

УДК 543.062:543.42

## ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНОГО КРЕМНЕЗЕМА – ДИАТОМИТА CELITE 545 ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ $Co^{2+}$

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].

Для закрепления аналитических реагентов на поверхности кремнеземной матрицы используют два основных приема [2]:

синтетический способ, или так называемую ковалентную прививку реагента на поверхности [3,4];

нековалентную иммобилизацию аналитических реагентов, которая включает [2]:

импрегнирование или пропитку матрицы раствором модификатора;

иммобилизацию, или закрепление реагента на поверхности носителя за счет адсорбции, дисперсионного, электростатического, диполь-дипольного взаимодействия, а также образования водородных связей при участии силанольных групп кремнеземной матрицы; золь-гель технологию.

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.), удобно отличаются от них меньшей трудоемкостью операций модификации и регенерации.

Импрегнирование (пропитку кремнеземной матрицы) осуществляют преимущественно концентрированным раствором модификатора в летучем органическом растворителе с последующим

удалением последнего при комнатной или повышенной температуре [5 - 7].

Модифицированные, в частности, импрегнированные 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). Методики определения содержания ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  с применением модифицированных синтетических кремнеземов – силикагелей и, в частности, с детектированием методом ТФС приведены в работе [2].

К недостаткам такого метода определения содержания ионов тяжелых металлов в растворах 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 такой описанной в литературе методики является и значительное время одного определения (25-30мин.) 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 ( $\approx$  в 3 раза) диатомит Celite 545.

#### Экспериментальная часть

Для исследований использовали приготовленные путем разбавления растворы  $\text{CoCl}_2$  с концентрацией  $10^{-3} - 10^{-4}$  моль/л (М). Исходный 0,1М раствор  $\text{CoCl}_2$  готовили из навески кристаллогидрата  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Концентрацию  $\text{CoCl}_2$  уточняли комплексометрически с применением индикатора мурексида по известной методике [8].

На первом этапе была изучена возможная адсорбция ионов  $\text{Co}^{2+}$  чистым Celite 545. Проведенные нами исследования показали, как и следовало ожидать, отсутствие адсорбции ионов  $\text{Co}^{2+}$  даже при их значительной концентрации  $\sim 10^{-2}$  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 10г диатомита для получения заданного содержания в диатомите, растворяли 0,0210г ПАН в 50мл толуола при нагревании, добавляли 10г диатомита и нагревали смесь до полного улетучивания растворителя. Промывали водой. Далее сушили на воздухе в течение 5 дней.

Ионы  $\text{Co}^{2+}$  образуют с ПАН (НЛ) внутрикомплексную соль  $\text{CoL}_2$ , малорастворимую в водных растворах, за счет чего и происходит концентрирование ионов  $\text{Co}^{2+}$ . Других малорастворимых в воде соединений ионы  $\text{Co}^{2+}$  с ПАН не образуют. На образование соединений двухзарядных ионов металлов (Me) с ПАН на синтетических силикагелях состава  $\text{MeL}_2$  также указывается в работах [1,2].

Кинетику адсорбции  $\text{Co}^{2+}$  на модифицированном диатомите с образованием комплексного соединения синего цвета предположительно состава  $\text{CoL}_2$  определяли, измеряя концентрацию  $\text{Co}^{2+}$  в растворе после его адсорбции модифицированным ПАН диатомитом. Для этого готовили исходный раствор  $\text{CoCl}_2$  концентрации  $4 \times 10^{-4}$  М объемом 10 мл. pH среды составляло 6. Смешивали раствор с 1г модифицированного ПАН ( $m_{\text{им.ПАН}}$ ) диатомита с емкостью ( $im.\text{ПАН}$ ) равной 0,008 ммоль/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 комплексометрически концентрацию  $\text{Co}^{2+}$ . Рассчитывали адсорбцию  $\text{Co}^{2+}$  по формуле:

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

$C_o$  – исходная концентрация  $\text{Co}^{2+}$  (М);

$C$  – концентрация  $\text{Co}^{2+}$  после адсорбции (М).

