

СОРБЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НИКЕЛЯ АЗОРЕАГЕНТОМ ПАР-СОЛЮ

Халилова Лола Мехридиновна

Докторант кафедры аналитической химии Национального университета Узбекистана
имена М. Улугбека, Республика Узбекистан, г. Ташкент

Сманова Зулайхо Асаналиевна

Д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии Национального
университета Узбекистана имени М. Улугбека, Республика Узбекистан, г. Ташкент

<https://doi.org/10.5281/zenodo.7260047>

Аннотация. Изучено комплексобразование ионов никеля (II) с синтезированным реагентом ПАР-солью, иммобилизованной на полимерном сорбенте ППД-1. Разработана методика сорбционно-спектрофотометрического определения никеля в искусственных смесях, имитирующих реальные объекты. Приводятся оптимальные условия иммобилизации реагента и комплексобразования на полимерном сорбенте.

Ключевые слова: иммобилизация, комплексобразование, реагент, сорбент, никель, ПАР – соль, сорбционная спектрофотометрия.

SORPTION-SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE REACTION OF NICKEL COMPLEX FORMATION BY AZOREAGENT VAR-SALT

Abstract. The complexation of nickel (II) ions with the synthesized reagent PAR-salt immobilized on the polymer sorbent PPD-1 has been studied. A method of sorption-spectrophotometric determination of nickel in artificial mixtures simulating real objects has been developed. Optimal conditions for immobilization of the reagent and complex formation on a polymer sorbent are given.

Keywords: immobilization, complexation, reagent, sorbent, nickel, PAR – salt, sorption spectrophotometry.

ВВЕДЕНИЕ

По биологической роли в живых организмах тяжелые металлы (ТМ) включают в себя, как типичные микроэлементы (Co, Cu, Zn, Mo, Cr, Mn, Ni, V), биохимические функции которых подробно изучены, так и металлы (металлоиды), чья биологическая роль в живых организмах не столь многогранна и важна или вообще сомнительна (Cd, Hg, Pb, As, Sn, Bi и др.) [1]. Вместе с тем все ТМ обладают одним общим свойством – они биологически активны [2]. Попадая в результате антропогенной деятельности в природные среды в миграционно-активном состоянии, они начинают мигрировать в биологический круговорот и при определенных благоприятных биогеохимических условиях и концентрациях оказывают токсическое воздействие на живые организмы.

В работе [3] проведены исследования по влиянию никеля и кобальта на организм. Флуоресцентные изображения показали заметное снижение количества живых клеток и увеличение числа мертвых остецитов, обработанных ионами Co и Ni в высокой концентрации.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В настоящее время очень популярно использование наночастиц металлов. Увеличение спроса и широкое использование наночастиц (НЧ) в сельскохозяйственных целях вызвало обеспокоенность по поводу живой экосистемы и ее объектов [4].

Эффективное использование нанотехнологий в сельском хозяйстве предполагает как отрицательную, так и положительную реакцию наночастиц на рост и развитие растений в зависимости от дозировки, применение и виды растений. Постоянное воздействие на культурные растения наночастиц и их накопление в различных частях растений, включая фрукты, зерна и другие съедобные части, нарушают здоровье человека. Минералы бор (В), кобальт (Сo), молибден (Мо) и никель (Ni) полезны для растений в следовых количествах, но их избыток вызывает токсичность, ограничивающую урожайность. [5].

В настоящее время предлагается много различных спектрофотометрических методов определения никеля с применением органических реагентов [6-12], но они требуют много времени на пробоподготовку.

Целью работы является разработка нового сорбционно -спектрофотометрического определения ионов никеля с азореагентом ПАР-солью. Сопоставление полученных результатов с методами, известными в литературе с применением азореагентов и определение влияния ФАГ и ААГ на чувствительность и избирательность реакции комплексообразования.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Реагенты и аппаратура. Исходные 0,05 М растворы кислоты (ПАР-соли) готовили растворением точной навески их в этиловом спирте.

