

УДК 293:546.74:54.412.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ НИКЕЛЯ(II) ПОСЛЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ЭКСТРАКЦИИ КОМПЛЕКСОВ С 1-(2-АЛЛИЛАМИНО-1-МЕТИЛЭТИЛ)ТИОКАРБАМИДОМ

© 2023 г. Т. А. Джавадзаде^а, В. И. Марданова^{а, *}, А. Р. Суджаев^б, Х. Д. Нагиев^а, Ф. М. Чырагов^а

^а Бакинский государственный университет, химический факультет,
ул. З. Халилова, 23, Баку, Аз 1148 Азербайджан

^б Институт химии присадок
просп. З. Буньятова, 2062, Баку, Аз 1029 Азербайджан

*e-mail: yusala_chem@mail.ru

Поступила в редакцию 14.09.2022 г.

После доработки 27.01.2023 г.

Принята к публикации 01.02.2023 г.

Исследована возможность экстракции комплекса никеля(II) с 1-(2-алиламино-1-метилэтил)тиокарбамидом в присутствии и в отсутствие гидрофобных аминов- дифенилгуанидина и трифенилгуанидина. Установлено, что в присутствии гидрофобных аминов образуются смешанолигандные комплексы, хорошо растворимые в бутаноле-1. Извлечение комплексов происходит в течение 60 с, разделение фаз занимает 80 с. Однократной экстракцией извлекается до 96.7 и 98.0% никеля(II) в присутствии дифенилгуанидина и трифенилгуанидина соответственно. Установлены оптимальные условия образования и экстракции комплексов никеля(II) в присутствии и в отсутствие гидрофобных аминов. Определено соотношение компонентов в составе комплексов, установлен интервал линейности градуировочного графика для определения никеля(II) (0.10–2.80 мкг/мл) и получены уравнения градуировочных графиков по методу наименьших квадратов. Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на экстракционно-спектрофотометрическое определение никеля(II) и установлено, что за счет образования смешанолигандных комплексов значительно увеличивается избирательность реакции. Разработана методика экстракционно-спектрофотометрического определения микроколичеств никеля в водах рек Акстафа и Джозгаз Казахского района Азербайджанской Республики.

Ключевые слова: никель(II), экстракционно-спектрофотометрический метод, дифенилгуанидин, трифенилгуанидин, речные воды.

DOI: 10.31857/S004445022307006X, **EDN:** VRRVYV

Наиболее простыми и экспрессными методами определения никеля(II) в природных и промышленных объектах являются спектрофотометрический, а также экстракционно-спектрофотометрический. Никель(II) склонен к образованию окрашенных прочных комплексов с органическими реагентами, содержащими донорные атомы серы, азота и кислорода [1]. Такие реагенты, как дитизон, дитиокарбамат, бисацетилацетонэтилендиимин, 2-гидрокси-5-йодтиофен и т.д. используют в основном для экстракционного отделения никеля [2–8]. К наиболее важным фотометрическим реагентам относятся диоксими, особенно диметилглиоксим, которые долгое время использовались в качестве наиболее важных реагентов при исследовании смешанолигандных соединений никеля [9–11]. В последнее время расширяется применение азосоединений для определения никеля в сложных природных и промышленных объектах [12–14].

Цель настоящей работы – исследование экстракционное поведение комплекса 1-(2-алиламино-1-метилэтил)тиокарбамида (R) с ионами никеля(II) в присутствии и в отсутствие гидрофобных аминов – дифенилгуанидина и трифенилгуанидина, выбор условий комплексообразования и разработка методики экстракционно-спектрофотометрического определения микроколичеств никеля в речных водах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. Спектрофотометрические измерения в УФ- и видимой областях спектра проводили на спектрофотометре Lambda-40 с компьютерным обеспечением в кюветах толщиной 1.0 см. Кислотность растворов измеряли с помощью рН-метра рН-121 со стеклянным электродом.

