

Ковальов О.С.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Літинська М.І.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ХРОМОГЕННІ СПОЛУКИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ІОНІВ НІКЕЛЮ ТА ПЛЮМБУМУ У ЗРАЗКАХ ВОДИ ТА ВИТЯЖКАХ ҐРУНТІВ

В результаті проведення воєнних дій, а також в результаті діяльності промислових об'єктів на території України відбувається значне забруднення ґрунтів та поверхневих вод у всіх регіонах країни, різноманітними поллютантами, серед яких можна виділити важкі метали, що в свою чергу підвищило ризик споживання населенням цих забруднювачів у складі питної води та продуктів харчування, що в свою чергу призводить до збільшення ризиків виникнення злоякісних ракових клітин, дерматиту, погіршення роботи внутрішніх органів. Це робить вкрай нагальною потребу у частому та регулярному моніторингу якості водних та земельних ресурсів України, особливо тих, що використовуються для підготовки питної води, сільського господарства та аквакультури. Нікель та плумбум відносяться до важких металів, які у значних кількостях присутні у сплавах, що використовуються у військовій техніці, озброєнні та боєприпасах. Також нікель та плумбум потрапляють до поверхневих вод та ґрунтів разом з стоками промислових об'єктів. Стаття присвячена розкриттю найбільш розповсюджених методів визначення вмісту іонів нікелю та плумбуму у зразках води та водних витяжках ґрунтів. У статті описуються такі методи як атомна адсорбційна спектрофотометрія, мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою, рентгенівська флуоресцентна спектрометрія, вольтамперометрія, іонообмінна хроматографія, фотометрування. Також у статті характеризувано хромогенні сполуки, використання яких доцільне для майбутньої розробки індикаторних систем для визначення вмісту іонів нікелю та плумбуму у польових умовах. Досліджена можливість використання для виготовлення індикаторних систем таких сполук як 1-(2-Піриділазо)-2-нафтол, 4-(2-Піриділазо)резорцинол, дифенілгуанідин, β-дикетони, ксантогенат натрію, діетилдітіокарбамат натрію, дитизон, йодид калію, тіоціанат амонію.

Ключові слова: індикаторні системи, методи аналізу, нікель, плумбум, фотометрія.

Постановка проблеми. Внаслідок воєнних дій території України зазнали значного забруднення поллютантами різних типів, включаючи іони важких металів, поліциклічні вуглеводні, різномані продукти розкладу біомаси тощо [1]. Згідно літературних даних [2, 3], в результаті тривалих військових дій ґрунти в значній мірі забруднюються важкими металами, зокрема спостерігаються підвищені концентрації іонів нікелю та плумбуму, що відносяться до важких металів, які у значних кількостях присутні у сплавах, що використовуються у військовій техніці, озброєнні та боєприпасах. У ґрунти сільськогосподарського призначення іони важких металів потрапляють в результаті взаємодії металічних частин (уламків техніки та боєприпасів, гільз тощо) з водою, атмосферним киснем, компонентами ґрунту та ґрунтовими мікроорганізмами (рис. 1).

Також ґрунти можуть забруднюватись в результаті осідання металвмісного пилу, який виникає за тривалого тертя металічних поверхонь техніки, а також в результаті зрошування водою, забрудненою сполуками важких металів. Забруднення земель та водних ресурсів України важкими підвищило ризик споживання населенням цих забруднювачів у складі питної води та продуктів харчування. Це робить вкрай нагальною потребу у частому та регулярному моніторингу якості водних та земельних ресурсів України, особливо тих, що використовуються для підготовки питної води, сільського господарства та аквакультури. А, отже, розробка простих, дешевих та швидкодіючих індикаторних систем на основі хромогенних сполук дозволить значно спростити процес моніторингу шляхом аналізу в польових умовах.

