

## DETERMINATION OF Co(II) WITH IODONITROTETRAZOLIUM CHLORIDE (INT)

Lilko Dospatliev, Zvezdelina Yaneva

Department of Pharmacology, Animal Physiology and Physiological Chemistry, Trakia University,  
Stara Zagora, Bulgaria.

[lkd@abv.bg](mailto:lkd@abv.bg)

### ABSTRACT

The recent study presents a newly-developed method for extraction-spectrophotometric determination of Co (II) in samples by means of iodinitetrazolium chloride. The maximum quantity of Co extracted with INT was achieved at pH 2-7. Maximum absorption of the extracts was registered by variation of thiocyanate ions concentration ( $\geq 1M$ ) in aqueous phase. The ion associate displayed highest absorption at INT concentration  $\geq 6 \times 10^{-4}$  M. The relationship between Co (II) concentration and absorption was linear in the range of 6 – 125  $\mu\text{g}$  Co(II) in 10 ml aqueous solutions.

**Key words:** Co, extraction-spectrophotometric method, INT, absorption

### ВЪВЕДЕНИЕ

Кобалтът е преходен микроелемент, който играе важна роля в азотния, фосфатния и въглехидратния обмен. Установено е, че кобалтът дава отражение върху физиологичните процеси, определящи сухоустойчивостта и топлоустойчивостта на растенията. Предполага се, че под влияние на кобалта се подобрява енергетичния обмен в растенията. Кобалтът значително повишава съдържанието на хлорофил а и b. Той оказва положително влияние и върху синтеза и натрупването на разтворими захари и скорбяла в някои растения. Една от най-важните функции на кобалта е участието му в синтезирането на витамин B<sub>12</sub>. Също така той влияе върху обмяната и образуването на витамините E, A, каротин, аскорбинова киселина и др. Като такъв, той е важен микроелемент за всички животни и хранителен елемент за бактерии, гъбички и водорасли. Известно е, че в дългосрочен план кобалтовия дефицит може да доведе до демиелинизация на големи нервни стволоче в гръбначния мозък, намаляване на белите кръвни клетки, злокачествена анемия и намаляване на резистентността към паразити и микробни инфекции. От друга страна кобалтът може да бъде токсичен във високи дози, което води до полицитемия, хиперплазия на костния мозък, рак на панкреаса, сърдечна недостатъчност и кардиомиопатия [1, 2]. Ето защо съдържанието му в различните системи трябва да бъде наблюдавано непрекъснато [3-5].

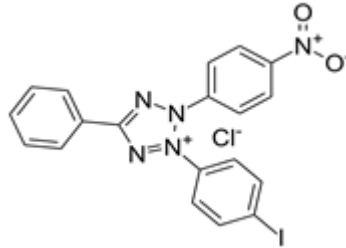
Както е известно съдържанието на кобалт в агрохимичните обекти е незначително [2]. Установено е, че кобалтът в почвата влиза в състава на почвените алумосиликати, намира се в адсорбирано състояние по повърхността на минералните и органични колоиди, а с органичните вещества образува комплексни съединения.

Най-често използваните методи за количествено определяне на елементния състав в проби са фотоколориметричните, полярографските и спектралните [3, 6-8]. За определяне на ултрамалки количества кобалт се използват екстракционно-фотометричните методи. Предимството на фотометричните методи е в тяхната простота, бързина и достъпност. В аналитичната практика широко се използва реакцията между кобалт (II) нитрозо-R-сол [3]. Един от факторите, снижаващ точността на фотометричното определяне на микроколичества кобалт в проби е присъствието на оцветени органични вещества, а също и на йоните желязо, никел, мед [3].

До сега в литературата са дадени само няколко метода за определяне, разделяне и прекоцентриране на кобалт. При тези методи се използват следните реактиви: 1,10 – фенантролин и еозин, тиодибензоилметан, пикраминазо-4-циклохексилрезорцин, диантипирилметан, 2-(2-бензтиазолилазо)-5-диметиламинобензоена киселина [1-8].

При някои от тези методи се работи при точно определено рН и е необходимо престояване на пробите преди определянето на кобалта. Други от методите се характеризират с малка чувствителност и селективност. За да се определи кобалтът количествено, при един от методите е необходимо загряване до 80° С, а освен това полученият комплекс е устойчив само 20 min.

