

О.А. Запорожец, Н.И. Петрунec, Е. В. Калиниченко, В.В. Сухан

**ВИЗУАЛЬНЫЙ ТЕСТ-МЕТОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ Ni (II) НА
ОСНОВЕ ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА КРЕМНЕЗЕМЕ
4-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛАТА ЦИНКА**

Изучена адсорбция силикагелем 4-(2-пиридилазо)-2-нафтола и его комплекса с Zn(II) из органических растворителей. Сорбированный комплекс Zn(II) предложен в качестве твердофазного реагента для визуально-тестового определения ≥ 3 мкг/дм³ Ni(II) в питьевой воде.

При проведении массовых анализов, в частности мониторинга природных вод, достаточно эффективными являются тест-методы, не требующие дорогостоящей аппаратуры и высокой квалификации исполнителя [1]. В качестве чувствительных элементов в таких методах широко используются реактивные индикаторные бумаги [2]. Однако, несмотря на удовлетворительную селективность, они мало пригодны для определения микроколичеств загрязняющих веществ. Аналитические реагенты, иммобилизованные на поверхности сорбентов, сохраняя высокую селективность и чувствительность, позволяют также осуществлять и предварительное концентрирование примесей в водах [3,4], что определяет высокую чувствительность тест-методов. Для визуально-тестового определения никеля(II) предложен ряд твердофазных реагентов на основе ионообменников, неионогенных смол, волокнистых материалов, целлюлозы, полистирола и силикагелей, модифицированных 4-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН) [5]. Иммобилизацию ПАН на поверхности твердых носителей осуществляли преимущественно ионным обменом или импрегнированием [5]. В то же время известно [4], что одним из эффективных и простых способов модифицирования поверхности сорбентов, в частности силикагелей, является адсорбция аналитических реагентов из органических растворителей. Сведений об адсорбционном закреплении ПАН и его комплексов на кремнеземной матрице в литературе не обнаружено. В представленной работе изучена адсорбция ПАН и его комплекса с Zn(II) на поверхности силикагеля с целью разработки визуального тест-метода определения Ni(II) в питьевой воде.

Использовали NaOH, HNO₃, ацетон марки «ос.ч.» и гексан марки «для хроматографии». Исходные растворы ионов металлов готовили из соответствующих солей квалификации «х.ч.» или «ч.д.а.» и стандартизировали комплексометрически или гравиметрически. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных непосредственно перед проведением эксперимента. Ацетатный буферный раствор с pH 3,8 готовили по методике [6]. Препарат ПАН фирмы Reanal использовали без дополнительной очистки. Исходный раствор реагента с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ готовили растворением точной навески в ацетоне. Исходный раствор Zn(ПАН)₂ с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ в гексане получали экстракцией из водно-ацетонового раствора по методике [7]. Силикагель Silpearl UV 254 (СП) фирмы Chemapol последовательно промывали соляной кислотой 1:1 и бидистил-

© О.А. ЗАПОРОЖЕЦ, Н.И. ПЕТРУНЕК, Е. В. КАЛИНИЧЕНКО,
В.В. СУХАН, 1999

лированной водой до отрицательной реакции на Cl^- и высушивали в течение 8 ч при 120°C . Кислотность растворов регулировали добавлением HNO_3 , KOH и контролировали иономером ЭВ-74. Оптическую плотность растворов и спектры диффузного отражения твердых образцов измеряли соответственно на спектрофотометрах СФ-46 и Spesord M 40. Значения функции Гуревича-Кубелки-Мунка F рассчитывали по уравнению [8]

$$F = (1 - R)^2 / 2R,$$

где R – коэффициент диффузного отражения сорбента. Атомно-абсорбционные измерения осуществляли с помощью спектрофотометра Сатурн (пропан-бутановое пламя).

