

НОВАЯ ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНАЯ И ЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

И. В. КАЧАНОВИЧ¹⁾, В. В. ЕГОРОВ^{2), 3)}, Е. М. РАХМАНЬКО²⁾

¹⁾Государственная лаборатория пробирного анализа УП «Унидрагмет БГУ»,
ул. Курчатова, 1, 220108, г. Минск, Республика Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь

³⁾Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Республика Беларусь

Изучена анионообменная экстракция роданидных комплексов цинка, кобальта(II), меди(II), кадмия, ртути(II), никеля растворами пикрата N,N-дидецил-N-[2-(дидециламино)этил]-декан-1-аммония в толуоле, декане, октане, хлороформе и четыреххлористом углероде. Рассчитаны условные константы обмена пикрат- и роданид-ионов на роданидные комплексы перечисленных металлов. На основе полученных данных разработана простая, экспрессная и чувствительная экстракционно-фотометрическая методика определения кобальта, которая базируется на количественной экстракции кобальта(II) из фонового раствора роданида аммония в концентрации 0,1 моль/л и измерении оптической плотности экстракта при 630 или 325 нм. В случае необходимости возможно 100-кратное предварительное концентрирование кобальта. Диапазон определяемых концентраций кобальта составляет 0,1–4,0 млн⁻¹ (без концентрирования) и 1,0–40,0 млрд⁻¹ (с предварительным концентрированием). Ошибка определения не превышает 3 % относительных без концентрирования, 12 % относительных с концентрированием. Определению кобальта не мешают 1000-кратные количества никеля, кадмия, марганца(II), свинца(II), хрома(III), железа(II), а также магния, кальция, бария, калия, натрия, лития.

Ключевые слова: анионообменная экстракция; роданидные комплексы кобальта(II); амин-четвертичная аммониевая соль; экстракционно-фотометрическая методика; предварительное концентрирование.

Образец цитирования:

Качанович И. В., Егоров В. В., Рахманько Е. М. Новая высокоселективная и чувствительная экстракционно-фотометрическая методика определения кобальта // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 1. С. 31–42.

For citation:

Kachanovich I. V., Yagorau U. U., Rakhmanko Y. M. New high-selective and sensitive extraction-photometric method for determination of cobalt. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 1. P. 31–42 (in Russ.).

Авторы:

Ирина Викторовна Качанович – инженер-химик.
Владимир Владимирович Егоров – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры аналитической химии химического факультета²⁾, заведующий лабораторией ионометрии и химической метрологии³⁾.
Евгений Михайлович Рахманько – доктор химических наук, профессор; заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета.

Authors:

Iryna Kachanovich, chemical engineer.
marysia99@mail.ru
Uladzimir Yagorau, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry^b, head of the laboratory of ionometry and chemical metrology^c.
Yauheni Rakhmanko, doctor of science (chemistry), full professor; head of the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

NEW HIGH-SELECTIVE AND SENSITIVE EXTRACTION-PHOTOMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF COBALT

I. V. KACHANOVICH^a, U. U. YAGORAU^{b, c}, Y. M. RAKHMANKO^b

^aAssay State Laboratory of Republican Unitary Scientific and Production Enterprise «Unidragmet BGU»,
Kurchatov street, 1, 220108, Minsk, Republic of Belarus

^bBelarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Republic of Belarus

^cResearch Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,
Leningradskaya street, 14, 220006, Minsk, Republic of Belarus

Corresponding author: marysia99@mail.ru

Anion-exchange extraction of thiocyanate complexes of zinc, cobalt(II), copper(II), cadmium, mercury(II), nickel with N,N-didecyl-N-[2-(didecylamino)ethyl]-decan-1-aminium picrate in different solvents has been investigated. Toluene, decane, octane, chloroform and carbon tetrachloride were used as solvents. The conditional exchange constants of picrate and thiocyanate ions to thiocyanate complexes of mentioned above metals are obtained. It is found that decane and octane are the best solvents for the extraction of cobalt(II) thiocyanate complexes. The simple high-sensitive and express method for determination of cobalt(II) has been proposed. The method is based on quantitative extraction of cobalt(II) from 0.1 mol/l thiocyanate background solution and measuring the extract absorbance at either 630 or 325 nm. 100-fold pre-concentration is possible. The range of cobalt(II) concentration to be determined is 0.1–4.0 ppm without pre-concentration and 1.0–40.0 ppb with pre-concentration. The determination error is not more than 3 % rel. without pre-concentration and not more than 12 % rel. with pre-concentration. 1000-fold excess of nickel, cadmium, manganese(II), lead(II), chrome(III), ferrum(II), as well as magnesium, calcium, barium, potassium, sodium, lithium does not affect cobalt determination.

Key words: anion-exchange extraction; thiocyanate complexes of cobalt(II); amine-quaternary aminium salt; extraction-photometric method; pre-concentration.

Введение

Актуальность разработки простых, экспрессных и чувствительных методик определения кобальта обусловлена широким использованием этого металла в промышленности, с одной стороны, и его высокой токсичностью – с другой [1]. Несмотря на развитие атомно-спектральных методов определения кобальта, не утратил значения экстракционно-фотометрический метод, который не требует дорогостоящего оборудования, прост в исполнении и доступен для небольших производственных и агрохимических лабораторий.

В связи с указанными обстоятельствами весьма привлекательной является экстракция кобальта в виде роданидных комплексов, которые имеют характерный спектр поглощения и хорошо извлекаются из водной фазы различными экстрагентами [2]. Хотя роданидный метод определения кобальта известен более ста лет и находит настолько широкое практическое применение, что выделяется как самостоятельное направление в аналитической химии кобальта [3], его возможности постоянно расширяются за счет использования новых экстрагентов.

В последние годы разработан ряд экстракционно-фотометрических методик определения кобальта в роданидных растворах [4–7]. В частности, в [4] описана методика, основанная на экстракции в дихлорэтано тройного комплекса кобальта с тиоцианатом и бромидом метилтиазолилдифенилтетразолия; в [5] предложена методика, основанная на экстракции тиоцианата кобальта(II) толуольным раствором N-октилацетамида в присутствии хлорида цетилпиридиния ($\lambda_{\max} = 625$ нм), которая отличается очень высокой чувствительностью (нижний предел обнаружения (DL) равен 15 млрд⁻¹) и применяется для анализа почв.

