

ОРИГИНАЛЬНЫЕ
СТАТЬИ

УДК 547.65;547.655;543.432;546.73

СВОЙСТВА НОВОГО АНАЛИТИЧЕСКОГО РЕАГЕНТА
2-ГИДРОКСИ-3-НИТРОЗОНАФТАЛЬДЕГИДА

© 2020 г. Н. К. Мадусманова^{а, *}, З. А. Сманова^{б, **}, И. И. Жураев^б

^аАлмалыкский филиал Ташкентского технического университета имени Ислама Каримова
ул. Улугбека, Ташкентская область, Алмалык, 110111 Узбекистан

^бНациональный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, химический факультет
Вузгородок, Ташкент, 700174 Узбекистан

*e-mail: nazira.imotova@mail.ru

**e-mail: Smanova.chem@mail.ru

Поступила в редакцию 06.07.2018 г.

После доработки 16.09.2018 г.

Принята к публикации 04.04.2019 г.

Синтезировано новое нитрозопроизводное β -нафтола. Изучено его строение методами ПМР- и ИК-спектроскопии. Показана возможность его использования для иммобилизации на волокнистых носителях и применения в качестве специфического аналитического реагента для определения ионов металлов, в частности, ионов кобальта(II). Максимум светопоглощения реагента 490 нм, комплекса с ионами кобальта –690 нм. Предложена методика определения кобальта(II) в сточных водах.

Ключевые слова: сорбционная спектроскопия, ионы кобальта(II), иммобилизация, 2-гидрокси-3-нитрозофтаальдегид.

DOI: 10.31857/S0044450220010107

В последнее время особую актуальность приобретает задача экспрессного определения ионов тяжелых и токсичных металлов, которую достаточно просто и успешно можно решить оптическими методами с использованием органических реагентов, иммобилизованных на полимерных сорбентах [1–3]. Многокомпонентность объектов анализа, низкие концентрации загрязнителей-металлов обуславливают необходимость использования комбинированных методов анализа, включающих стадию концентрирования. Сорбционно-фотометрический метод анализа – один из перспективных методов определения металлов в сложных по природе объектах – позволяет совмещать концентрирование металлов с последующим их определением на твердой матрице [4]. Этот прием был использован в данной работе для определения ионов кобальта.

Цель данной работы – целенаправленный синтез нового органического реагента на основе производных нитрозофтаолов, иммобилизация его на волокнистых носителях и улучшение таким образом метрологических характеристик оптических методик определения кобальта, а также разработка методики определения кобальта в природных объектах и промышленных материалах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы, реагенты, сорбенты. Стандартные растворы металлов готовили растворением металлов х. ч. в разбавленных 1 : 1 кислотах с последующим разбавлением бидистиллированной водой [5].

Методика синтеза органического реагента 2-гидрокси-3-нитрозофтаальдегида приведена в [6]; 0.1 М HCl приготовили по [5].

Серию буферных растворов готовили из 1 М растворов CH_3COOH , HCl, NaOH, NH_3 , CH_3COONa [7].

Иммобилизацию проводили перемешиванием 50–100 мг сорбента СМА-1 с 5–10 мл раствора реагента с концентрацией 1×10^{-4} М в течение 1–10 мин с последующим промыванием носителей бидистиллированной водой. Иммобилизованный носитель хранили в чашках Петри во влажном состоянии. Влияние pH, концентрации металла, состава буферной смеси, содержания реагента в твердой фазе изучали при скорости потока 5 мл/мин.

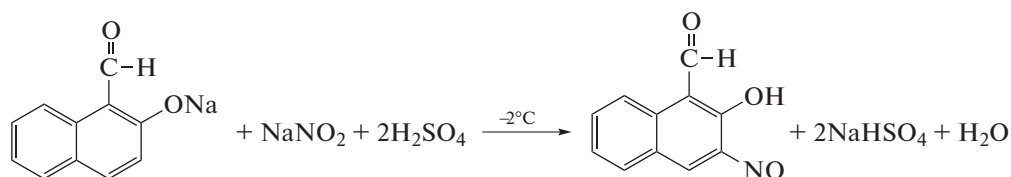
Содержание реагента на носителе определяли спектрофотометрически по изменению светопоглощения растворов до и после иммобилизации при 490 нм.

Аппаратура. Электронные спектры поглощения и отражения получали на двухлучевом регистрирующем спектрофотометре UV-Vis SPECORD M-40, оснащенный приставкой диффузного отражения. Инфракрасные спектры реагентов, носителей и иммобилизованных органических реагентов регистрировали на спектрометре Avatar system 360 FT-IR (Nikolet, США) с применением методики прессования образцов с бромидом калия. Для точного определения температуры плавления и уточнения агрегатного состояния при превращении комплексов использовали прибор ТУ-25. pH-растворов контролировали на потенциометре И-130. ПМР-спектры синтезированного реагента регистрировали на спектрометре ЯМР типа XL-100 Varian с рабочей частотой 100 МГц в режиме непрерывного прохождения при 34°C. В качестве репера для отсчета химических сдвигов использовали сигнал растворителя (ацетон, 2.04 м. д).

