

STANOVENIE STOPOVÝCH MNOŽSTIEV Co^{2+} V PODZEMNÝCH VODÁCH METÓDAMI MOLEKULOVEJ A ATÓMOVEJ SPEKTROMETRIE PO PREKONCENTRÁCIÍ

**DRAHOMÍR OKTAVEC, PAVOL MÁJEK,
VIKTOR VRÁBEL a JOZEF LEHOTAY**

*Katedra analytickej chémie Chemickotechnologickej
fakulty Slovenskej technickej univerzity, Radlinského 9,
812 37 Bratislava, Slovensko*

Došlo 21.10.03, prepracované 12.7.04, prijaté 16.9.04.

Kľúčové slová: stopová analýza, kobalt, podzemné vody, spektrometria molekulovalá, spektrometria atómová, ditiokarbamat komplex, extrakcia, iónová výmena

Úvod

Deriváty ditiokarbamových kyselín sa dlhú dobu využívajú v chemickom, poľnohospodárskom, gumárenskom a potravinárskom priemysle, pričom sa využívajú ich fungicídne^{1,2}, antioxidačné a stabilizačné vlastnosti. V súčasnosti sa úspešne využívajú v stopovej analýze kovov³⁻⁷, pričom sa využíva ich schopnosť vytvárať s kovovými iónmi cheláty. Alkalické soli ditiokarbamových kyselín vytvárajú s Co(III) deformované pentakoordinované a hexakoordinované cheláty so všeobecným vzorcom $\text{Co(SCSNR}^1\text{R}^2)_3$, kde R sú alkyly.

V predchádzajúcich publikáciách sme popisali spektrálne vlastnosti alkalických solí ditiokarbamových kyselín⁸ (DTC kyselín) a ich chelátov (DTC chelátov) s Ni(II) ⁹, Cu(II) ¹⁰, Zn(II) a Cd(II) ¹¹ z hľadiska priradenia absorpčných pásov absorbujúcim chromofórom, ich ovplyvňovania alkylovým substituentom na atóme dusíka a polaritou rozpúšťadla. Zhodnotila sa možnosť analytického využitia rôznych DTC ligandov vo forme alkalických solí DTC kyselín na spektrofotometrické stanovenie Ni , Cu , Zn , Cd po extrakcii do chloroformu^{12,13} a korelovali sa IČ spektrá DTC chelátov uvedených kovov s ich kryštálovou štruktúrou.

Táto práca je zameraná na overenie podmienok spektrofotometrického stanovenia kobaltu vo forme $\text{Co(Et}_2\text{DTC)}_3$ chelátu, ktorý sa vytvára vo vodnom prostredí z Co^{2+} reakciou s dietylditiokarbamatom sodným. Študujú sa absorpčné spektrá chelátu, jeho extrakcia do chloroformu a overuje sa stechiometrické zloženie chelátu a jeho stálosť v chloroformových roztokoch, čo nebolo

doposiaľ predmetom výskumu. Možnosť stanoviť Co^{2+} navrhovaným spektrofotometrickým postupom po extrakcii DTC chelátu do chloroformu sa v práci overuje na analýze vzoriek podzemných vôd z okolia petrochemického závodu. Dosiagnuté výsledky sa porovnávajú s výsledkami stanovenia metódou plameňovej a ETA AAS.

Experimentálna časť

Prístroje a zariadenie

Na zaznamenávanie absorpčných spektier v UV a VIS oblasti spektra sa použil spektrofotometer Spekdord M 40 UV-VIS Zeiss Jena s kremennými kvetami 1,0 cm, ktorý má v oblasti 200–800 nm rozlišovaciu schopnosť 0,06–0,12 nm.

Vo vodných fázach extraktov a v podzemných vodách (po iónovymennej separácii a prekoncentracii) sa Co^{2+} analyzoval atómovým absorpčným spektrofotometrom AAS 6800 Shimadzu s plameňovou jednotkou vzduch – acetylen. Na priamu analýzu Co^{2+} vo vodách sa použil ten istý prístroj s elektrotermickou atomizačnou jednotkou ETA a kvetami potiahnutými pyrolytickým grafitom.

Hodnoty pH tlmivých roztokov a vodných fáz extrakčných zmesí sa overovali pomocou pH Metra 654 firmy Metrohm.

Extrakcia ditiokarbamatov a ditiokarbamatových chelátov sa robila v bežných 100 ml oddeľovacích lievikoch s prebrúseným uzáverom. Na iónovú výmenu sa použili sklenené kolónky s vnútorným priemerom 0,7 cm ktoré mali na spodu a na vrchu stĺpca iónomeniča Dowex 1 X8 vloženú k stenám priliehajúcu poréznu vložku.

