



УДК 543.49.062:546.56

## Экстракционно-фотометрическое определение кобальта (II) с гидрокситиофенолами и гидрофобными аминами



А. З. Залов, Ш. А. Ибрагимова

Залов Али Зал оглы, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической и органической химии, Азербайджанский государственный педагогический университет, zalov1966@mail.ru

Ибрагимова Шахла Адалат кызы, докторант кафедры аналитической химии, Бакинский государственный университет, zalov1966@mail.ru

Изучена возможность применения гидрокситиофенолов (ГТФ) для фотометрического определения кобальта (II). В качестве гидрофобного амина использованы аминофенолы (АФ): 2-(N,N-метиляминотетил)-фенол (АФ<sub>1</sub>) и 2-(N,N-метиляминотетил)-4-метилфенол (АФ<sub>2</sub>). Наилучшими экстрагентами оказались дихлорэтан, хлороформ и четыреххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97.5–99.5% кобальта в виде комплекса. Комплекс кобальта (II) экстрагируется в хлороформ в диапазоне pH 3.6–6.3. Комплексы кобальта с ГТФ и АФ устойчивы в водных и органических растворителях, не разлагаются в течение двух суток, а после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 5 минут. Комплекс устойчив при нагревании до 80 °С. Результаты изучения соотношения  $V_в/V_0$  на извлечение Co (II) в виде разнолигандного комплекса (РЛК) показали, что оптимальным  $V_в/V_0$  является 5/5–80/5. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании кобальта с ГТФ и Ам наблюдается при 540–565 нм. Молярный коэффициент поглощения равен  $(2.62–3.01) \times 10^4$ . Соотношение компонентов в комплексах составляет M : ГТФ : АФ = 1 : 2 : 2. Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой кобальта является  $Co^{2+}$ . При этом число атомов водорода, вытесняемых им из одной молекулы ГТФ, оказалось равным 1. Экстракты комплексов кобальта подчиняются основному закону светопоглощения при концентрации 1.25–20 мкг/мл. На основании результатов спектрофотометрического исследования кобальта(II) с ГТФ и АФ разработаны методики определения кобальта в разных объектах.

**Ключевые слова:** кобальт, гидрокситиофенолы, экстракционно-фотометрический метод.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-379-386>

Кобальт (II) является биологически активным металлом. Установлено, что избыточное «техногенное» поступление соединений кобальта в организм оказывает токсичное действие на метаболизм. Избыток солей кобальта вызывает морфологические изменения в клетке и тем са-

мым оказывает канцерогенное действие на нее. Соли кобальта играют большую роль в биологических процессах, протекающих в организме, и являются индикатором некоторых заболеваний. Например, отсутствие кобальта в организме вызывает акабальтоз [1].

Постоянный мониторинг техногенных загрязнителей и миграций токсичных веществ в окружающей среде необходим для оперативного и надежного контроля содержания тяжелых металлов, обладающих токсичными свойствами.

Для фотометрического определения кобальта довольно селективными являются реагенты с о-нитрозофенольной группировкой или аналогичного строения с оксимной группировкой [2, 3]. Наибольшее распространение получили методы, в которых используются органические реагенты – производные нитрозоафтолов, пиридиновые азосоединения, в том числе 4-(2-пиридилазо)-резорцин [4].

Разработан спектрофотометрический метод определения Co (II) с N-(О-гидроксидибензиден) пиридин-2-амином. Предложенный метод применен для определения Co(II) в фармацевтических образцах [5]. Найдены оптимальные условия проведения эксперимента для количественной сорбции Co(II)-4-(2-пиридилазо)резорцин. Предложенный метод применен для определения кобальта в различных пробах воды [6]. Исследованы комплексообразования кобальта с дитиолфенолами и гидрофобными аминами. Предложены экстракционно-фотометрические методики для определения кобальта в разных природных и промышленных объектах [7].

Для экстракционно-фотометрического определения кобальта в разных природных и промышленных объектах использованы разнолигандные комплексы (РЛК) кобальта с 4-(2-пиридилазо)резорцином и 1,4-дифенил-3-(фениламино)-1Н-1,2,4-триазолом [8], с 4-(2-пиридилазо)резорцином и тетразолиевыми солями [9].

Нами изучена возможность применения 2-гидрокси-5-нитротиофенола (ГНТФ) и 2-гидрокси-5-аминтиофенола (ГАТФ) для фотометрического определения кобальта (II). В качестве гидрофобного амина использованы



аминофенолы (АФ): 2-(N,N-метиламинометил)-фенол (АФ<sub>1</sub>) и 2-(N,N-метиламинометил)-4-метилфенол (АФ<sub>2</sub>).

