

УДК 543.062:543.42

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИАТОМИТА СЕЛТЕ 545 ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ $\text{Cu}^{2+}$

Лосев С.С.

*Восточноукраинский национальный университет им.Владимира Даля, 91034, г.Луганск, кв.Молодежный 20-А*

В последнее время все большее значения в аналитической практике приобретают сорбционные методы концентрирования и разделения ионов металлов. Для этого чаще всего используют модификацию сорбента [1].

Модифицированные сорбенты могут быть классифицированы по типу носителя или по типу модификатора. Как модификаторы наибольшего распространения приобрели комплексообразующие органические реагенты и их комплексные соединения, минеральные кислоты (гетерополикислоты) и их соли, а также природные соединения и, даже, микроорганизмы [2].

Как носители используют матрицы разной природы: активированный, окисленный, природный и синтетический уголь, ионообменные смолы, пенополиуретаны (ППУ) и другие полимерные матрицы, сорбенты на основе целлюлозы, полимерные мембраны, волокна, соли (сульфиды ртути, сурьмы, висмута, соли циркония) и оксиды (марганца, алюминия, титана, олова, РЗЕ, кремния) [2]. Среди последних наибольшего распространения приобрели высокодисперсные кремнеземы, которые в свою очередь, делятся на нефункционализированные (силикагели (СГ), Silpearl (СП) и силохромы (Сх) разных типов), ионообменники на основе силикагеля - диасорб- $\text{SO}_3\text{H}$  (СГ- $\text{SO}_3\text{H}$ ) и диасорб-тетраметиламмоний (СГ-ТА), обратнофазовые силикагели с алкильными (например, диасорб  $\text{C}_1$  – $\text{C}_{16}$ ), фенильными (диасорб Фенил (СГ-Ф) или нитрильными (СГ-С) группами, а также ксерогели кремниевой кислоты.

Материалы на основе твердых носителей, на поверхности которых крепко закрепленные аналитические реагенты, все

шире применяются в разных областях химии и химической технологии, в частности в комбинированных методах анализа. Требования, которые выдвигаются к сорбционно-спектроскопическим методам микроанализа, определяют алгоритм выбора, как матрицы, так и модификатора и способа иммобилизации реагента на поверхности носителя.

Кремнеземные сорбенты имеют ряд существенных преимуществ перед другими матрицами также в плане возможности целенаправленного изменения химико-аналитических свойств путем модификации их соответствующими реагентами, а именно: высокую емкость, легкость регенерации, наличие на поверхности активных групп, которые разрешают путем несложных преобразований на поверхности существенно изменить характеристики сорбента.

Модификацию кремнеземной матрицы осуществляют путем ковалентного привития, импрегнирования и адсорбции органических реагентов.

Требования, которые выдвигаются к твердофазной спектрофотометрии (ТФС), спектрофотометрии диффузионного отражения (СДО) и тест-методам микроанализа – это низкая граница обнаружения, избирательность, быстрое формирование аналитического отклика, экологическая безопасность, минимальная пробоподготовка ограничивают круг аналитических реагентов и индикаторных реакций, пригодных для таких целей. Цветные реакции рядом с высокой чувствительностью и избирательностью должны характеризоваться высокой контрастностью, быстрым развитием аналитического отклика при комнатной температуре.

Ассортимент реакций, которые используются в сорбционно-спектроскопических

(ТФС, СДО), а также тест-методах определения неорганических и органических веществ иммобилизованными на кремнеземах реагентами, довольно широкий и включает реакции ионного обмена, комплексообразования, замещения, образования разнолигандных комплексов, конкурентные, окислительно-восстановительные реакции, азосоединения и окислительной конденсации, образования оснований Шиффа и, даже, каталитические реакции на поверхности.

Наибольшую группу составляют методы, которые основываются на реакциях комплексообразования, что протекают на межфазной границе “иммобилизованный реагент - раствор аналита”.

Реагенты, которые применяются в сорбционно-спектроскопических методах, должны удовлетворять следующим требованиям, а именно: модификаторы и продукты их преобразований должны быть стойкие во времени, к влиянию солнечного света, атмосферы и температуры, а также малорастворимы в воде, и потому хорошо удерживаться в фазе сорбента.