Chemikálie

Chelát $\text{Co(Et}_2\text{DTC)}_3$ použitý v práci bol zosyntetizovaný podľa postupu uvedeného v lit.⁹. Všetky ostatné chemikálie, ktoré sa používali pri experimentálnej práci, boli výrobky firiem Lachema resp. Mikrochem, s čistotou p.a.

Na prípravu roztokov ligandu sa v práci používal dietylditiokarbamat sodný (kupral).

Na prípravu chloroformových roztokov a extrakciu chelátov sa použil chloroform, ktorý neabsorboval v oblasti nad 255 nm. Deionizovaná voda používaná pri práci mala väčší odpor ako 18 M Ω . Kyselina chlór vodíková sa čistila od ťažkých kovov destiláciou v sklenenej aparatúre za atmosférického tlaku.

Zásobný štandardný vodný roztok Co^{2+} s koncentraciou 1.10^{-2} mol dm^{-3} sa pripravil z $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Zásobný štandardný roztok DTC chelátu Co(III) ($c = 1.10^{-3}$ mol dm^{-3}) sa pripravil rozpustením zosyntetizovaného štandardu v chloroforme a podľa potreby sa riedil chloroformom. Zmena koncentrácie štandardného roztoku v závislosti od času sa kontrolovala fotometricky pri laboratórnej teplote. Chloroformové roztoky boli stále 20 dní.

Na úpravu pH vodných fáz extrakčných zmesí v rozsahu 3–7,5 sa použili octanové tlmivé roztoky pripravené z kyseliny octovej a NaOH s koncentraciami $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$, v rozsahu pH 8–11 tlmivé roztoky pripravené z boritanu sodného ($0,2 \text{ mol dm}^{-3}$) a HCl resp. NaOH s koncentraciami $0,1 \text{ mol. dm}^{-3}$. Na vytvorenie silno kyslého prostredia sa použila kyselina chlór vodíková s koncentraciou 1,0, 0,1 a $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$.

Modelový roztok

Modelový roztok bol pripravený z tuhých chemikálií a ich rozpustením v 1 litri demineralizovanej vody. Navážky boli volené tak, aby množstvo iónov (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , K^+) v 1 litri vody odpovedalo priemeru z 10 analýz vzoriek vôd z petrochemického závodu.

Pracovné postupy

Spektrofotometrické meranie chloroformových roztokov a extraktov

Na štúdium absorpčných spektier DTC chelátu v UV a VIS oblasti spektra sa použili chloroformové roztoky zosyntetizovaného $\text{Co}(\text{Et}_2\text{DTC})_3$ s koncentraciou $1.10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Meranie hodnôt absorbancie pre kalibračné závislosti a detekčné limity sa robilo v chloroformových extraktoch s koncentraciou Co^{2+} 5.10^{-7} – $1.10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Meranie sa uskutočnilo v 1,0 cm kremenných kyvetách oproti chloroformu, resp. slepému pokusu chloroformového extraktu. Vyhodnotenie množstva kobaltu prítomného v extraktoch sa robilo z kalibračných závislostí chloroformových roztokov štandardov pri $\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ nm}$.

Závislosť výťažnosti extrakcie od hodnôt pH vodnej fázy

Extrakcia DTC chelátov Co sa robila v extrakčných lievickoch s objemom 100 cm^3 pri reakčnom čase 4,5 min v oblasti hodnôt pH 0–10,84. Na extrakciu sa použila vodná fáza s 10 cm^3 tlmivého roztoku resp. roztoku HCl a $2,5 \text{ cm}^3$ roztoku Co^{2+} s koncentraciou $1.10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, ku ktorej sa pridal 1 cm^3 vodného roztoku kupralu ($2.10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$). Po 4,5 min sa vzniknutý chelát extrahoval 1 min s 15 cm^3 chloroformu. Chloroformová fáza obsahujúca DTC cheláty Co sa oddelila a ak bola zakalená vodou, sa prefiltrovala cez lievik s filtračným papierom do odmernej banky na 25 cm^3 . Vodná vrstva sa znovu extrahovala 1 min s 5 cm^3 chloroformu. Po spojení extraktov sa objem doplnil do 25 cm^3 a analyzoval spektrofotometricky. Vodná fáza sa analyzovala metódou AAS. Vodné fázy sa analyzovali po odparení a zahutnení na vodnom kúpeli. Zvyšky sa doplnili do 10 cm^3 destilovanou vodou. Ako porovnávacie roztoky sa použili slepé pokusy.

