

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.4:54.412.2:541.49

**СПЕКТРОСКОПИЯ ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ
ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА СИЛИКАГЕЛЕ КОМПЛЕКСОВ
НИКЕЛЯ С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ И
БЕНЗИЛДИОКСИМОМ**

В. М. Иванов, Н. И. Ершова

(кафедра аналитической химии)

Найдены оптимальные условия сорбции ионов никеля на бензилдиоксиме (БД) и диметилглиоксиме (ДГ), иммобилизованных на силихроме СХ-120. Показано, что цветометрические характеристики (светлота L , насыщенность S , координаты цвета A , B , яркость Y , цветовой тон T) и функция Гуревича – Кубелки – Мунка (F) проявляют практически аналогичные изменения в зависимости от рН раствора, концентрации металла в водной фазе, присутствия тартрат-ионов. Установлена линейная зависимость изменений этих величин от содержания никеля в диапазоне 5–15 мкг для иммобилизованного БД и 10–50 мкг для иммобилизованного ДГ. Пределы обнаружения никеля с БД составляют 0.3 мкг/мл, с ДГ – 0.6 мкг/мл.

Метод спектроскопии диффузного отражения (СДО) в сочетании с одновременным концентрированием позволяет создавать высокочувствительные и простые тест-методы определения следов металлов. С помощью этого метода определяли, в частности, следы никеля [1, 2], содержание которого, как и многих других металлов, в объектах окружающей среды (почве, воде) нормировано значением ПДК, равным 1 мг/л. В качестве реагента традиционно использовали наиболее селективный диметилглиоксим (ДГ), в качестве носителя – пенополиуретан. Были установлены низкие пределы обнаружения: 0.3 мкг и 0.3 мкг/мл в [1] и [2] соответственно. Однако методика выполнения анализа имеет существенные недостатки. Из-за флотационных свойств пенополиуретана, представляющего собой практически затвердевшую пену, возникают трудности на стадии контакта сорбента с раствором, увеличивается время сорбции. Представлялось целесообразным, используя полученные данные, усовершенствовать данный метод.

Недостатков пенополиуретана лишен сыпучий порошок силикагеля – доступный, дешевый и наиболее распространенный сорбент. Более чувствительным, чем ДГ, реагентом на никель является его ароматический аналог – бензилдиоксим (БД). Кроме того, метод СДО наряду с коэффициентом диффузного отражения позволяет измерять также цветометрические характери-

стики окрашенных комплексов: светлоту, насыщенность, цветовой тон, координаты цвета, яркость, белизну, желтизну. Показано [3–5], что использование цветных характеристик (в частности, светлоты L) в качестве аналитических сигналов позволяет повысить чувствительность определения ионов металлов. Эти обстоятельства побудили провести более детальное исследование оптических и цветометрических характеристик сорбатов никеля.

Целью настоящей работы является изучение концентрирования никеля сорбцией на модифицированном ДГ и БД силихроме СХ-120, определение его в фазе сорбента прямыми методами СДО и цветометрии, а также разработка тест-методики определения никеля.

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура. Все реагенты имели квалификацию «х.ч.» или «ч.д.а.», раствор никеля готовили растворением точной навески металла в HCl. В качестве сорбента применяли макропористый кремнезем Силохром СХ-120 (фракция 200–350 мкм, объем пор 1.22–1.44 см³/г, $S_{уд} = 120$ м²/г, диаметр пор 40–45 нм). Для усиления адсорбционных свойств силикагель обрабатывали 1М раствором HCl в течение суток, затем промывали до нейтральной среды и

