



УДК: 543.32.:669.26: 669.43

Уктам НУРИДДИНОВ,

Докторант, Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан

E-mail: nuriddin@gmail.com

Улугбек АХМАДЖОНОВ,

PhD, старший преподаватель, Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

E-mail: ahmadjonovulugbek97@gmail.com

Хилола УСМАНОВА,

Д-р. хим. наук, доц., Университет Общественной безопасности Республики Узбекистан, Ташкент, Узбекистан

E-mail: ximik_usmanova@mail.ru

Зулайхо СМАНОВА,

д-р хим. наук, проф., Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, Ташкент, Узбекистан

E-mail: smanova.chem@mail.ru

Азим ЯНГИБАЕВ,

PhD, доцент, Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека, Ташкент, Узбекистан

E-mail: a.yangibaev@mail.ru

На основе рецензии доцента НУУЗ У.Рузметова

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ РТУТИ, СВИНЦА И КАДМИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИММОБИЛИЗОВАННОГО АРСЕНАЗО III

Аннотация

Изучено взаимодействие ионов ртути, свинца и кадмия с использованием иммобилизованного арсеназо III, иммобилизованным в полиакрилонитрильную матрицу. Оптимизированы условия иммобилизации и комплексообразования. Комплексообразование данных металлов исследовано ИК-спектроскопическим методом и доказано, что функционально-активные группы участвуют в образовании комплексов.

Ключевые слова: полиакрилонитрильную матрицу, функционально-активные группы, иммобилизованными, ИК-спектроскопическим методом ионов ртути, свинца и кадмия, арсеназо III, комплексообразования.

SIMOB, QO'RG'OSHIN VA KADMIY IONLARINING IMMOBILLASHTIRILGAN ARSENAZO III YORDAMIDA KOMPLEKS HOSIL BO'LISHINI SPEKTROSKOPIK TADQIQ QILISH

Annotatsiya

Simob, qo'rg'oshin va kadmiy ionlarining poliakrilonitril matritsasiga immobillangan arsenazo III bilan o'zaro ta'siri o'rganildi. Immobillash va kompleks hosil bo'lish sharoitlari optimallashtirildi. Mazkur metallarning kompleks hosil bo'lishi IQ-spektroskopik usulda tadqiq qilindi va funksional-faol guruhlarining kompleks hosil bo'lishida ishtirok etishi isbotlandi.

Kalit so'zlar: poliakrilonitril matritsasi, funksional-faol guruhlar, immobillangan, IQ-spektroskopik usul, simob, qo'rg'oshin va kadmiy ionlari, arsenazo III, kompleks hosil bo'lish

SPECTROSCOPIC STUDY OF THE COMPLEXATION OF MERCURY, LEAD AND CADMIUM IONS USING IMMOBILIZED ARSENAZO III

Annotation

The interaction of mercury, lead and cadmium ions with arsenazo III immobilized in a polyacrylonitrile matrix was studied. The conditions for immobilization and complex formation were optimized. The complexation of these metals was investigated by IR spectroscopy, and it was proven that functionally active groups take part in complex formation.

Keywords: polyacrylonitrile matrix, functionally active groups, immobilized, IR spectroscopy, mercury, lead and cadmium ions, arsenazo III, complexation

В современной аналитической практике широко применяют полимерные сорбенты, модифицированные различными функциональными группами [1-3]. Перспективность их использования связана с высокой избирательностью и эффективностью при количественном концентрировании элементов. Характерным отличием модифицированных полимерных сорбентов с иммобилизованными на них органическими реагентами является наличие в полимерной матрице химически активных групп, способных взаимодействовать с ионами тяжелых металлов с образованием комплексных соединений. Свойства сорбентов связаны с природой введенных в матрицу функционально-аналитических групп (ФАГ). В определенной степени они также зависят от природы элемента и условий сорбции [4-7].

В настоящей работе обсуждены результаты изучения комплексообразования ионов кадмия, свинца и ртути с иммобилизованным реагентом арсеназо, имеющим в своем составе различные по электронной природе заместители.

