

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ****РАЗРАБОТКА СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ**

Аширов Мансур Алланазарович

докторант Хорезмской академии Маъмуна,
Узбекистан, г. Хива

E-mail: mansur.ashirov.86@mail.ru

Сманова Зулайхо Асаналиевна

профессор химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУ

E-mail: smanova.chem@mail.ru

Гафурова Дилфуза Анваровна

доктор химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУ

DEVELOPMENT OF SORPTION-SPECTROSCOPIC DETERMINATION METHODS

Mansur Ashirov

PhD student of the Khorezm Academy of Mamun,
Uzbekistan, Khiva

Zulaykho Smanova

Professor, Department of Chemistry, National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU

Dilfuza Gafurova

Doctor of Chemistry, National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU

АННОТАЦИЯ

В данной статье представлены сведения о сорбционно-спектроскопических методах и результатах, полученных для количественного определения кобальта и железа в воде. В частности, порог количественного обнаружения приводит к иммобилизации органических реагентов на волокнистых сорбентах СМА-1, PPD-1 и PAN и анализу их ИК-спектра. При оценке методологии результатов, основанной на таких параметрах, как точность и лабораторная точность, разработанный метод не уступал указанным требованиям.

ABSTRACT

This article presents information on sorption spectroscopic methods and the results obtained for the quantitative determination of cobalt and iron in water. In particular, the threshold for quantitative detection leads to the immobilization of organic reagents on fibrous sorbents CMA-1, PPD-1 and PAN and the analysis of their IR spectrum. When evaluating the results methodology based on parameters such as accuracy and laboratory accuracy, the developed method was not inferior to the specified requirements.

Ключевые слова: иммобилизованный реагент, органический реагент, сорбционно-спектрофотометрические методы анализа, сточные воды.

Keywords: immobilized reagent, organic reagent, sorption spectrophotometric methods of analysis, waste water.

В настоящее время в мире материалы, полученные на основе промышленных отходов широко используются в технологических процессах химической промышленности для очистки сточных и промышленных вод [1]. В современной аналитической химии большое значение приобретают оптические сенсоры, позволяющие реализовать миниатюрные, чувствительные к определенным ионам измерительные системы для контроля содержания элементов и веществ в разнообразных объектах - от технологических и биологических до объектов окружающей среды. Однако, с момента появления таких сенсоров выявился ряд серьезных химических проблем, связанных с выбором удовлетворительных матриц, соответствующих органических реагентов и способов их иммобилизации, среди последних особую роль приобрели ковалентные варианты.

Ковалентный способ иммобилизации аналитических реагентов к полимерной матрице позволяет обеспечить надежную работу чувствительных элементов, а устойчивость к органическим растворителям определяется лишь природой полимера. Однако, модификация аналитических реагентов в процессе такой иммобилизации часто сказывается на спектральных и химических свойствах последних по сравнению с исходными аналогами.

Материалы устойчивы в диапазоне от сильноокислых сред до слабощелочных, имеют хорошие кинетические и ионообменные характеристики, химически и механически устойчивы, удобны в работе. Их применяют для концентрирования и определения непосредственно на носителе сорбированного элемента как в проточном варианте, так и в статических условиях; они легко переносятся пинцетом, не деформируются при перемешивании, нагревании в растворе, высушивании и других операциях [2].

Благодаря концентрированию элемента и определению непосредственно на твердой фазе чувствительность определения повышается на 1-2 порядка по сравнению с фотометрией в растворах при сохранении экспрессности и простоты выполнения анализа. К достоинствам волокнистых ионообменников можно отнести возможность использования различных вариантов определения: сорбция комплексов, образованных в растворе; сорбция элемента с последующей реакцией комплексообразования с реагентом на твердой фазе; одновременная сорбция и комплексообразование элемента на носителе с иммобилизованным реагентом. Каждый из вариантов имеет свои особенности. Сорбция на носителе с иммобилизованным реагентом - это сокращение числа операций при определении и таким образом повышение экспрессности. Однако разделение сорбции и комплексообразования дает преимущества варьирования условий каждой стадии, введения маскирующих веществ, использования сорбции анионных комплексов элементов на анионообменнике и т.д. [3-4].

