Влияние различных факторов на количественное определение Co^{2+} методом твердофазной спектрофотометрии с применением диатомита

С.С.Лосев

Восточноукраинский национальный университет им.Владимира Даля, кафедра химии,
91034, кв.Молодежный 20А, Луганск, s_losev@mail.ru

Поступила: Май 23, 2011 г. / Принята к публикации: Июнь 8, 2011 г.

Для количественного определения Co^{2+} методом твердофазной спектрофотометрии (ТФС) с предварительным концентрированием применен природный диатомит Celite 545. Установлено оптимальное время предварительного концентрирования Co^{2+} (10мин). Показано, что при экспериментальном определении оптимального содержания 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола в диатомите возможно количественное определение Co^{2+} методом ТФС по одной длине волны. В интервале концентрации Co^{2+} $1\cdot10^{-6} - 1\cdot10^{-5}$ моль/л наблюдается линейная зависимость оптической плотности от концентрации.

Losev S.S. Influence of various factor on quantitative determination Co^{2+} a method of solid-phase spectrophotometry with application diatomite

In quantitative determination of ions Co^{2+} by method of solid-phase spectrophotometry (SPS) with preliminary concentration a natural diatomite Celite545 is used. An optimum time of preliminary concentration of Co^{2+}(10min.) is installed . It is shown that during determination by experimental way of the optimum contents of the analytical organic reagent the 1- (2-pyridilazo)-2-naphtol) in diatomite a quantitative determination of Co^{2+} is possible by method SPS on one wavelength. In an interval of concentration Co^{2+} $1\cdot10^{-6} - 1\cdot10^{-5}$ mol/l linear dependence of optical density on concentration is observed.

Ключевые слова: определение Co^{2+}, диатомит, твердофазная спектрофотометрия

Key words: determination Co^{2+}, diatomite, solid-phase spectrophotometry

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все большее значение в аналитической практике приобретают сорбционные методы концентрирования ионов металлов. Они позволяют определять низкие концентрации веществ, имеют высокую селективностью и экологически безопасны. Среди сорбентов наибольший интерес вызывают модифицированные высокодисперсные кремнеземы. Применение таких сорбентов разрешает объединять операции концентрирования и разделение определяемых веществ со следующим их детектированием непосредственно в фазе сорбента высокочувствительными спектроскопическим методами. Использование в этих методах сорбентов с закрепленными на их поверхности аналитическими реагентами разрешает определять в естественных объектах наиболее токсичные лабильные формы ионов металлов. Сегодня существует уже значительный ассортимент сорбентов, полученных путем нековалентной иммобилизации на их поверхности аналитических реагентов [1]. Такие сорбенты, сохраняя преимущества ковалентно модифицированных матриц (химическая, механическая стойкость, и т.п.), выгодно отличаются от них меньшей трудоемкостью операций модификации и регенерации и, следовательно, меньшей себестоимостью.

Импрегнирование или пропитку кремнеземной матрицы, осуществляют преимущественно концентрированным раствором модификатора в летучем органическом растворителе с последующим удалением последнего его испарением при комнатной или повышенной температуре [2-4].

Модифицированные, в частности, импрегнированием органическими аналитическими реагентами кремнеземы применяют в количественном анализе при определении незначительного (до $1\cdot10^{-6}$ моль/л) содержания ионов тяжелых металлов в растворах. Сорбент используют для предварительного концентрирования ионов металлов, а далее применяют различные способы определения. Одним из таких применяемых способов является твердофазная спектрофотометрия (ТФС). Методики определения содержания Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} с применением модифицированных синтетических кремнеземов – силикагелей и, в частности, с аналитическим окончанием методом ТФС приведены в работе [5].

К недостатку такого метода определения содержания ионов тяжелых металлов в растворах

© С.С.Лосев

можно отнести его дороговизну, поскольку применяемые в анализе синтетические кремнеземы относительно дороги и их, как правило, не регенерируют, а расход их составляет на одно измерение минимум 1 г и на построение калибровочного графика 5-10 г.

Целью настоящей работы явилось исследование возможности удешевления метода ТФС для определения содержания Co^{2+}, сокращение времени одного определения в методе ТФС, изучение влияния содержания привитого реагента в матрице на ход определения, рассмотрение возможности упрощения методики ТФС для определения содержания Co^{2+} с применением метода ТФС по одной длине волны.

