологических антагонистов меди, в частности, молибдена и цинка, суточное потребление меди может составлять не более 0.5 мкг/кг массы тела [4]. Токсичность меди, прежде всего, зависит от формы ее нахождения. Наиболее токсичными считаются свободные ионы меди(II), которые в составе сульфата меди и других растворимых соединений широко используются в сельском хозяйстве в качестве микроудобрений и инсектицидов. Они накапливаются в плодах и растениях, с которыми и попадают в организм человека. Максимально допустимый уровень меди(II) во фруктах и ягодах составляет 5 мг/кг [2]. В последние годы отмечается увеличение содержания меди в окружающей среде, обусловленное, в частности, выбросами металлургической и текстильной промышленности, а также применением медьсодер-

жащих препаратов в сельском хозяйстве при выращивании и фитосанитарной обработке плодовых культур, в том числе винограда [5–9].

В связи с этим контроль содержания ионов меди в пищевых продуктах является важной и актуальной задачей. Существует широкий круг методов элементного анализа для определения тяжелых металлов в твердых и жидких биологических объектах. Наиболее распространенным и эффективным из них является спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой – атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС-ИСП) или масс-спектрометрия (МС-ИСП) [10]. Данный метод характеризуется низкими пределами обнаружения, возможностью одновременного определения большого числа элементов и полной автоматизацией. Однако ИСП-спектрометры являются лабораторными стационарными приборами, которые имеют высокую стоимость, дороги в эксплуатации и требуют высокой квалификации оператора.

Другим методом анализа тяжелых металлов является спектрофотометрия [10]. Здесь используют органические реагенты (ОР), образующие с определяемым элементом окрашенные комплексные соединения, оптический спектр которых регистрируется спектрофотометром. Метод спектрофотометрии отличается низкой стоимостью, удобством эксплуатации и простотой приборной конструкции. Важным его преимуществом по сравнению с ИСП-спектрометрией является возможность инструментальной реализации метода в виде компактных переносных приборов для проведения анализов во внелабораторных условиях.

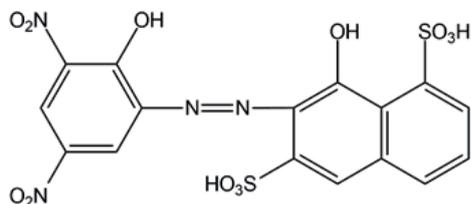
Один из вариантов спектрофотометрии – спектроскопия диффузного отражения (СДО), основанная на регистрации сигнала светового потока, отраженного от поверхности твердой матрицы с нанесенным на нее определяемым веществом. Как показано нами ранее [11], такой прибор может быть построен на

основе светодиодной техники. Минифотометр позволяет проводить измерения оптических спектров с аналитическими параметрами на уровне серийных приборов. Разработка простых, экспрессных и эффективных методик определения ионов металлов с использованием минифотометра является актуальной задачей.

Цель работы – разработка методики определения ионов меди(II) на уровне не выше 0.1 мкг/см³. Для определения ионов меди(II) методом СДО могут быть использованы различные твердые матрицы [12–17]. В настоящей работе изучены полимерные мембраны, преимуществом которых является возможность динамического концентрирования иона металла, находящегося в анализе, в виде комплекса с органическим реагентом. Поскольку ионы Cu(II) относятся к легко поляризуемым катионам с высоким сродством к атомам кислорода, азота, серы, ассортимент органических реагентов для определения меди в виде окрашенных комплексов достаточно широк [6, 12, 18–21]. По таким параметрам, как устойчивость ОР и комплекса, чувствительность и воспроизводимость реакции, одним из лучших ОР для определения ионов меди(II) в растворах спектрофотометрическим методом является пикрамин-ε (п-ε) [21], содержащий в качестве донорных атомы кислорода и азота. Данный реагент и был использован нами для разработки методики определения ионов меди(II) методом СДО.

Экспериментальная часть

Реактивы и материалы. В работе использовали водный раствор пикрамина-ε (2,4-динитрофенол-(6-азо-2)-1-нафтол-3,8-дисульфокислота) с концентрацией $C_{п-ε} = 5$ мкг/см³, квалификации «чда» (ООО «Баум-Люкс», Москва, РФ). Содержание основного вещества ≥95%, применяли без предварительной очистки. Брутто-формула: C₁₆H₁₀N₄O₁₂S₂, MM = 514.39 г/моль, структурная формула приведена ниже:



С целью поиска условий динамической сорбции комплекса использовали раствор ионов меди(II) с концентрацией 0.63 мг/см³, приготовленный из соли CuSO₄·5H₂O по известной методике [22]. Рабочие растворы ионов меди(II) с концентрациями 0.01, 0.1 и 1 мкг/см³ готовили разбавлением бидистиллированной водой. Для количественного определения ионов меди(II) методом СДО использовали стандарт-

ный образец ГСО № 7764-2000 ЭАА («Эко-аналитика», Москва, РФ) с концентрацией $C_{Cu(II)} = 10$ мкг/см³. Твердыми матрицами служили поли-ε-капроамидные микрофильтрационные мембраны (ММК) производства ООО НПП «Технофильтр» (г. Владимир, РФ) с размером пор 0.45 мкм. В качестве объектов исследования брали модельные растворы, вино белое пакетированное (п/с) «Вагрус», РФ; вино белое бутылочное (с) «Кастилья Мурвиедро Виура» (Castillo murviedro), Испания.