Стандартный раствор никеля (0,1 мг/мл) готовили из 2,3771 г навески хлорида никеля в колбе на 100 мл и доводили до метки дистиллированной водой [13].

Растворы солей, сопутствующих никелю, металлов с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением соответствующих хлоридов, сульфатов и нитратов квалификации «х.ч.» в воде. Титры растворов устанавливали комплексонометрически по методике [14].

Растворы буферных смесей готовили из соответствующих солей и кислот квалификации х.ч. и ос.ч. [15,]. Для проведения эксперимента использовали бидистиллированную воду. Использован дистиллятор Heal Force CR-RO30. Химический анализ на содержание различных солей не делался. Удельная электропроводность бидистиллированной воды 0,475 мСм/м.

Необходимое значение рН измеряли рН-метром рН/mV/TEMP Meter P25 EcoMet (Корея), и на универсальных иономере ЭВ-74 и И-130.

Изучение спектров поглощения реагента и его комплексообразования с ионами металла проводили на приборе EMC-30PC-UV Spectrophotometer, а спектры отражения - на колориметре «X-Rite Eye One Pro» [16], (Швейцария), снимающий спектры отражения в видимой области спектра. Инфракрасные спектры (ИК) реагентов, носителей и иммобилизованных ОР регистрировали на спектрометре «Avatar system 360 FT-IR» (США).

Оптическую плотность растворов до и после сорбции на носителе измеряли на КФК-3, количественное определение металла до и после сорбции на иммобилизованном сорбенте измеряли на приборе СРЕКТРО CIROS VISION, представляющем собой автоматический оптический эмиссионный спектрометр с источником возбуждения в виде индуктивно-связанной плазмы с системой детектирования.

Методика проведения исследования. Работу проводили в статическом и динамическом режимах. В статическом режиме в колбы на 50.0 мл вводили по 10.0 мл 0.5

% раствора реагента доводили рН до 5-6, опускали носитель сорбент ППД-1, опускали в стакан магнитную мешалку и перемешивали в течение 5-10 мин при скорости вращения 50 об./мин. Придерживая стеклянной палочкой носитель, сливали реагент, промывали дистиллированной водой иммобилизованный носитель и опускали его в анализируемый раствор, содержащий ионы никеля. В динамическом же режиме через иммобилизованный носитель со скоростью 10 мл/мин пропускали анализируемый раствор никеля, а затем приступали к проведению исследования.

Сорбцию и десорбцию ионов никеля изучали в статическом и динамическом режимах при комнатной температуре. В статическом режиме при комнатной температуре в сосуд для встряхивания вводили раствор никеля в хлористоводородной кислоте. Добавляли буферную смесь для создания необходимой кислотности, воду до общего объема 10 мл, вносили 0,1-0,3 г сорбента ППД-1, сосуд плотно закрывали пробкой и встряхивали в течение 1-30 минут в зависимости от поставленной задачи. При изучении сорбции и десорбции в динамическом режиме через хроматографическую колонку, содержащую 0,1-0,3 г сорбента ППД-1 пропускали раствор никеля со скоростью 1-20 мл/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ

Для решения поставленных задач вначале подбирали оптимальные условия иммобилизации реагента и взаимодействия никеля с иммобилизованным реагентом: рН среды, время, концентрация реагента ПАР-соли и элемента.

Установление оптимальных условий образования окрашенного комплекса никеля с иммобилизованным ПАР-солью проводили измерением аналитического сигнала реакции комплексообразования в зависимости от различных факторов.

Для того чтобы выбрать область максимального светопоглощения комплекса никеля с иммобилизованным реагентом ПАР-солью был приготовлен раствор комплекса металла по приведенной методике: в мерную колбу на 25 мл приливали 1 мл (10мкг) раствора никеля, 10 мл ацетатно-аммиачного буфера с рН равной 6,0 и опускали носитель с иммобилизованным на него ПАР-солью. Раствор перемешивали и измеряли оптическую плотность на спектрофотометре с длиной кюветы 1 см при различных длинах волн. В качестве раствора сравнения использовали холостой раствор. Полученные данные приведены графически на рис.3.1.