Целта на настоящата работа е да се разработи нов екстракционно-спектрофотометричен метод за определяне на кобалт с йоднитротетразолов хлорид (INT) в проби, който по селективност и експресност да превъзхожда някои от досега прилаганите методи за определяне на кобалт. Структурната формула на INT е показана в фиг. 1



Фиг. 1. Структурната формула на INT

**Име по IUPAC** 3-(4-Iodophenyl)-2-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-2H-tetrazol-3-ium chloride

**Други имена:**

- 2-(4-Iodophenyl)-3-(4-nitrophenyl)-5-phenyltetrazolium chloride
- Iodonitrotetrazolium chloride, INT

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДИ

### Апаратура

При определяне съдържанието на Со в пробите е използван UV/VIS DR 5000 спектрофотометър (Hach Lange, Germany) ,  $\lambda_{\max} = 630 \text{ nm}$ .

### Реактиви

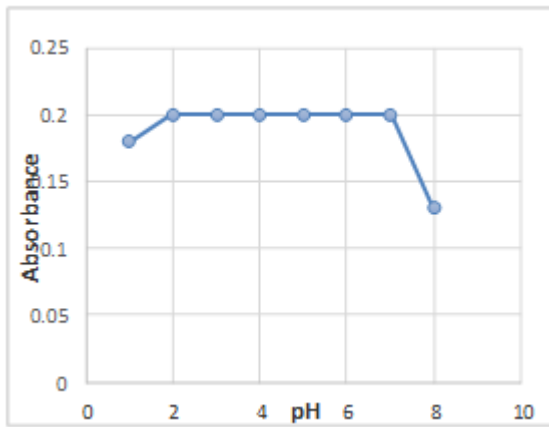
Бяха използвани реактиви с квалификация “чист за анализ” на фирмите Merck и Fluka: Кобалтов нитрат - 50  $\mu\text{g/ml}$  Со(II)  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ , Калиев тиоцианат - 4 М, Йоднитротетразол хлорид -  $1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ , Солна киселина (1:1), Солна киселина – кон., Натриева основа 1 М, Дитизон 0,02 % , Сярна киселина, Азотна киселина, Перхлорна киселина, Амоняк, Водороден пероксид - 30 %, Хлороформ и 1,2-Дихлороетан. За всички процедури е използвана двойно дестилирана вода.

За разрешаване на поставената задача трябва да се проведат следните изследвания:

- Необходимо е да се изследва разтворимостта на йонно-асоциирания тиоцианатен комплекс на Со(II) с Йоднитротетразолов хлорид в различни органични разтворители, с цел да се подбере най-подходящият разтворител.
- Необходимо е да се изследва киселинността на средата
- Необходимо е да се намери оптималното количество на всеки един от реактивите участващи в екстракционното равновесие на изследваната система, което ще бъде гаранция за пълно екстрахиране и определяне на кобалта с изследваната от нас монотетразолова сол.
- Необходимо е да се изследва Влиянието на концентрацията на кобалт(II) върху светлинната абсорбция.

## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

## 1. Изследване на киселинността на средата



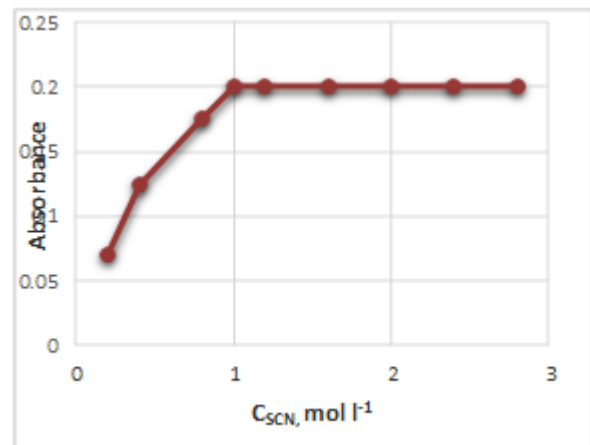
**Фиг. 1.** Влияние на киселинността на средата върху светлинната абсорбция при екстракция на кобалт(II) с INT:  $C_{Co(II)} = 1 \times 10^{-4} M$ ,  $C_{INT} = 4 \times 10^{-4} M$ ,  $C_{SCN} = 0,8 M$ ,  $b = 1 cm$ .