В [6] приведена экстракционно-фотометрическая методика определения железа(III) и кобальта(II) при их совместном присутствии с использованием системы вода – диантипирилметан – нафталин-2-сульфокислота – тиоцианат-ион. Закон Бэра выполняется в интервале 2–15 мг/л кобальта. В [7] описана проточно-инжекционная экстракционно-фотометрическая методика определения цинка и кобальта(II) в сложных по составу пробах, основанная на образовании ионных ассоциатов их анионных тиоцианатных комплексов с катионом малахитового зеленого. Методика отличается хорошей чувствительностью (DL = 20 млрд⁻¹), высокой производительностью (120 проб/ч) и применяется для определения цинка и кобальта в природных водах, почве, летучей золе, моче, пиве и фармацевтических препаратах. Однако существенным недостатком всех указанных выше экстракционных систем является использование токсичных растворителей (толуол, дихлорэтан).

Широкие возможности определения многих металлов в форме анионных комплексов открывает анионообменная экстракция четвертичными аммониевыми солями (ЧАС) [8]. Установлено [9], что экстрагируемость анионных комплексов металлов, как правило, возрастает при использовании мало-полярных растворителей, однако практическому использованию таких растворителей, в частности алифатических углеводородов, препятствует низкая растворимость высших ЧАС. В настоящей работе использованы специально синтезированные экстрагенты – соли N,N-дидецил-N-[2-(дидециламино)этил]-декан-1-аммония (амин-ЧАС), хорошо растворимые в алифатических углеводородах. Изучены закономерности анионообменной экстракции роданидных комплексов кобальта, цинка, кадмия, ртути, никеля, меди и предложена экстракционно-фотометрическая методика определения кобальта, отличающаяся высокой селективностью и чувствительностью.

Экспериментальная часть и расчеты

Реагенты. N,N-дидецил-N-[2-(дидециламино)этил]-декан-1-аммония иодид (А) синтезировали ступенчатым алкилированием этилендиамина иодистым децилом в соответствии с [10]. Основное вещество очищали в экстракционной системе октан – диметилформамид согласно [11]. Содержание четвертичного азота в полученном соединении устанавливали потенциометрическим титрованием иодида стандартным раствором нитрата серебра в среде изопропилового спирта. Содержание третичного азота определяли потенциометрическим титрованием хлорной кислотой в среде ледяной уксусной кислоты. Найденные различия в содержании четвертичного и третичного азота не превышали 0,5 %. Содержание основного вещества составляло не менее 98 %.

N,N-дидецил-N-[2-(дидециламино)этил]-декан-1-аммония пикрат (В), использовавшийся для определения констант анионного обмена, получали трехкратной обработкой раствора (А) в изучаемом органическом растворителе водным раствором пикрата натрия при pH 9–10, взятым в полуторакратном избытке, с последующим 3–5-кратным промыванием органической фазы слабощелочным водным раствором (pH $\approx$ 10) до постоянства оптической плотности водной фазы.

Пикрат натрия получали путем нейтрализации 0,1 N гидроксида натрия пикриновой кислотой. N,N-дидецил-N-[2-(дидециламино)этил]-декан-1-аммония роданид (С), использовавшийся в качестве экстрагента для экстракционно-фотометрического определения кобальта, получали трехкратной обработкой раствора (А) в концентрации 10^{-3} моль/л в декане 10^{-3} моль/л водным раствором роданида натрия в концентрации 10^{-3} моль/л при pH 8–9.

В качестве растворителей (В) в экстракционных системах использовались: хлороформ и четыреххлористый углерод квалификации «ч. д. а.», которые предварительно перегонялись; толуол «для спектроскопии», применявшийся без предварительной очистки; алифатические углеводороды – октан, декан марки «ч. д. а.», которые очищались от примесей гидрофобных полярных веществ обработкой концентрированной серной кислотой с последующим промыванием водой до нейтральной реакции.

Растворы солей изучаемых металлов получали в результате растворения металлических цинка и кобальта в соляной кислоте, никеля и кадмия – в азотной кислоте, нитрата ртути(II) и хлорида меди(II) – в дистиллированной воде, подкисленной азотной и соляной кислотами соответственно. Все используемые реактивы были марки «ч. д. а.». Общая исходная концентрация ионов металлов в условиях эксперимента составляла $1 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Для приготовления фонового раствора лиганда использовался роданид натрия марки «ч. д. а.», который очищали от примесей тяжелых металлов, главным образом железа, экстракцией толуольным раствором роданида тринионлоктадециламмония и перекристаллизовывали.

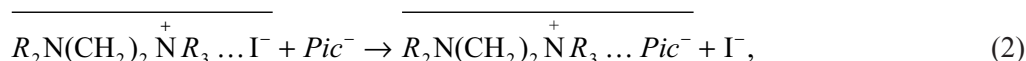
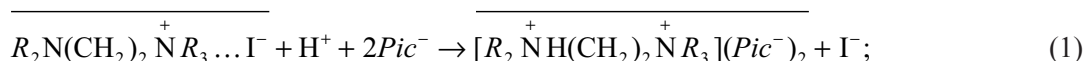
В целях поддержания pH 7,05 применялся гидроксиламинный буферный раствор, содержащий NH_2OH в концентрации 1 моль/л и $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ в концентрации 0,1 моль/л в соотношении 1 : 1.

При изучении мешающего влияния посторонних ионов на экстракцию роданидных комплексов перечисленных выше металлов в работе использовались хлорид бария, хлорид стронция моногидрат, хлорид магния гексагидрат, хлорид кальция гексагидрат, хлорид лития, хлорид натрия, хлорид марганца(II), хлорид железа(II), хлорид хрома(III), нитрат свинца(II) квалификации «ч. д. а.».

Исследование ионообменных равновесий. Органическая фаза экстракционной системы представляла собой растворы пикрата либо роданида амин-ЧАС в концентрации $(0,94\text{--}6,64) \cdot 10^{-4}$ моль/л в индивидуальных растворителях. Водная фаза включала в себя $1 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л металла, гидроксиламинный буферный раствор, роданид, концентрация которого варьировалась в пределах $1 \cdot 10^{-3}$ –1,0 моль/л. В случае экстракции цинка, кобальта и меди из-за их чрезвычайно высокого сродства с фазой ЧАС использовались системы с обращенной фазой, где в качестве экстрагента использовался (С), а в водную фазу вводился пикрат натрия известной концентрации при фиксированной концентрации лиганда. Концентрация

пикрата натрия в водной фазе находилась в пределах $4,3 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Соотношение объемов фаз составляло 1:1. Экстракцию проводили в пробирках с пришлифованными пробками при $T = 273 \pm 0,5$ К при постоянном встряхивании. После установления температурного и экстракционного равновесия обе фазы фотометрировались в кюветах с толщиной слоя $l = 10,0$ мм на спектрофотометре СФ-26 относительно холостого опыта при длине волны 410 нм.