8-оксихинолин (Ох) есть одним из наиболее эффективных экстракционных реагентов на ионы металлов. Учитывая тенденцию направленного снижения токсичности методов анализа и их трудоемкости, неудивительно, что значительное количество работ посвящено способам иммобилизации Ох на поверхность разных сорбентов и их аналитическому применению [2]. Кинетика сорбции ионов Al(III), Fe (III), Cd (II), Cu (II), Co (II), Mg (II) из водных растворов модифицированным Ох силикагелем (Ох-Сг) оказалась разной [2]. Так, при pH= 6 количественная сорбция Cu (II) достигается за 10 мин, а Zn (II) за 30 мин. Ох-СГ был применен для концентрирования редкоземельных элементов из природных вод и отделения их от бария. Иммобилизованный ОХ применен для предварительного концентрирования следовых количеств ионов металлов из морской воды с последующим их детектированием методами масспектрометрии, инверсионной вольтамперометрии.

Силикагель, модифицированный ПАН, применен для концентрирования и разделения ионов Cu (II), Co (II), Ni (II) при

содержании их в растворе на уровне мг/дм<sup>3</sup> [2]. Ионы меди при pH =5-7 сорбируются в динамических и статических условиях с коэффициентом концентрирования 200. Определение меди(II) проводят после десорбции 0,1 Г раствором тиомочевины или 0,03 Г раствором соляной кислоты. Определению Cu(II) не мешают < 0,1 мг Сг (VI), 2 мг Zn, 0,2 мг Mn (II), 3 мг Ca (II) и 3 мг Mg (II). ПАН-СГ предложен также для СДО и визуального тест-определения кобальта (II).

Кремнезем, модифицированный при динамических условиях додецилбензолсульфоновой кислотой, использован для ионно-хроматографического разделения переходных металлов с последующим их фотометрическим детектированием [1]. Как элюенты использовали растворы солей стронция с комплексообразующими добавками: лимонная, винная, щавелевая, пирофосфорная и дипикриновая кислоты. Установлены оптимальные условия для селективного определения ионов Cu(II), Ni (II), Pb (II), Co (II), Cd (II), Fe (II) и Mn (II). Продолжительность анализа составляет 25 мин.

К недостаткам метода ТФС определения содержания ионов тяжелых металлов в растворах с применением силикагелей можно отнести его дороговизну, поскольку применяемые в анализе синтетические кремнеземы относительно дороги и их, как правило, не регенерируют, а расход их составляет на одно определение не менее 1г и на построение калибровочного графика 5-10г. Недостатком метода ТФС описанного в литературе является и значительное время одного определения (25-30 мин.) из-за длительного предварительного концентрирования ионов металлов на сорбенте (до 25мин.) [1].

Целью нашей работы было исследовать возможность применения в методе ТФС природного кремнезема вместо синтетических и, таким образом, снизить затраты в этом методе анализа. Для этого нами был заменен адсорбент– синтетический кремнезем на более дешевый (≈ в 3 раза) диатомит Celite 545.

#### Экспериментальная часть

Для исследований использовали приготовленные путем разбавления растворы CuSO<sub>4</sub> с концентрацией 10<sup>-3</sup> – 10<sup>-4</sup> моль/л (М). Исходный 0,1М раствор CuSO<sub>4</sub> готовили из

навески кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Концентрацію  $\text{CuSO}_4$  уточняли комплексонометрически с применением индикатора мурексида до перехода окраски от желтой до красно-фиолетовой по известной методике[3].

На первом этапе была изучена возможная адсорбция ионов  $\text{Cu}^{2+}$  чистым Celite 545. Проведенные нами исследования показали отсутствие адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  даже при их концентрации  $10^{-2}$  моль/л.

Модификацию Celite 545 с заданной емкостью 0,008ммоль/г проводили импрегнированием из горячих толуольных растворов 1-(2-пиридилазо)-нафтолом (ПАН). Для этого рассчитывали необходимое количество ПАН на 10 г диатомита для получения заданного содержания в диатомите, растворяли 0,0210г ПАН в 50мл толуола при нагревании, добавляли 10 г диатомита и нагревали смесь до полного улетучивания растворителя. Промывали водой. Далее сушили на воздухе в течение 5 дней.

Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  образуют с ПАН (HL) внутрикомплексную соль  $\text{CuL}_2$ , малорастворимую в водных растворах, за счет чего и происходит концентрирование ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Других малорастворимых в воде соединений ионы  $\text{Cu}^{2+}$  с ПАН не образуют[1,2].