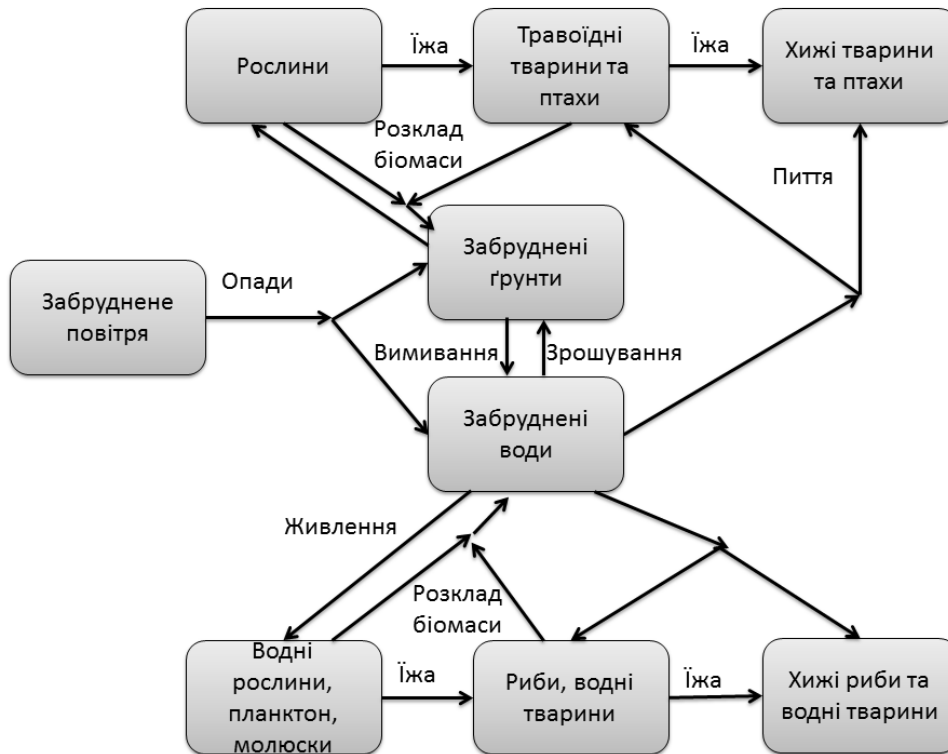


Рис. 1. Схема міграції важких металів у екосистемі

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Атомно-адсорбційна спектрометрія (ААС) є точним і широко застосовуваним методом для визначення концентрації важких металів у різних середовищах. Атомно-адсорбційна спектрометрія працює за принципом поглинання світла атомами вільного елемента в газовій фазі. Коли атоми певного елемента нагріваються в полум'ї або графітовій печі, вони переходять у вільний атомний стан і здатні поглинати світло специфічної довжини хвилі. Це поглинання є пропорційним до концентрації атомів у зразку, що дозволяє визначити кількісний вміст елемента. Метод дозволяє визначити лише один елемент за один вимір, що обмежує можливості аналізу зразків з великою кількістю елементів [4].

Мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS) – це один із найбільш чутливих і точних методів для визначення концентрації важких металів. Цей метод поєднує високотемпературну індуктивно-зв'язану плазму для іонізації елементів з мас-спектрометром, який розділяє іони за масою. Оскільки кожен елемент має унікальну масу, мас-спектрометр дозволяє одночасно виявити і розрізнити різні елементи, навіть при дуже низьких концентраціях [5].

Рентгенівська флуоресцентна спектрометрія (XRF) – це неруйнівний метод аналізу, який

використовується для швидкого аналізу зразків завдяки здатності визначити широкий спектр елементів у різних концентраціях, починаючи з мікрограмів на грам. Метод базується на вимірюванні флуоресцентного випромінювання, яке випускають атоми елементів під дією рентгенівських променів [6].

Вольтамперометрія – це аналітичний електрохімічний метод, який дозволяє визначити концентрацію важких металів шляхом вимірювання змін електричного струму в зразку внаслідок окисно-відновних реакцій металів. Даний метод є високочутливим і дозволяє виявляти навіть дуже низькі концентрації важких металів у складних багатокомпонентних середовищах. Кожний елемент має унікальний потенціал, при якому він окислюється або відновлюється. Це дозволяє одночасно визначити кілька металів, якщо вони мають різні пікові значення потенціалу. Висота піку або сила струму корелює з концентрацією іонів металу у зразку [7].

Іонообмінна хроматографія – це метод розділення та визначення іонів, заснований на їх розподілі між рухомою рідиною (елюентом) та нерухою фазою (іонообмінною смолою). Метод ефективний для виявлення важких металів, таких як плумбум, кадмій, нікель, мідь, цинк, арсен та інші в розчинах [8]. У процесі проходження металів через смолу, вони розділяються залежно від

сили їх взаємодії зі нею. Кожен метал виходить з колонки в певний час, що є унікальним для кожного типу іонів [8]. Для утримання позитивно заряджених іонів, таких як свинець (Pb^{2+}) та нікель (Ni^{2+}), використовуються катіонообмінні смоли.