Определение оптимальных условий комплексообразования ионов никеля с реагентом ПАР начали с зависимости оптической плотности комплекса от кислотности среды. Предварительные опыты показали, что оптическая плотность окрашенного комплекса никеля с ПАР зависит от кислотности среды. Для определения оптимальной кислотности были приготовлены различные (ацетатный, аммиачный, фосфатный, универсальный) буферные растворы с различными значениями рН. К раствору комплекса, содержащему 10,00мкг никеля и 2,00мл раствора с различными значениями рН и дистиллята до 25 мл. В качестве раствора сравнения использовали раствор холостого опыта. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1

Зависимость оптической плотности раствора комплекса никеля с иммобилизованными реагентами ПАР от рН среды ($\lambda=550\text{нм}$, $l=1\text{см}^2$)

pH	2,5	3,0	4,05	5,05	6,0	6,9	8,1	9,20	9,80
Оптическая плотность	0.202	0,208	0,307	0,334	0,339	0,330	0,303	0,290	0,210

Из таблицы 1 видно, что реакция комплексообразования никеля с иммобилизованным ПАР в кислой среде уменьшается, а с увеличением pH оптическая плотность увеличивается и остается постоянной на участке кривой от pH 5,55 до 8,1, после этого постепенно уменьшается. Поэтому оптимальным был выбран pH в области 5,5- 6.

Далее было изучено влияние буферных растворов различной природы. Были приготовлены различные (ацетатный, аммиачный, фосфатный, универсальный) буферные растворы со значением pH 5-8. Разница в том, что вместо 10 мл универсального буферного раствора, соответственно было использовано по 10мл вышеуказанных буферных растворов. По полученным данным видно, что ацетатно-аммиачный и универсальный буферные растворы дают приблизительно одинаковые оптические плотности.

Таблица 2.

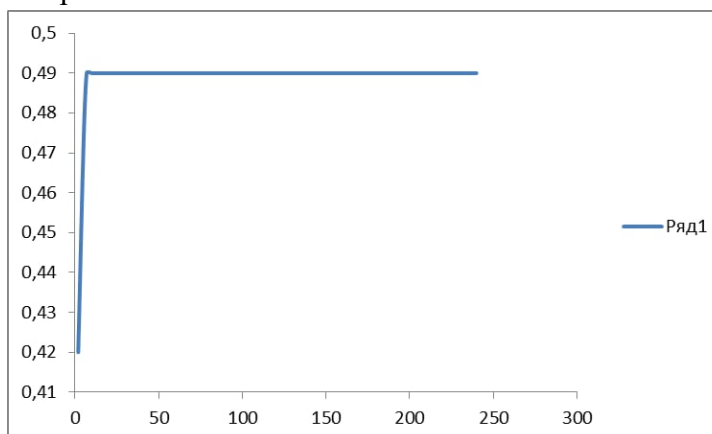
Буферные растворы	Область pH	Оптическая плотность
Ацетатно-аммиачный	5,8	0,400
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NaN}_2\text{PO}_4$	5,8	0,440
Фосфатный	5,7	0,510
НАс+ NH_4OH	5,2	0,520
Универсальный	6,0	0,535

Для дальнейшего исследования нами выбран универсальный буферный раствор.

Была исследована зависимость аналитического сигнала комплексообразования кобальта с иммобилизованным реагентом ПАР от времени (рис.1), из которого видно, что максимальный аналитический сигнал появляется мгновенно и остается постоянным в течение длительного времени.

Рис.1.

Зависимость комплексообразования никеля с иммобилизованным ПАР-солью от времени.



Для изучения зависимости оптической плотности раствора комплекса никеля с ПАР от количества прибавляемого реагента готовили растворы комплексов в следующем порядке: в мерные колбы ёмкостью 25 мл прибавляли 1 мл (10мкг) раствора никеля, приливали переменное количество 0,05 % раствора ПАР, 10 мл раствора универсального буферного раствора с $\text{pH} = 6$ и объем доводили до метки бидистиллированной водой. В качестве раствора сравнения использовали раствор сравнения. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре при максимальной длине волны 540 нм и толщине кюветы 1 см^2 . Результаты измерений приведены в таблице 3 и на рис.2.