Приборы и устройства. Измерения проводили на портативном комбинированном светодиодном минифотометре, подробно описанном в работе [11]. Источником светового излучения в приборе служит набор светодиодов с различными длинами волн. Минифотометр может работать в двух режимах, обеспечивая измерение коэффициентов пропускания и коэффициентов диффузного отражения. В частности, прибор позволяет работать с твердыми прозрачными и непрозрачными матрицами. Обработку данных проводили на ПК с применением специально разработанных оригинальных программ. Внешний вид прибора приведен на рис. 1.

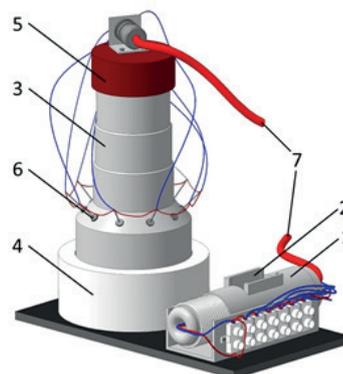


Рис. 1. Светодиодный минифотометр:

- 1 – корпус устройства измерения пропускания (диодная матрица расположена соосно с детектором);
- 2 – кюветное отделение; 3 – корпус устройства СДО;
- 4 – подставка для твердой фазы; 5 – фотодиод;
- 6 – светодиоды; 7 – провода питания.

Показатель pH измеряли на pH-метре pH-150МИ (РФ). Использовали весы аналитические электронные OHAUS Pioneer PA64C (США), аппарат для перегонки дистиллированной воды и кислот Berghof BSB-939-IR («Berghof Group», Германия). Для фильтрации применяли фильтрационное устройство – стеклянную вакуумную систему MILLIPOR (DURAN GROUP), состоящую из воронки объемом 300 см³ и основания фильтродержателя с впаянной стеклянной пористой пластиной, на которой фиксируется мембрана. Верхняя и нижняя части фильтродержателя имеют плоский шлиф и соединяются друг с другом с помощью пружинного зажима; нижняя

часть имеет шлиф, с помощью которого герметично устанавливается в колбу Бунзена.

Регистрацию спектров отражения проводили на макете светодиодного минифотометра.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе исследований изучены поли-ε-капроамидные мембраны, выбранные в качестве твердых матриц. Мембраны представляют собой пористые пленки белого цвета, их структура имеет крупноячеистое строение, причем стенками ячеек являются тонкие микропористые перегородки. Такое строение предопределяет непрерывность полимерного каркаса мембран и обеспечивает прочность и эластичность в сухом и смоченном виде. У выбранных мембран есть множество и других преимуществ. Следует отметить, что ММК не теряют своей прочности и эластичности при многократных сгибаниях. Простота и удобство работы с мембранами ММК обеспечивается их устойчивостью к механическим, химическим, термическим нагрузкам и биологической инертностью. Благодаря высокой пористости, мембрана ММК обладает высокой эффективностью удержания микрочастиц и молекулярных комплексов при достаточной производительности фильтрации. Поли-ε-капроамидные мембраны по своей природе гидрофильны, устойчивы в водных средах, причем в широком диапазоне pH от 2 до 13, и в большинстве органических растворителей. Общий диаметр мембраны 45 мм, диаметр

зоны активной сорбции – 30 мм (размеры определяются системой фильтрации). Преимущество мембран перед сорбентами из других материалов в том, что они не требуют предварительной очистки от примесей тяжелых металлов, перевода их в соответствующую ионную форму (например, Н-форму для КУ-2 и тканей с фосфорнокислыми группами и хлоридную форму – для АВ-17 и АН-31).

В табл. 1 представлены результаты многократного определения коэффициентов диффузного отражения ММК до нанесения на ее поверхность анализов. Проведено 10 параллельных измерений спектров диффузного отражения от мембраны. При этом перед каждым следующим измерением мембрану вынимали из держателя проб и помещали обратно. Полученные результаты характеризуют стабильность оптических свойств ММК. Из данных табл. 1 следует, что относительное стандартное отклонения S_r не превышает 0.4%. Близкие значения получены для светового рассеивателя, выполненного из оксида магния (MgO), что свидетельствует о стабильности работы самого прибора. Следует также подчеркнуть, что коэффициенты отражения мембран в видимой области практически не зависят от длины волны. Исключение составляет длина волны 400 нм, при которой, по-видимому, наблюдается люминесценция. Следовательно, сама мембрана не вносит искажений в форму спектра СДО и не влияет на результаты анализа, проведенного с нанесенным на нее анализом.