Фотометрування – один із доступних і відносно простих методів виявлення важких металів у розчинах. Він базується на порівнянні інтенсивності світла до та після проходження досліджуваного зразку. Зміна інтенсивності кольору дозволяє визначати концентрацію речовини яка міститься в ньому, в тому числі йони металів. Метод зручний як для лабораторних, так і для польових умов [9].

Постановка завдання. Завданням дослідження є огляд та порівняння хромогенних сполук, які можуть бути використані для розробки селективних індикаторних систем, які можливо було б застосовувати у польових умовах для визначення вмісту іонів нікелю та свинцю.

Виклад основного матеріалу. Для аналізу водних середовищ на вміст нікелю можуть використовуватись різноманітні органічні речовини, зокрема 1-(2-піриділазо)-2-нафтол, β -дикетон, 4-(2-піриділазо)резорцинол, натрій ксантогенат тощо [11, 12, 13, 14].

1-(2-Піриділазо)-2-нафтол (PAN) є високо-селективним реагентом для визначення нікелю завдяки його здатності створювати стійкі забарвлені комплекси з іонами Ni^{2+} . Комплекс Ni-PAN має інтенсивний червоно-фіолетовий колір, що дозволяє легко проводити спектрофотометричний аналіз. Для утворення комплексу необхідно слабе кисле середовище (рН близько 4-5), яке передбачається за допомогою додавання буферного розчину, наприклад, ацетатного. Важливо контролювати значення рН, оскільки при інших значеннях реакція може втрачати вибірковість. Після утворення комплексу розчин поміщають у спектрофотометр і вимірюють інтенсивність поглинання на довжині хвилі приблизно 560 нм [11].

4-(2-Піриділазо)резорцинол (PAR) – це ще один ефективний реагент для кількісного визначення нікелю. Він утворює жовто-червоний або червоно-оранжевий комплекс з Ni^{2+} у нейтральному середовищі. Інтенсивність забарвлення залежить від концентрації нікелю в розчині. Найкращі результати досягаються в нейтральному або слабколужному середовищі (рН близько 7-8. Комплекс має максимальне поглинання на довжині хвилі близько 510 нм, що дозволяє точно виміряти його концентрацію. PAR може утворювати комплекси з деякими іншими металами, що іноді вимагає використання маскувальних агентів [11].

Дифенілгуанідин є специфічним реагентом для визначення нікелю, після чого він утворює червоно-фіолетовий комплекс з Ni^{2+} у слабкислому середовищі. Комплекс дозволяє проводити спектрофотометричний аналіз навіть при низьких концентраціях нікелю [12]. Найкращі результати досягаються в слабкислому середовищі (рН близько 5-6), що дозволяє підтримувати стабільність комплексу. Ni^{2+} вступає в реакцію з дифенілгуанідином, утворюючи забарвлений комплекс. Спектрофотометричний аналіз аналізується за довжини хвилі близько 540 нм. Для точності методу доцільно використовувати маскувальні агенти [12].

Ще одним високоселективним реагентом для виявлення іонів нікелю являються β -дикетони. Сполуки даного типу утворюють комплекси з Ni^{2+} в умовах нейтрального або слабколужного середовища, що робить метод зручним для застосування в природних і питних водах. Спектрофотометричне вимірювання проводиться, в залежності від того який конкретно β -дикетон використано, за довжин хвилі в діапазоні 400-600 нм [13].

Ксантогенат натрію є реагентом, що утворює жовто-зелений комплекс з Ni^{2+} у лужному середовищі. Цей комплекс можна екстрагувати в органічний розчинник, що дозволяє проводити спектрофотометричний аналіз з високою чутливістю. Реакція з ксантогенатом натрію відбувається в лужному середовищі (рН понад 9), що забезпечує утворення стійкого комплексу з нікелем. Комплекс Ni^{2+} з ксантогенатом натрію екстрагують в органічний розчинник (такий як хлороформ або толуол). Спектрофотометричний аналіз проводиться на довжині хвилі близько 430 нм, де комплекс показує максимальне поглинання. Для виконання аналізу з використанням даного реагенту необхідно використовувати органічні розчинники, що може бути незручним для польових умов. Ксантогенат натрію в лужному середовищі здатен утворювати побічні продукти з іншими металами, в зв'язку з чим, при використанні даного реагенту доцільно користуватись маскувальними реагентами [14].

