



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 53725

(13) C2

(51) 7 G01N31/22

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПОСІБ ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ КОБАЛЬТУ

1

2

(21) 2000010222

(22) 14 01 2000

(24) 17 02 2003

(46) 17 02 2003, Бюл. № 2, 2003 р.

(72) Балог Йосип Степанович, Молнар Джосія Імреївна, Зимомря Іван Іванович

(73) УЖГОРОДСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(56) UA 20973 A, 07 10 1997

(57) Спосіб екстракційно-фотометричного визначення кобальту, який включає утворення комплексу з 2-нітрозно-1-нафтолом, екстракцію комплексу органічним розчинником, обробку екстракту водним розчином соляної кислоти та наступне фотометрування екстракту, який відрізняється тим, що як органічний розчинник застосовують толуол, а екстракт перед фотометруванням оброблюють водним розчином диметиліндокарбоціаніну та аскорбінової кислоти при їх концентрації (0,8 - 1,2)  $10^{-4}$  М та 0,15 - 0,25 мас % відповідно, у середовищі з рН = 9,8 - 10,3

Винахід відноситься до аналітичної хімії, а саме до способів екстракційно-фотометричного визначення кобальту, і може бути використаний для аналізу широкого кола об'єктів, що містять мікрокількості кобальту.

Вибіркове визначення кобальту фотометричним методом можливо у виді хелатних сполук з використанням органічних реагентів [Пятницкий И В, Сухан В В Аналитическая химия кобальта М Наука 1975 253с.] [1] Для визначення кобальту найбільш широко застосовують 1-нітрозно-2-нафтол, 2-нітрозно-1-нафтол та 1-нітрозно-2-нафтол-3,6-дисульфокислота. Ці реагенти практично специфічні на кобальт. Спільним недоліком їх являється невисока чутливість. Значення молярних коефіцієнтів утворених хелатів у воді або органічних розчинниках складають (2,9 - 3,7)  $\times 10^4$ , що практично на порядок менше, ніж при малоселективному визначенні кобальту у виді йонних асоціатів (ІА).

Найбільш близьким за технічною сутністю та досягненню результату, являється спосіб екстракційно-фотометричного визначення кобальту, що оснований на утворенні та екстракції його комплексної сполуки з 2-нітрозно-1-нафтолом хлороформом та наступним фотометруванням екстракту [1], [Марченко З Фотометрическое определение элементов М Мир 1971 503с.] [2] Молярний коефіцієнт поглинання кобальту з 2-нітрозно-1-

су з 2-нітрозно-1-нафтолом, екстракцію комплексу органічним розчинником, обробку екстракту водним розчином соляної кислоти та наступне фотометрування екстракту, який відрізняється тим, що як органічний розчинник застосовують толуол, а екстракт перед фотометруванням оброблюють водним розчином диметиліндокарбоціаніну та аскорбінової кислоти при їх концентрації (0,8 - 1,2)  $10^{-4}$  М та 0,15 - 0,25 мас % відповідно, у середовищі з рН = 9,8 - 10,3

нафтолом при  $\lambda = 365$  нм рівний  $3,7 \times 10^4$ . Комплекс екстрагують хлороформом із водного розчину у середовищі з рН більшим або рівним 4. Потім екстракт відділяють від водної фази та оброблюють (встряшують) з 2М розчином соляної кислоти. При цьому метод являється високоселективним, оскільки комплекси металів з 2-нітрозно-1-нафтолом, крім кобальту, руйнуються та екстрагуються в розчин соляної кислоти. Вміст кобальту знаходять за світлопоглинанням хлороформного екстракту його комплексу з 2-нітрозно-1-нафтолом.

Недоліком методу являється невисока чутливість ( $\epsilon_{365} = 3,7 \times 10^4$ ) та низька границя визначення при оптичній густині  $A_{\min} = 0,005$  складає  $0,008 \text{ мкг/см}^3$ .

Завдання винаходу - підвищення чутливості вибіркового способу визначення кобальту.