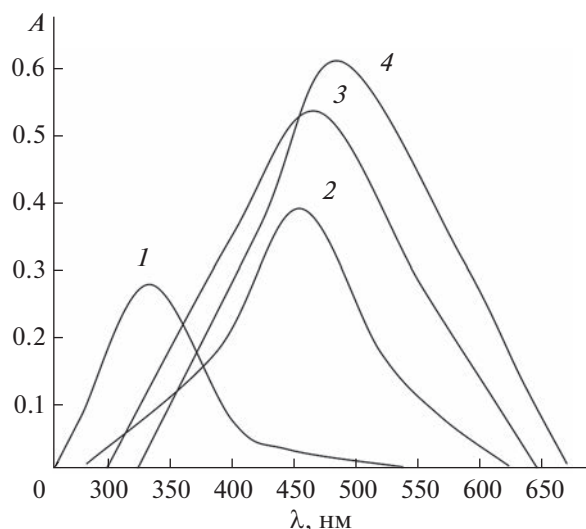


Рис. 1. Спектры светопоглощения экстрактов комплексов никеля(II) при оптимальном значении pH среды. 1 – R, 2 – Ni(II)–R, 3 – Ni(II)–R–ДФГ, 4 – Ni(II)–R–ТФГ. $c_{Ni} = 2.0 \times 10^{-5}$ М, $c_R = 2.0 \times 10^{-4}$ М, $c_{ГА} = 1.0 \times 10^{-4}$ М, $\lambda_{max} = 469$ нм, $l = 1.0$ см.

Растворы и реагенты. Реагент – 1-(2-алиламино-1-метилэтил)тиокарбамид (R) синтезировали по методике [15]. Выход реагента составил 59.0%. Для определения структуры реагента использовали ЯМР-спектроскопию. Спектр ЯМР 1H (CCl_4 mh): 9.48 с (2H, NH_2); 7.21 α (1H, NH); 3.22 м (2H, CH_2); 2.01 (1H, NH); 2.64–2.89 α (2H, CH_2); 1.50–3.03 м (1H, CH); 1.10 с (3H, CH_3); 5.15 (1H, –CH–sis); 5.17 м (1H, –C–H– транс); 5.83 м (1H, –C–H–). Спектр ЯМР ^{13}C : 18.6, 52.0, 53.7, 55.5, 116.2, 134.2, 184.7. Структурная формула реагента представлена на схеме 1.

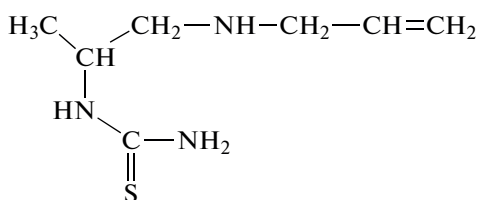


Схема 1. Структурная формула 1-(2-алиламино-1-метилэтил)тиокарбамида.

Использовали 1.0×10^{-3} М раствор реагента, который готовили растворением точной навески в этаноле. Стандартный раствор никеля(II) с концентрацией 0.1 М готовили из соли $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ растворением навески в дистиллированной воде [16]. Рабочие 2.0×10^{-4} М растворы получали разбавлением исходного дистиллированной водой перед употреблением. В качестве гидрофобных аминов (ГА) использовали дифенилгуанидин (ДФГ) и трифенилгуанидин (ТФГ), их 1.0×10^{-3} М растворы готовили растворением соответствующих

навесок в этаноле. Для создания необходимой кислотности использовали фиксанал HCl (pH 0–2.0) и ацетатно-аммиачные буферные растворы (pH 3.0–11.0). Все использованные реагенты имели квалификацию не ниже ч. д. а. [17].

Методика. В мерную колбу емк. 25 мл помещали различные количества раствора никеля(II), 1.2 мл 1.0×10^{-3} М раствора реагента и 1.0 мл 1.0×10^{-3} М раствора гидрофобного амина, разбавляли до метки ацетатно-аммиачным буферным раствором с pH 5.0. Раствор переносили в делительную воронку, добавляли 10.0 мл бутанола-1 и встряхивали в течение 90 с. Через 80 с измеряли оптическую плотность органической фазы в кювете толщиной 1.0 см на спектрофотометре Lambda-40 при λ_{max} на фоне экстракта контрольного опыта (R + ГА), приготовленного в аналогичных условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии никеля(II) с 1-(2-алиламино-1-метилэтил)тиокарбамидом в кислой среде при pH 0–7.0 образуется окрашенное комплексное соединение. Для экстракции полученного комплекса использовали различные растворители – бензол, хлороформ, четыреххлористый углерод, бутанол-1 и изобутанол. Установили, что лучшим экстрагентом является бутанол-1. Оптимальные условия экстракции следующие: время контакта фаз – 120 с, продолжительность расслаивания – 90 с. При однократной экстракции извлекается до 92% ионов никеля(II). Степень извлечения никеля(II) в виде комплекса не зависит от соотношения объемов водной и органической фаз в широком интервале от 10 : 10 до 200 : 10. Остаточные количества никеля(II) определяли с помощью спектрометра ICP-OES thermo ICAP 7400 Duo. Коэффициент распределения (D) составил 29. Экстракты окрашенного комплекса никеля(II) с 1-(2-алиламино-1-метилэтил)тиокарбамидом устойчивы в течение более 2 ч, а также при нагревании до 50°C.