### Результаты и их обсуждение

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

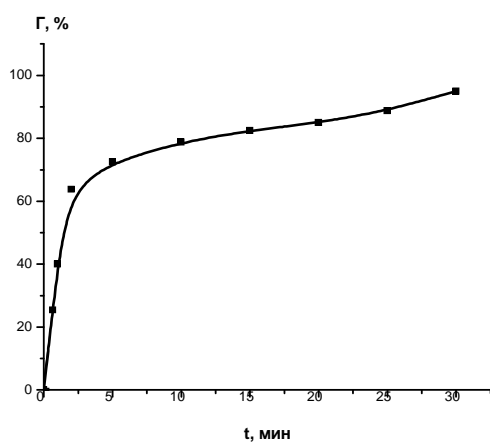


Рис.1. Зависимость адсорбции (Г)  $\text{CoCl}_2$  на модифицированном (Celite 545 + ПАН) диатомите от времени перемешивания (t).  
 $C_{\text{Co}^{2+}} = 4 \times 10^{-4} \text{M}$ ;  $V_{\text{пробы}} = 10 \text{мл}$ ;  $\text{pH} = 6$ ;  
 $\text{im.ПАН} (0,008 \text{ммоль/г})$ ;  $m_{\text{им.ПАН}} = 1 \text{г}$ .

Как видно из этого рисунка перемешивание в течение 10 минут приводит к значительному (80%) поглощению  $\text{Co}^{2+}$  твердой фазой, а незначительные отклонения времени перемешивания мало влияют на результат поглощения (пологий участок зависимости). Таким образом 10-ти минут вполне достаточно для концентрирования  $\text{Co}^{2+}$  на диатомите. Такое время концентрирования нами в дальнейшем, как правило, и было использовано в исследованиях.

Концентрирование  $\text{Co}^{2+}$  проводили в растворе  $\text{CoCl}_2$  в объеме 10мл, добавлением 1г модифицированного ПАН диатомита (0,008 ммоль/г). Время перемешивания (концентрирования) составляло 10 минут. Центрифугировали в течение 1 минуты. Для количественного определения  $\text{Co}^{2+}$  после его предварительного концентрирования мы применяли метод ТФС при двух длинах волн. Использовали фотоколориметр КФК-3, кюветы с  $l = 1 \text{мм}$ . Вначале сняли зависимость интенсивности поглощения иммобилизованного комплекса  $\text{Co}^{2+}$  с ПАН на диатомите по отношению к модифицированному ПАН диатомиту от длины волны (рис.2).

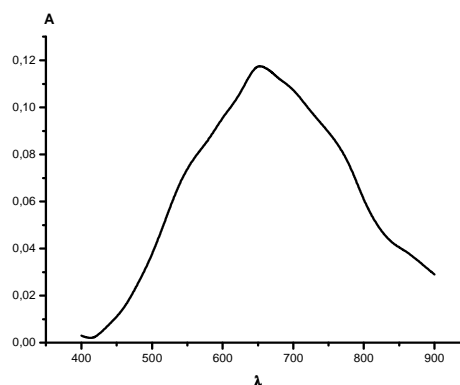


Рис.2. Спектр поглощения иммобилизованного комплекса ПАН с  $\text{Co}^{2+}$  на Celite545 (A) по отношению к чистому Celite545.  $l = 1 \text{мм}$ . Комплекс получен:  $C_{\text{Co}^{2+}} = 5 \times 10^{-5} \text{M}$ ;  $t_{\text{конц.}} = 10 \text{мин.}$ ;  $\text{im.ПАН} - 0,008 \text{ммоль/г}$ ;  $m_{\text{им.ПАН}} = 1 \text{г}$ ;  $V = 10 \text{мл}$ .

