

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
РЕАГЕНТОВ**

Бобожонов Хикмат Шавкатович

PhD, главный специалист МВД Республики Узбекистан

Усманова Хилола Уматалиевна

DSc, Университет общественной безопасности Республики Узбекистан

Усманова Зулайхо Асаналиевна

Заведующая кафедрой аналитической химии химического факультета

Национального университета Узбекистана, д.х.н. профессор

Аннотация: Предложены новые люминесцентные реагенты для определения свинца. Показан положительный эффект иммобилизации исследуемых органических соединений на их химико-аналитические свойства. Разработаны высокочувствительные и селективные методики сорбционно-люминесцентного определения свинца в объектах окружающей среды.

Ключевые слова: органический реагент, иммобилизация, твёрдофазно-люминесцентное определение, свинец.

Одним из основных факторов неблагоприятного антропогенного воздействия человека на окружающую среду является химическое загрязнение, способное вызывать глобальные геохимические изменения. Среди многих последствий деятельности человеческого общества особое значение имеет процесс прогрессирующего накопления тяжелых токсичных металлов в окружающей среде. Поступление значительных количеств токсичных металлов в биосферу обуславливает их включение в биологические круговороты и последующее накопление в пищевых цепях. Природным токсичным металлом, применение которого вызвало масштабное экологическое загрязнение, воздействие на здоровье людей во многих частях мира является свинец [1]. Рядом международных организаций, в том числе ВОЗ, ЮНЕП свинец включен в списки приоритетных загрязнителей. ВОЗ

назвала свинец одним из 10 химических веществ, вызывающих основную обеспокоенность в области общественного здравоохранения.

В связи с этим, становится очевидным значение экспрессного, надёжного аналитического контроля за содержанием свинца в природных объектах, включающих различные типы вод, воздушный бассейн, почву, биологические объекты. Сложности в количественном определении токсичных металлов связаны с многокомпонентностью объектов окружающей среды. В этом аспекте актуальной является разработка экспрессных, чувствительных и селективных методов определения токсичных металлов. Перспективным в этом отношении является люминесцентный метод анализа, ввиду его высокой чувствительности и сравнительно недорогого аппаратного оформления. Эффективность использования люминесцентных методов зависит от изыскания новых флуоресцентных реагентов, обеспечивающих высокую селективность и чувствительность, а также от поиска методических приемов, позволяющих улучшить метрологические характеристики органических люминесцентных реагентов. Для этих целей успешно применяется метод иммобилизации органических реагентов на твердые матрицы, специфическое действие которых оказывает положительное влияние на химико-аналитические характеристики органических реагентов и их комплексных соединений с ионами металлов [2,3].

Сорбционно-флуориметрические методы определения металлов отличаются рядом преимуществ: лучшей селективностью, что исключает ряд операций по отделению определяемого элемента от сопутствующих элементов и концентрирование. Это, в свою очередь, повышает правильность и экспрессность определения. Разделение, концентрирование, определение металла - эти стадии при сорбционно-флуориметрическом определении выполняет реагент, иммобилизованный на твердой матрице [4].

Целью данной работы стала разработка экспрессных чувствительных сорбционно-люминесцентных методов определения свинца в природных и сточных водах, почвах и стандартных образцах.

Предложены новые люминесцентные реагенты для определения свинца - эриохром сине-черный R и эриохром красный В. Установлены оптимальные условия комплексообразования свинца с исследуемыми реагентами в растворе. Для выяснения оптимальных условий были проведены эксперименты по определению оптимальной рН среды, выбору оптимального состава буферной смеси, органического растворителя, оптимального количества растворителя, оптимальной концентрации реагента, порядка сливания компонентов, выбора времени образования комплексов и т.д.

Исследована возможность и оптимизированы условия иммобилизации предложенных реагентов на носители различной природы. Оптимизацию условий иммобилизации проводили определением максимального аналитического сигнала при варьировании кислотности, концентрации реагента в растворе, времени контакта реагент-носитель. Аналитическим сигналом служила интенсивность люминесценции комплексного соединения иммобилизованного реагента со свинцом.