Таблица 1. Исследование стабильности ММК в условиях проведения анализа методом СДО ($n = 10$, $P = 0.95$)

Длина волны, нм	Рассеиватель (MgO)		Мембрана ММК	
	Интенсивность, отн. ед.	S_r , %	R , отн. ед.	S_r , %
400	0.7670±0.0014	0.26	2.9581±0.0007	0.03
453	2.4628±0.0005	0.03	1.7054±0.0005	0.05
503	5.0754±0.0016	0.04	1.6505±0.0004	0.03
515	1.1519±0.0005	0.05	1.6475±0.0008	0.06
520	5.7567±0.0034	0.08	1.5196±0.0001	0.01
560	0.7265±0.0013	0.25	1.6307±0.0037	0.32
574	0.4571±0.0015	0.46	1.5947±0.0044	0.39
590	4.2435±0.0032	0.11	1.6766±0.0005	0.04
627	2.6714±0.0025	0.13	1.7845±0.0017	0.13
660	1.4065±0.0016	0.16	1.6013±0.0010	0.08

На втором этапе работы определены зависимости сорбции комплекса меди(II) с пикрамина-ε на мембранах ММК от следующих параметров: pH раствора, время взаимодействия ОР и ионов меди(II) в растворе, объем пропускаемого раствора. Концентрирование проводили в динамическом режиме с помощью системы вакуумной фильтрации. В условиях динамического концен-

трирования раствор пропускается через мембрану, установленную в фильтрационном устройстве. В результате определяемое соединение сорбируется на поверхность мембраны. На рис. 2 представлена фотография исходных растворов пикрамина-ε и растворов его комплексов с ионами меди в различных концентрациях, а также мембран, полученных после сорбции анализов.

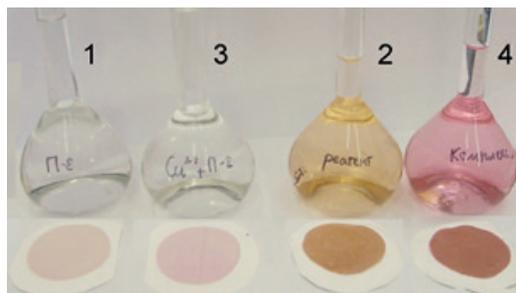


Рис. 2. Растворы пикрамина-ε и его комплексов с Cu(II) и соответствующие анализы на ММК после концентрирования в динамических условиях: 1, 2 – растворы пикрамина-ε в разных концентрациях; 3, 4 – комплексы Cu(II)–пикрамин-ε; 3 – $C_{Cu(II)} = 0.1$ мкг/см³; 4 – $C_{Cu(II)} = 1$ мкг/см³; pH 1, исходный объем $V = 100$ см³.

Концентрирование проводили из раствора объемом 100 см³ на поверхность мембраны с рабочей площадью 7.1 см². Как видно из рис. 3, метод мембранной фильтрации позволяет реализовать концентрирование вещества из большого объема бесцветного раствора на мембрану и провести последующий анализ методом СДО. Сорбция происходит практически полностью. Фильтрат получается бесцветным, в то время как окрас мембраны – насыщенным, в соответствии с количеством вещества, сорбированного на ней. Очевидно, что мембраны ММК являются универсальным материалом для спектроскопии диффузного отражения. Данный метод может быть использован в визуальных тест-методах для качественного анализа. Методом АЭС-ИСП установлено, что при малых содержаниях меди степень извлечения близка к 1, а коэффициент концентрирования при абсолютном содержании ионов меди(II) 1 мкг равен $3.2 \cdot 10^5$.

Выбор оптимальных параметров разрабатываемой методики проводили на основе экспериментов с использованием растворов холостой пробы и серии образцов с различными показателями измеряемого параметра. Оптимальной считали величину параметра, при которой разность сигналов между образцом и холостой пробой (ΔR) принимала максимальное значение.

Известно, что максимальный сигнал при определении меди в растворе по спектрам пропускания с использованием реагента пикрамин-ε регистрируется при pH среды, равном единице [21]. Поэтому на предварительной стадии исследований нами получены и проанализированы спектры диффузного отражения комплекса при pH 1. Концентрирование проводили в динамическом режиме при скорости пропускания 20 см³/мин из объема раствора 50 см³, спектры СДО представлены на рис. 3.