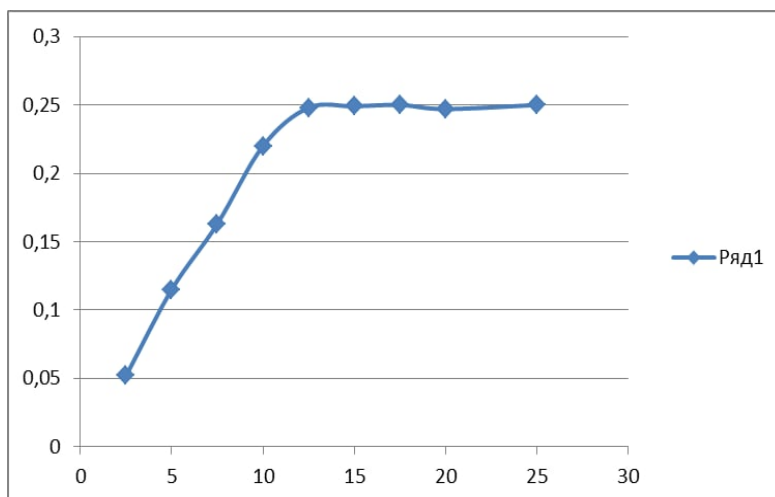
Таблица 3

Зависимость аналитического сигнала комплексообразования ионов кобальта от количества прибавляемого реагента ($\lambda=550\text{нм}$, $l=1\text{см}^2$, $\text{pH}=6$)

Кол-во реагента, мл	2,50	5,00	7,50	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0	25,0
A_{Co}	0,052	0,115	0,163	0,220	0,248	0,239	0,250	0,245	0,250

Рис.2

Зависимость аналитического сигнала от количества прибавляемого реагента.



Как видно из таблицы 3 и рис.2. для полного связывания 10мкг ионов кобальта в комплекс достаточно 1,0 мл 0,05%-ного раствора азокрасителя.

Иммобилизацию реагента проводили выдерживанием 0,2г сорбента в растворе реагента в течение 30 минут. Затем волокнистые носители промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Сорбционно-фотометрическое определение никеля заключается в иммобилизации органического реагента на полимерном носителе ППД-1 (продукт модификации полиакринитрила полиэтиленполиамином) с последующим комплексообразованием его с ионами никеля на твердом носителе. В данном методе время определения меньше, а определение содержания металла по сравнению с фотометрическим способом проводится непосредственно с носителя снятием спектров отражения с твердой поверхности, при этом увеличивается чувствительность на порядок, все остальные условия работы остаются неизменными.

Определяемое количество никеля в пробе находят по градуировочному графику, построенному по нескольким точкам (5–7). Неизвестное содержание никеля определяется точкой соответствующей величине аналитического сигнала на калибровочном графике и опущенным перпендикуляром из этой точки на ось концентраций.

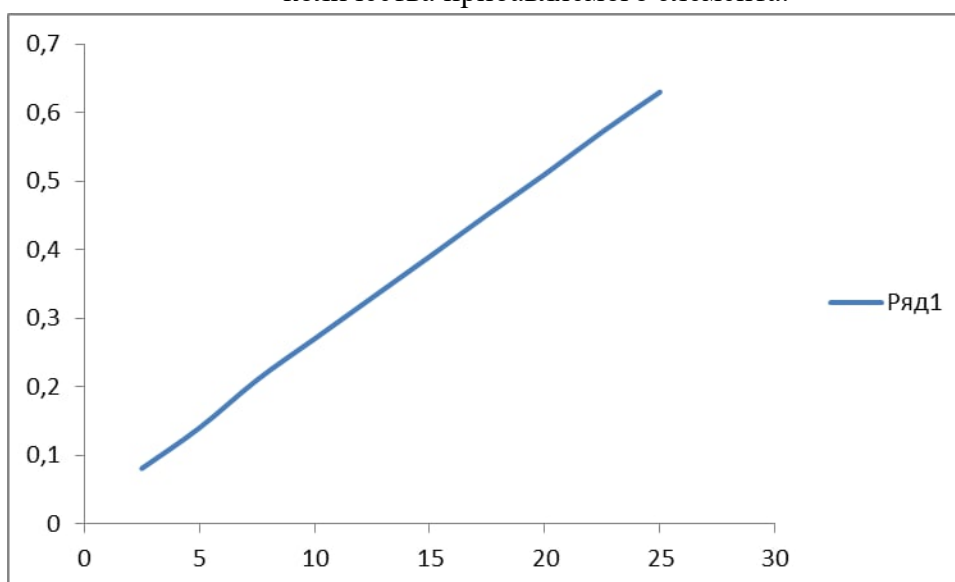
Таблица 4.

