

УДК 547.565;547.653;545.545

ПРОИЗВОДНЫЕ НИТРОЗОНАФТОЛА КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ НА ИОНЫ КОБАЛЬТА

© 2022 г. Н. К. Мадусманова^а, *, Л. М. Халилова^б, Э. Ш. Жумаева^б, Д. А. Гафурова^б,
З. А. Сманова^б, **, Х. С. Тожимухамедов^б

^аАлмалыкский филиал Ташкентского технического университета имени Ислама Каримова
ул. Улугбека, Алмалык, Ташкентская обл., 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 22.05.2021 г.

После доработки 28.06.2021 г.

Принята к публикации 30.06.2021 г.

Синтезированы новые нитрозопроизводные β -нафтола. Изучено их строение методами ПМР- и ИК-спектроскопии. Показана возможность их использования для иммобилизации на волокнистых носителях и в качестве аналитических реагентов для определения ионов металлов, в частности кобальта(II). Предложена методика определения кобальта(II) в сточных водах.

Ключевые слова: сорбционная спектроскопия, ионы кобальта(II), иммобилизация, 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтольная кислота, 4-гидрокси-3-нитрозофталин-1-сульфоуксусная кислота, 4-бром-2-нитрозо-1-нафтол.

DOI: 10.31857/S0044450222010091

Общеизвестно [1], что работа промышленных предприятий и транспорта приводит к интенсивному загрязнению окружающей среды. Производство продукции черной и цветной металлургии, добыча твердого и жидкого топлива, работа горно-обогатительных комплексов сопровождаются выбросами тяжелых токсичных металлов (ТТМ) и их соединений: Cr, Cu, Co, Ni, Zn, Pb, Mo, Hg и др. Основными источниками загрязнения атмосферы являются твердые топлива и газы теплоэнергетических предприятий, мусоросжигательные установки, токсичные выбросы черной и цветной металлургии и др. [2].

В настоящее время сжигается до 5 млрд тонн горючих ископаемых. Почти все металлы периодической системы можно найти в золе угля и нефти в концентрациях, экономически оправдывающих их извлечение. Одним из распространенных видов антропогенных загрязнителей является поступление в почву ТТМ [3, 4].

Современные требования, предъявляемые к анализу объектов окружающей среды, предусматривают разработку новых высокочувствительных и экспрессных методов определения токсичных металлов. Возможность быстрого и надежного определения низких содержаний тяжелых токсичных металлов имеет большое значение при

анализе различных объектов окружающей среды. В последние годы активно разрабатываются методы с использованием простых приспособлений для быстрого обнаружения и оценки содержания веществ *in situ* [5].

Для определения кобальта, одного из загрязнителей окружающей среды, предложен целый ряд фотометрических [6–8] и тест-методов [9, 10], недостатками которых являются сложность синтеза или низкие чувствительность и селективность. Таким образом, разработка простых высокочувствительных методов аналитического контроля содержания кобальта в различных объектах по-прежнему актуальна.

Анализ литературы [11–15] показал, что применение в химическом анализе реагентов, иммобилизованных на поверхности различных носителей, является весьма перспективным. Так, реагенты на основе 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, иммобилизованные на ткани с группами PO_3H_2 [12], родамин 6Ж на оптическом волокне с полимерной мембраной [13] повышают чувствительность и избирательность методик. Снижение предела обнаружения достигается концентрированием определяемых металлов из относительно большого объема раствора в фазе сорбента. В отличие от экстракционного концентрирования,

сорбционные методы не требуют использования органических растворителей, а поэтому безопасны для здоровья людей [16, 17]. Сорбенты нетоксичны и хорошо отделяются от раствора фильтрованием, что способствует повышению экспрессности анализа.

Цель данной работы – разработка сорбционно-спектроскопической методики определения кобальта, основанной на иммобилизации на волокнистый носитель синтезированных органических реагентов на основе производных нитрозо-нафтолов, оценка метрологических характеристик разработанной методики и ее применение в анализе природных объектов. В качестве матрицы для иммобилизации производных нитрозо-нафтолов использовали полиакрилонитрильное волокно, модифицированное гексаметилендиамином, гидроксиламином и этилендиамином (данные сорбенты синтезированы на кафедре химии полимеров НУУз), являющееся по сравнению с силикагелями и бумагами более прочным, однородным и химически стойким [18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы, реагенты, сорбенты. Стандартные растворы металлов готовили растворением металлов х. ч. в разбавленных (1 : 1) кислотах с последующим разбавлением дистиллированной водой [19].

Стандартный раствор кобальта готовили растворением 0.4037 г хлорида кобальта х. ч. Полученный раствор переносили в мерную колбу емк. 1 л и разбавляли бидистиллированной водой до метки; 1 мл раствора содержал 0.1 мг Co^{2+} .

Серию буферных растворов готовили из 1 М растворов уксусной кислоты, HCl , NaOH , NH_3 , ацетата натрия [20, 21].

