

УДК 543.062:543.42

Лосев С.С., к.х.н., доц.

## ПРИМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Восточноукраинский национальный университет имени Владимира Даля, кафедра химии, 91034, г. Луганск, кв. Молодежный 20-А, e-mail: [s\\_losev@mail.ru](mailto:s_losev@mail.ru)

В последнее время все большее значение в аналитической практике приобретают сорбционные методы концентрирования и разделения ионов металлов. Для этого чаще всего используют модификацию 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 нефункционализированные (силикагели (СГ), Silpearl (СП) и силохромы (Сх) разных типов), ионообменники на основе силикагеля – диасорб- $\text{SO}_3\text{H}$  (СГ- $\text{SO}_3\text{H}$ ) и диасорбтетраметиламмоний (СГ-ТА), обратнoфазовые силикагели с алкильными (например, диасорб  $\text{C}_1\text{--C}_{16}$ ), фенильными (диасорб Фенил (СГ-Ф) или нитрильными (СГ-С) группами, а также ксерогели кремниевой кислоты.

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.

Требования, которые выдвигаются к твердофазной спектрофотометрии (ТСФ), 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 (ТСФ, 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, каталитические реакции на поверхности.

Наибольшую группу составляют методы, которые основываются на реакциях

комплексобразования, что протекают на межфазной границе «иммобилизованный реагент – раствор аналита».

Реагенты, которые применяются в сорбционно-спектрометрических 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 малорастворимы в воде, и потому хорошо удерживаться в фазе сорбента.

Силикагель, модифицированный ПАН, применен для концентрирования и разделения ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  при содержании их в растворе на уровне  $\text{мг/дм}^3$  [2]. Ионы меди при  $\text{pH} = 5-7$  сорбируются в динамических и статических условиях с коэффициентом концентрирования 200. Определение меди(II) проводят после десорбции 0,1 М раствором тиомочевин или 0,03 М раствором соляной кислоты. Определению  $\text{Cu(II)}$  не мешают 0,1 мг  $\text{Cr(VI)}$ , 2 мг  $\text{Zn(II)}$ , 0,2 мг  $\text{Mn(II)}$ , 3 мг  $\text{Ca(II)}$  и 3 мг  $\text{Mg(II)}$ . ПАН-СГ предложен, также, для СДО и визуального тест-определения кобальта(II).

Кремнезем, модифицированный при динамических условиях додецилбензол-сульфоновой 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, пирофосфорная и дипикриновая кислоты. Установлены оптимальные условия для селективного определения ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Fe(II)}$  и  $\text{Mn(II)}$ . Продолжительность анализа составляет 25 мин.

Основания Шиффа составляют большой класс лигандов, образующие координационные соединения с металлами [4-6]. На сегодняшний день они мало изучены в роли модификаторов искусственных и природных кремнеземов, в частности для количественного определения ионов тяжелых металлов.

К недостаткам метода ТСФ 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 1 г и на построение калибровочного графика 5-10 г. Недостатком метода ТСФ описанного в литературе является и значительное время одного определения (25-30 мин.) из-за длительного предварительного концентрирования ионов металлов на сорбенте (до 25 мин.) [1].

Целью нашей работы было расширение круга применяемых в методе ТСФ адсорбентов и аналитических реагентов, а именно, оснований Шиффа, исследовать возможность применения в методе ТСФ природного кремнезема вместо синтетических и, таким образом, снизить затраты в этом методе анализа. Для этого нами был использован природный адсорбент – кремнезем диатомит Celite 545 вместо более дорогих ( $\approx$  в 3 раза) синтетических кремнеземов-силикагелей.

