

Л. И. РОЖАНСКАЯ

К МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА В МОРСКОЙ ВОДЕ

До сих пор не существует общепринятого метода определения кобальта в морских водах. Различные авторы пользуются разными методами. Наиболее распространенным является метод осаждения кобальта с последующей экстракцией.

М. Ишибаши (Ishibashi, 1953) при определении кобальта в воде Тихого океана осаждал его хлорным железом и экстрагировал дити-зоном. После добавления тиоцианата, хлористого олова и ацетона количественное содержание кобальта определялось колориметрически по интенсивности окраски. Т. Томпсон и Т. Левасту (Tompson and Laevastu, 1960) сосаждали кобальт вместе с содержащимся в воде магнием карбонатом натрия. Далее кобальт экстрагировался также дити-зоном и определялся спектрофотометрически с нитрозо-R-солью.

Г. Вейс и Д. Рид (Weiss and Reed, 1960) при определении кобальта в пробах воды, взятых в Тихом океане, применяли еще более сложный метод, в основу которого было положено осаждение кобальта альфа-нитрозо-бета-нафтолом.

И. Ноддак и В. Ноддак (I. Noddack und W. Noddack, 1939) при определении кобальта в пробе воды из Скагеррака (Gullmarsfjord) предварительно концентрировали ее выпариванием до появления при охлаждении «первых солей». В концентрате спектрографически определялись тяжелые металлы, в том числе и кобальт.

Д. П. Малюга (1946) определял кобальт в природных водах, в том числе и в воде Черного моря, предварительно выпаривая пробу воды досуха и прокаливая полученный осадок. Кобальт осаждался совместно с медью, никелем, кадмием и цинком рубеано-водородной кислотой. В дальнейшем кобальт выделялся альфа-нитрозо-бета-нафтолом и определялся полярографически.

В. Ф. Орешко и А. А. Немодрук (1959) разработали простой и быстрый метод экспрессного определения содержания кобальта в сточных водах. Он основан на непосредственной экстракции кобальта из анализируемой сточной воды раствором бета-нитрозо-альфа-нафтола в толуоле и коллометрировании его. Метод позволяет определять содержание кобальта до 1 мкг/л. Однако этот метод не дает достаточной точности при выявлении закономерностей распределения кобальта, в частности в морской воде. Как показали наши эксперименты, он дает очень низкий, порядка 20—25%, выход от общего содержания кобальта при определении его в морской воде.

Подобный, но более чувствительный метод применили В. В. Ко-

вальский и В. В. Стасюченко для определения кобальта в почвенных экстрактах, растительных и животных организмах.*)

Как следует из немногочисленных данных Д. П. Малюги (1946), содержание кобальта в Черном море сравнительно велико — 2,5 — 4,8 мкг/л, что позволило нам пойти по пути разработки метода, основанного на непосредственной экстракции кобальта из воды без предварительного осаждения.

Мы использовали принцип метода В. Ф. Орешко и А. А. Немодрука (1959) и частично метод, сообщенный нам В. В. Ковальским и В. В. Стасюченко.**)

Работа велась в двух направлениях: а) предварительная концентрация пробы до определенного объема и б) непосредственная экстракция кобальта из морской воды.

Концентрация пробы достигалась длительным ее кипячением с царской водкой. Последняя переводит весь кобальт, находящийся в морской воде, в ионное состояние и окисляет органические примеси, могущие быть помехой в процессе комплексообразования.

К 2 литрам морской воды добавлялось 20 мл царской водки. Проба упаривалась кипячением в эрленмейеровской колбе емкостью в 3 литра до объема 250—300 мл и затем переносилась в делительную воронку для экстракции кобальта бета-нитрозо-альфа-нафтолом.

Для проверки полноты извлечения кобальта из морской воды в пробу вводился Co^{60} в количестве 0,3 мл исходного раствора концентрацией 1 мкюри/мл. Возврат внесенного в пробу радиоактивного кобальта в среднем составил 45,3% (табл. 1).