Методика иммобилизации. Носители СМА-1 использовали в форме дисков диаметром 2 см и массой 20–50 мг. Диски промывали 50 мл 0.1 М HCl, затем 10 мл ацетона, далее погружали их на 4–10 мин в стаканы с 10 мл раствора органического реагента с концентрацией 1.0×10^{-5} – 1.0×10^{-2} М, промывали 50 мл дистиллированной воды и хранили во влажном состоянии в чашках Петри. Влияние pH, концентрации металла, буферной смеси и содержания реагента в твердой фазе изучали при скорости потока раствора 10 мл/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезировали новое производное нитрозо-нафтолов по аналогии с полученным в работе [8]. Синтез реагента схематично можно описать следующим образом:

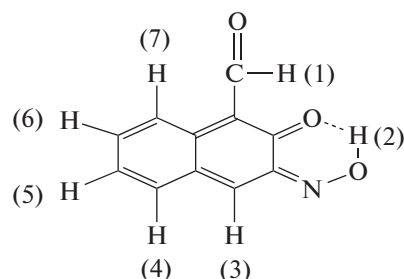


Реакция протекала при -2°C в течение 2 ч. Выход продукта составил 62% от теоретического. Полученное вещество имеет коричневый цвет и плавится при 108°C , а при 143°C и выше полностью разлагается. Хорошо растворяется в спиртах и эфирах.

Структура синтезированного реагента доказана данными ИК- и ПМР-спектроскопии.

Изучение ИК-спектров реагента 2-гидрокси-3-нитрозо-нафталальдегида показало, что в области $\nu_{\text{C=O}} = 3023.64$ – 2886.82 см^{-1} ; $\nu_{\text{C=C}} = 1585.46$ – 1644.83 см^{-1} ; $\nu_{\text{N=O}} = 1464.84$ – 1621.56 см^{-1} ; $\nu_{\text{C-N}} = 1070.65 \text{ см}^{-1}$ – проявляются валентные колебания, характерные для групп CO, ароматической C=C, N=O, интенсивная полоса группы C–N соответственно. Также наблюдаются колебания, характерные для ароматических оксимов в области $\nu = 1644.83 \text{ см}^{-1}$; при $875, 765 \text{ см}^{-1}$ – колебания C–H связей 1,2,4-замещенных ароматических ядер и полосы $\nu_{\text{CH}} = 3003.64$ – 3062 см^{-1} , характерные для аренов [9–11].

В ПМР-спектре 2-гидрокси-3-нитрозо-нафталальдегида наблюдали 7 сигналов протонов (м. д) 10.3 (1), 11.8 (2), 5.3 (3), 7.6 (4), 5.75 (5), 7.9 (6), 5.85 (7), которые пронумерованы следующим образом:



Индивидуальность вещества доказана методом тонкослойной хроматографии на пластинке Силуфол в системе этиловый спирт–ацетон (2 : 1): $R_f = 0.67$ соответствует монооксиму 2-гидрокси-3-нитрозо-1-нафталальдегида нафтохинона и $R_f = 0.58$ – непрореагировавшему 2-гидрокси-1-нафталальдегиду.

Синтезированный реагент 2-гидрокси-3-нитрозо-нафталальдегид взаимодействуют с ионами железа (II, III), меди, кобальта, никеля и хрома. Высокие коэффициенты распределения при оптимизированных условиях сорбции позволяют провести эффективное предварительное концентрирование и выделение следовых количеств определяемых элементов в нейтральной среде.

Иммобилизовали реагент на полимерный волокнистый сорбент – модифицированный гексаметилендиамином и имеющий сильноосновные анионообменные группы (СМА-1). Сорбент СМА-1 представляет собой полимер на основе