Аппаратура. рН растворов измеряли рН-метром И-500 с точностью 0.01 ед. рН. ИК-спектры реагента, носителя и иммобилизованного органического реагента регистрировали на спектрометре Avatarsystem 360 FT-IR фирмы “Nikolet Instrument Corporation” (США), а также на приборе SPECORD UR-10. Электронные спектры поглощения исследуемых растворов реагентов и их комплексов с ионами металлов регистрировали на спектрофотометре СФ-46 в кювете толщиной 1.0 см. Для получения спектров диффузного отражения с твердой поверхности и изучения зависимости коэффициента отражения (R), функции коэффициента отражения $F(R)$ от различных факторов использовали регистрирующий спектрофотометр Пульсар, принцип действия которого основан на одновременном измерении коэффициента отражения или пропускания при 24 фиксированных длинах волн в видимой области спектра (380–720 нм) за одну вспышку им-

пульсной лампы с последующей математической обработкой результатов измерений с помощью встроенной микроЭВМ. Предварительные исследования показали пригодность в качестве носителей сорбентов типа СМА-1 [22, 23]. При выборе реагента руководствовались требованиями, сформулированными в работе [24]. Однако в ряде случаев bathochromный сдвиг полосы поглощения иммобилизованных реагентов по сравнению с реагентами в растворе не ухудшает контрастности их реакций с ионами металлов. Для иммобилизации и определения кобальта выбрали органические реагенты, которые, кроме прочих ценных химико-аналитических свойств, отличаются доступностью и простотой синтеза.

Методика проведения иммобилизации. Носители использовали в форме дисков диаметром 2 см и массой 50–100 мг. Полученные носители промывали 50 мл 0.1 М HCl , затем 10 мл ацетона, далее диски погружали 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 водой и хранили во влажном состоянии в чашках Петри. Влияние рН, концентрации металла, буферной смеси и содержания реагента в твердой фазе изучали при скорости потока раствора 5 мл/мин. Концентрацию реагента на носителе определяли спектрофотометрически по изменению поглощения растворов при оптимальной для каждого реагента длине волны до и после иммобилизации.

Синтез 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтольной кислоты осуществляли нитрозированием 1.88 г (0.01 М) 3-гидрокси-2-нафтольной кислоты в присутствии 4 г 0.1 М раствора NaOH добавлением 6.9 г 0.1 М раствора NaNO_2 , 65 мл 25%-ной H_2SO_4 и 150 мл дистиллированной воды при оптимизированных условиях, приведенных в табл. 1. После того как смесь становилась прозрачной, ее охлаждали до 0°C в смеси лед + NaCl + вода и при постоянном перемешивании добавляли 0.007 М раствор NaNO_2 . В слабощелочной среде в течение 1 ч добавляли 6.0 мл ($\rho = 1.14$ г/мл) 0.014 М H_2SO_4 , после охлаждения полученную реакционную смесь отфильтровывали и промывали дистиллированной водой, высушивали в течение 16 ч под вакуумом. Выход продукта составил 1.73 г (82%). Полученное вещество желтого цвета и плавится при 181°C , а при более высокой температуре полностью разлагается, хорошо растворяется в спиртах и эфирах.

Индивидуальность вещества доказывали тонкослойной хроматографией на пластинке Silufol в системе этиловый спирт–ацетон (2 : 1), при этом $R_f = 0.72$.

Синтез 4-бром-2-нитрозо-1-нафтола (схема 1). 0.01 моль 4-бром-1-нафтола и раствор, содержащий 0.01 моль NaOH , при постоянном перемешивании нагревали при 30°C . После того как рас-

Таблица 1. Физико-химические характеристики синтезированных реагентов

Реагент	Состав (мол.)	Продолжительность реакции, ч	Температура реакции, °С	Выход продукта, %
3-Гидрокси-4-нитрозо-2-нафтойная кислота	ГНК : C ₅ H ₁₁ NO ₂ : NaOH : NaNO ₂ : H ₂ SO ₄ (1 : 1 : 2 : 2 : 5)	4	-3	82
4-Бром-2-нитрозо-1-нафтол	2Г1НА : NaNO ₂ : H ₂ SO ₄ : NaOH (1 : 2 : 2 : 1)	2.5	0	62.4
4-Гидрокси-3-нитрозо-нафталин-1-сульфо-кислота	ГНК : NaOH : NaNO ₂ : H ₂ SO ₄ (1 : 1 : 2 : 2.5)	3	-3	82

твор становился прозрачным, его охлаждали до -2°С в смеси лед + NaCl + вода и при постоянном перемешивании в реакционную смесь добавляли 0.01 моль амилнитрита. В слабощелочной среде к смеси добавляли 0.02 моль H₂SO₄ по каплям в течение 1 ч. После охлаждения образовавшийся осадок отфильтровали и высушивали в вакуум-

ном эксикаторе. Выход продукта 1.3 г (65%). Полученный продукт коричневого цвета, плавящийся при 132°С. Синтезированный *o*-нитрозопродукт не растворяется в воде, хорошо растворяется в этиловом спирте, бензоле, ацетоне и эфирах.

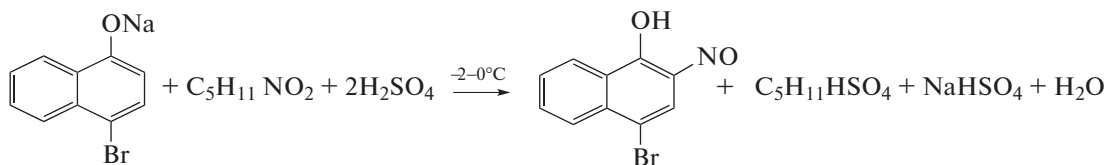


Схема 1. Синтез 4-бром-2-нитрозо-1-нафтола.

