АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА

На правах рукописи

РАЗРАБОТКА И АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ МЕТОДИК КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА (III)

Специальность: 2301.01 – “Аналитическая химия”

Отрасль науки: Химия

Соискатель: **Эсмира Джалил кызы Эюбова**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии

Баку – 2026

Диссертационная работа выполнена на кафедре Аналитической химии Бакинского Государственного Университета.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Фамиль Муса оглы Чырагов

доктор химических наук, профессор
Халил Джамал оглы Нагиев

Официальные оппоненты: Член-корреспондент НАНА,
доктор химических наук, профессор
Тофиг Аббасали оглы Алиев

доктор химических наук, профессор
Наиля Аллахверди кызы Вердизаде

доктор философии по химии, доцент
Айдын Магомед оглы Пашаджанов

Диссертационный совет FD 2.16 Высшей Аттестационной Комиссии при Президенте Азербайджанской Республики, действующий на базе Бакинского Государственного Университета

Председатель диссертационного совета: доктор химических наук, доцент
Фуад Шамсаддин оглы Керимли

Ученый секретарь диссертационного совета: доктор философии по химии
Фидан Нариман-кызы Бахшалиева

Председатель научного семинара: доктор химических наук, профессор
Али Зайнулы Залов

BAKI DOVLƏT UNİVERSİTETİ
ELMİ KATİB
SCIENTIFIC SECRETARY
"07" 10 2026

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы и степень выполнения. Современные технологии удаления загрязнителей различной природы из природных объектов и техногенных систем, как правило, характеризуются высокой стоимостью, значительными энергетическими затратами и необходимостью последующей утилизации токсичных отходов. Разработка эффективных, селективных, экономически выгодных и экологически безопасных методик для извлечения загрязнителей и их определения имеет важное значение.

Во многих случаях содержание компонентов находится на уровне следовых количеств, что затрудняет их прямое определение существующими аналитическими методами. В связи с этим особое значение приобретают методы концентрирования, позволяющие повысить чувствительность анализа и обеспечить достоверность результатов при исследовании сложных многокомпонентных систем[1]. Среди многочисленных способов концентрирования широкое применение находят сорбционные и экстракционные методы, которые характеризуются высокой эффективностью, относительной простотой реализации и возможностью сочетания с различными инструментальными методами анализа[2].

Благодаря своей технологической простоте, безопасности и экономической эффективности сорбционные методы сохраняют особый интерес в целях защиты окружающей среды, аналитической химии и промышленной экологии. В последние годы сорбционные методы находят широкое применение для разделе-

---

[1]Opara, I.J., Ukoha, P.O., Onunze, E.O. Extractive spectrophotometric determination of Fe(III) and Co(II) from steel sample using azo ligand 1,5-dimethyl-2-phenyl-4-[(E)-(2,3,4-trihydroxylphenyl)diazenyl]-1,2-dihydro-3H-pyrazole-3-one // International Journal of Chemical, Material and Environmental Research, - 2018, v. 5, № 1, - p. 148-154.

[2] Didukh, S.L., Muhina, A.N., Losev, V.N. Sorption-photometric determination of iron(II) in drinking waters using titanium dioxide based sorbents modified with polihexamethylene guanidine ferrozine or ferene // Chemistry, - 2015, № 8, - p. 35-44.

ния ионов металлов и других загрязнителей из различных объектов, в том числе из проб воды. Перспектива сорбции определяется совокупностью таких параметров, как пористая структура, химическая природа и число активных функциональных групп сорбента. В этой связи применяются различные сорбенты, включая природные глины, активированные угли, углеродные молекулярные сита, биомассы и сельскохозяйственные отходы, а также коммерческие материалы — активированный оксид алюминия, ионообменные полимерные смолы и цеолиты.

Особое значение имеет определение малого содержания ионов, особенно железа (III), в различных матрицах природного и промышленного происхождения. Разработан широкий спектр аналитических методов, применяемых при определении Fe(III), среди которых экстракционные методы анализа занимают особое место благодаря высокой чувствительности, селективности и воспроизводимости.

Все это показывает, что разработка и исследование новых методик, сочетающих высокую эффективность извлечения загрязнителей с возможностью селективного и точного определения Fe(III) является перспективным научным направлением, имеющим важное значение для экологической безопасности, аналитической химии и промышленного мониторинга.

Объект и предмет исследования. Основным объектом исследования диссертации являются различные по составу сложные объекты, которые содержат низкие количества ионов Fe(III). Предметом исследования является разработка новых методик сорбционного и экстракционного концентрирования Fe(III), исследование сорбции ионов железа (III) синтезированными сорбентами и их комплексообразования с полученными лигандами.

Цель и задачи исследования. Целью данного исследования является разработка новых методик концентрирования для определения малых количеств железа (III) в различных по происхождению объектах.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

– Синтезированы сорбенты на основании сополимера стирола с малеиновым ангидридом, проведена модификация некоторых сорбентов соответствующим реагентом, изучены состав и температурная устойчивость сорбентов;

– Изучены основные параметры сорбции и десорбции полученных сорбентов по отношению к ионам железа (III);

– Синтезированы два новых реагента, получены их монокристаллы, установлены состав, структура и основные параметры кристаллической ячейки;

– Исследована методика экстракционного концентрирования железа (III) и установлены основные параметры экстракции;

– Разработанные методики использованы для определения содержания железа (III) в различных сложных объектах.

