

УДК 542.61

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-306-313

С.А. Денисова<sup>1</sup>, К.В. Кылосова<sup>1</sup>, А.М. Елохов<sup>1,2</sup>, А.Е. Леснов<sup>3,4</sup><sup>1</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия<sup>2</sup>Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, Пермь, Россия<sup>3</sup>Пермский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Пермь, Россия<sup>4</sup>Пермская государственная сельскохозяйственная академия им. Д.Н. Прянишникова, Пермь, Россия

**РАЗРАБОТКА ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ В СИСТЕМЕ  
ХЛОРИД НАТРИЯ – МОНОАЛКИЛПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ – ВОДА**

*В работе описана методика спектрофотометрического определения кобальта с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом с предварительным экстракционным выделением в системе хлорид натрия – моноалкилполиэтиленгликоль – вода при 60°С. Предложенная методика позволяет определять от 0,25 до 2,00 мкг/мл кобальта.*

**Ключевые слова:** неионные ПАВ; мицеллярная экстракция; экстракционно-фотометрический метод; 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол; кобальт

S.A. Denisova<sup>1</sup>, K.V. Kylosova<sup>1</sup>, A.M. Elokhov<sup>1,2</sup>, A.E. Lesnov<sup>3,4</sup><sup>1</sup>Perm State University, Perm, Russia<sup>2</sup>Natural Science Institute, Perm State University, Perm, Russia<sup>3</sup>Perm Federal Research Center UB RAS, Perm, Russia<sup>4</sup>Perm State Agricultural Academy, Perm, Russia

**DEVELOPMENT OF EXTRACTION-PHOTOMETRIC METHOD  
OF COBALT DETERMINATION WITH 1-(2-PYRIDYLAZO)-2-NAPHTHOLE IN THE SYSTEM  
SODIUM CHLORIDE – MONOALKYLPOLYETHYLENE GLYCOL – WATER**

*The method of cobalt spectrophotometric determination with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthole with preliminary separation by sodium chloride – monoalkylpolyethylene glycol – water system at 60 ° C is described. Proposed procedure allows to determine 0.25 to 2.00 µg/ml of cobalt.*

**Keywords:** nonionic surfactants; micellar extraction; extraction-photometric method; 1-(2-pyridylazo)-2-naphthole; cobalt

### Введение

В настоящее время при спектрофотометрическом определении кобальта в водных растворах наибольшее распространение получили методики с участием органических комплексообразующих реагентов, в том числе нитрозооксосоединения (1-нитрозо-2-нафтол, нитрозо-R-соль), азосоединения (4-(2-пиридилазо)-резорцин, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол), оксимы (диметилглиоксим, диэтилдитиокарбонат натрия), серосодержащие соединения (производные рубановодородной кислоты, этилксантогенат). Одним из перспективных реагентов для определения кобальта является 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН). Описана методика определения 5 мкг и менее кобальта, основанная на взаимодействии кобальта с этанольным раствором ПАН при pH 5–6 с последующим измерением оптической плотности. Другой метод основан на измерении оптической плотности хлороформного экстракта комплекса трехвалентного кобальта с ПАН при 640 нм. Закон Бугера–Ламберта–Бера соблюдался в пределах 0,5–12 мкг/мл Co. Наиболее сильное мешающее действие оказывает медь (равные количества) и никель (10-кратные количества) [1]. Аналогичным образом определяют кобальт в сульфидных рудах и жаропрочных никелевых сплавах [2].

Недостатком указанных экстракционно-фотометрических методик является использование органических растворителей, которые являются токсичными, пожаро- и взрывоопасными веществами. Альтернативой может служить предварительная экстракция в системах на основе поверхностно-активных веществ.

Ранее предложены экстракционно-фотометрические методики определения кобальта в системах KCl – катамин АБ – вода и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – оксифос Б – вода в присутствии тиоцианат-ионов [3, 4]. В системе KSCN – синтанол АЛМ-10 – вода экстракция кобальта возможна без дополнительного введения тиоцианат-ионов, однако особенности расслаивания в системе приводят к необходимости использовать большой избыток тиоцианата калия [5]. В системе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – синтанол АЛМ-10 – вода предложена методика экстракционно-фотометрического определения кобальта с нитрозо-R-солью [6] и ПАН [7].

