

**ПРИМЕНЕНИЕ МОНОАММОНИЕВОЙ СОЛИ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ  
В КАЧЕСТВЕ БИОСОРБАЦИОННОГО РЕАГЕНТА НА ИОНЫ ЖЕЛЕЗА (III)****Абдурахманова Угилай Коххоровна**

канд. хим. наук, доц., зав. кафедрой,  
Гулистанский государственный университет,  
Республика Узбекистан, г. Гулистан  
E-mail: [ugi\\_lay.912@mail.ru](mailto:ugi_lay.912@mail.ru)

**Кушиев Хабибжон Хожибобоевич**

зав лабораторией «Экспериментальная биология»,  
Гулистанский государственный университет,  
Республика Узбекистан, г. Гулистан  
E-mail: [kushiev@mail.ru](mailto:kushiev@mail.ru)

**Жумабаева Ирода Мураткасимовна**

преподаватель кафедры «Химия»,  
Гулистанский государственный педагогический университет,  
Республика Узбекистан, г. Гулистан

**THE APPLICATION OF MONOAMMONIUM SALT OF GLYCYRRHIZIC ACID  
AS A BIOSORBATION REAGENT FOR IRON (III) ION****Ugily Abdurahmanova**

Head of Department, candidate of chemical sciences, docent,  
Gulistan state university  
Republic of Uzbekistan, Gulistan

**Habibjon Kushiev H.**

Gulistan state university  
Republic of Uzbekistan, Gulistan  
Head of the Laboratory "Experimental Biology"  
E-mail: [kushiev@mail.ru](mailto:kushiev@mail.ru)

**Jumabaeva Iroda M.**

teacher of the department "Chemistry",  
Gulistanstateuniversity,  
RepublicofUzbekistan, Gulistan

**АННОТАЦИЯ**

В данной статье предложена простая и экспрессная методика спектрофотометрического определения железа (III) с помощью моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты (МАСГК). Определены спектральные характеристики комплекса МАСГК-Fe(III): максимумы поглощения ( $\lambda_{\max}=440\text{nm}$ ) и фактический молярный коэффициент экстинкции ( $\varepsilon=3,425 \cdot 10^2$ ). Установлены оптимальные условия определения железа (III) в диапазоне его концентраций 2,0–45,0 мкг/25мл раствора.

**ABSTRACT**

The authors of the article suggest simple and express method of spectrophotometric determination of iron (III) through derivatives of monoammonium salt of glycyrrhizic acid (MASGK). The spectral characteristics of the MASGK-Fe (III) complex - absorption maxima ( $\lambda_{\max} = 440\text{nm}$ ) and the actual molar extinction coefficient ( $\varepsilon = 3,425 \times 10^2$ ) were determined. The optimal conditions for the determination of iron (III) in the range of its concentrations of 2,0–45,0  $\mu\text{g} / 25 \text{ ml}$  of solution have been established.

**Ключевые слова:** моноаммониевая соль глицирризиновой кислоты, железо (III), спектрофотометрическое определение, градуировочный график, максимумы поглощения.

**Keywords:** monoammonium salt of glycyrrhizic acid, iron(III), spectrophotometric determination, graduation table, absorption maxima.

## Введение

Интенсификация промышленного производства и введение новых технологических линий неизбежно сказывается на качестве окружающей среды, в частности, на увеличивающиеся загрязнения сточных и поверхностных вод экотоксикантами. В связи с этим поиск эффективных инженерно-экологических решений, направленных на улучшение среды обитания является актуальной задачей. К таковым могут относиться сорбционные технологии, позволяющие осуществлять концентрирование веществ из большого объема растворов на компактном сорбенте без внесения дополнительных загрязнителей, что наиболее полно, отвечает принципам «зеленой химии» [1-3].

На сегодняшний день во всем мире наблюдается повышенный интерес к сорбционным технологиям с использованием микроорганизмов и растительных материалов, предназначенных для концентрирования и извлечения из сточных и поверхностных вод ионов тяжелых металлов, радионуклидов, органических и прочих экотоксикантов [4-10]. При этом отмечается, что применение дорогих синтетических сорбционных материалов для извлечения тяжелых металлов в низких концентрациях не всегда экономически целесообразно.