Сорбцию ПАН и соединений металлов изучали в статическом режиме. Для этого $5 - 10 \text{ см}^3$ раствора перемешивали с $0,01 - 0,05 \text{ г}$ сорбента в течение $1 - 30 \text{ мин}$. Сорбент отделяли фильтрованием, высушивали на воздухе и измеряли коэффициент диффузного отражения. Величину сорбции (a , моль/г) рассчитывали по формуле

$$a = \frac{(C_0 - [C]) \cdot V}{1000 \cdot m},$$

где C_0 и $[C]$ – исходная и равновесная концентрации сорбата в растворе, моль/дм³; V – объем раствора, см³; m – масса сорбента, г.

Концентрацию ПАН и $\text{Zn}(\text{ПАН})_2$ в фильтрате определяли по собственному светопоглощению соответственно при 460 и 560 нм , цинка – атомно-абсорбционным методом, никеля(II) – спектрофотометрически с 4-(2-пиридилазо)-резорцином [9].

Изучение сорбции ПАН из органических растворителей разной полярности и их смесей показало, что реагент наиболее эффективно сорбируется

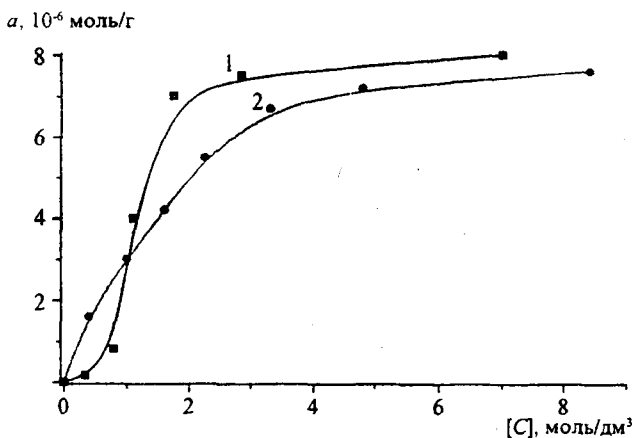


Рис. 1. Изотермы сорбции ПАН (1) и $\text{Zn}(\text{ПАН})_2$ (2) на СП из гексановых растворов при $m = 0,01 \text{ г}$, $V = 5 \text{ см}^3$, $a_{\text{Zn}(\text{ПАН})_2} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/г}$, $T = 293,0 \pm 0,5 \text{ К}$, где $[C_{\text{ПАН}}] = 1 \cdot 10^{-5}$ и $[C_{\text{Zn}(\text{ПАН})_2}] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$

из гексановых растворов. Равновесие в системе устанавливается в течение 10 мин . Изотерма сорбции приведена на рис. 1, 1. Поскольку ПАН сорбируется из неполярного растворителя полярным сорбентом, S-тип изотермы может свидетельствовать о недостаточном прочном связывании молекул реагента с поверхностью носителя [10]. Максимальная сорбционная емкость СП по ПАН (a_{max}) составляет $7,9 \cdot 10^{-6} \text{ моль/г}$.

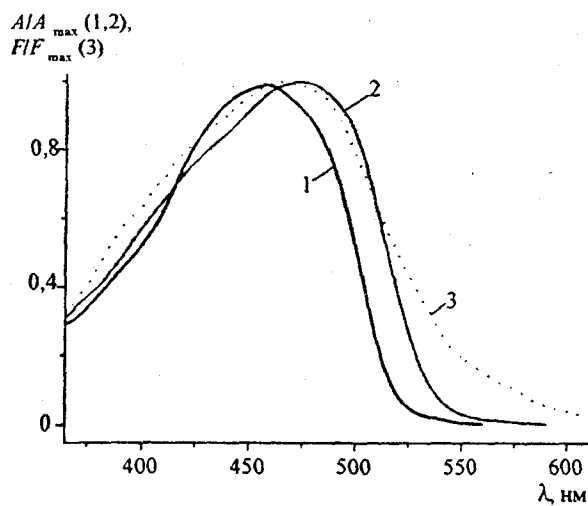


Рис. 2. Нормированные спектры поглощения гексанового (1) и 30%-ного водно-этанольного (2) растворов ПАН и диффузного отражения ПАН-СП (3); рН 5,5(2)