Зависимость оптической плотности окрашенного комплекса ионов никеля с иммобилизованным реагентом ПАР-солью от количества прибавляемого элемента

№	Введено металла, мкг	Содержание никеля	
		Оптическая плотность	Найдено металла, мкг
1	2,5	0,062	2,45
2	5,0	0,140	5,05
3	7,5	0,210	7,45
4	10,0	0,270	10,19
5	12,5	0,303	12,45
6	15,0	0,380	14,50
7	17,5	0,432	17,29
8	20,0	0,473	20,20
9	22,5	0,552	22,55
10	25,0	0,630	25,50

Рис. 3.

Зависимость оптической плотности окрашенного комплекса ионов никеля с ПАР от количества прибавляемого элемента.

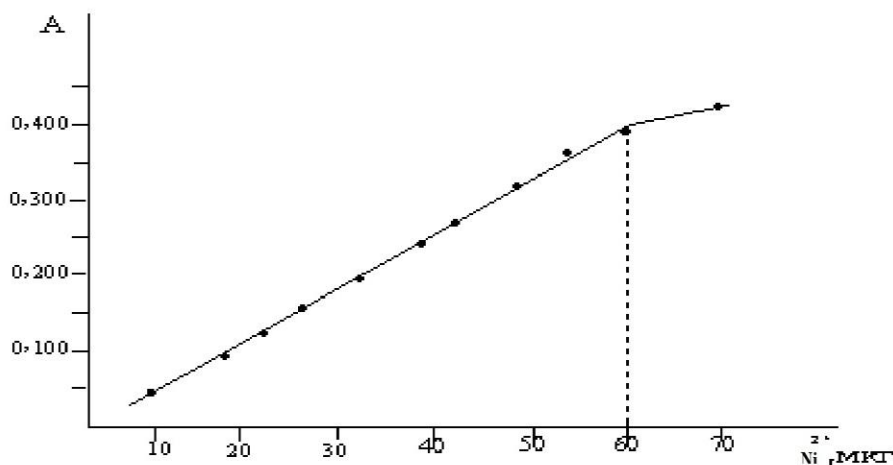


Из таблицы 4. и рисунка 3 видно, что закон Ламберта Бера соблюдаются в интервале концентраций от 0,0 до 25,0 мкг никеля в 25 мл раствора. Подчинение закону

Бера в этом интервале концентраций позволяет использовать в широком масштабе реакцию комплексообразования никеля с иммобилизованным реагентом ПАР для их сорбционно-спектрофотометрического определения. Подчинение закону Бугера-Ламберта-Бера комплекса никеля с реагентом ПАР – солью приведено на рис.4.

Рис. 4.

Подчинение комплекса никеля с реагентом закону Бера.