Следовало бы отметить, что развитие биосорбционных технологий способствует обогащению аналитических методов предварительного концентрирования, особо необходимого для определения ультра-микро и следовых концентраций экотоксикантов [11, 12]. Таким образом, использование возобновляемого сырья для создания эффективных биосорбентов для аналитических целей, приобретает особое значение.

На территории Узбекистан произрастает солодка (*Glycyrrhiza*), корни которой богаты глицирризиновой кислотой и ее солями [13-15]. Проведенные рядом ученых исследований по химии глицирризиновой кислоты [16-18] показали возможность ее использования в аналитической практике.

Целью настоящей работы является разработка чувствительного, селективного и экспрессного метода спектрофотометрического определения ионов железа (III) с использованием моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты (глцерама) в качестве аналитического реагента.

Интерес, проявляемый экологами и химиками-аналитиками к иону Fe(III) обуславливается также и тем, что его содержание в питьевых и промышленно-технических водах обуславливает их цветность, что

также строго регламентируется соответствующими ГОСТ [19-21].

Разработаны различные аналитические способы определения железа, включая и спектрофотометрические методы, позволяющие определение различных форм железа в минералах, природных образцах, воде, биологических объектах с использованием аналитических реагентов [22]. Однако, большинство из этих методов не в полной мере соответствуют требованиям анализа, ввиду их недостаточных чувствительности или селективности.

## Экспериментальная часть

Объектом исследования служили искусственно выращенные водоросли.

Модельные и калибровочные растворы, содержащие ионы железа (III) готовили из коммерческих реактивов –  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , квалификации «ч.д.а.» (Sigma-Aldrich, CAS 15244-10-7).

Глицирризиновая кислота была выделена из корней солодки в лабораторных условиях, и с ее использованием получена моноаммониевая соль МАСГК (глицирам), которая была использована в качестве комплексующего реагента. Растворы МАСГК приготавливали ежедневно.

В работе также были использованы аммиачные, ацетатные и универсальные буферные смеси, а также свежеперегнанные органические растворители: этиловый спирт, хлороформ, бензол, толуол, ацетон.

pH растворов измеряли на pH-метре KSL-1100-1.

В работе использован UV-Vis спектрофотометр UV/VisOptizen III. Измерение оптической плотности растворов комплексного соединения  $\text{Fe}^{(III)}$ -МАСГК осуществляли в кварцевых кюветках с  $l=10,0$  мм.

Для нахождения оптимальных условий реакции комплексообразования ионов Fe(III) с МАСГК были изучены спектры поглощения комплексного соединения, найдены молярный коэффициент поглощения и чувствительность реакции.

## Результаты и их обсуждение

ГК образует водорастворимые соли с некоторыми ионами тяжелых и цветных металлов (марганец, кобальт, никель, медь I, II), основные химические изменения в молекуле связаны со структурой агликонового фрагмента глицирризиновой кислоты. Например, принадлежность глицирризиновой кислоты к классу тритерпенов доказана дегидратацией этой кислоты. На рисунке 1 приводится структура этого фрагмента.