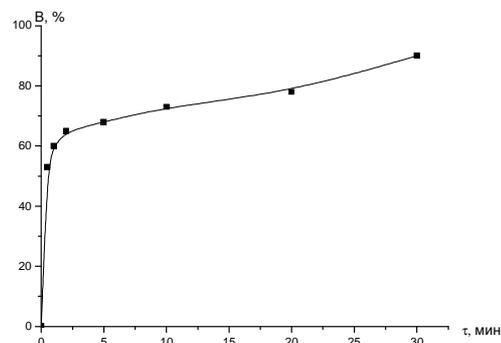
Кинетику относительного поглощения  $\text{Cu}^{2+}$  на модифицированном диатомите с образованием комплексного соединения фиолетового цвета предположительно состава  $\text{CuL}_2$  определяли, измеряя концентрацию  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе после его адсорбции модифицированным ПАН диатомитом. Для этого готовили исходный раствор  $\text{CuSO}_4$  концентрации  $4 \cdot 10^{-4}$  М объемом 10 мл. рН среды составляло 6. Смешивали раствор с 1г модифицированного ПАН ( $m_{\text{им.ПАН}}$ ) диатомита с емкостью ( $C_{\text{им.ПАН}}$ ) равной 0,008ммоль/г, перемешивали от 1 до 30 минут. Затем центрифугированием в течение 1 минуты разделяли твердую и жидкую фазы. Из жидкой фазы отбирали аликвоту 5мл и определяли в ней комплексонометрически с применением мурексида концентрацию  $\text{Cu}^{2+}$ . Рассчитывали поглощение  $\text{Cu}^{2+}$  по формуле:

$$B = \frac{(C_0 - C) \cdot 100\%}{C_0}, \text{ где}$$

$C_0$  – исходная концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  (М),  
 $C$  – концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  после адсорбции (М).

### Результаты и их обсуждение

Зависимость адсорбции  $\text{Cu}^{2+}$  от времени перемешивания приведена на рис.1.

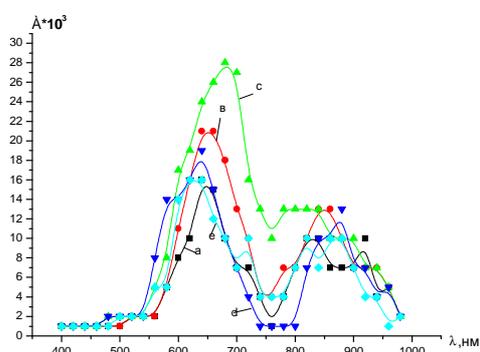


**Рис.1.** Зависимость относительного поглощения (B)  $\text{Cu}^{2+}$  на модифицированном (Celite 545 +ПАН) диатомите от времени перемешивания (t).  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 4 \cdot 10^{-4}$  М;  $V_{\text{пробы}} = 10$  мл; рН=6;  $C_{\text{им.ПАН}} = 0,008$  ммоль/г;  $m_{\text{им.ПАН}} = 1$  г.

Как видно из этого рисунка перемешивание в течение 5 минут приводит к значительному (75%) поглощению  $\text{Cu}^{2+}$  твердой фазой, а незначительные отклонения времени перемешивания мало влияют на результат поглощения (пологий участок зависимости). Таким образом, 5-ти минут вполне достаточно для концентрирования  $\text{Cu}^{2+}$  на диатомите. Такое время концентрирования нами в дальнейшем, как правило, и было использовано в исследованиях.

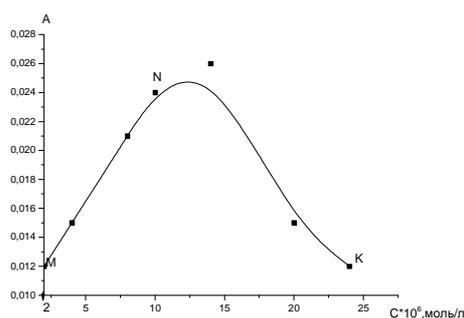
Концентрирование  $\text{Cu}^{2+}$  проводили в растворе  $\text{CuCl}_2$  в объеме 10мл, добавлением 1г модифицированного ПАН диатомита (0,008ммоль/г). Время перемешивания (концентрирования) составляло 5 минут. Центрифугировали в течение 1 минуты.

