

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ АЛЮМИНИЯ ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ АНАЛИТИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ

Усманова Хилола Уматалиевна

*канд. хим. наук, доц. Ташкентского высшего военно-технического училища,
100174, Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУЗ*

Янгибаев Азим

*преподаватель химического факультета Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
100174, Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУЗ*

Сманова Зулайхо Асаналиевна

*д-р хим. наук, доц. химического факультета
Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
100174, Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУЗ
E-mail: smanova.chem@mail.ru*

THE COMPLEX FORMATION OF ALUMINIUM IONS BY IMMOBILIZED ANALYTICAL REAGENTS

Hilola Usmanova

*candidate of Chemistry, Associate Professor of Tashkent Higher Military Technical School,
100174, Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodo kNUUZ*

Azim Yangibayev

*lecturer of Chemistry Department, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
100174, Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodo kNUUZ*

Zulayho Smanova

*doctor of Chemistry, Associate Professor of Chemistry Department,
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
100174, Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodo kNUUZ*

АННОТАЦИЯ

Изучены комплексообразования ионов алюминия с иммобилизованными кальконкарбоновой и карминовой кислотами на носителе и разработка методики твердофазного спектроскопического определения алюминия в природных и сточных водах.

Установлены оптимальные условия проведения реакций комплексообразования алюминия с иммобилизованными кальконкарбоновой и карминовой кислотой.

Результаты изучения зависимости интенсивности флуоресценции реакции комплексообразования Al с исследуемыми реагентами от различных факторов показали, что максимальная интенсивность флуоресценции для комплекса алюминия с иммобилизованной кальконкарбоновой кислотой наблюдается в интервале pH=3,0–4,0; алюминия с иммобилизованной карминовой кислотой – в интервале pH=2,0–4,0.

Установлено, что для достижения максимального выхода люминесценции при изучении интенсивности свечения комплексных соединений иммобилизованных органических люминофоров с алюминием от времени контакта необходимо 10 минут для обеих систем иммобилизованный реагент-алюминий.

Изучено взаимодействие ионов алюминия с иммобилизованными кальконкарбоновой и карминовой кислотами на гранульных носителях. Найдены оптимальные условия иммобилизации и комплексообразования. Разработана сорбционно-люминесцентная методика определения алюминия с нижней границей определения 0,02 мг/л.

Приведены зависимости интенсивности флуоресценции комплексов алюминия с иммобилизованными реагентами от состава буферной смеси, показавшие, что он практически не влияет на интенсивность свечения комплекса алюминия с иммобилизованной кальконкарбоновой кислотой, а для комплекса алюминия с иммобилизованной карминовой кислотой оптимальной оказалась буферная смесь состава: уксусная кислота – ацетат натрия.

ABSTRACT

The complex formation of aluminum ions with immobilized calconcarbonic and carminic acids on the support and the development of methods of solid-spectroscopic determination of aluminum in natural and waste waters are under study.

Optimal reaction conditions of aluminum complex formation with immobilized calconcarbonic and carminic acid are set.

Study results of the dependence of fluorescence intensity of the reaction of Al complex formation with test reagents on various factors have shown that the maximum fluorescence intensity for the aluminum complex with immobilized calconcarbonic acid is observed at pH=3,0–4,0; aluminum with immobilized carminic acid - in the range of pH=2,0–4,0.

It is established that in order to achieve maximum yield of luminescence in the study of luminous intensity of complexes of immobilized organic phosphors with aluminum from the contact time, 10 minutes is necessary for both systems of immobilized reagent-aluminum.

The interaction of aluminum ions with immobilized calcon-carbonic and carminic acids on the granular supporters is studied. The optimal conditions of immobilization and complex formation are found. A sorption-fluorescent method for determination of aluminum with a lower limit of determination 0,02 mg / l is developed.

Dependences of the fluorescence intensity of aluminum complexes with immobilized reagents on the composition of the buffer mixture which have shown that it does not almost effect the intensity of the aluminum complex glow with immobilized calconcarbonic acid, and the optimal buffer mixture composition is acetic acid – sodium acetate for aluminum complex with an immobilized carminic acid.

Ключевые слова: Иммунизация, люминесцентное определение, сорбционная спектроскопия.

Keywords: immobilization; luminescence determination; sorption spectroscopy.