малко претенциозен.

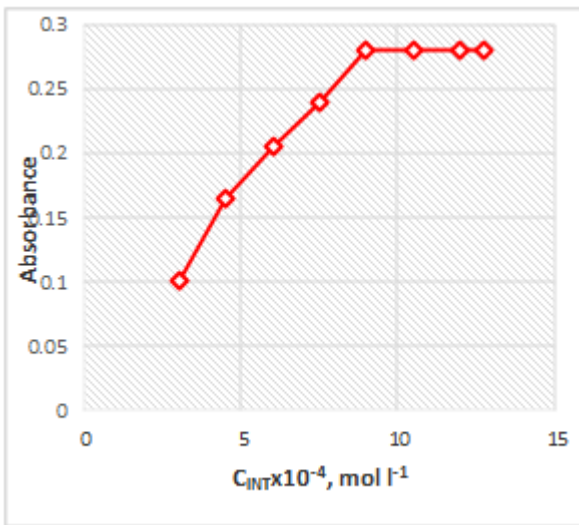
## 2. Количества на реактивите

С цел разработване на оптимални условия и екстракция на тиоцианатния комплекс на Co(II) с INT бе изследвано влиянието на тетразоловата сол и тиоцианатните йони. Образуването на йонния асоциат съществено зависи от концентрацията на тиоцианатните йони. С цел изместване на равновесието към страната на образуване на тиоцианатния комплекс на Co(II) е необходим излишък от тиоцианатни йони. Този излишък не оказва влияние върху екстракционното равновесие и спомага за количественото извличане на кобалт в органичната фаза. Чрез вариране количеството на тиоцианатните йони бе установено, че при концентрация  $\geq 1 M$  във водната фаза, светлинната абсорбция на екстрактите е максимална ( фиг. 2 ).

Киселинността на средата е фактор, който влияе върху количественото извличане на кобалта в органичната фаза. На фиг.1 е илюстрирано влиянието на рН на водната фаза върху изменението на светлинната абсорбция на изследвания разтвор. Съществува твърде голям рН интервал, в който тя има постоянни стойности. Експерименталните данни показаха, че светлинната абсорбция за неутрална и кисела среда до рН 2 има постоянна /максимална/ стойност. При рН < 2 тя започва да се понижава и определянето ѝ става невъзможно. Максимално извличане на кобалт(II) с INT се постига, когато се работи в рН интервала от 2 до 7. Твърде големият рН интервал дава възможност да се работи без прецизно контролиране на рН или използване на буферен разтвор. Това прави метода по-



**Фиг. 2.** Зависимост между изменението на светлинната абсорбция и концентрацията на тиоцианатните йони ( $C_{SCN}$ ):  $C_{Co(II)} = 1 \times 10^{-4} M$ ,  $C_{INT} = 3 \times 10^{-4} M$ ,  $b = 1 cm$ .

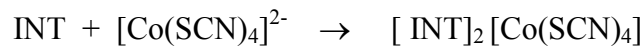


**Фиг. 3.** Зависимост между изменението на светлинната абсорбция на асоциата и концентрацията на INT:  $C_{Co(II)} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $C_{SCN} = 0.8 \text{ M}$ ,  $b = 1 \text{ cm}$ .

Важен фактор при фотометричното определяне на кобалта е тетразоловата сол. С цел максимално извличане на метала от водната фаза е изследвано влиянието на различни концентрации INT. Светлинната абсорбция на йонния асоциат има максимална стойност при концентрация на INT  $\geq 6 \times 10^{-4} \text{ M}$  (фиг. 3). От фигурата се вижда, че с увеличаване на концентрацията на тетразоловата сол, светлинната абсорбция на асоциата остава постоянна.

