Изучение возможности количественного определения Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} методом твердофазной спектрофотометрии на диатомите

С.С. Лосев

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

Поступила: *16 декабря 2011 г* / Подписана к печати: *23 февраля 2012 г*

Для изучения возможности количественного определения ионов Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}методом твердофазной спектрофотометрии (ТСФ) с предварительным концентрированием применен природный диатомит Celite 545 модифицированный 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом(ПАН). Исследована адсорбция ионов Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} на модифицированном диатомите. Установлено оптимальное время предварительного концентрирования: для Co^{2+} - 10 мин, для Cu^{2+} - 5 мин для их последующего количественного определения. Найдены пределы определения Co^{2+}($1\cdot10^{-6}-1\cdot10^{-5}$ моль/л), Cu^{2+} ($2\cdot10^{-6}-10^{-5}$ моль/л) методом ТСФ.

S.S. LOSEV. *INVESTIGATION OF QUANTATIVE DETERMINATION OF Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} IONS BY THE SOLID-PHASE SPECTROPHOTOMETRY ON DIATOMITE. For studying an opportunity of quantitative definition Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} in the method of solid-phase spectrophotometry (SSP) with preliminary concentrating natural diatomite Celite 545 modified (the 1-(2-pyridilazo)-2-naphtol) (PAN) is applied. Adsorption Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}on modified diatomite is investigated. Optimum time of preliminary concentrating Co^{2+} - 10 min., Cu^{2+} - 5 min. for their subsequent quantitative definition is established. Limits of definition Co^{2+}($1.0\cdot10^{-6}$-$1.0\cdot10^{-5}$ mol/l), Cu^{2+}($2.0\cdot10^{-6}$-$1.0\cdot10^{-5}$ mol/l) are found by method SSP.*

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

Keywords: determination Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, diatomite, solid-phase spectrophotometry

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

Модифицированные сорбенты могут быть классифицированы по типу носителя или по типу модификатора. В качестве модификаторов наибольшее распространение получили комплексообразующие органические реагенты и их комплексные соединения, минеральные кислоты (гетерополикислоты) и их соли, а также природные соединения и, даже, микроорганизмы [2].

В качестве носителей 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 наибольшее распространение имеют высокодисперсные кремнеземы, которые, в свою очередь, делятся на нефункционализованые (силикагели (СГ), силперлы и силохромы 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 (диасорб Нитрил (СГ-CN)) группами, а также ксерогели кремниевой кислоты.

Материалы на основе твердых носителей, на поверхности которых прочно закреплены аналитические реагенты, все шире применяются в разных областях химии и химической технологии, в частности в гибридных 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.

Кремнеземы имеют ряд преимуществ перед другими матрицами в плане получения на их основе высокоэффективных сорбционных материалов, а именно: возможность варьирования в очень широких пределах удельной площади поверхности, размера пор, относительная легкость целенаправленного изменения химико-аналитических свойств путем модификации поверхности различными функциональными группами.

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

Требования, которые выдвигаются к методикам с использованием твердофазной спектрофо-

© С.С. Лосев

тометрии (ТСФ), спектрофотометрии диффузионного отражения (СДО) и тест-методов 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, наряду с высокой чувствительностью и избирательностью, должны характеризоваться высокой контрастностью, быстрым развитием аналитического отклика при комнатной температуре.

Ассортимент реакций, которые используются в сорбционно-спектроскопических (ТСФ, СДО), а также в тест-методах определения неорганических и органических веществ с использованием кремнеземов с иммобилизированными реагентами , довольно широкий и включает реакции ионного обмена, комплексообразования, замещения, образования разнолигандных комплексов, окислительно-восстановительные реакции, азосочетания и окислительной конденсации, образования основанийШиффа 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: модификаторы и продукты их преобразований должны быть стойкими во времени, к влиянию солнечного света, атмосферы и температуры, а также малорастворимы в воде, и потому хорошо удерживаются в фазе сорбента [1].

Реагенты, закрепленные на носителях нековалентным способом (импрегнированием и адсорбцией) из-за простоты их получения имеют определенноепреимущество перед ковалентно закрепленными реагентами [2].

В качестве такого реагента широко используется, например, 8-оксихинолин (Ох). 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. Иммобилизованный Ох применен для предварительного концентрирования следовых количеств ионов металлов из морской воды с последующим их детектированием методами масс-спектрометрии, инверсионной вольтамперометрии [3]. Однако Ох обладает незначительной избирательностью.