Повышение температуры в процессе экстракции с участием оксиэтилированных ПАВ позволяет снизить концентрации компонентов экстракционной системы, увеличить степень концентрирования, уменьшить время установления равновесия, тем самым ускорив выполнение анализа. Настоящая работа посвящена разработке экстракционно-фотометрической методики определения кобальта в системе NaCl – синтанол ДС-10 – вода при 60°C.

### Экспериментальная часть

В работе использован неионный технический ПАВ – моноалкилполиэтиленгликоль  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$ , где  $n = 10–18$ , синтанол ДС-10, ТУ 2483-004-71150986-2006), хлорид натрия квалификации «чда», дистиллированная вода.

Распределение органических реагентов и их комплексов с катионами металлов изучали следующим образом: в мерную пробирку с притертой пробкой помещали 15,0 г смеси, содержащей 22,0 % NaCl, 8,0 % синтанола ДС-10 и 70,0 % воды, определенное количество

раствора красителя и, при экстракции комплексов раствор соли металла и буферный раствор, доводили объем до 20 мл дистиллированной водой, перемешивали содержимое пробирки и термостатировали при 60°C в течение 15–20 мин до установления равновесия, после чего смесь резко охлаждали. Содержание красителя в экстракте определяли по градуировочным графикам на фоне холостой пробы, приготовленной в аналогичных условиях.

Состав комплекса и его устойчивость определяли по известным методикам [8].

### Результаты и их обсуждение

С целью определения возможности осуществления мицеллярной экстракции в системах NaCl – синтанол ДС-10 – вода исследовано межфазное распределение ряда органиче-

ских комплексообразующих реагентов (табл. 1). Оптимальные концентрационные параметры осуществления экстракции в системе NaCl – синтанол ДС-10 – вода при 60°C взяты из работы [9]. Установлено, что с наибольшими коэффициентами распределения в фазу ПАВ концентрируется ряд трифенилметановых красителей (пирокатехиновый фиолетовый, бриллиантовый зеленый, хромазуrol S, бромфеноловый синий) и азокрасителей (1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, 4-(2-пиридилазо)-резорцин, магнезон). Для дальнейшего изучения в качестве реагента выбран 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН), так как его реакция с кобальтом характеризуется максимальной контрастностью окраски.

Таблица 1

**Экстракция органических комплексообразующих реагентов в системе вода – синтанол ДС-10 – NaCl при 60°C**

Реагент	$C_{\text{реаг}}, M$	Длина волны ( $\lambda_{\text{max}}$ ), нм	Степень извлечения (R), %	Коэффициент распределения (D)
Арсеназо III	$2,1 \cdot 10^{-5}$	560	48,5	8,5
ПКФ	$6,6 \cdot 10^{-5}$	430	82,8	43,3
ПАН	$8,1 \cdot 10^{-5}$	470	81,2	38,9
ПАР	$7,5 \cdot 10^{-5}$	420	92,5	111,0
ХАЗ	$6,6 \cdot 10^{-5}$	520	92,0	103,5
Ксиленоловый оранжевый	$1,2 \cdot 10^{-4}$	440	19,6	2,2
Метиленовый голубой	$2,6 \cdot 10^{-5}$	660	65,9	17,4
Сульфарсазен	$4,4 \cdot 10^{-5}$	360	70,3	21,3
Торон	$4,6 \cdot 10^{-5}$	480	40,0	6,0
Арсеназо I	$1,0 \cdot 10^{-3}$	500	35,9	5,0
Нитрозо-R-соль	$1,0 \cdot 10^{-3}$	370	16,0	1,7
Алюминон	$6,3 \cdot 10^{-4}$	530	66,0	17,5
ЭХЧ	$7,2 \cdot 10^{-5}$	540	70,6	21,6
Бериллон II	$2,0 \cdot 10^{-5}$	554	61,0	14,1
Метилтимоловый синий	$3,6 \cdot 10^{-4}$	420	70,8	21,8
Пирогаллоловый красный	$1,0 \cdot 10^{-4}$	490	41,6	6,4
Морин	$1,3 \cdot 10^{-4}$	360	57,6	12,2
Бриллиантовый зеленый	$1,0 \cdot 10^{-3}$	630	91,5	96,9
Бромфеноловый синий	$5,8 \cdot 10^{-5}$	420	89,8	79,2
Магнезон	$5,5 \cdot 10^{-5}$	540	92,5	111,0
Дитизон	$1,6 \cdot 10^{-4}$	380	47,1	8,0

