



УДК: 543.43: 546.3:54.412.2

Хикмат БОБОЖОНОВ,

д.ф. (PhD) по х.н старший преподаватель университета общественной безопасности
Республики Узбекистана Министерство внутренних дел Республики Узбекистан

Хилола УСМАНОВА,

д-р. хим. наук, доц., Университет Общественной безопасности Республики Узбекистан,
E-mail: ximik_usmanova@mail.ru

Зулайхо СМАНОВА,

д-р хим. наук, проф., Национальный университет Узбекистана
E-mail: smanova.chem@mail.ru

Азим ЯНГИБАЕВ,

д.ф. (PhD) по х.н. старший преподаватель Национального университета Узбекистана
E-mail: a.yangibaev@mail.ru

Шохжахон ЯНГИБАЕВ,

студент Национального университета Узбекистана
E-mail: a.yangibaev@mail.ru

На основе рецензии доцента НУУз Рузметова У.У

USE OF IMMOBILIZED ERIOCHROME RED B FOR SORPTION-SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF TOXIC METALS IN WATERS

Abstract

Optimum conditions of immobilization of eryochrome red B on polymer carriers were studied. The positive aspects of immobilization with chemical analytical properties were shown. The optimal conditions for complex formation of eryochrome red B with lead, zinc, and beryllium were selected. A new organic carrier system was proposed for solid-phase sorption-luminescence determination of lead, zinc, and beryllium in natural and wastewater

Key words: Eriochrome red B, immobilization, sorption-luminescence determination, lead, zinc, beryllium

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИММОБИЛИЗОВАННОГО ЭРИХРОМА КРАСНОГО В ДЛЯ СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДАХ

Аннотация

Изучены возможность и найдены оптимальные условия иммобилизации эриохрома красного В на полимерные носители. Показан положительный эффект иммобилизации на химико-аналитические свойства. Установлены оптимальные условия комплексообразования эриохрома красного В со свинцом, цинком, бериллием. Предложены новые системы органический реагент-носитель для твердофазного сорбционно-люминесцентного определения свинца, цинка и бериллия в природных и сточных водах.

Ключевые слова: эриохром красный В, иммобилизация, сорбционно-люминесцентное определение, свинец, цинк, бериллий.

SUVDA ZAHARLI METALLARNI SORPTION SPEKTROSKOPIK ANIQLASHDA IMMOBILIZATSIYALANGAN ERIXROM B QIZILINI QO'LLANILISHI

Annotatsiya

Polimer tashuvchilarga erixrom B qizilining immobilizatsiya qilishning optimal sharoitlari o'rganildi. Kimyoviy analitik xossalari immobilizatsiyaning ijobiy tomonlari ko'rsatildi. Erixrom B qizilining qo'rg'oshin, rux, berilliy bilan kompleks hosil qilishining optimal sharoitlari tanlandi. Tabiiy va oqava suvlarda qo'rg'oshin, rux, berilliy qattiq fazali sorbsion-lyumensent aniqlash uchun organik tashuvchi sifatida sistema taklif qilindi.

Kalit so'zlar: erixrom B qizil, immobilizatsiya, sorbsion-lyumensent, qo'rg'oshin, rux, berilliy.

Введение. Глобальной экологической проблемой XXI века является загрязнение объектов окружающей среды, поэтому всё большую актуальность приобретает постоянный контроль за состоянием природных объектов, включающих различные типы вод, воздушный бассейн, почву, растения, биологические объекты [1-4]. Приоритетным является контроль за содержанием токсичных металлов. В связи с этим важной задачей является разработка методик, позволяющих экспрессно, надёжно и селективно определять токсиканты в водах.

Одним из перспективных с точки зрения общего направления развития современной аналитической химии интенсивно развивающихся методов определения металлов является сорбционно-люминесцентный метод, позволяющий совмещать концентрирование с последующим определением металлов на твердой матрице [5-10]. В работах последних лет показана перспективность применения приема иммобилизации органических реагентов для улучшения их химико-аналитических параметров и создания на их основе сенсоров [11-14].