### Материалы и методы

**Реагенты и растворы.** Исходный раствор (1 мг/мл) Co(II) готовили растворением точной навески CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O в воде, содержащей 2 мл концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и разбавляли водой до 1 л [2].

В работе использовали 0.01 М раствор ГТФ и АФ в хлороформе. ГТФ очищали переосаждением из этанольных растворов прибавлением воды и затем перегонкой. В качестве экстрагента применяли очищенный хлороформ.

Ионную силу растворов, равную  $\mu = 0,1$ , поддерживали постоянным введением рассчитанного количества KNO<sub>3</sub>. Для создания необходимой кислотности растворов применяли ацетатный буферный раствор. Все использованные реагенты имели квалификацию ч. д. а. или х. ч.

**Аппаратура.** Оптическую плотность органической фазы измеряли на КФК-2. Спектрофотометрические измерения в УФ и видимой областях проводили на спектрофотометре СФ-26. Величину рН растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. ИК-спектры снимали на спектрофотометре «Spesord-M80».

**Построение градуировочных графиков.** В мерные колбы емкостью 25 мл вводят 10–80 мкг кобальта с интервалом 10 мкг, 2 мл 0.01 М раствора ГТФ и 2.4 мл 0.01 М раствора АФ, объем органической фазы доводят до 5 мл, контролируют рН, разбавляют водой до метки и измеряют оптическую плотность растворов относительно воды. По полученным данным строят градуировочные графики.

### Результаты и их обсуждение

Кобальт (II) с гидрокситиофенолами (ГТФ) образует окрашенные комплексы, которые не растворяются в неполярных органических растворителях. Опыты по электромиграции в U-образной трубке и по анионному обмену на анионообменнике ЭДЭ-10 П показали анионный характер однороднолигандного комплекса (ОЛК). При изучении электромиграции комплексов установлено, что окрашенные дитиолфеноляты перемещаются к катоду. При определении знака заряда ОЛК методом ионообменной хроматографии анионообменник ЭДЭ-10 П полностью поглощает окрашенную часть раствора. При введении в систему гидрофобных аминов наблюдается экстракция этих соединений в органическую

фазу в виде РЛК. Наилучшими экстрагентами оказались дихлорэтан, хлороформ и четыреххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97.5–99.5% кобальта в виде комплекса. Комплекс кобальта (II) экстрагируется в хлороформ в диапазоне рН = 3.6–6.3. С уменьшением рН водной фазы экстракция Co(II) постепенно уменьшается, что, очевидно, связано с уменьшением концентрации ионизированной формы ГТФ и, вероятнее всего, в растворе они находятся в недиссоциированном виде. При рН  $\geq 7.5$  РЛК практически не экстрагируются, что, видимо, связано с понижением степени протонизации АФ. Присутствие второго лиганда привело к смещению оптимальной кислотности комплексообразования в более кислую область, рН<sub>опт</sub> шире, чем в случае двухкомпонентного соединения.

Оптимальным условием образования и экстракции соединений является  $(0.72–1.08) \times 10^{-3}$  моль/л концентрация ГТФ. Для максимального связывания анионных комплексов в разнолигандный, необходима  $(0.56–1.08) \times 10^{-3}$  моль/л – АФ (рис. 1).

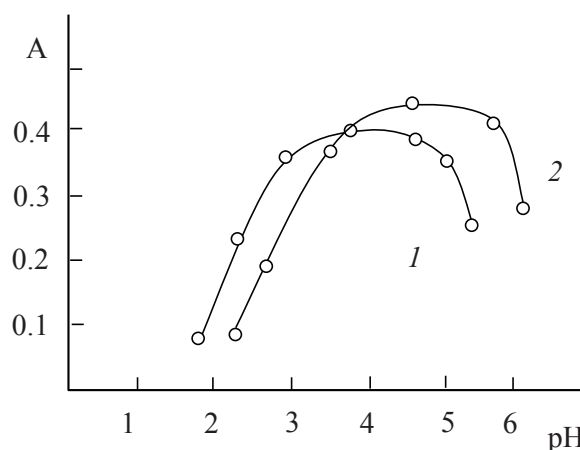


Рис. 1. Зависимость оптической плотности комплекса от рН водной фазы: 1 – Co-HNTP-AP<sub>1</sub> и 2 – Co-HATP-AP<sub>1</sub>;  $C_{Co(II)} = 3.38 \times 10^{-5}$  М;  $C_R = 8.5 \times 10^{-4}$  М; КФК-2,  $\lambda = 490$  нм,  $l = 1$  см