Наличие в молекуле амин-ЧАС третичного и четвертичного атомов азота позволяет регулировать количество ионогенных центров в молекуле экстрагента путем изменения pH. Сказанное иллюстрирует рис. 1, на котором приведена зависимость оптической плотности $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л раствора (B) в толуоле от pH водной фазы, содержащей пикрат-ион ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Участкам 1 и 2 на рис. 1 соответствует протекание следующих анионообменных процессов:



где R – децил.

При $pH > 7$ протонирование аминного азота подавляется и ионообменные свойства проявляет только четвертичный атом азота. В кислых же средах за счет протонирования аминного азота соединение имеет два обменных центра, способных к присоединению анионов, чему соответствует двукратное увеличение оптической плотности органической фазы (см. рис. 1).

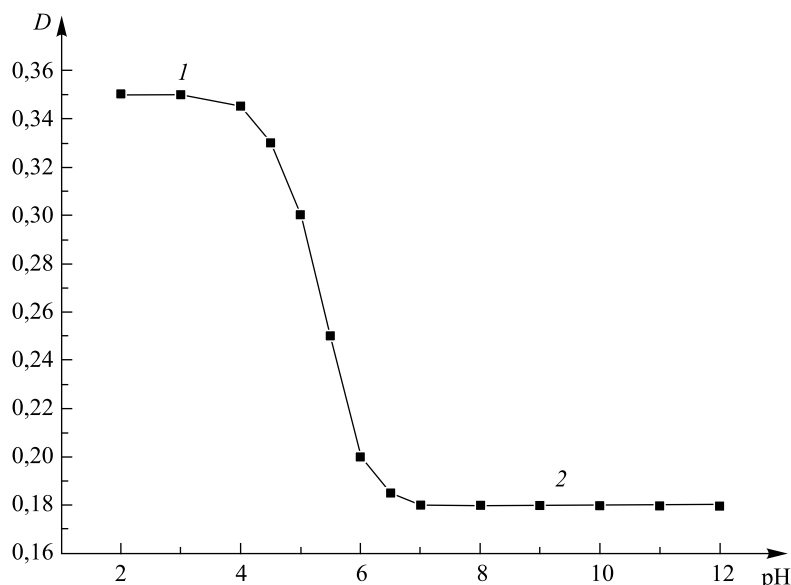


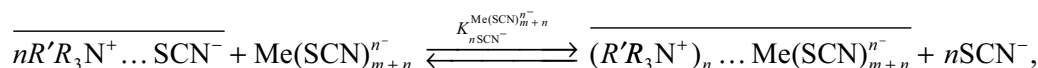
Рис. 1. Зависимость оптической плотности (D) $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л раствора (B) в толуоле от pH водной фазы ($C_{0, Pic^-} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л):
1 и 2 – области pH, отвечающие ионообменным процессам, описываемым уравнениями (1) и (2) соответственно

Fig. 1. The dependence of absorbance on aqueous phase pH (D) for (B) $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l toluene solution ($C_{0, Pic^-} = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l):
1 and 2 – the pH regions for the ion exchange processes described by the equations (1) and (2) correspondingly

Изучение экстракции роданидных комплексов металлов растворами (B) в различных растворителях проводилось при pH 7,05, что соответствует анионообменной экстракции по одному центру.

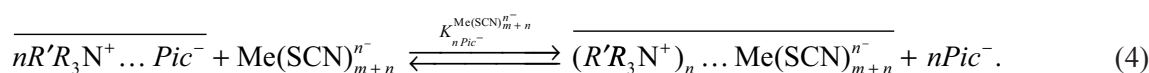
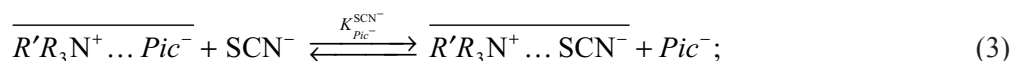
Расчет констант ионообменных равновесий. Анионообменная экстракция роданидных комплексов металлов осуществляется, как правило, на фоне значительных концентраций роданид-иона, который, будучи достаточно гидрофобным, выступает в качестве конкурента по отношению к роданидно-му комплексу металла. Поэтому величина константы обмена роданида на экстрагируемый комплекс

является одной из важнейших характеристик подобных экстракционных систем, во многом определяющей возможности и границы их практической применимости. В общем случае ионообменное равновесие в изученных нами системах описывается уравнением



где R' – N-[2-(дидециламино)этил].

Однако непосредственное определение констант обмена роданид-иона на комплексный анион в большинстве случаев весьма затруднительно вследствие сильного смещения ионообменного равновесия вправо и сложности определения с приемлемой точностью низких концентраций металла в водной фазе и роданида – в органической. Поэтому искомые значения констант обмена роданида на роданидные комплексы металлов устанавливались методом промежуточного обмена на пикрат-ион [12; 13]. С этой целью изучался обмен пикрата на роданид и роданидные комплексы металлов:



Вследствие более высокой гидрофобности пикрата по сравнению с роданидом равновесная концентрация пикрат-иона в органической фазе достаточно высока и может быть легко найдена экспериментально даже в системах, содержащих наиболее гидрофобные роданидные комплексы металлов. Кроме того, интенсивное поглощение пикрата в видимой области спектра сильно упрощает определение концентраций компонентов в фазах экстракционной системы. Фотометрически (при $\lambda = 410$ нм) измерялись оптическая плотность пикрат-иона в водной фазе и концентрация его ионного ассоциата с ионообменником в органической фазе. Равновесные концентрации остальных компонентов рассчитывались по разности с учетом стехиометрии обменного процесса.