Настоящая работа посвящена разработке новых экспрессных, высокочувствительных сорбционно-люминесцентных методик определения бериллия, свинца и цинка в природных и сточных водах с использованием иммобилизованного эриохром красного В.

Экспериментальная часть Стандартные растворы бериллия и цинка с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением соответствующей навески металлов (квалификации «х.ч.» в разбавленной (1:1) хлористоводородной кислоте «о.с.ч.» по [15]. Стандартный раствор свинца с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением металла высокой чистоты в HCl и HNO₃ «о.с.ч.» [15]. Серию буферных растворов готовили из 1 М растворов CH₃COOH, HCl, NaOH, NH₃, CH₃COONa. Рабочие растворы готовили соответствующим разбавлением бидистиллятом исходного стандартного раствора. Рабочие растворы готовили соответствующим разбавлением бидистиллятом исходных стандартных растворов металлов. 1x10⁻³ молярные растворы эриохром красного В готовили растворением точных навесок препаратов в воде. Использовали свежеперегнанные и очищенные по [16] растворители и бидистиллят, деионизированную воду, предварительно проверенные на отсутствие свечения.

Аппаратура. Электронные спектры поглощения исследуемых растворов реагентов и их комплексных соединений с ионами исследуемых металлов снимали на двухлучевом регистрирующем спектрофотометре UV-Vis SPECORD M-40, оснащенный приставкой диффузного отражения. Спектры возбуждения и люминесценции регистрировали на спектрографе ИСП-51 со стеклянной оптикой и УФ спектрофлуориметре Agilent Cary Eclipse. pH-растворов контролировали на потенциометре И-130. ИК спектры реагента, носителя и иммобилизованного органического реагента регистрировали на спектрометре «Avatarsystem 360 FT-IR» фирмы «Nikolet Justrument Corporation» (США), а также на приборе «SPECORDUR-10».

Методика определения оптимальной «нагрузки» носителей: к 0,4 г носителя добавляли выбранное количество буфера с соответствующим pH и 636 мкг эриохром красного В, доводили общий объем водой до 5 мл, перемешивали в течение 5-15 минут и центрифугировали со скоростью 3000 об/мин. После чего отбирали аликвотную часть раствора «над осадком» (1,0-2,0 мл), добавляли 4,0 мл буферной смеси с соответствующим pH. Оптическую плотность измеряли при максимуме поглощения растворов, в кювете с L=1см. Концентрацию определяли по градуировочному графику и пересчитывали на один грамм носителя.

Результаты и их обсуждение. Изучено комплексообразование эриохром красного В с ионами бериллия, свинца и цинка. Комплексообразование изучалось методом ИК- и люминесцентной спектроскопии, спектрофотометрическим и другими методами, а также кванто-химическими расчётами.

В результате проведенных исследований были установлены спектрально-люминесцентные, химико-аналитические характеристики и кислотно-основные свойства реагентов, оптимальные условия комплексообразования флуоресцирующих комплексов (см. рисунок 1) [17].

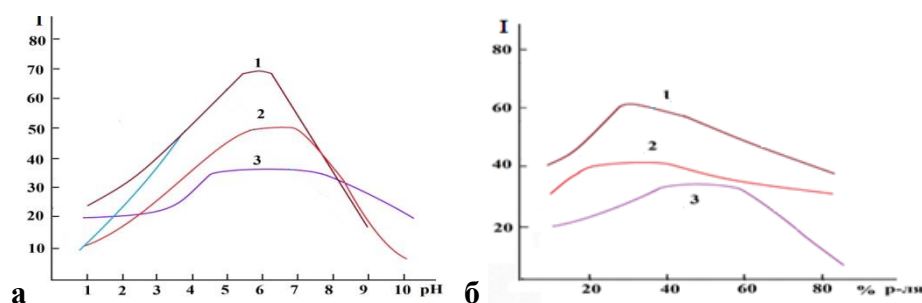


Рис.1. Зависимость интенсивности флуоресценции комплексов от различных факторов: а) от pH среды; б) от присутствия растворителя; 1 – Pb-R; 2 – Zn-R; 3 – Be-R

Исследование спектрально-люминесцентных характеристик комплексных соединений исследуемых органических реагентов с ионами металлов показало, что наблюдается изменение спектральных характеристик поглощения и люминесценции комплексных соединений относительно реагента, а также возрастание интенсивности свечения, что свидетельствует о том, что образование комплексных соединений сопровождается существенной перестройкой основного флуорогена, что все комплексы интенсивно флуоресцируют и могут быть применены в качестве аналитических форм для люминесцентного определения соответствующих элементов. Результаты изучения условий иммобилизации и «нагрузки» носителя реагентом сведены в таблицу 1.