Таблица 1

Возврат внесенного радиоактивного кобальта при упаривании пробы воды кипячением с HCl и HNO_3 (в процентах)

№№ опытов	Внесено Co^{60} в пробу воды, имп/мин.	Извлечено Co^{60} из пробы воды, имп/мин.	Возврат Co^{60} , в %
1	20000	8700	43,5
2	22000	9780	44,4
3	16000	7860	49,1
В среднем			45,3

Следующая серия опытов была проведена также с применением царской водки, но без предварительного упаривания.

В пробу морской воды в количестве одного литра (после внесения в нее такого же количества радиоактивного кобальта) добавлялось

*) В. В. Ковальский и В. В. Стасюченко любезно ознакомили нас с этим методом, за что считаю своим долгом выразить им глубокую благодарность.

**) После сдачи настоящей статьи в печать была опубликована работа Л. Ф. Горина, А. А. Немодрука и В. В. Стасюченко (1963), в которой подробно изложен метод определения кобальта в почвах, растениях и биологических материалах.

10 мл царской водки. Проба кипятилась в течение 15 минут и после охлаждения обрабатывалась тем же способом, что и первая серия опытов. Времени 15 минут, как это следует из указаний В. Я. Еременко (1959), достаточно для перехода коллоидных частиц в ионное состояние, даже при применении соляной кислоты. Возврат радиоактивного кобальта составил в среднем 75,0% (табл. 2).

Таблица 2

Возврат внесенного радиоактивного кобальта при кратковременном кипячении пробы воды с HCl и HNO_3 без упаривания (в процентах)

№№ опытов	Внесено Co^{60} в пробу воды, имп/мин.	Извлечено Co^{60} из пробы воды, имп/мин.	Возврат Co^{60} в %
1	16000	11340	70,9
2	17500	12510	71,5
3	16000	12000	75,0
4	17000	13800	81,2
5	17000	12940	76,1
6	17000	12800	75,4
В среднем			75,0

Из данных таблиц 1-й и 2-й со всей очевидностью следует, что наибольшая потеря кобальта происходит при длительном кипячении и упаривании пробы воды. При кратковременном кипячении и отсутствии упаривания выход кобальта увеличивается на 30%. Можно предположить, что большая потеря кобальта при упаривании с длительным кипячением происходит частично за счет его адсорбции на стенках стекла колбы и частично — при переносе пробы воды из большей по объему колбы в делительную воронку. Считается, что при концентрировании воды для спектрального анализа не следует допускать ее кипения (Гусяцкая и Логинова (1956)).

Во втором случае, при кратковременном кипячении с царской водкой, выход кобальта значительно больший, но неполный. Имеются некоторые косвенные данные для предположения, что присутствие азотной кислоты до некоторой степени мешает полному извлечению кобальта. По этой причине азотная кислота была исключена, и в дальнейшем для перевода кобальта в ионное состояние использовалась лишь 6N соляная кислота, как это рекомендует И. Т. Климов и В. Я. Еременко (1961). Как следует из литературных данных, соляная кислота также частично разрушает органические соединения. В частности, витамин B_{12} , в состав которого входит кобальт, разрушается даже разведенной соляной кислотой, а при кипячении с нормальным раствором соляной кислоты происходит гидролизация витамина B_{12} (Войнар, 1960).

В дальнейших опытах царская водка была заменена 20 мл 6N HCl . Все остальные условия опыта были идентичны предыдущей серии опытов.

Серия экспериментов, проведенных с внесением в пробу воды радиоактивного кобальта, показала, что в этом случае возврат кобальта в среднем составил 98,9% (табл. 3).

Таблица 3

Возврат внесенного радиоактивного кобальта при кратковременном кипячении (15 минут) с соляной кислотой

№№ опытов	Внесено Co^{60} в пробу воды, имп/мин.	Извлечение Co^{60} из пробы, имп/мин.	Возврат Co^{60} , в %
1	16000	15010	93,8
2	16000	15700	98,2
3	18000	18640	103,5*
4	16000	16040	100,1*
5	17000	16660	98,0
6	17000	16720	98,4
7	16000	15780	98,8
8	16000	15700	98,2
9	18000	18260	101,4*
В среднем			98,9

Из сравнения полученных результатов следует, что наиболее полный возврат, в среднем около 99%, получен при 15-минутном кипячении с соляной кислотой.