Поскольку точное определение концентрации экстрагируемого комплекса $Me(SCN)_{m+n}^{n-}$ в водной фазе весьма затруднительно, определялись условные константы обмена K_{nPic}^{Me} :

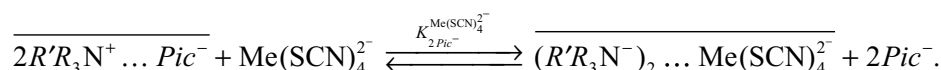
$$K_{nPic}^{Me} = \frac{\overline{C}_{(R'R_3N^+)_n Me(SCN)_{m+n}^{n-}} \cdot C_{Pic^-}^n}{\overline{C}_{R'R_3N^+ Pic^-}^n \cdot C_{Me}}, \quad (5)$$

где $\overline{C}_{(R'R_3N^+)_n Me(SCN)_{m+n}^{n-}}$; $\overline{C}_{R'R_3N^+ Pic^-}^n$ – равновесные концентрации соответствующих ионных ассоциатов в органической фазе; C_{Pic^-} , C_{Me} – равновесная концентрация пикрат-иона и общая равновесная концентрация металла в водной фазе соответственно.

Состав экстрагируемых комплексов металлов устанавливался методом билогарифмических зависимостей коэффициентов распределения металлов от обратных коэффициентов распределения пикрат-ионов. Логарифмируя уравнение (5), получаем

$$\lg K_{nPic}^{Me(SCN)_{m+n}^{n-}} - n \lg \frac{C_{Pic^-}}{\overline{C}_{R'R_3N^+ Pic^-}} = \lg \frac{\overline{C}_{(R'R_3N^+)_n Me(SCN)_{m+n}^{n-}}}{C_{Me}}. \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что график билогарифмической зависимости коэффициентов распределения металлов от обратных коэффициентов распределения пикрат-иона представляет собой прямую с тангенсом угла наклона, равным модулю заряда комплекса. Было установлено, что полученные экспериментальные данные удовлетворительно описываются линейными зависимостями только при $n = 2$ (рис. 2), что свидетельствует об экстракции двухзарядных комплексов металлов. Таким образом, уравнение анионообменной реакции (3) принимает вид



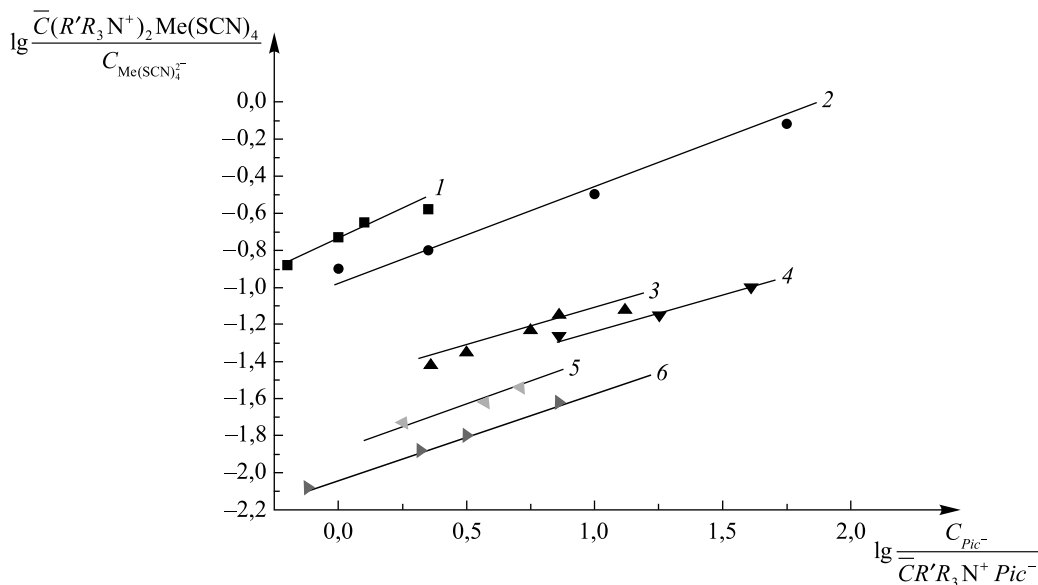


Рис. 2. Билогарифмическая зависимость коэффициента распределения металла от обратного коэффициента распределения пикрат-иона:

1 – Cu; 2 – Zn; 3 – Co; 4 – Cd; 5 – Ni; 6 – Hg

($C_{0,(B)} = (0,94-6,64) \cdot 10^{-4}$ моль/л, растворитель – декан)

Fig. 2. Bilogarithmic dependence of metal partition coefficient on inversed picrate partition coefficient:

1 – Cu; 2 – Zn; 3 – Co; 4 – Cd; 5 – Ni; 6 – Hg

($C_{0,(B)} = (0.94-6.64) \cdot 10^{-4}$ mol/l, decane as solvent)

Поскольку в условиях выполнения эксперимента фоновая концентрация роданид-ионов достаточно высокая, то пикрат-ион может вытесняться в водную фазу не только роданидными комплексами металла, но и самим роданидом. Поэтому расчет равновесных концентраций металла в водной и органической фазах проводился по формулам:

$$C_{Me} = C_{Me}^0 - \frac{C_{Pic^-}}{2} + \frac{\alpha}{2};$$

$$\overline{C_{Me(SCN)_4^{2-}}} = C_{Pic^-} - \frac{\alpha}{2},$$

где C_{Me}^0 – начальная концентрация металла в водной фазе; α – концентрация пикрат-ионов в водной фазе, обусловленная их вытеснением из фазы ионообменника роданид-ионами, в соответствии с уравнением (3):

$$\alpha = K_{Pic^-}^{SCN^-} \cdot \frac{\overline{C_{SCN^-}} \cdot C_{Pic^-}}{C_{Pic^-}}.$$

Значения констант обмена пикрат- на роданид-ион $K_{Pic^-}^{SCN^-}$ приведены в табл. 1.