## Материалы и методики исследований

### Реагенты

Для исследований использовали приготовленные путем разбавления растворы  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  с концентрацией  $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-4}$  моль/ $\text{дм}^3$ . Растворы готовили непосредственно перед исследованиями. Исходные 0,1 М растворы  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  готовили из навески кристаллогидратов марок ч.д.а.  $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ . Концентрацию  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  уточняли титрованием комплексоном III, который готовили из фиксаля с применением индикатора мурексида по методике [3]. В качестве матрицы использовали природный белого цвета диатомит Celite 545 фирмы Серва (Германия), применяющийся в хроматографии. Он имеет постоянный состав и структуру. Плотность диатомита –  $3000 \text{ кг/м}^3$ , суммарный объем пор –  $10^3 \text{ м}^3/\text{кг}$ , удельная поверхность  $5 \times 10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$ . В своем составе не содержит  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ . Использовали в качестве хелатообразующего модификатора матрицы легко синтезируемые из достаточно распространенных исходных веществ основания Шиффа салицилальдегида и  $\beta$ -нафтил-

аміна  $C_6H_4(OH)-CH=N-C_{10}H_7$  (СН), салицилальдегіда і *o*-амнофенола  $C_6H_4(OH)-CH=N-C_6H_4-OH$  (САФ). Эти основания Шиффа образуют прочные координационные соединения с исследуемыми металлами, хорошо растворимы в органических растворителях, практически нерастворимо (СН) или мало (САФ) растворимо в воде, что удовлетворяет требованиям в методе ТСФ для нековалентно закрепленных реагентов на носителях.

### Аппаратура

Спектры поглощения сорбентов регистрировали с помощью спектрофотометра КФК-3. Кислотность растворов контролировали иономером ЭВ-74 с применением индикаторного стеклянного электрода ЭСЛ-41Г-04 и вспомогательного насыщенного хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1МЗ. Для перемешивания использовали магнитную мешалку ММ-5. Центрифугирование осуществляли центрифугой ОП<sub>Н</sub> – 3У42.

### Процедуры

Модификацию Celite 545 проводили импрегнированием [1] из горячих толуольных растворов оснований Шиффа с последующим промыванием водой и сушкой на воздухе в течение 5 дней. Для этого предварительно рассчитывали необходимое количество реагентов для заданной емкости их в адсорбенте, растворяли комплексообразователи в горячем растворе толуола, добавляли адсорбент, осуществляли импрегнирование выпариванием толуола. Имобилизация оснований Шиффа на диатомите происходит аналогично имобилизации органических реагентов на синтетических силикагелях в силу сходства их состава и структуры, т.е. за счет дисперсионного, электростатического, диполь-дипольного взаимодействия, образования водородных связей [1].

Ионы  $Me^{2+}$  ( $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) образуют с нашими основаниями Шиффа (НЛ) координационные соединения состава  $MeL_2$  [4], малорастворимые в воде, за счет чего и происходит концентрирование этих ионов. Холостые опыты, проведенные нами,

указывают на отсутствие адсорбции хлоридов и сульфатов этих металлов на чистом Celite 545.

Концентрирование ионов металлов проводили из растворов соответствующих солей объемом 10 мл, к которому добавляли  $im.CH$  или  $im.CAF$  массой  $m_{im.CT} = 1$  г с содержанием комплексообразователей в диатомите ( $C_{im.CH(CAF)}$ ) 0,008 ммоль/г. Центрифугировали для разделения фаз в течение 1 мин.

Адсорбцию ( $A$ ) для  $Me^{2+}$  на модифицированном диатомите определяли, измеряя концентрацию ( $C_1$ )  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  в растворе после их адсорбции модифицированным САФ диатомитом ( $im.CAF$ ) с содержанием САФ в диатомите равном 0,008 ммоль/г.

Рассчитывали величину  $A$  по формуле  $A = (C_0 - C_1)V/m$ , где  $C_0$  – исходная концентрация ионов металлов ( $10^{-3}$  М),  $V$  – объем раствора  $Me^{2+}$  для адсорбции ( $10^{-2}$  л),  $m$  – масса диатомита (1 г). Относительное поглощение ( $\Gamma$ ) рассчитывали по формуле  $\Gamma = (C_0 - C_1)100/C_0$ .

Спектры поглощения  $MeL_2$  измеряли на фотометре КФК-3 методом ТСФ по одной длине волны. Использовали кюветы с  $l=1$  мм. Образец сравнения – модифицированный САФ диатомит с исследуемой емкостью.

