

УДК 543.54:546.73

Т. В. Табенська, О. А. Запорожець, А. К. Боряк, І. В. Возненко, К. М. Жукова

## СОРБЦІЯ КОБАЛЬТУ (III) СИЛІКАГЕЛЕМ, МОДИФІКОВАНИМ 1-НІТРОЗО-2-НАФТОЛОМ, ТА ЇЇ АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ

Запропоновано спосіб іммобілізації 1-нітросо-2-нафтолу на силікагелі. Вивчено сорбцію кобальту (III) модифікованим сорбентом. Розроблено візуально-тестовий та сорбційно-спектрофотометричний методи визначення кобальту в питній та природних водах.

Надходження викидів промислових виробництв у біосферу часто перевищує здатність до самоочищення, що приводить до накопичення в ґрунті, природних водах, повітрі, флорі та фауні токсичних елементів, зокрема кобальту.

Аналіз літературних даних показує, що новий напрямок аналітичної хімії, пов'язаний з використанням реагентів, іммобілізованих на поверхні різних носіїв, є досить перспективним для тест-визначення мікрокількостей елементів [1, 2]. Такі реагенти повинні бути високочутливими і селективними. Крім того, вони повинні добре закріплюватись на носії, і в іммобілізованому стані швидко взаємодіяти з іоном, що визначається.

Цим вимогам значною мірою відповідає 1-нітросо-2-нафтол (НН). Цей реагент, імпрегнований на силікагелі, раніше був застосований для концентрування кобальту при визначенні його у річковій та морській воді атомно-абсорбційним методом [3]. Розроблено також проточний метод одночасного визначення нікелю і кобальту за допомогою іммобілізованого НН на гідрофобізованому силікагелі "Діасорб-С16" [4]. Нами [5] розроблений візуально-тестовий метод визначення кобальту (II) у природних водах шляхом сорбції його у вигляді нітросонафтолату немодифікованим силікагелем. Силікагелі, модифіковані адсорбцією НН, для тест-визначення іонів кобальту раніше не застосовувалися.

У представленій роботі досліджено сорбцію 1-нітросо-2-нафтолу силікагелем з метою розробки твердофазного реагенту для візуально-тестового та сорбційно-спектрофотометричного визначення кобальту (II) у воді.

У роботі використовували силікагель "L 100/250" фірми "Chemapol" (СГ), який попередньо промивали хлороводневою кислотою (1:1) і дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-іони.

Вихідний розчин кобальту (II) з концентрацією 0.1 моль/л готували з  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (х. ч.) і стандартизували комплексометрично [6]. Спектри поглинання вимірювали спектрофотометром "СФ-46", спектри дифузного відбиття — "Specord M-40".

Кислотність середовища контролювали рН-метром "Piccolo-2".

Іммобілізацію реагенту проводили з хлороформного і толуольного розчинів. Дослідження кінетики сорбції показало, що для встановлення сорбційної рівноваги достатньо 20 хв контакту фаз.

1-Нітросо-2-нафтол перекристалізували з води. Спроби перекристалізації НН з органічних розчинників (ацетону, спирту) не привели до бажаного результату. Одержаний реагент мав коричневе забарвлення, після перекристалізації з води — жовте. Торговий препарат (ч. д. а.) має в спектрі поглинання два максимуми при 440 і 500 нм, що обумовлено наявністю продуктів окислення реагенту, в той час як поглинання очищеного препарату характеризується одним максимумом при 420 нм.

Сорбцію кобальту (III) вивчали в статичному режимі. В стакани ємністю 50 мл вміщували розчини солі кобальту (II) різної концентрації, 1 мл 30 %-го розчину пероксиду водню, створювали певне рН в інтервалі 1—7, розводили до 25 мл дистильованою водою, вносили 0.2 г сорбенту, перемішували певний час магнітною мішалкою, сорбент відфільтровували, висушували і вимірювали спектри дифузного відбиття. Рівноважну концентрацію кобальту визначали екстракційно-фотометричним методом з НН [7].