Исследования показали, что наибольший эффект достигается при иммобилизации эриохром сине-черного R на Сефадекс Г-25, эриохром красного В на Сефадекс Г-10. Установлено, что иммобилизация эриохром сине-черного R на Сефадекс Г-25 и эриохром красного В на Сефадекс Г-10 проходит при рН 3,0-4,0 при времени контакта 5 минут. Для выбора оптимальной концентрации реагента при иммобилизации определяли "нагрузку" носителя. «Нагрузку» носителя определяли по остаточной концентрации реагентов над осадком.

Изучение комплексообразования в системе иммобилизованный реагент-металл проводили в проточном режиме по известной схеме: влияние рН, состава буферной смеси, природы и содержания органической фазы, времени контакта.

Проведено сопоставление аналитических характеристик комплексных соединений металлов с реагентом в растворе и в иммобилизованном состоянии. Показан положительный эффект иммобилизации реагентов для определения свинца, заключающийся в увеличении интенсивности люминесценции, снижении предела обнаружения металлов, увеличении избирательности реакций на твердых носителях за счёт сдвига рН в кислую область [5] (Таблица 1).

Таблица 1.

Сопоставление параметров методик определения ионов алюминия, бериллия, свинца, цинка, вольфрама и тория с исследуемыми реагентами в растворе и в иммобилизованном состоянии

Компекс	рН		% 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
R₂-Pb	5,5-6,5	3,5-5,0	28,5	14,2	7	0,7	10	5
R₅-Pb	4,0-4,5	3,0-4,0	57,1	28,5	28	2,8	20	10

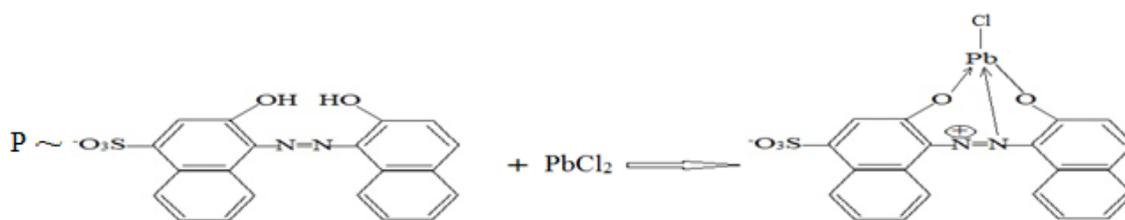
Сравнение спектрально-люминесцентных характеристик комплексных соединений органических реагентов с ионами свинца в растворе и в иммобилизованном состоянии показало, что квантовый выход увеличился для комплексов с иммобилизованными реагентами по сравнению с реагентами в растворе, что связано с увеличением жесткости структуры молекулы органических реагентов в иммобилизованном состоянии.

В результате проведенного корреляционного анализа получены корреляционные соотношения между акцепторными свойствами лигандного центра комплексов в возбужденном состоянии $\Delta\rho K$, I_{β} и спектрально-люминесцентными характеристиками (ϕ).

Квантовый выход возрастает симбатно изменению акцепторных свойств в том ряду родственных соединений различных классов, что

находится в соответствии с известным положением об уменьшении безизлучательных переходов с увеличением прочности химических связей. То есть, квантовый выход люминесценции комплексов возрастает с увеличением устойчивости и акцепторных свойств функционально-аналитических групп комплексов в возбужденном состоянии.