Значения условных констант обмена роданид-иона на роданидные комплексы металлов рассчитывались по формуле

$$K_{2SCN^-}^{Me} = K_{2Pic^-}^{Me} \cdot (K_{SCN^-}^{Pic^-})^2.$$

Условная константа $K_{nPic^-}^{Me}$ связана с константой равновесия ионообменного процесса (4) через коэффициент побочной реакции, характеризующий отношение суммарной равновесной концентрации всех форм металла в водной фазе к концентрации экстрагируемого комплекса:

$$K_{nPic^-}^{Me} = \frac{K_{nPic^-}^{Me(SCN)_{m+n}^{n-}}}{\beta};$$

$$\beta = \frac{C_{Me}^{общ}}{C_{Me(SCN)_{m+n}^{n-}}}.$$

Таблица 1

Константы обмена пикрата на роданид ($K_{Pic}^{SCN^-}$)
растворами (B) в различных растворителях

Table 1

Exchange constants of picrate on thiocyanate ($K_{Pic}^{SCN^-}$)
with (B) in different solvents

Растворитель	$K_{Pic}^{SCN^-}$
Толуол	$(3,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$
Декан	$(3,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$
Октан	$(3,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$
CCl_4	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$
$CHCl_3$	$(4,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$

При поддержании постоянной концентрации фона лиганда условная константа обмена является постоянной величиной для данной экстракционной системы. Следует отметить, что именно условная константа обмена представляет наибольший практический интерес, поскольку она количественно характеризует реальную эффективность экстракционного процесса и непосредственно может быть использована для расчета коэффициентов распределения и степени извлечения целевого компонента.

Результаты и их обсуждение

Зависимости условных констант обмена K_{2Pic}^{Me} от концентрации лиганда, полученные при экстракции солями (B) в декане, представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, ионообменное сродство роданидных комплексов металлов неодинаково зависит от концентрации лиганда. Это обусловлено различием констант устойчивости образующихся комплексов. Например, при низких концентрациях роданид-ионов (до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) условные константы обмена роданидных комплексов меди(II) и ртути(II), образующих сравнительно устойчивые комплексы, выше, чем условные константы обмена роданидных комплексов кобальта и кадмия, имеющих низкие

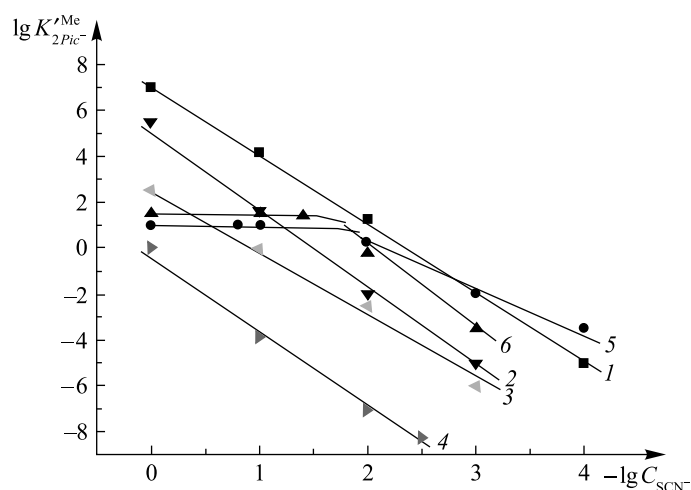
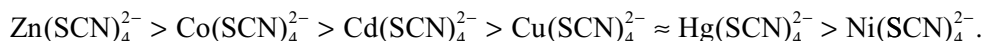


Рис. 3. Билогарифмическая зависимость условных констант обмена $K_{2Pic}^{Me(SCN)_4^-}$ от концентрации лиганда (растворитель – декан, $C_{0,(B)} = (0,94-6,64)$ моль/л):
1 – Zn; 2 – Co; 3 – Cd; 4 – Ni; 5 – Hg; 6 – Cu

Fig. 3. Bilogarithmic dependence of conventional exchange constants $K_{2Pic}^{Me(SCN)_4^-}$ on ligand concentration (decane was used as solvent, $C_{0,(B)} = (0.94-6.64)$ mol/l):
1 – Zn; 2 – Co; 3 – Cd; 4 – Ni; 5 – Hg; 6 – Cu

константы устойчивости. Однако при высоких концентрациях лиганда картина меняется на противоположную. Для концентраций роданид-иона выше $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л установлен следующий ряд экстрагируемости роданидных комплексов металлов декановым раствором (В):



Значения условных констант обмена роданид-ионов на роданидные комплексы металлов $K'_{2\text{SCN}}^{\text{Me}}$ в различных растворителях при высоких концентрациях лиганда ($\geq 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) приведены в табл. 2

Таблица 2

Условные константы обмена роданида на роданидные комплексы металлов ($K'_{2\text{SCN}}^{\text{Me}}$) растворами (С) в различных растворителях

Table 2

Conventional exchange constants of thiocyanate on metal thiocyanate complexes ($K'_{2\text{SCN}}^{\text{Me}}$) with (С) in different solvents

Металл	C_0, SCN^- , моль/л	Растворители				
		Декан	Октан	CCl_4	Толуол	CHCl_3
		Значение константы				
Zn	$5 \cdot 10^{-2}$	$(3,7 \pm 0,1) \cdot 10^{11}$	$(7,0 \pm 0,2) \cdot 10^{10}$	$(3,1 \pm 0,1) \cdot 10^9$	$(8,0 \pm 0,2) \cdot 10^8$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^5$
	$1 \cdot 10^{-1}$	$(3,4 \pm 0,1) \cdot 10^{12}$	$(7,0 \pm 0,2) \cdot 10^{11}$	$(2,8 \pm 0,1) \cdot 10^{10}$	$(5,6 \pm 0,2) \cdot 10^9$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^6$
Co	$5 \cdot 10^{-2}$	$(4,0 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(3,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(3,0 \pm 0,1) \cdot 10^2$
	$1 \cdot 10^{-1}$	$(6,0 \pm 0,2) \cdot 10^8$	$(3,5 \pm 0,1) \cdot 10^8$	—	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^3$
Hg	$5 \cdot 10^{-2}$	$(3,5 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(3,0 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^6$	—
	$1 \cdot 10^{-1}$	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(3,5 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^6$	—
Cu	$5 \cdot 10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^7$	—	$(7,9 \pm 0,2) \cdot 10^6$	$(4,6 \pm 0,1) \cdot 10^6$	—
	$1 \cdot 10^{-1}$	$(4,6 \pm 0,1) \cdot 10^7$	—	$(3,4 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^7$	—
Cd	$1 \cdot 10^{-1}$	$(7,0 \pm 0,2) \cdot 10^5$	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^5$	$(6,0 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^4$	—
	1,0	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^8$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^8$	$(3,5 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(4,0 \pm 0,1) \cdot 10^4$
Ni	$1 \cdot 10^{-1}$	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^4$	—	—	$(2,9 \pm 0,1) \cdot 10^3$	—
	1,0	$(4,6 \pm 0,1) \cdot 10^6$	—	—	$(5,7 \pm 0,2) \cdot 10^5$	—

Видно, что природа органического растворителя оказывает сильное влияние на сродство роданидных комплексов металлов с фазой жидкого анионообменника. Уменьшение сольватирующей способности растворителя приводит к увеличению экстрагируемости роданидных комплексов металлов. Константа обмена роданид-иона на роданидные комплексы изученных металлов возрастает в ряду хлороформ < толуол < четыреххлористый углерод < октан, декан.

