

**СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ МЕДИ****Сманова Зулайхо Асаналиевна**

проф. кафедры аналитической химии химического факультета  
Национального университета Узбекистана  
100174, Узбекистан, Ташкент, Вузгородок, химический факультет  
E-mail: [smanova.chem@mail.ru](mailto:smanova.chem@mail.ru)

**Жураев Илхом Икромович**

преподаватель кафедры химии Навоинского горного института,  
соискатель химического факультета НУУз  
100174, Узбекистан, Ташкент, Вузгородок, химический факультет,  
E-mail: [kimyo8585@mail.ru](mailto:kimyo8585@mail.ru)

**THE SORPTIVE CONCENTRATION OF CUPRUM IONS****Zulaykho Smanova**

Doctor of Chemistry, Professor, Head of Analytical Chemistry Chair, Chemistry Department,  
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,  
100174, Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUUz/

**Ikhom Juraev**

Lecturer, Navoi State Politechnic institute, Degree-seeking student, Chemistry Department,  
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,  
100174, Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUUz

**АННОТАЦИЯ**

Синтезирован новый реагент 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин-6-сульфоокислый натрий, который использован в качестве аналитического реагента на ионы меди (II). Строение синтезированного реагента и полученного комплекса изучено методами ПМР- и ИК- спектроскопии. Показана возможность его использования для иммобилизации на волокнистых носителях и применения в качестве специфического аналитического реагента для определения ионов металлов, в частности для определения ионов меди. Предложена методика десорбции меди (II) с носителя. Найдены оптимальные условия иммобилизации и комплексообразования. Найдены физико-химические свойства, результаты обработаны методом математической статистики и приведены данные по применению в анализе.

**ABSTRACT**

New reagent 1- (2-pyridylazo) -2-hydroxynaphthalene-6-sulfonic acid sodium salt was used as analytical reagent on copper (II) ions. Its structure was studied by the methods of PMR and IR spectroscopy. It is shown that it can be used for immobilization on fibrous carriers and as a specific analytical reagent for the determination of metal ions in particular for the determination of copper ions. A method for the determination of copper (II) in wastewater is proposed. The simple and express method of photometric determination of copper (II) by using of 1- (2-pyridylazo)-2-hydroxynaphthalene-6-sulfonic acid sodium was proposed. Optimal conditions of copper (II) determination were determined. Physico-chemical parameters, obtained statistical results are presented. The elaborated method was used, to for analysis of copper (II) in industrial samples.

**Ключевые слова:** аналитический реагент, 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин-6-сульфоокислый натрий, иммобилизация, сорбционная спектроскопия, ионы меди (II).

**Keywords:** analytical reagent, sodium salt of 1-(2-pyridylazo)-2-hydroxynaphthalene-6-sulfonic acid, immobilization, sorption spectroscopy, copper (II) ions.

В аналитической химии хелатообразующие сорбенты находят применение, главным образом, для избирательного концентрирования ионов металлов. Концентрирование элементов является необходимой стадией перед их определением при анализе различных природных и промышленных объектов, пород, руд, морской и других типов вод [1; 2].

Широкое распространение получило сорбционное концентрирование, особенно в практике

неорганического анализа, где применяют различного типа комплексообразующие сорбенты [3; 4].

К настоящему времени получено и успешно используется для синтетических целей большое число реагентов на полимерных носителях, причем как ионных, так и ковалентных типов [5-7]. Такие реагенты, как правило, бывают сравнительно дорогими и поэтому важно, что полимеры такой природы могли быть легко синтезируемы и использованы

повторно. Тем не менее, нет сомнений в том, что реагенты на полимерных носителях в будущем будут значительно лучше изучены, поскольку они становятся более важными и необходимыми, для легкого выделения и их повторного использования.

На кафедре аналитической химии НУУз в последние годы ведутся исследования в области синтеза и использования волокнистых сорбентов с иммобилизованными на них различными органическими реагентами, для разделения и концентрирования ионов различных металлов [8-10].