Реакция между реагентом и ионами свинца в волокне в общем виде может быть записана как:



Для определения структуры полученных комплексов было проведено ИК-спектроскопическое исследование реагентов и комплексных соединений. В ИК-спектрах оксиазореагентов (эриохром красный В) и его комплексных соединений, как и в ИК-спектрах реагентов, появляются частоты колебаний отдельных фрагментов лиганда ($\text{N}=\text{N}$; $\text{C}=\text{O}$). Различия в ИК-спектрах комплексов и реагентов отчетливо показывают колебания OH -группы, диапазон которых смещается в низкочастотную область $150\text{-}160\text{ см}^{-1}$ и становится шире. Различия наблюдаются и в диапазоне колебаний группы $\text{N}=\text{N}$, который смещается в батохромную область на $26\text{-}33\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об участии этой группы в комплексообразовании. Уравнения этих реакций можно записать следующим образом.

Группы, участвующие в комплексообразовании, идентифицировали квантово-химическими расчетами с использованием программ Hyper Chem, Chem Sketch и Gaussian. Согласованность результатов, полученных в разных программах, подтверждает правильность вышеизложенного (рис. 1).

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 в прочности 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.

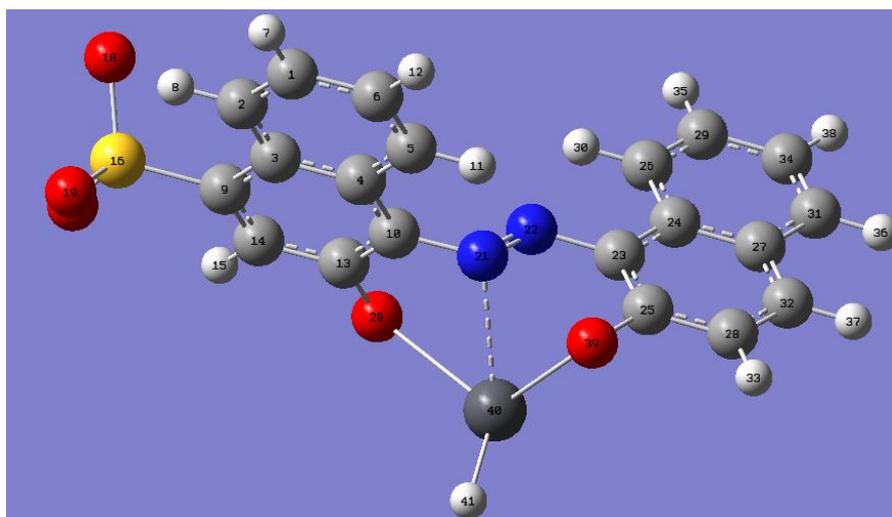


Рисунок 1. Представление Chem Sketch комплексообразования ионов свинца с эриохромным сине-черным реагентом R

Результаты проведенных исследований позволили провести сопоставление метрологических параметров определения исследуемых металлов. Показано, что чувствительность определения свинца с применением иммобилизованного реагента снижена 8-10 раз по сравнению с определением предлагаемыми реагентами в растворе.

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.) нисколько 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-спектроскопических методик определения свинца.

На основе изученных реакций комплексообразования предложены экспрессные, чувствительные и селективные методики количественного сорбционно-люминесцентного определения свинца иммобилизованными реагентами в объектах окружающей среды и пищевых продуктах. Преимуществом предлагаемых сорбционно-люминесцентных методов определения свинца является возможность их определения непосредственно с поверхности иммобилизованных реагентов после сорбционного концентрирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Черных Н.А., Байбаева Ю.И. Тяжелые металлы и здоровье человека // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. 2004. № 1. С. 125-134.
2. О.А.Запорожец, О.М.Гавер, В.В.Сухан. Иммобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 7. С. 702-712.

3. С.Б.Саввин, А.В.Михайлова. Модифицированные и иммобилизованные органические реагенты // Журн. аналит. химии. 1996. Т.51, вып.1. С. 49-2

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

5. Usmanova Kh.U., Juraev I.I., Smanova Z.A. Sorbption-fluorimetric determination of lead ion polymer immobilized reagents and application in analysis of natural waters // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. 2016. №3-4. P. 145-147.