Для количественного определения  $\text{Cu}^{2+}$  после его предварительного концентрирования мы применяли метод ТФС. Использовали фотометр КФК-3, кюветы с  $l = 1$  мм. Вначале сняли спектры поглощения иммобилизованного комплекса  $\text{Cu}^{2+}$  с ПАН на диатомите по отношению к модифицированному ПАН диатомиту при различной концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе (рис.2).



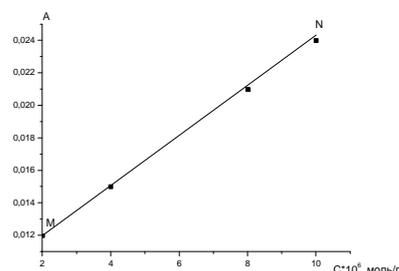
**Рис.2.** Спектры поглощения ПАН с  $\text{Cu}^{2+}$  на Celite 545.  $l = 1\text{ мм}$ . Комплексы получены: а -  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 4 \cdot 10^{-6}\text{ М}$ ; в -  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 8 \cdot 10^{-6}\text{ М}$ ; с -  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 1,4 \cdot 10^{-5}\text{ М}$ ; д -  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 2 \cdot 10^{-5}\text{ М}$ ; е -  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 2,4 \cdot 10^{-5}\text{ М}$ ;  $\tau_{\text{конц.}} = 5\text{ мин.}$ ;  $C_{\text{им.ПАН}} = 0,008\text{ ммоль/г}$ ;  $m_{\text{им.ПАН}} = 1\text{ г.}$ ;  $V = 10\text{ мл}$ .

Исходя из полученной зависимости, мы выбрали длину волны 650 нм (максимум поглощения). Далее исследовали возможность применения метода ТФС для аналитического окончания методики определения  $\text{Cu}^{2+}$ . Для этого предварительно построили зависимость интенсивности поглощения при одной длине волны ( $A_{650}$ ) иммобилизованного комплекса  $\text{Cu}^{2+}$  с ПАН на диатомите по отношению к модифицированному ПАН диатомиту от исходной концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе (рис.3).



**Рис.3.** Зависимость поглощения иммобилизованного комплекса ПАН с  $\text{Cu}^{2+}$  на Celite 545 при одной длине волны  $A_{650}$  от концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе (C).  $l = 1\text{ мм}$ ;  $\tau_{\text{конц.}} = 5\text{ мин.}$ ;  $C_{\text{им.ПАН}} = 0,008\text{ ммоль/г}$ ;  $m_{\text{им.ПАН}} = 1\text{ г.}$ ;  $V = 10\text{ мл}$ .

Как видно из этой зависимости наблюдается прямолинейный участок (MN). Этот участок приведен на рис.4.



**Рис.4.** Зависимость поглощения иммобилизованного комплекса ПАН с  $\text{Cu}^{2+}$  на Celite 545 при одной длине волны  $A_{650}$  от концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе (C).  $l = 1\text{ мм}$ ;  $\tau_{\text{конц.}} = 5\text{ мин.}$ ;  $C_{\text{им.ПАН}} = 0,008\text{ ммоль/г}$ ;  $m_{\text{им.ПАН}} = 1\text{ г.}$ ;  $V = 10\text{ мл}$ .

Для зависимости MN была проведена статистическая обработка [4,5]. Относительное стандартное отклонение в серии отдельных измерений в интервале концентраций  $2 \cdot 10^{-6} - 10^{-5}$  моль/л не превышает 0,3. Градуировочная зависимость представляется уравнением  $A = (15,2 \pm 0,1) \cdot 10^2 C + (1,04 \pm 0,31) \cdot 10^{-3}$  с коэффициентом корреляции  $r_{CA} = 0,96$ . Такое значение коэффициента корреляции для обчисленных нами 5-ти ( $n=5$ ) точек в соответствии с табличными данными подходит под доверительную вероятность (P) зависимости 0,95 [4]. Нижний предел определения при относительном стандартном отклонении 0,3 равен  $2 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Предел обнаружения  $10^{-6}$  моль/л. Итак, уравнение  $A = (15,2 \pm 0,1) \cdot 10^2 C + (1,04 \pm 0,31) \cdot 10^{-3}$  описывает экспериментальную зависимость  $A = f(C)$  с погрешностью  $3 \cdot 10^{-4}$  при доверительной вероятности  $\alpha = 0,95$  и может быть адаптировано для количественных измерений ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в пределах концентраций  $2 \cdot 10^{-6} - 10^{-5}$  моль/л методом ТФС. Однако, как видно из рис.3, при определении  $\text{Cu}^{2+}$  концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  не должна превышать  $10^{-5}$  моль/л. Следует отметить, что на значение  $A_{650}$  значительно влияние качество дистиллированной воды. При увеличенном содержании  $\text{Cu}^{2+}$  в воде уменьшается интенсивность поглощения  $\text{CuL}_2$  диатомите, что связано с образованием