В настоящей работе представлены результаты изучения возможности ИК-спектроскопического определения иммобилизованных органических реагентов на твердой фазе волокнистых материалов, имеющих ионообменные группировки. Готовили растворы органических реагентов с концентрацией

3.5 мг/мл. В качестве носителя для иммобилизации ОР опробованы полимерные носители на основе полиакрилонитрила СМА-1 и ППА-1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование. ИК-спектры носителей и иммобилизованных органических реагентов снимали на спектрометре «Thermo Scientific» Nicolet IR 200 (США). Исследования проводили с использованием мерных посуды класса А, аналитических весов (диапазон измерения: от 0,0001г до 220г) модель: CY 224 CITIZEN (Индия), рН-метр (диапазон измерения рН: -2,000...+20,000, температура -5...+105,0°С погрешность $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ модель: WTW 7110 (Германия).

Растворы, реагенты, сорбенты. Стандартные растворы металлов готовили растворением х.ч. металлов в разбавленных (1:1) кислотах с последующим разбавлением дистиллированной водой. Серию буферных растворов готовили из 1М НАС, НСІ, NaOH, NH₄OH, NaAc [6-7].

В качестве твердой фазы использовали полиакрилонитрильное (ПАН) волокно, наполненное сильноосновным ионообменником (ППД-1) и ПАН волокно модифицированное гексаметилендиамином (СМА-1). Предварительно носители отмывали от катионов 1 М НСІ до отрицательной реакции на железо(III) с тиоцианат ионами и затем водой до отрицательной реакции с серебром на хлориды. Сорбент использовали в форме дисков диаметром 20 мм в набувшем состоянии, для чего диски выдерживали и затем хранили в дистиллированной воде.

Методика проведения иммобилизации. Носители использовали в форме дисков диаметром 2 см и массой от 20-50 мг. Полученные носители промывали 50 мл 0,1 М НСІ, затем 10 мл ацетона, далее их погружали на 4-10 мин. в стаканы с 10 мл раствора органического реагента с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,0 \cdot 10^{-2}$ М, промывали 50 мл дистиллированной водой и хранили во влажном состоянии в чашках Петри. Влияние рН, концентрации металла, буферной смеси и содержание реагента в твердой фазе изучали при скорости потока раствора, равной 10 мл/мин. Концентрацию реагента на носителе определяли спектрофотометрически по изменению поглощения растворов при оптимальной для каждого реагента длине волны до и после иммобилизации.

Снимали ИК-спектры носителя (White) и иммобилизованных ОР (White + 1М НСІ + Reagent).

Сравнение спектров иммобилизованного реагента и носителя показало, что до сорбции данного носителя ИК-спектр не имеет полос поглощения. При иммобилизации органических реагентов на поверхности сорбентов в их ИК-спектрах происходит значительное изменение в соответствии с составом и структурой нанесенных веществ. В спектре иммобилизованной системы ППД-1 наблюдается образование пиков в областях $3200-3500\text{ см}^{-1}$, $2200-2400\text{ см}^{-1}$ и $1500-1700\text{ см}^{-1}$ характерных для гидроксо, карбоно- и карбоксы группировок.

Полученные иммобилизованные носители устойчивы к действию 0,1 М хлористоводородной и серной кислот, но при действии этих кислот выше 6М

концентрации и 4М азотной кислоты, реагент смывается с сорбента. Устойчивость иммобилизованного реагента к дистиллированной водой и разбавленным кислотам указывает на образование химических связей между реагентом и сорбентом, что доказывается данными ИК-спектроскопии.

Для выявления строения полимера полученного модификацией нитрон ГМДА в водных растворах были изучены ИК-спектры и проведено потенциометрическое титрование полученных продуктов.

В ИК-спектрах полученного волокнистого сорбента СМА-1 (рис. 1.) в отличие от ИК-спектров ППД-1 волокон кроме интенсивной полосы поглощения при 2250см^{-1} относящейся к валентным колебаниям $-\text{C}=\text{N}$ группы, появляется новая полоса поглощения при $3000\text{-}3600\text{см}^{-1}$ соответствующая валентным колебаниям связей в $=\text{NH}$ и $-\text{NH}_2$ группах, полоса поглощения при 1565см^{-1} относящаяся к деформационным колебаниям $=\text{NH}$ групп и 1658см^{-1} соответствующий валентным колебаниям $=\text{C}=\text{N}$ -связей [8-9].