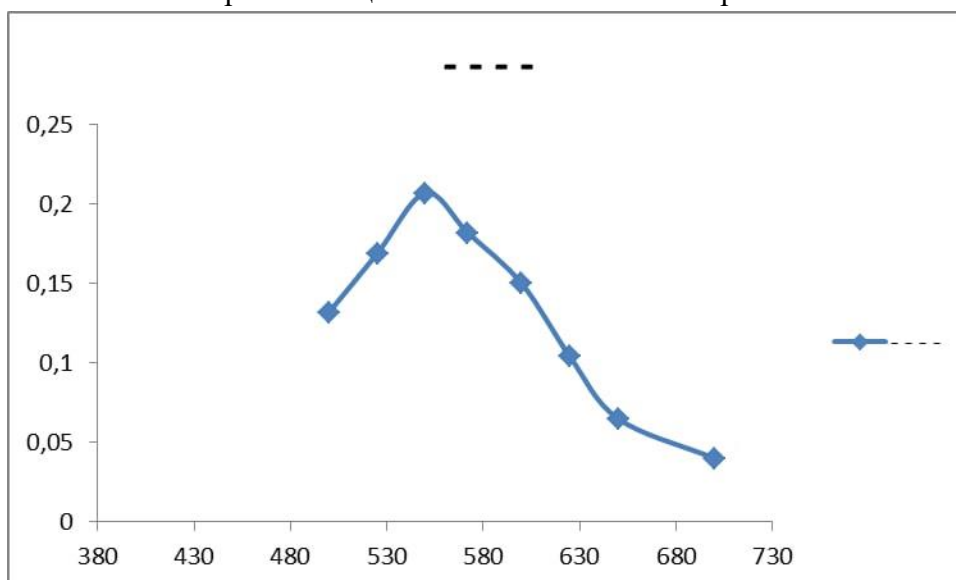


После изучения оптимальных условий реакции комплексообразования были сняты электронные спектры светопоглощения иммобилизованного реагента и комплекса металлов с реагентами ПАР.

Для этого применяли следующую методику приготовления раствора комплекса металла(II) с реагентами: в мерную колбу на 25 мл приливали 60 мкг никеля(II), 10,0 мл универсального буферного раствора со значением рН=5,5 и доводили до метки дистиллированной водой, опускали 0,2 г иммобилизованного носителя и перемешивали. Снимали спектры поглощения. Измерения спектра отражения комплекса проводили относительно иммобилизованного реагента на спектрофотометре X-RITE. Спектры самого реагента и его комплекса с металлом приведены на рис.5.

Рис.5.

Спектры поглощения комплекса никеля с реагентом ПАР солью



Из рисунка 5 видно, что в спектре светопоглощения комплекса никеля аналогичен спектру отражения комплекса, где имеется один максимум при $\lambda=550$ нм, а максимальное светопоглощение и отражение реагента наблюдается в более коротковолновой области спектра, при $\lambda_R=440$ нм, $\Delta\lambda$ характеризующая контрастность между окраской комплекса и реагента, равна 110 нм, что свидетельствует о чувствительности предлагаемого метода.

Чувствительность метода рассчитывали по Сенделу в $\text{мкг}/\text{см}^2$ на 0,001 единицу светопоглощения по формуле:

$$\text{Ч.С.} = \frac{Q \cdot 0,001}{A \cdot 25} = \frac{50 \cdot 0,001}{0,513 \cdot 25} = 0,0039 \text{ мкг} / \text{см}^2$$

где Q - количество никеля, в мкг;

ℓ - толщина поглощающего слоя, в см;

A - оптическая плотность

ВЫВОДЫ

Полученные данные приведены в таблице 5.

Таблица 5

Спектральные характеристики комплекса никеля с реагентами ПАР

Цвет комплекса	pH	MeR	HR	$\Delta\lambda$	$C_{\text{Me}^{+2}}$, мкг	Чувствительность по Сенделу $\text{мкг}/\text{см}^2$
Розовый	5,8	550	440	110	50	0,0039

Как видно из таблицы 5 спектральные характеристики комплекса никеля(II) и реагента контрастны ($\Delta\lambda=110$ нм), по значению Сенделя можно сделать вывод, что методика определения никеля (II) достаточно чувствительна.