Методом тонкослойной хроматографии проверяли чистоту продукта в системе этиловый спирт-ацетон (2 : 1), при этом Rf = 0.67, что соответствует 4-бром-2-нитрозо-1-нафтолу.

Синтез 4-гидрокси-3-нитрозо-нафталин-1-сульфо-кислоты (схема 2). Для нитрозирования 0.01 моль 4-гидрокси-3-сульфо-1-нафталин-1-сульфо-кислоты (кислота Невил-Винтера) смешивали с 0.1 моль раствора NaOH при нагревании; после того как раствор становился прозрачным, его охлаждали до 0°С в смеси

лед + NaCl + вода и при постоянном перемешивании добавляли 0.01 моль NaNO₂. В слабощелочной среде к смеси добавляли 0.02 моль H₂SO₄ по каплям в течение 1 ч и наблюдали появление желтого осадка. Образовавшийся осадок охлаждали, отфильтровывали и высушивали в вакуумном эксикаторе. Выход продукта составил 2 г (80%). Полученное вещество золотистого цвета хорошо растворяется в воде и разлагается при температуре 218°С и выше.

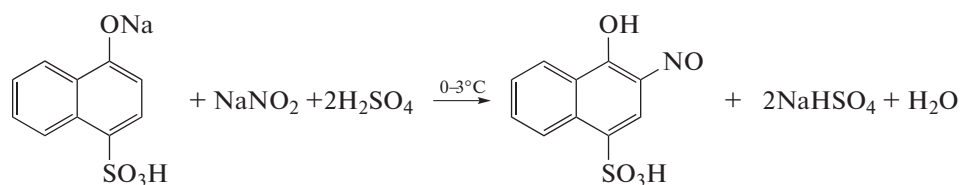


Схема 2. Синтез 4-гидрокси-3-нитрозо-нафталин-1-сульфо-кислоты.

Продукт таутомеризуется и может находиться в виде монооксима (схема 3):

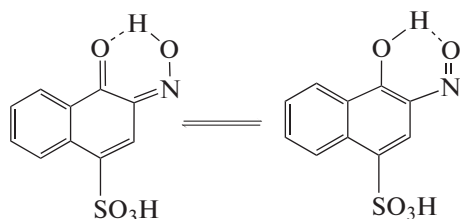


Схема 3. Таутомерное равновесие между формами 4-гидрокси-3-нитрознафталин-1-сульфоукислоты.

Индивидуальность вещества доказывали тонкослойной хроматографией на пластинке Silufol в системе вода–ацетон (2 : 1). Полученное значение $R_f = 0.68$ соответствует 4-гидрокси-3-нитрознафталин-1-сульфоукислоте и нафтохинон монооксиму.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированы органические реагенты – производные нитрознафтаола: 3-гидрокси-4-нитро-2-нафтойная кислота, 4-бром-2-нитрозо-1-нафтол, 4-гидрокси-3-нитрознафталин-1-сульфоукислота внедрением в молекулу реагента атомов брома, сульфогруппы и др. [25]. При переходе от нитрознафтаола к соответствующим галогензамещенным, например 4-бром-2-нитрозо-1-нафтолу, реагенты становятся более специфичными, их избирательность улучшается, так как они приобретают способность взаимодействовать в более кислых средах с меньшим числом ионов.

Внедрение комплексообразующих и солеобразующих заместителей приводит к повышению денатности реагента и за счет этого к улучшению его хромофорных свойств: введение хромофорных заместителей углубляет окраску комплексных соединений. Кроме того, основность и, возможно, конформация молекулы изменяются за счет изменения характера атома азота.

Синтезированные производные нитрознафтаола взаимодействуют с ионами некоторых металлов: Fe(II, III), Cu, Co, Ni. Высокие коэффициенты распределения при оптимизированных условиях сорбции позволяют проводить эффективное предварительное концентрирование и выделение следовых количеств определяемых элементов из нейтральной среды. В табл. 1 приведены основные физико-химические характеристики синтезированных реагентов при оптимизированных условиях.

Введение сульфогруппы в молекулу нитрознафтаола способствует повышению растворимости реагента в воде. Так, синтезированный реагент 4-гидрокси-3-нитрознафталин-1-сульфоукислота, в отличие от нитрознафтаола, хорошо

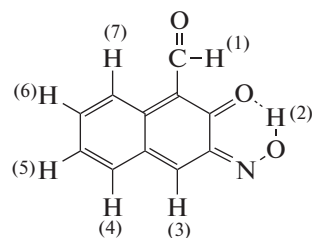
растворяется в воде и образует с ионами кобальта(II) интенсивно окрашенный синий комплекс. Некоторые катионы с этим реагентом образуют нерастворимые соединения по аналогии с нерастворимыми сульфатами.

Повышение избирательности при введении в молекулу нитрознафтаола различных функциональных групп иногда связывают со стерическими факторами. При pH 4–5 нитрознафтаол дает реакцию со многими элементами, в том числе с ионами Cu, Zn и Al. Введение изопентильного радикала создает пространственные препятствия для размещения иона алюминия в хелатном кольце. В то же время медь и цинк, которые проявляют более сильное сродство к атому азота, реагируют с 2-нитрозо-4-изопентилнафтолом-1. Роль стерического фактора подтверждают свойства 2-нитрозо-4-изопентилнафтаола-1: этот реактив взаимодействует с металлами подобно незамещенному нитрознафтаолу, так как изопентильный радикал в этом случае находится довольно далеко от гетероциклического атома азота [26].