Fig. 1. The dependence of the optical density of the complex on the pH of the aqueous phase: 1 – Co-HNTP-AP<sub>1</sub> and 2 – Co-HATP-AP<sub>1</sub>;  $C_{Co(II)} = 3.38 \times 10^{-5}$  М;  $C_R = 8.5 \times 10^{-4}$  М; КФК-2,  $\lambda = 490$  нм,  $l = 1$  см

Комплексы кобальта с ГТФ и АФ устойчивы в водных и органических растворителях, не разлагаются в течение двух суток, а после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 5 минут. Комплекс устойчив при нагревании до 80 °С. Результаты изучения соотношения  $V_B/V_0$  на извлечение Co(II) в виде РЛК показали, что оптимальным  $V_B/V_0$  является 5/5–80/5.



Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании кобальта с ГТФ и АФ наблюдается при 540–565 нм. ГТФ максимально поглощают при 270–275 нм. Батохромный сдвиг составляет 270–295 нм. Молярный коэффициент поглощения составляет  $(2.62\text{--}3.01)\times 10^4$  (рис. 2).

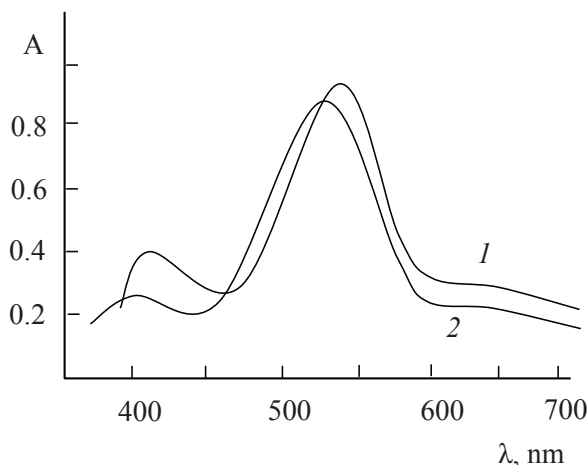


Рис. 2. Спектры светопоглощения комплексов Co-ГНТФ-АФ<sub>2</sub> (1) и Co-ГАТФ-АФ<sub>2</sub> (2);  $C_{\text{Co(II)}} = 3.38 \times 10^{-5}\text{M}$ ;  $C_{\text{R}} = 8.5 \times 10^{-4}\text{M}$ ; СФ-26,  $l = 1\text{ см}$

Fig. 2. Spectra of light absorption of Co-HNTF-AP<sub>2</sub> (1) and Co-HATP-AP<sub>2</sub> (2) complexes;  $C_{\text{Co(II)}} = 3.38 \times 10^{-5}\text{M}$ ;  $C_{\text{R}} = 8.5 \times 10^{-4}\text{M}$ ; СФ-26,  $l = 1\text{ см}$

Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами: сдвига равновесия, относительного выхода Старика и Барбанеля и прямой линии [10]. Все методы показали, что

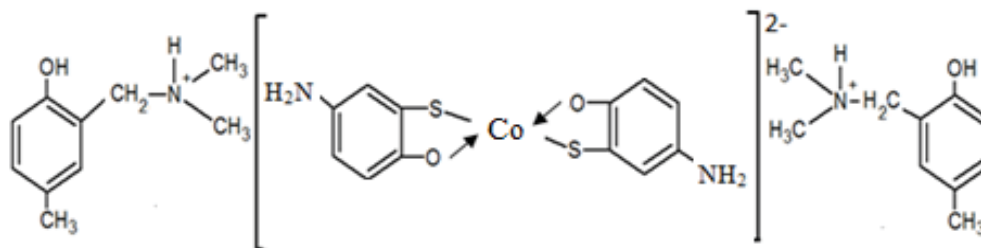
соотношение компонентов в комплексах составляет  $\text{Co} : \text{ГТФ} : \text{АФ} = 1 : 2 : 2$ .

Исчезновение ярко выраженной полосы при  $2585\text{ см}^{-1}$  и  $3460\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемое в спектрах ГТФ, говорит о том, что -SH и -OH группы участвуют в образовании комплекса. Полосы поглощения в интервале  $2415\text{--}2410\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемые только в спектрах РЛК, указывают на участие амина фенола в комплексообразовании в протонированном виде [11, 12].