Согласно [11, 12] в водно-ацетоновых растворах ПАН, в зависимости от рН, находится в трех основных формах: протонированной ($\lambda_{max} = 425-430$ нм, рК 2,9), молекулярной ($\lambda_{max} = 300, 460-470$ нм) и диссоциированной по оксигруппе ($\lambda_{max} = 490-510$ нм, рК 11,2). Для выяснения, какая из этих форм сорбируется СП, сопоставлены спектры поглощения растворов ПАН в неполярном ($\lambda_{max} = 460$ нм) и полярном ($\lambda_{max} = 480$ нм) растворителях со спектром диффузного отражения иммобилизованного реагента ($\lambda_{max} = 467$ нм) (рис.2). Полученные данные свидетельствуют о том, что реагент находится на поверхности в частично поляризованной молекулярной форме. Поляризация, вероятно, обусловлена образованием водородных связей между силанольными группами СП и оксигруппами ПАН.

Для выяснения возможности аналитического использования силикагеля, модифицированного ПАН (ПАН-СП), изучена десорбция модификатора в зависимости от рН раствора. Установлено, что в интервале рН 0-7 в раствор переходит не более 15% сорбированного реагента, что позволяет применять ПАН-СП в кислой и нейтральной средах.

Изучение взаимодействия ионов металлов с иммобилизованным ПАН выявило два основных его недостатка. Во-первых, ПАН-СП проявляет свойства группового реагента и в интервале рН 0-7 взаимодействует с ионами Cu(II), Ni(II), Co(II,III), Fe(III), Mn(II), Zn(II) и Cr(III). Однако низкая хелатная емкость сорбента ограничивает возможность его применения для извлечения и определения их суммарного содержания в растворе. Во-вторых, чувствительность реакций недостаточно высокая, что можно объяснить образованием на поверхности комплексов с молярным соотношением компонентов М:ПАН = 1:1. Для образования более прочных и интенсивно окрашенных хелатов состава $M(PAN)_2$ необходимо упорядоченное закрепление ПАН на поверхности сорбента (межмолекулярные расстояния и ориентации функциональных групп) [13]. Мы предположили, что иммобилизация ПАН в виде не очень устойчивого к диссоциации хелата, например $Zn(PAN)_2$, позволит получить сорбент с оптимальной геометрией комплексообразующих групп.

Изучение сорбции $Zn(PAN)_2$ из гексановых растворов показало, что равновесие в системе устанавливается за 10 мин. Изотерму сорбции $Zn(PAN)_2$ (рис.1, 2) можно отнести к L-типу, что свидетельствует о достаточно прочном связывании комплекса с поверхностью силикагеля. Максимальная сорбционная емкость по $Zn(PAN)_2$ составляет $7,5 \cdot 10^{-6}$ моль/г. В дальнейшем использовали сорбент с $a = 2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/г.

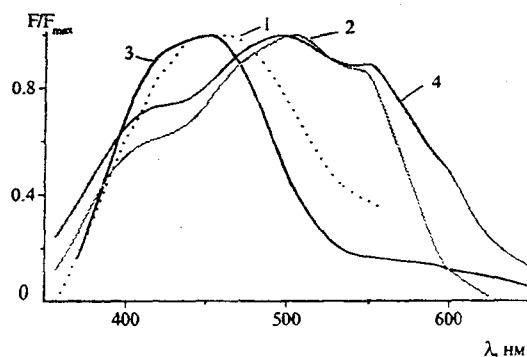
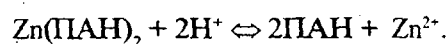


Рис.3. Нормированные спектры диффузного отражения ПАН-СП без обработки (1), $Zn(ПАН)_2$ -СП до (2) и после обработки водным раствором с рН 3,8 в отсутствие (3) и в присутствии $5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ Ni(II) (4)