Структура синтезированных реагентов доказана данными ИК- и ПМР-спектроскопии.

Анализ ИК-спектров 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтойной кислоты показал, что в области $\nu_{C=O} = 3023.64\text{--}2886.82\text{ см}^{-1}$; $\nu_{C=C} = 1585.46\text{--}1644.83\text{ см}^{-1}$; $\delta_{N=O} = 1464.84\text{--}1621.56\text{ см}^{-1}$; $\nu_{C-N} = 1070.65\text{ см}^{-1}$ проявляются валентные колебания, характерные для групп C–O, ароматической C=C, N=O, интенсивная полоса C–N соответственно. Также имеются полосы поглощения, характерные для ароматических оксимов в области $\nu_{\text{оксим}} = 1644.83\text{ см}^{-1}$; а также для аренов в области $\nu_{C-H} = 3003.64\text{--}3062\text{ см}^{-1}$.

В ПМР-спектре 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтойной кислоты наблюдаются семь сигналов протонов 12.2 м. д. (1), 12.68 м. д. (2), 8.94 м. д. (3), 7.65 м. д. (4), 7.38 м. д. (5), 8.15 м. д. (6), 8.1 м. д. (7), которые пронумерованы следующим образом:

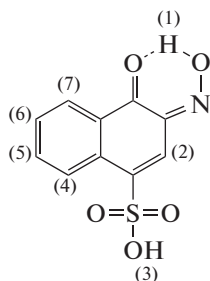


В ИК-спектрах 4-бром-2-нитрозо-1-нафтаола имеются полосы поглощения, характерные для валентных колебаний группы C=O $\nu_{C=O} = 3823.64\text{--}2686.82\text{ см}^{-1}$, ароматической группы C=C $\nu_{C=C} = 1585.46\text{--}1644.83\text{ см}^{-1}$, интенсивная полоса поглощения группы C–N при $\nu_{C-N} = 1070.65\text{ см}^{-1}$, полоса, обусловленная валентными колебаниями группы N=O при $\nu_{N=O} = 1464.84\text{--}1621.56\text{ см}^{-1}$.

Колебания в области $\nu_{\text{CBr}} = 475\text{--}500\text{ см}^{-1}$ характерны для связи C—Br в аренах, валентные колебания ароматической оксимной группы проявляются при $\nu_{\text{оксим}} = 1644.83\text{ см}^{-1}$.

В ПМР-спектрах 4-бром-2-нитрозо-1-нафтола наблюдаются сигналы, характерные для ароматических ядер протонов, при 8.0, 5.46, 8.3, 7.65, 7.75, 8.5 м. д.

В ПМР-спектрах 4-гидрокси-3-нитрозоафталин-1-сульфо кислоты имеются семь сигналов, характерных для ароматических ядер протонов: 1-й протон 12.3 м. д., 2-й протон 6.5 м. д., 3-й протон 2.0 м. д., 4-й протон 7.6 м. д., 5-й протон 7.7 м. д., 6-й протон 7.55 м. д., 7-й протон 7.4 м. д.:



В ИК-спектрах 4-гидрокси-3-нитрозоафталин-1-сульфо кислоты имеются полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями группы C=O $\nu_{\text{C=O}} = 3040.41\text{--}3104.78\text{ см}^{-1}$; ароматической связи C=C $\nu_{\text{C=C}} = 1589.63\text{--}1624.96\text{ см}^{-1}$; группы C—N $\nu_{\text{C—N}} = 1055.52\text{--}1123.75\text{ см}^{-1}$; группы N=O $\delta_{\text{N=O}} = 1430.74\text{--}1624.96\text{ см}^{-1}$; ароматической оксимной группы $\nu_{\text{оксим}} = 1624.89\text{ см}^{-1}$; характерными колебаниями связи C—H аренов $\nu_{\text{C—H}} = 3040.41\text{--}3420.66\text{ см}^{-1}$.

Улучшение избирательности достигается также иммобилизацией органических реагентов. Благодаря геометрическим особенностям закрепления на поверхности носителя в ряде случаев реагенты изменяют свои комплексообразующие свойства, в частности дентатность. Можно полагать, что сорбенты с иммобилизованными на них органическими реагентами наиболее эффективно извлекают ионы металлов, образующие с иммобилизованными реагентами ионные ассоциаты или комплексы с соотношением металл : реагент (1 : 1). В этом случае сводятся к минимуму стерические затруднения, обусловленные фиксацией реагента на поверхности сорбента.

Волокно СМА-1 получали действием сульфата гидросиламина в присутствии гидразина на полиакрилонитрильное (ПАН) волокно. Полученный модифицированный полимер не растворяется в органических растворителях, растворяющихся в шивке гидразином [23]. Степень превращения оценивали определением СОЕ образцов по HCl: эта величина для СМА-1 достигает 3.5–5.5 мг-экв/г.