Závislosť výťažnosti extrakcie od reakčného času

$2,5 \text{ cm}^3$ vodného roztoku Co^{2+} ($1.10^{-4} \text{ mol. dm}^{-3}$) sa zmiešalo v oddeľovacom lieviku s 10 cm^3 tlmivého roz-

toku resp. HCl. K zmesi sa pridal 1 cm^3 vodného roztoku kupralu ($2.10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) a vzniknutý chelát sa po určitom čase (0; 1; 2; 3; 4; 5; 6 min) extrahoval 1 min s 15 cm^3 chloroformu. Extrakt obsahujúci chelát $\text{CoEt}_2(\text{DTC})_3$ sa po vyčistení prefiltroval cez lievik s filtračným papierom do odmernej banky na 25 cm^3 . Vodná vrstva sa znovu extrahovala 1 min s 5 cm^3 chloroformu. Po spojení extraktov sa objem doplnil do 25 cm^3 chloroformom a množstvo kobaltu sa určilo spektrofotometricky.

Stechiometrické zloženie chelátov

Použila sa metóda tangent. Merala sa absorbancia dvoch sád chloroformových extraktov pri λ_{max} analytických pásov DTC Cu(II) a Co(III). Koncentrácia roztoku ligandu, ktorá je značne nestála, sa vypočítala späť na základe jeho reakcie so známymi množstvami katiónu Cu^{2+} tak, aby pri rovnakom grafickom znázornení vyšla pre pomer Cu : L hodnota 1 : 2, ktorá je pre chelát $\text{Cu}(\text{Et}_2\text{DTC})_2$ známa. Roztoky Cu^{2+} (vnútorný štandard) sa vradili do sady roztokov Co^{2+} a merali sa súbežne.

Analýza vzoriek podzemných vôd

250 cm^3 vzorky vody sa zahustilo a upravilo prídavkom konc. HCl tak, aby vzniklo 10 cm^3 roztoku s konc. HCl 8 mol dm^{-3} . Celý objem sa nadávkoval na stĺpec iónomeniča Dowex 1 X8 (100–200 mesh) s rozmermi $14 \times 0,7 \text{ cm}$, nasýtený HCl ($c = 8 \text{ mol dm}^{-3}$). Ni^{2+} a ďalšie nenasorbované ióny sa eluovali zo stĺpca ďalšími 10 cm^3 HCl s tou istou koncentraciou. Co^{2+} , ktorý bol pevne sorbovaný vo forme chlórkomplexu (elučná konštanta $E = 0,015$), sa eluoval s 20 cm^3 HCl ($c = 4 \text{ mol dm}^{-3}$) a oddelil sa tak od ostatných iónov, ktoré boli za týchto podmienok ešte pevne sorbované. Rýchlosť výtoky eluátu pri separácii bola 2 ml min^{-1} .

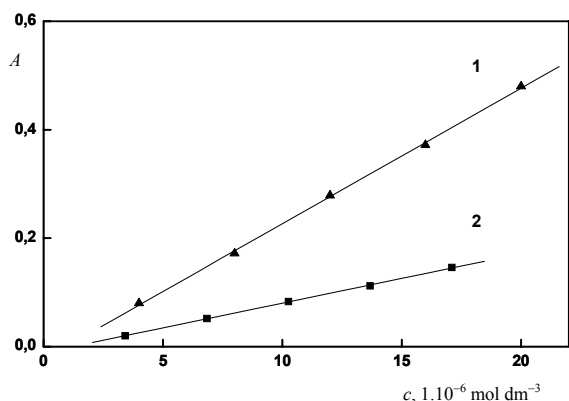
Eluát s Co^{2+} sa doplnil v odmernej banke do 25 cm^3 vodou a použil sa na spektrofotometrickú analýzu po úprave s NaOH a Na_3BO_3 (výsledné pH 8,8–9,0) a extrakcii do chloroformu tak ako bolo uvedené vyššie. Analýza Co^{2+} metódou plameňovej AAS sa realizovala z neupraveného eluátu.

Priama analýza Co^{2+} metódou ETA AAS sa robila z druhej vzorky vody, ktorej jeden liter bol upravený prídavkom 5 ml konc. HNO_3 a filtráciou.