Термогравиметрическое исследование комплексов Co-ГАТФ-АФ<sub>1</sub> показало, что его термическое разложение происходит в три этапа. О дегидратации комплексов свидетельствует температура дегидратации ( $90\text{--}110\text{ °C}$ ) на кривых ДТА эндотермическим эффектом (потеря веса – 5.09%). В интервале температур  $385\text{--}450\text{ °C}$  наблюдается максимальная скорость потери массы, что связано с удалением АФ<sub>1</sub> (потеря веса 39.88%). Дальнейшая потеря массы вещества обусловлена горением ГАТФ. При  $540\text{--}590\text{ °C}$  потеря веса составляет 46.67%. Конечным продуктом термоллиза комплекса является CoO.

Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой кобальта является  $\text{Co}^{2+}$  [13, 14]. При этом число атомов водорода, вытесняемых им из одной молекулы ГТФ, оказалось равным 1.

На основании соотношения компонентов в образующихся комплексах, числа вытесняемых протонов и ионной формы кобальта можно представить вероятную структуру комплексов на примере Co-ГАТФ-АФ<sub>2</sub>:



В табл. 1 приведены основные спектрофотометрические характеристики методики определения Co(II) с ГТФ и АФ.

Установлено, что с ГТФ и Ам окрашенные комплексы образуют также ионы Fe(III), V(IV), Cu(II), Ni(II), Mo(VI), Pt(II), Pd(II) и  $\text{UO}_2^{2+}$ . Избирательность определения существенно увеличивается в присутствии маскирующих реагентов или же при изменении pH среды (табл. 2). При использовании 0.01M раствора ЭДТА определению не мешают Ti(IV), V(IV), Nb(V), Ta(V), Mo(VI), Fe(III) и Ni(II). Большие

количества фторид-, оксалат-, тиосульфат-, бромид-, хлорид-, тартрат-, сульфат-, ацетат- и цитрат-ионов не мешают определению. Тиоцианат, тиомочевина и фосфат-ион мешают, даже когда присутствуют в малых количествах,

Произведенные расчеты показали, что комплексы в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме. Экстракты комплексов кобальта подчиняются основному закону светопоглощения при концентрации  $1.25\text{--}20\text{ мкг/мл}$ . Данные, полученные для построения градуировочного графика, были обработаны методом



Таблица 1 / Table 1

Условия образования и некоторые химико-аналитические свойства РЛК Co(II) с ГТФ и АФ  
Formation conditions and some chemical-analytical properties of Co(II) MLC with HTP and AP

Соединение / Compound	рН		$\lambda_{\max}$ , нм / $\lambda_{\max}$ , nm	$\varepsilon \times 10^{-4}$	lgK <sub>p</sub> /lgK <sub>eq</sub>	lgK <sub>эк</sub> /lgK <sub>ex</sub>	lgβ	R, %
	Обр. / Formation	Опт. / Opt.						
Со-ГНТФ-АФ <sub>1</sub> / Co-HNTP-AP <sub>1</sub>	2.3–6.1	3.6–4.9	562	2.96	5.8	13.68	10.93	99.3
Со-ГНТФ-АФ <sub>2</sub> / Co-HNTP-AP <sub>2</sub>	2.5–6.2	3.8–5.0	565	3.01	5.9	12.92	10.02	99.5
Со-ГАТФ-АФ <sub>1</sub> / Co-HATP-AP <sub>1</sub>	3.5–7.2	4.8–6.2	540	2.62	5.7	12.84	10.65	97.5
Со-ГАТФ-АФ <sub>2</sub> / Co-HATP-AP <sub>2</sub>	3.6–7.3	4.9–6.3	542	2.68	5.6	13.02	10.79	97.7

Таблица 2 / Table 2

Влияние посторонних ионов на определение кобальта (II) с ГАТФ и АФ<sub>2</sub> (взято 30 мкг Со(II), n=3, P=0.95)  
The influence of foreign ions on the determination of cobalt (II) with HATP and AP<sub>2</sub> (30 μg of Co(II) taken, n = 3, P = 0.95)