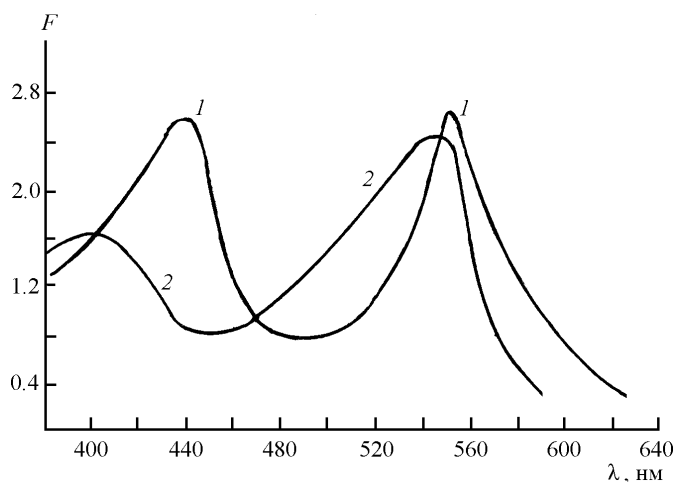


Рис. 1. Спектры диффузного отражения комплексов никеля с СХ-БД (1) и СХ-ДГ (2)

высушивали до сыпучего состояния. Использовали 0.2 %-й раствор ДГ и 0.02 %-й раствор БД в ацетоне. По причине малой растворимости БД силикагель предварительно обрабатывали путем встряхивания в течение 30 мин раствором БД в ацетоне, затем растворитель испаряли. Кислотность среды создавали растворами CH_3COOH , HCl и NaOH и контролировали стеклянным электродом на универсальном иономере «ЭВ-74». Спектры пропускания и отражения, а также цветометрические характеристики измеряли на фотоэлектроколориметре «Спектрон» (Чирчикское ОКБА).

Методика. При изучении сорбции комплексных соединений никеля в градуированные пробирки емкостью 25 мл с пришлифованными пробками вносили по 0.15 г силикагеля, раствор никеля, буферный раствор, 2 мл раствора ДГ или БД. Полученные растворы встряхивали в течение времени, необходимого для достижения равновесия. Сорбент отфильтровывали, мокрый концентрат переносили в кювету для твердых образцов и не высушивая измеряли коэффициент диффузного отражения (R) и цветометрические характеристики – светлоту (L), насыщенность (S), цветовой тон (T), координаты цвета (A, B), яркость (Y) относительно образца контрольного опыта ($R_0, L_0, S_0, A_0, B_0, Y_0$). Показатель белизны W измеряли относительно координат цвета образца идеально белой поверхности. Функцию Гуревича – Кубелки – Мунка $F(R)$ или ее изменения $\Delta F(R)$ рассчитывали согласно [3] по уравнению

$$\Delta F = (1-R)^2 / 2R - (1-R_0)^2 / 2R_0$$

Значения $\Delta L, \Delta A, \Delta B, \Delta S$ рассчитывали как $\Delta L = L_0 - L, \Delta A = A - A_0, \Delta B = B - B_0, \Delta S = S - S_0, \Delta E = 100 - W, \Delta T = [(\Delta E)^2 - (\Delta L)^2 - (\Delta S)^2]^{1/2}$, знак ΔT определяли по разности $T - T_0$.

Результаты и их обсуждение

Оптические характеристики комплексов никеля. ДГ и БГ представляют собой бесцветные реагенты. В интервале длин волн 380–720 нм коэффициент диффузного отражения модифицированных ими силикагелей СХ-ДГ и СХ-БД близок к 80–90%, а функция Гуревича–Кубелки–Мунка (F) – к 0, поэтому на рис. 1 приведены спектры диффузного отражения окрашенных комплексов никеля с иммобилизованными реагентами, представленные в виде изменения функции F . На спектрах выделяются максимумы: при 550 нм (для сорбатов никеля на СХ-ДГ), а также при 430 и 550 нм (для сорбатов никеля на СХ-БД). Комплексы никеля с этими реагентами в водных растворах имеют максимумы поглощения при тех же длинах волн [6]. Полученные данные свидетельствуют о тождественности процессов комплексообразования в водных растворах и на твердой фазе, что находится в соответствии с результатами других исследований [3–5].

