

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК. 546.49.: 543.4.: 543.062.: 546.526

Н. К. МАДУСМАНОВА, З. А. СМАНОВА, Х. С. ТАДЖИМУХАМЕДОВ

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА(II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВОГО СИНТЕЗИРОВАННОГО АНАЛИТИЧЕСКОГО РЕАГЕНТА 2-НИТРОЗО-5-МЕТОКСИФЕНОЛА

Национальный Университет Узбекистана, Ташкент, E-mail: nazira.imomova@mail.ru

Дата поступления 05.07.2018

Реферат. *Предпосылки проблемы.* Нитрозо-нафтолы являются одним из перспективных классов органических реагентов (ОР), успешно используемых в неорганическом анализе. Работами многих ученых доказано неоспоримое преимущество применения этих соединений в практике аналитической химии. Эти проблемы решаются введением в практику анализа иммобилизованных реагентов (ИМР) и синтеза новых селективных органических реагентов (ИМОР).

Цель исследования. Разработка экспрессных, высокоизбирательных и высокочувствительных сорбционных спектроскопических методов определения железа с использованием ИМОР.

Методология. Спектроскопический метод является одним из быстро развивающихся сорбционных методов анализа. В работе использованы также ИК, ПМР-спектроскопия и кванто-химические расчёты.

Научная новизна. Впервые показана перспективность применения органических реагентов на основе нитрозо-нафтола для иммобилизации, позволившее существенно повысить избирательность определения железа (II), устранить и маскировать мешающее влияние посторонних примесей.

Полученные данные. Впервые на полимерных носителях иммобилизован органический реагент нитрозо-нафтол. Оптимизированы условия сорбционного фотометрического определения железа(II) 2-нитрозо-5-метокси фенолом. Исследовано комплексообразование на полимерном носителе и установлено, что реакции, протекающие на полимерном сорбенте, аналогичны реакциям в растворе. Разработанная методика применена к анализу различных вод, содержащих железо(II).

Ключевые слова: аналитический реагент, 2-нитрозо-5-метоксифенол, иммобилизация, сорбционная спектроскопия, ионы железа (II).

Особенности:

- синтезирован новый реагент 2-нитрозо-5-метокси фенол;
- на полимерных носителях иммобилизован нитрозо-нафтол.

Введение. В настоящее время доказано значение железа (II) для жизнедеятельности организма, которое в небольших количествах необходимо для нормального протекания биохимических процессов. Однако в избыточных количествах ионы этого элемента могут проявлять себя как высокотоксичные яды [1-2].

Для исследования степени загрязненности окружающей среды, оценки состояния питания, клинической диагностики заболеваний различной этиологии, определение низких содержаний тяжелых металлов и среди них железа в различных объектах окружающей среды в настоящее время является актуальной задачей. Сложный состав объектов, наличие мешающей матрицы и на их фоне незначительные концентрации определяемых микрокомпонентов затрудняют, а иногда делают невозможным получение надежных результатов анализа. Один из перспективных путей решения этой проблемы – разработка комбинированных методов анализа, включающих стадию предварительного сорбционного концентрирования. Это позволяет использовать большие объемы проб, что, в частности, принципиально важно при анализе различных типов поверхностных вод, содержащих примеси

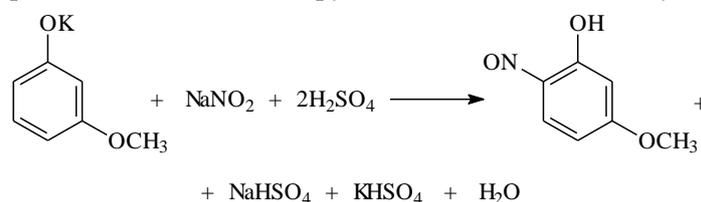
тяжелых металлов, снизить пределы обнаружения, устранить полностью или значительно снизить влияние фоновых макрокомпонентов и повысить при этом воспроизводимость и чувствительность анализа, сократить время проведения пробоподготовки [3-5].

Целью работы явилась разработка экспрессной, селективной и чувствительной методики определения железа с помощью иммобилизованного на волокнистый носитель органического реагента производного нитрозоафта.

Методы с использованием иммобилизованных органических реагентов на различных типах носителей для определения тяжелых и токсичных металлов интенсивно развиваются [6-8]. Быстрое их развитие вызвано простотой аппаратного оформления, экспрессностью, а также возможностью использования иммобилизованных органических реагентов во внелабораторных полевых условиях [9-11].