Сняты спектры поглощения экстрактов, содержащих ПАН и комплекс ПАН с кобальтом (рис.1). Максимум поглощения реагента в видимой области находится при 480 нм. Спектр комплекса кобальта с ПАН имеет два максимума – при 80 и 620 нм. Со (II) образует с ПАН комплексы фиолетового цвета, которые имеют один максимум поглощения при 525 нм и образуются сразу после сливания растворов. Для Со (III) характерна зеленая окраска комплексов и три максимума поглощения (460, 580 и 620 нм). Эти комплексы образуются через 20 мин после сливания растворов и экстрагируются только полярными растворителями [2]. Оптимальным значением длины волны для определения кобальта является 620 нм, так как при этой длине волны реагент практически не поглощает. Контрастность реакции (разность между максимумами поглощения реагента и комплекса) составляет 140 нм.

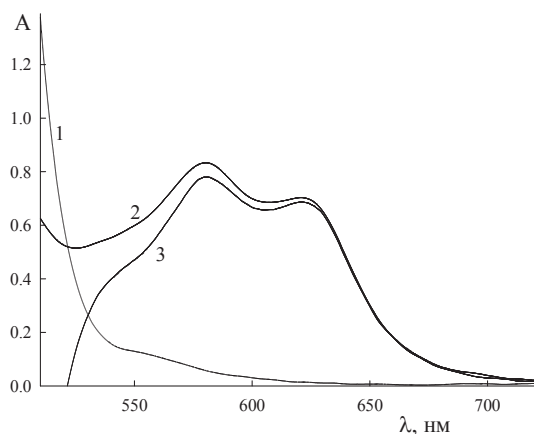


Рис. 1. Спектры поглощения растворов экстрактов

ПАН (1) и его комплекса с кобальтом (2)  
на фоне воды, комплекса ПАН с кобальтом  
на фоне раствора ПАН (3)  
( $C_{\text{ПАН}} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $C_{\text{Co}} = 3,9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  
 $\text{pH} = 3,18$ ,  $l = 0,5 \text{ см}$ , СФ-2000)

Сложный характер взаимодействия ПАН и кобальта приводит к тому, что перед непосредственным проведением экстракции требуется выдерживание раствора для окисления Со (II) до Со (III) в присутствии ПАН. Экспериментально установлено, что оптимальное время выдерживания готовой смеси перед экстракцией составляет 40–60 мин.

Исследования показали, что значение оптической плотности практически не меняется в течение часа, т.е. образующийся комплекс достаточно устойчив. Методом разбавления Бабко определена константа устойчивости образующегося комплекса, значение которой составило  $6,41 \cdot 10^{13}$  ( $\log \beta = 13,81$ ). В интервале pH от 2,68 до 3,93 оптическая плотность экстракта практически не меняется, поэтому дальнейшие исследования проводились при  $\text{pH} = 3,18$ .

Методом насыщения (рис. 2, а), и методом изомолярных серий (рис. 2, б) доказано что соотношение ПАН: Со в комплексе составляет 2:1, что согласуется с литературными данными по комплексообразованию ионов металлов с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом [2].

