

З.А.СМАНОВА, З.М.МУЛДАХМЕТОВ

## ИММОБИЛИЗОВАННЫЙ НА ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ АНАЛИТИЧЕСКИЙ РЕАГЕНТ ААHS-2,6 ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ

Исследована возможность иммобилизации ионов ртути(II) на волокнистых сорбентах и определены оптимальные условия этого процесса. Разработан чувствительный слой оптического сенсора для определения ртути(II) в различных образцах воды.

Определение тяжелых и токсичных металлов в различных объектах окружающей среды является одной из актуальных проблем современной аналитической химии и экологии, продиктованная токсичным влиянием этих экотоксикантов на всё живое, а следовательно, их негативным действием в целом на экологическое равновесие. Разработка чувствительных, надежных, простых и экономичных методов определения тяжелых и токсичных металлов является актуальной задачей современной аналитической химии. Одним из существующих методов, удовлетворяющих этим требованиям, является спектрофотометрия с применением иммобилизованных органических реагентов (ОР). Применение этих реагентов позволяет снизить нижние границы определяемых концентраций элементов, улучшить метрологические характеристики методик [1-3].

Применение органических реагентов с иммобилизованными реагентами представляет значительный интерес в практическом плане, так как в большинстве случаев они позволяют выявить наиболее ценные в аналитическом отношении реагенты [4-6]. Систематически ведутся работы теоретического и экспериментального характера по исследованию механизма иммобилизации и выявлению особенностей комплексообразования при сорбции хелатообразующими сорбентами с целью их направленного синтеза и применения в химическом анализе [7].

В настоящей статье приведены результаты исследований синтезированного на кафедре реагента 1-(4-антипирилазо)-2-нафтол-6-сульфокислотного натрия (ААHS-2,6), а также проводится сравнение аналитических характеристик комплексообразования иммобилизованного реагента на полимерных сорбентах (данные полимерные

**Таблица 1. Характеристики разработанных методик для определения ионов ртути с использованием в качестве твердого носителя волокнистых материалов**

Носитель волокно (цвет)	Условия детектирования	Условия сорбции ртути	Изменение цвета иммобилизов носителя	Мешают определению ионы металлов
ВИОН-АН-1 (бежевый)	AAHS-2,6	pH=2-4 (ацетат. буферный раствор)	Красный-синий	Cu(1:200), Al(1:100), Fe(1:50), Zn(1:1000), Pb(1:200), Bi(1:80),
СМА-1 (светло-желтый)	AAHS-2,6	pH=6-7 (универ. буферный раствор)	Розовый-серый	Cu(1:250), Al(1:50), Fe(1:50), Bi(1:100), Pb(1:100), Zn(1:1300)

**Таблица 2. Оптимальные условия иммобилизации реагента на носитель**

Реагент	Носитель	Время, мин	pH	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	Концентрация реагента, М/л	
					В растворе	На носителе
AAHS-2,6	ВИОН-АН-1	6	6-7	680	5,0*10 <sup>-4</sup>	8,2*10 <sup>-4</sup>

**Таблица 3. Спектрофотометрические характеристики окрашенных комплексов ртути**

Система	$\lambda_{\text{max}}$ , нм		$\Delta\lambda$ , нм	e		$\Delta e$	Состав комплекса
	реагента	комплекса		HA	MeA		
AAHS-2,6 -Hg	440	610	170	1942	50505	48563	1:2
ИМ AAHS-2,6 -Hg	460	680	220	1892	51193	49301	1:2

материалы синтезированы на кафедре химии полимеров НУУз под руководством проф. Мусаева У.Н.) с ионами ртути по сравнению с нативными. Полимерные сорбенты на основе полиакрилонитрила (ПАН) модифицированы первичными, вторичными, третичными аминами, амидновыми и карбоксильными группами.

Реагент AAHS-2,6 представляет собой порошок красно-коричневого цвета, который хорошо растворяется в воде и образует окрашенные соединения с ионами многих металлов. В кислой среде он взаимодействует с ионами кобальта, никеля, титана, а при pH 3-7 с ионами железа, ртути, меди и висмута.