Методы и материалы. Синтезированный нами новый органический реагент 2-нитрозо-5-метоксифенол избирательно взаимодействует только с ионами железа (II) (при длине волны $\lambda_{\text{макс}}=670$ нм.).

При синтезе нового реагента эксперименты проводились при различной температуре и различных количественных соотношениях [12-14]. Найдено, что при соотношении м-метоксифенола и нитрита натрия 1: 2 моль, при температуре от 0 – 3°C в течение 3 часов получается наибольший выход продукта (83%). Ниже приводится уравнение реакции получения данного реагента (реагент синтезирован на кафедре органической химии под руководством доц. Таджимухамедова Х.С.):



По окончании реакции продукт состоит из двух частей: жидкости и смолообразного бурого вещества.

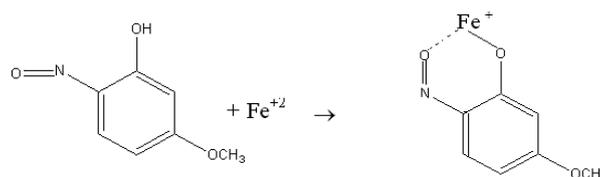
Смесь фильтруют и осадок промывают несколько раз (3-4 раза) холодной дистиллированной водой. Осадок растворяют в бензоле, определяют состав тонкослойной хроматографией на пластинке silufol (в качестве растворителя использовали ацетон, пары йода). R_f продукта реакции равен 0.80.

Строение синтезированного реагента доказано методами ПМР- и ИК-спектроскопии. В ПМР-спектре 2-нитрозо-5-метоксифенола наблюдаются сигналы протонов 3.75; 9.83; 6.53; 6.62; 7.53 млн.д., характерные для $\text{CH}_3\text{-O-}$ и -OH групп, и сигнал водорода, находящегося в орто- положении относительно NO- группы.

В ИК-спектре наблюдаются сигналы частот $3200\text{-}3450\text{ см}^{-1}$, $1580\text{-}1770\text{ см}^{-1}$, $1510\text{-}1410\text{ см}^{-1}$, $1193\text{-}960\text{ см}^{-1}$, 1410 см^{-1} , 1220 см^{-1} , 1280 см^{-1} , 800 см^{-1} , 810 см^{-1} , 900 см^{-1} , 920 см^{-1} , характерные для -OH , >C=C< , -N=O , C-O , -OH групп и для атома водорода, находящегося в орто- и мета- положении относительно NO- группы, соответственно.

Полученный реагент темно-желтого цвета, температура плавления $75\text{-}76^\circ\text{C}$.

Результаты и обсуждение. Синтезированный реагент избирательно реагирует с ионом Fe^{2+} , при данных оптимизированных условиях (табл.1) другие ионы металлов не мешают определению железа, что соответственно повышает селективность предлагаемой методики. Реакцию комплексообразования 2-нитрозо-5-метоксифенола с железом (II) схематично можно представить следующим образом:



Подобраны оптимальные условия образования комплекса в растворе и на носителе (табл.1).

Таблица 1. Оптимальные условия определения иона железа(II) с 2-нитрозо-5-метоксифенолом

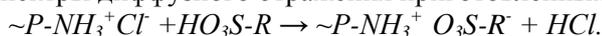
№ способа	pH	Буферный раствор	λ_{\max} , R(реагент)	λ_{\max} , КОМП	$\Delta\lambda$	$*C_n \cdot 10^4$	$C_n \cdot 10^4$	$\varepsilon^* \cdot 10^{-4}$
1	5-6	Универсальный	400	540	140	5.77	0.23	5.2
2	5-6	Универсальный	400	570	170	3.37	0.13	8.9

* C_n – нижняя граница определяемых содержаний; C_n - предел определения содержаний, ε - молярный коэффициент светопоглощения.

Для более полного использования данного реагента провели иммобилизацию реагента на полимерный волокнистый сорбент, модифицированный гексаметилендиамином, имеющий сильноосновные анионообменные группы (СМА-1). СМА-1 представляет собой полимер на основе полиакрилонитрила (промышленное название «Нитрон»), обработкой нитрона гексаметилендиамином получено волокно, содержащее, как слабоосновные, так и сильноосновные функциональные группы. В этих случаях диамины одновременно выполняют функции сшивающего агента и модификатора нитрильных групп.