Исходя из полученной зависимости, мы выбрали длины волн 650нм (максимум поглощения) и 460нм (незначительное поглощение). Далее исследовали возможность применения метода ТФС для аналитического окончания методики определения  $\text{Co}^{2+}$ . Для этого предварительно построили зависимость интенсивности поглощения при двух длинах волн ( $A = A_{650} - A_{460}$ ) иммобилизованного комплекса  $\text{Co}^{2+}$  с ПАН на диатомите по отношению к модифицированному ПАН диатомиту от исходной концентрации  $\text{Co}^{2+}$  в растворе (рис3).

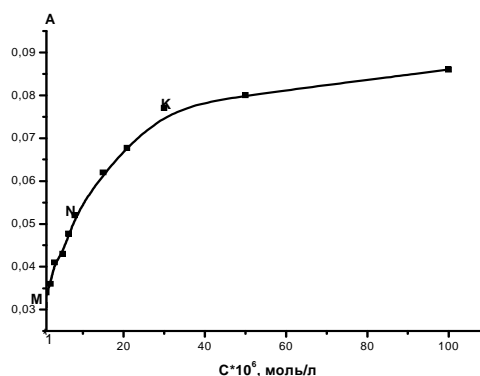


Рис.3. Зависимость поглощения иммобилизованного комплекса ПАН с  $\text{Co}^{2+}$  на Celite545 при двух длинах волн ( $A = A_{650} - A_{460}$ ) от концентрации  $\text{Co}^{2+}$  в растворе (C).  
 $l = 1 \text{мм}$ ;  $t_{\text{конц.}} = 10 \text{мин.}$ ;  $\text{im.ПАН} - 0,008 \text{ммоль/г}$ ; 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

Как видно из этой зависимости наблюдается два прямолинейных участка (MN, NK), пригодных для количественного определения содержания  $\text{Co}^{2+}$  в растворе. Эти участки приведены соответственно на рис.3.1.(MN) и рис.3.2.(NK).

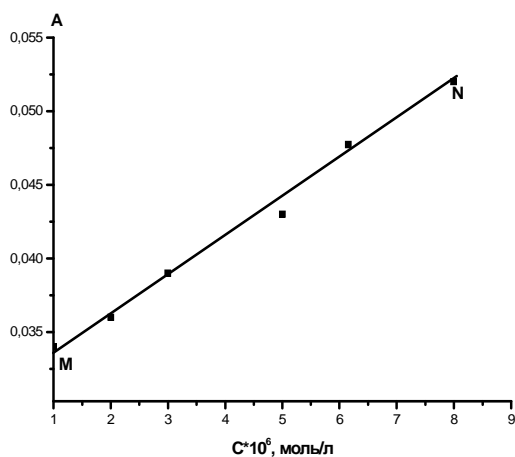


Рис.3.1. Зависимость поглощения иммобилизованного комплекса ПАН с  $\text{Co}^{2+}$  на Celite545 при двух длинах волн ( $A=A_{650} - A_{460}$ ) от концентрации  $\text{Co}^{2+}$  в растворе(C).  $l=1\text{мм}$ ;  $t_{\text{конц.}}=10\text{мин.}$ ;  $m_{\text{им.ПАН}}=0,008\text{ммоль/г}$ ;  $m_{\text{им.ПАН}}=1\text{г.}$ ;  $V=10\text{мл}$

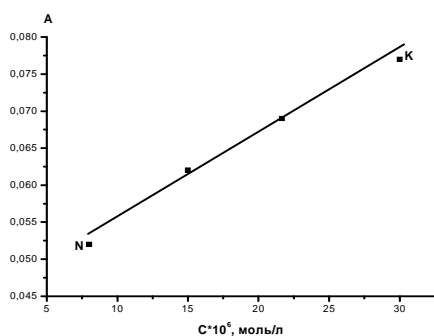


Рис.3.2. Зависимость поглощения иммобилизованного комплекса ПАН с  $\text{Co}^{2+}$  на Celite545 при двух длинах волн ( $A=A_{650} - A_{460}$ ) от концентрации  $\text{Co}^{2+}$  в растворе(C).  $l=1\text{мм}$ ;  $t_{\text{конц.}}=10\text{мин.}$ ;  $m_{\text{им.ПАН}}=0,008\text{ммоль/г}$ ;  $m_{\text{им.ПАН}}=1\text{г.}$ ;  $V=10\text{мл}$ .