Развитие науки и техники, а также внедрение новых техногенных процессов производства приводит к антропогенному воздействию производственной деятельности человека на окружающую среду. Уже сегодня масштабы этого воздействия сопоставимы с глобальными масштабами ряда естественных процессов. В биосферу вносятся многие чуждые ей вещества, радиоактивные элементы, ядохимикаты, синтетические моющие и другие вещества, которые практически не разлагаются, но способны накапливаться в живых организмах и т. д. [24; 7]. Загрязнение металлами водной сферы особенно возросло с

индустриализацией. Данные загрязнения антропогенного происхождения попадают в воды при добыче нефти, угля, руды, а также с промышленными отходами. Много загрязнений токсичными металлами вносится в воды и с сельскохозяйственными стоками [6; 1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимальные условия комплексообразования ионов алюминия с иммобилизованными кальконкарбоновой (R_1) и карминовой кислотой (R_2) приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Оптимальные условия комплексообразования ионов алюминия с иммобилизованными кальконкарбоновой кислотой и карминовой кислотой

Параметры	Комплексное соединение	
	$R_{1(имм)} - Al$	$R_{2(имм)} - Al$
носитель «нагрузки», мкг/г	Amberlit XAD-2 19,72	Floresil 295,71
λ возб., нм	510	460
светофильтр	СЗС-14	СЗС-24-2
λ фл., нм	555	525
интервал pH	3,0–4,0	2,0–4,0
об.% органической фазы	50 (ДМФА)	28,6 (этанол)
время развития флуоресценции, мин.	10	10

Оптимизация условий проводилась определением максимального аналитического сигнала при варьировании кислотности, концентрации реагента в растворе, времени контакта с реагент-носителем. Аналитическим сигналом служила интенсивность люминесценции комплексного соединения алюминия с иммобилизованными кальконкарбоновой и карминовой кислотой.

Изучение зависимости интенсивности флуоресценции комплексов алюминия с иммобилизован-

ными реагентами от состава буферной смеси показало, что **буферная смесь** практически не влияет на интенсивность свечения комплекса алюминия с иммобилизованной кальконкарбоновой кислотой, а для комплекса алюминия с иммобилизованной карминовой кислотой оптимальной оказалась буферная смесь состава: уксусная кислота – ацетат натрия. В дальнейшей работе для обеих систем использован буфер этого состава. Установлено, что максимальный выход флуоресценции наблюдается при порядке слива-

ния ($R_{\text{ИММ}} + (\text{Al} + \text{растворитель} + \text{pH} + \text{H}_2\text{O})$), для комплекса алюминия с иммобилизованной кальконкарбоновой кислотой, и при порядке сливания ($R_{\text{ИММ}} + \text{Al} + \text{растворитель} + \text{pH} + \text{H}_2\text{O}$) для комплекса алюминия с иммобилизованной карминовой кислотой. Исследования показали, что комплексообразование ионов алюминия с иммобилизованной кальконкарбоновой кислотой проходят в интервале $\text{pH}=3,0-4,0$ в присутствии 50 % об. ДМФА и времени контакта 10 минут при светофилтре СЗС-24-2; с иммобилизованной карминовой кислотой – в интервале $\text{pH}=2,0-4,0$ в присутствии 28,6 % об. этанола и времени контакта 10 минут со светофилтром СЗС-14.

В таблице 2 представлены значения относительных квантовых выходов, рассчитанных для оценки объективной чувствительности реакций иммобилизованных кальконкарбоновой кислотой, эриохром красного В и карминовой кислоты.

Данные таблицы свидетельствуют о том, что иммобилизованные кальконкарбоновая (R_1) и карминовая кислоты (R_2) образуют ярко флуоресцирующие комплексы с алюминием. Методика расчета относительных квантовых выходов описана в работе [3]. Веществом сравнения служил раствор флуоресцеина в 5 % едком натре ($C=1 \times 10^{-5} \text{M}$).

Таблица 2.

Спектрально-люминесцентные характеристики комплексных соединений, иммобилизованных кальконкарбоновой и карминовой кислоты с ионами алюминия

Комплекс	λ погл., нм	λ фл., нм	λ погл., см^{-1}	λ фл., см^{-1}	стоксов сдвиг, см^{-1}	квантовый выход, Вкв.
$R_{1(\text{ИММ})} - \text{Al}$	510	555	19607	18018	1589	0,78
$R_{2(\text{ИММ})} - \text{Al}$	460	525	21739	19047	2692	0,82

Проведено сопоставление аналитических параметров образования флуоресцентных комплексных соединений алюминия с реагентами в растворе и с иммобилизованными реагентами на основании установленных оптимальных условий реакций комплексообразования ионов алюминия с иммобилизованными реагентами, изученных спектрально-люминесцентных характеристик этих соединений. Для комплекса алюминия с иммобилизованной кальконкарбоновой кислотой наблюдается значительный батохромный сдвиг ($\Delta=30$ нм) максимума возбуждения и незначительный ($\Delta=10$ нм) батохромный сдвиг для комплекса алюминия с иммобилизованной карминовой кислотой.

Для комплексов алюминия с иммобилизованной кальконкарбоновой кислотой и карминовой кислотой, при сохранении максимума флуоресценции, наблюдается батохромное смещение максимума возбуждения, т. е. происходит уменьшение стоксового сдвига. Это свидетельствует о том, что величина кванта поглощенной энергии и кванта энергии, преобразованной в люминесцентную, стали различаться меньше. Следовательно, структуры комплексов алюминия с исследуемыми реагентами стали более жесткими, что подтверждается увеличением квантового числа выхода комплексных соединений с иммобилизованным реагентом по сравнению с комплексами в растворе.

