

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ИММОБИЛИЗОВАННЫЙ ПАР ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

Жураев Илхом Икромович

преподаватель кафедры химии Навоинского горного института, соискатель химического факультета НУУз,
Республика Узбекистан, г. Новои
E-mail: kimyo8585@mail.ru

Сманова Зулайхо Асаналиевна

зав. каф. Национального Университета Узбекистана химического факультета кафедры аналитической химии,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

CUPPER DETERMINATION BY EKSPRESS - IMMOBILIZED PAR

Ihrom Juraev

Lecturer, Navoi State Politechnic institut, Degree-seeking student, Chemistry Department, National University
of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Navoiy

Zulakho Smanova

professor faculty of chemistry, National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Исследована возможность иммобилизации на волокнистых сорбентах реагента ПАР. Определены оптимальные условия иммобилизации и комплексообразования ионов меди (II) с иммобилизованным реагентом. Разработан чувствительный слой оптического сенсора для определения меди (II) в различных образцах воды.

ABSTRACT

Possibility of cupper immobilization on the fibrous sorbents has been investigated and optimal conditions of this process were determined. A sensitive layer of optical sensor for cupper determination in different samples of water has been proposed.

Ключевая слова: медь, иммобилизация, 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин 3,6-дисульфокислый натрий.

Keywords: cupper, immobilization, 1-(2-piridilazo)-2-oxynaphtaline 3,6-disulfoacide sodium.

Как известно [8], промышленные предприятия и транспорт интенсивно загрязняют тяжёлыми и токсичными металлами (ТТМ) окружающую нас среду. Metallургические предприятия ежегодно выбрасывают на поверхность земли огромное количество различных мутагенов, канцерогенов, ТТМ и их соединений. В настоящее время сжигается до 5 млрд. тонн горючих ископаемых. Почти все металлы можно найти в золе угля и нефти в концентрациях, экономически оправданное извлечение из неё элементов. Одним из распространённых видов антропогенных загрязнителей является поступление в почву ТТМ [1].

Актуальность и важность поднятой в работе проблемы заключается в поступлении экотоксикантов в организм человека по схеме: почва – растение – человек – окружающая среда [12].

Современные требования, предъявляемые к анализу объектов окружающей среды, предусматривают разработку новых высокочувствительных и экспрессных методов определения токсичных металлов. Многокомпонентность объектов анализа, низкие концентрации металлических загрязнителей в рамках решения такого рода задач, обуславливают необ-

ходимость использования комбинированных методов анализа, включающих также и стадию концентрирования [11].

В течение многих лет на кафедре аналитической химии проводятся исследования по определению металлов с помощью иммобилизованных на полимерные носители органических реагентов [6]. Для детектирования полученных на носителе комплексов используют спектроскопию отражения, спектрофотометрию, визуальную колориметрию и др. [13].

Одним из перспективных методов определения металлов в сложных по природе объектах является сорбционно-фотометрический метод анализа, позволяющий совмещать концентрирование металлов с последующим их определением на твердой матрице [9], что и было использовано в данном сообщении для определения ионов меди.

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура. Стандартный раствор меди готовили растворением соответствующей соли меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в бидистиллированной воде, титр которого составил $T=1,0$ мг/мл [8].

Раствор органического реагента – 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин 3,6-дисульфокислый натрий (ПАР-соль) был приготовлен растворением необходимой навески препарата в бидистиллированной воде, концентрация которого была равна $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Буферные растворы готовили из соответствующих солей и кислот квалификации х.ч. [5]. Соли металлов и другие реагенты имели квалификацию х.ч.

или ч.д.а. и дополнительной очистке не подвергались, а их разбавленные растворы готовили разбавлением исходных бидистиллятом перед началом выполнения эксперимента.

Кислотность и основность растворов регулировали ацетатно-аммиачными буферными растворами, pH растворов измеряли на иономере И-130 и pH метр pH/mV/TEMP Meter P25 Eco Met Корейского производства. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-46, КФК-2, а спектр отражения на двухлучевом регистрирующем спектрофотометре UV-Vis SPECORD M-40.