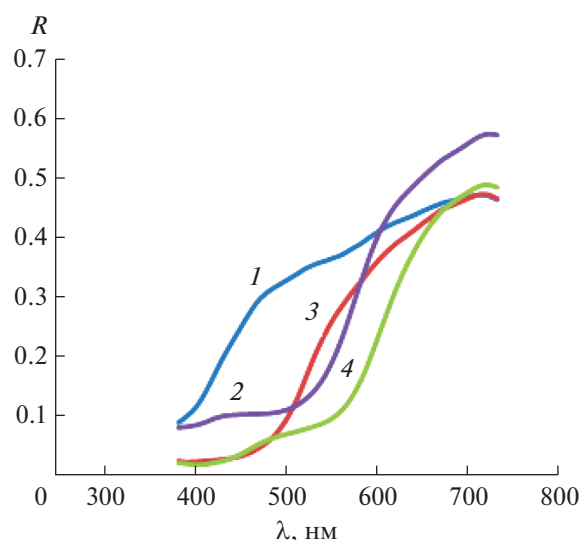


Рис. 1. Спектры отражения сорбента СМА-1 (1) и иммобилизованных на него реагентов 4-бром-2-нитрозо-1-нафтола (2), 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтойной кислоты (3), 4-гидрокси-3-нитрозоафталин-1-сульфо кислоты (4).

Установлено, что максимальный аналитический сигнал достигается при иммобилизации реагентов на сорбенте СМА-1 (рис. 1–3). Изучили влияние времени выдерживания и кислотности раствора на прочность связывания реагента на поверхности сорбента. Установлено, что максимальное закрепление (до 90%) реагента на носителе происходит при pH 5–7 в течение 7–10 мин. Исследовали различные модифицированные сорбенты на основе полиакрилонитрила; для дальнейших исследований выбрали систему полиакрилонитрильное волокно СМА-1 (модифицированное гексаметилендиамином)—органический реагент (табл. 2).

При сравнении ИК-спектров исследованных органических реагентов, индивидуальных и иммобилизованных на поверхности сорбента, найден ряд характерных полос, соответствующих их функционально-аналитическим группам ФАГ. В спектрах органических реагентов проявляются полосы поглощения в областях $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, $1500\text{--}1630\text{ см}^{-1}$, $1200\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ и $800\text{--}1030\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям групп —ОН, =NC, —N=O и —COOH [27].

Полосы поглощения в области $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ свидетельствуют об образовании межмолекулярных водородных связей (табл. 3). При комплексообразовании иона металла с реагентом смещение полос поглощения происходит в области $1580\text{--}1600$, 3200 и 1226 см^{-1} ($\Delta\nu = 14\text{--}30\text{ см}^{-1}$) и появляется новая полоса поглощения в области $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$, характерная для связи —O—Me (рис. 4–6).

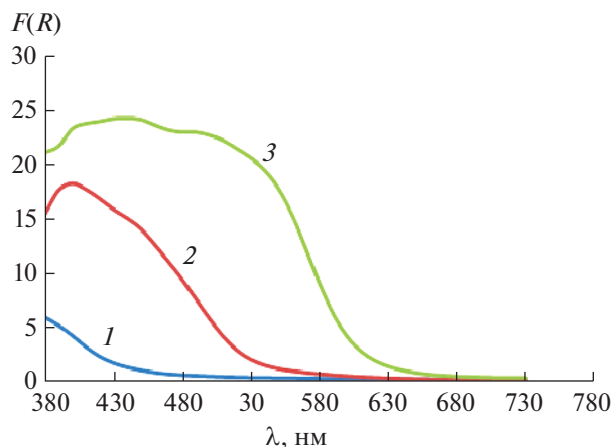


Рис. 2. Спектры отражения сорбента СМА-1 (1), иммобилизованной 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтойной кислоты (2) и ее комплекса с кобальтом (3).

Влияние ионной силы раствора на сорбцию кобальта(II) изучали в среде хлорида натрия. Установили, что NaCl вплоть до концентрации 0.1 М не влияет на коэффициент сорбции ионов кобальта(II), увеличение концентрации соли до 0.5 М приводит к уменьшению коэффициента распределения.

Как видно из представленных формул реагентов, две функционально-аналитические группы могут быть вовлечены в комплексообразование с одним ионом металла. Комплексы образуются за счет гидрокси- и нитрозогрупп органических реагентов, т.е. образуют комплексы $n \rightarrow \pi^*$ типа, отличающиеся высокой стабильностью. Умеренная стабильность комплексов ионов металлов с иммобилизованными органическими реагентами способствует лучшему извлечению ионов металлов [28]. Предварительные эксперименты показали, что сорбированные ионы кобальта количественно извлекаются из исследуемых растворов. Комплексы кобальта устойчивы во времени и их спектрофотометрические характеристики приведены в табл. 4.

Таблица 2. Выбор сорбента для иммобилизации органического реагента

Сорбент	ΔR_1	ΔR_2	ΔR_{cp}
СМА-2	0.31	0.30	0.31
ТМ (АН-1)	0.35	0.34	0.34
ПАН КДМ	0.30	0.30	0.30
МХ-1	0.39	0.39	0.39
КУ-28	0.25	0.23	0.26
Нитрон	0.11	0.10	0.12
СМА-1	0.41	0.41	0.41