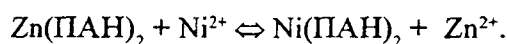
Изучение устойчивости $Zn(ПАН)_2$ -СП в водных растворах в зависимости от рН показало, что при рН < 4,5 комплекс разрушается в соответствии с уравнением



Ионы Zn(II) в этих условиях переходят в раствор, а молекулы ПАН остаются на поверхности СП (рис.3, кривые 1, 3), окраска сорбента при этом переходит из красной в лимонно-желтую. Это дает возможность использовать $Zn(ПАН)_2$ -СП для определения ионов металлов, образующих с ПАН комплексы при

рН ≤ 4, таких как Ni(II), Co(II) и Cu(II). Наиболее контрастной является реакция с Ni(II).

Изучение сорбции Ni(II) показало, что равновесие достигается за 15 мин. Для установления оптимальных условий определения никеля(II) изучена зависимость степени его извлечения от рН, объема раствора, а также от массы сорбента. Оптимальными являются объем раствора ≤ 30 см³, величина рН $3,8 \pm 0,1$, масса сорбента ≥ 0,05 г. В этих условиях степень извлечения ≤ $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ Ni(II) составляет ≥ 93%, а максимальный коэффициент концентрирования 600 см³/г. Найдено, что максимальная емкость сорбента по Ni(II) составляет $2,7 \cdot 10^{-6}$ моль/г при емкости по $Zn(ПАН)_2$ – $2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/г. Методом атомной адсорбции установлено, что при взаимодействии Ni(II) с $Zn(ПАН)_2$ -СП ионы Zn(II) количественно переходят в раствор. То есть, обменное взаимодействие Ni(II) с иммобилизованным $Zn(ПАН)_2$ можно представить в виде реакции



Исходя из этого, при рН ≤ 4,5 в отсутствие Ni(II) сорбент окрашен в лимонно-желтый цвет, а при увеличении концентрации никеля в растворе окраска модифицированного сорбента изменяется от оранжевой до красно-фиолетовой (рис.3, 3, 4). Ввиду этого $Zn(ПАН)_2$ -СП можно использовать для визуально-тестового определения Ni(II) в воде.

Для приготовления цветной шкалы 10 см³ раствора, содержащего 0; 0,15; 0,3; 0,6; 1,2 или 6,0 мкг Ni(II) и 0,1 см³ ацетатного буферного раствора (рН 3,8), перемешивали с 0,05 г $Zn(ПАН)_2$ -СП ($a = 2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/г) в течение 15 мин. Сорбент отделяли декантацией и хранили влажным без доступа воздуха. Приготовленная таким образом цветная шкала устойчива в течение 8 м-цев. Для удобства использования теста в полевых условиях с помощью программы Microsoft Power Point был приготовлен имитат цветной шкалы. Предел обнаружения Ni(II) равен 0,003 мг/дм³ (объем пробы

30 см³), что составляет 1/30 ПДК для питьевых вод (0,1 мг/дм³) [14] и 1/6 гигиенического норматива ВОЗ (0,02 мг/дм³) [15]. При содержании Ni(II) ≥ 0,15 мкг в пробе ошибка определения не превышала 30 %. Кобальт при концентрации ≤ 0,01 мг/дм³ медленно взаимодействует с Zn(ПАН)₂ – СП и не мешает определению Ni(II). Мешающее влияние Cu(II) устраняли введением 1·10⁻³ моль/дм³ тиосульфата натрия.

Разработанный визуальный тест позволяет определять концентрацию Ni(II), не связанного в комплексные соединения с органическими веществами природных вод. В питьевой воде при pH < 6 Ni(II) находится в виде аква-ионов [16], что позволяет определять его суммарное содержание без предварительной пробоподготовки.