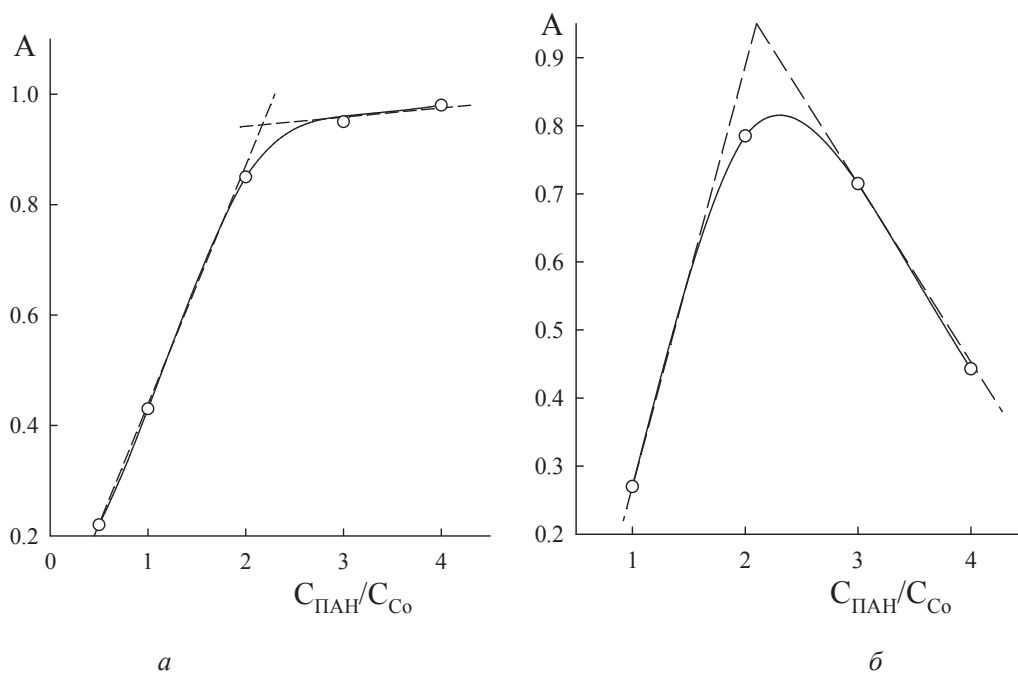


Рис. 2. Определение состава комплекса Со с ПАН: а – методом насыщения ( $C_{\text{Со}} = 3,1 \cdot 10^{-5}$  моль/л); б – методом изомолярных серий ( $n_{\text{Со+ПАН}} = 2,4 \cdot 10^{-6}$  моль) ( $\text{pH} = 3,18$ ;  $\lambda = 620$  нм;  $l = 1$  см; ЮНИКО-1201)

Для построения градуировочного графика в градуированные пробирки с притертой пробкой помещали 15 г смеси, содержащей 22,0 % NaCl, 8,0 % синтанола ДС-10 и 70,0 % воды, от 0,15 до 1,5 мл  $7,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л раствора  $\text{CoCl}_2$ , перемешивали, вводили 1 мл  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л раствора ПАН, доводили объем смеси до 20 мл дистиллированной водой, перемешивали, выдерживали 40 мин и термостатировали при  $60^\circ\text{C}$  в течение 15–20 мин, После охлаждения до комнатной температуры экстракт растворяли в воде и переносили в колбу на 25 мл, добавляли 3 мл буферного раствора ( $\text{pH} = 3,18$ ), доводили объем до метки и измеряли оптическую плотность при 620 нм в кюветах на 1 см.

Полученный график (рис. 3) линеен в интервале содержаний кобальта в экстракте от 0,25 до 2,00 мкг/мл. Рассчитанное значение коэффициента молярного поглощения

( $1,92 \cdot 10^3$ ) сопоставимо с аналогичными значениями для экстрактов кобальта с ПАН в хлороформе ( $1,96 \cdot 10^3$ ), в н-амиловом спирте ( $1,85 \cdot 10^3$ ) [2].

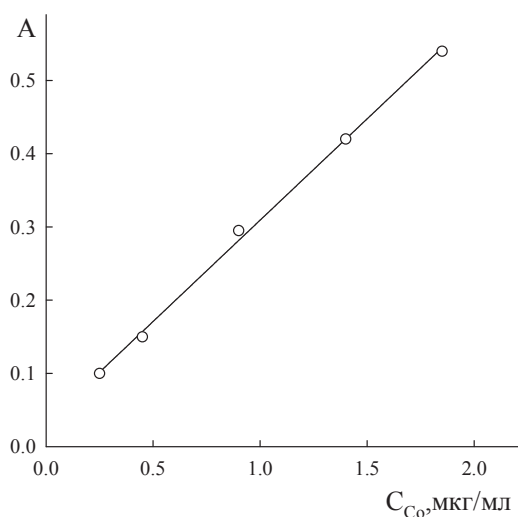


Рис. 3. Градуировочный график для экстракционно-фотометрического определения кобальта с ПАН в системе вода – синтанол ДС-10 – NaCl ( $C_{\text{ПАН}} = 8 \cdot 10^{-5}$  М;  $\text{pH} = 3,18$ ;  $\lambda = 620$  нм;  $l = 1$  см; ЮНИКО-1201)

Воспроизводимость методики экстракционно-фотометрического определения кобальта с ПАН проверяли методом введено–найдено

(табл. 2.). Доверительные границы составили  $1,21 \pm 0,013$ , что говорит о сходимости результатов методики.