К этому классу широко применяемых реагентов относится, в частности, ПАН. Силикагель, модифицированный ПАН**,** применен для концентрирования и разделения ионов Cu (II),Co (II), Ni (II) при содержании их в растворе на уровне мг/дм^3 [1-6]. Ионы меди при pH=5-7 сорбируются в динамических и статических условиях с коэффициентом концентрирования 200. Определение меди(II) проводят после десорбции 0,1Мраствором тиомочевины или 0,03 М раствором соляной кислоты**.** Определению Cu(II) не мешают: < 0.1 мг Cr (VI), 2 мг Zn,0,2 мг Mn (II), 3 мг Ca (II) и 3 мг Mg (II). ПАН-СГ предложен также для ТСФ, СДО, визуального тест-определения Cu (II), Co (II).

К недостаткам, в частности, метода ТСФ определения содержания ионовтяжелых металлов в растворах с предварительным их концентрированием на силикагелях 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 – 5-10 г. Недостатком метода ТСФ, описанного в литературе, является также значительное время одного определения (25-30 мин.) из-за длительного предварительного концентрирования ионов металлов на сорбенте (до 25мин.)[1].

Целью нашей работы было исследование возможности использования в качестве сорбента природного кремнезема, импрегнированного ПАН, при количественном определении ионов Co(II), Cu(II), Ni(II) методом ТСФ. Синтетический кремнезем был заменен на более дешевый ($\approx$ в 3 раза) диатомит Celite 545 фирмы Серва (Германия), используемый для хроматографии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Реагенты

Для исследований использовали приготовленные путем разбавления растворы Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} с концентрацией $1\cdot10^{-3}-1\cdot10^{-4}$ М. Растворы готовили непосредственно перед исследованиями. Исходные 0,1 М растворы Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} готовили из навески кристаллогидратов квалификации ч.д.а. ($CoCl_2\cdot6H_2O$, $CuSO_4\cdot5H_2O$, $NiCl_2\cdot6H_2O$). Концентрацию Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} уточняли титрованием Трилоном Б, который готовили из фиксанала с применением индикатора мурексида по методике [7]. 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

Спектры 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 [1-2] из горячих толуольных растворов ПАН с последующим промываниемводой и сушкой на воздухе в течение 5 дней. Для этого пред-

варительно рассчитывали необходимое количество ПАН для заданной емкости его в адсорбенте, растворяли ПАН в горячем растворе толуола, добавляли адсорбент, осуществляли импрегнирование выпариванием толуола. Для наших значениях концентраций реагента в адсорбенте после его импрегнирования в промывных водах ПАН не регистрируется. Таким образом, содержание ПАН в диатомите соответсвует расчетному.

Ионы Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} образуют с ПАН внутрикомплексные соли состава CoL_2 –синий, CuL_2 – красно-фиолетовый, NiL_2 - фиолетовый, малорастворимые в воде, что приводит к сорбции этих ионов из водных растворов на модифицированном ПАН диатомите. На образование соединений ионов Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} с ПАН на синтетических силикагелях состава ML_2 подтверждается данными приведенных в работах [1-4]. Предварительные эксперименты показывают отсутствие адсорбции солей этих металлов на немодифицированном Celite 545.

Концентрирование ионов металлов проводили из 10 мл раствора соответствующих солей с концентрацией (C_0) $1.0\cdot10^{-3}$ моль/л, к которому добавляли модифицированный ПАН диатомит (im.ПАН) массой 1 г с содержанием ПАН в диатомите $C_{im.ПАН}$=0.008 ммоль/г. Разделение фаз проводили центрифугированием на протяжении 1 мин.

Величину адсорбции (*A*) Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}на модифицированном диатомите определяли, измеряя концентрацию Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} трилонометрически [7] в растворе после их сорбции модифицированным ПАН диатомитом с определенным содержанием ПАН в диатомите ($C_{im.ПАН}$). Количество адсорбированного вещества рассчитывали по формуле:

$$A = (C_0–C_1)\ V/m,$$

где C_0 – исходная концентрация ионов металлов, моль/л; C_1 – концентрация ионов металлов в растворе после их сорбции модифицированным диатомитом, моль/л; V – объем раствора Co^{2+} для адсорбции (10^{-2} л), m – навеска диатомита (1г). Относительное поглощение (степень извлечения) (Г) рассчитывали по формуле*:*

$$Г = (C_0–C_1)\ 100/C_0$$

Интенсивность поглощения CoL_2 измеряли на фотометре КФК-3 методом ТСФ по одной и двум длинам волн. Использовали толщиной кюветы 1 мм. Образец сравнения - модифицированный ПАН диатомит.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе была исследована зависимость величины адсорбции Co^{2+}, Cu^{2+} и Ni^{2+} от времени концентрирования (при перемешивании суспензии) на модифицированном ПАН диатомите Celite 545. Как видно из рис.1, концентрирование в течение 10 мин приводит к существенной (степень извлечения составляет 80%) адсорбции Co^{2+} твердой фазой (рис. 1 *b*), 5-ти минут достаточно для 80%степени извлечения Cu^{2+}, а увеличение времени концентрирования не влияет на количество сорбированного вещества.