Химизм взаимодействия в гетерогенных системах сорбент-элемент сложен в изучении, так как весьма ограничен круг методов исследования таких систем по сравнению с гомогенными. Химизм сорбции в подобных системах обусловлен такими факторами, как структура и свойства ФАГ в молекуле иммобилизованного реагента. Современные ИК-спектроскопические методы позволяют определить какие ФАГ сорбента при взаимодействии ионом металла образуют

комплексы, изучить ионное состояние металла в условиях сорбции, а также установить корреляционные зависимости между свойствами сорбента и аналитическими параметрами сорбции. Все эти данные позволяют получить представление о химизме сорбции и о природе образующегося комплекса [9-12].

Целью работы явилось изучение комплексообразования железа с иммобилизованным арсеназо III на полимерном носителе и ИК-спектроскопическое исследование образования комплексов.

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура. Исходный раствор реагента 0,0005M готовили растворением точной навески его в дистиллированной воде. Стандартный раствор металлов 0,1 мг/мл готовили по стандартной методике [16,17]. Сорбент использовали в виде дисков $d=1,5$ см и массой 0,2 г.

Измерения навесок образцов проводили на аналитических весах ABS 120-4N (Китай). Для перемешивания раствора использовали мешалку "MS7-H550-S" (Китай). Для контроля кислотности среды использовали цифровой pH-метр "PHS-3E" (Китай). Шкаф сушильный, электрический лабораторный с регулятором температуры в диапазоне 30-150°C по ТУ 16-531-639.

ИК-спектры иммобилизованных волокон изучали с помощью ИК спектроскопии, полученных на ИК-Фурье спектрометре Bruker (Германия). Количество закрепленного реагента и комплексов изучали отражательной спектроскопией на приборе "Eye - One Pro мини-спектрофотометр" (Китай).

Методика определения. В конические колбы ёмкостью 50 мл помещали 5 мл анализируемого раствора с содержанием металла 40 мкг/мл., опускали туда носитель массой 0,2 г с иммобилизованным на него реагентом. Затем измеряют коэффициент диффузного отражения и по градуировочному графику находят содержание анализируемого металла. Сорбцию реагента рассчитывали по формуле $a = (c-[c])v/m$ (моль/г), где c и $[c]$ - начальная и равновесная концентрации реагента в растворе, М; v - объём раствора, л; m - масса волокна, г.

Исследованы условия иммобилизации реагента арсеназо III на полимерных сорбентах ПАН модифицированных различными группами (ППА-1, ППФ-1) синтезированных из местного сырья [13]. Оптимальные условия иммобилизации реагента Арсеназо III на носителях приведены в таблице 1.

Таблица 1. Оптимальные условия Арсеназо III иммобилизации органического реагента ($m_n=0,2$ гр.)

Носитель	pH	Объём буферной смеси, мл	Максимальное поглощение, нм	Время иммобилизации, мин.
ППА-1	pH<4	5	490	4-5
ППФ-1	pH<4	5	540	4-5

Условия комплексообразования ионов свинца (II), кадмия (II), ртути (II) с иммобилизованным реагентом Изучено влияние длины волны поглощения света, кислотности раствора, буферного раствора и времени, концентрации металла на комплексообразование иммобилизованного органического реагента Арсеназо III с ионами свинца, кадмия и ртути и на основе оптимизированных условий исследовано комплексообразование ИК-спектроскопическим методом.

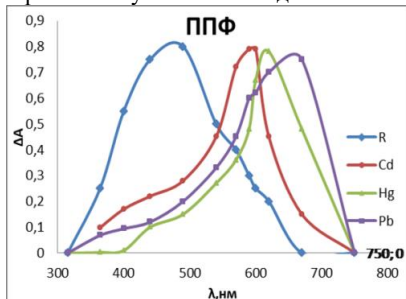


Рис.1. График зависимости оптической плотности ионов ртути (II) с Арсеназо III иммобилизованной на волокне ППФ-1 от длины волны ($l=2$, $T=25$ °C, $m_{\text{сорбент}}=0,2000$ г).

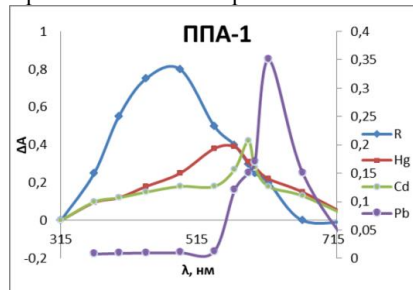


Рис.2. График зависимости оптической плотности ионов ртути (II) с Арсеназо III иммобилизованной на волокне ППА-1 от длины волны ($l=2$, $T=25$ °C, $m_{\text{сорбент}}=0,2000$ г).