Результатирующее увеличение условной константы обмена $K'_{2\text{SCN}}^{\text{Me}}$ при переходе от хлороформа к декану составляет 4–6 порядков. Таким образом, использование в качестве растворителей алифатических углеводородов обеспечивает более высокую степень извлечения металлов, чем при обычно используемых растворителях, что в ряде случаев открывает возможности их экстракционного концентрирования. В частности, при экстракции микроколичеств кобальта из раствора роданида в концентрации $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л раствором (С) в концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л в декане возможно 100-кратное концентрирование кобальта при степени извлечения > 99 %.

Перечисленные преимущества экстракционных систем, органическая фаза которых представляет собой раствор (С) в алифатических углеводородах, были использованы при разработке новой методики определения микроколичеств кобальта. Разработанная нами методика определения кобальта заключается в экстракции роданидного комплекса кобальта $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ декановым раствором (С) из водной фазы при pH 7,05 на фоне роданид-ионов в концентрации 0,1 моль/л. В органическую фазу извлекается ионный ассоциат состава $(R'R_3N^+)_2\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$, имеющий максимумы поглощения A при длинах волн 630 нм ($\epsilon = 3,1 \cdot 10^3$) и 325 нм ($\epsilon = 1,35 \cdot 10^4$) (рис. 4).

Использование в качестве растворителя декана, не поглощающего при 325 нм, дает возможность вести определение кобальта в УФ-области, что повышает чувствительность методики. Органическая фаза отбирается и фотометрируется относительно раствора сравнения, представляющего собой раствор (C) в декане. При этом в случае необходимости осуществляется концентрирование путем выбора соответствующего соотношения объемов фаз. Градуировочный график линейен в пределах концентраций кобальта 0,4–4,0 млн⁻¹ при $\lambda = 325$ нм и 1,0–20,0 млн⁻¹ при $\lambda = 630$ нм (рис. 5).

Определению кобальта не мешают 1000-кратные количества никеля, кадмия, марганца(II), свинца(II), хрома(III), железа(II) (табл. 3), а также Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , K^+ , Na^+ , Li^+ . Мешающее влияние цинка сказывается при его количествах, сопоставимых или более высоких по сравнению с обменной емкостью

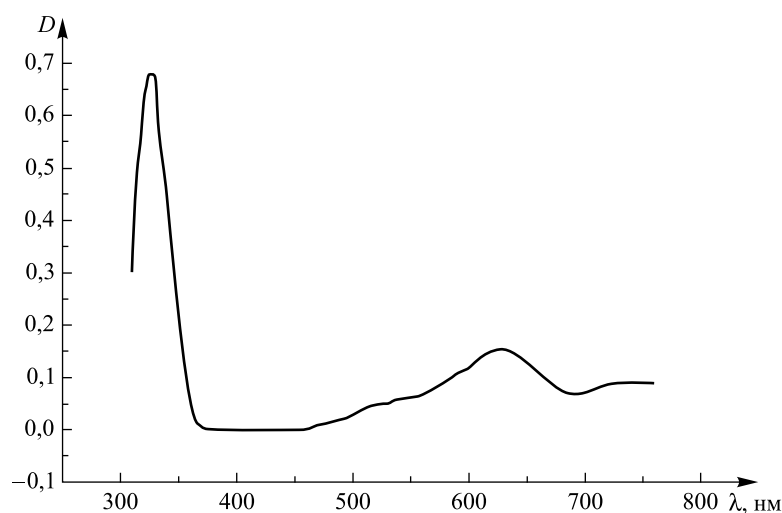


Рис. 4. Спектр поглощения ассоциата состава $(R'R_3N^+)_2Co(SCN)_4$ в декане ($C_{0,Co^{2+}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{0,SCN^-} = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, $\bar{C}_{0,(B)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Fig. 4. Absorbance spectrum of cobalt thiocyanate-extractant complex $(R'R_3N^+)_2Co(SCN)_4$ in decane ($C_{0,Co^{2+}} = 2 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $C_{0,SCN^-} = 1 \cdot 10^{-1}$ mol/l, $\bar{C}_{0,(B)} = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l)

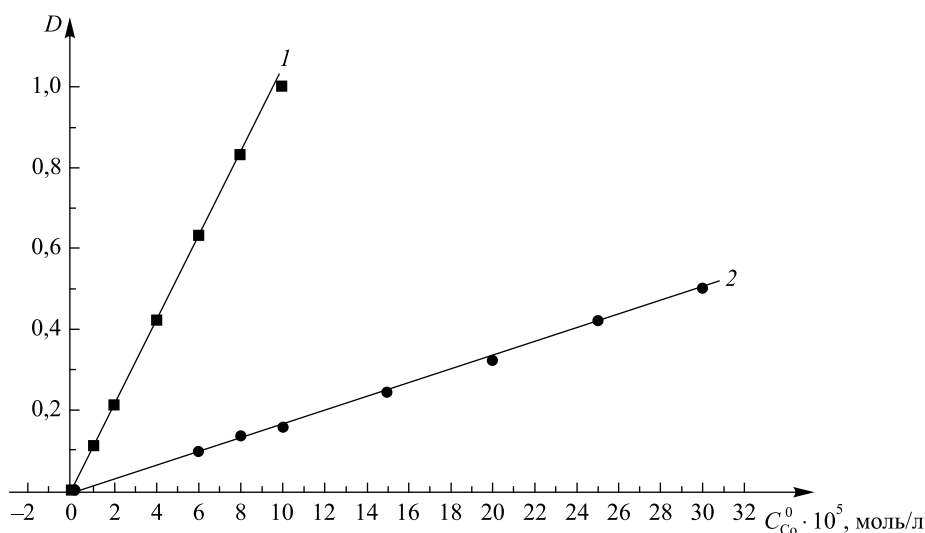


Рис. 5. Градуировочные графики для экстракционно-спектрофотометрического определения кобальта в виде ассоциата $(R'R_3N^+)_2Co(SCN)_4$ в декане ($C_{0,SCN^-} = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, $\bar{C}_{0,(C)} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л): 1 – $\lambda = 325$ нм, 2 – $\lambda = 630$ нм

Fig. 5. Calibration plots for extraction-spectrophotometric determination of cobalt thiocyanate-extractant complex $(R'R_3N^+)_2Co(SCN)_4$ in decane ($C_{0,SCN^-} = 1 \cdot 10^{-1}$ mol/l, $\bar{C}_{0,(C)} = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l): 1 – $\lambda = 325$ nm, 2 – $\lambda = 630$ nm

фазы экстрагента, и устраняется путем увеличения концентрации экстрагента или разбавления исследуемого раствора. Мешающее влияние меди(II) устраняется путем добавления в водный раствор двукратного по отношению к содержанию меди количества тиосульфата натрия.

