

УДК 543.062:543.42

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ Co^{2+} МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Лосев С.С.

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

В последнее время все большее значение в аналитической практике приобретают сорбционные методы концентрирования ионов металлов. Это обусловлено их высокой чувствительностью, селективностью и экологической безопасностью. Среди сорбентов наибольший интерес вызывают модифицированные высокодисперсные кремнеземы, что обусловлено их специфическими свойствами: высокой скоростью установления гетерогенного равновесия (в случае широкопористых носителей), ненабухаемостью, термической и химической стойкостью, селективностью поглощения ионов металлов благодаря наличия комплексообразующих групп. Применение таких сорбентов разрешает объединять операции концентрирования и разделение определяемых веществ с последующим их детектированием непосредственно в фазе сорбента высокочувствительными спектроскопическими методами. Это дает возможность на несколько порядков снизить границу определения исследуемых компонентов, повысить экспрессность и экобезопасность анализа. Использование в этих методах сорбентов, с закрепленными на их поверхности аналитическими реагентами, разрешает определять в природных объектах наиболее токсичные лабильные формы ионов металлов, поскольку твердофазный реагент практически не влияет на состояние химического равновесия в исследуемой системе. Это делает такие методы незаменимыми при проведении экоанализа. 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 [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 нефункционализованные (силикагели (СГ), Silpearl (СП) и силохромы (Сх) разных типов), ионообменники на основе силикагеля - диасорб- SO_3H (СГ- SO_3H) и диасорб-тетраметиламмоний (СГ-ТА), обратнофазовые силикагели с алкильными (например, диасорб C_1 - 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.

Модифицированные, в частности, импрегнированием органическими аналитическими реагентами кремнеземы применяют для определения низких (до 10^{-6} моль/л) концентраций ионов тяжелых металлов в растворах. Сорбент используют для предварительного концентрирования ионов металлов, а далее применяют различные способы определения. Одним из таких способов является твердофазная спектрофотометрия (ТФС).

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 малорастворимые 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/дм³ [2]. Кремнезем, модифицированный при динамических условиях додецилбензолсульфоновой кислотой, использован для ионохроматографического разделения переходных металлов с последующим их фотометрическим детектированием [1]. Как элюенты использовали растворы солей стронция с комплексообразующими добавками: лимонная, винная, щавелевая, пиродифосфорная 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.

Особенностью метода ТФС с использованием импрегнированных реагентов на матрицах является узкий круг используемых реагентов, что связано с определенными требованиями к ним в ходе анализа.

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. [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;
- расширить круг применяемых органических реагентов.

Экспериментальная часть

Для исследований использовали приготовленные путем разбавления растворы CoCl₂ с концентрацией 10⁻³ – 10⁻⁴ моль/л (М). Исходный 0,1М раствор CoCl₂ готовили из

навески кристаллогидрата CoCl₂•6H₂O. Концентрацию CoCl₂ уточняли комплексонометрически с применением индикатора мурексида по методике[3].

Модификацию Celite 545 с заданной емкостью 0,008 ммоль/г проводили импрегнированием из горячих толуольных растворов (2-пиридилазо)2-нафтолом (ПАН), основанием Шиффа салицилальдегида с п-толуидином (СТ), горячих спиртовых растворов эриохромчерным Т (ЭЧТ). Для этого рассчитывали необходимое количество реагента 10г диатомита для получения заданного содержания в диатомите, растворяли реагент в 50мл толуола или спирта при нагревании, добавляли 10г диатомита и нагревали смесь до полного улетучивания растворителя. Промывали водой. Далее сушили на воздухе в течение 5 дней.

Ионы Co²⁺ образуют с ПАН и СТ (HL), ЭЧТ (H₂L) внутрикомплексные соли соответственно CoL₂ и CoL, малорастворимые в водных растворах, за счет чего и происходит концентрирование ионов Co²⁺ [1,2].

Кинетику адсорбции Co²⁺ в частности на модифицированном ПАН диатомите с образованием комплексного соединения синего цвета предположительно состава CoL₂ мы исследовали ранее[4]. В этой же работе мы дали обоснование в выборе времени предварительного концентрирования (перемешивания) Co²⁺ на матрице – 10 минут.