Волокнистые анионообменные полимерные материалы на основе полиакрилонитрила, иммобилизованные органическим реагентом, при контакте с ионами железа в растворе образуют окрашенные комплексы в полимерной фазе. Носитель с иммобилизованным реагентом имеет желтый цвет, после пропускания через диски носителя раствора металла цвет изменяется на буровато-красный.

Методика подготовки волокна к анализу сводится к следующему: носитель массой 20-60 мг прессуют под давлением (150-300 кг/см²) в виде таблеток диаметром 2 см. Выдерживанием носителя в 0.1 М растворе хлористоводородной кислоты переводят его в протонированную кислотную форму. Носители промывают 10 мл ацетона и затем дистиллированной водой до нейтральной реакции, опускают в стаканы, содержащие по 10 см³ раствора реагента, и выдерживают в течение 5-8 минут [15, 16]. Полученные таким образом иммобилизованные реагенты промывают 2 раза дистиллированной водой (по 50 см³), и снимают спектры диффузного отражения приготовленных дисков.



Для выбора оптимальной концентрации реагентов при иммобилизации определяли "нагрузку" носителя. Под "нагрузкой" носителя следует понимать количество реагента, которое может быть иммобилизовано на определенном количестве носителя [17].

«Нагрузку» носителя определяли по остаточной концентрации реагентов над осадком спектрофотометрическим методом. На рис.1 и рис.2 приведено влияние концентрации реагента при иммобилизации на носитель.

Методика определения оптимальной «нагрузки» носителей.

К 0.2 г носителя добавляли выбранное количество буфера с соответствующим pH и определенное количество ионов металла. Затем доводили общий объем водой до 5 мл, перемешивали в течение 5-15 мин и центрифугировали со скоростью 3000 об/мин. Затем измеряли оптическую плотность при максимуме поглощения растворов в кювете с $l=1$ см.

Концентрацию определяли по градуировочному графику и пересчитывали на один грамм носителя.

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 -объем раствора, л; m -масса волокна, г. Максимальная сорбционная ёмкость реагента при подобранных оптимальных условиях сорбции железа равна 28.8 мг/г

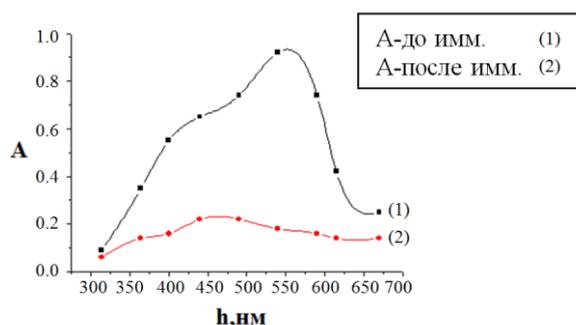


Рисунок 1. Спектр поглощения реагента до и после иммобилизации на носителе.

Для построения градуировочного графика в мерные стаканы приливали 0.4 до 6.8 мг железа, добавляли 4 мл буферного раствора с рН=2.4 и дистиллированную воду до общего объема 10 мл. Опускали туда таблетки иммобилизованного реагента и перемешивали в течение 10 минут. С помощью пинцета вынимали таблетки, промывали дистиллированной водой и снимали спектры отражения, по полученным данным рассчитывали функцию Кубелки-Мунка F по формуле: $F_R=(1-R)^2/2R$, (где: F_R -функция коэффициента отражения, R -коэффициента отражения) [7]. При комплексообразовании железа (II) с ИМР использовали спектроскопию диффузного отражения.

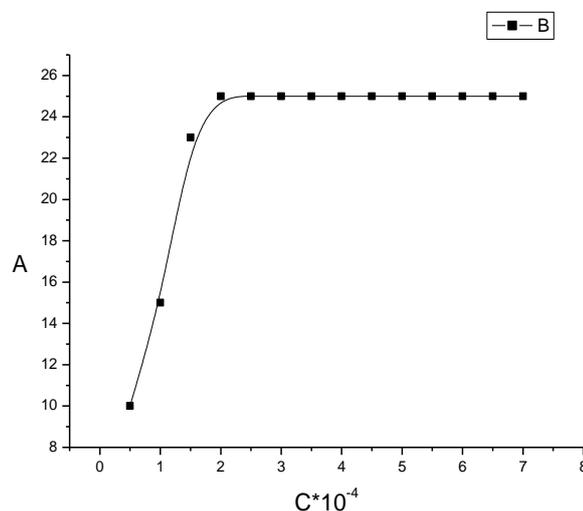


Рисунок 2. Влияние концентрации реагента на сорбцию (СМА-1, $\lambda_{\max}=400$, $l=1$ см, $t=6.0$ мин).

