

Изобретение относится к области анализа материалов путем определения их химических свойств, в частности к качественному и полуколичественному определению содержания кобальта в сточной и природной водах, во многих случаях, например, в полевых или бытовых условиях, без применения специальных приборов требуется быстрая оценка качества используемой воды. Такой контроль качества возможен с применением индикаторов в виде полосок или палочек.

Наиболее близким является способ изготовления индикатора для обнаружения и полуколичественного определения кобальта в воде, согласно которому, к раствору гуммиарабика добавляют 3 - 62%мас. этилендиаминтетрауксеной кислоты, 5 - 50%мас. буферного вещества с рН больше 10,0 0,05 - 0,5%мас. неионного поверхностно-активного вещества, 3 - 0,8%мас. роданида натрия. Полученную массу накладывают на гидрофильный материал или анионит, высушивают и на высушенный слой для защиты поверхности индикатора от воздействия атмосферы наносят слой полимера, растворимого в воде и снова высушивают. Предел обнаружения ионов кобальта с помощью этого индикатора составляет 2мг/л. В качестве гидрофильного материала используют фильтровальную бумагу, целлюлозное волокно, лен, хлопок, лигнин, натуральную или полиуретановую губку, из анионитов - моноиономочевинную смолу, дауэкс или вофатит. В качестве водорастворимого полимера применяют поливинилпирролидон, водорастворимые полимеры целлюлозы, полиакрилоамид, поливиниловый спирт, желатину, агар-агар и другие.

Недостатком известного индикатора является низкая чувствительность к ионам кобальта, которая не позволяет определять концентрацию кобальта, регламентируемую санитарно-гигиеническими нормами (ниже 1мг/л) в водоемах хозяйственно-питьевого водоснабжения и в сточных водах перед биологической очисткой, а также сложность процесса его изготовления.

В основу изобретения поставлена задача изготовить индикатор с более высокой чувствительностью за счет разработки нового состава индикатора, содержащего более чувствительный реагент на ионы кобальта - 2-нитрозо-1-нафтол, который позволил бы определять содержание кобальта при концентрациях, установленных санитарно-гигиеническими нормами, а также упростить процесс изготовления индикатора за счет более устойчивого индикаторного состава, не требующего нанесения защитного полимера.

Решение указанной задачи достигается тем, что в способе изготовления индикатора для обнаружения и полуколичественного определения кобальта в воде, включающем нанесение предварительно полученного пропитывающего состава на гидрофильный носитель с последующей сушкой, на гидрофильный носитель сначала наносят спиртовой раствор из 0,2 - 0,3%мас. 2-нитрозо-1-нафтола и 0,001 - 0,01%мас. дифенилгуанидина, в 96% этиловом спирте, высушивают и пропитывают водным раствором, содержащим 2 - 4%мас. фторида аммония, 3 - 5%мас. тиомочевины, 0,05 - 0,15%мас. сульфата никеля и снова высушивают. В качестве гидрофильного носителя можно использовать те же материалы, что и в способе-прототипе. Предлагаемый способ реализован с использованием фильтровальной бумаги.

Влияние концентраций реагентов в растворах для пропитки фильтровальной бумаги показано в табл.1.

2-нитрозо-1-нафтол характеризуется высокой чувствительностью к ионам кобальта. При малых концентрациях реагентов (0,06 - 0,1%мас.) предел обнаружения кобальта равен 1мг/л. Наилучшие результаты получены при концентрациях 2-нитрозо-1-нафтола 0,2 - 0,3%мас. и концентрациях других реагентов, указанных в табл.1. При этих концентрациях 2-нитрозо-1-нафтола можно обнаружить 0,5мг/л кобальта. Дальнейшее повышение концентрации реагента приводит к увеличению интенсивности окраски индикаторной бумаги, вследствие чего снижается контрастность изменения окраски при нанесении раствора кобальта и повышается предел его обнаружения до 1мг/л.

При добавлении дифенилгуанидина в раствор для пропитки фильтровальной бумаги улучшается четкость изменения окраски индикатора и снижается предел обнаружения кобальта. Так, при отсутствии дифенилгуанидина предел обнаружения кобальта равен 2мг/л, а при концентрации реагента 0,001 - 0,01%мас. предел обнаружения снижается до 0,5мг/л. При увеличении концентрации дифенилгуанидина (0,02 - 0,05%мас.) пятно на индикаторной бумаге, образующееся в присутствии кобальта, расплывается, вследствие чего предел обнаружения кобальта повышается до 1мг/л.

Тиомочевина применяется для устранения мешающего влияния ионов меди. Без добавления тиомочевины или при малых ее концентрациях предел обнаружения кобальта составляет более 1мг/л, при концентрациях тиомочевины 3 - 5%мас. - 0,5мг/л. Более высокая концентрация тиомочевины нежелательна, так как вызывает замедление реакции образования комплекса кобальта с 2-нитрозо-1-нафтолом.