Спектры светопоглощения экстрактов реагента и его комплексов с никелем(II) приведены на рис. 1. Установлено, что экстракт реагента поглощает свет в области длин волн 300–550 нм. Максимальное поглощение экстракта реагента наблюдается при 338 нм (спектр 1), а его комплекса с никелем(II) при 469 нм (спектр 2).

Степень извлечения комплекса максимальна при pH 4.7–5.8 (рис. 2, кривая 1); для полного связывания ионов никеля(II) в комплекс необходимо 2.0×10^{-4} М раствор реагента.

Влияние гидрофобных аминов. В присутствии гидрофобных аминов – дифенилгуанидина и трифенилгуанидина образуются смешанолигандные комплексы Ni(II)–R–ДФГ и Ni(II)–R–ТФГ,

которые также хорошо растворимы в бутаноле-1. Извлечение смешанолигандных комплексов происходит в течение 60 с, время расслаивания фаз – 80 с. Однократной экстракцией извлекается до 96.7 и 97.4% никеля(II) в виде смешанолигандных комплексов Ni(II)–R–ДФГ и Ni(II)–R–ТФГ соответственно. Коэффициент распределения соответственно равен 73 и 95. Экстракты обоих смешанолигандных комплексов устойчивы в течение более суток и при нагревании до 70°C.

Как видно из рис. 1, светопоглощение экстрактов смешанолигандных комплексов Ni(II)–R–ДФГ (спектр 3) и Ni(II)–R–ТФГ (спектр 4) максимально при 480 и 489 нм соответственно. Значения pH_{opt} образования обоих смешанолигандных комплексов лежат в диапазоне 4.4–5.2 (рис. 2, кривые 2 и 3). Изучение влияния концентраций реагирующих компонентов на образование смешанолигандных комплексов показало, что выход обоих комплексов максимален при концентрациях растворов реагента 1.2×10^{-4} М, гидрофобных аминов 1.0×10^{-4} М.

Состав комплексов. Соотношение компонентов в составе образующихся комплексов определяли методами изомолярных серий, относительного выхода Старика–Барбанеля и сдвига равновесия [17]. Установили, что соотношение компонентов в комплексе Ni(II)–R равно 1 : 2, а в смешанолигандных комплексах Ni(II)–R–ДФГ и Ni(II)–R–ТФГ – 1 : 2 : 2.

Молярные коэффициенты светопоглощения экстрактов Ni(II)–R, Ni(II)–R–ДФГ и Ni(II)–R–ТФГ при λ_{max} равны $(1.8 \pm 0.04) \times 10^4$ л/(мол см), $(2.5 \pm 0.03) \times 10^4$ л/(мол см) и $(2.7 \pm 0.04) \times 10^4$ л/(мол см) соответственно. Градуировочный график линейен в диапазоне концентрации никеля(II) 0.10–4.00 мкг/мл для комплекса Ni(II)–R и 0.10–2.80 мкг/мл для Ni(II)–R–ДФГ и Ni(II)–R–ТФГ (табл. 1). По методу наименьших квадратов получили уравнения градуировочных графиков [18]:

$$A = (0.22 \pm 0.01)c + (4.2 \pm 0.10) \times 10^{-2}$$

для Ni(II)–R;

$$A = (0.37 \pm 0.02)c + (7.9 \pm 0.09) \times 10^{-2}$$

для Ni(II)–R–ДФГ;

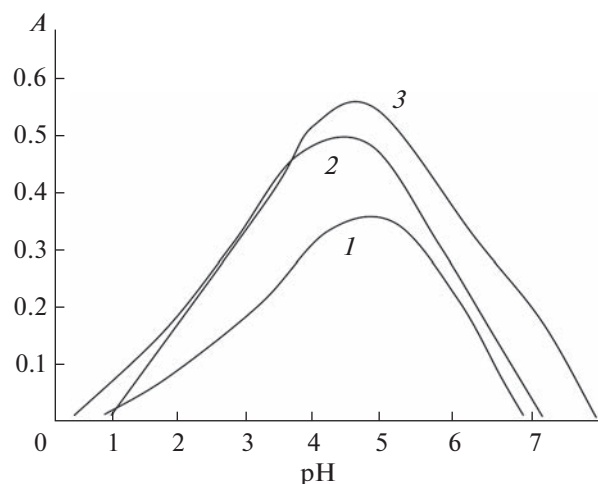


Рис. 2. Влияние pH на светопоглощение экстрактов комплексов никеля(II) при λ_{max} на фоне холодного экстракта. 1 – Ni(II)–R, 2 – Ni(II)–R–ДФГ, 3 – Ni(II)–R–ТФГ. $c_{\text{Ni}} = 2.0 \times 10^{-5}$ М, $c_{\text{R}} = 2.0 \times 10^{-4}$ М, $c_{\text{ГА}} = 1.0 \times 10^{-4}$ М, λ_{40} , $\ell = 1.0$ см.

$$A = (0.42 \pm 0.01)c + (8.2 \pm 0.08) \times 10^{-2}$$

для Ni(II)–R–ТФГ.