Из рисунка видно, что образуется устойчивое соединение на носителе.

Таблица 2. Определение ионов железа (II) в бинарных, тройных и более сложных искусственных смесях ($n=5$; $P=0.95$)

Состав смеси, мкг	Найдено Fe, мкг	S	S_r
Fe(1.0)+Pb(2.0)	0.94 ± 0.09	0.08	0.084
Fe(2.0)+Pb(1.0)+Cu(1.0);	1.96 ± 0.18	0.16	0.081
Fe (1.0)+Pb(1.0)+Cd(13.0)+Cu(10.0);	2.03 ± 0.21	0.19	0.096

Заключение. Этот метод позволяет количественно оценить содержание ионов железа в анализируемой пробе по величине коэффициента диффузного отражения (R). Найдено, что происходит смещение оптимальной рН среды на 5-6 ед. в кислую область, что способствует увеличению избирательности определения металлов, и наблюдается линейная зависимость в интервале концентраций железа от 0.05 до 5.0 мг. Отмечено улучшение метрологических параметров и аналитических характеристик методик с использованием ИМОР по сравнению с аналогичными реакциями, проводимыми в обычном фотометрическом варианте.

На основании проведенных нами исследований по сорбционно-спектроскопическому определению железа в индивидуальных растворах можно заключить, что определение исследованного металла в модельных смесях вполне возможно с целью последующего его применения в анализе реальных природных объектов и промышленных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М., Нейман Е.Я., Попов А.А., Ревальский И.А. Концепция химико-аналитического контроля объектов окружающей среды // Российский химический журнал. - 1993. -Т 77. -№64. -С.12 –16.
2. Беспмятников Г. П., Коротков Ю. А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. -Л. Химия, 1985. -528 с.
3. Мур Дж. В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. -М.: Мир, 1987. -297 с.

4. Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // Успехи химии. -1997. -Т. 66. -№7. -С.41-43.
5. Лебедь Н.Б., Планк А.Б. Экспресс-тест для обнаружения и полуколичественного определения суммы тяжелых металлов в водах // Журн. аналит. химии. -1997. -Т.52. - № 6. -С.643-646.
6. Брыкина Г.Д., Смирнова И.П. Определение микроколичеств алюминия в сточных водах методом твердофазной спектрофотометрии // Оптика и спектроскопия. -1991. -Т.70. - № 4. -С.266-270.
7. Сманова З.А. Сорбционно – фотометрическое определение меди на поверхности полимерного носителя // Вестник НУУз. -2011. -№4. -С.124 – 127.
8. Сманова З.А., Геворгян А.М., Мамажанова Г.А. Сорбционно-фотометрическое определение алюминия на поверхности полимерного носителя // Узб.хим.журн. -Ташкент. - 2010. -№ 2.- С.38-41.
9. Тихонов В.Н., Ермоленко Л. В., Дедков Ю.М. Фотометрическое определение Fe^{2+} в водах реагентом сульфонитрозо ДАФ // Журн. аналит. химии. -1988. -Т.10. -№6. -С.1030-1034.
10. Н.А.Назаренко, Ж.Н.Грабовская, С.В.Цыганкова, С.В.Бельтюкова. Сорбционно-люминесцентное определение иттрия (III), иммобилизованного на пенополиуретане // Журн.аналит. химии. -1993. -Т.48. -№1. -С.61-68.
11. Сманова З. А. Сорбционно – фотометрическое определение железа иммобилизованным хромазуолом // Химия и химич. технол. – Ташкент. -2011. -№5. -С. 27 – 31.
12. Голодников Г.В., Мандельштам А.М., Рспалгу. Практикум по органическому синтезу // Изд. Ленинград. -Универ. -1976. -С.483
13. Вейганд – Хильгетаг В. Методы эксперимента в органической химии. -М.: Химия, 1968. -410 с.
14. Новиков С. С. Химия нитро- и нитрозогрупп. -М.: Мир,1972. -378 с.
15. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -1962. -258 с.
16. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1979. – 487 с.
17. Сманова З.А. Иммобилизация, как способ улучшения аналитических характеристик органических реагентов // Узб.хим.журн. -2009. -№4. -С.72-76.