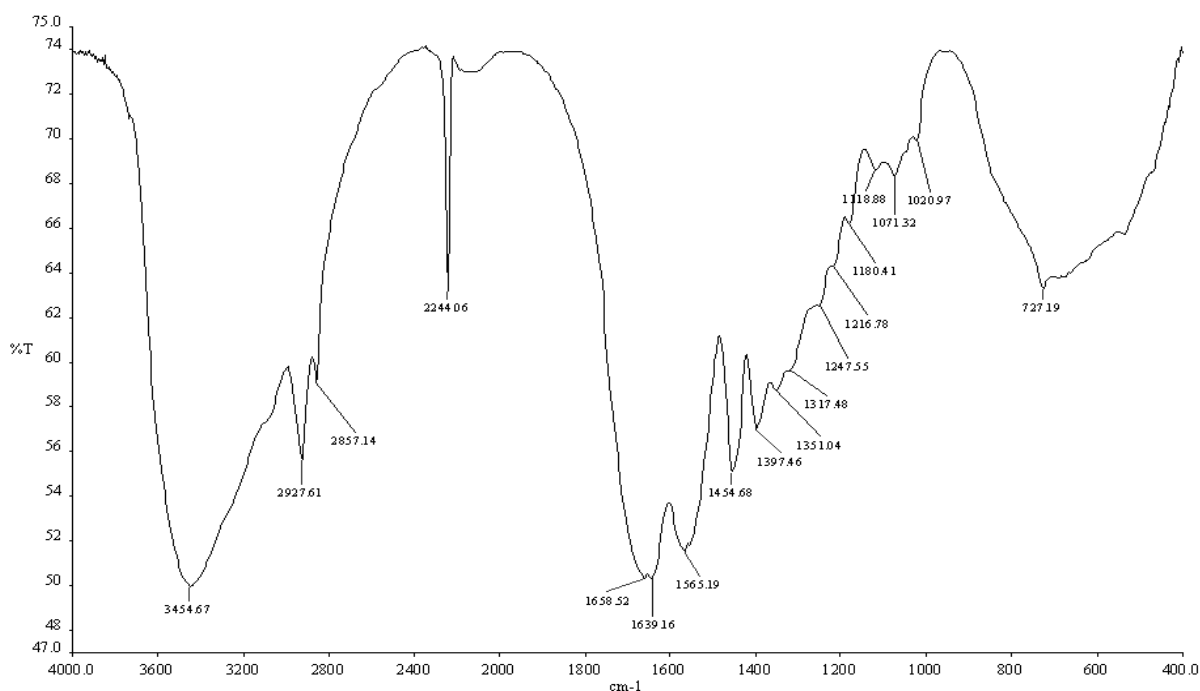


Рисунок 1. ИК - спектры модифицированного ПАН - волокна гексаметилендиамином (СМА-1)

Для подтверждения наличия сильно основных групп в модифицированных образцах определили обменную емкость по NaCl. Для этого навеску волокна выдерживали в 0,1н водном растворе NaCl и через сутки раствор титровали 0,1н раствором HCl (рис. 2.). Добавление к иониту 0,1н раствора NaCl приводило к возрастанию pH среды от 6,8 до 9,5, что свидетельствует о наличии сильноосновных групп в

полученном ионите, что не наблюдалось для гидразидированных волокон. Значение СОЕ по сильноосновным группам, рассчитанное из данных рис.2, составляет 1,0мг-экв/г.

Кривые потенциометрического титрования модифицированных ГМДА волокон имеют сложный характер, что свидетельствует о наличии функциональных групп различной основности (рис. 2).

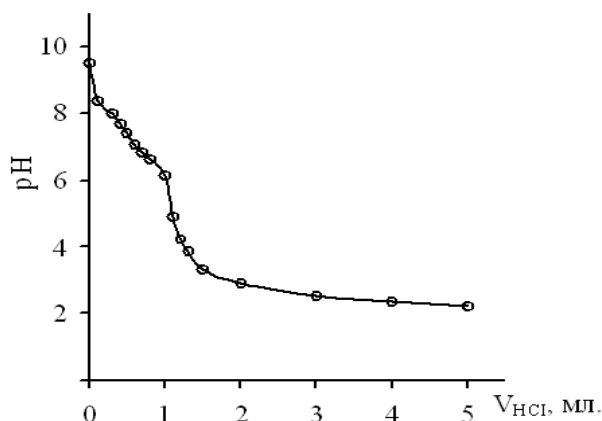


Рисунок 2. Потенциометрическое титрование 0,1н раствора NaCl, имевшего контакт с сорбентом в течение 24 часов

Действительно, обработка данных титрования в координатах уравнения Гендерсона-Хассельбаха (рис.4) показывает наличие двух функциональных

групп с pK_a 9,3 и 7,2. Эти значения pK_a можно отнести к аминным и амидиновым группам.

