

Н.Т. Рахматуллаева., PhD, доц.;
Э.А. Эгамбердиев., д-р. техн. наук, доц.;
А.Ш. Гиясов., канд. хим. наук, доц.
(ТГТУ, г. Ташкент, Узбекистан)

СЕЛЕКТИВНОЕ ЭКСТРАКЦИОННО- СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА (II) С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ

Существующие фотометрические и экстракционно-спектрофотометрические методы определения кобальта с применением органических красителей [1,2] обладают высокой чувствительностью, но малоизбирательны. С целью повышения селективности и чувствительности определения кобальта нами исследованы условия избирательной экстракции кобальта (II) инертными органическими растворителями и комплексообразования его с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН) непосредственно в органической фазе. Опыты показали, что Co (II) из среды, содержащей 1,25–3,5 М H₂SO₄, 0,5–3,0 М KCNS и 13–30% (по объёму) диметилформамида (ДМФА) избирательно экстрагируется в хлороформ (или бензол) при встряхивании фаз 3–5 с. При равных объёмах водной и органической фаз извлечение кобальта при однократной экстракции составляет 99,9% и не изменяется до соотношения объёмов фаз 40:1. После экстракции кобальта в органическую фазу нами исследованы условия комплексообразования кобальта (III) с ПАН непосредственно в органической фазе.

Найдено, что при встряхивании в течении 10-15 с экстракта роданидного комплекса кобальта (II) с буферным раствором с рН 3–5,5 содержащего 0,2%-ного нитрита натрия, кобальт (II), окисляясь до кобальта (III), одновременно взаимодействует с ПАН и непосредственно в органической фазе образует окрашенное комплексное соединение. Затем окрашенный экстракт обрабатывают буферным раствором с рН 3–5,5, содержащего 10%-ного сульфита натрия (для предотвращения образования мути в экстракте).

Установлено, что методом сдвига равновесия [3] найдено, что кобальт (III) с ПАН в органической фазе взаимодействует в молярном соотношении 1:2 (таблица 1, рисунок 1).

Комплекс кобальт (III) с ПАН устойчив более 24 ч. Максимум светопоглощения комплекса кобальта (III) с ПАН находится при 620 нм ($E = 1,44 \cdot 10^4$). Закон Бера соблюдается в интервале 2–200 мкг кобальта в 10 мл экстракта. Воспроизводимость определений находится в пределах 2–4%.

Таблица 1 – Определение состава комплекса кобальта с ПАН методом сдвига равновесия. $C_{Co} = 1,77 \cdot 10^{-5}$ м. $l = 1$ см

$C_{ПАН}, м \cdot 10^5$	A	D	$lg D$	$[ПАН], м \cdot 10^5$	$-lg [ПАН]_{равн.}$
1,184	0,10	0,1886	-0,724	0,9050	5,0443
2,368	0,20	0,4651	-0,332	1,8060	4,7433
3,552	0,28	0,8000	-0,096	2,7654	4,5583
4,736	0,43	2,1500	0,3323	3,5280	4,4525
5,92	0,48	3,2000	0,5051	4,5715	4,3400
11,84	0,59	14,7500	1,1687	10,1824	3,5922
17,760	0,61	30,5000	1,4843	16,0420	3,4522
23,680	0,62				

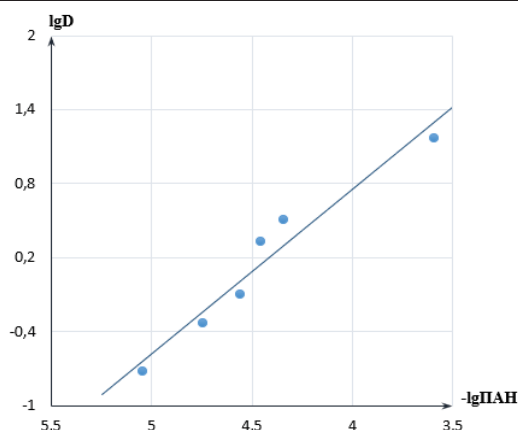


Рисунок 1 – Определение состава комплекса кобальта с ПАН методом сдвига равновесия $C_{Co} = 1,77 \cdot 10^{-5}$ м; $l = 1$ см