### Результаты и их обсуждение

Проведенные нами спектральные исследования по определению методом ТСФ ионов  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  с применением СН дали отрицательный результат. Для сравнительно больших концентраций ионов этих металлов –  $2 \times 10^{-4}$  М отсутствует поглощение их предполагаемо иммобилизованных комплексов на диатомите. По-видимому, это можно объяснить очень низкой растворимостью СН в воде, что не позволяет протекать процессу комплексообразования и, соответственно концентрированию, в водных растворах.

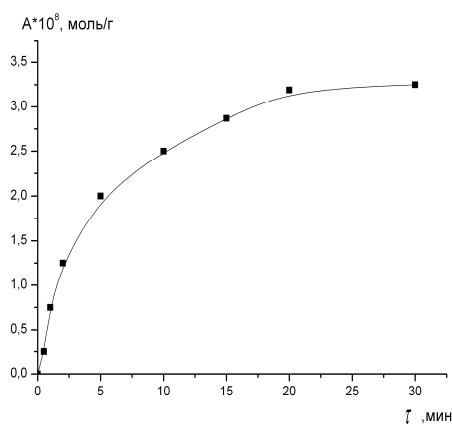
Экспериментальные спектральные данные по определению методом ТСФ ионов  $Ni^{2+}$  с применением САФ также привели к отрицательному результату. Отсутствует поглощение его предполагаемо иммобилизованного комплекса на диатомите, что можно предположительно объяснить слабым комплексообразованием никеля с САФ, либо

схожестью цвета комплекса (темно-телесный) с цветом лиганда (телесный).

Для ионов  $\text{Co}^{2+}$  некоторое поглощение его комплекса с САФ на диатомите наблюдается, но с очень низкими значениями оптической плотности, что будет показано ниже.

Эти факты еще раз подтверждает избирательность метода ТСФ.

Далее мы исследовали зависимость адсорбции от времени концентрирования (перемешиванием раствора)  $\text{Cu}^{2+}$  на модифицированном САФ диатомите Celite 545 (рис. 1).

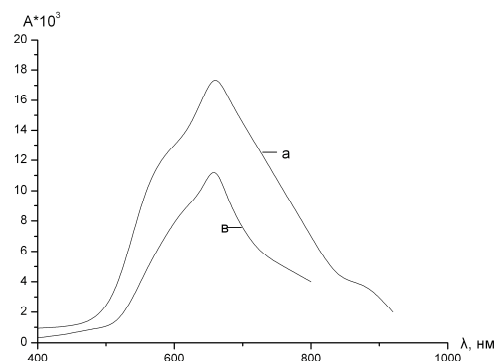


**Рис. 1.** Зависимость адсорбции (A) меди на модифицированном (Celite 545 +САФ) диатомите от времени концентрирования ( $\tau$ ):  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $V_{\text{пробы}} = 10 \text{ мл}$ ;  $\text{pH} = 6$ ;  $C_{\text{им.САФ}} = 0,008 \text{ ммоль/г}$ ;  $m_{\text{им.САФ}} = 1 \text{ г}$ .

Анализируя рис. 1, определяем, что концентрирование  $\text{Cu}^{2+}$ , в течение 10 мин, на наш взгляд, является достаточным: достигается относительная полнота извлечения металлов, относительное поглощение  $\Gamma$  (и коэффициент концентрирования  $\kappa$ ) при этом составляет 62,5% ( $\kappa = 6,25$ ), и незначительные отклонения времени концентрирования мало влияет на результат поглощения. Это время концентрирования мы в последующих исследованиях и использовали.

Нами были получены спектры поглощения иммобилизованных комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  с САФ на диатомите по отношению к модифицированному САФ диатомиту (рис. 2). Из них определены максимумы поглощения  $\text{CuL}_2$  – 660 нм (цвет комплекса – горчичный),  $\text{CoL}_2$  – 660 нм (цвет комплекса – сетло-горчичный). В дальней-

шем при этой длине волны регистрировали оптическую плотность образцов.