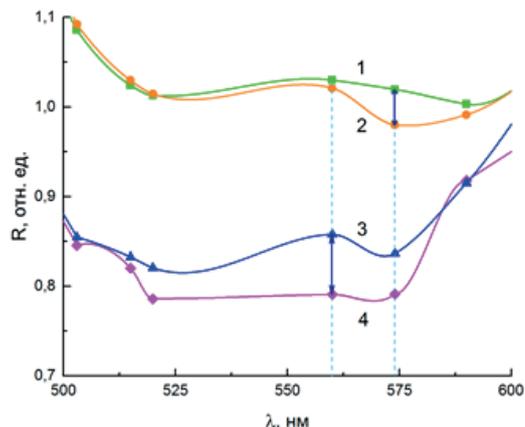


Рис. 3. Спектры диффузного отражения адсорбированных на ММК реагента пикрамина-ε и его комплексов с Cu(II): 1 – $C_{п-ε} = 0.04$ мкг/см³; 2 – $C_{Cu(II)} = 0.01$ мкг/см³; 3 – $C_{п-ε} = 0.4$ мкг/см³; 4 – $C_{Cu(II)} = 0.1$ мкг/см³. $V = 50$ см³, скорость пропускания 20 см³/мин, pH 1.

Очевидно, что в условиях эксперимента максимальная величина ΔR регистрируется для двух длин волн $\lambda_{мин}$: при низкой концентрации реагента и комплекса $\lambda_{мин} = 574$ нм, а при более высокой концентрации $\lambda_{мин} = 560$ нм. Аналогичные результаты получены ранее при определении меди с пикрамином-ε в растворе по спектрам пропускания [21]. Такое смещение длин волн объясняли образованием двух различных соединений состава Cu(II):пикрамин-ε 1:1 и 1:2.

На следующей стадии исследований для длин волн 560 и 574 нм построены зависимости ΔR комплекса от величины pH среды его образования. Установлено, что оптимальная величина pH при проведении анализа по спектрам отражения равна 1, как и по спектрам пропускания. В дальнейшем все эксперименты по разработке методики проводили при pH 1.

Для выбора оптимального исходного объема анализируемого раствора при малых содержаниях меди(II) провели эксперименты, в которых комплекс с одной и той же концентрацией сорбировали на мембрану из разного объема модельного раствора: 50, 100, 150 и 200 см³. Комплекс Cu(II)–пикрамин-ε получали в 0.1 М растворе HCl при $C_{Cu(II)} = 0.1$ мкг/см³ и $C_{п-ε} = 0.4$ мкг/см³. На рис. 4 представлены зависимости величин коэффициента диффузного отражения от объема пропущенного через мембрану раствора реагента пикрамина-ε (холостая проба) и комплексов Cu(II).

Из данных рис. 4 следует, что оптимальная величина объема для динамического концентрирования ионов меди(II) в виде комплекса с пикрамином-ε из разбавленных растворов составляет 100 см³. При таком объеме раствора величина ΔR максимальна и составляет примерно 0.2.

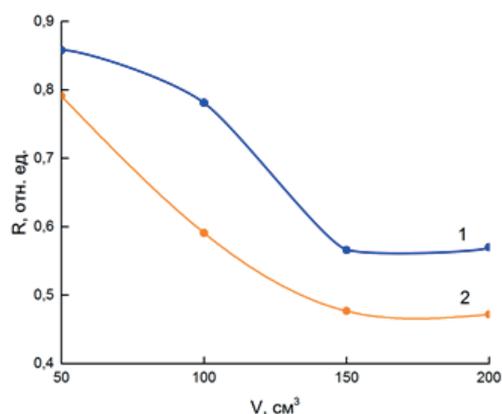


Рис. 4. Зависимость коэффициента диффузного отражения сорбированного на ММК реагента (1) и комплекса Cu(II) с пикрамин-ε (2) от объемов раствора. $C_{\text{п-ε}} = 0.4 \text{ мкг/см}^3$, $C_{\text{Cu(II)}} = 0.1 \text{ мкг/см}^3$, рН 1, скорость пропускания $20 \text{ см}^3/\text{мин}$, $\lambda = 560 \text{ нм}$.

Поскольку концентрация образующихся в растворе (особенно разбавленном) комплексных соединений зависит от времени взаимодействия ионов металлов и лигандов, определяли оптимальное время комплексообразования, а также устойчивость окраски комплекса меди(II) во времени. Проведены эксперименты, в которых анализировали растворы с различным временем выдерживания перед нанесением комплекса на мембрану. В экспериментах использовали растворы объемом 100 см^3 с концентрациями ионов меди(II) 0.1 мкг/см^3 и реагента пикрамина-ε 1.6 мкг/см^3 . Кроме того, исследованы растворы с содержанием ионов меди(II) 0.01 мкг/см^3 . Растворы тщательно перемешивали и выдерживали в течение 5, 10, 20, 30 и 40 мин. Затем растворы пропускали через мембрану и регистрировали сигнал. Коэффициенты диффузного отражения растворов с более высокой концентрацией определяли при $\lambda_{\text{мин}} = 560 \text{ нм}$, а растворов с низкой концентрацией – при $\lambda_{\text{мин}} = 574 \text{ нм}$. Результаты представлены на рис. 5 в виде зависимости величины ΔR от времени выдерживания раствора с комплексом.

Из данных рис. 5 следует, что оптимальное время выдерживания составляет 10 мин при определении ионов меди с большей концентрацией (0.1 мкг/см^3) и 20 мин – для малых содержаний ионов металла (0.01 мкг/см^3).

