СОРБЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МАРГАНЦА

Р.Х.Кутлимуротова, М.Ж.Жалилов, З.А.Сманова

Марганецнинг қаттиқ фазали сорбцион-спектрофотометрик аниқлаш усулини ишлаб чиқиш учун иммобилланган эриохром кўк-қора билан марганецнинг комплекс ҳосил бўлиши ўрганилди. Иммобилланиш ва комплекс ҳосил бўлишнинг оптимал шароитлари ўрганилди.

Калит сўзлар: *иммобилизация, комплекс ҳосил қилиш, сорбцион спектроскопия, марганец.*

Изучено комплексообразование ионов марганца с иммобилизованным эриохром-синечерным для разработки методики твердофазного спектрофотометрического определения марганца в искусственных смесях, иммитирующих реальные объекты. Найдены оптимальные условия иммобилизации и комплексообразования.

Ключевые слова: *иммобилизация, комплексообразование, сорбционная спектроскопия, марганец.*

Complex-formation of marganesium ions with immobilized eriochrom-iumbluu black has been investigated for elaboration of method of solid-phase spectrophotometrical determination of ions Mn^{+2} in natural objects. Optimal conditions of immobilization and complex-formation have been determined.

Kew words: *immobilization, complex-formation, sorbtion-spektroskopy, marganesium.*

В период научно-технического прогресса скорость антропогенного обмена необычайно возросла, и в глобальном масштабе стало ощутимым напряжение в этой системе.

Разработка чувствительных, надежных, простых и экономичных методов определения тяжелых и токсичных металлов является актуальной задачей современной аналитической химии.

В последние десятилетия наиболее интенсивно развиваются физические (прежде всего спектральные) методы анализа, отличающиеся высокими метрологическими характеристиками, производительностью и занимающие достойное место в анализе. Однако, многие отраслевые лаборатории ориентируются преимущественно на использование спектрофотометрии, что объясняется обеспеченностью соответствующей аппаратурой, экономичностью, а также простотой выполнения определения и надежностью [1-4].

В последнее время для улучшения метрологических характеристик методик, снижения нижних границ определяемых концентраций элементов стали чаще применять методы спектрофотометрии с использованием иммобилизованных органических реагентов (ОР) [5]. Применение этих реагентов позволяет сократить количество необходимых подготовительных операций таких, как сорбционное концентрирование с разделением, отделение мешающих примесей, спектрофотометрическое определение элементов без элюирования, то есть непосредственно на поверхности иммобилизованного органического реагента [6-8].

В качестве матрицы для иммобилизации органических реагентов в последнее время широко используют волокнистые материалы на основе полиакрилонитрила [9-12]. В отличие от других сорбентов полимерные волокна имеют высокоразвитую удельную поверхность, способность к регенерации, улучшенные кинетические характеристики [10].

Цель работы - изучение комплексообразования марганца с иммобилизованным эриохром сине-чёрным для разработки методики твердофазного спектрофотометрического определения марганца в природных объектах.

Экспериментальная часть

Формы нахождения ионов тяжелых металлов в растворе идентифицировали по электронным спектрам поглощения. Растворы ионов марганца, магния, кадмия, кальция, железа, цинка, свинца с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением соответствующих их хлоридов квалификации «х.ч.» в воде. Титры растворов устанавливали комплексонометрически [13].

Кислотность и основность растворов регулировали ацетатно-аммиачными буферными растворами, pH растворов измеряли на иономере И-130 и pHметре pH/mV/TEMP Meter P25EcoMet (Корея). Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-46, КФК-2, а спектры отражения на двухлучевом регистрирующем спектрофотометре UV–ViS SPECORD M-40. Инфракрасные спектры (ИК) реагентов, носителей и иммобилизованных ОР регистрировали на спектрометре «Avatar system 360 FT-IR» (США).

Аналитическим сигналом служило изменение коэффициента диффузного отражения носителей с иммобилизованным эриохром-синечёрным при 680 нм (табл.1).

Таблица 1

Спектрофотометрические характеристики носителей с иммобилизованным эриохром сине-чёрным.