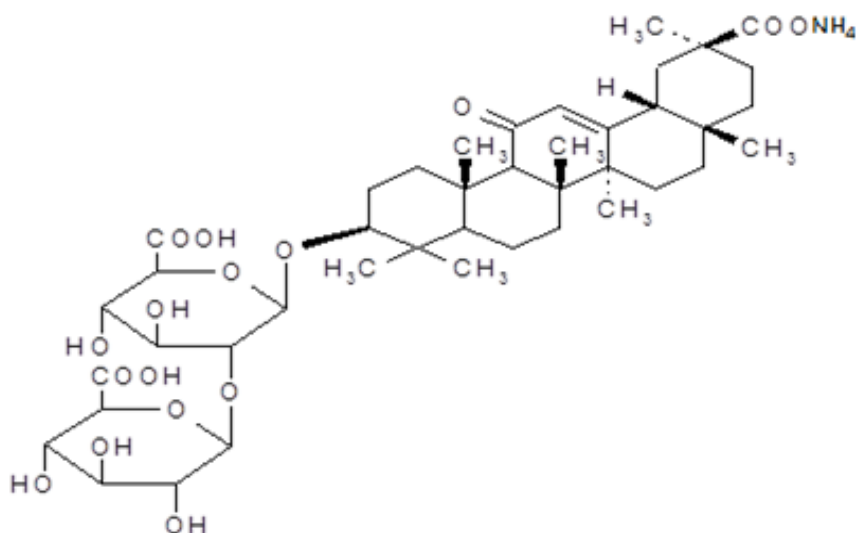


Рисунок 1. Структурная формула моноаммониевая соль глицирризиновой кислоты

Анализ структуры продуктов реакции показывает, что основным веществом является  $\{ 3\text{-}O\text{-}(\beta\text{-}0\text{-}\beta\text{-}D\text{-}глюкуронопиранозил)\text{-}\lambda\text{-}0\text{-}глюкуронопиранозид\text{-}3\text{-}\beta\text{-}гидрокси\text{-}11\text{-}оксо\text{-}12\text{-}йен\text{-}18\beta\text{-}Х,20\beta\text{-}олеан\text{-}30\text{-}кислота.$

Молекулярная структура глицирризиновой кислоты состоит из двух частей: первая часть - это агликон-тритерпен, т.е. гидрофобная часть, а вторая часть - гидрофильная, то есть сахар-глюкуроновая кислота. Поскольку глицирризиновая кислота представляет собой трехосновную кислоту со сложной структурой, она образует три взаимозаменяемые соли.

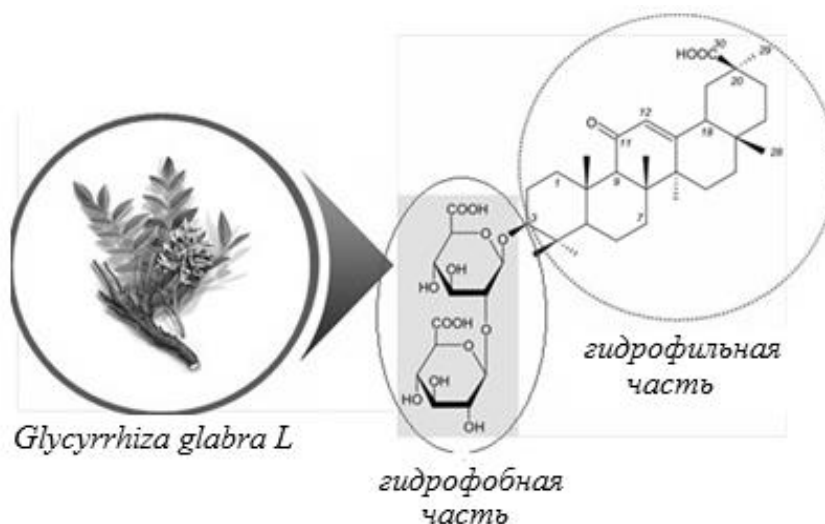


Рисунок 2. Международное научное название лакрицы. Гидрофобная и гидрофильная часть структуры глицирризиновой кислоты

Были получены соли лития, натрия, калия и аммония путем взаимодействия технической глицирризиновой кислоты в ацетоне или спирте со спиртовыми растворами гидроксидов указанных металлов и аммиака [16]. Полученные соли растворяются в ледяной уксусной кислоте с образованием монозамещенной соли.

Спектрофотометрическое исследование ГК и близких по его свойствам производных и комплексов, образующихся в растворах с марганцем, кобальтом,

никелем, медью I, II [17], позволяет изучить реакционную способность МАСГК к ионам железа (III) методами физико-химического анализа.

Для полной характеристики комплексного соединения необходимо получить информацию о химизме образования и состав комплекса; определить константу устойчивости комплексного соединения, молярный коэффициент светопоглощения комплекса и значения pH раствора, при которых достигается наибольшая степень его образования. Перед тем как

определить состав и другие характеристики комплексов, были определены оптимальные условия образования комплексов металла с МАСГК.

Так, при воздействии на 0,1% -ный раствор железа моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты в присутствии универсального буферного раствора раствор приобретает желтую окраску, что может

свидетельствовать об образовании комплекса, позволяющего количественно определить железа спектрофотометрическим методом.