Для устранения мешающего влияния ионов железа использовали фторид аммония. Наилучшие результаты получены при концентрациях фторида аммония 2 - 4%, при этом предел обнаружения кобальта достигает 0,5мг/л.

При концентрациях фторида аммония менее 2%мас. влияние железа устраняется не полностью, а при концентрациях более 4%мас. происходит замедление реакции образования комплекса кобальта с 2-нитрозо-1-нафтолом, предел обнаружения при этом повышается до 1мг/л.

Определению малых количеств кобальта с применением 2-нитрозо-1-нафтола мешает

присутствие микрограммовых количеств никеля, также образующего комплексное соединение с 2-нитрозо-1-нафтолом. Для устранения влияния никеля на результаты определения кобальта, в водный раствор, содержащий тиомочевину и фторид аммония и предназначенный для пропитки бумаги, вводят сульфат никеля. При этом «ионы никеля взаимодействуют с 2-нитрозо-1-нафтолом с образованием комплексного соединения, окрашивающего индикаторную бумагу в оранжевый цвет, характерный для этого комплекса. На этом фоне хорошо заметна сиреневая окраска комплекса кобальта с указанным реагентом и дополнительные количества никеля, образуют с реагентом комплекс такого же цвета, что и цвет индикаторной бумаги, и поэтому не мешают обнаружению кобальта.

Влияние добавок сульфата никеля на результаты определения кобальта показано в табл.1. В отсутствие сульфата никеля предел обнаружения кобальта в присутствии 10мкг никеля равен 2мг/л. При концентрации сульфата никеля 0,025% предел обнаружения кобальта снижается до 1мг/мл. Оптимальной является концентрация сульфата никеля 0,05 - 0,15%мас., позволяющая обнаруживать 0,5мг/л кобальта в присутствии 10мкг никеля.

Способ изготовления и применения индикатора для определения кобальта описан в примере 1.

Пример 1. Изготовление индикатора.

Готовят спиртовой раствор из 0,2%мас. 2-нитрозо-1-нафтола и 0,01%мас. дифенилгуанидина, пропитывают им полоски фильтровальной бумаги размером 3 × 20см и высушивают, затем высушенные полоски бумаги пропитывают предварительно приготовленным водным раствором, содержащим 3%мас. фторида аммония, 4%мас. тиомочевины и 0,05%мас. сульфата никеля и снова высушивают. Изготовленные полоски фильтровальной бумаги, пропитанные указанными растворами, разрезают на более мелкие индикаторные полоски размером 1,5см × 3см.

Для определения кобальта на индикаторную полоску пипеткой наносят 1 каплю анализируемой воды или раствора, в присутствии кобальта через 5 - 10сек на индикаторной полоске появляется сиреневое кольцо или пятно. Количество кобальта в пробе определяют по цветной шкале, изготовленной для концентраций кобальта 0,5 - 10мг/л. Остальные примеры сведены в табл.1.

Данные о метрологической оценке результатов полуколичественного определения кобальта в водных растворах приведены в табл.2. Для получения этих результатов на индикаторные полоски наносили по 1 капле воды с различной концентрацией кобальта и предлагали для оценки содержания кобальта независимым наблюдателям для сравнения с цветной шкалой.

Как видно из табл.2 предлагаемая индикаторная бумага позволяет с надежностью, достаточной для полуколичественного метода, определять 0,5 - 5мг кобальта в 1л воды.

Правильность результатов полуколичественного определения кобальта в водопроводной воде с помощью предлагаемого индикатора проведена по способу добавок с помощью количественного фотометрического метода с Ц2-пиридилазо)-резорцином (ПАР).

Соответствующие результаты приведены в табл.3.

Как видно из табл.3, результаты определения кобальта в воде с помощью предлагаемого индикатора и с помощью фотометрического метода с ПАР удовлетворительно совпадают и свидетельствуют о надежности результатов, полученных с помощью индикаторной бумаги.

Проверена устойчивость индикаторной бумаги во времени.

Соответствующие данные приведены в табл.4.

Как видно из табл.4, индикаторная бумага не теряет чувствительности к кобальту по меньшей мере в течение 3 месяцев со дня ее изготовления.

Данные табл.1 - 4, полученные по результатам проведенных испытаний, показывают, что предложенное техническое решение повышает чувствительность к ионам кобальта в 4 раза и обеспечивает определение следовых количеств кобальта в воде до 0,5мг/л в присутствии 20-кратных количеств меди, железа и никеля. Проведению реакции не мешают большие количества алюминия, цинка, свинца, марганца и щелочноземельных элементов. Индикаторная бумага устойчива при хранении. Высокая чувствительность, экспрессность и избирательность определения кобальта предложенным способом позволит широко и эффективно использовать индикатор для контроля содержания кобальта в водах различного типа.