Сущность метода и ход анализа, излагаемого ниже более подробно, сводится к следующему. Кобальт, находящийся в воде в ионном и частично в коллоидном состоянии, кипячением с соляной кислотой весь переводится в ионное состояние, связывается в комплекс бета-нитрозо-альфа-нафтолом, который извлекается толуолом. Для освобождения кобальтового комплекса от сопутствующих ему комплексов других металлов толуольный слой промывается соляной кислотой и щелочью. Влияние железа, алюминия, кальция устраняется добавлением цитрата аммония. Содержание кобальта в комплексе определяется колориметрически или спектрофотометрически.

Применение в данном случае бета-нитрозо-альфа-нафтола вместо широко известного изомерного ему альфа-нитрозо-бета-нафтола (реактив Ильинского) обусловлено следующим. Исследования В. Ф. Орешко и А. А. Немодрук (1959) показали, что бета-нитрозо-альфа-нафтол обладает большей чувствительностью, чем альфа-нитрозо-бета-нафтол, а, по наблюдениям К. Каллахана, В. Фернелиуса и Б. Блока (Callahan, Fernelius and Block, 1957), кобальтовый комплекс, образованный с бета-нитрозо-альфа-нафтолом, более прочен, чем комплекс с его изомером.

*) Приводимые величины выше 100% лежат в пределах точности счета.

ром. К числу достоинств предлагаемого метода следует отнести исключение затемняющего действия других металлов, находящихся в морской воде. В. Ф. Орешко и А. А. Немодрук (1959) установили, что присутствие Bi^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Fe^{3+} , Mo^{6+} , Ag^{+} , Ti^{4+} , Zn^{2+} и Zr^{3+} в количествах, содержащихся в природных водах, а также значительно больших количеств щелочных и щелочно-земельных металлов, при применении этого метода никакого влияния на результат определения кобальта не оказывают. К тому же комплексы таких металлов, как железо, медь, никель, палладий, которые могут быть образованы с бета-нитрозо-альфа-нафтолом, либо не экстрагируются толуолом (железо), либо разрушаются (медь, никель) при последующей обработке соляной кислотой и щелочью (Орешко, Немодрук, 1959; Каллахан и др. (1957). Палладий, дающий с бета-нитрозо-альфа-нафтолом в толуоле такого же цвета комплекс, как и кобальт (Пршибил, 1960), в количествах, имеющих в морской воде, определению кобальта не мешает.

Для определения кобальта предлагаемым методом необходимы следующие реактивы:

1. Соляная кислота х. ч., 6N и 30% раствор (по объему).
2. Двуаммонийная лимоннокислая соль. 20% раствор (50 г двуаммонийной лимоннокислой соли растворяется в 200 мл бидистиллята, добавляется 5 капель 1% раствора фенолфталеина и аммиак по каплям до получения отчетливой розовой окраски, затем бидистиллятом доводится до 250 мл).
3. Фенолфталеин, 1% спиртовый раствор.
4. Аммиак концентрированный, х. ч. или ч. д. а.
5. Буферный раствор $\text{pH} = 7,35-7,40$ (20 мл 0,1 М раствора фосфорнокислого калия однозамещенного KH_2PO_4 и 80 мл 0,1 М фосфорнокислого натрия двухзамещенного $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; pH приготовленного буферного раствора обязательно проверяется потенциометром).
6. Универсальный индикатор (0,16 г универсального индикатора растворяется в 100 мл 70% этилового спирта).
7. 0,04%, водный раствор бета-нитрозо-альфа-нафтола (0,04 г бета-нитрозо-альфа-нафтола растворяется в 8 каплях 1N NaOH и 1 мл бидистиллята разбавляется такой же водой до 100 мл и профильтровывается через бумажный фильтр).
8. Раствор бета-нитрозо-альфа-нафтола в толуоле (10 мл насыщенного раствора бета-нитрозо-альфа-нафтола в толуоле, профильтрованного через бумажный фильтр, вносятся в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляются до метки толуолом). Раствор обязательно готовится в день проведения анализа.*)
9. Толуол, ч. д. а.
10. Едкий натрий, ч. д. а. 1 N и 10% раствор.
11. Стандартный раствор азотнокислого кобальта.