Влияние кислотности на изменение оптических свойств сорбатов никеля приведено на рис. 2, 3. Следует заметить, что все цветометрические характеристики – светлота (L), насыщенность (S), цветовой тон (T), яркость (Y), белизна (W), желтизна (G), координаты цвета (X, Y, Z), координаты цвета в системе CIELAB (A, B), так же как и коэффициент диффузного отражения (или функция Гуревича–Кубелки–Мунка F), – проявляют одинаковое характерное изменение своих свойств в зависимости от pH водной фазы. На рис. 2 представлены некоторые из перечисленных оптических и цветометрических характеристик. Видно, что изменение всех функций проходит через экстремум в области pH 7.8–8.8 для сорбатов никеля на СХ-БД и в области pH 9.5–10.5 для сорбатов на СХ-ДГ. Известно, что БГ по сравнению с ДГ образует более устойчивые комплексы с никелем (для БГ $\lg \beta_2 = 25.2$, а для ДГ $\lg \beta_2 = 17.4$) [6], поэтому область максимальной сорбции на этом иммобилизованном реагенте в соответствии с теорией комплексообразования смещена в более кислую область. Как и следовало ожидать, по той же причине изменения всех функций для сорбатов никеля на СХ-БД имеют большие значения, чем для сорбатов на СХ-БГ. Влажные сорбаты комплексов для обоих оксидов имеют намного большую яркость и интенсивность, чем их сухие аналоги.

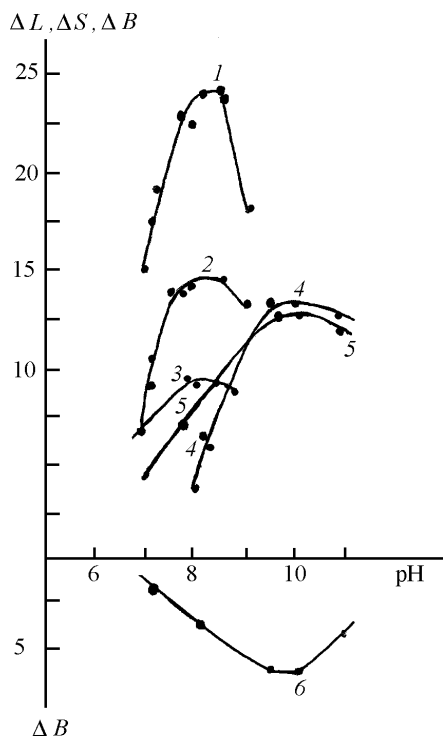


Рис. 2. Влияние pH на изменение цветиметрических характеристик комплексов Ni(II) с СХ-БД (1-3) и с СХ-ДГ (4-6): 1, 4 – ΔL ; 2, 5 – ΔS ; 3, 6 – ΔB

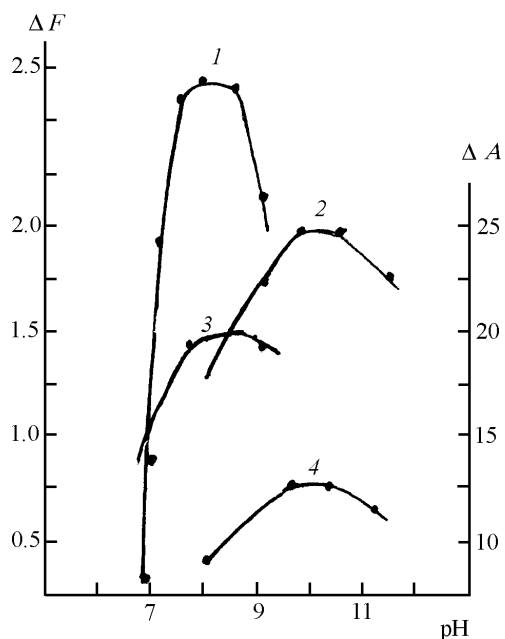


Рис. 3. Влияние pH на изменение функции Гуревича-Кубелки-Мунка (ΔF) (1, 4) и цветовой координаты (ΔA) (2, 3) комплексов Ni(II) с СХ-БД (1, 3) и СХ-ДГ (2, 4)

Одной из важнейших характеристик модифицированных сорбентов является скорость достижения равновесия. Изучение зависимости сигнала от времени контакта раствора никеля с СХ-ДГ и СХ-БД показало, что равновесие практически полностью устанавливается в течение 5 мин.