В качестве носителя использовали волокнистый материал, синтезированный по методике [7]. Полиакрилонитрильный сорбент (СМА-1) использовали в форме диска диаметром 2 см и массой 20-30 мг. Промывали его смесью 50 мл 0,1 М HCl и 10 мл ацетона, затем погружали на 10 мин. в 10 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора органического реагента, после этого иммобилизованный сорбент хранили в чашках Петри во влажном состоянии. Содержание реагента в сорбенте устанавливали спектрофотометрически по изменению оптической плотности исходного раствора реагента при 440 нм до и после иммобилизации.

Характеристики иммобилизованного реагента определяли в статическом режиме. Носители помещали в стакан с исследуемым раствором и при небольшом слабом перемешивании выдерживали определенное время. Аналитическим сигналом служило изменение коэффициента диффузного отражения дисков ИМПАР с ионами меди при 540 нм (табл.1).

Таблица 1.

Спектрофотометрические характеристики ИМПАР

$\lambda_{\text{R, нм}}$	$\lambda_{\text{MeR, нм}}$	Me:R	pH	Время иммобилизации, мин.	Концентрация реагента на носителе, М
440	540	1:1	2,5-3,5	8	$1,0 \cdot 10^{-4}$

В работе был использован сорбент двух типов, исходный (бежевого цвета) и иммобилизованный реагентами (окрашенный). Изменение окраски вследствие комплексобразования на твердой фазе детектируется как инструментальным способом, так и визуально.

Обсуждение полученных результатов

В качестве носителя для иммобилизации 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин 3,6-дисульфокислого натрия опробованы различные полимерные носители

на основе полиакрилонитрила (синтезированные на кафедре химии полимеров НУУз), модифицированные гидроксиламином (МХ-1 и СМА-1), гексаметилендиамином (СМА-2), этилендиамином (СМА-3). Установлено, что максимальный аналитический сигнал получается при иммобилизации реагента на сорбенте СМА-1. Поэтому для дальнейших исследований выбрана система полиакрилонитрильное волокно СМА-1: ПАР (табл.2).

Таблица 2.

Выбор сорбента для иммобилизации органического реагента

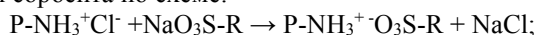
Сорбент	ΔR	Сорбент	ΔR
Анионит ТМ (АН-1)	0,35	МХ-1	0,39
		КУ-28	0,23
СМА-2	0,41	Нитрон	0,31
ПАН КДМ	0,40	СМА-1	0,33

Волокно СМА-1 получено действием гидроксиламина сернокислого в присутствии гидразина на полиакрилонитрильное (ПАН) волокно [3]. Полученный модифицированный полимер не растворяется в

органических растворителях ПАН, что свидетельствует о достаточно хорошей сшивке гидразином. Степень превращения оценивали определением СОЕ образцов по хлористоводородной кислоте, СОЕ для СМА-1 достигает 3,5-5,5 мг-экв/г.

В ИК-спектрах исследованных органических реагентов имеется ряд характерных полос, соответствующих их ФАГ. В спектрах ПАР-соли проявляются полосы в областях $3200-3500\text{ см}^{-1}$, $1500-1630\text{ см}^{-1}$, $1200-1300\text{ см}^{-1}$ и $800-1030\text{ см}^{-1}$, относящихся к валентным и деформационным колебаниям $-\text{OH}$, $=\text{NH}$, $-\text{N}=\text{N}-$ и $-\text{SO}_3\text{H}$ [2].

При иммобилизации же органических реагентов на поверхности сорбентов в их ИК-спектрах происходит значительное изменение в соответствии с составом и структурой нанесенных веществ. В спектре иммобилизованной системы СМА-2-ПАР наблюдаются смещения полос в области 3448 , 2855 , 1648 , 1138 см^{-1} , соответствующих $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ и $-\text{SO}_3\text{H}$ группам. очевидно, что сульфогруппы реагента вступают в реакцию с ионизированной аминогруппой сорбента по схеме:



где P- полимерный фрагмент, R-SO₃Na- исследуемый реагент.

Полосы поглощения в области 2928 см^{-1} свидетельствуют об образовании межмолекулярных водородных связей. При комплексообразовании меди с ИМПАР смещение полос поглощения происходит в области $1580-1600$, 3200 и 1226 см^{-1} ($\Delta\nu=14-30\text{ см}^{-1}$) и появляется новая полоса поглощения в области $700-900\text{ см}^{-1}$, характерная для связи $-\text{O-Me}$ [10].