Сопоставление оптимальных значений кислотности комплексообразования алюминия с исследуемыми реагентами в растворе и с иммобилизованными реагентами показывает, что оптимальное значение pH смещается в кислую область на 1–2 ед. для комплекса алюминия с иммобилизованными кальконкарбоновой кислотой и карминовой кислотой по сравнению с комплексообразованием в растворе. Доля органической фазы в результате иммобилизации уменьшилась в 60 раз для комплекса алюминия с карминовой кислотой. Время развития флуоресценции сократилось в 2–10 раз.

Реакции образования комплексных соединений ионов алюминия с иммобилизованными кальконкарбоновой и карминовой кислотами применены для разработки методов их люминесцентного определения.

Для оценки чувствительности пользовались 3S-критерием: содержанием вещества, вызывающего фототок, превышающий величину холостого опыта на величину, равную утроенному значению его среднеквадратичной погрешности. Он определялся измерением тридцати повторно приготовленных систем носитель-реагент (холостого опыта). Верхний предел флуориметрирования определялся началом перегиба градуировочной кривой.

В таблице 3 представлены метрологические параметры определения алюминия.

Таблица 3.

Метрологические параметры определения алюминия иммобилизованными кальконкарбоновой и карминовой кислотой

Система реагент-носитель	Интервал определения концентрации, мкг/мг	Относительное стандартное отклонение	
		для верхней границы	для нижней границы
Алюминий – кальконкарбоновая кислота	0,05–1,0 0,5–10,0	0,07	0,08
Алюминий – карминовая кислота	0,014–0,142	0,15	0,09

Установленные оптимальные условия комплексообразования ионов алюминия с исследуемыми реагентами применены для разработки флуориметрических и сорбционно-флуориметрических методик определения металлов.

Результаты проведенного исследования позволили предложить систему $R_{1(ИММ)} - Al$ и $R_{2(ИММ)} - Al$ для её использования в качестве чувствительного слоя сенсорного датчика на ионы алюминия, которые могут быть применены для определения в образцах сточных вод промышленных зон.

Таблица 4.

Результаты определения алюминия иммобилизованными реагентами в синтетических смесях (n = 5; P = 0,95; Vобщ. = 10 мл; Введено алюминия – 0,01 мкг)

№	Реагент	Состав смеси	Маскирующая смесь	Найдено Al, мкг, 10^{-2}	Sr
1	Кальконкарбоновая кислота	Bi(150), Ga, Zn(100), Ni, Co(20), Be(5)	1 мл маскирующей смеси ($Na_2S_2O_3$, тиомочевина $1 \times 10^{-3} M$)	1,3 + 0,07	0,06
2	Карминовая кислота	Zn, Ni(100), Be(20), Fe, Mg(10), Ga(5)	1 мл маскирующей смеси (ЭДТА, NaF $1 \times 10^{-3} M$)	1,5 + 0,04	0,03

Данные таблицы 4 показывают, что разработанная методика определения алюминия характеризуется точностью, правильностью, воспроизводимостью и может быть применена к анализу сточных вод, содержащих алюминий.

Определение алюминия с использованием иммобилизованных кальконкарбоновой и карминовой

кислот на полимерных материалах позволяет избирательно без элюирования определить его наличие, что значительно повышает экспрессность выполнения анализа с понижением предела обнаружения на порядок.

Список литературы:

1. Амелин В.Г., Николаев Ю.Н., Ломоносов И.А., Алешин Н.С. Твердофазно-спектрофотометрический анализ природных вод с одновременной пробоподготовкой и динамическим концентрированием определяемых компонентов на реагентных целлюлозных матрицах // Журн. аналит. химии. – 2010 – т. 65 – № 5. – С. 460–469.
2. Давыдова С.Л. О токсичности ионов металлов // Серия «Химия» – № 3. – 1991. – 243 с.
3. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Метелица С.И., Трофимчук А.К., Бойченко И.Н. Сорбционно-люминесцентное определение меди с использованием силикагеля, химически модифицированного N-(1,3,4-тиадиазол-2-тиол)- N-пропилмочевинными группами // ЖАХ – 2009 – т. 64 – № 12 – С. 360–365.
4. Лосев В.Н., Метелица С.И. Сорбционно-люминесцентное определение алюминия с использованием кремнезёма, модифицированного полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфокислотой // Journal of Serbian federal University/ – Chemistry – 2009 – № 2 – С. 246–253.
5. Мудрый И.В. Тяжёлые металлы в системе почва – растение – человек. // Гигиена и санитария. – Москва – 1997 – № 1. – С. 14–16.
6. Мур Дж.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. – М.: Мир – 1987 – С. 297.
7. Салдадзе К.М., Копылова-Валова Д.В. Комплексообразующие иониты (комплекситы). – М.: Химия – 1980 – 336 с.