Таблица 1.

Оптимальные условия иммобилизации исследуемых реагентов					
Реагент	Носитель	pH среды	Объем буферной смеси, мл	«Нагрузка» носителя мкг/гр	Время контак-та, мин
Эриохром красный В	Molselect 72 G-15	3,5-5,0	4,00	636,00	5

Для суждения о механизме иммобилизации органического реагента на носителе были использованы данные кванто-химических расчетов, ИК-спектроскопического и спектрально-люминесцентного исследований. Полученные данные ИК-спектроскопического исследования указывают на образование многочисленных межмолекулярных водородных связей гидроксильных групп носителя с сульфогруппами оксиазосоединения.

Неизменность спектрально-люминесцентных характеристик иммобилизованного эриохром красного В по сравнению с реагентом в растворе подтверждает предположение об образовании водородных связей, особенно принимая во внимание установленные изменения протолитических свойств реагентов при иммобилизации.

Результаты ИК-, люминесцентной спектроскопии, а также кванто-химических расчетов позволили предложить

возможный механизм иммобилизации оксиазореагента на полидекстрановые носители за счет водородных связей между гидроксильными группами носителя и сульфогруппами реагента.

Сравнение оптимального значения кислотности исследуемых металлов с иммобилизованным реагентом относительно растворов показывает смещение оптимального pH в кислую область для комплексов иммобилизованных реагентов на 1-2 единицы pH. Это связано с усилением протонодонорных свойств комплексообразователей в условиях иммобилизации. Важно отметить, что доля органической фазы в результате иммобилизации реагентов уменьшилась в 60 раз для комплекса бериллия, в 1,5-2 раза для комплексов свинца и цинка. Время развития флуоресценции сократилось для всех комплексов, т.е. увеличилась экспрессность разработанных методик (см. таблицу 2).

Приведен ряд возрастания значений квантового выхода люминесценции (ϕ) комплексов исследуемых ионов металлов с органическими реагентами в зависимости от увеличения $\lg\beta$ комплексов: $R-Pb < R-Zn < R-Be$. Приведенные значения констант устойчивости комплексов находятся в удовлетворительной корреляции ($R^2=0,97$) с ионным радиусом металлов, что подтверждает их правильность (см. рисунок 2).

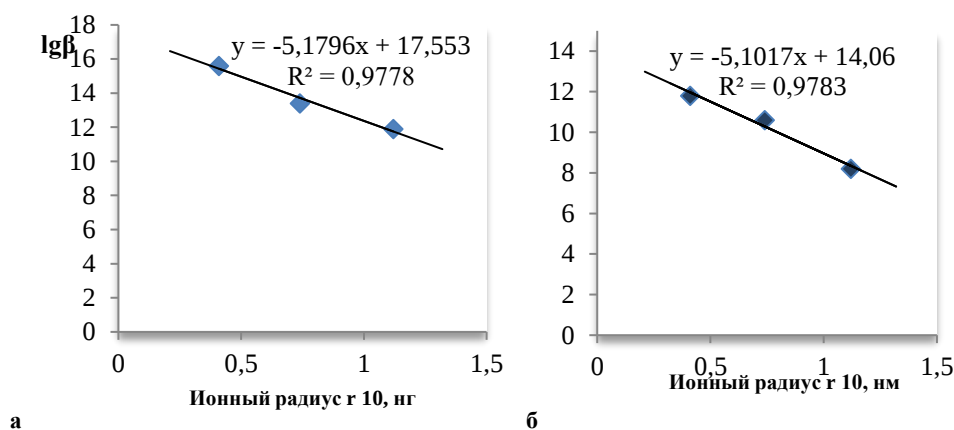


Рис.2. Корреляционная зависимость $\lg\beta$ от ионного радиуса для ряда комплексов $R-Pb < R-Zn < R-Be$ в растворе (а) и в иммобилизованном состоянии (б)