Таблица 2

**Проверка воспроизводимости методики методом введено–найдено (P=0,95, n=5)**

$X_{ист.}$ , мкг/мл	$X$ , мкг/мл	$X_{ср}$	$S_r$	$\sigma$
1,20	1,23	1,21	0,014	0,013
	1,20			
	1,20			
	1,20			
	1,22			

Изучение мешающего влияния посторонних ионов показало, что в двукратном избытке мешают ионы меди, никеля и циркония, в 10-кратном – ионы марганца и скандия, в 100-кратном – ионы кальция и алюминия. Ионы магния, цинка и свинца не мешают даже в 100-кратном избытке.

Разработанная методика апробирована на кобальтсодержащей сточной воде АО «Сибур-Химпром». Определение проводили по методике, описанной для построения градуировочного графика (табл. 3). Доверительные границы составили  $18,8 \pm 0,63$ .

Таблица 3

**Анализ кобальтсодержащей сточной воды «Сибур-Химпром» (P=0,95, n=5)**

$X_{ист.}$ , мкг/мл	$X$ , мкг/мл	$X_{ср}$	$S_r$	$\sigma$
19,2	18,5	18,8	0,665	0,63
	18,8			
	19,0			
	19,8			
	18,0			

Таким образом, разработанная методика экстракционно-фотометрического определения кобальта может служить приемлемой альтернативой как методик с использованием органического растворителя, так и методик с применением оксиэтилированных ПАВ при комнатной температуре за счет исключения из процесса токсичных органических растворителей и уменьшения времени выполнения анализа.

**Библиографический список**

1. *Пятницкий И.В.* Аналитическая химия кобальта. М.: Наука, 1965. 261 с.
2. *Иванов В.М.* Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука, 1982. 230 с.
3. *Леснов А.Е., Денисова С.А., Чухланцева Е.Ю. и др.* Гель-экстракция тиоцианатных комплексов металлов в расслаивающихся системах «вода-катамин АБ-хлорид

- калия» и «вода-оксифос Б-сульфат аммония» // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23, № 4. С. 361–366.
4. Денисова С.А., Леснов А.Е., Кудряшова О.С., и др. Экстракция тиоцианатных комплексов металлов в расслаивающейся системе вода – калий бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат – сульфат аммония // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60, № 8. С. 1124.
  5. Денисова С.А., Кудряшова О.С., Леснов А.Е., и др. Фазовые равновесия в системах вода – тиоцианат калия – синтанол ДС-10 или синтанол АЛМ-10 // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2011. № 3. С. 83–87.
  6. Kudryashova O.S., Denisova S.A., Popova M.A., et al. Phase equilibria in the water - alkali metal or ammonium sulfate synthanol systems // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2013. Vol. 58, № 2. P. 246–249.
  7. Денисова С.А., Леснов А.Е., Михеева М.Н. Применение системы вода – синтанол АЛМ-10 – сульфат аммония в экстракционно-фотометрическом анализе Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2016. № 2 (22). С. 55–62.
  8. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.
  9. Елохов А.М., Денисова С.А., Кылосова К.В. Оптимизация параметров экстракции в системах хлорид металла или аммония - моноалкилполиэтиленгликоль – вода // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2017. Т. 7, № 1. С. 49–57.