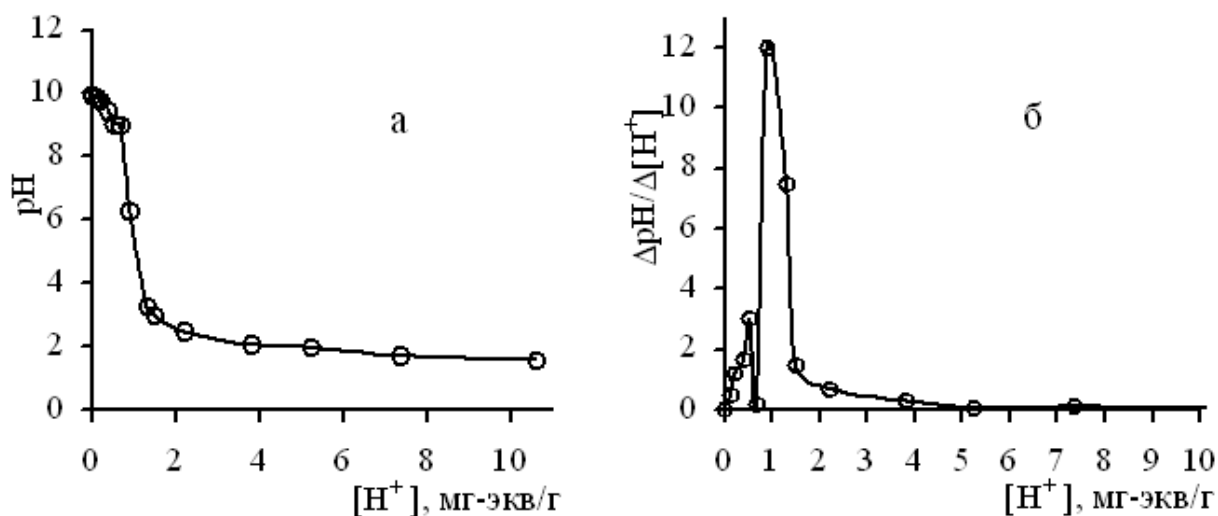


Рисунок 3. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые потенциметрического титрования модифицированного ПАН-волокна ГМДА в водной среде

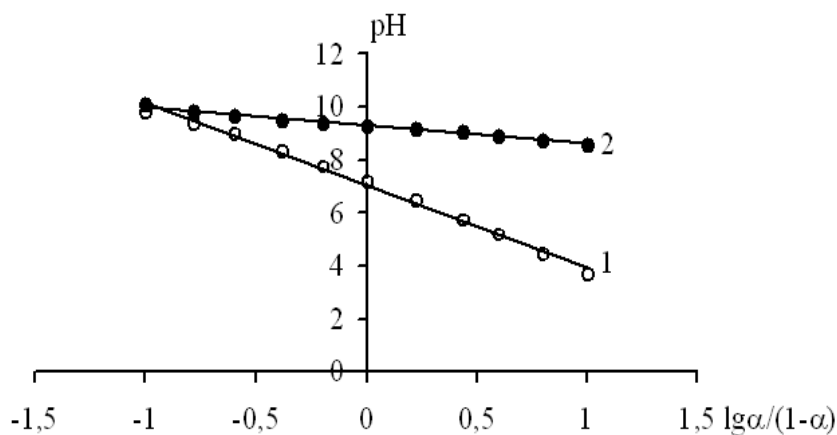


Рисунок 4. Зависимость pH от $lg\alpha/(1-\alpha)$. 1, 2-значения pK 7,2 и 9,3 соответственно

Как уже отмечалось выше, ранее была проведена модификация ПАН волокна нитрон ГМДА в органических растворителях, растворяющих последний только при высоких температурах. Нами

в качестве органического растворителя ГМДА был выбран бутанол, образующий гомогенные растворы с ним при широких соотношениях и температурах.