В работе синтезирован реагент 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин-6-сульфокислый натрий (ПАР-соль), сочетанием диазотированного 2-аминопиридина с 2-оксинафталин-3,6-дисульфокислотой в ДМФА. Реагент очищали перекристаллизацией. Выход реагента составил 57,4 % от теоретически ожидаемого. Индивидуальность вещества была доказана методом тонкослойной хроматографии на пластинке *Silyfol* (бутанол-хлоро-водородная кислота-вода (1:0,5:1)  $R_f = 0,64$ ).

Структура синтезированного реагента была доказана данными ИК- и ПМР-спектроскопии. Изучение ИК-спектров реагента 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин-6-сульфокислого натрия показало, что в области  $\nu_{C=O} = 3023,64 - 2886,82 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_{C=C} = 1585,46 - 1644,83 \text{ см}^{-1}$ ;  $\delta_{N=O} = 1464,84 - 1621,56 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_{C-N} = 1070,65 \text{ см}^{-1}$  – появляются валентные колебания, характерные для CO, ароматической C=C, N=O, интенсивная полоса C-N групп соответственно. Также наблюдаются колебания, характерные для ароматических оксимов в области  $\nu = 1644,83 \text{ см}^{-1}$ ; при 875, 765  $\text{см}^{-1}$  – колебания C-H связей 1,2,4-замещённых ароматических ядер и полосы  $\nu_{C-H} = 3003,64 - 3062 \text{ см}^{-1}$ , характерные для аренов [13, 14].

В ПМР спектре 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин-6-сульфокислого натрия наблюдали 7 сигналов протонов 8,25 м.д. (1), 7,65 м.д. (2), 7,3 м.д. (3), 1,5 м.д. (4), 5,35 м.д. (5), 2,75 м.д. (6), 2,0 м.д. (7).

В данной работе проведено изучение сорбции меди (II) 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин-6-сульфокислым натрием, иммобилизованным на волокнистый сорбент, на основе полиакрилонитрила, имеющего в своем составе анионообменные группы. Иммобилизацию реагента на полимерный носитель проводили по методике [15].

Для возможности сорбции ионов меди на данной навеске полимера (0,1 г) из различных объемов раствора, содержащих 100 мкг/см<sup>3</sup> меди (II), проводили изучение сорбции от объема следующим образом. В стакан вводили 10 см<sup>3</sup> стандартного раствора меди (II) (100 мкг/см<sup>3</sup>), с исходным значением pH=5,20 и различные объемы воды. Сорбцию проводили при перемешивании на магнитной мешалке. После сорбции раствор отделяли от волокна и выпаривали, охлаждали и переносили в колбу на 100 см<sup>3</sup>. Из колбы брали аликвоту (5 см<sup>3</sup>) в делительную воронку, вводили 3 см<sup>3</sup> ацетатного буфера с pH = 4,1 и диэтилдитиокарбамата свинца в хлороформе (6 см<sup>3</sup>), экстрагировали. Измеряли оптическую плотность органической фазы на КФК-3, l = 1 см,  $\lambda = 440 \text{ нм}$ . По данной методике можно проводить концентрирование ионов меди (II) из различных объемов воды.

Но некоторые расхождения в результатах зависят от неоднородности распределения функциональных групп в объеме полимера.

Изучены оптимальные условия проведения сорбции в статических и динамических условиях. При исследовании влияния pH на сорбцию меди (II) установлено, что иммобилизованный сорбент количественно извлекает медь (II) в широкой области pH от 3,0-7,7 до 96-97%. Для определения максимального значения COE по меди проведены эксперименты при постепенном увеличении содержания меди в растворе путем повышения его объема. Значение COE увеличивается с увеличением объема стандартного раствора меди (II) и насыщается, начиная с количества 50 мл стандартного раствора данных ионов. Максимальное значение COE по меди составляет 43,10.

Одним из наиболее важных моментов при изучении сорбционных процессов является правильный выбор элюентов. В качестве элюентов для исследования десорбции меди были испытаны растворы азотной кислоты, гидроксиды натрия и аммиака различной концентрации. Время десорбции 24 часа. Для проведения опытов использовали 0,05 М; 0,1 М; 0,5 М; 1 М; 5 М; 10 М растворы HNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH, NaOH. Объем приливаемых элюентов был постоянен - 5 см<sup>3</sup>. Концентрацию меди (II) в элюате определяли с помощью Pb (ДДТК) в CHCl<sub>3</sub> во всем объеме раствора, который предварительно переносили в колбу на 100 см<sup>3</sup> и доводили до метки водой.