Ион / Ion	Мольный избыток иона / Molar excess of the ion	Маскирующий реагент / Masking agent	Найдено, мкг / Found, mg	S <sub>r</sub>
Ni(II)	50	ЭДТА / EDTA	29.8	0.05
Fe(II)	200	–	29.8	0.04
Cd(II)	200	–	30.5	0.03
Al(III)	180	–	29.6	0.03
Fe(III)	60	Аскорбиновая кислота / Ascorbic acid	30.2	0.05
Zr(IV)	50	–	29.8	0.05
Cu(II)	25	Тиомочевина / Thiourea	29.8	0.04
Hg(II)	40	–	30.4	0.05
Ti(IV)	30	Аскорбиновая кислота / Ascorbic acid	29.6	0.03
V(IV)	20	–	30.5	0.04
Mo(VI)	10	ЭДТА / EDTA	29.8	0.05
W(VI)		–	29.8	0.03
Cr(III)	120	–	30.2	0.03
Nb(V)	50	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	29.7	0.05
Ta(V)	50	Аскорбиновая кислота / Ascorbic acid	30.2	0.03
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	50	–	29.8	0.03
Салициловая кислота / Salicylic acid	25	–	29.8	0.05
Сульфосалициловая кислота / Sulfosalicylic acid	30	–	30.5	0.04
Аскорбиновая кислота / Ascorbic acid	120	–	29.6	0.03
Винная кислота / Wine acid	120	–	30.2	0.03
Оксалат / Oxalate	48	–	29.8	0.05
Фторид / Fluoride	45	–	29.5	0.05
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	30	–	30.4	0.04
Тиомочевина / Thiourea	20	–	29.6	0.03



наименьших квадратов [15]. На основании уравнений градуировочных графиков рассчитывали предел фотометрического обнаружения и предел количественного определения кобальта (табл. 3).

В табл. 4 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики разработанных нами фотометрических методик

определения кобальта (II) с некоторыми уже известными [3, 16] методиками. Как видно из табл. 4, предложенные нами методики достаточно избирательны, чувствительны, отличаются экспрессностью, позволяют определять даже малые количества кобальта и получить воспроизводимые результаты.

Таблица 3 / Table 3

**Аналитические характеристики РЛК Co(II) с ГТФ и АФ**  
**Analytical characteristics of Co(II) MLC with HTP and AP**

Соединение / Compound	Уравнения градуировочных графиков / Calibration equations	Область подчинения закону Бэра, мкг/мл / Beer's law range, µg/mL	Предел обнаружения, нг/см <sup>3</sup> / Limit of detection, ng /mL	Предел количественного определения, нг/см <sup>3</sup> / Limit of quantification, ng /mL
Co-ГНТФ-АФ <sub>1</sub> / Co-ННТР-АР <sub>1</sub>	0.045 + 0.022x	1.25–20	14	46
Co-ГНТФ-АФ <sub>2</sub> / Co-ННТР-АР <sub>2</sub>	0.051 + 0.023x	1.25–20	13	43
Co-ГАТФ-АФ <sub>1</sub> / Co-НАТР-АР <sub>1</sub>	0.038 + 0.018x	1.40–17	16	52
Co-ГАТФ-АФ <sub>2</sub> / Co-НАТР-АР <sub>2</sub>	0.025 + 0.021x	1.38–17	15	49

Таблица 4 / Table 4

**Сравнительные характеристики методик определения кобальта**  
**Comparative characteristics of cobalt determination methods**

Реагент / Reagent	pH	Растворитель / Solvent	λ, нм / λ, nm	ε × 10 <sup>-4</sup>	Область подчинения закону Бэра, мкг/мл / Beer's law range, µg/ mL
-нитрозоафтол-2 [3] / 1-nitrosonaphthol-2	pH ≥ 3	Хлороформ / Chloroform	415	2.9	–
Нитрозо R-соль [3] / Nitroso R-salt	Слабокислая / Weakly acidic	–	500	1.5	–
Бромпирагаллол красный [16] / Bromopirogall red	2.0	–	575	1.08	0.25–110
ПАР+хлорид 2-(4-иодфенил)-3-(4-нитрофенил)-5-фенил-2Н-тетразолия [9] / PAR + chloride 2-(4-iodophenyl)-3-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-2H-tetrazolium	4.7	–	515	1.4	–
Co-ГНТФ-АФ <sub>2</sub> / Co-ННТРФ-АР <sub>2</sub>	3.8–5.0	Хлороформ / Chloroform	565	3.01	0.25–4.0
Co-ГАТФ-АФ <sub>2</sub> / Co-НАТР-АР <sub>2</sub>	4.9–6.0	Хлороформ / Chloroform	542	2.68	0.28–3.4

На основании результатов спектрофотометрического исследования кобальта (II) с ГТФ и АФ разработаны методики определения кобальта в растениях, сточных водах и донных отложениях.