Результати дослідження величини сорбції від концентрації НН у розчинах представлені на рис. 1. Видно, що ізотерми сорбції мають S-форму. Одержані з хлороформних та толуольних розчинів нітросонафтолу сорбенти (НН—СГ) характеризуються ємністю за реагентом 4.6 і 6.0 мкмоль/г відповідно. Розчинність НН в моль/л складає в хлороформі 11.1, в толуолі — 2.9. Тобто, менша розчинність реагенту у розчиннику обумовлює дещо більшу ємність його на поверхні силікагелю.

Для дослідження сорбції кобальту готували сорбент модифікуванням його нітросонафтолом з толуольних розчинів. Для цього 100 мл розчину 1-нітросо-2-нафтолу в толуолі з концентрацією  $8 \cdot 10^{-4}$  моль/л перемішували з 2 г силікагелю магнітною мішалкою протягом 20 хв. Сорбент

відфільтровували, висушували, промивали дистильованою водою і знову висушували при кімнатній температурі.

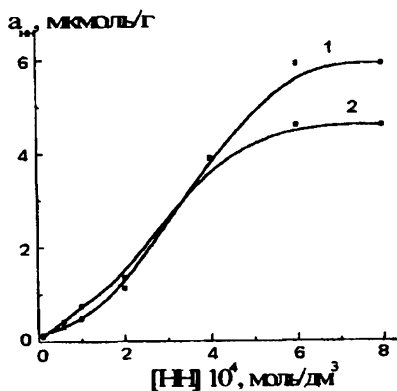


Рис. 1. Ізотерми сорбції 1-нітросо-2-нафтолу з толуольного (1) та хлороформного (2) розчинів на силікагелі.  $T = 293.0 \pm 0.5$  К,  $m = 0.1$  г,  $V = 25$  мл.

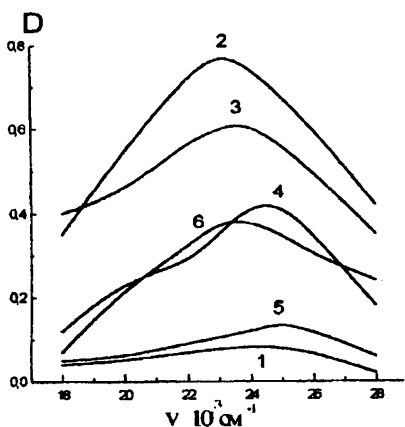


Рис. 2. Спектри дифузного відбиття 1-нітросо-2-нафтолу на силікагелі (1) та  $\text{Co(III)}$  (2);  $\text{Fe(III)}$  (3);  $\text{Cu(II)}$  (4);  $\text{Ni(II)}$  (5);  $\text{Co(II)}$  (6) на сорбенті (НН—СГ).

Для дослідження сорбції кобальту використовували сорбент з ємністю за реагентом 6.0 мкмоль/г.

Комплексоутворення кобальту з іммобілізованим реагентом супроводжується зміною кольору сорбенту з жовтого на червоний. На рис. 2 наведені спектри дифузного відбиття НН—СГ у відсутності та в присутності іонів кобальту (крива 1, 2). Видно, що максимальна різниця в спектрах дифузного відбиття реагенту і комплексу спостерігається при  $\nu = 24 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ . З метою встановлення оптимальних умов сорбції кобальту з НН була досліджена залежність ступеня вилучення його від умов окиснення. Практично повна сорбція досягається в присутності пероксиду водню, рівновага встановлюється за 10 хв перемішування розчинів. У відсутності пероксиду водню за 60 хв досягається лише 50 %-на сорбція. На рис. 2 (криві 2, б) наведені спектри дифузного відбиття НН—СГ з адсорбованим кобальтом при попередньому окис-

ненні кобальту пероксидом водню і без нього. Видно, що для підвищення чутливості методу визначення кобальту сорбцію треба проводити в присутності пероксиду водню.

Крім кількості іммобілізованого реагента, параметрами, які визначають оптимальні умови вилучення металу, є рН проби, об'єми розчинів, час контакту фаз, наявність сторонніх іонів. Вплив усіх цих факторів на сорбцію кобальту вивчено детально.

На рис. 3 (крива 1) наведена залежність адсорбції кобальту на поверхні сорбенту від рН розчину. Максимальне вилучення іонів кобальту (III) відбувається в інтервалі рН 3.5—7.0, що співпадає з оптимальними умовами сорбції нітросонафтолату кобальту (III) немодифікованим силікагелем (крива 2).