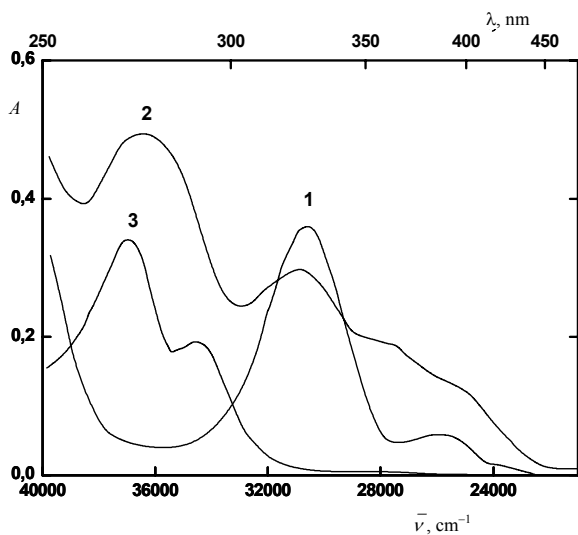
Výsledky a diskusia

Absorpčné spektrá a zloženie chelátu

Čistota pripraveného chelátu sa overila elementárnou analýzou a určením teploty topenia. Výsledky poukázali na dostatočnú čistotu preparátu a pomer M : L = 1 : 3, (M je centrálny atóm a L je ligand). Stechiometrické zloženie chelátu 1 : 3 sa potvrdilo spektrofotometricky (metódou tangent), graficky spracovanou na obr. 1, kde závislosť I je spracovaná z údajov absorbancie chelátu pri nadbytku ligandu od zvyšujúcej sa koncentrácie roztoku



Obr. 1. Určenie počtu ligandov v komplexe CoL_n , kde L = (Et_2DTC) ; smernice závislostí: $b_1 = 25100 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $b_2 = 9120 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Pomer $b_1/b_2 = 2,75$, $n = 3$



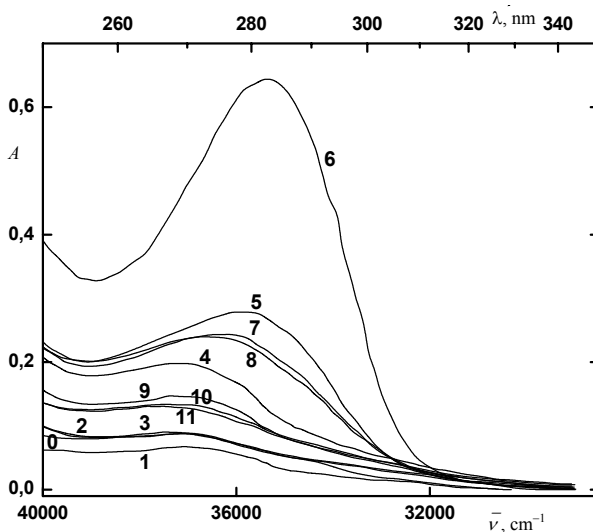
Obr. 2. Absorpčné spektrá chloroformových roztokov DTC chelátov; 1 – $Ni(Et_2DTC)_2$, 2 – $Co(Et_2DTC)_3$, 3 – $Cu(Et_2DTC)_2$; $c = 1.10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

centrálneho atómu (Co^{2+}) a závislosť 2 z údajov absorban- cie chelátu pri nadbytku centrálneho atómu (roztok Co^{2+}) od zvyšujúcej sa koncentrácie roztoku ligandu (kupral) pre ekvimolárne koncentrácie roztokov L aj M. Tým sa potvrdil aj predpoklad oxidácie $Co(II)$ pri reakcii s ligandom vo vodnom prostredí na $Co(III)$, ktorý tvorí centrálny atóm v zosyntetizovanom cheláte $Co(Et_2DTC)_3$.

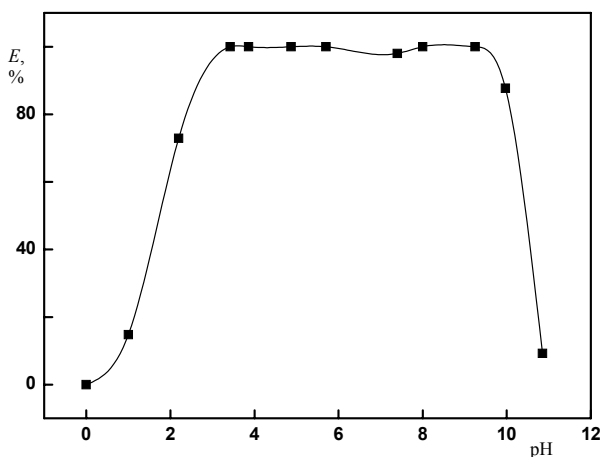
Porovnanie absorpčných spektier chloroformového roztoku zosyntetizovaného $Co(Et_2DTC)_3$ chelátu a chloroformového extraktu $Co(Et_2DTC)_3$ chelátu ukázalo, že sú zhodné. Pripravený chelát možno použiť ako štandard na štúdium extrakcie, spektrálnych vlastností a analytických vlastností DTC chelátu.