**Рис. 2.** Спектры поглощения комплексов меди (а) и кобальта (в) с САФ на Celite 545:  $l = 1 \text{ мм}$ . Комплексы получены:  $C_{\text{Me}^{2+}} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $\tau_{\text{конц.}} = 10 \text{ мин.}$ ;  $C_{\text{им.САФ}} = 0,008 \text{ ммоль/г}$ ;  $m_{\text{им.САФ}} = 1 \text{ г}$ ;  $V = 10 \text{ мл}$ .

Для количественного определения после предварительного концентрирования ионов металлов мы выбрали метод ТСФ по одной длине волны.

По нашему мнению значения оптической плотности поглощения комплекса кобальта с САФ очень низкое и, поэтому нецелесообразно проводить дальнейшие исследования для кобальта с САФ.

Исследовали возможность применения метода ТСФ для аналитического окончания методики количественного определения  $\text{Cu}^{2+}$ . Для этого предварительно получили и построили зависимость интенсивности поглощения иммобилизованного комплекса  $\text{Cu}^{2+}$  с САФ на диатомите по отношению к модифицированному САФ диатомиту от исходной концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе (рис. 3).

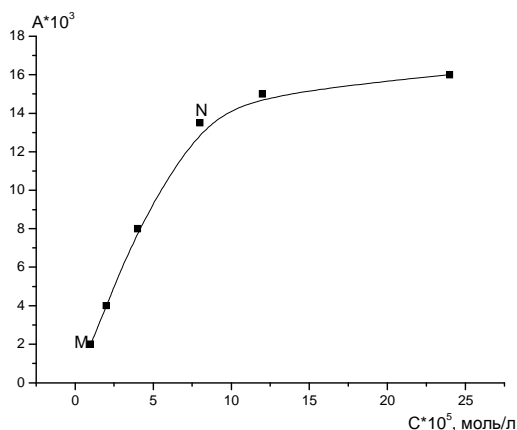
Зависимость имеет прямолинейный участок (MN). Для зависимости была проведена статистическая обработка [7, 8]. Относительное стандартное отклонение в серии отдельных измерений в интервале концентраций  $10^{-5} - 8 \times 10^{-5} \text{ моль/л}$  (участок MN) не превышает 0,25.

Градуировочная зависимость представляется уравнением:

$$A = (17,6 \pm 0,2) \times 10 C + (0,08 \pm 0,02) \times 10^{-3}$$

с коэффициентом корреляции  $r_{\text{СА}} = 0,97$ . Такое значение коэффициента корреляции для обчисленных нами 5-ти ( $n=5$ ) точек в

соответствии с табличными данными указывает на прочную связь  $A$  и  $C$  при доверительной вероятности  $P=0,95$  [7]. Нижний предел определения при относительном стандартном отклонении  $0,25$  равен  $10^{-5}$  моль/л. Предел обнаружения  $6 \times 10^{-6}$  моль/л.



**Рис. 3.** Зависимость поглощения ( $A$ ) иммобилизованного комплекса САФ с  $\text{Cu}^{2+}$  на Celite545 от концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе ( $C$ ):  
 $\tau_{\text{конц.}}=10$  мин,  $\lambda=660$  нм;  $l=1$  мм,  $C_{\text{им.САФ}}=0,008$  ммоль/г,  $m_{\text{им.САФ}}=1$  г,  $V=10$  мл.

Таким образом уравнение  $A=(17,6 \pm 0,2) \times 10C + (0,08 \pm 0,02) \times 10^{-3}$  описывает экспериментальную зависимость  $A=f(C)$  с доверительной вероятностью  $P=0,95$  ( $n=5$ ) и может быть адаптировано для количественных измерений ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в пределах концентраций  $10^{-5} - 8 \times 10^{-5}$  моль/л методом ТСФ.

Следует отметить, что на значения оптической плотности значительно влияние качество дистиллированной воды. Наши предварительные опыты показывают, что при увеличенном содержании  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  в воде уменьшается интенсивность поглощения  $\text{CuL}_2$  в диатомите, что связано с образованием комплексов железа и меди с основанием Шиффа в образце сравнения.