Установлено, что наиболее эффективно десорбция протекает при элюировании 0,5 М раствором HNO<sub>3</sub>. Объем 5 см<sup>3</sup> элюента обеспечил полноту десорбции меди.

Для прогнозирования применимости сорбента в той или иной области изучают его физико-химические свойства, из которых основными являются кислотно-основные свойства, сорбционная емкость, селективность сорбционного процесса, кинетические свойства сорбента, его набухаемость и возможность многократного применения.

Нами была изучена возможность многократного использования сорбента в динамических условиях.

В хроматографическую колонку диаметром 1,5 см помещали 0,5 г волокна. Высота столба волокна в колонке 3,5 см. Затем пропускали 20 см<sup>3</sup> стандартного раствора меди (II) с концентрацией 100 мкг/см<sup>3</sup>. Параллельно заполняли 5 колонок. Концентрацию меди (II) до и после сорбции контролировали по водной фазе, используя реакцию меди (II) с диэтилдитиокарбаматом свинца в хлороформе экстракционно - фотометрическим методом. Содержание меди (II) в фазе сорбент находили по разности между исходной и равновесной концентрации меди (II) в водной фазе (таблица).

Полученные результаты показывают, что для десорбции ионов меди (II) с волокна пригодны как 0,5 М HNO<sub>3</sub>, так и 0,1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,1 М HCl. Десорбция идет на 90-100 %. В статических условиях изучена десорбция меди с взятых для десорбции растворов NH<sub>4</sub>OH, HNO<sub>3</sub>, NaOH самым эффективным де-

сорбентом оказалась 0,5 М растворов  $\text{HNO}_3$ . Десорбция проходила на 100%. Максимальная сорбция по меди (II) достигает в статических условиях 43,10 мг/г или 0,67 ммоль/г.

При проверке возможности многократного использования, в динамических условиях, установлено, что 0,5 М  $\text{HNO}_3$ , 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,1 М  $\text{HCl}$  являются хорошими десорбентами ионов меди(II) с волокна, десорбция проходит на 90-100%. Следовательно, для регенерации сорбента, т. е. для возвращения отработанному волокну исходных качеств, требуется дополнительная обработка. Благодаря концентрированию предел обнаружения предлагаемого метода для последующего определения меди можно уменьшить на 2 - 3 порядка.

В оптимальных условиях сорбции величина объема анализируемого раствора до 1 дм<sup>3</sup> и более не влияет на степень извлечения меди. Коэффициент

концентрирования с увеличением объема линейно увеличивается и равен 200 для 1 дм<sup>3</sup> исходного раствора.

Эффективнее проводить концентрирование в динамическом режиме. Это позволяет концентрировать ионы меди из больших объемов. Методика концентрирования отличается простотой, экспрессностью и возможностью выполнения в полевых условиях. Степень извлечения ионов меди (II) 100%.

Таким образом, анализ данных показывает возможность избирательного извлечения меди, высокие коэффициенты распределения при сорбции, хорошие кинетические характеристики сорбентов дают возможность применять комплексообразующие сорбенты для концентрирования элементов из растворов сложного состава, для извлечения из больших объемов.

Таблица 1.