$\lambda_{R,}$ нм	$\lambda_{MeR,}$ нм	Me:R	pH	Время иммобилизации, мин.	Концентрация реагента на носителе, М
540	680	1:1	12-14	5	$2{,}0\times10^{-5}$

В качестве носителя для иммобилизации эриохром сине-черного опробованы различные полимерные носители на основе полиакрилонитрила СМА-1, модифицированного гексаметилендиамином. Степень превращения оценивали определением сорбционной объёмной емкости образцов по HCl, сорбционная объемная емкость для СМА-1 достигает 5,5-7,35 мг-экв/г [14, 15].

В ИК-спектрах, исследованных органических реагентов, имеется ряд характерных полос, соответствующих их функциональным аналитическим группам. В спектрах эриохром сине-черного проявляются полосы в областях 3200-3500 $см^{-1}$, 1200-1300$см^{-1}$ и 800-1030 $см^{-1}$, относящихся к валентным и деформационным колебаниям -OH, -N=N- и $-SO_3H$ групп [16-18].

Сравнение спектров иммобилизованного реагента и исходного органического реагента показало, что функционально-аналитические группы, ответственные за комплексообразование в иммобилизованном и нативном реагенте аналогичны, что указывает на то, что структура реагента сохраняется и в иммобилизованном состоянии. 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-1-эриохром сине-черный наблюдаются смещения полос в области 2855, 1138 $см^{-1}$, соответствующие –OH, $-SO_3H$ группам. Очевидно, что сульфогруппы реагента вступают в реакцию с ионизированной аминогруппой сорбента по схеме [16]:

$$\sim P\text{-}NH_3^+Cl^- + NaO_3S\text{-}R \rightarrow \sim P\text{-}NH_3^{+\,-}O_3S\text{-}R + NaCl;$$

где P- полимерный фрагмент, $R\text{-}SO_3Na$- исследуемый реагент.

Полосы поглощения в области 2928 $см^{-1}$ свидетельствуют об образовании межмолекулярных водородных связей. При комплексообразовании марганца с иммобилизованным эриохром сине-черным смещение полос поглощения также происходит в области 1580-1600, 3200 и 1226 $см^{-1}$ ($\Delta н$=14-30$см^{-1}$) и появляется новая полоса поглощения в области 500-600 $см^{-1}$, характерная для связи –O-Me, отсутствующая в ИК-спектре реагента и отнесённая к колебаниям, ответственным за валентные колебания связи -O-Mn.

Спектры поглощения комплексов марганца с иммобилизованным реагентом на волокнистом сорбенте, соответствуют их спектрам в растворе. Максимумы поглощения комплексов, образующихся в полиакрило-нитрильной матрице и в растворе практически совпадают.

Таблица 2

Результаты влияния посторонних сопутствующих мешающих катионов на правильность и воспроизводимость определения марганца (C_{Mn} = 5,5 мкг/мл; X – сопутствующий компонент, P = 0,95)

[Mn] : [X]	Найдено Mn, мкг $(\bar{x} \pm \Delta X)$	N	S	S_r
Mn : Ca				
1 : 1	5,55 ± 0,32	4	0,35	0,063
1: 25	5,48 ± 0,22	5	0,30	0,055
1: 50	5,46 ± 0,25	4	0,26	0,047
Mn : Mg				
1: 50	5,49 ± 0,32	5	0,42	0,076
1: 100	5,51 ± 0,33	4	0,38	0,068
Mn : Cd				
1 : 50	5,52 ± 0,35	5	0,42	0,076
1 : 100	5,54 ± 0,22	5	0,37	0,068
Mn : Zn				
1 : 1	5,49 ± 0,24	4	0,28	0,051
1 : 25	5,53 ± 0,25	5	0,24	0,043
1 : 100	5,52 ± 0,18	4	0,25	0,043
Mn : Fe				
1 : 1	5,53 ± 0,24	5	0,33	0,061
1 : 25	5,52 ± 0,20	4	0,26	0,047
1 : 100	5,49 ± 0,26	5	0,35	0,063