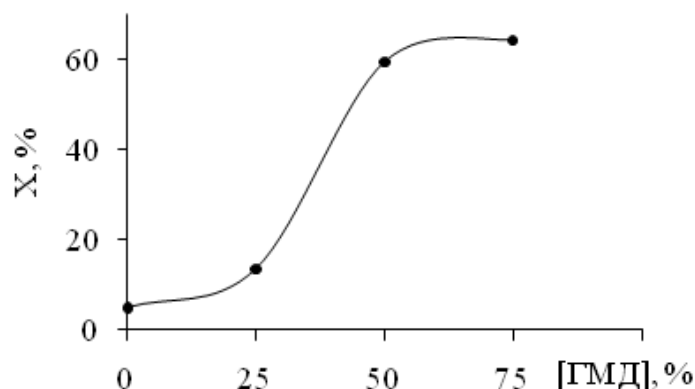


Рисунок 5. Влияние концентрации ГМДА на степень превращения модифицированного ПАН-волокна $T = 403\text{ K}$, время 6 часов, $[GA] = 1,5\%$.

Как известно, концентрация реагента оказывает существенное влияние в гетерофазных процессах. На рис. 5 представлена зависимость $X\%$ полученных ионитов от концентрации ГМДА в бутаноле.

Видно, что увеличение концентрации ГМДА от 25 до 50% приводит к возрастанию степени превращения полимера почти в 3 раза. Дальнейшее увеличение концентрации низкомолекулярного

продукта практически не оказывает влияние на процесс превращения. Поэтому дальнейшие исследования модификации ПАН волокон проводили при концентрации $[ГМДА]=50\%$. Следует отметить, что аналогичная картина наблюдается так же при взаимодействии ПАН с ГМДА в водных средах.

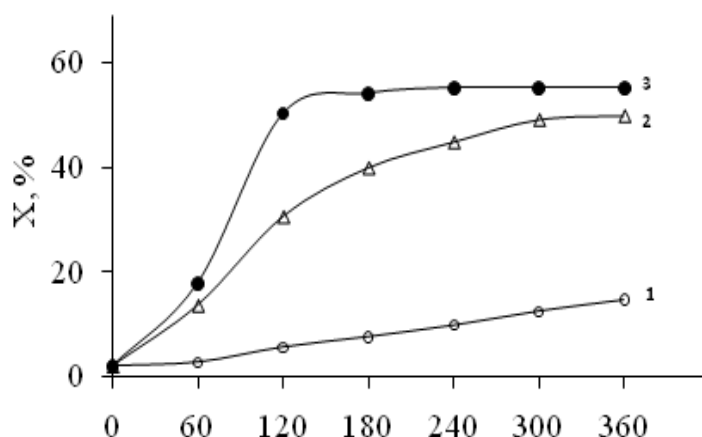


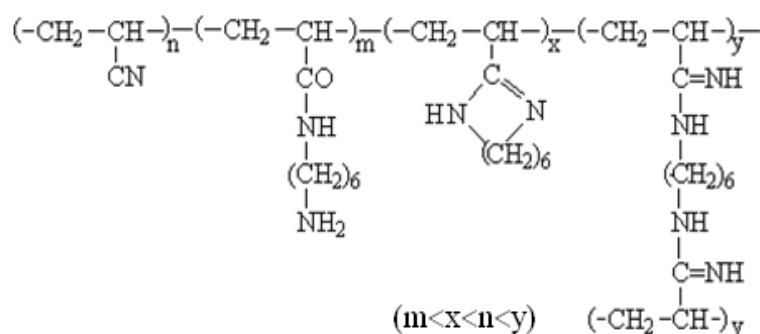
Рисунок 6. Зависимость степени превращения нитрильных групп модифицированного волокна от продолжительности реакции

1, 2- температура реакции 373, 403К, соответственно. 3- в присутствии гидроксилamina при $T=373\text{K}$. ($[GA]=1,5\%$, $[ГМДА]=50\%$, модуль ванны 50).

Из рис. 6 зависимости степени превращения модифицированных волокон при различных температурах от продолжительности реакции видно, что с увеличением продолжительности реакции и температуры её проведения степень превращения образующихся сорбентов возрастает. Причем максимальная степень превращения достигается за 6 часов и дальнейшее увеличение продолжительности процесса практически не приводит к увеличению

СОЕ. Однако при добавлении ГА в реакционную среду, максимальное значение степени превращения достигается за 2 часа.