Діетілдітіокарбамат натрію (NaDDTC) є хелатним реагентом, який утворює інтенсивно забарвлений комплекс з Ni^{2+} . Комплекс добре розчиняється в органічних розчинниках, таких як хлороформ, що дозволяє використовувати екстракційні методи для подальшого спектрофотометричного визначення, проте може бути незручним для використання даного методу в польових умовах. Реакція комплексоутворення відбувається

в лужному середовищі, за якого NaDDTC найкраще взаємодіє з іонами нікелю. Комплекс екстрагують в органічний розчинник (наприклад, хлороформ), що забезпечує кращу роздільну здатність при спектрофотометричному аналізі. Комплекс має максимальне поглинання за довжини хвилі близько 380 нм [15].

У лужному середовищі іони Ni^{2+} реагують з диметилгліоксимом, утворюючи червоно-рожевий комплекс. Цей комплекс є розчинним в органічних розчинниках і має характерне забарвлення червоного кольору, що дозволяє селективне спектрофотометричне визначення йонів нікелю. Завдяки особливій взаємодії з нікелем диметилгліоксим унікає реакцій з іншими металами. До досліджуваного розчину додають аміак або інший реагент для створення необхідного рН (зазвичай близько 9-10). Після чого, до розчину додають диметилгліоксим у розчинній формі, який реагує з Ni^{2+} і утворює з утворенням забарвленого комплексу. Після проходження реакції комплексоутворення, випробовуваний розчин поміщають у спектрофотометр і вимірюють його поглинання за довжини хвилі, що відповідає максимуму поглинання комплексу $\text{Ni(II)}\text{-ДМГ}$ (приблизно 470 нм). Хоча метод є селективним, деякі йони металів все ж можуть вплинути на результати. Для отримання точних результатів доцільно використовувати додаткові реагенти або маскуючі агенти [16].

Для визначення вмісту плумбуму у водних розчинах можуть використовуватись різноманітні органічні та неорганічні речовини, зокрема дитизон, калій йодид, амоній тіоціанат, 4-(2-Піридилазо)резорцинол, крезоловий червоний, сульфарсазен тощо [17].

Дитизон є органічним реагентом, що утворює забарвлений комплекс із іонами свинцю. Цей метод є високоселективним для свинцю і дозволяє проводити як кількісний, так і якісний аналіз. Дитизон утворює із свинцем комплекс зеленого кольору, який легко екстрагується в органічний розчинник, такий як хлороформ. Процес проходить в нейтральному або слабкокислому середовищі. Комплекс Pb -дитизон екстрагують органічним розчинником. Спектрофотометричний аналіз виконується за довжини хвилі близько 510 нм [17].

Іони плумбуму дають жовтий осад при реакції із йодидом калію, що є якісною реакцією. Осад PbI_2 також можна використовувати для кількісного аналізу, вимірюючи спектр поглинання розчину. Реакція відбувається в слабкокислому середовищі. Осад PbI_2 фільтрують або екстрагують для подальшого аналізу. Інтенсивність жовтого осаду може бути виміряна спектрофотометрично за

довжині хвилі близько 420 нм. Присутність інших металів може вплинути на точність, тому для отримання точних результатів доцільно використовувати додаткові маскуючі агенти [9].

Іони плумбуму утворюють з тіоціанатом амонію червоний комплекс, який може бути визначеним спектрофотометрично. Цей метод ефективний для визначення низьких концентрацій плумбуму в розчинах. Реакція найкраще протікає в слабкокислому середовищі. Вимірювання виконується на довжині хвилі близько 480 нм для оцінки інтенсивності червоного забарвлення. Іони інших речовин можуть впливати на перебіг реакції, тому для підвищення селективності методу доцільно використовувати додаткові заходи для підвищення селективності [9].