Определение общей концентрации Ni(II) в водопроводной воде. В пробы воды объемом 10 см³, содержащей 0,25 и 0,6 мкг Ni(II), добавляли по 0,1 см³ 0,1 моль/дм³ раствора Na₂S₂O₃ и ацетатного буфера с pH 3,8. Растворы перемешивали с 0,05 г Zn(ПАН)₂ – СП в течение 15 мин. Сорбенты отделяли декантацией. Концентрацию Ni(II) в пробах определяли, сравнивая окраску сорбента со стандартной шкалой. Найдено никеля соответственно 0,3 ± 0,1 и 0,6 ± 0,2 мкг.

Таким образом, разработанная методика характеризуется удовлетворительной точностью и воспроизводимостью и может быть использована для полуколичественного визуально-тестового определения никеля при содержании его в питьевой воде на уровне и ниже ПДК.

Работа была частично поддержана Международной Соросовской Программой поддержки образования в области точных наук (ISSEP), гранты № SPU073063 и APU073033.

Резюме. Досліджено адсорбцію силікагелем 4-(2-піридилазо)-2-нафтолу та його комплексу з Zn(II) з органічних розчинників. Запропоновано твердофазний реагент для візуально-тестового визначення ≥ 3 мкг/дм³ Ni(II) в питній воді. Іони Co(II) при вмісті у воді нижче ГДК не заважають визначенню Ni(II). Вплив Cu(II) усували введенням 1·10⁻³ моль/дм³ тиосульфату натрію.

O.A. Zaporozhets, N.I. Petruniok, E.V. Kalinichenko, V.V. Sukhan

VISUAL TEST METHOD OF NI (II) DETERMINATION BASED ON SILICA GEL LOADED WITH ZINC 4-(2-PYRIDYLAZO)-2-NAPHTHOLATE.

Summary

The adsorption of 4-(2-pyridylazo)-2-naphthol and its complex with Zn(II) onto silica gel surface was studied. The solid phase reagent for ≥ 3 ppb Ni(II) visual test determination was proposed. The Co(II) ions at MAC level and Cu(II) in the presence of ≥ 1·10⁻³ mol/dm³ thiosulphate do not interfere with the Ni(II) determination.

Kyiv Taras Shevchenko
National University, Ukraine

1. *Золотов Ю.А.* // Вест. АН СССР. – 1991. – 46, № 11. – С.63.
2. *Островская В.М.* // Журн. аналит. химии. – 1996. – 51, №9. – С.987 – 992.
3. *Саввин С.Б., Михайлова А.В.* // Там же – 1996. – 51, №1. – С.49 – 56.
4. *Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В.* // Успехи химии. – 1997. – 66, №7. – С.702 – 712.
5. *Морозко С.А., Иванов В.М.* // Журн. аналит. химии. – 1995. – 50, №6. – С.629 – 635.
6. *Лурье Ю.Ю.* // Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
7. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 503 с.
8. *Рунов В.К.* // Рос. хим. журн. – 1994. – 38 – С.36 – 41.
9. *Иванов А.В., Фигуровская В.Н., Иванов В.М.* // Вест. Моск. ун-та, Сер. Хим. – 1992. – 33, №6. – С.570 – 576.
10. *Gilles C.H., MacEwan T.N., Nakhwa S.H., Smith D.* // J. Chem. Soc. – 1960. – №9. – С. 3973 – 3993.
11. *Иванов В.М.* Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. – М.: Наука, 1982. – 230 с.
12. *Бишоп Э.* Индикаторы. – В 2 т. – М.: Мир, 1976. – Т.1. – 496 с.
13. *Брыкина Г.Д., Марчак Т.В., Крысина Л.С., Белявская Т.А.* // Журн. аналит. химия. – 1983. – 38, №8. – С. 1463 – 1466.
14. *ГОСТ 2874 – 82.* Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством. – М.: Изд-во стандартов. – 243 с.
15. *Фомин Г.С.* // Энциклопедический справочник. – М.: Протектор, 1995. – 624 с.
16. *Роева Н.Н., Ровинский Ф.Я., Кононов Э.Я.* // Журн. аналит. химии. – 1996. – 51, №4. – С.384 – 397.

Нац. ун-т им. Тараса Шевченко,
г. Киев, Украина

Поступила 22.11.98