**Определение кобальта в растениях.** Навеску растений разложили по методике [17]. Оптическую плотность полученного окра-

шенного раствора измеряли на КФК-2 в кювете с толщиной слоя 0.5 см. Количество Co(II) определено по градуировочным графикам на основании измеренного значения оптической плотности. Полученные результаты обработаны методами математической статистики. Результаты определения представлены в табл. 5.



Таблица 5 / Table 5

Результаты определения кобальта (II) в растениях ( $n = 6, P = 0.95$ )  
 The results of the determination of cobalt (II) in plants ( $n = 6, P = 0.95$ )

Методика / Methods		Найдено в образце, мг/кг / Found in the sample, mg / kg	$S_r$	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Фасоль / Beans	1-нитрозофтаол-2 / 1-nitrosophthal-2	0.20	0.024	0.20±0.0053
	8-меркаптохиолин / 8-mercaptoquinoline	0.19	0.023	0.19 ±0.0050
	ГНТФ-АФ <sub>2</sub> / HNTP-AP <sub>2</sub>	0,18	0.019	0.18±0.0039
Горох / Peas	1-нитрозофтаол-2 / 1-nitrosophthal-2	0.11	0.035	0.11±0.0040
	8-меркаптохиолин / 8-mercaptoquinoline	0.12	0.038	0.12±0.0048
	ГАТФ-АФ <sub>2</sub> / HNTPP-AP <sub>2</sub>	0.13	0.049	0.13±0.0058

**Определение кобальта (II) в сточных водах и донных отложениях.** Для анализа брали 1 л сточной воды (в случае донных отложений – 250 мл), выпаривали до получения осадка, не доводя до кипения. Осадок растворяли в 5 мл концентрированной HNO<sub>3</sub>, переводили в колбу емкостью 50 мл и разбавляли водой до метки. В

аликвотных частях определяли содержание Со(II) с ДФ и Ам. Оптическую плотность полученного окрашенного раствора измеряли при 490 нм в кювете толщиной поглощающего слоя 0.5 см. Неизвестные концентрации Со(II) определяли по соответствующим градуировочным графикам. Результаты определения представлены в табл. 6.

Таблица 6 / Table 6

Результаты определения кобальта (II) в сточных водах и донных отложениях ( $n = 6, P = 0.95$ )  
 The results of determination of cobalt (II) in wastewater and bottom sediments ( $n = 6, P = 0.95$ )

Объект анализа / Object analysis		Введено, мг/л / Injected, mg/L	Найдено, мг/кг (с добавкой) / Found, mg/kg (with addition)	$\bar{X}$	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$	$S_r$
Сточная вода / Waste water	Проба 1 / Sample 1	2.0	2.48	0.48	0.48±0.07	0.073
	Проба 2 / Sample 2	5.0	6.15	1.15	1.15±0.12	0.082
Донные отложения / Bottom sediments	Проба 1 / Sample 1	5.0	6.26	1.26	1.26±0.05	0.064
	Проба 2 / Sample 2	5.0	6.95	1.95	1.95±0.07	0.069

### Список литературы

1. Садовникова Л. К., Орлов Д. С., Лозановская И. Н. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении. М. : Высш. шк., 2006. 334 с.
2. Марченко З., Бальцежак М. К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М. : Бином. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.
3. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюни Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М. : Мир, 1975. 286 с.
4. Пятницкий И. В. Аналитическая химия никеля. М. : Наука, 1965. 260 с.
5. Makhijani R. M., Barhate V. D. Development of extractive spectrophotometric determination of cobalt (II) with [N-(O-hydroxy benzylidene)pyridine-2-amine] // International Journal of Scientific and Research Publications. 2016. Vol. 6, № 4. P. 108–111.
6. Ciftci H. Solid phase extraction method for the determination of cobalt in water samples on duolite XAD-761 resin using 4-(2-Pyridylazo) resorcinol by FAAS // Current Analytical Chemistry. 2010. Vol. 6, № 2. P. 154–160.
7. Kuliev K. A., Verdizadeh N. A., Suleymanova G. S. Spectrophotometric determination of cobalt(II) with 2, 6-dithiolphenol and its derivatives in the presence of hydrophobic amines // American Journal of Chemistry. 2016. Vol. 6, № 4. P. 95–103. DOI:10.5923/j.chemistry.20160604.02
8. Racheva P. V., Gavazov K. B., Lekova V. D., Dimitrov A. N. Complex formation in a liquid-liquid extraction