Таким образом, анализируя полученные результаты по ИК- спектроскопии и потенциометрических исследований, химическое строение продукта модификации нитрона ГМДА можно представить следующей схемой:



Изучены физико-химические свойства синтезированных нитрозоафтолов, иммобилизованных на ПАН-носителе, изготовленного из местного сырья [10-11]. Приводится методика определения возможного количества иммобилизации на носители нитрозореагента.

Нагрузкой называют максимальную концентрацию реагента, которую можно иммобилизовать на определенной массе носителя. Её можно определить спектрофотометрическим методом по остаточному количеству реагента в растворе. Оптимальные условия иммобилизации нитрозореагентов и «нагрузка» носителя приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Оптимальные условия иммобилизации нитрозореагентов (m_n=0,2 гр.)

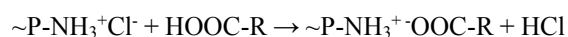
Реагент	Носитель	pH	Объём буферной смеси, мл	«Нагрузка» носителя, мкг/г	Время, мин.
ГННК	СМА-1	3,0 – 7,0	2,00	636,00	5
ГННК	ППД-1	4,0 – 7,0	3,00	549,22	5

В последующих исследованиях были использованы реагенты ГННК и ГННА, иммобилизованные на волокне СМА-1 и ППД-1, которые были применены для обнаружения ионов кобальта, меди и железа.

При исследовании аналитических характеристик и свойств иммобилизованных производных органических нитрозореагентов представлены данные по оптическим и физико-химическим характеристикам нитрозореагентов, а также оптимальные условия получения их комплексов с ионами кобальта, меди и железа (табл.4). При изучении влияния различных ФАГ и ААГ синтезированных реагентов выявлено, что основная работа связана с наличием заместителя у бензольного кольца нитрозореагентов, иммобилизованных на ПАН-волокно, а нитрозо- и гидроксо-группы сохраняют свои аналитические свойства. Проведенные исследования показали, что введение –СООН и –СОН групп приводит к увеличению селективного воздействия и чувствительности синтезированных реагентов к ионам кобальта, меди и железа.

Анализ спектров поглощения реагента ГННК показывает, что наблюдается bathochromное смещение максимума поглощения света, которое может быть объяснено тем, что в различных средах реагенты диссоциируют по-разному. ГННК вступает в реакцию тремя ионами металлов (Cu, Co, Fe). Для определения ионов меди и кобальта необходимо проводить реакцию в кислой и слабокислой среде, так как в других средах происходят необратимые процессы, в результате чего отсутствует возможность получения необходимого аналитического сигнала.

Иммобилизация ГННК на волокно СМА-1 осуществляется за счет химических связей между его функциональными группами и носителя. Реакцию между ионизированными амино- и карбоксильной группами реагента ГННК и полимерным носителем, переведенного в хлорную форму, можно выразить следующим образом:



На протекание реакций по предполагаемым схемам указывают обнаруженные значения смещения полос поглощения в ИК-спектрах иммобилизованных систем, соответствующих ФАГ сорбентов и иммобилизованных реагентов, участвующих в этих реакциях. Результаты электронного и ИК-спектроскопического анализа при исследовании строения иммобилизованных реагентов и их комплексов с ионами металлов доказали данный механизм реакций.

В ИК спектре иммобилизованного ГННК появление интенсивной широкой полосы в области 3000-3600 см⁻¹ объясняется валентными колебаниями ассоциированных –ОН групп. Кроме этого в области 1100 см⁻¹ интенсивная полоса относится к деформационным колебаниям гидроксида фенола. В молекуле реагента наблюдаются несколько полос в области 1500, 1600 см⁻¹, характерных для –C=C-, –C=N-, –N=N- групп.

Таблица 2.

Результаты ИК спектров иммобилизованных реагентов и комплексообразования

Функциональная группа	$\nu_{\text{носитель}}$ см^{-1}	$\nu_{\text{реагента}}$ см^{-1}	$\nu_{\text{иммобилизованного реагента}}$ см^{-1}	$\nu_{\text{Комплекса}}$ см^{-1}	$\Delta\nu$
-NH ₂	3437	-	3546	3445	101
-COOH	-	1732	-	1734	2
-NO	-	1549	1425	1455	124
-OH	-	3430	3347	3354	24
-CN	2243	-	2240	2240	3