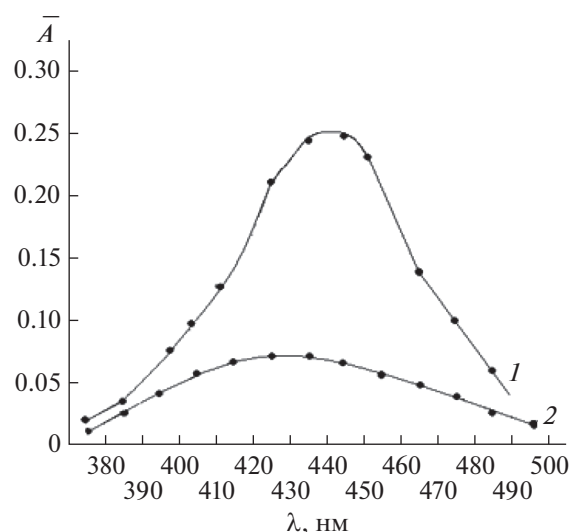


Рис. 3. Спектры поглощения 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтойной кислоты до (1) и после (2) иммобилизации на носителе СМА-1 при pH 4–6; масса сорбента 50 мг.

Для установления возможности сорбционно-спектрофотометрического определения кобальта в реальных объектах готовили модельные смеси, имитирующие различные по составу воды (табл. 5). Как видно из данных табл. 5, сорбционно-спектрофотометрическое определение кобальта с использованием иммобилизованной 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтойной кислоты в модельных смесях возможно, относительное стандартное отклонение (s_r) не превышает 0.10, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости разработанных методик.

На основе полученных данных разработали методику определения кобальта с помощью иммобилизованной 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтойной кислоты в сточных водах и сравнили результаты, полученные по предложенной и фотометрической методикам (табл. 6).

Таблица 3. Характеристические частоты (cm^{-1}) и их отнесение в ИК-спектрах 4-гидрокси-3-нитрозо-нафталин-1-сульфо кислоты и ее комплекса с кобальтом(II)

Соединение	$\nu_{\text{-COOH}}$	$\nu_{\text{-N=O}}$	$\nu_{\text{-OH}}$	$\nu_{\text{-CN}}$	$\nu_{\text{-O-Co}}$
Реагент	1200	1628	3450	2244	—
Иммобилизованный реагент	1172	1629	3448	2244	—
Комплекс	1171	1600	3441	2204	598

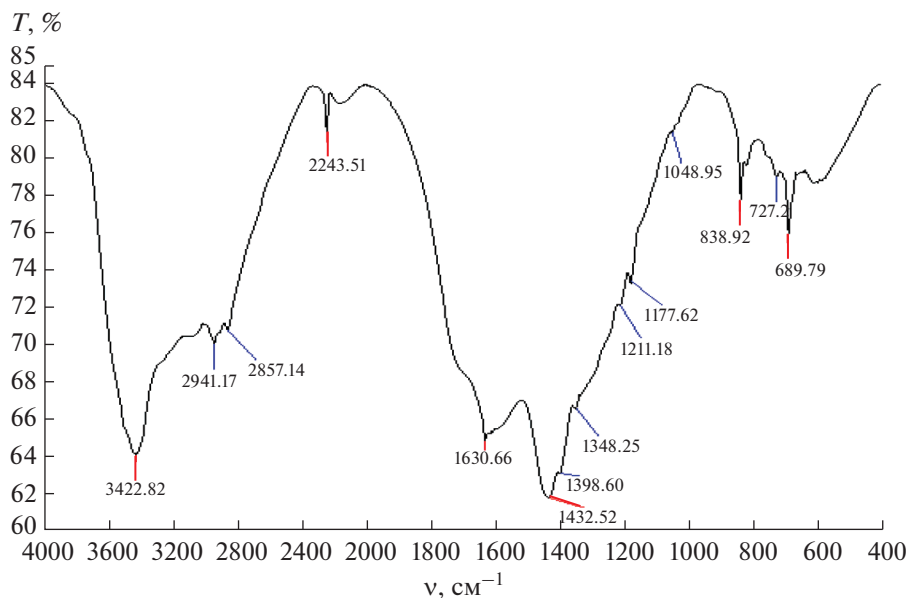


Рис. 4. ИК-спектр волокна СМА-1.

Таблица 4. Спектрофотометрические характеристики реагентов и их комплексов с ионом кобальта(II)

Реагент	λ_R , нм	λ_{MeR} , нм	Me : R	pH	Время иммобилизации, мин	Концентрация реагента на носителе, М
3-Гидрокси-4- нитрозо-2-нафтойная кислота	440	540	1 : 1	2.5–4.5	8	1.02×10^{-4}
4-Гидрокси-3-нитрозо-нафталин-1-сульфокислота	440	600	1 : 1	4.0–5.0	8	1.46×10^{-4}