Результаты и их обсуждение

Концентрирование Co²⁺ проводили в растворе CoCl₂ в объеме 10мл, добавлением 1г модифицированного реагентом диатомита (m_{im.}) емкостью C_{im.} = 0,008ммоль/г. Время перемешивания (концентрирования) составляло 10 минут. Центрифугировали в течение 1 минуты.

Для спектрофотометрических исследований применяли фотометр КФК-3, кюветы с l = 1мм. Возможность количественного определения Co²⁺ с применением ПАН мы проследили ранее [4]. Для СТ и ЭЧТ вначале сняли спектры поглощения иммобилизованного комплекса Co²⁺ с ними на диатомите по отношению к модифицированному ими диатомиту (рис1,2).

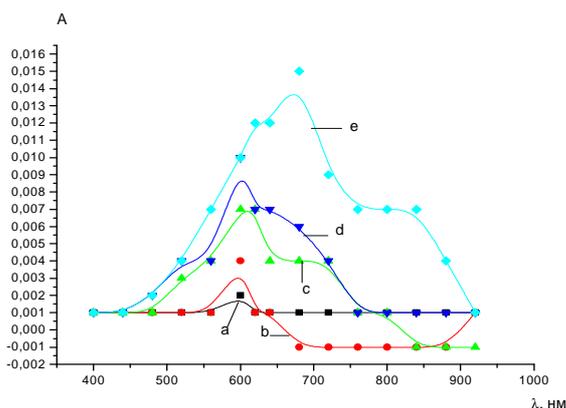


Рис.1. Спектры поглощения комплексов СТ с Co^{2+} на Celite 545. Комплексы получены: а - $C_{\text{Co}^{2+}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{M}$; в - $C_{\text{Co}^{2+}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{M}$; с - $C_{\text{Co}^{2+}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{M}$; d - $C_{\text{Co}^{2+}} = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{M}$; e - $C_{\text{Co}^{2+}} = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{M}$; $\tau_{\text{конц.}} = 10 \text{ мин.}$; $C_{\text{им.СТ}} = 0,008 \text{ ммоль/г}$; $m_{\text{им.СТ}} = 1 \text{ г.}$; $V = 10 \text{ мл}$, $l = 1 \text{ мм}$.

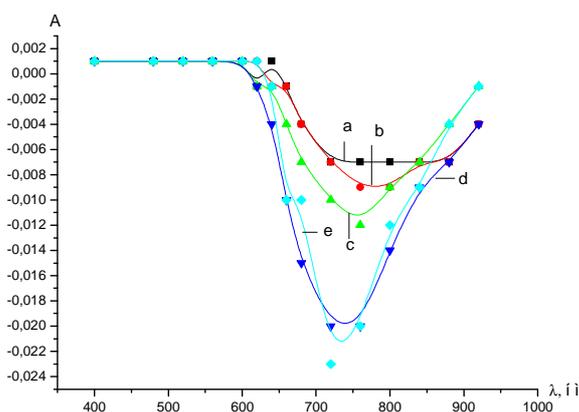


Рис.2. Спектры поглощения комплексов ЭЧТ с Co^{2+} на Celite 545. Комплексы получены: а - $C_{\text{Co}^{2+}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{M}$; в - $C_{\text{Co}^{2+}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{M}$; с - $C_{\text{Co}^{2+}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{M}$; d - $C_{\text{Co}^{2+}} = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{M}$; e - $C_{\text{Co}^{2+}} = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{M}$; $\tau_{\text{конц.}} = 10 \text{ мин.}$; $C_{\text{им.ЭЧТ}} = 0,008 \text{ ммоль/г}$; $m_{\text{им.ЭЧТ}} = 1 \text{ г.}$; $V = 10 \text{ мл}$, $l = 1 \text{ мм}$.

Анализируя зависимость на рис.1. видно, что наблюдается пропорциональность интенсивности поглощения от исходной концентрации Co^{2+} в растворе. Аналогичную пропорциональность мы наблюдали в случае с ПАН ранее [4].