На третьем этапе проведена разработка методики определения ионов меди в пищевых продуктах (белое вино) методом СДО.

С целью построения градуировочной зависимости из рабочего раствора с концентрацией меди $C_{\text{Cu(II)}} = 1 \text{ мкг/см}^3$ отбирали 5, 10, 20 и 40 см^3 в колбы объемом 100 см^3 , добавляли $0.9 \text{ см}^3 \text{ HCl}_{\text{конц}}$, перемешивали, вносили в колбы по 0.5 см^3 раствора ОР

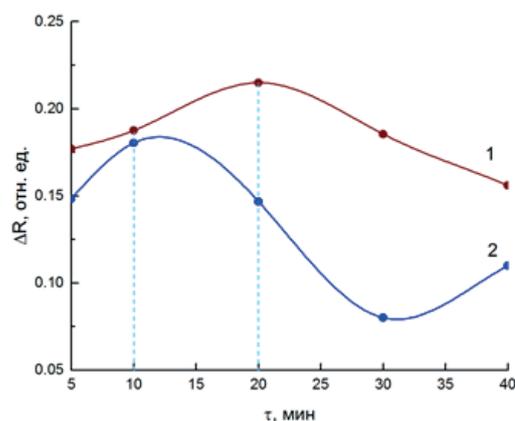


Рис. 5. Зависимость коэффициента диффузного отражения адсорбированного на ММК комплекса Cu(II)–пикрамин-ε от времени взаимодействия в растворе: 1 – $C_{\text{Cu(II)}} = 0.01 \text{ мкг/см}^3$, $C_{\text{п-ε}} = 0.08 \text{ мкг/см}^3$, 574 нм ; 2 – $C_{\text{Cu(II)}} = 0.1 \text{ мкг/см}^3$, $C_{\text{п-ε}} = 1.6 \text{ мкг/см}^3$, $\lambda = 560 \text{ нм}$. рН 1, $V = 100 \text{ см}^3$, скорость пропускания $20 \text{ см}^3/\text{мин}$.

из исходного с $C_{\text{п-ε}} = 0.6 \text{ мг/см}^3$, доводили до метки бидистиллированной водой и тщательно перемешивали (для проведения холостого опыта в колбы вносили только пикрамин-ε). Выдерживали полученные растворы в течение 10 мин, после чего пропускали их через мембраны с помощью установки вакуумной фильтрации. Затем мембраны аккуратно вынимали, помещали в держатель проб минифотометра и регистрировали спектры диффузного отражения. Проводили по 2 параллельных определения каждого образца. На основе полученных данных найдена градуировочная зависимость, которая описывается уравнением: $y = 0.301x + 0.0089$, при $R^2 = 0.97$.

Определение ионов меди(II) в модельных растворах и объектах сложного состава. В табл. 2 приведены результаты определения меди(II) с исходной концентрацией 0.1 мкг/см^3 в модельном растворе. Проводили 10 параллельных измерений. Видно, что предложенная методика характеризуется высокой воспроизводимостью (относительное стандартное отклонение $S_r = 8\%$).

Таблица 2. Результаты определения меди(II) в модельном растворе методом СДО на поли-ε-капроамидных мембранах ($n = 10$ при $P = 0.95$)

Введено, мкг/см³	Найдено, мкг/см³	$S_r, \%$
0.100	0.101 ± 0.006	8.0

Определение меди в объектах сложного состава производили методом добавок. Для определения ионов меди(II) в белом вине в две мерные колбы объемом 100 см^3 приливали белое вино по $\sim 25\text{-}30 \text{ см}^3$ и

0.9 см³ раствора конц. соляной кислоты, перемешивали. Затем в колбы добавляли 1.6 см³ пикрамина-ε. Одну из колб доливали вином до метки и перемешивали. Во вторую колбу добавляли 10 см³ раствора ГСО с $C_{Cu(II)} = 0.1$ мкг/см³, доливали до метки вином и перемешивали. Полученные растворы наносили на мембрану при помощи вакуумной фильтрации. Сигнал ионов меди(II) регистрировали методом СДО. Результат вычисляли по формуле:

$$C_x = C_{CT} \frac{S_x}{S_{x+CT} - S_x}$$

где C_x – искомая концентрация;
 C_{CT} – концентрация вводимого стандартного раствора;
 S_{x+CT} – сигнал раствора с добавкой;
 S_x – сигнал исследуемого раствора.

В белом вине «Castillo murviedro» (Испания) ионов меди(II) не обнаружено. В белом вине «Вагрус» (РФ) содержание ионов меди(II) составляет 0.0016 мкг/см³ ($S_r = 10.7\%$, $n = 3$, $P = 0.95$), что соответствует стандартам РФ. В соответствии с ГОСТ 7208-93¹ массовая концентрация меди в винах и обработанных виноматериалах не должна превышать 5 мкг/см³.