Влияние концентрации никеля в водном растворе на изменение оптических и цветиметрических характеристик адсорбированных комплексов показано на рис. 4, 5. И в этой серии опытов все измеренные характеристики также монотонно увеличиваются с ростом концентрации никеля, достигая максимального значения при 60 мкг (6.7 мкмоль/г) в случае СХ-БД и при 90 мкг (10.2 мкмоль/г) в случае СХ-ДГ. Наибольшую чувствительность к изменению концентрации металла проявляют функции ΔL , ΔT , ΔY , ΔE , а наименьшую – изменение цветовой координаты ΔB .

Градуировочные графики. При изучении сорбции ионов никеля на СХ-ДГ и СХ-БГ установлено, что цветовые различия комплексов по светлоте (ΔL), насыщенности (ΔS), яркости (ΔY), цветовому тону (ΔT) и координате (ΔA) для сорбатов на СХ-БД имеют область линейности практически в том же интервале концентраций, что и функция ΔF : от 5 до 20 мкг никеля. Для сорбатов на СХ-ДГ цветовые различия для ΔF , ΔL , ΔA , ΔS , ΔY имеют область линейности при содержании никеля от 10 до 50 мкг, для ΔT – от 10 до 30 мкг. Уравнения градуировочных графиков приведены ниже (в скобках приведены значения s_r для 5 мкг никеля в случае СХ-БД и для 20 мкг в случае СХ-ДГ, $n = 5$; c – концентрация никеля, мкг/15 мл).

Для влажных сорбатов никеля на СХ-БД

$$\Delta F^{430} = 0.10 c + 0.09 (0.05), \Delta F^{550} = 0.06 c + 0.06 (0.10), \Delta L = 1.30 c + 1.23 (0.01), \Delta S = 0.54 c + 0.55 (0.10), \Delta A = 0.76 c + 0.89 (0.14), \Delta Y = 2.26 c + 1.47 (0.05).$$

Для сухих сорбатов никеля на СХ-БД

$$\Delta F^{430} = 0.01 c + 0.01 (0.05), \Delta F^{550} = 0.02 c + 0.02 (0.08), \Delta L = 0.80 c + 0.61 (0.12), \Delta A = 0.47 c + 0.45 (0.27), \Delta Y = 1.60 c + 1.34 (0.08).$$

Для влажных сорбатов никеля на СХ-ДГ

$$\Delta F^{550} = 0.03 c + 0.03 (0.05), \Delta L = 0.41 c + 0.30 (0.12), \Delta A = 0.71 c + 0.60 (0.30), \Delta S = 0.43 c + 0.42 (0.27), \Delta T = 0.81 c + 1.00 (0.20), \Delta Y = 0.70 c + 0.69 (0.20).$$

Влияние тартрат-ионов на свойства сорбатов никеля на СХ-БД и СХ-ДГ

Функция	Содержание тартрат-ионов, мг				
	100	200	300	400	500
Сорбаты никеля на СХ-БД					
ΔF^{430}	0.40	—	0.41	0.34	0.17
ΔL	7.6	—	8.0	7.2	3.7
Сорбаты никеля на СХ-ДГ					
ΔF^{550}	0.06	0.06	0.06	0.06	0.03
ΔL	2.2	2.2	2.2	2.0	1.6
ΔY	3.7	3.7	3.7	3.3	2.5

На основании приведенных уравнений можно сделать вывод, что по чувствительности определения никеля оптические и цветометрические характеристики располагаются в ряд: $\Delta F < \Delta S < \Delta A < \Delta L < \Delta Y$ (для СХ-БД) и $\Delta F < \Delta L \sim \Delta S < \Delta A < \Delta Y \sim \Delta T$ (для СХ-ДГ). Таким образом, наименее чувствительной характеристикой окрашенных иммобилизованных комплексов никеля, как и для других соединений [3–5], является функция Гуревича–Кубелки–Мунка или связанный с ней коэффициент диффузного отражения. Наибольшая погрешность в определении никеля имеет место при использовании координаты цвета ΔA и насыщенности. Координата цвета ΔB изменяется незначительно и линейную зависимость от концентрации ни-

келя практически не проявляет. Для СХ-БД все уравнения имеют более высокие значения функций, что находится в соответствии с большей чувствительностью этого реагента, как уже указывалось ранее. Следовательно, при определении никеля предпочтительно использовать цветометрические характеристики: светлоту, цветовой тон или яркость.