Пределы обнаружения никеля(II) в виде комплексов Ni(II)–R, Ni(II)–R–ДФГ и Ni(II)–R–ТФГ равны 230, 65 и 50 нг/мл соответственно [19].

Влияние посторонних ионов. Изучение влияния посторонних ионов и маскирующих веществ на экстракционно-спектрофотометрическое определение никеля(II) показало, что с образованием смешанолигандных комплексов значительно увеличивается избирательность реакции (табл. 2). Из табл. 2 видно, что предложенные методики более избирательны по сравнению с описанной в работе [20].

Определение никеля(II) речных водах. Проанализированы воды, взятые из рек Акстафа и Джогаз Казахского района Азербайджанской республики.

Для определения никеля в воде пробу отстаивали в течение суток и отфильтровывали. Фильтрат объемом 1.0 л подкисляли 10.0 мл HNO_3 (1 : 1) Аликвотную часть воды (10–30 мл) переносили в делительную воронку, приливали 1.2 мл 1.0×10^{-3} М

Таблица 1. Аналитические характеристики комплексов никеля(II)

Комплекс	pH	λ_{max} , нм	Соотношение компонентов	$\epsilon_{\text{max}} \times 10^{-4}$, л/(мол см)	Подчинение закону Бера, мкг/мл	Предел обнаружения, нг/мл
Ni(II)–R	4.7–5.8	469	1 : 2	1.8 ± 0.04	0.5–4.0	230
Ni(II)–R–ДФГ	4.4–5.2	480	1 : 2 : 2	2.5 ± 0.03	0.1–2.8	65
Ni(II)–R–ТФГ	4.4–5.2	489	1 : 2 : 2	2.7 ± 0.04	0.1–2.8	50

Таблица 2. Допустимое соотношение по массе посторонних веществ и никеля(II) при его определении в виде Ni(II)–R–ГА (погрешность 5%)

Посторонние ионы и маскирующие вещества	R	R–ДФГ	R–ТФГ	2-[(2-Меркаптофенил-имино)]фенол [20]
Na	6000	6000	6000	
K	10000	1000	1000	
Mg	170	200	200	
Ca	700	520	700	20
Ba	700	870	1100	
Zn	910	1000	1000	
Cd	120	180	193	50
Mn(II)	500	610	640	
Ni(II)	700	820	800	
Co(II)	450	520	530	
Hg(II)	69	207	346	
Al(II)	50	47	93	250
Cr(III)	1320	1220	1340	20
Fe(III)	10	193	193	20
Mo(VI)	0.8	1.0	1.2	
W(VI)	1	1.5	1.2	
Pb(IV)	150	180	185	
Ti(IV)	83	195	496	30
Bi(III)	55	295	250	235
Cu(II)	708	712	710	20
Mo(VI)	331	828	828	25
V(V)	10	14	18	12
ЭДТА	17	24	25	15
Мочевина	420	475	480	
Тиомочевина	1800	1950	1950	
Лимонная к-та	33	47	50	
Винная к-та	40	180	200	200

раствора реагента 1.0 мл 1.0×10^{-3} М раствора трифенилгуанидина, 20 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора с pH 5.0 и добавляли 10 мл бутанола-1. Полученный раствор встряхивали в течение 90 с и через 80 с измеряли оптическую плотность, как описано выше. Правильность результатов проверяли анализом проб методом оп-

тической эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ОЭС-ИСП) на приборе ICP-OES thermo ICAP 7400 Duo. Результаты представлены в табл. 3.

Таким образом, предлагаемые методики определения никеля(II) с 1-(2-алиламино-1-метил-этил)тиокарбамидом в присутствии гидрофобных аминов дифенилгуанидина и трифенилгуанидина позволяют определять его микроколичества непосредственно в речной воде. Методики просты, экспрессны и дают надежные результаты.