Н. К. Мадусманова, З. А. Сманова, Х. С. Таджимухамедов

ЯНГИ СИНТЕЗ ҚИЛИНГАН АНАЛИТИК РЕАГЕНТ 2-НИТРОЗО-5-МЕТОКСИФЕНОЛ ЁРДАМИДА ТЕМИР(II) ИОНИНИ СПЕКТРОСКОПИК АНИҚЛАШ

Реферат. *Муаммонинг келиб чиқиши.* Нитрозоафтолар органик реагентларнинг (ОР) ноорганик анализда муваффақиятли фойдаланилаётган истиқболли синфларидан бири ҳисобланади. Қўплаб олимлар томонидан ушбу бирикмаларни аналитик кимё амалиётида қўлланилишининг афзалликлари исботланган. Бу муаммолар амалиётга имобиллашган реагентларни (ИМР) киритиш ва янги селектив органик реагентларнинг (ИМОР) синтези билан ҳал қилинмоқда.

Ишининг мақсади. Имобилланган органик реагентлар ёрдамида темир (II) ионларини аниқлашнинг экспресс, юқори сезгир ва танлаб таъсир этувчи сорбцион-спектроскопик усулини ишлаб чиқиш.

Методология. Спектроскопик усул бу тезкор ривожланаётган сорбцион спектроскопик усуллари билан бирдир. Ишда ИҚ, ҚМР спектроскопия ва кванткмиёвий ҳисоблашлардан фойдаланилган.

Илмий янгилиги илк бор имобиллаш учун нитрозоафтолар ҳосилалари асосида органик реагентларни қўллаш истиқболлари кўрсатилган, бу темир (II) ионларни аниқлашда танлаб таъсир этувчанликни оширишга ва бегона ҳалақт берувчи ионларни таъсирини йўқотишга ва қоплашга ёрдам берди.

Олинган натижалар. Органик реагент нитрозо афтолар полимер ташувчиларда биринчи бўлиб имобилизацияланган. Темир(II) ионини 2-нитрозо-5-метокси фенол ёрдамида сорбцион фотометрик аниқлашнинг шароити муқобиллаштирилган. Полимер сорбентдаги комплекслар ҳосил бўлиши ўрганилган ва ундаги реакциялар эритмадаги реакцияларга ўхшаши аниқланган. Ишлаб чиқилган усул таркибида темир (II) иони бўлган турли сувларни таҳлил қилишда қўлланилди.

Калит сўзлар: аналитик реагент, 2-нитрозо-5-метоксифенол, имобилизация, сорбцион спектроскопия, темир(II) ионлари.

Хусусиятлари:

- янги реагент 2-нитрозо-5-метокси фенол синтез қилинди;
- нитрозо нафтол полимер ташувчиларга иммобилизацияланди.

N. K. Madusmanova, Z. A. Smanova, X. S. Tadjimuxammedov

SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF OF IRON IONS (II) USING A NEW SYNTHESIZED ANALYTICAL REAGENT 2-NITROSO-5-METHOXYPHENOL

Abstract. Background. The nitroza naphthols is one and from perspective classes of organic reagents (OR), successfully used in the inorganic analysis. Works of many scientists have proved indisputable advantage of application of these connections in practice of analytical chemistry. The problem is solved by chemists analysts introduction to practice of the analysis of the immobilized reagents and to purposeful syntheses of new selective organic reagents.

Purpose. Development of express, high-selective and highly sensitive sorption and spectroscopic techniques of definition of iron with use of IMOR.

Methodology. The spectroscopic method is one of quickly developing sorption spectroscopic methods of the analysis. In work also IK, PMR spectroscopy and kvanto-chemical calculations are used.

Originality, is for the first time shown prospects of use of organic reagents on the basis of a nitrozonafтол for the immobilization which has allowed to increase significantly selectivity of definition of iron(II); I have allowed to mask the disturbing influence of foreign impurity.

Findings. The organic reagents nitroso naphthol are immobilized in the first on polymeric carriers. An optimized condition is the sorption photometric determination of iron(II) 2-nitroso-5-methoxy phenol. Studies of complexation on a polymer sorbent are analogous to reactions in a solution. The developed technique is applied to the analysis of various waters containing iron(II).

Keywords: analytical reagent, 2-nitroso-5-methoxyphenol, immobilization, sorption spectroscopy, iron(II) ions.

Highlights:

- a new reagent 2-nitroso-5-methoxy phenol was synthesized;
- nitrosis naphthol is immobilized in polymeric carriers.