Выводы

Разработана методика определения ионов меди(II) методом спектроскопии диффузного отражения. Ме-

тодика основана на образовании комплекса меди(II) с реагентом пикрамин-ε, концентрировании комплекса на твердой матрице с использованием метода мембранной фильтрации и регистрации спектров диффузного отражения с помощью портативного комбинированного светодиодного минифотометра. В качестве твердых матриц исследованы поли-ε-капроамидные мембраны. Показано, что такие мембраны не вносят изменений в форму спектров диффузного отражения и являются эффективными сорбентами органических соединений, обеспечивая возможность концентрирования аналита на уровне, превышающем 10⁵. Исследованы параметры, определяющие величину сигнала при анализе комплекса меди(II) с реагентом пикрамин-ε методом спектроскопии диффузного отражения. Найдено, что оптимальными условиями определения меди(II) являются: pH 1, исходный объем раствора 100 см³, время выдерживания комплекса в растворе 10 мин для концентрации ионов меди(II), равной 0.1 мкг/см³, и 20 мин – для концентрации 0.01 мкг/см³. Построена градуировочная зависимость, которая описывается уравнением: $y = 0.301x + 0.0089$.

Разработанная методика апробирована на образцах белого вина, и установлено что в вине марки «Вагрус» (РФ) концентрация ионов меди(II) составляет 0.0016 мкг/см³, в вине марки «Castillo murviedro» (Испания) ионы меди не обнаружены.

Список литературы:

1. Ермаков В.В. Геохимическая экология и биогеохимические критерии оценки экологического состояния таксонов биосферы // Геохимия. 2015. № 3. С. 203–221.
2. Сульдина Т.И. Содержание тяжелых металлов в продуктах питания и их влияние на организм // Рациональное питание, пищевые добавки и биостимуляторы. 2016. № 1. С. 136–140.
3. Olivares M., Uauy R. Copper as an essential nutrient // The American Journal of Clinical Nutrition. 1996. V. 63. № 5. P. 791S–796S.
4. Продовольственная и сельскохозяйственная организация Объединенных Наций (ФАО), электронный ресурс. URL: <http://www.fao.org/home/ru/>. Дата обращения: 04.03.2019.
5. Ильбулова Г.Р., Биктимерова Г.Я., Семенова И.Н. Аккумуляция меди растениями *Bromopsis inermis* (Leys.) в условиях техногенного загрязнения // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 12-8. С. 1471–1475.
6. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь. Аналитическая химия элементов. М.: Наука, 1990. 279 с.
7. Жиров В.М., Бабаева М.В., Жирова В.В. Экспертная оценка вин на основе анализа элементного состава масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой // Технологии XXI века в легкой промышленности – (Тех-

References:

1. Ermakov V.V. Geochemical ecology and biogeochemical criteria for the estimation of the ecological condition of biosphere taxes. *Geokhimiya* (Geochemistry). 2015; (3):203-221. (in Russ.)
2. Sul'dina T.I. The content of heavy metals in food and their effects on the body. *Nauchnyi zhurnal «Ratsional'noe pitanie, pishchevye dobavki i biostimulyatory»* (Scientific journal «Rational Nutrition, Nutritional Supplements and Biostimulants»). 2016.; (1):136-140. (in Russ.)
3. Olivares M., Uauy R. Copper as an essential nutrient. *The American Journal of Clinical Nutrition*. 1996; 63(5): 791S-796S.
4. The Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), site. URL: <http://www.fao.org/home/ru/>. Access data: 03/04/2019.
5. Ilbulova G.R., Biktimerova G.Y., Semenova I.N. Copper accumulation by plants *Bromopsis inermis* (Leys) in conditions of technogenic pollution. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy* (International Journal of Applied and Basic Research). 2015; 12-8:1471-1475. (in Russ.)
6. Podchainova V.N., Simonova L.N. Cuprum. Analytical chemistry of the elements. Moscow: Nauka Publ., 1990. 279 p. (in Russ.)
7. Zhiron V.M., Babaeva M.V., Zhirona V.V. Expert assessment of wines based on elemental analysis by inductively coupled plasma mass-spectrometry. *Tekhnologii XXI veka v*

¹ГОСТ 7208-93. Вина виноградные и виноматериалы виноградные обработанные. Введен 01.01.1995. URL: <http://gostexpert.ru/data/files/7208-93/b0fedb11be71b5ebb1ec46c14a6eb126.pdf>. Дата обращения: 04.02.2019.