Иммобилизацию реагента на исследуемых сорбентах проводили из водных растворов по методике: в статическом режиме в колбы на 50 мл вводили 10 мл раствора реагента с концентрацией  $5,0 \cdot 10^{-4}$  М, опускали туда диск носителя перемешивали в течение 6 минут. Придерживая диск стеклянной палочкой, сливали реагент и промывали диск дистиллированной водой для удаления незакрепившегося реагента и хранили носители в чашках Петри во влажном состоянии. Количество иммобилизованного реагента опре-

деляли по его остаточной концентрации в промывных водах фотометрическим методом или же методом отражательной спектроскопии. Степень удерживания реагентов при кислотности от 1 до 7 составляет 85-95%.

ИК-спектры реагента, носителя и иммобилизованного ОР регистрировали на спектрометре «Avatar sistem 360 FT-IR» фирмы «Nikolet Jstrument Corporation» (США), спектры поглощения реагента и комплекса снимали на спектрофотометре СФ-46 и КФК-3. (табл 1.), спектры отражения на приборе «Пульсар». В ИК-спектрах исходного органического реагента, носителя и иммобилизованного реагента установлено, что смещение ряда полос происходит в области 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$ , характерных для деформационного колебания гидроксо- и карбоксо-групп, 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$  колебания -N=N- групп, 1300-1500  $\text{cm}^{-1}$  для карбонильных и появление характеристических колебаний в области 700-900  $\text{cm}^{-1}$ , характерных для O-Me связи.

Устойчивость иммобилизованных носителей в растворах сильных электролитов позволяет сделать вывод, что закрепление органического реагента на носителе происходит за счет физи-

Таблица 4. Результаты определения ионов ртути  
с помощью иммобилизованного реагента AAHS-2,6 (n=3, P=0,95)

Объект анализа (модельные смеси, мкг)	Носитель (полимерный материал)	Найдено ртути разработанным методом, мкг	Sr	Найдено контрольным методом, мкг
Cu( 100) + Zn(50,0) + Al(50,0) + Cr (80,0)+ Pb(50,0)+ Co (150,0) + Fe(50) + Ni (150,0) + Bi(50)+ Hg(10,0); Cu( 100) + Zn(50,0) + Al(50,0) + Cr (80,0)+ Pb(50,0)+Co (150,0) + Fe(50) + Ni (150,0) + Bi(50)+ Hg(10,0); Сточные воды	ВИОН-АН-1	9,8	0,02	9,92
		9,6	0,04	9,88
	ВИОН-АН-1	21,0	0,05	22,20

ческой адсорбции, а изменение полос в области 3000-3400  $\text{cm}^{-1}$ , 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu=40-100 \text{ cm}^{-1}$ ) связано с образованием сильных межмолекулярных водородных связей.

Оптимальные условия иммобилизации в системе органический реагент-носитель устанавливали построением кривых зависимости интенсивности аналитического сигнала от концентрации, времени контакта, pH среды и т.д. Полученные данные представлены в таблице 2.

Проверка устойчивости иммобилизованных реагентов к сильнокислым средам показала, что до 8 М концентрации HCl проявляют довольно высокую устойчивость, а выше её реагент вымывается из сорбента.

Обратимость чувствительного элемента достигается обработкой диска 8 М HCl и 20-100  $\text{cm}^3$  дистиллированной водой. Число возможных циклов (определение ртути регенерацией иммобилизованных реагентов) около 10-12 раз, при этом аналитический сигнал достаточно хорошо воспроизводится.

Механизм комплексообразования ртути с иммобилизованным реагентом аналогичен комплексообразованию в водном растворе реагента. Батхромный сдвиг в спектрах поглощения связан с наличием ФАГ полимерного носителя (табл. 3).