REFERENCES

1. Титов А. Ф., Казнина Н. М., Таланова В. В. Тяжелые металлы и растения. — Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2014. — С. 7. — 194 с. — ISBN 978-5-9274-0641-8.
2. Е.С.Северин. Биохимия: учебник для вузов. — 5-е изд. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008. — 768 с. с. — ISBN ISBN 978-5-9704-1195-7.
3. Аньян Хуан, Цзинбин Чжан, Кушэн Ву, Цайся Лю, Цинцзюнь Хуан, Сюаньчжи Чжан, Сюэконг Линь, Яньхун Хуан // Воздействие нескольких металлов и риск дислексии — исследование случай-контроль в Шаньтоу, Китай//Ж:Загрязнение окружающей среды// 2022 Т. 307// 15 август
4. https://www.researchgate.net/publication/292141612_Toxicities_and_tolerance_of_mineral_elements_boron_cobalt_molybdenum_and_nickel_in_crop_plants
5. doi:10.1186/s13018-014-0091-6 Cite this article as: Kanaji et al.: Cytotoxic effects of cobalt and nickel ions on osteocytes in vitro. Journal of Orthopaedic Surgery and Research 2014 9:91.

6. С. Тауткус// Экстракционное концентрирование и определение никеля в пробах воды и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектроскопии// январь 2004 г.Химия Аналитическая 49(2): 271-276//
7. https://www.researchgate.net/publication/289480573_Extractive_preconcentration_and_determination_of_nickel_in_water_and_wastewater_samples_by_atomic_absorption_spectrometry
8. Али Реза Гиясванд, Бехруз Резаи, Голам Аббас Масрур// Синтез нового производного гидрокситриазена и его применение для селективного экстракционно-спектрофотометрического определения никеля(II)// июль 2006 г.Азиатский химический журнал 18 (3): 2185-2193// https://www.researchgate.net/publication/286953093_Synthesis_of_a_new_hydroxytriazene_derivative_and_its_application_for_selective_extraction-spectrophotometric_determination_of_nickelII
9. Очиенг Омбака// Использование 3-гидрокси-3-М-толил-1-п-метоксифенилтриазена в качестве хромогенного реагента для спектрофотометрического определения никеля (II) в пробах окружающей среды// июнь 2018 г// Журнал наук об окружающей среде IOSR, Токсикология и пищевая технология (IOSR-JESTFT)е-ISSN: 2319-2402, р-ISSN: 2319-2399. Том 9, вып.уе 6 вер. II (июнь 2018 г.), стр. 68–76
10. Очиенг Омбака// Комплексометрическое определение никеля (II) в его синтетических сплавах с использованием выбранного гидрокситриазена в качестве металлохромного индикатора// январь 2019 г.// Международный журнал развития и устойчивого//Том8//№9//стр 627-637// https://www.researchgate.net/publication/338699034_Complexometric_determination_of_Nickel_II_in_its_synthetic_alloys_using_selected_Hydroxytriazene_as_Metallochromic_indicator
11. Агустин Гарсия Асуэро// Спектрофотометрическое определение никеля с биацетил-бис(4-фенил-3-тиосемикарбазоном)// июль 1983 г.Микрохимический журнал 28(2):198-202// https://www.researchgate.net/publication/245228569_Spectrophotometric_determination_of_nickel_with_biacetyl_bis4-phenyl-3-thiosemicarbazone
12. Десам Редди// Разработка высокочувствительного экстрактивного спектрофотометрического метода определения никеля(II) в матрицах окружающей среды с использованием 2-ацетилпиридин-4-метил-3-тиосемикарбазона// январь 2012 г.Американский журнал аналитической химии 03 (11): 719-726/DOI: 10.4236/ajac.2012.311096
13. П.П.Коростелев//Приготовление растворов для химико-аналитических работ//Москва-1964 г, стр.263
14. П.П.Коростелев//Приготовление растворов для химико-аналитических работ//Москва-1964 г, стр.265
15. Ю.Ю.Лурье //Справочник по аналитической химии //М: Химия-230 стр.
16. <https://colorart.ru/pribory-dlya-izmereniya-tsveta/spektrofotometry-eyeone-pro/>