Раствор А. 0,5 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ х. ч. растворяют в бидистилляте, добавляется 1 мл концентрированной азотной кислоты и разбавляется бидистиллятом до 100 мл. В 1 мл раствора содержится 0,1 мг кобальта.

Раствор Б. 50 мл раствора А вносится в колбу емкостью 500 мл и разбавляется бидистиллятом до метки. В 1 мл раствора содержится

*) Простоявший сутки раствор уже не извлекает полностью кобальт из морской воды, что может явиться существенным источником ошибок.

10 мкг кобальта. Раствор сохраняется в течение месяца и служит для построения калибровочной кривой.

Ход анализа. Проба воды в количестве 1 литра кипятится в течение 15 минут с 20 мл 6N соляной кислоты. После охлаждения к пробе добавляется 5 мл 20% раствора двуаммонийной лимоннокислой соли для предупреждения осаждения гидроокисей железа, алюминия, кальция. Проба подщелачивается концентрированным аммиаком до $\text{pH} = 7,35 - 7,4$; pH определяется в капле по указанному выше фосфатному буферу с универсальным индикатором. Для этого на фарфоровую пластинку, покрытую парафином, наносится капля испытуемого раствора и буферной смеси. Необходимо строго соблюдать указанные пределы pH , так как очень незначительное понижение его до 7,2—7,25 ведет уже к неполному извлечению кобальта из морской воды. Далее проба воды переносится в делительную воронку емкостью 1,5 л. Стенки колбы тщательно смываются бидистиллятом. Смыв присоединяется к основной пробе. После прибавления 2 мл 0,04% водного раствора бета-нитрозо-альфа-нафтола все содержимое воронки встряхивается и спустя 3—4 минуты в нее вводится 10 мл раствора бета-нитрозо-альфа-нафтола в толуоле. Проба не менее 5 минут энергично встряхивается и оставляется до следующего дня. Двухвалентный кобальт в присутствии бета-нитрозо-альфа-нафтола в щелочной среде переходит в трехвалентный и образует с бета-нитрозо-альфа-нафтолом устойчивый нейтральный комплекс $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_2)_3$ (Каллахан и др., 1957).

После сливания из воронки водного слоя, окрашенный толуольный слой дважды отмывается от комплексов других металлов 5—7 мл 30% HCl при встряхивании воронки каждый раз в течение одной минуты. Водные фазы сливаются, после чего толуольный слой вновь промывается 30 мл бидистиллята без встряхивания (при встряхивании образуется эмульсия). Бидистиллят сливается, затем промытый толуольный слой дважды обрабатывается 5—7 мл 10% NaOH при встряхивании воронки каждый раз в течение одной минуты. После удаления щелочи, с которой удаляется и избыток не связанного в комплекс бета-нитрозо-альфа-нафтола, толуольный слой дважды промывается 40 и 20 мл бидистиллята (без встряхивания!). Толуольный экстракт фильтруется через обычный бумажный фильтр в кювету толщиной слоя 10 мм для колориметрирования на ФЭКе.