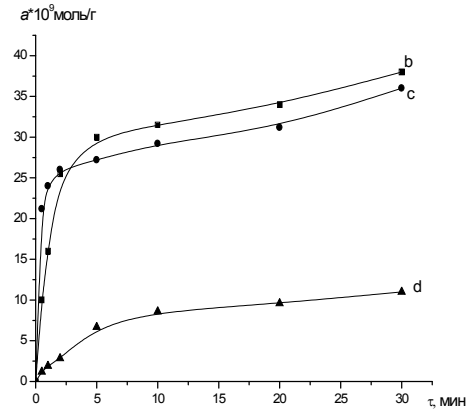

Рис.1. Зависимость величины адсорбции (*a*) Co^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Ni^{2+} (d) на модифицированном диатомите от времени концентрирования. ($C_{Co}{}^{2+}= 4\cdot10^{-4}$ моль/л; $C_{Cu}{}^{2+}= 4\cdot10^{-4}$ моль/л; $C_{Ni}{}^{2+}= 4\cdot10^{-4}$ моль/л; $V_{пробы}$=10 мл; pH=6; $C_{im.ПАН}$ =0.008 ммоль/г; $m_{im.ПАН}$=1 г)

Таким образом достаточно, соответственно, 10 и 5 минут для концентрирования на диатомите Co^{2+} и Cu^{2+}, что было использовано в последующих исследованиях. Концентрирование ионов Ni^{2+} даже в течение 20 минут приводит лишь к извлечению на 24 %.

Для количественного определения после предварительного концентрирования ионов металлов был выбран метод ТСФ по одной и двум длинам волн. Раннее было полказано возможность определения Co^{2+} методом ТСФ по двум длинам волн [8]. При определении Cu^{2+} для выбора метода ТСФ проанализировали спектры поглощения CuL_2 в диатомите, полученные при различной исходной концентрации раствора Cu^{2+}, по отношению к диатомиту, модифицированному ПАН (рис.2).

Как видно из рис. 2, выбрать две длины волны не представляется возможным, поскольку с увеличением исходной концентрации металла не наблюдается участка, где было бы понижение интенсивности поглощения. В качестве аналитической позиции использовали длину ны λ=650 нм (A_{650}). Для комплекса ПАН с Ni^{2+}(NiL_2) на Celite 545 в пределах концентраций Ni^{2+} $4\cdot10^{-6}$ М - $2{,}4\cdot10^{-5}$ М нет увеличения оптической плотности исследуемого образца относительно образца сравнения.

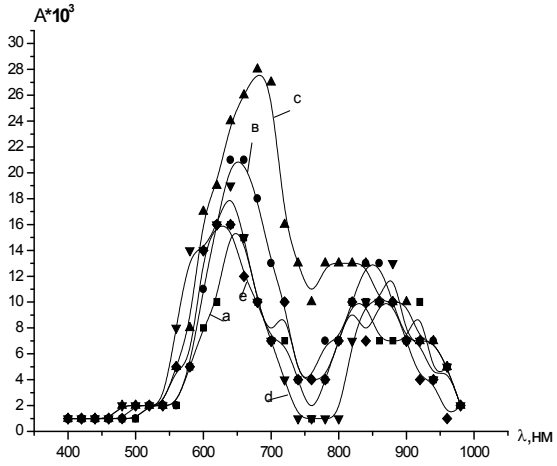

Рис.2. Спектры поглощения комплексов ПАН с Cu^{2+} на Celite 545:
а – C_{Cu}^{2+} = $4\cdot10^{-6}$ М; *в* - C_{Cu}^{2+} = $8\cdot10^{-6}$ М; *с* - C_{Cu}^{2+} = $1{,}4\cdot10^{-5}$ моль/л; d- C_{Cu}^{2+}= $2\cdot10^{-5}$ моль/л; *е* - C_{Cu}^{2+} = $2{,}4\cdot10^{-5}$ моль/л; l=1 мм; $\tau_{конц.}$= 5 мин; $m_{im.ПАН}$=1 г; V = 10 мл, $C_{im.ПАН}$ – 0.008 ммоль/г