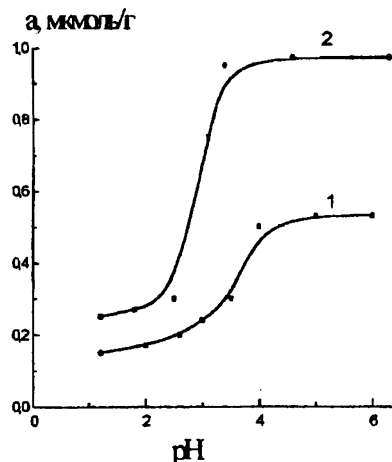


Рис. 3. Залежність сорбції іонів  $\text{Co}^{3+}$  немодифікованим (1) та модифікованим 1-нітросо-2-нафтолом (2) силікагелем від рН.  $C_{\text{Co}^{3+}} = 4 \cdot 10^{-6}$ ;  $C_{\text{НН}} = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л (для 1);  $V = 25$  мл;  $m_{\text{сорбенту}} = 0.1$  г;  $t = 10$  хв.

При дослідженні сорбції залежно від об'єму проби встановлено, що коефіцієнт дифузного відбиття практично не змінюється до об'єму водної фази 100 мл, а потім поступово зменшується. В той же час при сорбції нітросонафтолатів кобальту на немодифікованому силікагелі концентрування іонів досліджуваного металу можливе з розчинів об'ємом не більше 50 мл.

Відомо [7], що залізо (III), нікель (II), мідь (II), які часто є супутніми елементами в природних об'єктах, утворюють з НН забарвлені комплексні сполуки. З наведених спектрів дифузного відбиття нітросонафтолатів кобальту, заліза, міді і нікелю на силікагелі (рис. 2) видно, що визначенню іонів  $\text{Co}^{3+}$  заважають мідь (II) і залізо (III). Для усунення впливу іонів  $\text{Cu}^{2+}$  використовували тиосечовину, іонів  $\text{Fe(III)}$  — цитратну кислоту. При концентрації тиосечовини 0.03 моль/л і цитратної кислоти 0.07 моль/л можна визначати  $\text{Co(II)}$  на фоні 10- і 100-кратних кількостей  $\text{Cu(II)}$  та  $\text{Fe(III)}$  відповідно.

Реагент	Носій-модифікатор	Інтервал концентрацій Co (II), мг/л	Границя визначення Co (II), мг/л	Вплив сторонніх іонів	Література
Амберліт	Пінополіуретан	0.5—5.0	0.3	Не заважають Fe, Cu, Mn	[9]
1-Нітрозо-2-нафтол	Целюлоза	0.05—1.0	0.03		[10]
ДДАТД, SCN	СГ L 40/100	0.005—0.1	0.005	Не заважають Fe, Cu, Mn, Zn на рівні ГДК	[8]
Піридил-азо-нафтол	СГ С-120	0.2—2.0	0.03		[11]
Піридил-азо-нафтол	Диски з поліакрил-нітрильного волокна	0.05—0.5	0.05	Заважають кратні кількості: Ni (5), Cu і Zn (10), Fe і Mn (100)	[12]
1-Нітрозо-2-нафтол	Немодифікований СГ L 100/250	0.02—0.3	0.05	Не заважає Ni на рівні ГДК. Fe, Cu маскують цитрат-іонами і тіосечовиною	[5]
Ni + 2-нітрозо-1-нафтол + дифенілгуанідін	Фільтрувальний папір	0.5—10	0.44	Cu маскують тіосечовиною, Fe — NH <sub>4</sub> F	[13]
1-Нітрозо-2-нафтол	СГ L 100/250	0.01—0.4	0.01	Cu маскують тіосечовиною, Fe — цитрат-іонами, Ni — не заважає	Запропоновано нами

На основі проведених досліджень розроблена методика сорбційного концентрування з наступним візуально-тестовим визначенням кобальту у воді за допомогою модифікованого NH силікагелю.

У табл. 1 наведена порівняльна характеристика відомих в літературі та запропонованого в даній роботі тест-методів визначення кобальту (II) у воді.