Поставлене завдання досягається тим, що в способі екстракційно-фотометричного визначення кобальту, який включає утворення комплексу з 2-нітрозно-1-нафтолом, екстракцію комплексу органічним розчинником, обробку екстракту водним розчином соляної кислоти та наступне фотометрування екстракту, в якому, згідно винаходу, в якості органічного розчинника використовують толуол, а екстракт перед фотометруванням оброблюють водним розчином диметиліндокарбоціаніну (ДІК) та аскорбінової кислоти при їх концентрації (0,8 -

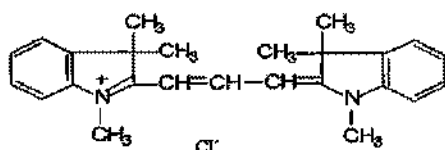
(13) C2

(11) 53725

(19) UA

$1,2) \times 10^{-4} \text{ M}$  та  $0,15 - 0,25 \text{ мас\%}$  відповідно, у середовищі з рН від 9,8 до 10,3

Структурна формула диметиліндокарбоціаніна (ДІК)



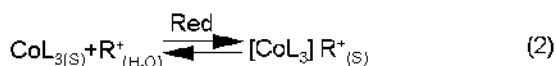
ДІК відповідно до структурної формули має інтенсивне забарвлення, його водні розчини стійкі на протязі декількох місяців

Реакцію утворення та високоселективну екстракцію комплексної сполуки кобальту з 2-нітрозно-1-нафтолом (L) можна виразити наступним чином



де, S - органічна фаза (толуол)

Після обробки (встряхування) органічної фази (з  $\text{CoL}_3$ ) 2М розчином соляної кислоти, її відділення та повторної обробки екстракту з водним розчином ДІК ( $\text{R}^+$ ) та аскорбінової кислоти (Red) схема утворення забарвленої потрібної сполуки



Ця рівновага встановлюється за 60сек, та забарвлення ІА в екстракті не змінюється протягом 3 годин. Світлопоглинання забарвлених екстрактів підлягає закону Бера в діапазоні концентрацій кобальту  $0,001 - 1,5 \text{ мкг/мл}$ . Визначенню кобальту запропонованим методом не мішають  $5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-4}$  - кратні кількості лужних, лужноземельних елементів, а також 100 - 500 - кратні кількості алмінію(III), ванадію(V), хрому(III), марганцю(II), феруму(II,III), нікелю(II), купруму(I,II), цинку(II), цирко-

ній(IV), молибден(VI), аргентум(I), аурум(I,III), кадмій(II), станум(II,IV), телурид(IV), вольфрам(VI), ртуть (I,II), талій(III), свинець(II), бісмут(III)

Висока вибірковість способу досягається за рахунок двохстадійної екстракції кобальту (II) у виді комплексу з 2-нітрозно-1-нафтолом. В результаті обробки толуольного екстракту  $\text{CoL}_3$  2М розчином соляної кислоти руйнуються аналогічні комплекси металів (крім  $\text{CoL}_3$ ) та реекстрагуються у водну фазу. А підвищення чутливості методу досягається згідно рівняння (2), в результаті утворення ІА кобальту з катіоном основного барвника (після відновлення  $\text{Co(III)}$  у  $\text{Co(II)}$  аскорбіновою кислотою та іонізації ліганду (L) у лужному середовищі). При цьому максимальне значення молярного коефіцієнту поглинання ІА кобальту складає  $10,5 \times 10^4$  при  $\lambda_{\text{max}} = 558 \text{ нм}$

Далі приведені приклади та експериментальні данні (див табл 1 - 3), які доводять суттєвість впливу рН середовища, концентрації барвника ДІК та аскорбінової кислоти для досягнення максимальної чутливості визначення кобальту

Дослідження проводили наступним чином. У ділячку лійку об'ємом  $25 \text{ см}^3$  вносять  $0,2 \text{ мл } 5 \times 10^{-4} \text{ M}$  розчину хлориду кобальту ( $5,90 \text{ мкг Co}^{2+}$ ), додають розчин аміаку до встановлення рН = 4,3,  $1 \text{ мл } 0,5\%$ -ного розчину 2-нітрозно-1-нафтола і об'єм доводять дистильованою водою до  $5 \text{ мл}$ . Розчин перемішують, залишають на 30хв. Далі додають  $5 \text{ мл}$  толуола та екстрагують на протязі 1хв. Екстракт відділяють від водної фази та встряхують з  $5 \text{ мл } 2 \text{ M}$  розчином соляної кислоти. Після промивання водою екстракт встряхують з  $5 \text{ мл}$  водного розчину барвника ДІК та аскорбінової кислоти ( $0,5 \text{ мл } 10^{-3} \text{ M}$  ДІК,  $0,5 \text{ мл } 2\%$  аскорбінової кислоти,  $4 \text{ мл}$  аміачно-ацетатного буферного розчину) при рН рівне 10. Органічний шар відділяють, центрифугують та вимірюють оптичну густину (А) в  $0,3 \text{ см}$  кюветах на фотоелектроколориметрі КФК-2 при  $\lambda_{\text{эф}} = 540 \text{ нм}$  відносно екстракту контрольного до-сліду (без кобальту)