Зависимости поглощения от исходных концентраций Co^{2+} для ПАН и СТ мы отобрали на рис.3,4. Для зависимости на рис.3.мы дополнительно провели статобработку с оценкой метода [5-7]. Зависимость имеет выраженный прямолинейный участок. Относительное

стандартное отклонение $S_{r(A)}$ в сериях отдельных измерений для 5-ти точек зависимости ($n=5$) в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л (участок MN) не превышает 0,25. Градуировочная зависимость представляется уравнением $A = (30,3 \pm 0,1) \cdot 10^2 C + (3,02 \pm 0,61) \cdot 10^{-3}$ с коэффициентом корреляции $r_{CA} = 0,97$ и доверительной вероятностью $P = 0,95$ при $n=5$. Нижний предел определения, найденный для наименьшей концентрации при относительном стандартном отклонении 0,25 равен $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Предел обнаружения $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Таким образом уравнение $A = (30,3 \pm 0,1) \cdot 10^2 C + (3,02 \pm 0,61) \cdot 10^{-3}$ описывает экспериментальную зависимость $A = f(C)$ с доверительной вероятностью $P=0,95$ ($n=5$) и может быть адаптировано для количественных измерений ионов Co^{2+} в пределах концентраций $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л методом ТФС.

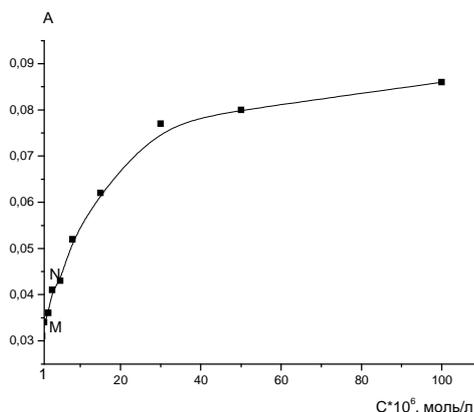


Рис.3. Зависимость поглощения иммобилизованного комплекса ПАН с Co^{2+} на Celite545 при двух длинах волн ($A = A_{650} - A_{460}$) от концентрации Co^{2+} в растворе(C). $l=1 \text{ мм}$; $\tau_{\text{конц.}} = 10 \text{ мин.}$; $C_{\text{им.ПАН}} = 0,008 \text{ ммоль/г}$; $m_{\text{им.ПАН}} = 1 \text{ г.}$; $V = 10 \text{ мл}$;

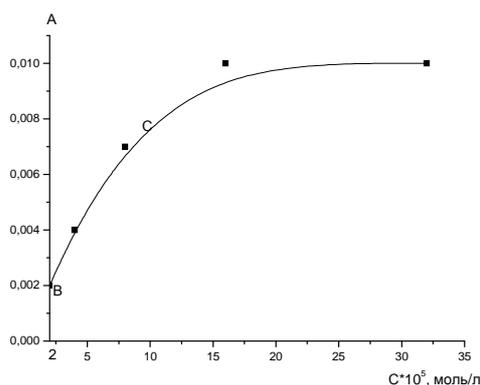


Рис.4. Зависимость поглощения иммобилизованного комплекса СТ с Co^{2+} на Celite545 при одной длине волны (A_{600}) от концентрации Co^{2+} в растворе(C). $l=1$ мм; $\tau_{конц.}=10$ мин.; $C_{им.СТ}=0,008$ ммоль/г; $m_{им.СТ}=1$ г.; $V=10$ мл.

Для зависимости на рис.4 мы провели статистическую обработку с оценкой метода [5-7]. Относительное стандартное отклонение $S_{r(A)}$ в сериях отдельных измерений для 5-ти точек зависимости ($n=5$) в интервале концентраций $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (участок BC зависимости) не превышает 0,25. Градуировочная зависимость представляется уравнением

$$A = (0,875 \pm 0,002) \cdot 10^2 C \pm 0,17 \cdot 10^{-3}$$

с коэффициентом корреляции $r_{CA} = 0,96$ и доверительной вероятностью $P = 0,95$ при $n=5$. Нижний предел определения, найденный для наименьшей концентрации при относительном стандартном отклонении 0,25 равен $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Предел обнаружения $8 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Сравнивая зависимости на рис.3 и рис.4 и их аналитические уравнения прямолинейных участков следует отметить, хоть прямолинейная зависимость на рис.4 в аналитическом уравнении имеет практически нулевой свободный член, тем не менее ее угловой коэффициент значительно ниже, чем для зависимости на рис.3. Таким образом, хоть и возможно определять количественно Co^{2+} с применением основания Шиффа салицилальдегида с п-толуидином методом ТФС, все же предпочтительно использовать ПАН в этом методе, что характеризуется меньшим значением нижнего предела

определения и более высокой чувствительностью.