Уравнение прямой MN и коэффициент корреляции, рассчитанные методом наименьших квадратов:

$$A = 3,02 \times 10^{-2} + 3 \times 10^{-3} C ; r_{CA} = 0,97.$$

Уравнение прямой NK и коэффициент корреляции, рассчитанные методом наименьших квадратов:

$$A = 4,4 \times 10^{-2} + 1,2 \times 10^{-3} C ; r_{CA} = 0,99.$$

Как видно из  $r_{CA}$  имеет место очень высокая корреляция величин C и A, таким образом данные зависимости возможно с успехом использовать в количественном анализе.

Разбив исходную зависимость на два отдельные участка мы увеличили диапазон измерения концентрации  $\text{Co}^{2+}$ , который составил  $10^{-6} - 3 \times 10^{-5}$  моль/л:  $10^{-6} - 10^{-5}$  моль/л (MN) и  $10^{-5} - 3 \times 10^{-5}$  моль/л (NK). В результате измерения концентраций  $\text{Co}^{2+}$  выше  $3 \times 10^{-5}$  М методом ТФС с предварительным концентрированием будет вноситься большая ошибка из-за пониженной чувствительности (пологий участок зависимости на рис. 3).

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 сохраняется возможность количественного определения  $\text{Co}^{2+}$  в пределах  $10^{-6} - 3 \times 10^{-5}$  моль/л. Объектом определения по разработанной методике могут быть водные растворы солей кобальта(II) в этих пределах их концентраций. На основании результатов исследования кинетики адсорбции ионов  $\text{Co}^{2+}$  на модифицированном диатомите уменьшено время с 25 до 15 минут одного анализа за счет уменьшения с 20 до 10 минут времени предварительного концентрирования  $\text{Co}^{2+}$ . Все это приведет к более широкому применению данного метода при количественном определении содержания ионов  $\text{Co}^{2+}$ .

Определению содержания ионов  $\text{Co}^{2+}$  будет мешать присутствие ионов тяжелых металлов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . Катионы щелочных и щелочноземельных металлов не мешают определению содержания ионов  $\text{Co}^{2+}$ . Изменения в составе соответствующих анионов

неорганических кислот не вносит ошибку при определении содержания ионов  $\text{Co}^{2+}$ .

#### Выводы

Исследована возможность использования природного диатомита Celite 545 вместо синтетических силикагелей для концентрирования с последующим детектированием методом твердофазной спектрофотометрии в количественном определении ионов  $\text{Co}^{2+}$ . Получены положительные результаты. Найдены пределы определения  $\text{Co}^{2+}$ :  $10^{-6}$  -  $3 \times 10^{-5}$  моль/л, сокращено время одного определения с 25 до 15 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. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. // *Под ред Г.В. Лисичкина.* - М.: Химия, 1986.

4. *Тертых В.В., Белякова Л.А.* Химические реакции с участием поверхности кремнезема.- Киев: Наукова думка, 1991.

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

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

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

8. *Крешков А.П.* Основы аналитической химии.- М.: Химия, 1980.

## USING OF NATURAL SILICA - A DIATOMITE CELITE 545 FOR QUANTITATIVE DETERMINATION OF IONS $\text{Co}^{2+}$

Losev S.S.

For the first time in method spectrofotometrie in hard phase (SHP) a natural silica - a diatomite Celite 545 is used. On example of the determination of amount  $\text{Co}^{2+}$  in solution within  $10^{-6}$  -  $3 \times 10^{-5}$  M a possibility of using the diatomite Celite 545 in quantitative analysis is shown. On the grounds of studying the kinetics of adsorptions  $\text{Co}^{2+}$  on modified diatomite Celite 545 optimum time (10min.) of preliminary concentration of ions of  $\text{Co}^{2+}$  is determined. In such a way the time of determination of ions  $\text{Co}^{2+}$  is reduced from 25 to 15 minutes by method SHP.