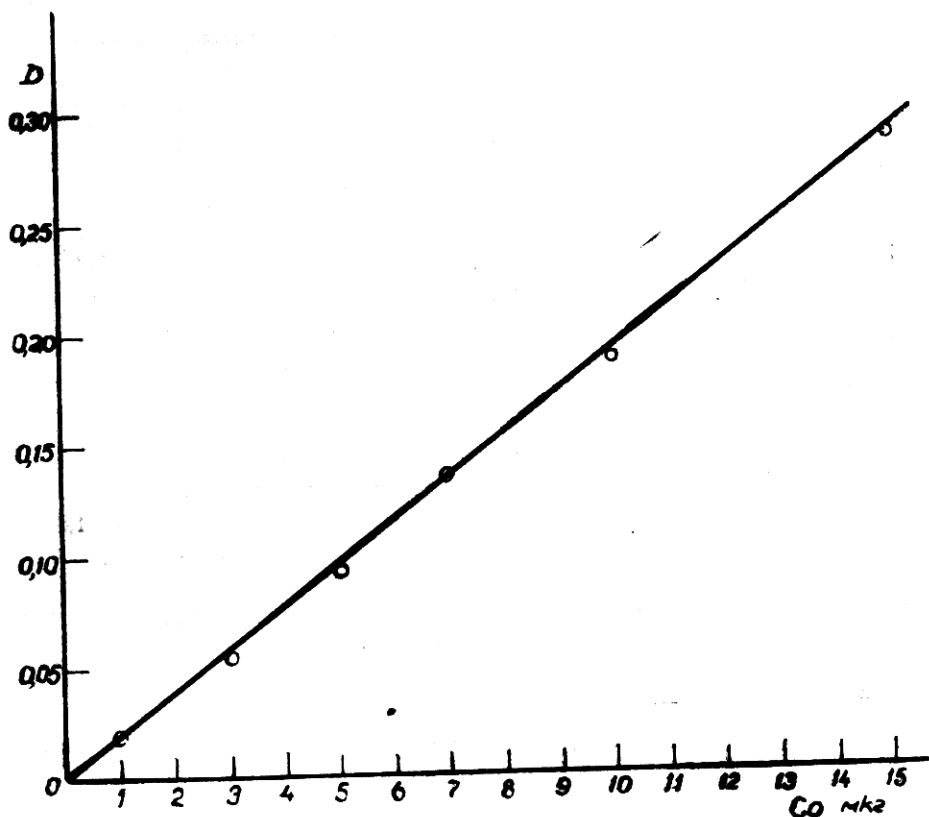
Одновременно с каждой серией определений ставится холостой опыт, на показания которого при вычислении вводится соответствующая поправка. Для приготовления холостой пробы берется такое же количество бидистиллята, какое пошло на смывание стенок колбы после переноса пробы в делительную воронку. К бидистилляту прибавляются все реактивы в таких же количествах, что и при анализе пробы.

Измерение оптической плотности толуольного экстракта производится на фотоэлектроколориметре (ФЭК—М) с зеленым светофильтром или на спектрофотометре при длине волны 530 мкм. Нулем служит толуол. При этом обязательно учитывается оптическая плотность раствора холостой пробы. Содержание кобальта определяется по калибровочной кривой.

Для построения калибровочной кривой в делительные воронки вносят по 100 мл бидистиллята, прибавляют 5 мл 20% раствора двуаммонийной лимоннокислой соли и подщелачивают до $\text{pH} = 7,35 - 7,4$. Далее во все воронки, кроме первой, последовательно вносят 0,1, 0,3, 0,5.

0,7, 1,0, 1,5 мл стандартного раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, содержащего 10 мкг/мл кобальта. Затем производятся все операции, описанные в ходе анализа.

При колориметрировании кобальтового комплекса нулем служит толуол, но при этом обязательно учитывается оптическая плотность холостой пробы, находящейся в первой воронке. Полученные данные изображаются графически в виде калибровочной кривой (рис.).



Калибровочный график для фотометрического определения кобальта.

В отличие от метода В. Ф. Орешко и А. А. Немодрука (1959), которые рекомендуют при фотоколориметрировании производить измерение толуольного экстракта по холостой пробе, при определении кобальта в морской воде, ввиду малой концентрации в ней кобальта, нулем должен служить толуол, что позволяет производить измерение в наиболее чувствительной части прибора.

Чувствительность метода позволяет определять содержание кобальта в морской воде до 1 мкг/л.