Інтенсивність забарвлення сорбенту пропорційна вмісту кобальту в діапазоні 0.5—20 мкг в пробі, що дозволяє візуально визначати кобальт при вмісті його на рівні значно нижче ГДК (0.01 мг/л).

Запропонований візуально-тестовий метод визначення іонів кобальту експресний, екологічно чистий, не потребує нових важко доступних реагентів; його висока чутливість, задовільна точність і відтворюваність результатів дозволяють застосовувати тест-систему для отримання напівкількісних результатів при масовому аналізі вод різних категорій.

Co (II) у воді визначали наступним чином. Відбирали проби води в поліетиленові пляги, відфільтровували зависі і консервували, додаючи 20 мл розчину хлороводневої кислоти (1:1) на 1 л води. Для руйнування органічних сполук, що містяться в природній воді (гумусові та фульвокислоти, білкові сполуки, вільні та зв'язані амінокислоти, складні ефіри і т. п.), проводили мінералізацію проби за методикою [8].

У стакани ємністю 250 мл вводили 25—100 мл досліджуваної води, 2.5 мл пероксиду водню (25 %), 10 мл 2 %-го розчину тіосечовини, 5 мл 30 %-го розчину цитратної кислоти, додають 0.5 г силікагелю, модифікованого 1-нітрозо-2-нафтолом, перемішують 10 хв магнітною мішалкою. Сорбент відфільтровували, висушували при кімнатній температурі і порівнювали забарвлення сорбенту зі шкалою.

Для приготування кольорової шкали в стакани ємністю 50 мл вводили розчин солі кобальту (II) з вмістом 0.0; 1.0; 2.0; 4.0; 8.0 і 20 мкг, 1 мл пероксиду водню (25 %), 5 мл 2 %-го розчину тіосечовини, 2 мл розчину цитратної кислоти (30 %), доводили дистильованою водою до 25 мл, додавали 0.5 г силікагелю, модифікованого 1-нітрозо-2-нафтолом, і перемішували магнітною мішалкою протягом 10 хв. Сорбент відфільтровували, висушували. Шкала стійка на протязі року.

Методику можна також використати для кількісного визначення кобальту (II) в стаціонарній лабораторії за спектрами дифузного відбиття.

Для побудови градууювального графіка готують зразки сорбенту, як для приготування шкали, вимірюють спектри дифузного відбиття. За одержаними даними будують градууювальний графік,

Таблиця 2

Результати визначення кобальту (II) у воді методом СДВ ( $n=4$ ;  $P=0.95$ ;  $m_{\text{СГ-НН}}=0.5$  г; рН 4.0)

Проба	Об'єм проби, мл	Co <sup>2+</sup> , мкг		S <sub>r</sub>
		Введено	Знайдено *	
I	25	2	2.2	0.07
	25	6	5.9	0.04
	100	6	5.7	0.04
II	25	2	2.3	0.08
	25	6	5.8	0.04
	100	6	6.3	0.04
III	25	2	2.3	0.08
	25	6	6.3	0.04
	100	6	6.1	0.04

\* ±0.2.

рівняння якого має вигляд:  $a = 0.13 \cdot (C_{Co^{3+}} \cdot 10^{-6})$  моль/л) — 0.007.

Результати перевірки методики методом добавок на прикладі вод різних категорій наведені в табл. 2.

**РЕЗЮМЕ.** Предложен способ иммобилизации 1-нитрозо-2-нафтола на силикагеле. Изучена сорбция кобальта (III) модифицированным сорбентом. Разработаны визуально-тестовый и сорбционно-спектрофотометрический методы определения кобальта в питьевой и природных водах.

**SUMMARY.** The technique for immobilization of 1-nitroso-2-naphthol on the silica gel is proposed. The adsorption of cobalt (III) on the modified sorbent was studied. A visual-test and sorption-spectrophotometric methods for determination cobalt in natural and tap water are developed.

1. Запорожец, О. А., Гавер О. М., Сухан В. В. // Успехи химии. -1997. -66, № 7. -С. 702—712.

Київський університет ім. Тараса Шевченка

2. Саввин С. Б., Михайлова А. В. // Журн. аналит. химии. -1996. -51, № 1. -С. 49—56.