Ценность аналитических форм в люминесцентном анализе определяется фотоиндуцированным изменением донорно-акцепторных свойств комплексообразующих групп люминофоров, которое является отражением перераспределения электронной плотности в возбужденном состоянии, изменения зарядов на атомах, образующих химические связи с ионами металлов. Естественно, что чем больше величина фотоиндуцированных изменений, тем выше реакционная способность, значительнее различия прочностей образующихся металл-хелатных связей в возбужденных комплексных соединениях.

Учитывая вышеизложенные данные, можно заключить, что влияние возбуждения приводит к значительному улучшению химико-аналитических параметров оксиазосоединений в возбужденном состоянии на твердой матрице.

Результаты проведенных исследований позволили провести сопоставление метрологических параметров определения исследуемых металлов. Показано, что чувствительность определения исследуемых металлов с применением иммобилизованного реагента снижена: для бериллия в 5-13 раз; для свинца в 8-10 раз, для цинка в 16-41 раз по сравнению с определением бериллия, свинца, цинка предлагаемыми реагентами в растворе.

Таблица 2.

Сопоставление параметров методик определения ионов бериллия, свинца, цинка с эриохром красным В в растворе и в иммобилизованном состоянии

Комплекс	pH		% об. органической фазы		ПРО, нг		Время развития флуор., мин.	
	R-Me	R _{имм} -Me	R-Me	R _{имм} -Me	R-Me	R _{имм} -Me	R-Me	R _{имм} -Me
R-Be	5,5-7,5	3,5-7,0	60	-	8,0	0,6	10	-
R-Pb	5,5-6,5	3,5-5,0	28,5	14,2	7	0,7	10	5
R-Zn	5,5-7,5	3,0-5,5	20	15	12,0	1,6	20	5

Показано положительное влияние иммобилизации на избирательность реакций оксиазосоединений. Особо следует подчеркнуть возможность определения исследуемых металлов в присутствии 500-1000 кратных количеств тушителей люминесценции, значительное улучшение селективности определения по отношению к сопутствующим элементам.

Результаты сравнения метрологических характеристик методик показали преимущества иммобилизации: повышение чувствительности и улучшение избирательности при иммобилизации органических реагентов.

Оценка конкурентоспособности разработанных сорбционно-люминесцентных методик показала, что разработанные методики по метрологическим характеристикам (правильность, воспроизводимость, избирательность, нижняя граница определяемых содержаний, предел обнаружения, экспрессность и др.) несколько не уступают давно известным и широко применяемым аналитическим методикам их определения, а полученные при этом результаты отличаются хорошей надежностью и достоверностью, что свидетельствует о высокой конкурентоспособности разработанных сорбционно-спектрометрических методик определения исследуемых металлов.

Разработанные методики количественного сорбционно-флуориметрического определения бериллия, свинца, цинка применены к анализу вод.

Результаты проведенных исследований приведены в таблице 3. Полученные результаты показали, что относительное стандартное отклонение при определении исследуемых металлов в объектах окружающей среды и пищевых продуктах не превышает 0,12, что свидетельствует о том, что разработанные сорбционно-люминесцентные методы отличаются высокой точностью и воспроизводимостью.

Предлагаемые сорбционно-люминесцентные методы с использованием иммобилизованных реагентов отличаются от аналогичных люминесцентных более низким пределом обнаружения, а также более высокой избирательностью по отношению к сопутствующим элементам в исследуемых образцах.

Таблица 3.