Na obr. 2 sú uvedené absorpčné spektrá chloroformových roztokov niektorých DTC chelátov v oblasti 40 000–20 000 cm^{-1} . Absorpčné spektrum $Co(Et_2DTC)_3$

obsahuje veľmi intenzívny pás s $\lambda_{max} = 275 \text{ nm}$, intenzívny pás s $\lambda_{max} = 325 \text{ nm}$ a menej intenzívny pás s λ_{max} v okolí 392 nm. Pás pri 275 nm prislúcha vnútroligandovému $\pi \rightarrow \pi^*$ prechodu¹⁴ a ostatné pozorované pásy sú pripisované prechodom z kovu na ligand, alebo opačne. Z analytického hľadiska sú najvýznamnejšie pásy pri λ_{max} 275 nm a 325 nm, pretože sú dostatočne intenzívne a citlivé na zmeny koncentrácie chelátu. Na analytické využitie možno odporučiť pás s $\lambda_{max} = 325 \text{ nm}$, ktorý sa nachádza v takej oblasti vlnových dĺžok, v ktorej stanovenie chelátu neruší pás ligandu pri 280 nm (cit.¹²). Pás v okolí a 392 nm je pre svoju nízku intenzitu na stopovú analýzu nevhodný.



Obr. 3. Absorpčné spektrá chloroformových roztokov ligandu $Na(Et_2DTC)$ pre hodnoty pH vodných fáz; 0 – roztok HCl (1 mol dm^{-3}), 1– pH 1, 2– pH 2, 3 – pH 3, 4 – pH 4, 5– pH 5, 6 – pH 6, 7 – pH 7, 8 – pH 8, 9 – pH 9, 10 – pH 10, 11– pH 11



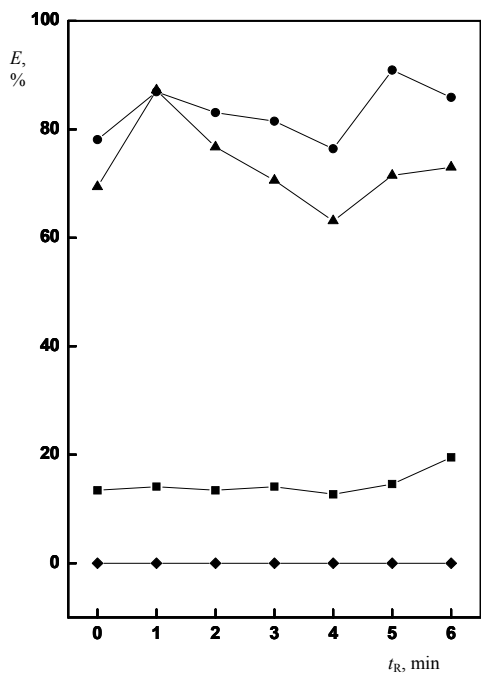
Obr.4. Závislosť výtlačnosti extrakcie ($E, \%$) Co^{2+} vo forme $Co(Et_2DTC)_3$ od hodnoty pH vodnej fázy pre oblasť 0–10,7 pH

Extrakcia ligandu a chelátu

Na obr. 3 sú závislosti absorpcie extraktu NaEt_2DTC po extrakcii vodných fáz s rôznymi hodnotami pH do chloroformu od vlnovej dĺžky. Je vidieť, že v okolí 280 nm je hodnota absorpcie extraktu významná pre všetky hodnoty pH v rozmedzí 4–8. Toto ohraničuje použitie DTC ligandu na stanovenie tých iónov, ktorých absorpčné pásy ležia v uvedenej oblasti vlnových dĺžok.

Extrakcia chelátu sa študovala z hľadiska vplyvu reakčného času t_R , (t.j. času reakcie DTC ligandu s iónom kovu vo vodnej fáze pred prídavkom chloroformu) a pH vodnej fázy na výťažnosť extrakcie (% E). Dôraz sa kládol na oblasť nízkych hodnôt pH, ktorá je z hľadiska rozkladu ligandu pre stanovenie optimálna a nevyžaduje aplikáciu tlmivých roztokov. Výsledky spracované na obr. 1 a 4 predstavujú priemery troch meraní.