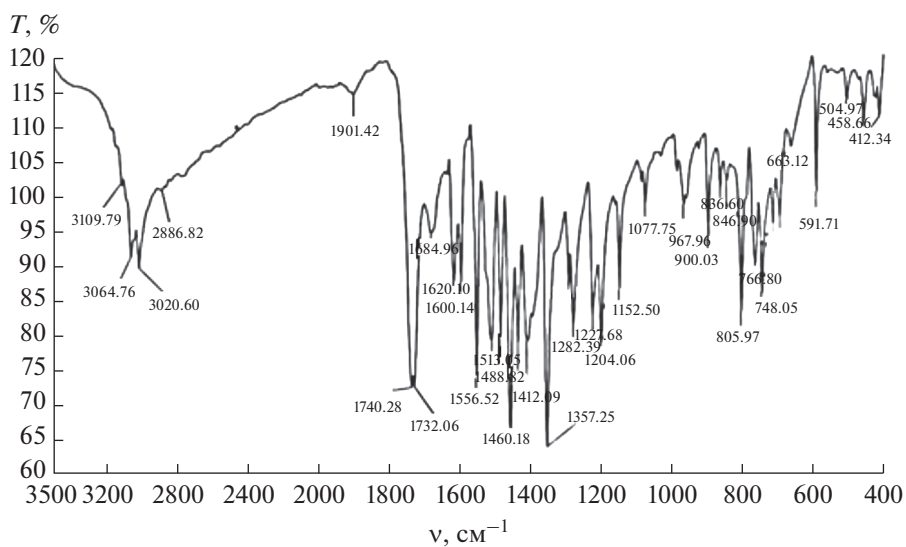


Рис. 5. ИК-спектр 4-гидрокси-3-нитрозо-нафталин-1-сульфокислоты.

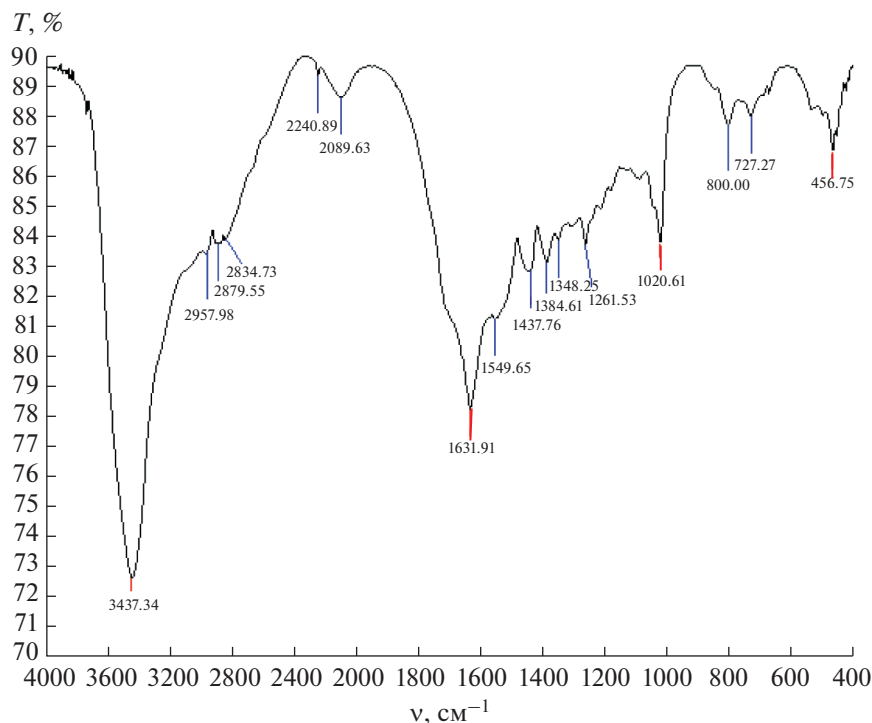


Рис. 6. ИК-спектр иммобилизованной 4-гидрокси-3-нитрозофталин-1-сульфокислоты.

Таблица 5. Результаты сорбционно-спектроскопического определения кобальта(II) с 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтойной кислотой, иммобилизованной на СМА-1 в модельных смесях ($n = 5$, $P = 0.95$, $\lambda = 540$ нм, pH 3.5, $30 \pm 5^\circ\text{C}$)

Состав анализируемой смеси, мкг	Найдено, $\bar{x} \pm \Delta x$, мкг	s	s_r
Co (5.0) + Ni (2.0) + Zn (15.0)	4.94 ± 0.12	0.08	0.02
Co (5.0) + Cu (5.0) + Fe (15.0) + Ni (10.0)	4.90 ± 0.18	0.46	0.09
Co (2.0) + Cu (1.0) + Fe (13.0) + Ni (10.0)	1.84 ± 0.32	0.48	0.26

Таблица 6. Результаты (мкг/мл) определения кобальта(II) в сточных водах сорбционно-спектроскопическим и фотометрическим методами ($n = 5$, $P = 0.95$, $\lambda = 540$ нм, pH 3.5, $30 \pm 5^\circ\text{C}$)

Объект анализа	Введено	Найдено			
		сорбционная спектроскопия	s_r	фотометрия	s_r
Сточная вода пос. Ангрен	0.75	0.74 ± 0.005	0.06	0.8 ± 0.01	0.08
Сточная вода г. Алмалык	0.50	0.58 ± 0.004	0.10	0.6 ± 0.01	0.12

Таким образом, высокая избирательность синтезированных реагентов по отношению к иону кобальта, простота и скорость концентрирования в сочетании с инструментальным определением без десорбции металла прямо на поверхности твердого волокнистого сорбента обуславливают экспрессность анализа и возможность использо-

вания предложенной методики в практике химического анализа при определении ионов кобальта в водах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шачнева Е.Ю. Воздействие тяжелых токсичных металлов на окружающую среду // Научный по-