Изучение спектральных характеристик полученного комплексного соединения показало максимум оптической плотности при  $\lambda_{\max}=440$  нм (рис.3). Эта длина волны была принята нами для последующих исследований.

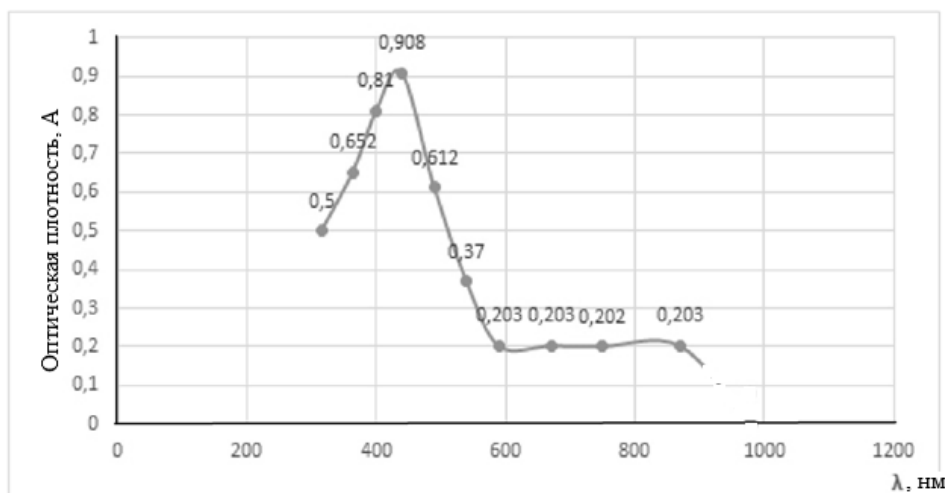


Рисунок 3. Спектр поглощения комплекса МАСГК-Fe (III)

При исследовании зависимости оптической плотности раствора комплексного соединения от рН установлено, что наиболее высокая оптическая

плотность наблюдается при рН=5. Эта зависимость показана на рисунке 4.

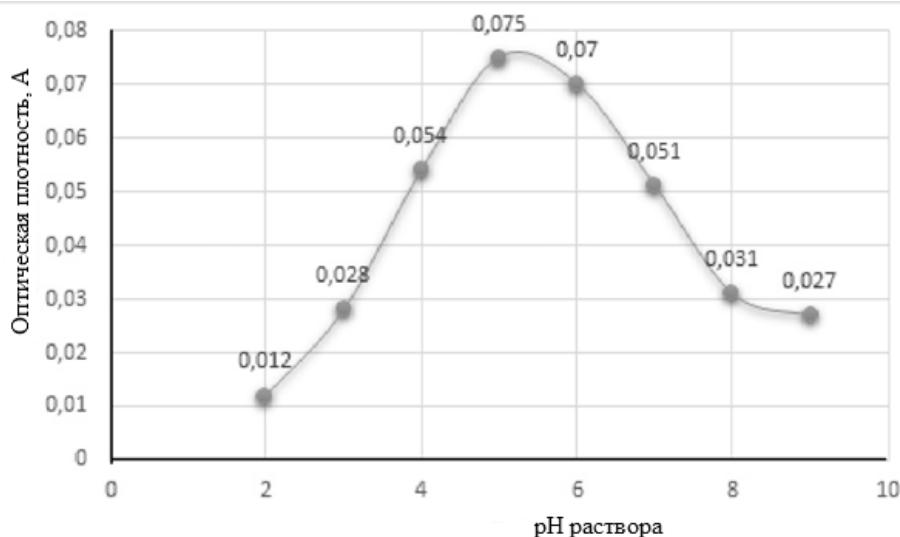


Рисунок 4. График зависимости оптической плотности комплекса МАСГК-Fe (III) от среды раствора

Влияние природы буферного раствора на величину оптической плотности при установленной длине волны изучали следующим образом:

исходный раствор разбавляли до 25 мл, добавляя 5,0 мл различных буферных растворов с рН = 5, вносили 2,0 мл спиртового раствора моноаммониевой соли (0,0001 М) МАСГК и 2,0 мл раствора Fe (III) с концентрацией 10 мкг/мл.