Влияние тартрат-ионов. При определении никеля мешающее влияние посторонних ионов металлов (Fe, Al, Cr, Sb, Bi и др.) устраняют введением в раствор больших количеств тартрат-ионов. При исследовании влияния тартрат-ионов на сорбцию 5 мкг никеля на СХ-БД и 10 мкг на СХ-ДГ было установлено, что 300 мг тартрата не влияют на комплексообразование никеля с иммобилизованным БД, как это видно из приведенных в таблице результатов. Соотношение никеля к тартрат-ионам в этом случае составляет 1:60000. При увеличении количества тартрат-ионов до 400 и 500 мг сорбция никеля уменьшается. В случае иммобилизованного ДГ тартрат-ионы подавляют сорбцию 10 мкг никеля уже при содержании 100 мг тартрата. Изменение функции Гуревича–Кубелки–Мунка ΔF в этом случае близко к нулю (0.06), однако ΔL и ΔY имеют существенные значения –2.2 и 3.7 соответственно, что позволяет определять никель в присутствии тартрат-ионов с пересчетом на «соленость», используя цветометрические характеристики.

Установлено, что разбавление пробы снижает аналитический сигнал при сорбции 10 мкг никеля СХ-БД:

Объем пробы, мл	15	30	50
F^{430}	1.1	0.9	0.7
ΔL	14.2	13.6	8.8

Из полученных результатов можно сделать вывод, что разбавление раствора выше 15–20 мл нежелательно.

Тест-обнаружение и полуколичественное определение никеля можно проводить с помощью как иммобилизованного БД, так и ДГ, однако в последнем случае чувствительность меньше. Для построения цветовой шкалы в градуированные пробирки помещают по 0.15 г модифицированного силохрома СХ-БД или СХ-ДГ, вводят по 5–15 мкг никеля с интервалом 2 мкг (для СХ-БД) или 10–50 мкг с интервалом 5–10 мкг (для СХ-ДГ), вводят 5 мл буферного раствора с рН 7.8–8.8 (для СХ-БД) или 9.5–10.5 (для

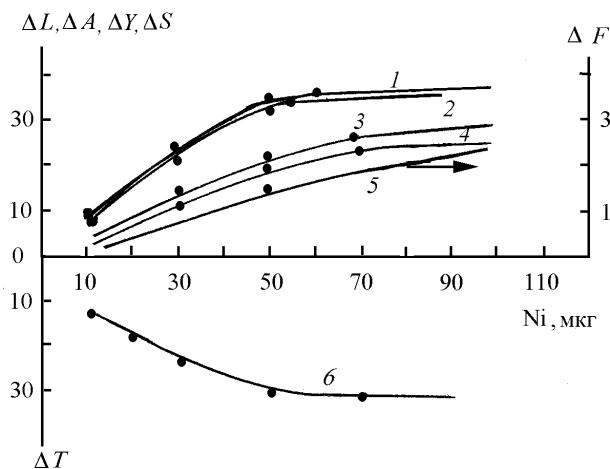


Рис. 5. Влияние концентрации никеля на изменение оптических и цветометрических характеристик сорбатов на СХ-ДГ: 1 – ΔA ; 2 – ΔY ; 3 – ΔS ; 4 – ΔL ; 5 – ΔF ; 6 – ΔT