Таким образом, нами изучено поглощение  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  на модифицированном СН и САФ диатомите Celite 545. В методе ТСФ с применением модифицированного САФ диатомита Celite 545 сокращено время предварительного концентрирования  $\text{Cu}^{2+}$  с 15-20 минут (как правило) до 10-ти минут. Исследована возможность количественного определения

$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  методом ТСФ. Для  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  определение невозможно. Для  $\text{Cu}^{2+}$  определение возможно. Объектом применения разработанной методики могут служить водные растворы, содержащие следовые количества  $\text{Cu}^{2+}$  при  $\text{pH}=6$ . Определению содержания ионов  $\text{Cu}^{2+}$  будет мешать присутствие ионов тяжелых металлов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и других, образующих с САФ координационные соединения в концентрациях выше  $10^{-6}$  моль/л. Катионы щелочных и щелочноземельных металлов не мешают определению содержания ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Изменения в составе неорганических анионов не вносит ошибку при определении содержания ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

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

Использование в качестве модификатора матрицы исследованного основания Шиффа расширяет границы применения метода ТСФ при определении следовых количеств ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

## Выводы

Нами исследована возможность использования в количественном определении ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  природного кремнезема – диатомита Celite 545 вместо более дорогих синтетических кремнеземов-силикагелей для концентрирования с последующим детектированием методом твердофазной спектрофотометрии. В качестве комплексообразователя (модификатора) матрицы-диатомита исследованы основания Шиффа салицилиден- $\beta$ -нафтиламин и салицилиден-*o*-аминофенол. Показано, что метод ТСФ не является универсальным и обладает значительной избирательностью. Полученные предварительные результаты указывают на возможность количественного определения ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Найдены пределы определения:  $\text{Cu}^{2+}$ :  $10^{-5} - 8 \times 10^{-5}$  моль/л, за счет сокращения времени концентрирования уменьшено время единичного анализа с 25 минут (как правило) до 15 минут.

**Список использованной литературы**

1. Запорожець О.А. Імобілізовані аналітичні реагенти. К.: *Київський національний університет*, 2002. С. 42.
2. Запорожець О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. Імобілізація аналітичних реагентів на поверхні носіїв. *Успехи хімії*. 1997, 66(7), 703-712.
3. Крешков А.П. Основи аналітичної хімії. М.: *Хімія*, 1980. С. 456.
4. Гарновський А.Д. Комплекси металів з азотинними лігандами. *Коорд. хімія*. 1993, 19(5), 394-408.
5. Ларин Г.М. Взаємне вплив металів і лігандів в координаційних сполученнях. *Коорд. хімія*. 1993, 19(5), 335-357.
6. Ларин Г.М. Комплексоутворення в розчинах внутрікомплексних сполучень міді(II) з донорними основами. *Коорд. хімія*. 1993, 19(2), 91-110.
7. Граменицький Е.Н., Котельников А.Р., Батанова А.М., Щепкіна Т.И., Плечов П.Ю. Експериментальна і технічна петрологія. М: *Научний мир*, 2000. С. 416.
8. Будников Г.К. Визначення слідових кількостей речовин як проблема сучасної аналітичної хімії *Соросівський образовательний журнал*. 2000, 6(3), 45-51.

Статья поступила в редакцию: 01.04.2015.

**USE OF SOME BASES CHIFF FOR DETERMINATION OF IONS  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  BY A SOLID-PHASE SPECTROPHOTOMETRY METHOD**

**Losev S.S.**

The opportunity of application modified diatomite Celite 545 for quantitative determination of ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  by a solid-phase spectrophotometry method is investigated. As the modifier of diatomite the Schiff bases of 2-oxy-benzaldehyde with 2-naphtilamine and with 2-aminophenol have been investigated. In a case 2-aminophenol it is shown an opportunity of quantitative determination of  $\text{Cu}^{2+}$ . The limits of determination  $\text{Cu}^{2+}$  are found:  $10^{-5} - 8 \times 10^{-5}$  mol/l, time of the individual analysis is reduced from 25 minutes to 15 minutes.