Таблица 1

№№ пп	Концентрация реагентов, массовые доли, %					Предел обнару- жения кобаль- та, мг/л	Примечание
	2-нитро- зо- 1-нафтол	Дифенил- гуанидин	Тиомо- чевина	Фторид аммо- ния	Сульфат никеля		
1	0,05	$1 \cdot 10^{-2}$	5,0	3,0	$5 \cdot 10^{-2}$	1,0	
2	0,10	$1 \cdot 10^{-2}$	5,0	3,0	$5 \cdot 10^{-2}$	1,0	
3	0,20	$1 \cdot 10^{-2}$	5,0	3,0	$5 \cdot 10^{-2}$	0,5	
4	0,30	$1 \cdot 10^{-2}$	5,0	3,0	$5 \cdot 10^{-2}$	0,5	
5	0,50	$1 \cdot 10^{-2}$	5,0	3,0	$5 \cdot 10^{-2}$	1,0	
6	0,20	0	5,0	3,0	$5 \cdot 10^{-2}$	2,0	
7	0,20	$5 \cdot 10^{-4}$	5,0	3,0	$5 \cdot 10^{-2}$	1,0	
8	0,20	$1 \cdot 10^{-3}$	5,0	3,0	$5 \cdot 10^{-2}$	0,5	
9	0,20	$1 \cdot 10^{-2}$	5,0	3,0	$5 \cdot 10^{-2}$	0,5	
10	0,20	$2 \cdot 10^{-2}$	5,0	3,0	$5 \cdot 10^{-2}$	1,0	
11	0,20	$3 \cdot 10^{-2}$	5,0	3,0	$5 \cdot 10^{-2}$	1,0	
12	0,20	$5 \cdot 10^{-2}$	5,0	3,0	$5 \cdot 10^{-2}$	1,0	
13	0,20	$1 \cdot 10^{-2}$	2,0	3,0	$5 \cdot 10^{-2}$	1,0	Мешают ионы меди
14	0,20	$1 \cdot 10^{-2}$	3,0	3,0	$5 \cdot 10^{-2}$	0,5	
15	0,20	$1 \cdot 10^{-2}$	4,0	3,0	$5 \cdot 10^{-2}$	0,5	
16	0,20	$1 \cdot 10^{-2}$	5,0	3,0	$5 \cdot 10^{-2}$	0,5	
17	0,20	$1 \cdot 10^{-2}$	7,0	3,0	$5 \cdot 10^{-2}$	0,5	Замедляется реакция
18	0,20	$1 \cdot 10^{-2}$	5,0	1,0	$5 \cdot 10^{-2}$	1,0	Мешают ионы железа
19	0,20	$1 \cdot 10^{-2}$	5,0	2,0	$5 \cdot 10^{-2}$	0,5	
20	0,20	$1 \cdot 10^{-2}$	5,0	3,0	$5 \cdot 10^{-2}$	0,5	
21	0,20	$1 \cdot 10^{-2}$	5,0	4,0	$5 \cdot 10^{-2}$	0,5	
22	0,20	$1 \cdot 10^{-2}$	5,0	5,0	$5 \cdot 10^{-2}$	1,0	Замедляется реакция
23	0,20	$1 \cdot 10^{-2}$	5,0	3,0	0	2,0	Мешают ионы никеля
24	0,20	$1 \cdot 10^{-2}$	5,0	3,0	0,025	1,0	То же
25	0,20	$1 \cdot 10^{-2}$	5,0	3,0	0,050	0,5	
26	0,20	$1 \cdot 10^{-2}$	5,0	3,0	0,150	0,5	
27	0,20	$1 \cdot 10^{-2}$	5,0	3,0	0,250	1,0	Яркая индикаторная бумага

Таблица 2

Концентрация кобальта в растворе, мг/л		Число наблюдателей	Относительное стандартное отклонение
Введено	Найдено		
0,3	$0,29 \pm 0,13$	20	0,31
0,5	$0,49 \pm 0,17$	20	0,25
1,0	$1,06 \pm 0,16$	20	0,31
2,0	$2,07 \pm 0,19$	20	0,21
3,0	$3,10 \pm 0,20$	20	0,13
5,0	$4,92 \pm 0,20$	20	0,09

Таблица 3

Введено кобальта, мг/л	Число опытов	Найдено кобальта, мг/л			
		С помощью индикаторной бумаги		Фотометрическое определение с ПАР	
		средний результат	относительное стандартное отклонение	средний результат	относительное стандартное отклонение
1,0	20	$0,94 \pm 0,39$	0,29	$0,93 \pm 0,19$	0,07

Таблица 4

Промежуток времени после изготовления индикатора	Чувствительность к кобальту, мг/л
В день изготовления	0,5
0,5 месяца	0,5
1 месяц	0,5
2 месяца	0,5
3 месяца	0,5