Анализируя рис.2, отмечаем, что с увеличением исходной концентрации Co^{2+} в растворе интенсивность поглощения почти прямопропорционально уменьшается, что видно на рис.5 – участок KL. Этот немного необычный факт мы объясняем вымыванием ЭЧТ с поверхности диатомита в виде комплекса с Co^{2+} из-за повышенной растворимости ПАН в воде. Можно было бы изучить эту зависимость и даже оценить метод количественного определения Co^{2+} по уменьшению поглощения, однако это находится в противоречии с общепринятыми нормами в методе ТФС. Тем не менее, это может быть предметом отдельного исследования.

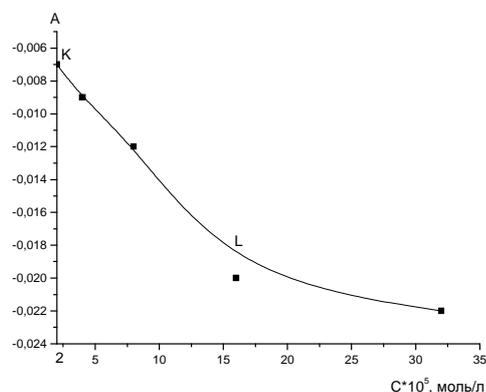


Рис.5. Зависимость поглощения иммобилизованного комплекса ЭЧТ с Co^{2+} на Celite545 при одной длине волны (A_{760}) от концентрации Co^{2+} в растворе(C). $l=1$ мм; $\tau_{конц.}=10$ мин.; $C_{им.ЭЧТ}=0,008$ ммоль/г; $m_{им.ЭЧТ}=1$ г.; $V=10$ мл.

Таким образом, нами 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 сохраняется возможность количественного определения Co^{2+} в пределах $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л с использованием ПАН, $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л с использованием СТ. Сделан вывод о преимущественном использовании ПАН. Применить ЭЧТ в этом методе для количественного определения проблематично. Объектом определения по

разработанной методике могут быть водные растворы солей кобальта (II) в соответствующих пределах их концентраций. Расширения круга органических реагентов - комплексообразователей приводит к более широкому применению данного метода при количественном определении содержания ионов Co^{2+} .

Выводы

Исследована возможность использования природного диатомита Celite 545 вместо синтетических силикагелей для концентрирования с последующим детектированием методом твердофазной спектрофотометрии с применением различных органических комплексообразователей в количественном определении ионов Co^{2+} . Проведена оценка метода ТФС с применением ПАН и СТ, найдены пределы определения для варианта с СТ $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Проведена сравнительная характеристика для использования этих комплексообразователей.

Дана качественная оценка возможности использования ЭЧТ в количественном определении Co^{2+} .

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. *Лосев С.С.* // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія.- 2009.- Вип..21-22.- С.118-122.
5. *Граменицькмі Е.Н., Котельников А.Р., Батанова А.М., Щепкина Т.И., Плечов П.Ю.* Экспериментальная и техническая петрология.- М: Научный мир, 2000. -416с.
6. *Будников Г.К.* // Соросовский образовательный журнал.-2000.- Т.6.№ 3. – С.45-51.
7. *Бланк А.Б.* Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов. - Харьков: Институт монокристаллов, 2005. -348 с.

THE INFLUENCE OF SOME FORMING COMPLEXES ON THE QUANTITATIVE DEFINITION OF IONS Co^{2+} BY THE METHOD OF SOLID-PHASE SPECTROPHOTOMETRY

Losev S.S.

In a method solid-phase spectrophotometry (SPS) it is applied diatomite Celite 545. The opportunity for quantitative definition Co^{2+} is investigated to use Schiff basis of salicylaldehyde with p-toluidine (ST) and eriochromblack by T. It is lead the comparative characteristic of their application in method SPS with application of (2-pyridilazo)2-naphtol. Limits of definition Co^{2+} with use ST $2 \cdot 10^{-5} - 10^{-4}$ mol/l are determined.