CuL<sub>2</sub> в образце сравнения. Также, как видно из рис.3,4. значения A<sub>650</sub> при концентрациях Cu<sup>2+</sup> 2·10<sup>-6</sup> – 10<sup>-5</sup> моль/л незначительные (от 0,012 до 0,024), что по-видимому связано с небольшим значением коэффициента молярного поглощения CuL<sub>2</sub>. Также для зависимости имеет место невысокая чувствительность, что ограничивает точность определения. Таким образом применение метода ТФС для определения содержания Cu<sup>2+</sup> в водных растворах по разработанной методике хоть и возможно, но с определенными ограничениями., меньшей точностью, чувствительностью, чем при определении, например, Co<sup>2+</sup> по такой же методике.

Таким образом, нами впервые заменен в методе ТФС дорогой синтетический кремнезем – силикагель на более, в среднем в 3 раза, дешевый природный кремнезем – диатомит Celite 545. Показано, что в результате такой замены возможно количественное определение Cu<sup>2+</sup> в пределах 2·10<sup>-6</sup> – 10<sup>-5</sup> моль/л, но с ограничениями. Объектом определения по разработанной методике могут быть водные растворы солей меди(II) в этих пределах их концентраций.

На основании результатов исследования кинетики относительного поглощения ионов Cu<sup>2+</sup> на модифицированном диатомите уменьшено время с 20 до 10 минут одного анализа за счет уменьшения с 15 до 5 минут времени предварительного концентрирования Cu<sup>2+</sup>.

Определению содержания ионов Cu<sup>2+</sup> будет мешать присутствие ионов тяжелых

металлов Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>. Катионы щелочных и щелочноземельных металлов не мешают определению содержания ионов Cu<sup>2+</sup>. Изменения в составе соответствующих анионов неорганических кислот не вносит ошибку при определении содержания ионов Cu<sup>2+</sup>.

### Выводы

Исследована возможность использования природного диатомита Celite 545 вместо синтетических силикагелей для концентрирования с последующим детектированием методом твердофазной спектрофотометрии в количественном определении ионов Cu<sup>2+</sup>. Получены положительные результаты. Найденны пределы определения Cu<sup>2+</sup>: 2·10<sup>-6</sup> – 10<sup>-5</sup> моль/л, сокращено время одного определения с 20 до 10 минут.

### Литература

1. *Запорожець О.А.* Імобілізовані аналітичні реагенти.- Київ : Київський національний університет, 2002.
2. *Запорожець О.А., Гавер О.М., Сухан В.В.* //Успехи химии. - 1997. - 66, №7. – С. 703-712.
3. *Крешков А.П.* Основы аналитической химии.- М.: Химия, 1980.
4. *Граменицкмі Е.Н., Котельников А.Р., Батанова А.М., Щепкина Т.И., Плечов П.Ю.* Экспериментальная и техническая петрология. - М: Научный мир, 2000. - 416с.
5. *Будников Г.К.* // Соросовский образовательный журнал. - 2000. - Т.6, № 3. – С.45-51.

## USE OF DIATOMITE CELITE 545 FOR QUANTITATIVE DETERMINATION OF IONS Cu<sup>2+</sup>

Losev S.S.

In method of solid-phase spectrophotometry (SPS) a natural silica - a diatomite Celite 545 is used. On example of the determination of amount Cu<sup>2+</sup> in solution within 2·10<sup>-6</sup> – 10<sup>-5</sup> M a possibility of using the diatomite Celite 545 in quantitative analysis is shown. On the grounds of studying the kinetics of relative adsorptions Cu<sup>2+</sup> on modified diatomite Celite 545 optimum time (5min.) of preliminary concentration of ions of Cu<sup>2+</sup> is determined. In such a way the time of determination of ions Cu<sup>2+</sup> is reduced from 20 to 10 minutes by method SPS.