4-(2-Піридилазо)резорцинол (PAR) утворює інтенсивно забарвлений комплекс із плумбумом. Цей метод підходить для спектрофотометричного визначення Pb^{2+} у природних і промислових водах. Реакція проходить у нейтральному середовищі, що зменшує ризик побічних реакцій. Плумбум утворює з PAR червоний комплекс. Спектрофотометричне вимірювання відбувається на довжині хвилі близько 520 нм [18].

Висновки. У даному дослідженні розглянуто методи визначення у водному середовищі вмісту іонів таких важких металів як нікель та плумбум. Такі методи як атомно-адсорбційна спектрометрія, мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою, хроматографія, вольтамперометрія є високо селективними та дозволяють визначити навіть дуже низькі концентрації цих полутантів. Але внаслідок дуже високої вартості обладнання та значних експлуатаційних витрат ці методи не є доступними у більшості навіть великих міст України. Затрати на фотометричне визначення вмісту іонів нікелю та плумбуму є значно нижчими, а деякі методики можна адаптувати до використання в польових умовах, що може допомогти у попередній оцінці якості вод та зменшити кількість проб, що потребують транспортування до лабораторій. Для аналізу водних середовищ на вміст нікелю можуть використовуватись різноманітні хромогенні сполуки, зокрема 1-(2-піридилазо)-2-нафтол, 4-(2-піридилазо)резорцинол, натрій ксантогенат та багато інших, а для визначення вмісту іонів плумбуму – дитизон, калій йодид, амоній тіоціанат, 4-(2-Піридилазо)резорцинол, сульфарсазен тощо. Але значним недоліком більшості відомих фотометричних методик є можливість хибно позитивних результатів аналізу внаслідок недостатньо високої селек-

тивності. Тому більшість фотометричних методик потребують ретельного дотримання рН, а також застосування різноманітних маскуючих реагентів, які зв'язують катіони інших металів, що можуть вступати у схожі фотометричні реакції.

Подяка. Автори висловлюють вдячність Міністерству освіти і науки України за фінансування проєкту «Новітні селективні індикаторні системи для оцінки стану морського довкілля України» (державний реєстраційний номер 0124U001100).

Список літератури:

1. Litynska M., Pelekhata O. The influence of the war on the content of some components in the rivers of Ukraine. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. Volume 1415. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1409/1/012096>
2. Khan M. The Environmental Impacts of War and Conflict. *Institute of Development Studies*, 2022. URL: <https://doi.org/10.19088/k4d.2022.060> (date of access: 15.11.2024).
3. Altahaan Z., Dobslaw D. The Impact of War on Heavy Metal Concentrations and the Seasonal Variation of Pollutants in Soils of the Conflict Zone and Adjacent Areas in Mosul City. *Environments*. 2024. Vol. 11, no. 11. P. 247.
4. Walsh A. Physical Aspects of Atomic Absorption. *Atomic Absorption Spectroscopy*. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959. P. 3–3–16. URL: <https://doi.org/10.1520/stp47268s> access: 03.10.2024).
5. Thomas R. Practical guide to ICP-MS: A tutorial for beginners. 2nd ed. Boca Raton : CRC Press, 2008.
6. Acquafredda P. XRF technique. *Physical Sciences Reviews*. 2019. Vol. 4, no. 8. URL: <https://doi.org/10.1515/psr-2018-0171> (date of access: 10.10.2024).
7. Han H., Pan D. Voltammetric methods for speciation analysis of trace metals in natural waters. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*. 2021. Vol. 29. P. e00119. URL: <https://doi.org/10.1016/j.teac.2021.e00119> (date of access: 09.10.2024).
8. Wallace R. G., Rochfort K. D. Ion-Exchange Chromatography: Basic Principles and Application. *Methods in Molecular Biology*. New York, NY, 2023. P. 161–177. URL: https://doi.org/10.1007/978-1-0716-3362-5_9 (date of access: 10.10.2024).
9. Deep learning in analytical chemistry / B. Debus et al. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2021. Vol. 145. P. 116459. URL: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116459> (date of access: 09.10.2024).
10. Wallace R. G., Rochfort K. D. Ion-Exchange Chromatography: Basic Principles and Application. *Methods in Molecular Biology*. New York, NY, 2023. P. 161–177. URL: https://doi.org/10.1007/978-1-0716-3362-5_9 (date of access: 10.10.2024).
11. Ohshita K., Wada H., Nakagawa G. Some pyridylazo compounds as sensitive reagents for the spectrophotometric determination of nickel. *Analytica Chimica Acta*. 1981. Vol. 124, no. 1. P. 193–200. URL: [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(01\)83913-1](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(01)83913-1) (date of access: 25.09.2024).
12. Research into complex formation of cobalt (II) and nickel (II) with 2- hydroxy-5-nitrothiophenol and diphenylguanidine / S. G. Aliyev et al. *Chemical Problems*. 2018. Vol. 16, no. 2. P. 196–204. URL: <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-2-196-204> (date of access: 20.10.2024).
13. Synthesis, spectral, and thermal characterizations of Ni(II) and Cu(II) β -diketone complexes with thenoyltrifluoroacetone ligand / Z. Chen та ін. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2007. T. 66, № 4-5. С. 1024–1029. URL: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.05.015> (дата звернення: 21.11.2024).
14. Tiekink E. R. T., Haiduc I. Stereochemical Aspects of Metal Xanthate Complexes: Molecular Structures and Supramolecular Self-Assembly. *ChemInform*. 2006. Vol. 37, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1002/chin.200601234> (date of access: 21.11.2024).
15. San Andres M. Spectrophotometric determination of copper(II), nickel(II) and cobalt(II) as complexes with sodium diethyldithiocarbamate in cationic micellar medium of hexadecyltrimethylammonium salts. *Talanta*. 1994. Vol. 41, no. 2. P. 179–185. URL: [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(94\)80105-3](https://doi.org/10.1016/0039-9140(94)80105-3) (date of access: 23.11.2024).
16. Gazda D. B., Fritz J. S., Porter M. D. Determination of nickel(II) as the nickel dimethylglyoxime complex using colorimetric solid phase extraction. *Analytica Chimica Acta*. 2004. Vol. 508, no. 1. P. 53–59. URL: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.11.044> (date of access: 24.11.2024).
17. Stereochemistry of lead(II) complexes with oxygen donor ligands / R. L. Davidovich et al. *Coordination Chemistry Reviews*. 2009. Vol. 253, no. 9-10. P. 1316–1352. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.09.003> (date of access: 15.10.2024).
18. Determination of lead in solution by solid phase extraction, elution, and spectrophotometric detection using 4-(2-pyridylazo)-resorcinol / I. Rahman et al. *Open Chemistry*. 2013. Vol. 11, no. 5. P. 672–678. URL: <https://doi.org/10.2478/s11532-013-0203-x> (date of access: 24.11.2024).

Kovalyov O.S., Litynska M.I. CHROMOGENEIC COMPOUNDS FOR DETERMINING THE CONTENT OF NICKEL AND LEAD IONS IN WATER SAMPLES AND SOIL EXTRACTS

As a consequence of military operations, as well as industrial activities on the Ukrainian territory, there is considerable pollution of ground and groundwater in all regions of the country with a variety of pollutants, including heavy metals, which in turn has increased the risk of consumption of these pollutants in drinking water and food, which in turn leads to an increase in the risk of malignant cancer cells, dermatitis, and deterioration of internal organs. This makes frequent and regular environmental monitoring of the quality of Ukraine's water and land resources, especially those used for drinking water, agriculture, and aquaculture, extremely important. Nickel and plumbum are among the heavy metals that are significantly present in the alloys used in military equipments, ammunition and armaments. Additionally, nickel and plumbum are released into surface waters and groundwater through industrial discharges. This article is dedicated to describing the most common methods for determining the content of nickel and plumbum ions in water samples and soil extracts. The article describes such methods as atomic adsorption spectrophotometry, inductively coupled plasma mass spectrometry, X-ray fluorescence spectrometry, voltammetry, ion-exchange chromatography, and photometry. The article also reveals chromogenic compounds, the use of which is advisable for the future development of indicator systems for determining the content of nickel and plumbum ions in the field analysis. The possibility of using such compounds as 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, 4-(2-pyridylazo)resorcinol, diphenylguanidine, β -diketones, sodium xanthogenate, sodium diethyldithiocarbamate, dithizone, potassium iodide, and ammonium thiocyanate for the manufacturing of indicator systems is demonstrated.

Key words: *indicator systems, nickel, analysis methods, lead, photometry.*