- system containing cobalt(II), 4-(2-pyridylazo) resorcinol, and nitron // *Journal of Materials*. Vol. 2013. 7 pages. DOI:10.1155/2013/897343
9. Divarova V. V., Gavazov K. B., Lekova V. D., Dimitrov A. N. Spectrophotometric investigations on liquid-liquid extraction systems containing cobalt, 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and tetrazolium salts // *Chemija*. 2013. Vol. 24, № 2. P. 81–87.
  10. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л. : Химия, 1986. 432 с.
  11. Иоффе Б. В., Костиков Р. Р., Разин В. В. Физические методы определения строения органических соединений. М. : Высш. шк., 1984. 336 с.
  12. Анисимова Н. А. Идентификация органических соединений. Горно-Алтайск : РИО Горно-Алтайского государственного университета, 2009. 118 с.
  13. Назаренко В. А., Бирюк Е. А. Исследование химизма реакций ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // *Журн. аналит. химии*. 1967. Т. 22, № 1. С. 57–64.
  14. Назаренко В. А. Взаимодействие ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // *Тр. комиссии по аналит. химии АН СССР*. М. : Наука, 1969. Т. 17. С. 22.
  15. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Аналитическая химия (физико-химические методы анализа). М. : Высш. шк., 1991. 250 с.
  16. Sharp G. A., Soomro G. A. Spectrophotometric determination of cobalt(II) as complexes with brompirogallol red in micellar media // *Journal of The Chemical Society of Pakistan*. 2006. Vol. 22, № 5. P. 444–447.
  17. Практикум по агрохимии : учеб. пособие. 2-е изд., перераб. и доп. / под ред. академика РАСХН В. Г. Минеева. М. : Изд-во МГУ, 2001. 689 с.

#### Образец для цитирования:

Залов А. Э., Ибрагимова Ш. А. Экстракционно-фотометрическое определение кобальта (II) с гидрокситиофенолами и гидрофобными аминами // *Изв. Саратовского государственного университета. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2019. Т. 19, вып. 4. С. 379–386. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-379-386>

#### Extraction-Photometric Determination of Cobalt (II) with Hydroxythiophenols and Hydrophobic Amines

Ali Zal oglu Zalov, Shakhla Adalat Kyzy Ibragimova

Zalov Ali Zal oglu, Azerbaijan State Pedagogical University, Az 1000 Baku, 68, Uz Gadzhibekova St., zalov1966@mail.ru

Ibragimova Shakhla Adalat Kyzy, Baku State University, Az 1000 Baku, 21, Akademika Z. Khalila St., zalov1966@mail.ru

The possibility of using hydroxythiophenols (HTP) for the photometric determination of cobalt (II) has been studied. Amino-phenols (AP) were used as hydrophobic amine: 2-(N,N-methylaminomethyl)-phenol (AP<sub>1</sub>) and 2-(N,N-methylaminomethyl)-4-methylphenol (AP<sub>2</sub>). Dichloroethane, chloroform and carbon tetrachloride turned out to be the best extractants. With a single extraction with chloroform, 97.5–99.5% of cobalt is recovered as a complex. The cobalt (II) complex is extracted into chloroform in the pH range of 3.6–6.3. Cobalt complexes with HTP and AR are stable in aqueous and organic solvents, do not decompose for two days and after extraction do not break down for more than a month. Maximum optical density is achieved within 5 minutes. The complex is stable when heated to 80° C. The results of studying the ratio  $V_{aq}/V_{org}$  for extracting Co (II) in the form of a MLC showed that the optimum  $V_{aq}/V_{org}$  is 5/5–80/5. The maximum analytical signal with the complexation of cobalt with HTP and Am is observed at 540–565 nm. The molar absorption coefficient is  $(2.62–3.01) \times 10^4$ . The ratio of components in the complexes is Co: HTP: AP = 1:2:2. According to the Nazarenko method it has been established that the complexing form of cobalt is  $Co^{2+}$ . At the same time, the number of hydrogen atoms displaced by them from one HTP molecule turned out to be 1. Extracts of cobalt complexes obey the basic law of light absorption at a concentration of 1.25–20 µg/ml. Based on the results of spectrophotometric

studies of cobalt (II) with HTP and AP methods for determining cobalt in different objects have been developed.