Vplyv reakčného času na výťažnosť extrakcie (obr. 5) sa študoval v rozmedzí 0–6 min, ktoré je dostatočné na dosiahnutie rovnováhy tvorby chelátu. Z výsled-



Obr. 5. Závislosť výťažnosti extrakcie (E , %) Co^{2+} vo forme $\text{Co}(\text{Et}_2\text{DTC})_3$ od reakčného času t_R pre rôzne hodnoty pH vodnej fázy; ♦ – pH 0, ■ – pH 1, ▲ – pH 2,2, ● – pH 9,9

Tabuľka I

Mólové absorpčné koeficienty a detekčné limity pri spektrofotometrickom stanovení Co vo forme $\text{Co}(\text{Et}_2\text{DTC})_3$ po extrakcii do chloroformu

Chelát	λ_{max} [nm]	ϵ [$\text{mol dm}^3 \text{cm}^{-1}$]	Detekčný limit [$\mu\text{g cm}^{-3}$]
$\text{Co}(\text{Et}_2\text{DTC})_3$	325	30 300	$4,1 \cdot 10^{-2}$
$\text{Co}(\text{Et}_2\text{DTC})_3$	392	4 300	$2,9 \cdot 10^{-1}$

kov vyplýva, že v silnokyslom prostredí HCl (1 a 0,1 mol dm^{-3}) nedochádza v žiadnom študovanom reakčnom čase k vytvoreniu dostatočného množstva chelátu na dosiahnutie aspoň 20% výťažnosti extrakcie. V oblasti hodnôt pH 2 a 10,5 sú už hodnoty výťažnosti podstatne vyššie a závislé od času pričom najvyššia výťažnosť je v okolí $t_R = 1$ min. Vysvetliť to môžeme tak, že v kyslej oblasti zapríčiňujú pokles výťažnosti extrakcie zrejme reakcie H^+ iónov s DTC ligandom, výsledkom ktorých je jeho s časom stúpajúci rozklad na amin a sírouhľik ako aj rozklad samotného chelátu v kyslom prostredí, ktorý úzko súvisí s jeho stálosťou. V alkalickom prostredí prevládajú konkurenčné reakcie OH^- iónov a aniónov tlmivých roztokov, čo má tiež za následok znižovanie výťažnosti extrakcie s časom. Rovnaké experimenty pre slabokyslú neutrálnu a slaboalkalickú oblasť pH ukázali, že dosiahnutie takmer 100% výťažnosti je možné pri reakčnom čase 4–6 min. Za optimálny možno pokladať reakčný čas v rozmedzí 4,5–5 min.

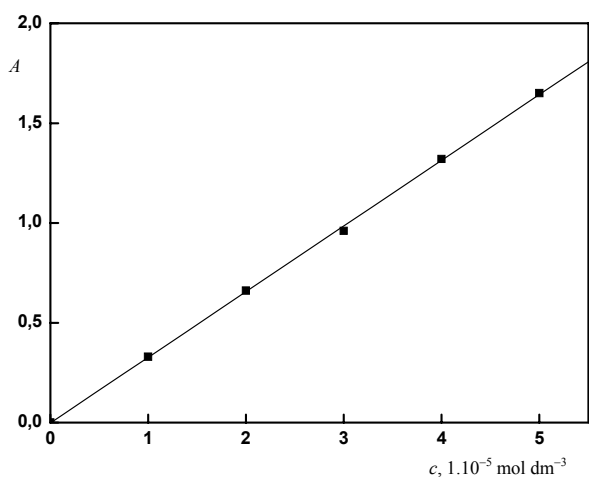
Štúdium závislosti výťažnosti extrakcie Co^{2+} vo forme chelátu $\text{Co}(\text{Et}_2\text{DTC})_3$ pri hodnote reakčného času ($t_R = 4,5$) od pH vodnej fázy ($\% E = f(\text{pH})$) je uvedené na obr. 4. Výťažnosť extrakcie Co^{2+} sa hodnotila z kalibračných závislostí chloroformových roztokov štandardov chelátu $\text{Co}(\text{III})\text{DTC}$ pri vlnovej dĺžke 325 nm.

Výsledky spektrofotometrických analýz Co^{2+} v chloroformových extraktach boli potvrdené analýzou vodných fáz metódou AAS. Zo závislosti na obrázku môžeme vidieť, že 98–100% stupeň extrakcie sa pre Co dosiahol v rozsahu pH 3,5 až 9,5 pri optimálnom reakčnom čase 4,5 min.

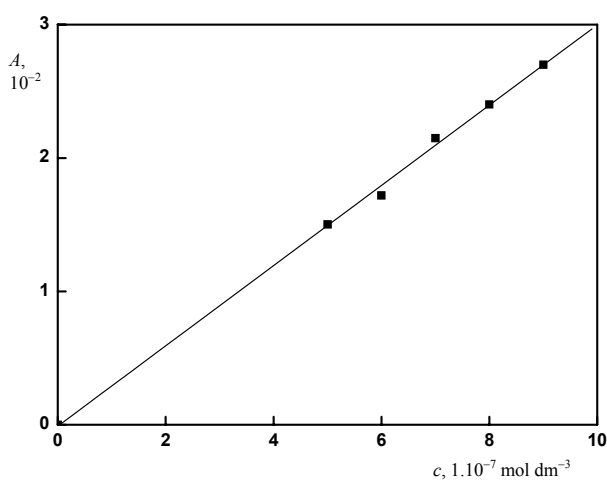
Analytické aspekty spektrálnych vlastností