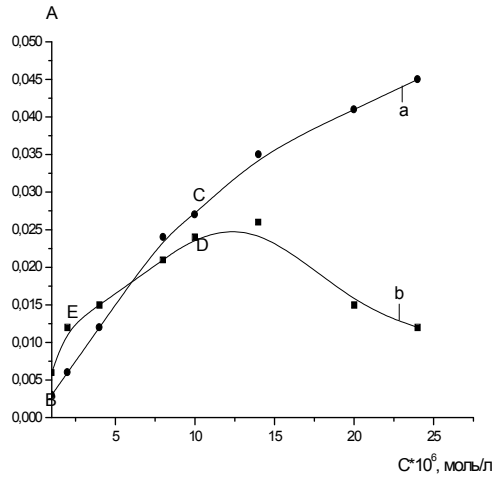

Рис.3. Зависимости оптической плотности комплекса ПАН на Celite 545 от концентрации растворов ионов Co^{2+} и Cu^{2+}:
А – для ионов Co^{2+} по двум длинам волн (A_{650} и A_{780}); l=1 мм; $\tau_{конц.}$=10 мин.; $C_{im.ПАН}$ – 0.008 ммоль/г; $m_{im.ПАН}$=1 г; V=10 мл;
В - для ионов Cu^{2+} при одной длине волны (A_{650}) от концентрации Cu^{2+} в растворе (С); l=1мм; $\tau_{конц.}$=5 мин; $C_{im.ПАН}$ – 0.008 ммоль/г; $m_{im.ПАН}$=1 г; V=10 мл

На рис. 3 приведено изменеие оптической плотности комплексов Co^{2+} и Cu^{2+}с ПАН (CuL_2) на диатомите от исходной концентрации металлов в растворе. Как видно из рис. 3, зависимость *а* имеет выраженный прямолинейный участок (BC). Проведена статистическая обработка этой зависимости и оценка метода [9-11]. В серии отдельных измерений в интервале концентраций $1\cdot10^{-6}-1\cdot10^{-5}$ моль/л при n=5 относительное стандартное отклонение $S_{r(A)}$ не превышает 0.25. Полученная зависимость описывается уравнением

$$A=(3.03\pm0.01)\cdot10^{3}C+(3.02\pm0.61)\cdot10^{-3}$$

с коэффициентом корреляции r_{CA}= 0,97 и доверительной вероятностью P=0.95 при n=5. Нижняя граница определяемых содержаний, соответствующая минимальной концентрации, определяемой с относительным стандартным отклонением 0,25, составляет $1\cdot10^{-6}$ моль/л. Предел обнаружения [8, 9] равен $5\cdot10^{-7}$ моль/л. Таким образом, при доверительной вероятности P=0,95 (n=5) уравнение

$$A=(3{,}03\pm0{,}01)\cdot10^{3}C+(3{,}02\pm0{,}61)\cdot10^{-3}$$

описывает экспериментальную зависимость A=f(C) и может быть адаптировано для количественных измерений ионов Co^{2+} в пределах концентраций $1\cdot10^{-6}-1\cdot10^{-5}$ моль/л методом ТСФ.

Аналогичная статистическая обработка была проведена и для комплексов ионов Cu^{2+} с ПАН закрепленном на Celite 545 согласно [9-11].

Относительное стандартное отклонение в серии отдельных измерений в интервале концентраций $2\cdot10^{-6}-10^{-5}$ моль/л (участок ED) не превышает 0.25. Зависимость представляется уравнением:

$$A=(1.52\pm0.01)\cdot10^{3}C+(1.04\pm0.31)\cdot10^{-3}$$

с коэффициентом корреляции r_{CA}= 0,96.

Такое значение коэффициента корреляции для 5-ти паралельных измерений точек не превышает критическое значение при доверительной вероятности P=0.95 [9]. Нижняя граница определяемых содержанийсоставляет $2\cdot10^{-6}$ моль/л; предел обнаружения – $1\cdot10^{-6}$ моль/л. Диапазон линейности градуировочного графика для определения содержания ионов Cu^{2+} методом ТСФ равен $2\cdot10^{-6}-1\cdot10^{-5}$ моль/л. Однако, при определении концентрация Cu^{2+}не должна превышать $1\cdot10^{-5}$ моль/л, что накладывает на метод определенные ограничения.