Для выявления правильности и воспроизводимости метода определения марганца проведены анализы его различных количеств с параллельным повторением каждого определения (не менее четырех раз), результаты которых приведены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты проверки методики определения марганца иммобилизованным эриохром сине-черным в искусственных смесях, имитирующих реальные объекты (P=0,95)

№ пробы	Введено марганца, мкг/мл (`x ± DC)	Найдено марганца, мкг/мл (`x ± DC)	N	S	S_r
1	1,1	1,11±0,072	4	0,04	0,036
2	2,2	2,25±0,089	5	0,09	0,040
3	4,4	4,47±0,180	5	0,15	0,045
4	8,8	8,77±0,195	4	0,26	0,029
5	17,6	17,62±0,148	5	0,38	0,021

Высокая избирательность, простота и скорость концентрирования в сочетании с инструментальными методами определения без десорбции металлов прямо на поверхности твердого волокнистого сорбента обуславливают экспрессность анализов и возможность их использования в практике химического анализа.

Литература:

1. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники.- М.: Мир, 1971.- 280 с.

2. Мясоедова Г.В., Саввин СБ. Хелатообразующие сорбенты.- М.: Наука, 1984.-172 с.

3. Мясоедова Г.В., Саввин СБ. Новые хелатные сорбенты и применение их в аналитической химии //ЖАХ.- 1982.- Т. 37. Вып. 3.- С 499-519.

4. Мясоедова Г.В., Щербинина Н.И., Саввин СБ. Сорбционные методы концентрирования микроэлементов при их определении в природных водах // ЖАХ.-1983.- Т. 38. Вып. 8.- С.1503-1514.

5. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа.- М.: Едиториал УРСС, 2002.- 304 с.

6. Басаргин Н.Н., Аникин В.Ю., Салихов В.Д., Розовский Ю.Г. Предварительное концентрирование марганца (III) и висмута при определении их микроколичеств в природных и сточных водах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов.- 2000.- Т.66. № 2.- С.14-17.

7. Smanova Z.A., Savchkov A.V., Gafurova D.A. Disodium 1-(2-Pyridylazo)-2-oxynaphthalene-3,6-disulfonate:An Immobilized Reagent for Iron(III) Determination // Russian Journal of General Chemistry, 2011, Vol. 81, No. 4, pp. 739–742.

8. Саввин С.Б., Дедкова В.П., Швоева О.П. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // Успехи химии.- 2000.- Т. 69. № 3.- С.203-217.

9. Мусаев У.Н., Мухамедиев М.Г., Икрамова М.Э. Синтез модифицированных сорбентов на основе полиакрилонитрильных волокон.// Научный вестник НамГУ.- 2001.- №2.- С.117-119.

10. Гафурова Д.А., Хакимжонов Б.Ш., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. Химическая модификация нитрона гексаметилендиамином // Узб. хим. журн.- 2000.- №1.- С.54-57.

11. Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г. Модификация полиакрилонитрильного волокна нитрон гексаметилендиамином в среде бутанола // Вестник НУУз. 2010.- № 4.- С.59-62.

12. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Ташбаева Ш.К., Мухамедиев М.Г. Получение функциональных полимеров химической модификацией нитрона гидразином // Композиционные материалы. Ташкент 2011.- № 3.- С. 66-70.

13. Сманова З.А. Применение иммобилизованных органических реагентов при определении тяжелых токсичных металлов в объектах окружающей среды: Дисс…д-ра хим.наук.- Т., 2015.- С 76-80.

14. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Мухамедиев М.Г., Мухамедов Г.И. Некоторые особенности взаимодействия азотсодержащих оснований с полиакрилонитрилом. // ДАН РУз.- 2013.- №4.- С. 40-42

15. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Мухамедиев М.Г. Физико-химические особенности взаимодействия нитрона с гидразином // Журнал «Пластические массы» (Москва).- 2013.- №9.- С. 47-49.

16. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии.- М.: Высшая школа, 1971.- С.214-234.

17. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.- М.: Мир, 1966.- С.198-208.

18. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул.- М.: Мир, 1971.- 318 с.

Ўзбекистон миллий университети,
2016 йил 20 январда қабул қилинган
(Тақризчи: доц. Ш.Абдуллаев)