Наши предварительные исследования показали возможность удешевить метод ТФС заменой синтетических силикагелей на природный диатомит Celite545.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Реагенты

Для исследований использовали приготовленные путем разбавления растворы Co^{2+} с концентрацией $1\cdot10^{-3}-1\cdot10^{-4}$ М. Растворы готовили непосредственно перед исследованиями. Исходный 0,1 М раствор Co^{2+} готовили из навески кристаллогидрата $CoC1_2\bullet6H_2O$ квалификации «ч.д.а.». Концентрацию Co^{2+} определяли и уточняли титрованием раствором Трилона Б, который готовили из фиксанала, с применением индикатора мурексида по известной методике [6]. В качестве матрицы использовали природный диатомит Celite 545 фирмы Серва (Германия). В качестве хелатообразующего адсорбата использовали 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) квалификации «ч.д.а.».

Аппаратура

Спекты поглощения сорбентов регистрировали с помощью фотометра КФК-3.Кислотность растворов контролировали иономером ЭВ-74.Для перемешивания использовали магнитную мешалку ММ-5. Центрифугирование осуществляли центрифугой $ОП_Н$ – 3У42.

Процедуры

Модификацию Celite 545 проводили импрегнированием из горячих толуольных растворов ПАН с последующим промыванием водой и сушкой на воздухе в течение 5 дней. Для этого предварительно рассчитывали необходимое количество ПАН для заданной емкости его в адсорбенте, растворяли ПАН в горячем растворе толуола, добавляли адсорбент, осуществляли импрегнирование выпариванием толуола.

Ионы Co^{2+} образуют с ПАН внутрикомплексную соль CoL_2, малорастворимую в водных растворах, за счет чего и происходит концентрирование ионов Co^{2+}. Других малорастворимых в воде соединений ионы Co^{2+} с ПАН не образуют. На образование соединений тяжелых двухвалентных металлов(Me) с ПАН на синтетических силикагелях состава MeL_2 также указывается в работах [1,5].

Концентрирование Co^{2+} проводили из растворов Co^{2+} обьемом 10 мл, к которым добавляли модифицированный диатомит (im.ПАН) массой $m_{im.ПАН}$ =1 г с содержанием ПАН в диатомите ($C_{im.ПАН}$), равном 0,008 ммоль/г. Центрифугировали для разделения фаз в течение 1 мин.

Адсорбцию (А) Co^{2+} на модифицированном диатомите с образованием комплексного соединения синего цвета, предположительно состава CoL_2, определяли, измеряя трилонометрически концентрацию (C_1) Co^{2+} в растворе после его адсорбции модифицированным ПАН диатомитом. Рассчитывали величину А по формуле $A= (C_0 - C_1)V/m$, где C_0 – исходная концентрация Co^{2+} (10^{-3}М) , V – обьем раствора Co^{2+} для адсорбции (10^{-2} л), m – масса диатомита(1г).

Спектры поглощения CoL_2 измеряли на фотометре КФК-3 методом ТФС по одной и двум длинам волн. Использовали кюветы с l = 1мм. Образец сравнения - модифицированный ПАН диатомит с исследуемой емкостью.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вначале мы проследили кинетику адсорбции Co^{2+} на модифицированном ПАН диатомите Celite 545.

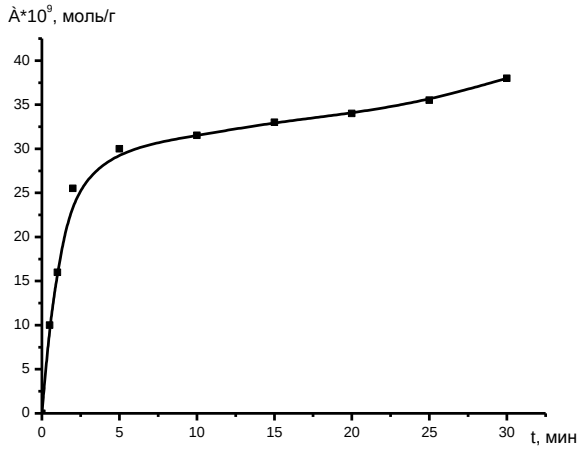

Рис.1. Зависимость адсорбции (А) Co^{2+} на модифицированном (Celite 545 +ПАН) диатомите от времени концентрирования(t). $C_{Co}{}^{2+}=4\cdot10^{-4}$ М; $V_{пробы}$=10 мл; pH=6; $C_{im.ПАН}$ =0,008 ммоль/г; $m_{im.ПАН}$=1 г.