Для установления возможности сорбционно-фотометрического метода определения меди к анализу реальных объектов были составлены сложные модельные смеси разных сочетаний, имитирующие различные по природе воды. Некоторые из полученных нами данных по определению меди в искусственных смесях представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Результаты сорбционно-фотометрического определения меди в сложных модельных смесях (P=0,95; n=5)

Состав анализируемой смеси, мкг	Найдено Cu, мкг ($\bar{x} \pm \Delta X$)	S	S _r
Cu(10,0)+ Co(10,0);	10,01±0,35	0,01	0,03
Cu(1,0)+Pb(2,0)+Zn(15,0);	0,94±0,09	0,08	0,08
Cu(2,0)+Pb(1,0)+ Fe(4,0);	1,96±0,18	0,16	0,08
Cu(2,0)+Pb(1,0)+Cr(1,0);	2,04±0,21	0,19	0,10
Cu(1,0)+Pb(1,0)+ Fe(13,0)+Cr(10,0);	1,04±0,12	0,11	0,11
Cu(5,0)+Pb(3,0)+Fe(15,0)+Mn(10,0);	4,88±0,68	0,59	0,12
Cu(3,0)+Pb(0,5)+Cd(2,0)+Cr(10,0)+Fe(30,0);	3,12±0,63	0,55	0,17
Cu(10,0)+Fe(5,0)+Zn(15,0)+Co(2,0+)+Al(10,0)+ Ni (10,0).	9,82±0,13	0,25	0,14

Как видно из данных таблицы, сорбционно-фотометрическое определение меди с использованием иммобилизованных реагентов в модельных бинарных, тройных и более сложных смесях вполне возможно, причем относительное стандартное отклонение (S_r), не превышает 0,17, что свидетельствует о хорошей правильности и воспроизводимости разработанных методик.

На основе полученных нами данных разработаны методики определения меди с помощью иммобилизованных ОР в различных водах. Предлагаемые методики выгодно отличаются от таковых, проведенных в растворе; поскольку они значительно расширяют интервал кислотности комплексообразования, повышают чувствительность определения за счёт концентрирования и значительно улучшают избирательность.

Список литературы:

1. Амелин В.Г., Третьяков А.В. Ткани из искусственных и натуральных волокон с иммобилизованными реагентами в химических тест-методах анализа // Журн. аналит. Химии, 2006. - Т.61, №4. - С. 430-435.
2. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир 1971. - 318 с.
3. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высш.шк., 1971. - С.214-234.
4. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Химия. 1962. - С. 213-214.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1971. С. 230-238.
6. Мулдахметов З.М., Сманова З.А. Иммобилизованный на полимерные материалы аналитический реагент ААНС-2,6 для экспрессного определения ртути // Известия НАН РК. Серия химическая, 2009. - №5. - С.51-54.
7. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. - С.198-208.
8. Поляков Е.В., Егоров Ю.В. Современные методы определения физико-химического состояния микроэлементов в природных водах // Успехи химии. - М., 2003. - № 11. - С.1103 – 1114.
9. Саввин С.Б., Кузнецов В.В., Шереметьев С.В., Михайлова А.В. Оптические химические сенсоры для анализа жидкостей // Росс. хим. журн., 2008. - Т.ЛII, №2. - С.7-17.

10. Сманова З.А. Применение ИК-спектроскопии для определения механизма иммобилизации реагентов трифенилметанового ряда // III-Международная конференция по молекулярной спектроскопии. Самарканд, 2006. - с.96-97.
11. Сманова З.А. Сорбционно-фотометрическое определение ртути с помощью 1-(5-метил-2-пиридилазо-)-5-диэтиламинофенола// С.-Петербург. Химическая промышленность, 2009. - Т.86, №4. - С.207-210.
12. Smanova Z.A., Gafurova D.A., Savchikov A.V. Disodium 1-(2-Pyridylazo)-2-oxynaphthalene-3,6-disulfonate: An Immobilized Reagent for Iron(III) Determination // Russian Journal of General chemistry, 2011. - Vol.81, N4.- p.739-742.
13. Smanova Z.A., Nurmukhammadov J., Tojimukhamedov H., Inatova M.S. Synthesis new nitrosonaphtols and their application in analytical chemistry // The Advanced Science Open Access Journal. Chemical Engineering, 2013. - V.13-18.1, N312. - P. 32.