Результаты экспериментов показали, что при использовании универсального буферного раствора

достигалась максимальная оптическая плотность. Поэтому в последующих исследованиях использовали универсальный буферный раствор с рН = 5.

Чтобы изучить стабильность комплекса Fe (III) с моноаммониевой солью глицирризиновой кислоты, проводили измерение оптической плотности раствора комплекса через определенные интервалы времени. Результаты этого эксперимента представлены в виде таблицы 1.

Таблица 1.

**Стабильность во времени оптической плотности комплексного соединения  $Fe^{3+} - R$**   
 ( $\lambda_{max}=440$  нм,  $l=1,0$  см,  $n=3$ )

$t_{мин}$	1	5	10	15	20	30	40	50
$\bar{A}_{сред}$	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
$t_{мин}$	60	70	90	100	120	140	160	180
$\bar{A}_{сред}$	0,085	0,081	0,081	0,080	0,080	0,080	0,079	0,079

Результаты эксперимента показали, что значение оптической плотности комплексного соединения практически не изменилось в течение 2 ч, а через 2 ч наблюдалось небольшое снижение. Можно сделать вывод, что этого интервала времени достаточно для завершения анализа.

Известно, что на аналитический сигнал в спектрофотометрических методах анализа может влиять порядок смешивания ингредиентов реакции образования комплексного соединения и их объемного соотношения [23].

В связи с этим было проведено несколько экспериментов с изменением порядка смешивания компонентов и выбран более оптимальный, который сохраняли во время проведения всех экспериментов.

Так как состав комплексного соединения зависит от количества добавляемого реагента, в практических

исследованиях обычно используют избыточное количество реагента (лиганда), чтобы полностью связать ионы металла. Для этого в мерных пробирках на 25 мл готовили фотометрические растворы для изучения зависимости оптической плотности комплексного соединения от количества добавленного реагента. В результате было установлено, что 2,0 мл 0,1 М реагента оптимально (достаточно) для полного связывания ионов железа (III) в концентрации 50 мкг / мл.

Растворы комплексов железа (III) с МАСГК подчиняются закону Ламберта – Бугера - Бера в интервале концентраций ионов  $Fe^{3+}$  2–48 мкг/25 мл.

Разработанная методика была апробирована в определении железа в модельных растворах и водорослях. Методом «введено-найдено» были установлены основные метрологические параметры разработанной методики.

Результаты анализа представлены в таблице 2.

Таблица 2.

**Результаты проверки методики определения Fe (III) в модельном растворе (n=5, P=0,95)**

Введено $Fe^{3+}$ , мг/л	Найдено $Fe^{3+}$ , мг/л	s	$s_r$
5,00	4,95	0,1089	0,022
	5,04		
	4,86		
	4,82		
	5,08		

Как видно, относительная ошибка определения 5 мг/л составляет 0,022 (2,2%), что приемлемо для спектрофотометрических (колориметрических) методов анализа [24,25]. При этом высокая чувствительность, экспрессность, не дефицитность реагентов и простота выполнения позволяют использовать разработанную методику в практике химического анализа при обнаружении ионов железа(III) в различных объектах.

### Выводы

Оптимизированы условия для спектрофотометрического определения ионов железа (III) с

использованием моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты. По результатам исследования можно сделать вывод, что точность и чувствительность анализа зависят от структуры и количества реагента, а также от природы и концентрации буферного раствора.

Спектры поглощения реагента и его комплекса с ионом железа (III) получены при выбранных оптимальных условиях. Определены спектральные характеристики - максимумы поглощения ( $\lambda_{max}=440$  нм) и фактический молярный коэффициент экстинкции комплексного соединения ( $\epsilon = 3425 \cdot 10^2$ ).