3. Kikuo Terada, Kazumitsu Nakamura. // Talanta. -1981. -28. -Р. 123—125.

4. Максимова И. М., Моросанова Е. И. // Журн. аналит. химии. -1994. -49, № 6. -С. 602—606.

5. Табеньська Т., Сухан В., Боряк А. та ін. // Наука і освіта. Зб. наук. праць АНВШУ. Кн. II. -Київ, 1997. -С. 159—160.

6. Пятницкий И. В. Аналитическая химия кобальта. -М.: Наука, 1965.

7. Стары И. Экстракция хелатов. -М.: Мир, 1966.

8. Сухан В. В., Наджафова О. Ю., Запорожець О. А., Савранский Л. И. // Хим. и технол. воды. -1994. -16, № 2. -С. 139—142.

9. Браун Т., Фарг А. В. // Anal. Chim. Acta. -1974. -№ 73. -Р. 301—309.

10. Островская В. М. Реактивные индикаторные средства (РИС) для многоэлементного тестирования воды. -М.: ИРЕА, 1992.

11. Иванов В. М., Морозко С. А., Качин С. В. // Журн. аналит. химии. -1994. -49, № 8. -С. 857—861.

12. Швова О. П., Дедкова В. П., Гитлиц А. Г., Саввин С. Б. // Там же. -1997. -52, № 1. -С. 89—93.

Надійшла 16.03.99

УДК 543.547.632:547.775

Л. П. Цыганок, А. Н. Вакулич, О. В. Соколова

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛИБДОВОЛЬФРАМОГАЛЛАТА С ОСНОВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ И ЕГО АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Предложен способ повышения чувствительности определения галлия в виде молибдодвольфрамогаллата (МВГК), основанный на предварительной избирательной экстракции и проведении реакции образования ассоциатов гетерополикомплекса (ГПК) с красителями кристаллическим фиолетовым (КФ) в органической фазе.  $C_n = 0.05$  мкг/мл,  $\varepsilon = 140000 \pm 8000$ .

Для определения малых содержаний галлия в различных материалах чаще всего используют экстракционно-фотометрические методики, основанные на образовании окрашенных ассоциатов ацидокомплексов галлия с катионами органических красителей [1, 2]. Определению галлия мешают ряд компонентов, в том числе Р, As и др. Нами ранее была показана возможность использования в качестве аналитической формы его молибденовых и молибдодвольфрамовых гетерополианионов (ГПА) [3, 4]. Однако невысокая устойчивость ГПА не позволяет определять низкие концентрации галлия.

В качестве объекта исследования выбран  $GaMo_{10}W_2O_{40}^{5-}$ , более устойчивый, чем  $GaMo_{12}O_{40}^{3-}$ , однако обладающий всеми преимуществами молибденовых ГПК: более высокими экстракционной способностью и окислительными свойствами.

Один из приемов повышения чувствительности определения элементов в виде гетерополикомплексов (ГПК) — получение окрашенных малорастворимых ассоциатов с органическими красителями

(ОК). Последние хорошо растворимы в органических растворителях [5]. Для солюбилизации малорастворимых ассоциатов в последнее время используют неионогенные ПАВ [6, 7].

Для образования  $GaMo_{10}W_2O_{40}^{5-}$  в водных растворах (рН 3) необходимы 100–200-кратные избытки молибдодвольфрамата (МВ) и нагревание на кипящей водяной бане, в отличие от ГПА Р, As, образующихся на холоде.

$GaMo_{10}W_2O_{40}^{5-}$  и изополианионы (ИПА) молибдодвольфрамов в подкисленных растворах образуют окрашенные ассоциаты с представителем трифенилметановых красителей КФ в присутствии НПАВ синтанола. Согласно данным о соотношениях [ОК]:[ГПА] и [ОК]:[ИПА], равных 1:5 и 1:6, в водных растворах образуются ассоциаты  $KF_5GaMo_{10}W_2O_{40}$  и  $KF_6Mo_{7-x}W_xO_{24}$  (рис. 1). Необходимость вводить большой избыток молибдодвольфрамата для образования ГПА галлия и невозможность разрушения ассоциата ИПА—ОК кислотой (параллельно разрушается и ассоциат недостаточно