Tabuľka I obsahuje údaje hodnôt mólových absorpčných koeficientov ϵ a detekčných limitov pre spektrofotometrické stanovenie spojené s extrakciou, vypočítaných z kalibračných závislostí pre analyticky najvýznamnejší absorpčný pás v UV oblasti a pre porovnanie aj pre pás vo viditeľnej oblasti. Výsledky výpočtov pre koncentračné rozmedzia uvádzané na obr. 6 ($\epsilon = 30500 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, $r = 0,9998$) a na obr. 7 ($\epsilon = 30100 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, $r = 0,9981$) sa významne nelíšili a v tabuľke sa preto uvádza ich priemer.

Detekčné limity sa vypočítali z 21 údajov absorpcie extraktov slepého pokusu pre optimálnu hodnotu pH (9,0), ako koncentrácia na úrovni trojnásobku aritmetického priemeru signálu. Je vidieť, že detekčný limit pre UV



Obr. 6. Analytická kalibračná závislosť pre stanovenie Co v chloroformových roztokoch $\text{Co}(\text{Et}_2\text{DTC})_3$ pri $\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ nm}$; $c = 1 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ($5,894 \cdot 10^{-4}$ – $2,947 \cdot 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}$), $d = 1 \text{ cm}$



Obr. 7. Analytická kalibračná závislosť pre stanovenie Co v chloroformových roztokoch $\text{Co}(\text{Et}_2\text{DTC})_3$ pri $\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ nm}$; $c = 5 \cdot 10^{-7}$ – $9 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ ($2,947 \cdot 10^{-5}$ – $5,305 \cdot 10^{-5} \text{ g dm}^{-3}$), $d = 1 \text{ cm}$, $\epsilon = 30 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $r = 0,9981$

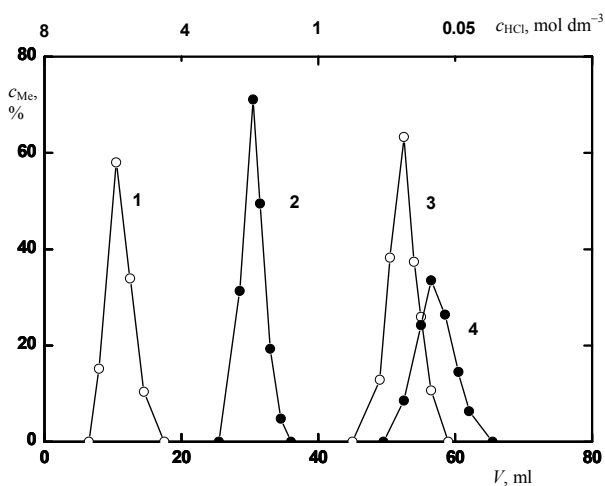
oblasť je dostatočne nízky a umožňuje aplikáciu metódy v stopovej analýze najmä ak sa použije separačná koncentrácia. Využitie viditeľnej oblasti na stanovenie Co^{2+} má výhodu v tom, že stanovenie neruší prítomnosť ligandu v extrakte a preto je možné pri extrakcii použiť ľubovoľný tlmivý roztok s hodnotou pH v rozsahu 3,5–9,5. Na stopovú analýzu je však detekčný limit stanovenia vo viditeľnej oblasti príliš vysoký.

Aplikácia metódy a jej porovnanie s AAS

V tabuľke II sú spracované výsledky stanovenia Co^{2+} v podzemnej vode tromi spektrálnymi metódami. Metódou ETA AAS sa analyzovala vzorka vody po filtrácii a prídavku HNO_3 priamo, spektrofotometrické stanovenie Co^{2+} vo forme $\text{Co}(\text{Et}_2\text{DTC})_3$ a plameňová AAS sa aplikovali na vzorku vody po iónovymennej separácii a prekoncentracii. Ukázalo sa, že pri analýze z prostredia HCl spôsobujú interferencie zapríčinené Cu^{2+} , Ni^{2+} a Fe^{3+} (pri ich 1 až 100 násobnej koncentrácii vzhľadom na koncentráciu Co^{2+}) vzrast signálu P-AAS o 1–6 %. Interferencie tých istých iónov v prostredí HNO_3 sú pozitívne aj negatívne a vyššie ako v predchádzajúcom prípade. Ovplyvňovanie signálu zmesou uvedených iónov, v ktorej je koncentrácia Cu^{2+} , Ni^{2+} a Fe^{3+} rovná koncentrácii Co^{2+} , bolo na úrovni