Понижение интенсивности поглощения CuL_2 в диатомите при концентрациях Cu^{2+} выше $1\cdot10^{-5}$ моль/л можно объяснить «вымыванием комплекса из матрицы», поскольку концентрирование происходит при перемешивании раствора и диатомита. Данный эффект присутствует и для комплекса ионов Co^{2+} с Celite 545 модифицированный ПАН (рис. 3).

Следует отметить, что на значение A_{650} значительное влияние оказывает качество дистиллированной воды. При повышенном содержании Cu^{2+} в воде уменьшается интенсивность поглощения CuL_2 в диатомите, что связано с образованием комплекса состава CuL_2 в образце сравнения. Как видно из рис. 3, значения A_{650} при концентрациях Cu^{2+} $2.0\cdot10^{-6}$ – $1.0\ 10^{-5}$ моль/л незначительные (от 0.012 до 0.024), что связано с небольшим значением коэффициента молярного поглощения CuL_2. Для данной методики имеет место невысокая чувствительность (небольшой угловой коэффициент в аналитическом уравнении зависимости), что влияет на точность определения.

Таким образом, применение метода ТСФ для определения содержания Cu^{2+} в водных растворах по разработанной методике возможно. но с меньшей чувствительностью, чем при определении Co^{2+} по такой же методике.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в работе изучено поглощение Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} на модифицированном ПАН диатомите Celite 545. В методе ТСФ с применением модифицированного ПАН диатомита Celite 545 сокращено время предварительного концентрирования Co^{2+}, Cu^{2+} с 20 мин, соответственно, до 10 и 5 минут.

Исследована возможность количественного определения ионов Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} методом ТСФ по одной и двум длинам волн. Для ионов Co^{2+}, Cu^{2+} возможно определение следовых количеств. Определение ионов Ni^{2+}не представляется возможным.

Объектом применения разработанных методик могут служить водные растворы, содержащие следовые количества Co^{2+} или Cu^{2+} при pH=6, например, дистиллированная вода с повышенным содержанием Cu^{2+}, водные вытяжки на предмет исследования содержания Co^{2+}, Cu^{2+} в различных образцах (например, медпрепаратах).

Определению содержания ионов Co^{2+}, Cu^{2+} будет мешать присутствие ионов тяжелых металлов Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} в концентрациях выше 10^{-6} моль/л. Катионы щелочных и щелочноземельных металлов не мешают определению содержания ионов Co^{2+}, Cu^{2+}.

Диапазоны определяемых содержаний следовых количеств ионов Co^{2+}, Cu^{2+} методом ТСФ с применением синтетических силикагелейи природного диатомита $1\cdot10^{-6}-1\cdot10^{-5}$ моль/л.

Замена дорогих синтетических силикагелей на более дешевый природный диатомит Celite 545 расширяет применение в количественном анализе метода ТСФ.

ЛИТЕРАТУРА

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

2. *Моросанова Е.И.* Нековалентно иммобилизованные на кремнеземах аналитические реагенты для концентрирования, разделения и определения неорганических и органических соединений. - Автореферат дис. д.х.н. -Москва. 2001. 48.

3.*Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В.* Иммобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей. *Успехи химии*. 1997. 66(7). 703-712.

4.*Морозко С.А., Иванов В.М.* Тест-методы в аналитической химии. Иммобилизация 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР) и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) на целлюлозах и кремнезёмах. *Журн. аналит. химии*. 1996, 51(6), 631-637.

5. *Narin I., Soylak M., Kayakirilmaz,K., Elci,L., & Dogan, M.* Preparation of a chelating resin by immobilizing 1-(2-pyridylazo) 2-naphthol on amberlite XAD-16 and its application of solid phase extraction of Ni(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Cr(III) in natural water samples. *Anal. Lett.* 2003, 36, 641-658.

6. *Manisha Thakur, Manas Kanti Deb.* The use of 1-[pyridyl-(2)-azo]-naphthol-(2) in the presence of TX-100 and N,N-diphenylbenzamidine for the spectrophotometric determination of copper in real samples*. Talanta*. 1999, 49(3), 561-569.

7. Крешков А.П. Основы аналитической химии. М.: Химия, 1980. 456.

8. *Лосев С.С.* Применение природного кремнезема-диатомита Celite 545 для количественного определения ионов Co^{2+}. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія*. 2009, 21-22, 118-122.

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

10.*Будников Г.К.* Определение следовых количеств веществ как проблема современной аналитической химии. Соросовский образовательный журнал.-2000, 6(3), 45-51.

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