- тенциал регионов на службу модернизации. 2012. № 2. Т. 3. С. 127.
2. *Медведев И.Ф., Деревягин С.С.* Тяжелые металлы в экосистемах. Саратов: Ракурс, 2017. 178 с.
 3. *Теплая Г.А.* Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды // Астраханский вестник экологического образования. 2013. № 1. Т. 23. С. 182.
 4. *Женихов Н.А., Дианова Д.Г.* Металлы в окружающей среде и их влияние на здоровье человека // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2017. № 1. Т.4. С. 72.
 5. *Hana R. Pohl, Nickolette Roney, Henry G. Abadin* Metal ions affecting the neurological system // *Metal Ions Life Sci.* 2011. Т. 8. Р. 247.
 6. *Поляков Е.В., Егоров Ю.В.* Современные методы определения физико-химического состояния микроэлементов в природных водах // *Успехи химии.* 2003. № 11. С. 1103.
 7. *Коренман И.М.* Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Химия, 1980. 448 с.
 8. *Починок Т.Б., Темердашев З.А.* Молекулярная абсорбционная спектроскопия. Краснодар: КубГУ, 2016. 157 с.
 9. *Другов Ю.С., Муравьев А.Г., Родин А.А.* Экспресс-анализ экологических проб. Практическое руководство. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. С. 111.
 10. *Качин С.В.* Твердофазная колориметрия. Красноярск: Краснояр. гос. ун-т, 1988. 103 с.
 11. *Didukh S., Losev V., Mukhin A., Trofimchuk A., Nesterenko P.* Determination of cobalt in soils and natural waters using silica gel modified with polyhexamethylene guanidine and nitroso-n-salt. // *J. Chem. Edu. Res. Prac.* 2018. V. 2. № 1. P. 1.
 12. *Власова Ю.Г.* Химические сенсоры. М.: Наука, 2011. 398 с.
 13. *Саввин С.Б., Дедкова В.П., Швоева О. П.* Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // *Успехи химии.* 2000. № 3. Т. 69. С. 203.
 14. *Дидух-Шадрина С.Л., Лосев В.Н., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К.* Применение кремнезема с иммобилизованной 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислотой для сорбционно-фотометрического определения палладия // *Журн. аналит. химии.* 2019. № 7. Т. 74. С. 574.
 15. *Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В.* Аналитические свойства 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу // *Журн. аналит. химии.* 2009. № 3. Т. 64. С. 243.
 16. *Мадусманова Н.К., Сманова З.А., Жураев И.И.* Свойства нового аналитического реагента 2-гидрокси-3-нитрозо-нафталдегида // *Журн. аналит. химии.* 2020. № 75. Т. 1. С. 92. (*Madusmanova N.K., Stanova Z.A., Zhuraev I.I.* Properties of the new analytical reagent 2-hydroxy-3-nitrosophthaldehyde // *J. Anal. Chem.* 2020. № 75. V. 1. P. 135.)
 17. *Гафурова Д.А., Хакимжанова Д.А., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н.* Сорбция Cr(VI) на анионообменном волокнистом материале на основе нитрона // *Журн. прикл. химии.* 2002. № 1. Т. 75. С. 71. (*Gafurova D.A., Khakimzhanov B.Sh., Mukhamediev M.G., Mусаev U.N.* Sorption of Cr(VI) on the anion-exchange fibrous material based on nitron // *Russ. J. Appl. Chem.* 2002. V. 75. № 1. P. 71.)
 18. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1979. 480 с.
 19. *Коростылев П.П.* Приготовление растворов для микро-аналитических работ. М.: Наука, 1981. 202 с.
 20. *Вайсберг М., Проскауэр Э., Ридберг Дж., Тунс З.* Органические растворители. М.: Иностран. лит. 1958. С. 120.
 21. *Волков А.И., Жарский И.М.* Справочник по аналитической химии. М.: Букмастер, 2015. 320 с.
 22. *Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Мухамедиев М.Г., Мухамедов Г.И.* Механизм каталитического влияния гидроксилamina на реакцию полиакрилонитрила с азотсодержащими основаниями // *Журн. физ. химии.* 2014. № 11. Т. 88. С. 1851.
 23. *Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Мухамедиев М.Г.* Физико-химические особенности взаимодействия нитрона с гидразином // *Пластические массы.* 2013. № 9. С. 47.
 24. *Reddy K.V., Reddy D.N., Reddy K.H.* Derivative spectrophotometric determination of cobalt(II) and nickel(II) using 2-cetylpyridine-4-methyl-3-thiosemicarbazone (APMT) // *J. Chem. Res.* 2011. V. 3. P. 835.
 25. *Нурмухаммадов З.Ш., Сманова З.А., Тожимухамедов Х.С., Инатова М.С.* Синтез и свойства нового аналитического реагента, 2-гидрокси-3-нитрозо-нафталин-1-карбальдегида // *Журн. орг. химии* 2014. Т. 50. № 6. С. 918. (*Nurmukhammadov Z.Sh., Stanova Z.A., Tadjhimukhamedov Kh.S., Inatova M.S.* Synthesis and properties of a new analytical reagent, 2-hydroxy-3-nitrosophthalene-1-carbaldehyde // *Russ. J. Org. Chem.* 2014. V. 50. № 6. P. 918.)
 26. *Саввин С.Б., Кузнецов В.В., Шереметьев С.В., Михайлова А.В.* Оптические химические сенсоры (микро-и нано системы) для анализа жидкостей // *Рос. хим. журн.* 2008. Т. 52. № 2. С. 7.
 27. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 318 с.
 28. *Казичина Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Книга по требованию, 2012. 262 с.