## References

1. Pyatnitsky, I.V. *Analiticheskaya khimiya kobal'ta* [Analytical chemistry of cobalt]. (1965) Moscow, Nauka (In Russ.).
2. Ivanov, V.M. *Geterotsiklicheskiye azot-soderzhashchiye azosoyedineniya* [Heterocyclic nitrogen-containing azo-compounds]. (1982) Moscow, Nauka (In Russ.).
3. Lesnov, A.E., Denisova, S.A., Chukhlantseva, E.Yu., Zabolotnykh, SA, and Ostanina, N.N. (2015) “Gel-extraction of thiocyanate metal complexes in delaminating systems "water – katamine AB – potassium chloride " and "water – oxyphos B – ammonium sulfate”, *Chemistry for Sustainable Development*. Vol. 23, no. 4. pp. 361–366. (In Russ.).
4. Denisova, S.A., Lesnov, A.E., Kudryashova, O.S. and Ostanina, N.N. (2015) “Extraction of thiocyanate metal complexes in the water – potassium bis (alkylpolyoxyethylene) phosphate – ammonium sulfate delaminating system”, *Journal of Inorganic Chemistry*. Vol. 60. no. 8. pp. 1124–1128. (In Russ.).
5. Denisova, S.A., Kudryashova, O.S., Lesnov, A.E. and Popova, M.A. (2011) “Phase equilibria in water – potassium thiocyanate – syntanol DS-10 or synthanol ALM-10 systems”, *Bulletin of Perm University. Series: Chemistry*. no. 3. pp. 83–87. (In Russ.).
6. Kudryashova, O.S., Denisova, S.A., Popova, M.A. and Lesnov, A.E. (2013) “Phase equilibria in the water – alkali metal or ammonium sulfate – synthanol systems”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. Vol. 58. no. 2. pp. 246–249.
7. Denisova, S.A., Lesnov, A.E., Mikheeva, M.N. (2016) “Application of the water – syntanol ALM-10 – ammonium sulfate system in extrac-



- tion-photometric analysis”, *Bulletin of Perm University. Series: Chemistry*. no. 2 (22). pp. 55–62. (In Russ.).
8. Bulatov, M.I., Kalinkin, I.P. *Prakticheskoye rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza* [Practical guide to photometric analysis methods] Leningrad, Chemistry (In Russ).
9. Elokhov, A.M., Denisova, S.A., Kylosova, K.V. “Optimization of extraction parameters in metal chloride or ammonium chloride systems – monoalkylpolyethylene glycol – water”, *Bulletin of Perm University. Series: Chemistry*. Vol. 7. no. 1. pp. 49–57. (In Russ.).

#### Об авторах

Денисова Светлана Александровна, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии и экспертизы ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет» 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15 sw.denisova@yandex.ru

Кылосова Ксения Вячеславовна, студент, кафедра аналитической химии и экспертизы ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет» 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Елохов Александр Михайлович, старший преподаватель, кафедра неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет» 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Леснов Андрей Евгеньевич, доктор химических наук, старший научный сотрудник, лаборатория органических комплексообразующих реагентов Пермский федеральный исследовательский центр УрО РАН 614113, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3

#### About the authors

Denisova Svetlana Aleksandrovna, candidate of chemistry, associate professor, Department of analytical chemistry and expertise, Perm State University 614990, 15, Bukirev st., Perm, Russia sw.denisova@yandex.ru

Kylosova Kseniya Vyacheslavovna, student, Department of analytical chemistry and expertise, Perm State University 614990, 15, Bukirev st., Perm, Russia

Elokhov Aleksandr Mikhailovich, senior lecturer, Department of inorganic chemistry, chemical technology and technosphere safety Perm State University 614990, 15, Bukirev st., Perm, Russia elhalex@yandex.ru

Lesnov Andrey Evgenievich, doctor of chemical sciences, senior researcher, Laboratory of organic complexing reagents Perm Federal Research Center UB RAS 614113, 3, Koroleva st., Perm, Russia

#### Информация для цитирования

Денисова С.А., Кылосова К.В., Елохов А.М., Леснов А.Е., Разработка экстракционно-фотометрического метода определения кобальта с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в системехлорид натрия – моноалкилполиэтиленгликоль – вода // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7. Вып. 3. С. 306–313. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-306-313

Denisova S.A., Lesnov A.E., Golovkina A.V. *Ekstraktsionnye vozmozhnosti antipirina v rasslavivaiushchikhsia sistemakh voda – PAV – vysalivatel* [Extraction opportunities of antipyrine in water – surfactant – salting out stratifying systems] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. Issue 3. P. 306–313. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-306-313