### 3. Влияние на концентрацията на кобалт(II) върху светлинната абсорбция

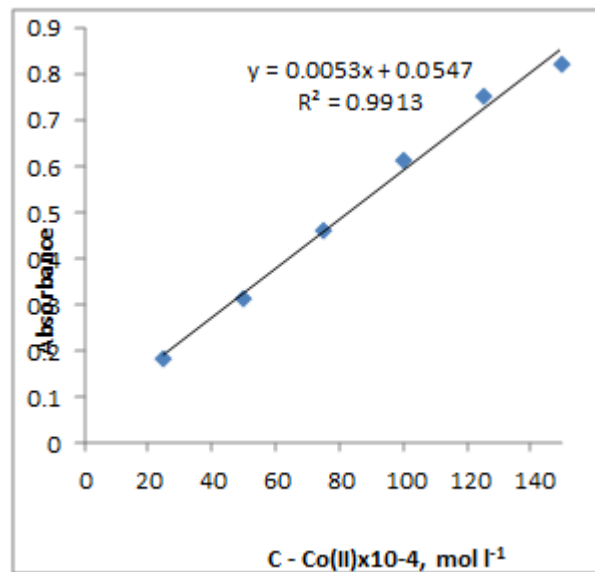
Ако към тиоцианатен разтвор на кобалт(II) прибавим INT се получава светлозелена утайка разтворима в органичен разтворител.



Интензивността на оцветяването на утайката нараства с увеличаване концентрацията на кобалт(II). От фигура 4 се вижда, че зависимостта между концентрацията на кобалт(II) и светлинната абсорбция е линейна в интервала от 6  $\mu\text{g}$  до 125  $\mu\text{g}$  Co(II) в 10 ml водна фаза.

#### ИЗВОДИ

- От направените абсорбционни спектри в различни органични разтворители се установи, че максимално извличане на йонния асоциат в органичната фаза се постига при разтворител 1,2-дихлороетан.
- Изследвано е влиянието на киселинността на средата върху екстракционния процес. Експерименталните данни показаха, че е възможно да се работи в широк рН интервал от 2 до 7.
- Определена е оптималната концентрация на INT, от която съществено зависи образуването на йонния асоциат. Светлинната абсорбция се характеризира с максимална стойност при концентрации на INT  $\geq 9 \times 10^{-4} \text{ M}$ .



**Фиг. 4.** Зависимост между изменението на светлинната абсорбция и концентрацията на Co(II):  $C_{INT} = 10,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $C_{SCN} = 0,8 \text{ M}$ ,  $b = 1 \text{ cm}$ .

- Изследвано е влиянието на тиоцианатните йони участващи в разглежданата реакция. Излишък от тези йони е необходим както за образуване на кобалтовия тиоцианатен комплекс, така и за количествено извличане на кобалта в органичната фаза.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. G. Barceloux, G. D., D. Barceloux, 1999. Cobalt. *Clin. Toxicol.*, 37, 201 - 216.
2. Tewari, B. B., 2009. Complex formation of some divalent metal ions with oxygen donor Ligands. *Rev. Bol. Quim.*, 26, 30 - 36.
3. Meyers, A. R., 2000. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*, Wiley, Chichester .
4. Jakubowski, M., M. Trzcinka-Ochocka, 2005. Biological monitoring of exposure: trends and key developments. *J. Occup. Health*, 47, 22 - 48.
5. Tsuyoshi, A., H. Hoshino, T. Yotsuyanagi, 2001. Retention selectivity between 4-(2-pyridylazo)resorcinol and its cobalt chelate in the solid phase extraction systems and its application to the on-line preconcentration for reversed phase HPLC *Chem. Lett.*, 30, 302 - 303.
6. Gavazov, B. K., K. T. Stojnova, T. S. Stefanova, G. K. Toncheva, V. D. Lekova, A. N. Dimitrov, 2012. Liquid-Liquid Extraction and Spectrophotometric Characterization of Some New Ternary Ion-Association Complexes of Gallium(III) and Indium(III), *Chemija*, 23, 278 - 285.
7. Gavazov, B. K., 2013. Extraction-Spectrophotometry of Ion-Association Complexes, *Chemistry: Bulgarian Journal of Science Education*, 22(2), 222-253.
8. Divarova, V. V., P. V. Racheva, V. D. Lekova, K. B. Gavazov, A. N. Dimitrov, 2013. Spectrophotometric Determination of Cobalt(II) in a Liquid-Liquid Extraction System Containing 4-(2-Thiazolylazo)resorcinol and 2,3,5-Triphenyl-2H-Tetrazolium Chloride, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 48(6), 623-630