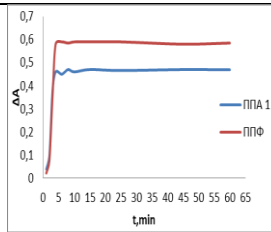
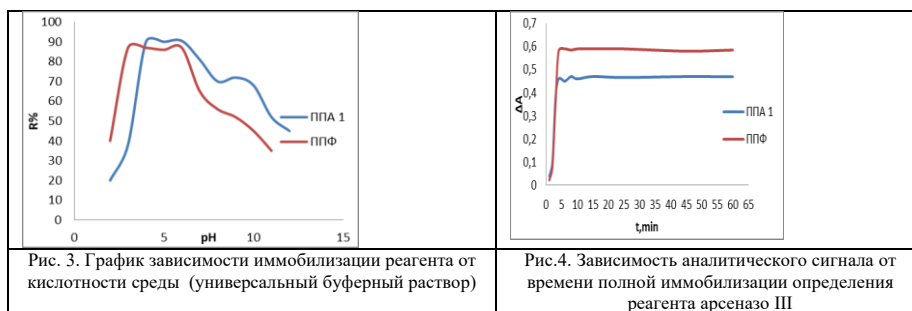
Таблица 2. Спектральные характеристики реагента Арсеназо III, иммобилизованного на сорбентах ППА-1 и ППФ-1, и его образование с ионами металлов арсеназо III и комплекса с Me^{2+} иммобилизованным реагентом

ППА-1						
R	IMR+Hg	IMR+Cd	IMR+Pb	$\Delta\lambda_{Hg}$	$\Delta\lambda_{Cd}$	$\Delta\lambda_{Pb}$
490	570	590	620	80	100	130
pH	1-2	3-7,5	3-6			
ППФ-1						
R	IMR+Hg	IMR+Cd	IMR+Pb	$\Delta\lambda_{Hg}$	$\Delta\lambda_{Cd}$	$\Delta\lambda_{Pb}$
540	620	600	670	80	60	130
pH	1-2	3-6	4-6			

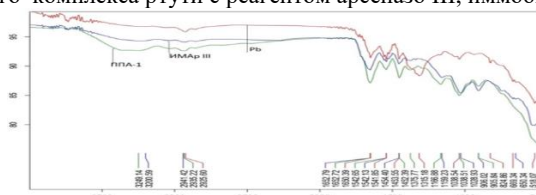
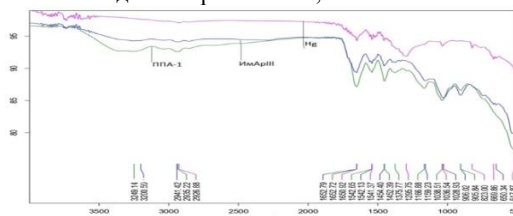
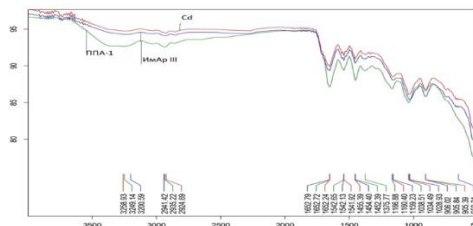
Из приведенных данных рис 3 видно, что хорошие результаты могут быть получены при иммобилизации реагента арсеназо III на ППА-1 арсеназо III в диапазоне pH от 4-6 и для ППФ-1 в диапазоне pH 3-5. В по следующих работах использовался буфер, который имел pH=4 для ППА 1, pH=5 для ППФ-1.

Изучено влияние среды на иммобилизацию реагента арсеназо III на волокнистых сорбентах ППА-1 и ППФ-1 (рис.

3)



Анализ спектров поглощения и отражения реагента Арсеназо III показывает (рис. 1-2), что наблюдается аналогия в данных спектрах. Смещение максимумов поглощения на 10-20 нм связано с различной диссоциацией реагентов в разных средах. Для обнаружения ионов ртути, свинца и кадмия необходимо проводить реакцию в сильной и слабощелочной среде, так как в других средах происходят необратимые процессы, в результате чего нет возможности получения необходимого аналитического сигнала.