- нологии XXI века в пищевой, перерабатывающей и легкой промышленности), электронное научное издание. 2013. Вып. № 7. Часть 2. URL: http://mgutm.ru/jurnal/tehnologii_21veka/eni7_chat2/section1/3.pdf. Дата обращения: 01.06.2018.
8. Калманова В.Б., Коган Р.М. Экологическое состояние компонентов депонирующей среды как показатель качества урбанизированных территорий (на примере г. Биробиджана) // Вестник РУДН. Серия Экология и безопасность жизнедеятельности. 2009. № 2. С. 89–96.
9. Лукин С.В., Меленцова С.В. Медь в агроландшафтах Белгородской области // Достижения науки и техники АПК. 2006. № 4. С. 46–48.
10. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2-х томах / под ред. А.А. Ищенко. 3-е изд., стер. М.: Изд. центр Академия, 2014. 416 с.
11. Симакина Я.И., Кузьмин И.И., Фабелинский Ю.И., Чыонг Т.Х. Определение марганца(II) методом спектроскопии диффузного отражения // Тонкие химические технологии. 2017. Т. 12. № 5. С. 47–55.
12. Саввин С.Б., Ротов А.В., Швоева О.П., Михайлова А.В., Минин В.В. Комплексообразование меди(II) с сульфохлорфенолом С на полиакрилонитрильной матрице по данным ЭПР // Журн. неорганической химии. 2004. Т. 49. № 11. С. 1793–1796.
13. Никоненко И.С. Экспресс-методы определения ионов меди и кадмия в окружающей среде // Молодой ученый. 2016. № 24. С. 121–124.
14. Темердашев З.А., Коншина Д.Н., Салов Д.И., Коншин В.В. Концентрирование и рентгенофлуоресцентное определение меди и кобальта на целлюлозных сорбентах, импрегнированных 1-(2-карбоксифенил)-3-гетарил-5-арил-формазанами // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 10. С. 4–7.
15. Shvoeva O.P., Dedkova V.P., Savvin S.B. Adsorption-spectroscopic method for multielement analysis: Determination of Cr(VI), V(V), Ni(II), and Cu(II) from one sample using a two-layer adsorbent // J. Anal. Chem. 2010. V. 65. № 7. P. 699–703.
16. Чернова Р.К., Козлова Л.М., Мызникова И.В., Лядыгина В.В., Моисейкина Н.А. Влияние пробоподготовки опои на характер сорбции ионов меди(II) и железа(III) // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. № 1. С. 35–38.
17. Шачнева Е.Ю., Арчибасова Д.Е., Зухайраева А.С., Магомедова Э.М. Концентрирование и определение на сорбенте СВ-1-А ионов Cu(II), Zn(II) и Cd(II) // Экологический вестник Северного Кавказа. (Краснодар). 2014. Т. 10. № 1. С. 33–38.
18. Рустамов Н.Х., Рустамова У.Н. Экстракционно-фотометрическое определение меди с ализариновым желтым Р и триизобутилфосфатом в пищевых продуктах // Молодой ученый. 2012. № 8. С. 47–50.
19. Ghasemi E., Kaykhaii M. Determination of zinc, copper, and mercury in water samples by using novel micro cloud point extraction and UV-Vis spectrophotometry // Eurasian J. Anal. Chem. 2017. V. 12. № 4. P. 313–324.
20. Саввин С.Б., Штыков С.Н., Михайлова А.В. Органические реагенты в спектрофотометрических методах анализа // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 4. С. 380–389.
21. Дедков Ю.М., Колузанова В.П., Киракосян А.К. *legkoi promyshlennosti – (Tehnologii XXI veka v pishchevoi, pererabatyvayushchei i legkoi promyshlennosti) (Technologies of XXI century in light industry – (Technologies of the XXI century in the food, processing and light industries), web science edition]. 2013; 7 (Part 2). URL: http://mgutm.ru/jurnal/tehnologii_21veka/eni7_chat2/section1/3.pdf (in Russ.)*
8. Kalmanova V.B., Kogan R.M. Ecological condition of accumulative environment components as a parameter of quality of the urbanized territories on the example of Birobidzhan. *Vestnik RUDN. Seriya Ekologiya i bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti* (RUDN Journal of Ecology and Life Safety). 2009; (2):89-96. (in Russ.)
9. Lukin S.V., Melentsova S.V. Copper in agrolandscapes of Belgorod region. *Dostizheniya nauki i tekhniki APK* (Achievements of Science and Technology of AICis). 2006; (4):46-48. (in Russ.)
10. Analytical chemistry and physico-chemical methods of analysis: in two volumes. Ed. by A.A. Ishchenko. 3rd edition. Moscow: Academia Publ., 2014. 416 p. (in Russ.)
11. Simakina Ya.I., Kuzmin I.I., Fabelinsky Yu.I., Chyong T.Kh. Determination of manganese(II) by diffuse reflectance spectroscopy method. *Tonkie Khim. Tekh. = Fine Chemical Technologies*. 2017; 12(5):47-55. (in Russ.)
12. Savvin S.B., Shvoeva O.P., Mikhailova A.V., Rotov A.V., Minin V.V. Copper(II) complexation with sulfochlorophenol S on a poly(acrylonitrile) matrix from EPR data. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2004; 49(11):1661-1664.
13. Nikonenko I.S. Express methods for determining copper and cadmium ions in the environment. *Molodoi uchenyi* (Young Scientist). 2016; (24):121-124. (in Russ.)
14. Temerdashev Z.A., Konshina D.N., Salov D.I., Konshin V.V. Concentration and X-ray fluorescence determination of copper and cobalt on cellulose sorbents impregnated by 1-(2-carboxyphenyl)-3-hetaryl-5-arylformazanes. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* (Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials). 2008; 74(10):4-7. (in Russ.)
15. Shvoeva O.P., Dedkova V.P., Savvin S.B. Adsorption-spectroscopic method for multielement analysis: Determination of Cr(VI), V(V), Ni(II), and Cu(II) from one sample using a two-layer adsorbent. *J. Anal. Chem.* 2010; 65(7):699-703.
16. Chernova R.K., Kozlova L.M., Myznikova I.V., Ladygina V.V., Moiseikina N.A. The effect of sample preparation of the siliceous clay on the sorption nature of copper(II) ions and iron(III) ions. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Seriya «Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya» = Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*. 2001; 44(1):35-38. (in Russ.)
17. Shachneva E.Yu., Archibasova D.E., Zukhaireva A.S., Magomedova E.M. Concentration and determination on the sorbent CB-1-A ions of Cu(II), Zn(II) and Cd(II). *Ekologicheskii Vestnik Severnogo Kavkaza. Krasnodar* (The North Caucasus Ecological Herald. Krasnodar). 2014; 10(1): 33-38. (in Russ.)
18. Rustamov N.Kh., Rustamova U.N. Extraction-photometric determination of copper with alizarin yellow R and triisobutyl phosphate in food products. *Molodoi uchenyi* (Young Scientist). 2012; (8):47-50. (in Russ.)
19. Ghasemi E., Kaykhaii M. Determination of zinc, copper, and mercury in water samples by using novel micro cloud point extraction and UV-Vis spectrophotometry.