Как видно из рис.1, перемешивание в течение 10 мин приводит к существенной адсорбции Co^{2+} твердой фазой (расчет показывает относительное поглощение 80%), а незначительные отклонения времени перемешивания мало влияют на результат поглощения (пологий уча-

сток зависимости). Таким образом, по нашему мнению, 10-ти минут достаточно для концентрирования Co^{2+} на диатомите.

Для аналитического окончания после предварительного концентрирования Co^{2+} мы выбрали метод ТФС. Этот метод применяется в различных вариациях: а) по одной длине волны (редко), б) по двум длинам волн, в) с применением перфорированной пластины [1]. Мы вначале применили вариант б). Для выбора длин волн проанализировали спектры поглощения CoL_2 в диатомите по отношению к im.ПАН при различной исходной концентрации раствора Co^{2+} (рис.2). Исходя из зависимостей на рис.2, длина волны, при которой поглощение *A* комплексом незначительно, выбрана λ = 780 нм (при которой с ростом исходной концентрации Co^{2+} в растворе интенсивность поглощения незначительно уменьшается). Максимум поглощения наблюдается при λ = 650нм. Таким образом, в дальнейшем при проведении ТФС по двум длинам волн мы рассчитывали поглощение CoL_2 : $A = A_{650} - A_{780}$.

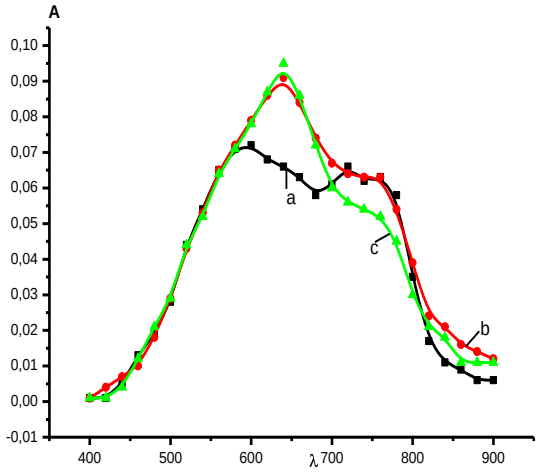

Рис.2. Спектры поглощения иммобилизованных комплексов ПАН с Co^{2+} на Celite545. l=1мм. Комплексы получены: а - $C_{Co^{2+}} = 4 \cdot 10^{-6}$ М; b - $C_{Co^{2+}} = 1{,}4 \cdot 10^{-5}$ М; с - $C_{Co^{2+}} = 2{,}4 \cdot 10^{-5}$ М; $t_{конц.}$=10 мин; $C_{im.ПАН}$ =0,008 ммоль/г; $m_{im.ПАН}$=0,5 г.; V=10 мл.

В доказательство нашего предположения относительно времени предварительного концентрирования (10 мин) мы проследили зависимости интенсивности поглощения CoL_2 в диатомите по отношению к im.ПАН при времени перемешивания 10 и 20 мин (рис.3).

Зависимость *а* имеет выраженный прямолинейный участок. Проведена статистическая обработка этой зависимости и оценка метода [7-9]. В интервале концентраций кобальта $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л относительное стандартное отклонение $S_{r(A)}$ в сериях отдельных измерений (n=5) не превышает 0,25.

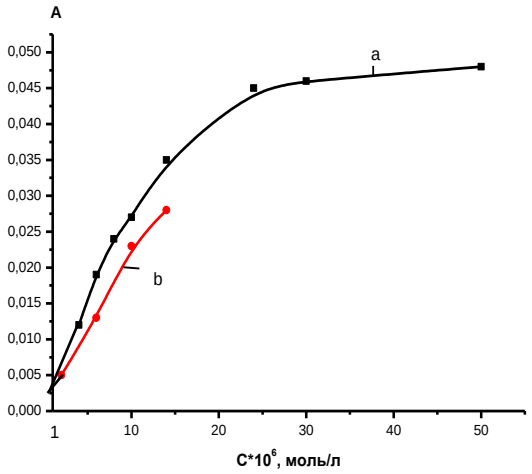

Рис.3. Зависимость светопоглощения иммобилизованного комплекса ПАН с Co^{2+} на Celite 545 ($C_{im.ПАН}$ =0,008 ммоль/г) по двум длинам волн ($A = A_{650} - A_{780}$) от концентрации Co^{2+} в растворе при времени перемешивания: а -10 мин, b - 20 мин.