Таблица 3. Результаты определения никеля(II) в речных водах ($n = 5$, $P = 0.95$)

Образец речной воды	Найдено Ni фотометрическим методом, мг/л	Найдено Ni методом ОЭС-ИСП, мг/л
Река Акстафа	0.189 ± 0.005	0.195 ± 0.004
Река Джозгаз	0.189 ± 0.004	0.193 ± 0.003

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пешкова В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия никеля. М.: Наука, 1966. 204 с.

2. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 272 с.
3. *Ravichandraiah C., Bensil D., Ramachandraiah C., Chandrasekhar K.B.* Extraction and spectrophotometric determination of nickel in oil samples // *Int. J. Bioassay* 2015. V. 4. № 11. P. 4468.
4. *Zianab Tariq, Shaimaa Adnan* Statistical evaluation of spectrophotometric determination of nickel(II) using micelle-mediated extraction // *J. Phys.: Conf. Series*. 2019. V. 1294. № 5. P. 1294.
5. *Pradnya Lokhande.* Solvent extraction and spectrophotometric determination of nickel (II) using 2-hydroxy-1-naphthaldehyde thiosemicarbazone (HNT) as an analytical reagent // *Int. J. Trend Sci. Res. Develop. (IJTSRD)*. 2019. V. 3. № 3. P. 694.
6. *Zalov A.Z., Cavazov K.B.* Extractive spectrophotometric determination of nickel with 2-hydroxy-5-iodothiophenol and biphenyldiamidine // *J. Azerbaijan Chem.* 2014. V. 104. № 5. P. 20.
7. *Шильковская Д.О., Елохов А.М.* Экстракционно-спектрофотометрическое определение никеля с 4-(2-пиридилазо)резорцином в системе неонл АФ 9-10 – вода // *Вестник Пермского университета*. 2021. Т. 11. №. 4. С. 223.
8. *Sarma L.S., Kumar J.R., Reddy K.J.* Development of highly sensitive extractive spectrophotometric determination of nickel in medicinal leaves, soil, industrial effluent and standard alloy complex using piridoxal-4-phenyl-3-fluiseimicorbazone // *J. Trace Elements Med. Biol.* 2008. V. 22. P. 285.
9. *Hashemi-Moghaddam H.* A selective flotation-spectrophotometric method for the determination of nickel using dimethylglyoxime // *J. Braz. Chem. Soc.* 2011. V. 22. № 6. P. 1056.
10. *Natesh Kumar B., Suvadhan K., Myalowenkosi I., Sabala Krishna B.* Spectrophotometric determination of nickel (II) in waters and soils: Novel chelating agents and their biological applications supported by DFT method // *Karbala Int. J. Modern Sci.* 2016. V. 2. № 4. P. 1.
11. *Синяева Н.П., Омелянчик Л.А., Некрасова Л.П., Луганская О.В.* Спектрофотометрическое определение никеля, марганца, кобальта из одной навески в припое ВПР-4 // *Вестник двигателестроения*. 2017. № 2. С. 153.
12. *Марданова В.И., Тахирли Ш. А., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М.* Изучение комплексообразования никеля(II) с 1,3-дифенил-2-(2-гидрокси-4-нитрофенилгидрозо)пропаноном-1,3 в присутствии третьих компонентов // *Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнол.* 2020. Т. 10. № 2. С. 196.
13. *Марданова В.И., Тахирли Ш.А., Чырагов Ф.М.* Изучение комплексообразования никеля(II) с 1-фенил-2-(2-гидрокси-4-нитрофенилгидрозо)бутаноном-1,3 в присутствии третьих компонентов // *Wschodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe (East Eur. Sci. J.)* 2018. Т. 37. № 10. С. 63.
14. *Mardanova V.I., Tahirli Sh.A., Babaev A.Q., Chiragov F.M.* Studying of the complex formation of nickel(II) with 1-phenyl-2-(2-hydroxynitrophenylhydroso) butanedi-one-1,3 in the presence of third components // *J. Chem. Problems*. 2019. V. 17. № 2. P. 316.
15. *Бусев А.И.* Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. М.: МГУ, 1972. 245 с.
16. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 261 с.
17. *Булатов М.И., Калинин Н.П.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.
18. *Батунер Л.М., Позин М.Е.* Математические методы в химической технике. Л.: Хим. лит., 1963. 638 с.
19. *Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В.* Аналитическая химия, физико-химические методы анализа. М.: Высшая школа, 1991. 250 с.
20. *Haji Shabani A.M., Dadfarnia S., Shakbaazi Z., Jafari A.A.* Extraction spectrophotometric determination of nickel at microgram level in water and waste water using 2-[(2-mercaptophenylimino)]phenol // *Chem. Soc. Ethiopia*. 2008. V. 22. № 3. P. 323.