Для определения точности предлагаемого метода, кроме радиометрической проверки, была проведена серия опытов с внесением в пробу воды небольших добавок кобальта с последующим определением рекомендуемым методом общего его содержания в пробе.

Исходя из трех определений кобальта в воде, взятой в Севастопольской бухте 8.X.1961 г., среднее его содержание оказалось равным 3,6 мкг в литре (первое определение 3,6 мкг, второе — 3,7 мкг и третье — 3,6 мкг). В три пробы этой воды было внесено кобальта по 5 мкг и в три — по 7 мкг. Последующие определения общего содержания кобальта в воде всех шести проб дали результаты, представленные в таблице 4.

Таблица 4

Результаты определений кобальта в пробах воды с внесенными добавками

№№ проб	Внесено кобальта, в мкг	Общее со- держание кобальта с добав- кой, в мкг	Опреде- лено ко- бальта, в мкг	Ошибка опреде- ления, в проц.
1	5	8,6	8,5	— 1,2
2	5	8,6	8,6	—
3	5	8,6	8,4	— 2,3
4	7	10,6	10,4	— 1,9
5	7	10,6	10,4	— 1,9
6	7	10,6	10,2	— 3,8
Среднее				— 1,8

Исходя из этих данных, видно, что максимальная ошибка составляет 3,8% и минимальная — 1,2%. Следовательно, точность рекомендуемого метода около 2%.

ВЫВОДЫ:

Предлагаемый метод определения кобальта в морской воде, основанный на непосредственной его экстракции из воды, был проверен радиометрически и с применением добавок. Помимо его сравнительной простоты и чувствительности, он дает выход кобальта до 98—99%. Другие, описанные в литературе методы, дают его выход только от 80% (Ишибаши, 1953) до 91% (Вейс и Рид, 1960).

ЛИТЕРАТУРА:

- Войнар А. О., 1960. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. Высшая школа. М.
- Горин А. Ф., Немодрук А. А., Сгасюченко В. В., 1963. Фотометрическое определение кобальта в почвах, растениях и биологических материалах с бета-нитрозо-альфа-нафтолом. Изв. высш. учебн. завед. «Химия и химическая технология», т. VI, 3, Иваново.
- Гусаяцкая Э. В. и Логинова Л. Г., 1956. Руководство по спектральному определению микроэлементов в сухих остатках маломинерализованных природных вод. Гостеолтехиздат, М.
- Еременко В. Я., 1959. Спектрографическое определение микроэлементов (Ni, Co, Cu, V, Sn, Mo, Pb, и Mn) в природных водах. Гидрохимические материалы, т. XXIX, изд-во АН СССР.

- Климов И. Т. и Еременко В. Я., 1961. К спектрографическому определению микроэлементов в природных водах. Гидрохимические материалы, т. XXXI, изд-во АН СССР.
- Малюга Д. П., 1946. К геохимии рассеянных никеля и кобальта в биосфере. Труды биогеохимической лаборатории, т. VIII, изд-во АН СССР.
- Орешко В. Ф., Немодрук А. А., 1959. Колориметрический метод определения кобальта в сточных водах. Информационный бюллетень Моск. н.-иссл. инст-та санитарии и гигиены им. Эрисмана, № 30, М.
- Пршибил Р., 1960. Комплексоны в химическом анализе, ИЛ, М.
- Callahan C. M., Fernelius W. S. a. Blok B. P., 1957. Studies on coordination compounds. *Analyt. chim., acta*, vol. 16, N 2.
- Ishibashi M., 1953. Studies on minute elements in sea water. *Rec. oceanogr. Works in Japan*, vol. N 1.
- Noddack I. u. Noddack W., 1939. Die Häufigkeiten der Schwermetalle in Meerestieren. *Ark. f. Zool. Band* 32 A, N 4.
- Thompson T. G. a. Laevastu T., 1960. Determination and occurrence of cobalt in sea water. *Journ. Mar. Res.*, vol. 18, N 3.
- Weiss H. V. a. Reed J. A., 1960. Determination of cobalt in sea water. *Journ. Mar. Res.*, vol. 18, N 3.