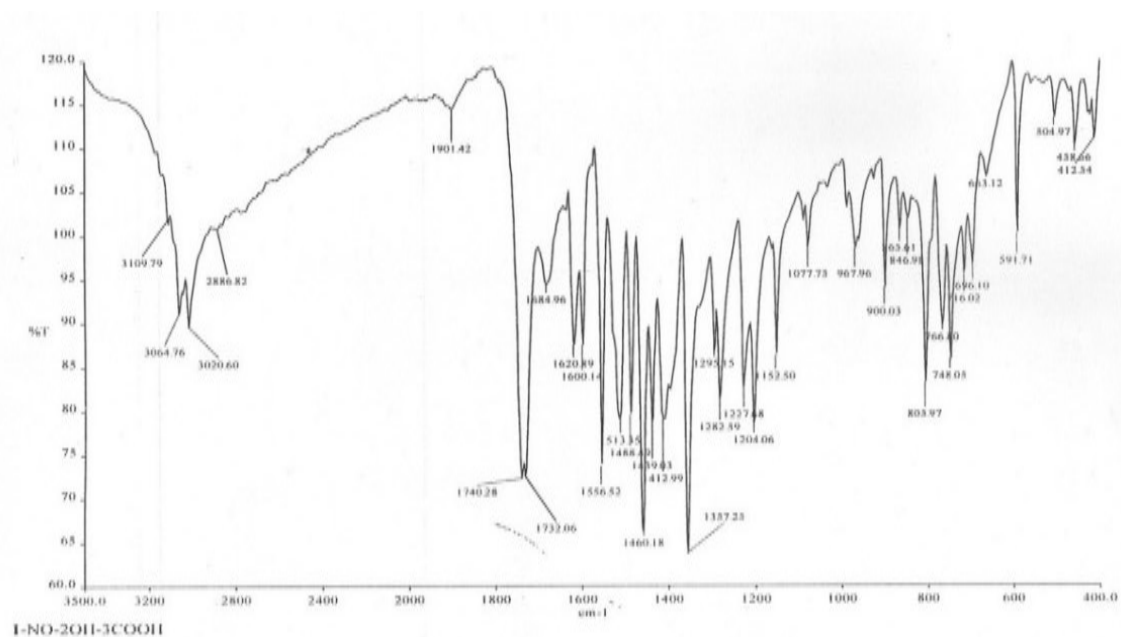


Рисунок 8. ИК-спектр ГННК реагента

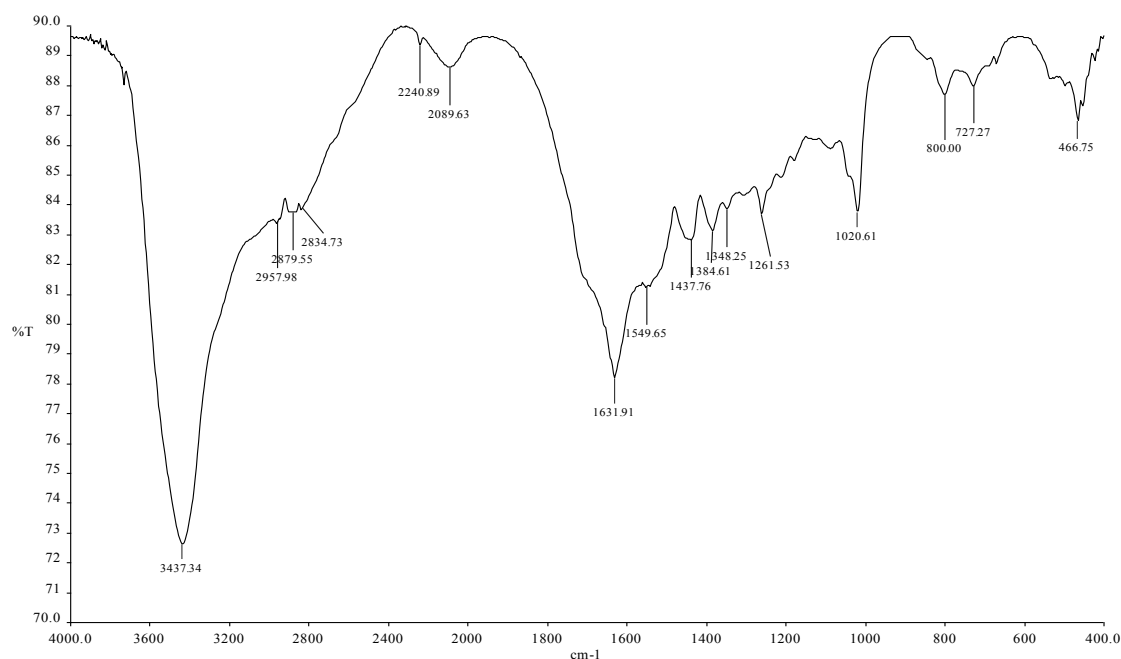


Рисунок 9. ИК спектр иммобилизованной ГННК

Образование комплексов через функционально активные нитрозо и гидроксогруппы также доказано