Для установления зависимости аналитического сигнала дисков иммобилизованного реагента (ИММ-Р) от концентрации ртути построены градуировочные графики, рассчитаны функция Кубелки-Мунка  $F = (1-R)^2/4R$  и уравнение градуировочного графика методом наименьших квадратов [6]. Градуировочные графики линейны в интервале 5-80 мкг/50  $\text{cm}^3$  ртути. Относительное стандартное отклонение отклика иммобилизованного реагента по 5 определениям составляет 0,01.

При пропускании через диски ИММ-Р растворов с известным содержанием ртути из объемов 50, 100, 150, 200, 250, 500 и 1000 мл получены сходные результаты.

Для характеристики селективности реакции иммобилизованных реагентов со ртутью проведены эксперименты по исследованию влияния посторонних элементов на определение ртути. Найдено, что определению ртути на полимерных носителях не мешают многие переходные металлы, которые сопутствуют ртути. Избирательность при этом повышается на порядок, что, по-видимому, связано с более высокой устойчивостью комплекса на твердой фазе.

Разработанная методика определения ртути с помощью ИММ-Р использована при анализе искусственных смесей, составленных по типу стандартных образцов. Для маскировки мешающего влияния железа и алюминия использовали раствор фторида натрия. Методика выполнения анализа: в колбы на 25,0 мл отмеривали аликвотную часть раствора искусственной смеси, добавляли 2,0 мл 2%-раствора фторида натрия, 10,0 мл буферной смеси и общий объем доводили до метки дистиллированной водой. Полученный раствор пропускали через иммобилизованный реагент и снимали спектры отражения (табл.4).

Проведено определение ртути в сточных водах: к аликвотной части анализируемого раствора приливали 10,0 мл буферной смеси 2,0 мл раствора тиомочевины. Полученный раствор пропускали через иммобилизованный реагент AAHS-2,6. Измеряли оптическую плотность в кюветах с толщиной слоя 5,0 мл на фотоэлектроколориметре КФК-3 относительно холостого опыта до и после иммобилизации (табл.4).

Содержание ртути находили по градуировочному графику, построенному по разработанной

методике, используя стандартный раствор ртути ( $T=0,1$  мг/мл).

Результаты анализа образцов с помощью реагента-AAHS-2,6, приведенные в табл.4., указывают на то, что определение ртути в присутствии железа, алюминия, свинца и других металлов можно проводить с  $Sr=0,01-0,1$ . Таким образом, предлагаемая методика экспрессанализа может быть применена в анализе различных по составу промышленных и природных вод.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дедкова В.П., Швеева О.П., Саввин С.Б. // Журн. аналит. химии. 2004. т.59, №4. с.429-433.
2. Швеева О.П., Трутнева Л.М., Лихонина Е.М., Савин С.Б. // Журн. аналит. химии. 1991. Т.46, №9, С. 1301.
3. Гурьева Р.Ф., Савин С.Б., Михайлова А.В. // Журн. аналит. химии. 2003. Т.58, №1, С.302-383.
4. Савин С.Б., Трутнева Л.М., Эфендиева К.А. // Журн. аналит. химии. 1991. Т.46, №4. С. 409.
5. Швеева О.П., Дедкова В.П., Саввин С.Б. // Журн. аналит. химии. 2004. т.59.№7.с.704-708.
6. Упор Э., Мохай М., Новак Д. Фотометрическое определение следов неорганических соединений. М.;Мир.1985. 359 с.
7. Саввин С.Б., Дедкова В.П., Швеева О.П. //Успехи химии. 2000. Т.69. Вып.3. С.203-213.

#### Резюме

Талшықты сорбенттерде сынау (II) иондарының имобилизациялануы зерттелді және осы процестің тиімді жағдайлары анықталды. Әртүрлі су өнімдеріндегі сынапты (II) анықтауга мүмкіндік беретін оптикалық сенсордың сезімталдық қабаты жасалынды.

Национальный университет  
Узбекистана им. Мирзо Улугбека  
Институт органического синтеза  
и углехимии РК

Поступила 9.09.09 г.