Таблиця 1

Вплив рН на екстракцію ІА кобальту

рН	9,0	9,5	9,8	10,0	10,3	10,5	11
Оптична густина	0,64	0,70	0,73	0,74	0,73	0,69	0,57

Таблиця 2

Вплив концентрації барвника ДІК

Концентрація ДІК, $\text{с} \times 10^{-4} \text{ M}$	0,5	0,7	0,8	1,0	1,2	1,4	2,0
Оптична густина	0,61	0,70	0,74	0,73	0,73	0,68	0,66

Таблиця 3

Вплив концентрації аскорбінової кислоти

Концентрація аскорбінової кислоти, мас\%	0,10	0,12	0,15	0,20	0,25	0,27	0,35
Оптична густина	0,61	0,67	0,73	0,74	0,73	0,69	0,69

Порівняльна характеристика чутливості вибіркових методів визначення кобальту

Показник	Аналоги		Прототип з 2-нітрозо-1-нафтолом[2]	Запропонований спосіб
	з 1-нітрозо-2-нафтолом[1]	з нітрозо-R-сіллю[2]		
Молярний коефіцієнт поглинання $\varepsilon$ (дм <sup>3</sup> моль <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> )	$2,9 \times 10^4$	$3,5 \times 10^4$	$3,7 \times 10^4$	$10,5 \times 10^4$
$\lambda_{\text{max}}$ , нм	415	415	365	558
Границя визначення, мкг/мл ( $A_{\text{min}} = 0,005$ )	0,010	0,009	0,008	0,003

Данні, які приведені в табл 1 - 3 показують, що чутливість визначення кобальту максимальна при рН водного розчину 9,8 - 10,3. Оптимальна концентрація барвника ДІК -  $(0,8 - 1,2) \times 10^{-4}$  М, а аскорбінової кислоти 0,15 - 0,25 мас %

Приклад. Визначення кобальту в приготівленому досліджуваному розчині

Склад розчину: 5,90 мкг  $\text{Co}^{+2}$ , по 3 мкг  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr(III)}$ , по 1 мкг  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sn(IV)}$ . До розчину, що досліджується (у ділительній пілці на 25 см<sup>3</sup>) додають 3 мл аміачно-ацетатного буферного розчину (з рН = 4,5), 1 мл 3%-ного розчину перекису водню та 1 мл 0,5% розчину 2-нітрозо-1-нафтолу, об'єм доводять до 10 мл дистильованою водою. Розчин перемішують, залишають на 30 хв. Потім додають 5 мл толуолу та екстрагують протягом 1 хв. Екстракт відділяють, встряхують з 5 мл 2М НСІ, знову відділяють та промивають дистильованою водою. Толуольний екстракт, що містить  $\text{CoL}_3$ , встряхують з 5 мл водного розчину, що містить  $0,5 \text{ мл } 10^{-3} \text{ М ДІК}$ , 2 мл аміачно-ацетатного буферного розчину з рН рівним 10 та  $0,5 \text{ мл } 2\% \text{ -ного розчину аскорбінової кислоти}$ , протягом 60 сек.

Забарвлений органічний шар відділяють,

центрифугують та вимірюють оптичну густину в 0,3 см кюветах на КФК-2 при  $\lambda_{\text{эф}} = 540 \text{ нм}$  відносно екстракту контрольного досвіду (без кобальту). Кількість кобальту знаходять за калібрувальним графіком, побудованому аналогічно. Знайдено кобальту 5,82 мкг. Відносне стандартне відхилення (Sr) при  $n = 5$  та  $P = 0,95$  складає 0,030.

Пропонований метод екстракційно - фотометричного визначення кобальту перевищує за чутливістю усі найбільш вибіркові методи (табл 4) визначення кобальту. Це дозволяє використовувати його для визначення мікрограмових кількостей кобальту в різних, складних за складом об'єктах (високочисті речовини, об'єкти навколишнього середовища, біологічні матеріали).

Винахід може бути використано для визначення мікрограмових кількостей кобальту у заводських, науково-дослідних та хімічних лабораторіях.

#### Література

1. Пятницкий И В, Сухан В В. Аналитическая химия кобальта. М: Наука, 1975. 253 с.
2. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М: Мир, 1971. 503 с.