и методом электронной спектроскопии. Наблюдение максимумов поглощения комплексов в растворе и на

носителе с иммобилизованным реагентом в одной и той же области доказывает, что комплексообразование происходит за счет одних и тех же функционально активных групп. Иногда наблюдается смещение в спектрах поглощения комплексов с иммобилизованными реагентами на 10-25 нм по сравнению с нативными. Это можно объяснить тем, что на носителе отсутствуют колебательные и вращательные движения молекулы

комплекса, т.е. жесткостью молекулярного скелета за счет фазовых препятствий.

Для изучения воспроизводимости аналитического сигнала были проведены исследования по многократности использования иммобилизованных реагентов и носителя. Возможность использования иммобилизованных носителей была изучена в процессе сорбции и десорбции. Из табл. 3 видно, что воспроизводимость циклов удовлетворительная.

Таблица 3.

Воспроизводимость аналитического сигнала в процессе сорбции десорбции (P=0,95; n=3)

Воспроизводи мость цикла		1	2	3	5	8	9	10	12	15
ИМ- ГННА	ΔA	0,294	0,294	0,294	0,292	0,290	0,270	0,265	0,219	0,210
	%	92	92	92	92	91	90	87	80	76
ИМ- ГННК	ΔA	0,352	0,352	0,352	0,352	0,352	0,352	0,352	0,333	0,332
	%	94	94	94	94	94	94	94	92	90

При проведении процесса сорбция-десорбция в качестве аналитического сигнала взята разность в спектрах поглощения до и после регенерации реагента (ΔA), а в качестве носителя полимерные волокна СМА-1 и ППД-1. После регенерации ГННК можно использовать до 7-10 раз.

Аналитическое применение иммобилизованных органических нитрозосоединений при определении

ионов кобальта, меди и железа проведено на различных искусственных смесях и реальных объектах. Приведенные результаты по разработке методики сорбционно-фотометрического определения этих ионов и предлагаемые методики применены к анализу бинарных, тройных и более сложных модельных смесей и реальных объектов.

Таблица 4.

Спектральные характеристики комплексов Co²⁺ и Fe²⁺ с иммобилизованной 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтойной кислотой

цвет ГННК и комплекса	pH	λ _{max} , R	λ _{max} , комп	Δλ	ΔA	ε=10 ⁴	С.с,10 ⁻⁴ мкг/мл
Co ²⁺ красный	5,8	440	590	150	0,17	4,5	0,671
Fe ²⁺ красный	5	440	660	220	0,26	5,4	0,345

Полученные данные показывают, что реакция контрастна (Δλ) и чувствительна. Определение ионов железа и кобальта в индивидуальных растворах про-

ведено методом «введено-найденно», полученные результаты соответствуют введенным количествам, относительное стандартное отклонение не превышает 0,33 что указывает на правильность, точность и воспроизводимость разработанных методик.

Список литературы:

1. Мадусманова Назира Кучкарбаевна. Разработка сорбционно-спектроскопических методов определения ионов железа (III) новыми иммобилизованными производными нитрозосоединений. // Автореф. Дисс. доктора философии (PhD) по техническим наукам. Ташкент – 2018.
2. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест методы анализа. М.: Едиторал УРСС, 2002.
3. Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г. Модификация полиакрилонитрильного волокна нитрон гексаметиленди-амином в среде бутанола // Вестник НУУз. - Ташкент 2010. № 4. -С. 59-62. (02.00.00, №12);
4. Сманова З. А. Сорбционно-фотометрическое определение меди на поверхности полимерного носителя. // Вестник НУУз. Ташкент. 2010. № 4. С. 124–127.
5. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Мухамедиев М.Г., Мухамедов Г.И. Некоторые особенности взаимодействия азотсодержащих оснований с полиакрилонитрилом // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. - Ташкент, 2013. -№4. -С. 40-42. (02.00.00, №8);
6. Коростелев Л.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С.164.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480с.
8. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир 1971.-318 с.