Результаты определения бериллия в образцах природных и сточных вод промышленных зон иммобилизованными реагентами
n = 5 P = 0,95 Vобщ = 100 см³

Анализируемый образец	Реагент-металл	Найдено бериллия (x+Ax), г/л по градуировочному графику	Sr	Найдено металла контрольным методом ** x, г/л
Минеральная вода проба № 1	Be-R* ₁	(2,33+0,11) × 10 ⁻⁷	0,04	2,15 × 10 ⁻⁷
	Be-R* ₂	(2,36+0,16) × 10 ⁻⁷	0,06	
проба № 2	Be-R* ₁	(0,87+0,20) × 10 ⁻⁷	0,12	0,79 × 10 ⁻⁷
	Be-R* ₂	(0,84+0,08) × 10 ⁻⁷	0,03	

R* - иммобилизованный реагент

** - люминесцентный метод с морином

Закключение: Таким образом, проведенные исследования подтвердили значительное улучшение химико-аналитических параметров эриохром красного В и его реакций с ионами бериллия, свинца, цинка используя метод иммобилизации органического реагента на носителе, позволили установить закономерности улучшения и особенности кислотно-основных свойств реагентов и их комплексов, а также обосновать возможности их рационального и эффективного использования в неорганическом анализе для разработки сорбционно-люминесцентных методов определения бериллия, свинца и цинка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Филов В.А. Химические загрязнители окружающей среды, токсикология и вопросы информации // Рос. хим. журнал. -2004. -Т. 48. -№ 2. -С. 4-8.
2. Шачнева Е.Ю. Воздействие тяжелых токсичных металлов на окружающую среду // Научный потенциал регионов на службу модернизации. -2012. -№ 2 (3). -С. 127-134.
3. Онищенко Г.Г. О санитарно-эпидемиологическом состоянии окружающей среды // Гигиена и санитария. -2013. -№ 2. -С. 4-10.
4. Медведев И.Ф., Деревягин С.С. Тяжелые металлы в экосистемах // Саратов.: «Ракурс», -2017. -178 с.
5. 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 // Журн. аналит. химии. -2009. -Т. 64. -№ 4. -С. 360-364.
6. Madusmanova N.K., Smanova Z.A. Sorbtion-Spectroscopic determination of Cadmium ions // International J of Advanced Res Eng and tech. -2020. -V. 7. -Iss. 1. -P. 12621-12625.
7. Omar M.A., Badrel-Din K.M., Salem H., Abdelmageed O.H. Spectrophotometric and spectrofluorimetric methods for determination of certain biologically active phenolic drugs in their bulk powders and different pharmaceutical formulations // Spectrochimica Acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy. -2018. - V. 192. -P. 108-116.
8. Иванова Е., Тозорова О. Иммобилизованные органические реагенты и их применение в аналитической химии. // Изв. хим. Вып. АН. -1989. -№ 1. -С. 78-93.
9. Kocot K, Sitko R. Trace and ultratrace determination of heavy metal ions by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using graphene as solid sorbent in dispersive micro solid-phase extraction. Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy. -2014. -№ 94-95. -P. 7-13.
10. Золотов Ю.А. Вклад ученых СССР в развитие люминесцентного анализа // Журн. аналит. химии. -2014. -Т. 69. -№ 8. -С. 887-894.
11. Дидух С.Л., Лосев В.Н., Мухина А.Н., Трофимчук А.К. Неорганические оксиды с иммобилизованными феррозином и ференом С для сорбционно-спектроскопического определения железа (II) // Журн. аналит. химии. - 2018. -Т. 73. -№ 3. -С. 189-197.
12. Кулыгин Д.А. Особенности люминесценции // Международный научный журнал "Символ науки". -2016. -№ 12 (1). -С. 10-11.
13. Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. Иммобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей. // Усп. хим. -1997. -Т. 66. -№ 7. -С. 702-712.
14. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, -2002. -304 с.
15. Коростылев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Наука. -1981. - 202 с.
16. Вайсберг М., Проскауэр Э., Ридберг Дж., Тупс З. Органические растворители. -М.: Иностран.литер. -1958. -С. 120-145.
17. Сманова З.А., Усманова Х. Определение бериллия методом твердофазной спектроскопии. // Вестник НУУ № 3/2. Естественные науки. -2017. -С.469-471.