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.

Зависимость *в* также имеет линейный участок. Проведена статистическая обработка этой зависимости и оценка метода. Как и в предыдущем случае, $S_{r(A)}$ для серий отдельных измерений в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л не превышает 0,25. Нижний предел определения при S_A=0,25 составляет $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Предел обнаружения $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Градуировочная зависимость представляется уравнением $A = (22{,}1 \pm 0{,}1) \cdot 10^2 C + (1{,}33 \pm 0{,}32) \cdot 10^{-3}$ (r_{CA}= 0,95; n=5; P=0,95). Как видно, увеличение времени концентрирования Co^{2+} с 10 до 20 минут не приводит к снижению предела определения, расширению диапазона прямолинейного участка зависимости, повышению чувствительности метода ТФС, т.е. 10-ти мин перемешива-

© С.С.Лосев

ния вполне достаточно для эффективного концентрирования.

Как уже отмечалось, в методе ТФС используются также зависимости *A=f(C)* для количественных измерений по одной длине волны, что ускоряет определение и в целом делает метод ТФС более простым. Мы исследовали возможность применения метода ТФС по одной длине волны (λ = 650 нм) для определения Co^{2+}. На рис.4 и рис.5 приведены зависимости наших измерений, соответственно, по двум и одной длине волны. Как видно из графиков, метод ТФС по двум длинам волн (рис.4) более предпочтителен (зависимости имеют больший диапазон прямолинейного участка), хотя возможность применения метода ТФС по одной длине волны сохраняется (рис.5).

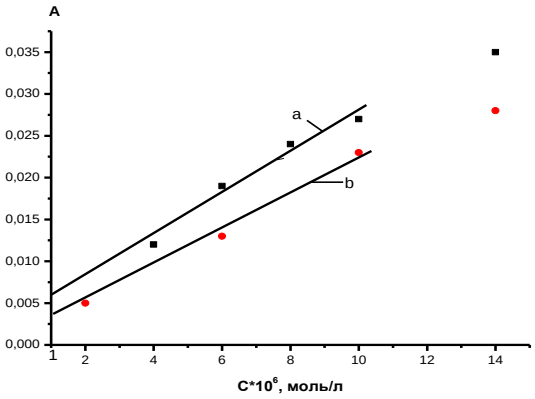

Рис.4. Зависимость светопоглощения иммобилизованного комплекса ПАН с Co^{2+} на Celite 545 ($C_{im.ПАН}$ = 0,008 ммоль/г) по двум длинам волн ($A = A_{650} - A_{780}$) от концентрации Co^{2+} в растворе при времени концентрирования: a - 10мин, b - 20мин.

В продолжение наших исследований мы изучили влияние концентрации im.ПАН на определение содержания Co^{2+} в растворе. Для этого предварительно получили модифицированный диатомит с различным содержанием ПАН: 0,004; 0,008; 0,04 ммоль/г. Для каждого модифицированного диатомита сняли зависимость $A = f(C_{Co}^{2+})$ по одной длине волны (λ = 650 нм) и времени концентрирования 10 мин (рис.6). Как видно, понижение содержания ПАН в диатомите до 0,004 ммоль/г позволяет получить хорошие результаты. Провели аналогичную вышеуказанной статистическую обработку и оценку метода для зависимости *a* [7-9]. Относительное стандартное отклонение $S_{r(A)}$ в сериях отдельных измерений в интервале концентраций $1\cdot10^{-6} - 1\cdot10^{-5}$ моль/л не превышает 0,25. Градуировочная зависимость описывается уравнением $A_{650} = (28{,}4 \pm 0{,}1)\cdot10^{2} C + (4{,}36 \pm 0{,}80)\cdot10^{-2}$ (r_{CA}= 0,98; n=5, P=0,95).

Нижний предел определения при S_A=0,25 составляет $1\cdot10^{-6}$ моль/л. Предел обнаружения $5\cdot10^{-7}$ моль/л. Это уравнение может быть использовано для количественного определения Co^{2+} методом ТФС в интервале его концентрации в воде $1\cdot10^{-6} - 1\cdot10^{-5}$ моль/л.