Пикрамин-эпсилон как реагент для фотометрического определения меди(II) // Журн. аналит. химии. 1970. Т. 25. № 8. С. 1482–1485.

22. Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я., Яковлева Е.Ф. Справочник химика-аналитика. М.: Металлургия, 1976. 184 с.

Eurasian J. Anal. Chem. 2017; 12(4):313-324.

20. Savvin S.B., Shtykov S.N., Mikhailova A.V. Organic reagents in spectrophotometric methods of analysis. *Russian Chemical Reviews*. 2006; 75(4):341-349.

21. Dedkov Yu.M., Koluzanova V.P., Kirakosyan A.K. Picramine-epsilon as a reagent for photometric determination of copper(II). *Zhurnal analiticheskoi khimii* (Journal of Analytical Chemistry). 1970; 25(8):1482-1485. (in Russ.)

22. Lazarev A.I., Kharlamov I.P., Yakovlev P.Ya., Yakovleva E.F. Handbook for Analytical Chemists. Moscow: Metallurgiya Publ., 1976. 184 p. (in Russ.)

Об авторах:

Кузьмин Илья Игоревич, младший научный сотрудник лаборатории инструментальных методов и органических реагентов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН, 119991, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 19).

Чыонг Тхи Хань, студент кафедры аналитической химии им. И.П. Алимарина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Симакина Яна Игоревна, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории инструментальных методов и органических реагентов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН, 119991, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 19).

Михайлова Алла Владимировна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории инструментальных методов и органических реагентов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН, 119991, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 19).

Фабелинский Юрий Иммануилович, старший научный сотрудник лаборатории инструментальных методов и органических реагентов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН, 119991, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 19).

About the authors:

Ilya I. Kuzmin, Junior Researcher, Laboratory of Instrumental Methods and Organic Reagents, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS, 19, Kosygina St., Moscow 119991, Russia).

Thchi Kh. Chyong, Student of the Alimarin Chair of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA - Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Yana I. Simakina, Postgraduate Student, Junior Researcher, Laboratory of Instrumental Methods and Organic Reagents, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS, 19, Kosygina St., Moscow 119991, Russia).

Alla V. Mikhailova, Ph.D. (Chemistry), Senior Researcher, Laboratory of Instrumental Methods and Organic Reagents, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS, 19, Kosygina St., Moscow 119991, Russia).

Yury I. Fabelinsky, Senior Researcher, Laboratory of Instrumental Methods and Organic Reagents, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS, 19, Kosygina St., Moscow 119991, Russia).

Для цитирования: Кузьмин И.И., Чыонг Т.Х., Симакина Я.И., Михайлова А.В., Фабелинский Ю.И. Определение ионов меди(II) методом спектроскопии диффузного отражения // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 2. С. 78–86. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-78-86

For citation: Kuzmin I.I., Chyong Thchi Kh., Simakina Ya.I., Mikhailova A.V., Fabelinsky Yu.I. Determination of copper(II) ions by diffuse reflectance spectroscopy method. *Tonkie Khim. Tekhnol. = Fine Chemical Technologies*. 2019; 14(2):78-86. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-78-86