Таблица 3

Мешающее влияние металлов на определение кобальта

$(\bar{C}_0(C) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{0,Co} = 5,9$ мкг/мл, $n = 5$, $P = 0,95$)

Table 3

Heavy metals influence on the cobalt determination

$(\bar{C}_0(C) = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $C_{0,Co} = 5.9$ µg/ml, $n = 5$, $P = 0.95$)

Мешающий ион	$\frac{C_{Me}}{C_{Co}}$	Найдено Co, мкг/мл	Δm , %
Ni ²⁺	100	5,84 ± 0,18	-1,0
	500	5,94 ± 0,15	+0,8
	1000	5,96 ± 0,20	+1,0
Cd ²⁺	100	5,90 ± 0,10	0
	500	5,86 ± 0,14	-0,7
	1000	5,80 ± 0,17	-1,7
Mn ²⁺	100	5,88 ± 0,16	-0,3
	500	5,97 ± 0,20	+1,3
	1000	6,00 ± 0,22	+1,7
Pb ²⁺	100	5,90 ± 0,10	0
	500	5,88 ± 0,14	-0,7
	1000	5,79 ± 0,21	-1,8
Cr ²⁺	100	5,94 ± 0,18	+1,3
	500	5,98 ± 0,32	+1,4
	1000	6,00 ± 0,40	+1,7
Fe ³⁺	100	5,87 ± 0,18	-0,6
	500	5,93 ± 0,16	+0,6
	1000	5,95 ± 0,34	+1,0
Cu ²⁺	10	5,94 ± 0,24	+0,8
	50	5,98 ± 0,48	+1,6
	100	6,10 ± 0,58	+3,4

Пределы определяемых концентраций кобальта при работе в видимой ($\lambda = 630$ нм) и УФ ($\lambda = 25$ нм) областях спектра составляют 0,25–0,0 и 0,1–4,0 млн⁻¹ (без концентрирования) и 2,5–200,0 и 1–40 млрд⁻¹ (с предварительным 100-кратным концентрированием). Продолжительность определения 15–20 мин (без учета пробоподготовки). Результаты определения кобальта в модельных растворах приведены в табл. 4. Измерения оптической плотности органической фазы для образцов 1–4 проводились при $\lambda = 325$ нм, для образцов 5–6 – при $\lambda = 630$ нм (см. табл. 4).

Ниже приведен пример определения содержания кобальта в сплавах на железной основе марки Н29К18.

Навеску сплава массой около 0,1 г, взвешенную с точностью до $\pm 0,0002$ г, растворяют в 5 мл «царской водки», количественно переносят в мерную колбу объемом 250 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Аликвоту полученного раствора объемом 1–2 мл вносят в пробирку объемом 25 мл с пришлифованной пробкой, добавляют 1 мл раствора NH₄SCN в концентрации 1 моль/л, 1 мл гидроксиламинного буферного раствора (pH 7,05), доводят объем водной фазы до 10 мл и вносят 10 мл (А)

в концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л деканового раствора роданида. Пробирку встряхивают в течение 1 мин. После расслоения фаз органическую фазу отбирают и фотометрируют при $\lambda = 630$ или 325 нм относительно раствора сравнения. Результаты анализа вышеуказанных сплавов приведены в табл. 5.

Таблица 4

Результаты определения кобальта в модельных растворах ($n = 5$, $P = 0,95$)

Table 4

Determination of cobalt in standardized test solutions ($n = 5$, $P = 0.95$)

№ образца	Введено кобальта, мкг/л	Найдено кобальта, мкг/л	
		Без предварительного концентрирования	С предварительным 100-кратным концентрированием
1	1,20	—	$1,12 \pm 0,08$
2	5,9	—	$6,1 \pm 0,3$
3	36,0	—	32 ± 5
4	118,0	116 ± 4	—
5	472,0	470 ± 3	—
6	3540,0	3420 ± 38	—

Таблица 5

Результаты анализа сплавов на железной основе марки Н2918 ($n = 5$, $P = 0,95$), $\lambda = 630$ нм

Table 5

Determination of cobalt in iron-base alloys ($n = 5$, $P = 0.95$), $\lambda = 630$ nm

Содержание кобальта, %	
По паспорту	Найдено
24,2	$24,35 \pm 0,15$
20,2	$19,96 \pm 0,18$
14,4	$14,51 \pm 0,22$

Результаты определения кобальта в модельных растворах и стандартных образцах сплавов цветных металлов продемонстрировали хорошую точность и воспроизводимость предложенной методики. Открытие кобальта составило 98,8–100,6 %; относительное стандартное отклонение не превышало 3 % относительных.