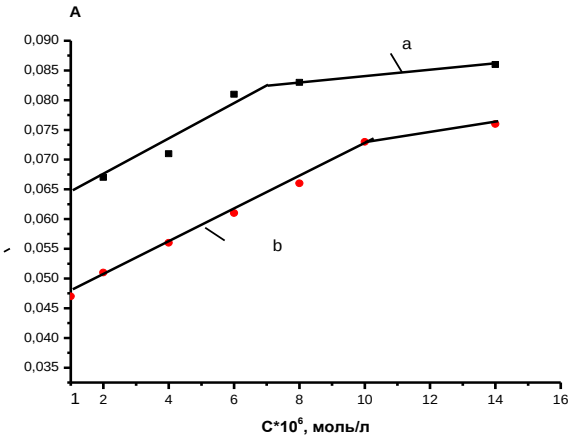

Рис.5. Зависимость светопоглощения иммобилизованного комплекса ПАН с Co^{2+} на Celite 545 ($C_{im.ПАН}$ =0,008 ммоль/г) при одной длине волны (650 нм) от концентрации Co^{2+} в растворе при времени концентрирования: a - 10 мин, b - 20 мин.

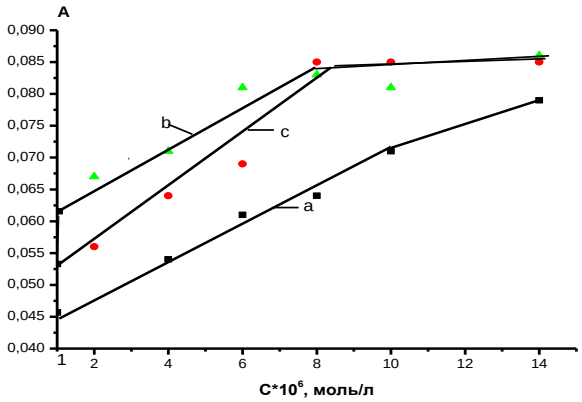

Рис.6. Зависимость светопоглощения иммобилизованного комплекса ПАН с Co^{2+} на Celite 545 (A) по одной длине волны (650 нм) от концентрации Co^{2+} в растворе при различных значениях $C_{im.ПАН}$ на Celite 545: a - 0,004 ммоль/г, b - 0,008 ммоль/г, c - 0,04 ммоль/г.

Таким образом, мы пришли к выводу что, подобрав экспериментальным путем прямолинейную зависимость в наибольшем диапазоне концентраций ионов металла по функциям интенсивности поглощения от концентрации ионов металла при различном содержании органического аналитического реагента в диатомите, возможно применить для количественного определения ионов Co^{2+} метод ТФС по одной длине волны.

Мы также хотим отметить, опираясь на наши наблюдения, что на результаты ТФС в значительной степени влияет техника заполнения

кюветы твердой фазой. Кроме того, необходимо как можно тщательнее стандартизировать эту операцию, а именно, влагосодержание твердой фазы (время центрифугирования), плотность ее упаковки в кювете.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате наших исследований установлено, что время предварительного концентрирования 10 мин достаточно для количественного определения Co^{2+} и в целом ускоряет метод определения. Увеличение времени концентрирования более 10 мин не приводит к улучшению результатов в методе ТФС. Показана возможность применения ТФС по одной длине волны для количественных измерений содержания Co^{2+} при выборе экспериментальным путем соответствующей концентрации органического аналитического реагента (в нашем случае ПАН) в диатомите.

ЛИТЕРАТУРА

1.Запорожець О.А. Іммобілізовані аналітичні реагенти.- Київ : Київський національний університет, 2002.- 42с.

2. Battistoni P., Bompadre S., Fava G., Gobbi G.//Talanta.- 1983. -V.30. № 1.- P. 15-19.

3. Terrada K., Matsumoto K., Tanigushi Y.//Anal. chim. acta. -1983.- V.147.- P. 411-415.

4. Terrada K., Morimoto K. and Kiba T.//Anal. chim. acta.- 1980.- V.116.- P. 127-135.

5.Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. //Успехи химии. - 1997. - 66, №7. – С. 703-712.

6.Крешков А.П. Основы аналитической химии.- М.: Химия, 1980. – 456с.

7.Граменицкмй Е.Н., Котельников А.Р., Батанова А.М., Щепкина Т.И., Плечов П.Ю. Экспериментальная и техническая петрология .- М: Научный мир, 2000. -416с.

8.Будников Г.К. // Соросовский образовательный журнал.-2000.- Т.6.№ 3. – С.45-51.

9. Бланк А.Б. Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов. - Харьков: Институт монокристаллов, 2005. -348 с.

© С.С.Лосев