**Список литературы:**

1. Anastas P.T., Warner J.C., Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, New York, 1998. - p.30.
2. Noyori R.. Pursuing practical elegance in chemical synthesis. // Chemical Communications. - 2005, (14), 1807—1811.
3. Умаров А.А., Уткиров У.Б., Ким А.Р., Аронбаев С.Д., Аронбаев Д.М. Двенадцать принципов «Зеленой химии» как новая концептуальная система развития химической науки и химической технологии // Сб.научн.статей по итогам работы Межд. научн. Форума. т.1.- М.:Изд-во Инфинити,2019. – С. 125-130.
4. Volesky B. Biosorption and me //Water resurs.- 2007.- vol. 41.- P. 4017-4029.
5. Tsezos, M., Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development // Hydrometallurgy. 2001.- vol. 59 (2-3). – P. 241-243.
6. Небера В.П., Сай Джо Найнг У. Биосорбция металлов из геотехнологических растворов // Цветные металлы.- 2006. - № 5. –С. 11-16.
7. Ahmaruzzaman M., Gupta V.K. Rice Husk and Its Ash as Low-Cost Adsorbents in Water and Wastewater Treatment // Industrial & Engineering Chemistry Research. - 2011. – vol. 50 (24). –P. 13589-13613.
8. Farooq U., Kozinski J.A., Khan M.A., Athar M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature // Bioresource Technology. - 2010. –vol. 101 (14). – P. 5043-5053
9. Aronbaev S.D., Ziydullaeva G.Z.Minireview of potentially low cost biosrbents from natural products for removing of heavy metals //European science review. - 2014, № 11-12 (November-December) – P. 88-92.
10. Аронбаев С.Д. Биосорбционное концентрирование тяжелых металлов и радионуклидов микроорганизмами и сорбентами на их основе. Обзор // Молодой ученый- 2015. № 24(104). – С. 31- 50.
11. Аронбаев С.Д. Биосорбция экотоксикантов сахаромикетами. Применение в анализе Монография / - LAPLambert, 2016. – 248 с.
12. Аронбаев С.Д., Насимов А.М., Аронбаев Д.М. Применение клеточных стенок дрожжей для сорбционного концентрирования и определения низких концентраций тяжелых металлов в сточных и питьевых водах методом инверсионной вольтамперометрии // Вода: химия и экология. - 2012 . - № 8. - С. 85-90.
13. Юлдашева Х.А., Мухамедиев М.Г., Далимов Д.Н., Гафуров М.Б., Михальчик Т.А. // Синтез молекулярных комплексов моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты с бензойной и салициловой кислотами и исследование вязкости их водных растворов. Химия и химическая технология. 2011. № 1. -С. 24-26.
14. Степанова Э.Ф. Способ получения глицирама. // А.С. 827065, СССР.- Оpubл. 7.05.1981. - Бюл. № 17. // РЖХим.- 1981,- 23 О 163П.
15. Патент РФ № 2299740. Способ получения моноаммонийной соли глицирризиновой кислоты (глицирама) / Кондратенко Р.М., Балтина Л.А., Столярова О.В., Балтина Л.А., и др.// Бюлл. 2007 .- № 15.
16. Исаев Ю.Т., Далимов Д.Н., Тухтабоева Н.Н. Влияние производных глицирризиновой кислоты, содержащих ионы металлов на всхожесть семян хлопчатника // Научный Вестник АндГУ. - 2015. - № 1. – С. 21-24.
17. Абдурахманова У.К., Нишионов Р.А. Количественное исследование комплексов металлов, полученных на основе природных соединений// Вестник ГулГУ.-Гулистан. - 2017. - №1. - С.111-115.
18. Толстикова Г.А., Балтина Л.А., Гранкина В.П. и др. Солодка биоразнообразии, химия, применение в медицине. –Новосибирск: Изд-во “ГЕО”, 2007.- 312 с.
19. ГОСТ Р 51232-98.Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества. Издание официальное. – М.: ИПК Изд-во Стандартов, 1998.
20. ГОСТ 3351—74. Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности.
21. ГОСТ 4011—72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа.
22. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Часть II. Общие методы анализа 2-е изд., испр. — Пер. с франц. - Москва: Химия, 1969. - 667 с.
23. Алакаева Л.А. Спектрофотометрические методы исследования комплексных соединений. - Нальчик: Каб-Балк. ун-т, 2003. - 62 с.
24. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа Учебное пособие. — Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1977. -120 с.
25. Аронбаев Д.М., Аронбаев С.Д., Рузиев Э.А., Нармаева Г.З. Статистическая обработка результатов химического эксперимента. Просто о серьезных вещах. Методические указания для студентов химических факультетов. - Самарканд, СамГУ. 2019. – 76 с.