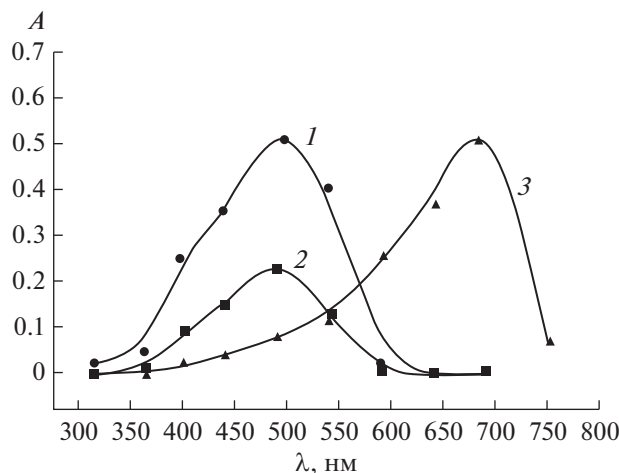
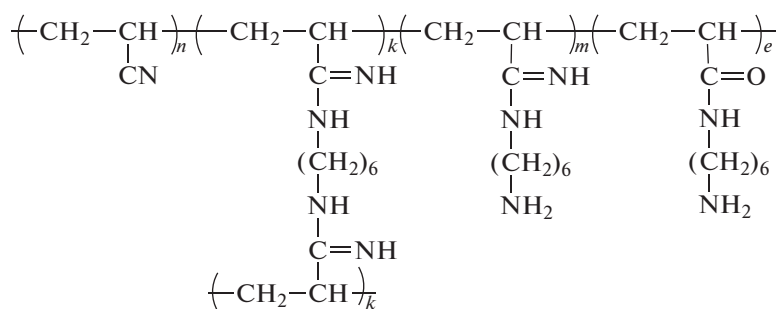


Рис. 1. Спектры светопоглощения органического реагента до (1) и после (2) иммобилизации на волокно СМА-1, а также комплекса с кобальтом(II) (3).

полиакрилонитрила (промышленное название “нитрон”). Обработкой нитрона гексаметилендиамином получено волокно, содержащее как слабоосновные, так и сильноосновные функциональные группы [12, 13]. Диамины при этом одно-

временно выполняют функции сшивающего агента и модификатора нитрильных групп. Исходя из результатов потенциометрического титрования и ИК-спектров, фрагмент молекулы СМА-1 можно представить следующим образом [14]:



Волокнистые анионообменные полимерные материалы на основе полиакрилонитрила, иммобилизованные органическим реагентом, при контакте с ионами кобальта в растворе образуют окрашенные комплексы в полимерной фазе. Носитель с иммобилизованным реагентом имеет желтый цвет, после пропускания через диски носителя раствора металла цвет изменяется на буровато-зеленый.

Иммобилизацию комплексов на исследуемых сорбентах проводили из водных растворов в ста-

тическом режиме [15]. Количество иммобилизованного реагента определяли по его остаточной концентрации в промывных водах фотометрическим методом на приборе КФК-3 (рис. 1).

Сравнение спектров иммобилизованного реагента и исходного органического реагента показало, что функционально-аналитические группы, ответственные за комплексообразование в иммобилизованном и нативном реагентах, аналогичны, что указывает на то, что структура реагента

Таблица 1. Характеристические частоты и их отнесение в ИК-спектрах реагента и комплекса (см⁻¹)

Соединение	$\nu_{\text{-COH}}$	$\nu_{\text{-N=O}}$	$\nu_{\text{-OH}}$	$\nu_{\text{-CN}}$	$\nu_{\text{-O-Co}}$
Реагент	1085	1640	3281	1628	—
Иммобилизованный реагент	1226	1643	3279	1630	—
Комплекс	1212	1600	3391	1632	598

Таблица 2. Результаты определения ионов кобальта(II) в присутствии посторонних ионов ($c_{\text{Co}^{2+}} = 30.0$ мкг/мл, [X] – посторонний металл, pH 5.6, $n = 3$, $P = 0.95$)

[X]	Co ²⁺ : [X]	Найдено металла, мкг	s_r , %
Fe ³⁺	1 : 1	27.33	8.9
Cu ²⁺	1 : 1	29.12	4.2
	1 : 100	28.76	5.5
Mn ²⁺	1 : 1	29.85	0.5
	1 : 500	28.60	4.7
Mg ²⁺	1 : 1	30.02	0.09
	1 : 100	30.20	0.6
Ca ²⁺	1 : 1	29.98	0.1
	1 : 500	29.88	0.4
Cd ²⁺	1 : 100	29.94	0.2
	1 : 500	29.86	0.5
Cr ³⁺	1 : 100	29.00	3.4
Zn ²⁺	1 : 10	29.64	1.2
Pb ²⁺	1 : 10	29.64	1.2
	1 : 500	29.45	1.9

Таблица 3. Результаты (мг/л) определения кобальта в модельных растворах по разработанной методике ($n = 5$, $P = 0.95$)

Введено	Найдено	s	s_r
5.00	4.87	0.08	0.016
10.00	9.92	0.06	0.006
15.00	14.96	0.05	0.003
20.00	19.94	0.05	0.003

Таблица 4. Результаты (%) определения кобальта в реальных образцах вод ИМОР ($n = 5$, $P = 0.95$)

Объект анализа	ГОСТ*		Разработанная методика	
	найденно	s_r	найденно	s_r
Ташкент ТТС № 518	1.25	0.036	1.20	0.044
Ангрен П-2	3.75	0.044	3.64	0.046
Ахангаран П-42	1.76	0.024	1.62	0.036
Северный Сурхандарья	1.22	0.018	1.16	0.050
Китаб-Шахрисабз	1.18	0.032	1.14	0.024

*Атомно-абсорбционный метод.