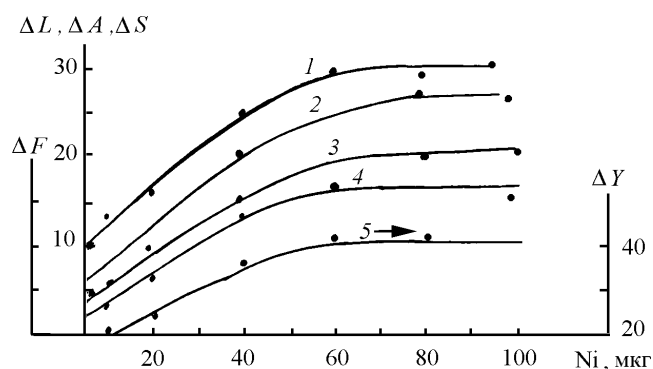


Рис. 4. Влияние концентрации никеля на изменение оптических и цветометрических характеристик сорбатов на СХ-БД: 1 – ΔL ; 2 – ΔA ; 3 – ΔS ; 4 – ΔF ; 5 – ΔY

СХ-ДГ), добавляют 300–500 мг тартрат-ионов, доводят объем раствора до 15–20 мл и встряхивают в течение 5 мин. Затем отделяют сорбат от водной фазы. Для тест-обнаружения можно использовать как влажные (чувствительность всегда выше), так и сухие сорбаты. Влажные сорбаты сразу же после выделения (следует избегать их высушивания) помещают в микропробирки с размерами 50×4 мм и плотно закрывают микропробками. Так же поступают с сухими сорбатами после их тщательного высушивания. Малиновая окраска диметилглиоксиматов никеля и брусничная бензилдиоксиматов сохраняется в пробирках в течение длительного времени (больше месяца).

Для тест-обнаружения и полуколичественного определения никеля в градуированные пробирки, заполненные СХ-БД или СХ-ДГ, вводят 5 мл пробы и далее

поступают так же, как при построении цветовой шкалы. Сравнивают цвет сорбата в тест-пробирке с цветовой шкалой и оценивают содержание никеля.

Количественное определение никеля с помощью тест-реагента. Методика получения окрашенного сорбата аналогична описанной выше. После полуколичественной оценки содержания никеля при необходимости количественного определения измеряют коэффициент диффузного отражения или цветометрические характеристики-светлоту (насыщенность, яркость, цветовой тон) относительно образца контрольного опыта.

Проведенные исследования показали возможность использования метода спектроскопии диффузного отражения для концентрирования и определения никеля с помощью иммобилизованных на силикагеле бензилдиоксима (предел обнаружения 5 мкг/15 мл или 0.3 мкг/мл) и диметилглиоксима (предел обнаружения 10 мкг/15 мл или 0.6 мкг/мл). В качестве аналитического сигнала целесообразно использовать цветометрические характеристики: светлоту, яркость, цветовой тон. Технология выполнения анализа на силикагеле намного проще, чем на пенополиуретане, однако и этот носитель имеет недостатки. В частности, сорбаты комплексов никеля во влажном состоянии проявляют неравномерную окраску, что вызывает необходимость тщательного перемешивания образцов, при концентрировании нельзя использовать большие объемы водной фазы. Между тем диметилглиоксим по-прежнему остается наиболее селективным реагентом. Поэтому дальнейшее развитие метода с целью увеличения чувствительности может быть связано с изучением возможности использования других распространенных носителей, например целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dmitrienro S.G., Kosyreva O.A., Runov V.K., Zolotov Y. A. // *Mendeleev Commun.* 1991. № 2. P. 75.
2. Ерохин О.В. Дипломная работа. М., МГУ. 1992.
3. Иванов В.М., Морозко С.А., Золотов Ю.А. // *ЖАХ.* 1993. **48**. С. 1389.
4. Иванов В.М., Морозко С.А., Качин С.В. // *ЖАХ.* 1994. **49**. С. 857.
5. Морозко С.А., Иванов В.М. // *ЖАХ.* 1995. **50**. С. 629.
6. Пешкова В.М., Савостина В. А. Аналитическая химия никеля. М., 1966.

Поступила в редакцию 24.06.97