Методика определения кобальта в чистых растворах. В мерный цилиндр (25 мл) с притертой пробкой вносят анализируемый раствор, содержащий 2–200 мкг Со (II), приливают 3 мл 5 М H_2SO_4 , 1 мл 10 М КСНС и объём раствора доводят до 8,5 мл водой, добавляют 1,5 мл ДМФА, 5 мл хлороформа и встряхивают 3–5 с. Смесь переносят в делительную воронку и экстракт сливают в другую делительную воронку. К экстракту приливают 5 мл 0,06%-ного хлороформного раствора ПАН, 2 мл буферного раствора с рН 4, содержащего 0,2%-ного нитрита натрия и встряхивают фазы 10–15 секунд. Образовавшийся окрашенный экстракт сливают в другую делительную воронку, к экстракту приливают 2 мл буферного раствора с рН 4, содержащего 10%-ного сульфита натрия и снова встряхивают 10–15 с. Окрашенный экстракт фильтруют и фотометрируют относительно раствора холостого опыта.

Определению 25 мкг Со (II) не мешают щелочные и щелочно-земельные элементы, винная, лимонная, аскорбиновая и щавелевая кислоты, тиомочевина, ЭДТА, NO_3^- , $S_2O_3^{2-}$, F^- , Cl^- , I^- , Sn^{+2} , также не мешают (в кратном количестве): Cd (II), Mg (II), Al (III) – 40000; Pb (II), Mn (II), Ca (II), Ba (II), Ni (II), Ga (III), Zr (IV) – 20000; Hg (II), Bi

(III), Ti (IV) – 8000; Ag (I), Cu (II), La (III), In (III), Te (VI), Mn (VII) – 4000; Be (II), Ti (III), Se (IV), Th (IV), Pt (IV), Mo (VI), Cr (VI) – 2000; Cr (III), As (V), Sb (V), Nb (V), W (VI) – 1000; Pd (II), Fe (III), Au (III), Rh (III), Ru (III), U(VI), Os (VIII) – 400; V (V) – 200. Присутствие больших количеств Cu (II) и Bi (III) маскируют тиомочевинной, Fe (III) – фторидом натрия, а W (VI) – винной кислотой. Разработанный метод проверен при анализе стандартных образцов руд без предварительного отделения сопутствующих элементов (таблица 2).

Таблица 2 – Результаты определения кобальта в рудах ($n = 4$; $P = 0,95$)

Номер стандартного образца руды	Аттестованное содержание кобальта в рудах, %	$(\bar{x} \pm \Delta\bar{x}) \cdot 10^2, \%$	S_r
1347-78	1,130	$115,00 \pm 2,76$	0,015
3032-84	0,200	$22,00 \pm 0,62$	0,018
616-75	0,094	$9,10 \pm 0,30$	0,021
3597-86	0,170	$15,60 \pm 0,59$	0,024
90131-78	0,025	$3,00 \pm 1,86$	0,389

Методика определения кобальта в рудах. Навеску (0,5–1,0 г) помещают в платиновую чашку, приливают 1–2 мл 70%-ной хлорной кислоты, 3–5 мл воды и 5–10 мл плавиковой кислоты (35%). Нагревают на плитке и дважды выпаривают до влажных солей. К остатку добавляют 10–15 мл 2 М HCl и нагревают, если необходимо, до растворения всех растворимых веществ. Раствор фильтруют через бумажный фильтр в мерную колбу (50–100 мл). Фильтрат разбавляют водой до метки и из аликвоты раствора определяют содержание кобальта вышеуказанным методом, добавляя в раствор маскирующих агентов.

Разработанный метод рекомендуется для анализа руд без предварительного отделения сопутствующих элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Периков И.Г., Дрозд А.В., Арцебашев Г.В. Селективное экстракционно-фотометрическое определение железа (III) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом // Ж. аналит. химии. – 1987. – Т. 42. – № 12. – С. 2193–2196.
2. Rakhmatullayeva N.T., Giyasov A.Sh., Lutfullayeva N.B., Ni-yazova M.M., Gapparova Z.X., Raxmatov U.N., Mirkomilov Sh. M. Selective extraction of iron (III) and its spectrophotometric determination directly in the organic phase. [Электронный ресурс] // International Scientific Conference «Fundamental and Applied Scientific Research in the Development of Agriculture in the Far East» (AFE-2022) / E3S Web of Conferences – 2023. – Volume 371. – p. 1008. URL: <https://doi.org/> (дата обращения: 18.01.2024).
3. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим методам анализа. – Химия, 1986. – С.244–251.