Строение комплексов свинца, кадмия и ртути с иммобилизованным арсеназо III, механизм иммобилизации на носителях были доказаны по результатам ИК и электронных спектров. ИК- спектры реагентов и их комплексов с ионами металлов были получены на приборе Avatar-300 в диапазоне частот 400–4000 cm^{-1} (рис. 5-7).

На основании результатов ИК-спектроскопии составлены приближенные структурные формулы и строение комплексов свинца (II), кадмия (II) и ртути (II) с иммобилизованным арсеназо III.

При изучении влияния различных ФАГ и ААГ исследуемого реагента, установлено, что функционально активные группы сохраняют свои селективные свойства даже при иммобилизации органических реагентов на волокно ППА-1. Полученные результаты представлены в таблице 3,4.

Таблица 3. Иммобилизация реагента Арсеназо III в волокне ППА-1 и характеристические частоты комплексообразования ионов металлов в ИК-спектрах (cm^{-1})

Функциональные группы	$V_{\text{ППА-1}}, \text{cm}^{-1}$	$V_{\text{HMR}}, \text{cm}^{-1}$	$V_{\text{комплекс}}, \text{cm}^{-1}$		
			$V_{\text{комплекс Cd}}, \text{cm}^{-1}$	$V_{\text{комплекс Pb}}, \text{cm}^{-1}$	$V_{\text{комплекс Hg}}, \text{cm}^{-1}$
-OH	2923	2981	2943,5	2959,6	2981,5
-N=	1655,3	1663,4	1661,2	1662,6	1619,7
-SO ₃ H	-	1356,4	-	-	1306,3
-C≡N	2239	2324,2	-	2113	2242
-COOH	1132	1159,4	1159	-	-
C-Cl	903,74	946,72	905,71	906,32	954,96
(HO) ₂ -	-	749,28	751,1	746,52	770,92
-OMe	-	-	667,81	613,21	825,23

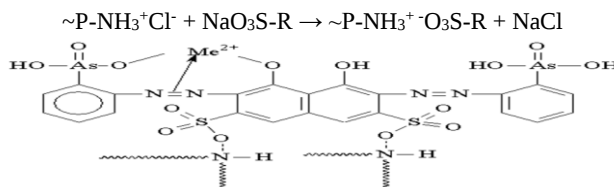
Таблица 4. Иммобилизация реагента Арсеназо III в волокне ППФ-1 и характеристические частоты комплексообразования ионов металлов и в ИК-спектрах (cm^{-1})

Функциональные группы	$V_{\text{ППА-1}}, \text{cm}^{-1}$	$V_{\text{HMR}}, \text{cm}^{-1}$	$V_{\text{комплекс}}, \text{cm}^{-1}$		
			$V_{\text{комплекс Cd}}, \text{cm}^{-1}$	$V_{\text{комплекс Pb}}, \text{cm}^{-1}$	$V_{\text{комплекс Hg}}, \text{cm}^{-1}$

-OH	2924	2983	2932,2	2939,4	2981,5
-NH деформ	2853,5			3265,4	
-SO ₃ H	1643,3	1658,2	1662	1655,8	1649
-C≡N	-	1379,2	1379,2	1375,2	1379,2
	2242,2	2325,3	-	2242,3	-
		2078,5			-
-C=O	-	1159,4	1159	-	-
C-Cl	973,92	-	973,73	909,72	907,07
O-As=	-	751,23	-	-	-
-OMe	-	-	538	478,4	550

По результатам исследования и сравнения спектров нативных и иммобилизованных реагентов установлено, что функционально активные группы, отвечающие за комплексообразование в иммобилизованном и нативном реагенте, сходны и сохраняют свою структуру в иммобилизованном состоянии.

Установлено, что сульфогруппа в арсеназо III, реагирует с ионизированными аминогруппами сорбентов по следующей схеме:



Исследована зависимость количества ионов металлов в комплексе, образованном иммобилизованным реагентом арсеназо III с ионами Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} .