Tabuľka II
Stanovenie Co v spodných vodách metódou ETA- AAS

Pokus č.	ETA-AAS [ng cm ⁻³]	P-AAS [ng cm ⁻³]	Spektrof. [ng cm ⁻³]
1	6,94	7,31	7,11
2	6,45	7,00	6,45
3	6,77	7,15	6,76
4	6,93	6,75	6,52
5	6,64	6,64	6,35
Priemer	6,75	6,97	6,64
RSD, %	3,06	3,97	4,58



Obr. 8. Elučné krivky pri iónovymennej separácii; 1 – Ni^{2+} , 2 – Co^{2+} , 3 – Cu^{2+} a 4 – Fe^{3+} vo forme chlórkomplexov. Stĺpec: Dowex 1 X8 (100–200mesh) $14 \times 0,7 \text{ cm}$, elučná rýchlosť 2 ml min^{-1} , $c(\text{HCl})$ pri objemoch eluátu 0, 20, 40 ml je 8, 4 a 1 M (mol dm^{-3})

2 %. Pri stanovení Co^{2+} metódou ETA AAS sa použil štandardný prídavok lebo sa potvrdili vysoké (pri 1–10 násobku až 15–16 %) pozitívne interferencie najmä Fe^{3+} , ktoré sa prejavili aj v roztokoch zmesí obsahujúcich Fe^{3+} .

Priebeh iónovymennej separácie Co^{2+} od najviac interferujúcich iónov (Ni^{2+} , Cu^{2+} a Fe^{3+}) v modelovej vzorke vody je na obr. 8, kde $c(\text{HCl})$ je koncentrácia elučnej kyseliny dávkovanej na stĺpec pri objemoch eluátu 0, 20 a 40 ml.

Výsledky v tab. II ukazujú, že spektrofotometrická metóda spojená s iónovymennou separáciou a extrakciou umožňuje s jednoduchou experimentálnou technikou dosiahnuť výsledky na úrovni presnosti a detekčného limitu metódy plameňovej AAS.

LITERATÚRA

1. Ghizela G., Ozeranschi L.: Stud. Cercet. Endoricol. 6, 491 (1973).
2. Phinney J. T., Bruland K. W.: Environ. Toxicol. Chem. 16, 2046 (1997).
3. Aggarwal S. K., Kinter M., Herold D. A.: J. Chromatogr. 576, 297 (1992).
4. Tao G., Fang Z.: Spectrochim. Acta 50, 1747 (1955).
5. Dabeka R. W., Mckenzie A. D.: J. AOAC Int. 78, 897 (1995).
6. Comber S.: Analyst 118, 505 (1003).
7. Saracolu S., Elci L.: Anal. Chim. Acta 452, 77 (2002).
8. Oktavec D., Štefanec J., Síleš B., Konečný V., Garaj J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 44, 2487 (1979).
9. Oktavec D., Štefanec J., Síleš B., Korgová E., Garaj J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 45, 791 (1980).
10. Oktavec D., Štefanec J., Síleš B., Konečný V., Beinrohr E., Garaj J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 47, 2867 (1982).
11. Oktavec D., Lehotay J., Korgová E.: Collect. Czech. Chem. Commun. 61, 673(1996).
12. Oktavec D., Štefanec J., Síleš B., Remeň J., Konečný V.: Collect. Czech. Chem. Commun. 47, 2877 (1982).
13. Oktavec D., Lehotay J., Vrabel V.: Chem. Pap. 55, 233 (2001).
14. Marcotrigiano G., Pallacini G. C., Prati C.: J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 3709 (1974).

D. Oktavec, P. Májek, V. Vrabel, and J. Lehotay
(Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovakia): **Trace Analysis of Co(II) in Underground Water by Spectrophotometric and AAS Methods after Preconcentration**

Extraction results, spectral properties and composition of the Cupral complex of Co(III) are presented in the paper. The dependences of extraction recovery on pH of the water phase and on the reaction time of the complexation were studied. It was found that the absorption band at $\lambda = 325 \text{ nm}$ ($\epsilon = 33\,300$) is the most suitable for the determination of Co(II). The detection limit $4.1 \cdot 10^{-2} \mu\text{g mL}^{-1}$ could be achieved. The optimal reaction time of the chelate formation was 5 min and the pH range for extraction of the Co complex was 8.5–9.2. A spectrophotometric method of the slope of calibration dependences were used to confirm the metal/ligand ratio (1 : 3). The spectrophotometric method was used, after ion-exchange separation, for the determination of Co(II) in underground water from the neighbourhood of a chemical factory. The results were compared with those obtained by AAS under optimal conditions.