## Регенерация волокна

<b>(а) Регенерация волокна 0,5 М раствором <math>\text{HNO}_3</math></b>									
№	V, см <sup>3</sup>	A <sub>сред.</sub> после сорбции	C <sub>Cu<sup>2+</sup></sub> мкг в растворе	C <sub>Cu<sup>2+</sup></sub> мкг в сорбенте	R, % степень сорбции	V, см <sup>3</sup>	A <sub>сред.</sub> после десорбции	C <sub>Cu<sup>2+</sup></sub> мкг после десорбции	Y, % степень десорбции
1	1,5	0,405	853	1147	57,3	0,5	0,165	1100	95,9
2	1,0	0,490	1680	320	16	0,5	0,050	320	100,0
3	1,0	0,500	1700	300	15	0,5	0,045	280	93,3
<b>(б) Регенерация волокна 0,5 М <math>\text{HNO}_3</math> и раствором <math>\text{NaOH}</math>.</b>									
1	1,0	0,100	320	1680	84,0	0,5	0,220	1100	90,5
2	1,0	0,050	170	1830	91,5	0,5	0,240	1660	90,7
3	1,0	0,125	400	1600	80,0	0,5	0,225	1524	95,3
5	1,0	0,140	470	1530	76,5	0,5	0,225	1524	99,6
6	1,0	0,165	560	1440	72,0	0,5	0,210	1420	98,6
7	1,0	0,180	610	1390	69,5	0,5	0,205	1400	100,9
<b>(в) Регенерация волокна 0,1 М <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math></b>									
1	1,0	0,475	1630	370	18,5	0,5	0,050	340	91,6
2	1,0	0,100	2000	-	0,0	-	-	-	-
<b>(г) Регенерация волокна 0,1 М <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math></b>									
1	0,5	0,285	1920	80	4	1,0	0,235	80	100,0
2	1,0	0,580	1990	10	0,5	-	-	-	-
<b>(д) Регенерация волокна 0,1 М <math>\text{HCl}</math></b>									
1	1,0	0,360	1220	780	61	1,0	0,220	760	97,4
2	0,5	0,300	2000	-	-	-	-	-	-

## Список литературы:

1. Андреева И.Ю., Германова И.Ф., Поливанова Н.П., Данилова Е.Я. Групповое концентрирование ионов тяжелых металлов с помощью волокон - ионитов на основе полиакрилонитрила // ЛГУ. 1990, № 3 с. 57-61.
2. Малофеева Г.И., Петрухин О.Г. Половинкина Г.М. и др. Гетероцепные азотсодержащие полимеры в качестве сорбентов // Журнал аналитической химии. 1987, 42, № 7, с. 1204.
3. Саввин С.Б. Модифицированные и иммобилизованные органические реагенты. // Журн.аналит.химии. 1996, Т.51, № 1, С. 49-56.
4. Май До Тхюи, Михаленко И.И. Адсорбция красителей на углеродных материалах с нанесенными ионами серебра, меди и золота // Успехи в химии и химической технологии. Том XXVII. 2013. №6, С.54-57.
5. Запорожец О.А. Иммобилизация реагентов на поверхности носителей. О.А. Запорожец, О.М. Гавер, В.В. Сухан // Успехи химии. - 1997. Т 66, № 7, С. 702-712.

6. Костенко Е.Е. Сорбційно-спектрофотометричне визначення Fe(III) с хромазуолом S // Укр. Хим. Журн. – 2009. – Т. 75, №4. – с. 107-112.
7. Амелин В.Г., Ганькова О.Б. Фенолкарбоновые кислоты трифенилметанового ряда, иммобилизованные на тканях из искусственных и натуральных волокон, для тест-определения алюминия, бериллия и катионных ПАВ // Журн. аналит. хим. – 2007. – Т. 62, №3. –С. 318-323.
8. Сманова З.А. Иммобилизация, как способ улучшения аналитических характеристик органических реагентов // Узб. хим. журн. 2009. №4. С.72-76.
9. Сманова З.А. Иммобилизованные реагенты для определения тяжелых и токсичных металлов // Доклады АН РУз. 2011. № 5, С. 58-60.
10. Yangibayev Azim, Yakhshieva Khurniso, Raximov Samariddin Chemism of complex formation of pyridine and anabesine dyes// Austrian Journal of Technical and Natural Sciences Scientific journal № 1–2 2017 (January–Febr), P. 132-134
11. Парпиев Н.А., Сманова З.А. Тест-методы определения металлов иммобилизованными азореагентами // Доклады АН РУз. 2009. № 5, С. 58-60.
12. Сманова З.А., Гафурова Д.А., Савчков А.В. 1-(2-пиридил-азо)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислый натрий иммобилизованный реагент для определения железа// ЖОХ. Санкт-Петербург, 2011. - № 4.-С. 648-651.
13. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир 1971. - 318 с.
14. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высш. шк., 1971. - С. 214-234.
15. Сманова З.А., Янгибаев А.Э., Жураев И.И. Сорбционно-спектрофотометрические методы определения меди и свинца с иммобилизованным реагентом // Вестник НУУз, 2016, № 3/2, с. 295-298.