**Keywords:** cobalt, hydroxy thiophenols, extraction-photometric method.

#### References

1. Sadovnikova L. K., Orlov D. S., Lozanovskaya I. N. *Ekologiya i okhrana okruzhayushchey sredy pri khimicheskom zagryaznenii* [Ecology and environmental protection during chemical pollution]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2006. 334 p. (in Russian).
2. Marchenko Z., Bal'tsezhak M. K. *Metody spektrofotometrii v UF i vidimoy oblastiakh v neorganicheskom analize* [Spectrophotometry methods in the UV and visible regions in inorganic analysis]. Moscow, Binom. Laboratoriya znaniy Publ., 2007. 711 p. (in Russian).
3. Umland F., Yansen A., Tirig D., Vyunsh G. *Kompleksnyye soyedineniya v analiticheskoy khimii* [Complex compounds in analytical chemistry]. Moscow, Mir Publ., 1975. 286 p. (in Russian).
4. Peshkova V. M., Sovostina V. M. *Analiticheskaya khimiya nikelya* [Analytical chemistry of cobalt]. Moscow, Nauka Publ., 1966. 200 p.
5. Makhijani R. M., Barhate V. D. Development of extractive spectrophotometric determination of cobalt (II) with [N-(O-hydroxy benzylidene)pyridine-2-amine]. *Int. J. Scientific and Research Publications*, 2016, vol. 6, no. 4, pp. 108–111.
6. Ciftci H. Solid phase extraction method for the determination of cobalt in water samples on duolite XAD-761 resin using 4-(2-Pyridylazo) resorcinol by FAAS. *Current Analytical Chemistry*, 2010, vol. 6, no. 2, pp. 154–160.



7. Kuliev K. A., Verdizadeh N. A., Suleymanova G. S. Spectrophotometric determination of cobalt (II) with 2, 6-dithiolphenol and its derivatives in the presence of hydrophobic amines. *American Journal of Chemistry*, 2016, vol. 6, no. 4, pp. 95–103.
8. Racheva P. V., Gavazov K. B., Lekova V. D., Dimitrov A. N. Complex formation in a liquid-liquid extraction system containing cobalt (II), 4-(2-pyridylazo)resorcinol, and nitron. *Journal of Materials*, vol. 2013, 7 pages.
9. Divarova V. V., Gavazov K. B., Lekova V. D., Dimitrov A. N. Spectrophotometric investigations on liquid-liquid extraction systems containing cobalt, 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and tetrazolium salts. *Chemija*, 2013, vol. 24, no. 2, pp. 81–87.
10. Bulatov M. I., Kalinkin I. P. *Prakticheskoye rukovodstvo po fotokolorimetricheskim i spektrofotometricheskim metodam analiza* [A practical guide to photocolometric and spectrophotometric methods of analysis]. Leningrad, Khimiya Publ., 1986. 432 p. (in Russian).
11. Ioffe B. V., Kostikov R. R., Razin V. V. *Fizicheskiye metody opredeleniya stroyeniya organicheskikh soyedineniy* [Physical methods for determining the structure of organic compounds]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1984. 336 p. (in Russian).
12. Anisimova N. A. *Identifikatsiya organicheskikh soyedineniy* [Identification of organic compounds]. Gorno-Altaysk, RIO Gorno-Altayskogo gosuniversiteta, 2009. 118 p. (in Russian).
13. Nazarenko V.A., Biryuk E.A. Study of the chemistry of the reactions of ions of multivalent elements with organic reagents. *J. of Analytical Chemistry*, 1967, vol. 22, no. 1, pp. 57–64.
14. Nazarenko V. A. *Vzaimodeystviye ionov mnogovalentnykh elementov s organicheskimi reagentami* [Interaction of ions of multivalent elements with organic reagents]. *Tr. komis. po analit. khimii AN SSSR* [Transactions of the Commission for Analytical Chemistry of the USSR Academy of Sciences]. Moscow, Nauka Publ., 1969. Vol. 17. P. 22.
15. Dorokhova Ye. N., Prokhorova G. V. *Analiticheskaya khimiya (fiziko-khimicheskiye metody analiza)* [Analytical chemistry (physicochemical methods of analysis)]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1991. 250 p. (in Russian).
16. Sharp G. A., Soomro G. A. Spectrophotometric determination of cobalt(II) as complexes with brompirogallol red in micellar media. *J. of the Chemical Society of Pakistan*, 2006, vol. 22, no. 5, pp. 444–447.
17. *Praktikum po agrokhimii: ucheb. posobiye* [Praktikum on Agrochemistry: Textbook]. 2nd ed., recycled. and add. Ed. V. G. Mineev. Moscow, Izd-vo MGU, 2001. 689 p. (in Russian).

---

**Cite this article as:**

Zalov A. Z. oglu, Ibragimova Sh. A. K. Extraction-Photometric Determination of Cobalt (II) with Hydroxytiophenols and Hydrophobic Amines. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 4, pp. 379–386 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-379-386>

---