Библиографические ссылки

1. Коган В. Ю., Петухова Н. Е. Кобальт. Программа ООН по окружающей среде / под ред. Н. Ф. Измерова М., 1986.
2. Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я. Кобальт и никель. М., 1975.
3. Пятницкий И. В. Аналитическая химия элементов. Кобальт. М., 1965.
4. Kamburova M., Alexandrov A. The determination of cobalt in soils by means of thiazolylblue tetrazolium bromide // Anal. Chem. 1998. Vol. 43, № 6. P. 1021–1026.
5. Chikhalikar S., Patel K. S. Extractive spectrophotometric determination of cobalt // Anal. Chem. 1998. Vol. 43, № 2. P. 209–214.
6. Денисова С. А., Леснов А. Е., Петров Б. И. Экстракционно-фотометрическое определение ионов железа и кобальта с использованием системы вода – диантипирилметан – нафталин-2-сульфокислота – тиоцианат-ион // Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004 : тез. докл. седьмой конф. (Новосибирск, 11–16 окт. 2004 г.). Новосибирск, 2004. Т. 1. С. 214.
7. Aggarwal S. G., Patel K. S. Flow injection analysis of zinc and cobalt in beverages, biological, environmental and pharmaceutical samples // Fresenius' J. Anal. Chem. 1998. Vol. 362, № 7/8. P. 571–576.
8. Рахманько Е. М., Качанович И. В., Тью Ван Биен. Анионообменная экстракция роданидных комплексов цинка солями ДДАЭ-β-ТДА из нейтральных сред // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 35, № 9. С. 2454–2457.
9. Рахманько Е. М. Физико-химические основы применения экстракции солями высших четвертичных аммониевых оснований в анализе : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.04 ; 02.00.02. Минск, 1994.
10. Полищук С. В., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л. Соли диалкиламиноэтил-β-триалкиламмония – новые экстрагенты металлов // Докл. АН БССР. 1987. Т. 31, № 7. С. 640–643.

11. Способ очистки солей высших четвертичных аммониевых оснований, содержащих от 20 до 50 атомов углерода : а. с. SU 702003 / Г. Л. Старобинец [и др.]. Оpubл. 05.12.1979.
12. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Сорока Ж. С. Применение кислотных красителей для определения констант анионообменных экстракционных равновесий // Журн. неорг. химии. 1978. Т. 23, № 6. С. 1628–1631.
13. Рахманько Е. М., Гулевич А. Л., Старобинец Г. Л. Метод определения констант анионообменной экстракции высокогидрофобных анионов солями четвертичных аммониевых оснований // Докл. АН БССР. 1980. Т. 24, № 11. С. 1015–1017.

References

1. Kogan V. Yu., Petukhova N. E. Kobal't. Programma OON po okruzhayushchei srede [Cobalt. United Nations Environmental Programme]. Ed. by N. F. Izmerova. Mosc., 1986 (in Russ.).
2. Perel'man F. M., Zvorykin A. Ya. Kobal't i nikel' [Cobalt and nickel]. Mosc., 1975 (in Russ.).
3. Pyatnitskii I. V. Analiticheskaya khimiya elementov. Kobal't [Analytical Chemistry of Elements. Cobalt]. Mosc., 1965 (in Russ.).
4. Kamburowa M., Alexandrov A. The determination of cobalt in soils by means of thiazolylblue tetrazolium bromide. *Anal. Chem.* 1998. Vol. 43, No. 6. P. 1021–1026.
5. Chikhalikar S., Patel K. S. Extractive spectrophotometric determination of cobalt. *Anal. Chem.* 1998. Vol. 43, No. 2. P. 209–214.
6. Denisova S. A., Lesnov A. E., Petrov B. I. Ekstraktsionno-fotometricheskoe opredelenie ionov zheleza i kobal'ta s ispol'zovaniem sistemy voda – diantipirilmethan – naftalin-2-sul'fokislota – tiotsianat-ion [Extraction-photometric determination of ferrum and cobalt ions with the use of system aqua – diantipyrylmethane – naphthalene-2-sulphonic acid – thiocyanate ion]. *Analitika Sibiri i Dal'nego Vostoka – 2004 : tez. dokladov sed'moi konferentsii* (Novosibirsk, 11–16 Oct., 2004). Novosibirsk, 2004. Vol. 1. P. 214 (in Russ.).
7. Aggarwal S. G., Patel K. S. Flow injection analysis of zinc and cobalt in beverages, biological, environmental and pharmaceutical samples. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 1998. Vol. 362, No. 7/8. P. 571–576.
8. Rakhman'ko E. M., Kachanovich I. V., T'yu Van Bien. Anionoobmennaya ekstraktsiya rodanidnykh kompleksov tsinka solyami DDAE- β -TDA iz neutral'nykh sred [Anion-exchange extraction of zinc thiocyanate complexes with salts of DDAE- β -TDA from the neutral solutions]. *Zhurn. neorg. khim.* 1991. Vol. 35, No. 9. P. 2454–2457 (in Russ.).
9. Rakhman'ko E. M. Fiziko-khimicheskie osnovy primeneniya ekstraktsii solyami vysshikh chetvertichnykh ammonievnykh osnovanii v analize [Physical Chemical Fundamentals for the Application of Extraction with High Quaternary Aminium Salts in Analysis] : dissertatsiya... doktora khim. nauk : 02.00.04 ; 02.00.02. Minsk, 1994 (in Russ.).
10. Polishchuk S. V., Rakhman'ko E. M., Starobinets G. L. Soli dialkilaminoetil- β -trialkilammoniya – novye ekstragenty metallov [Dialkylaminoethyl- β -trialkylaminium salts as new extragents of metals]. *Dokl. AN BSSR.* 1987. Vol. 31, No. 7. P. 640–643 (in Russ.).
11. Starobinets G. L., Rakhman'ko E. M., Lestchov S. M., et al. Sposob ochistki solei vysshikh chetvertichnykh ammonievnykh osnovanii, soderzhashchikh ot 20 do 50 atomov ugleroda : а. с. SU 702003 [Inventors Certificate 702003 USSR. The purifying method for high quaternary aminium bases contained from 20 to 50 carbon atoms]. Publ. 05.12.1979 (in Russ.).
12. Starobinets G. L., Rakhman'ko E. M., Soroka Zh. S. Primenenie kislotnykh krasitelei dlya opredeleniya konstant anionoobmennyykh ekstraktsionnykh ravновесий [The use of acid dyes for the determination of anion-exchange extraction equilibriums constants]. *Zhurn. neorg. khim.* 1978. Vol. 23, No. 6. P. 1628–1631 (in Russ.).
13. Rakhman'ko E. M., Gulevich A. L., Starobinets G. L. Metod opredeleniya konstant anionoobmennoi ekstraktsii vysokogidrofobnykh anionov solyami chetvertichnykh ammonievnykh osnovanii [The method for the determination of anion-exchange extraction constants for highly hydrophobic anions with quaternary aminium salts]. *Dokl. AN BSSR.* 1980. Vol. 24, No. 11. P. 1015–1017 (in Russ.).

Статья поступила в редакцию 12.01.2017.
Received by editorial board 12.01.2017.