сохраняется и в иммобилизованном состоянии (табл. 1).

Сопоставление ИК-спектров комплекса со спектром органического реагента показало, что в спектре комплекса имеется полоса при 598 см⁻¹, отсутствующая в ИК-спектре реагента. Согласно данным [9] она отнесена к валентным колебаниям связи –O–Me.

Изучено влияние сопутствующих ионов металлов, взаимодействующих с синтезированным реагентом (табл. 2). Видно, что определению кобальта(II) мешают ионы Fe(III), Ni(II), Cu(II) и Cr(III). Мешающее влияние железа меди и хрома устраняют введением фторид ионов, комплекс ионов никеля с иммобилизованным реагентом поглощает свет при 620 нм.

Сорбционно-спектроскопический метод определения кобальта применили к анализу модельных смесей (табл. 3) и реальных образцов вод (табл. 4). Как видно, сорбционно-спектроскопическое определение кобальта в модельных смесях с использованием иммобилизованных реагентов дает удовлетворительные результаты: относительное стандартное отклонение (s_r), не превышает 0.10, что свидетельствует о правильности и хорошей воспроизводимости разработанной методики.

Методика определения кобальта в водах. В мерную колбу емк. 50 мл вводили раствор пробы, содержащей 2–50 мкг металла, добавляли буферный раствор с определенным pH, 1.0 мл маскирующей смеси и пропускали через иммобилизованный реагент на носителе. Содержание металла определяли по градуировочному графику, построенному в координатах коэффициент отражения–концентрация, $F = f(c)$.

* * *

Таким образом, высокая избирательность синтезированного реагента к иону кобальта(II), простота и скорость концентрирования в сочетании с инструментальными методами определения без

десорбции металла прямо на поверхности твердого волокнистого сорбента обуславливают экспрессность анализа и возможность использования методики в практике химического анализа при определении ионов кобальта в различных объектах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Запорожец О.А., Сухан В.В.* Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // *Успехи химии.* 1997. Т. 66. № 7. С. 702.
2. *Саввин С.Б.* Модифицированные и иммобилизованные органические реагенты // *Журн. аналит. химии.* 1996. Т. 51. № 1. С. 49. (*Savin S.B.* The modified and immobilized organic reagents // *J. Analyt. Chem.* 1996. V. 51. № 1. P. 49.)
3. *Кочигин О.В.* Исследование полимерных хелатных сорбентов // *Журн. аналит. химии.* 2006. Т. 61. № 2. С. 120. (*Kochigin O.V.* Research of polymeric helatny sorbents // *J. Analyt. Chem.* 2006. V. 61. № 2. P. 120).
4. *Моросанова Е.И., Великородный А.А., Никулин И.В.* // Ксерогели, модифицированные 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом и ксиленоловым оранжевым. Индикаторные трубки для определения меди(II) и железа(III) в растворах // *Журн. аналит. химии.* 2000. Т. 55. № 5. С. 539. (*Morosanova E.I., Velikorodniy A.A., Nikulin I.V.* Xerogels modified 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and xylenol orange Indicator tubes for the determination of copper(II) and iron(III) in solutions // *J. Analyt. Chem.* 2000. V. 55. № 5. P. 539.)
5. *Коростылев П.П.* Приготовление растворов. М.: Мир, 1962. С. 203.
6. *Nurmukhammadov J., Tojmukhamedov H., Inatova M.S.* Synthesis new nitroso-naphthols and their application / *Analytical Chemistry. The Advanced Science Open Access Journal* № 312 // *Chem. Eng.* 2013. V. 13-18. P. 32.
7. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
8. *Климакова Я.И., Шпенель И., Беляев И.В.* Селективные методы синтеза орто, нитро и нитрозофенолов. М.: Мир, 1990. С. 112.
9. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. С. 198.
10. *Казичина Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971. С. 214.
11. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 318 с.
12. *Гафурова Д.А., Хакимжонов Б.Ш., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н.* Синтез ионообменных материалов на основе нитрона и их применение // *Вестн. ТашГУ.* 1999. № 2. С. 27.
13. *Мусаев У.Н., Мухамедиев М.Г., Икрамова М.Э.* Синтез модифицированных сорбентов на основе полиакрилонитрильных волокон // *Науч. Вестн. НамГУ.* 2001. № 2. С. 117.
14. *Гафурова Д.А.* Химические превращения полиакрилонитрильных волокон с азотсодержащими основаниями. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ташкент, 2002. 22 с.
15. *Сманова З.А. Геворгян А.М.* Иммобилизованные органические реагенты для определения свинца // *Узб. хим. журн.* 2008. № 2. С. 48.