Установлено, что ион Pb^{2+} с реагентом арсеназо III, иммобилизованным на волокнистый сорбент ППА-1, содержит до 500 мкг, для Cd^{2+} до 40 мкг, для Hg^{2+} до 50 мкг и подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера.

Авторы выражают свою глубокую благодарность профессору Д.А.Гафуровой и доценту Д.Н.Шахидовой за предоставленные волокнистые сорбенты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Usmanova Kh. U., Bobojonov, Kh. Sh., Smanova, Z.A., Akhmadjanov, U.G., Gafurov A. Priority toxic metals arsenic, cadmium, mercury, and lead in ecosystems: A review of sources, toxicity, and regulatory approaches // *Chemical Review and Letters* Open source preview, 2025, 8(5), pp. 883–902.
2. Nurmukhammadov Zh.Sh., Smanova, Z.A., Tadzhimukhamedov, Kh.S., Inatova M.C. Synthesis and properties of a new analytical reagent, 2-hydroxy-3- nitrosonaphthalene-1-carbaldehyde // *Russian Journal of Organic Chemistry* Open source preview, 2014, 50(6), pp. 895–897.
3. Diem-Tran, Phan Thi, Ho, Tue Tam, Tuan, Nguyenvan, Pham-The, Hai, Viet Cuong, Le Canh Stability Constant and Potentiometric Sensitivity of Heavy Metal–Organic Fluorescent Compound Complexes: QSPR Models for Prediction and Design of Novel Coumarin-like Ligands // *Toxics* Open source preview, 2023, 11(7), 595.
4. Madusmanova N.K., Khalilova L.M., Gafurova D.A., Smanova Z.A., Zhumaeva E.Sh., Tozhimukhamedov Kh.S. Nitrosonaphthol Derivatives as Analytical Reagents for Cobalt Ions // *Journ. of Analyt. Chem.* – 2022. – V. 77. – No.1. – pp. 26–34.
5. Smanova, Zulayxo 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* Open source preview, 2011, 81(4), p.p 739–742.
6. Madusmanova N.K., Khalilova L.M., Jumaeva E.Sh., Smanova Z.A., Tozhimukhamedov Kh S. Nitrosonaphthol Derivatives as Analytical Reagents for Cobalt Ions // *Journal of Analytical Chemistry* Open source preview, 2022, 77(1), p.p.26–34.
7. Ruzmetov U.U., Mukhammadiyeva M., Orziqulov B.T., Smanova Z.A., Bekchanov D. Determination of zinc complexation with an immobilized reagent for the analysis of environmental objects // *Talanta* Open source preview, 2025, 287, 127526.
8. Ashirov M., Yusupova M.R., Akhmadjanov U.G., Baigenzhenov O. S., Berdimurodov E.T. Sulfarsazen-immobilized PPA Matrix as a New Efficient Analytical Reagent for Hg(II) Determination // *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research* Open source preview, 2023, 10(2), pp 135–148.
9. Ruzmetov U., Jumaeva E.Sh., Orziqulov B.T., Smanova Z.A. Determination of iron in water by flame atomic absorption spectrometry with sorption preconcentration Industrial Laboratory. Materials Diagnostics Open source preview, 2023, 89(12), pp 22–30.
10. Eshkobilova M. E., Smanova Z.A., Begimqulov J., Suvankulov, Sh., Abdurakhmanov E. Template Synthesis of Gas-Sensitive Nanocomposite Thin Surfaces Based on Metal Oxides for Natural Gas Detection Semiconductor // *Sensors A.I.P Conference Proceedings* Open source preview, 2024, 3244(1), 050007.
11. Smanova, Zulayxo A., Normatov Bektosh, Akhmadjanov, U. G., Baigenzhenov, Omirserik S., Hosseini-Bandegharai, Ahmad Sorption-spectrophotometric determination of bismuth ion (III) using immobilised xylenol orange on modified polyacrylonitrile // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* Open source preview, 2025, 105(17), pp 5859–5879.
12. Bobomurodova M.S., Ashirov M.A., Gafurova D.A., Shakhidova D.N., Khalilova L.M., Zhumaeva E.Sh. Polymer Sorbents from “Nitron Fiber Waste” // *NeuroQuantology.* – 2021. – V.19. – I.7. – pp.64-71.