Методы исследования. Для выполнения поставленных задач в диссертационной работе были применены методы ИК- и УФ- и видимой спектроскопии, термического и рентгеноструктурного анализа, а также СЭМ/ЭДС.

Основные положения, выдвинутые на защиту. Разработаны эффективные методики концентрирования железа (III) с использованием синтетических сорбентов S_1-S_9 на основе сополимера стирола с малеиновым ангидридом, а также предварительно модифицированных реагентом сорбентов S_{10} и S_{11}. Проведен комплексный анализ сорбционных процессов: изучены кинетические особенности сорбции, равновесие и влияние сопутствующих компонентов на процесс сорбции, а также исследована возможность применения моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радушкевича. Синтезированы и методом РСА охарактеризованы новые реагенты R_3 и R_4. Разработаны экстракционно-фотометрические методы определения Fe(III) с применением реагентов R_1, R_3 и R_4. Методики успешно апробированы на реальных объектах с подтверждением точности результатов методом ICP-OES спектроскопии.

Научная новизна исследования. Разработаны и оптимизированы новые методики концентрирования железа (III). Синтезированы новые сорбенты с последующей модификацией соот-

ветствующим реагентом. Состав сорбентов и основные параметры сорбции исследованы разными методами анализа. Синтезированы новые реагенты и получены их монокристаллы. Метод рентгеноструктурного анализа применен для установления основных параметров кристаллической ячейки. Полученные реагенты применены для экстракционного концентрирования железа (III).

Теоретическая и практическая значимость исследования. Работа вносит вклад в развитие практической аналитической химии, расширяя знания о методах сорбционного концентрирования и экстракционного анализа Fe(III). Итоги исследования дают возможность усовершенствования моделей сорбции и экстракции, а также теоретических подходов для осуществления разработки новых материалов и методик для определения различных металлов. Разработанные методики могут быть применены для мониторинга и очистки воды от загрязнений Fe(III), что важно для обеспечения экологической безопасности. Полученные данные могут быть применены в различных сферах промышленности, включая экологический контроль, обработку природных ресурсов и анализ сельскохозяйственных продуктов. Создание эффективных сорбентов и экстракционных реагентов дает новые условия применения в аналитических лабораториях и промышленных процессах. Результаты работы можно использовать для создания экономически выгодных и экологически безопасных технологий концентрирования и идентификации Fe(III) в сложных объектах.

Апробация и применение. На тему диссертации были опубликованы 9 статей и 23 тезиса. Материалы диссертации были представлены и обсуждены в следующих конференциях:

– Материалы XII Международной научной конференции «Актуальные проблемы химии» для докторантов, магистрантов и молодых исследователей, посвященной 95-летию со дня рождения национального лидера Гейдара Алиева (Баку, 2018);

– 1-я Международная научно-техническая конференция (Баку, 2018);

– III Международная научная конференция молодых исследователей (Баку, 2019);

– Химия, Химические технологии и экология: Наука, производство, образование. Тезисы докладов международной научно-практической конференции и школы молодых ученых (Махачкала, 2018);

– Материалы XIII Международной научной конференции «Актуальные проблемы химии» для докторантов, магистрантов и молодых исследователей, посвященной 96-летию со дня рождения национального лидера Гейдара Алиева (Баку, 2019);

– XI Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды с международным участием «Экоаналитика-2019» (Пермь, 2019);

– Международная научно-методическая конференция «Химия-достижения и перспективы», посвященная 85-летию академика Гиви Цинцадзе (Тбилиси, 2019);

– 1-й Международный симпозиум по последним достижениям в фундаментальных и прикладных науках (ISFAS-2021) (Турция, 2021);

– 6-я Международная тюркская всемирная конференция по химическим наукам и технологиям (ITWCCST) (Баку, 2022);

– Международная конференция: Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии, посвященная 90-летию академика Рафиги Алиевой (Баку, 2022);

– Материалы Республиканской научной конференции «Современные подходы в нефтехимии и химической технологии» (Баку, 2023);

– Международная научная конференция «Химия: достижения и перспективы», посвященная 90-летию со дня рождения академика Гиви Цинцадзе (Тбилиси, 2023);

– Международная конференция: Современные тенденции в физике (Баку, 2023);

– XX Международная конференция. Спектроскопия Координационных соединений (Кубань, 2024);

– Химическая наука и образование, проблемы и перспективы развития. Сборник научных статей по итогам международной конференции (Махачкала, 2024);

– Материалы LXII отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2023 год (Воронеж, 2024);

– Киевская конференция по аналитической химии: современные тенденции (Киев, 2024);

– Материалы Международной научно-практической конференции «Современное состояние и перспективы развития науки и техники в эпоху Четвертой промышленной революции», посвященной 102-летию со дня рождения Национального лидера Гейдара Алиева (Баку, 2025);

– IV Республиканская научная конференция по химии и химической технологии для докторантов, магистров и молодых исследователей, посвященная 102-летию со дня рождения национального лидера Гейдара Алиева (Баку, 2025);

– MacroFrontiers 2025: 3-я международная научная конференция по макромолекулярным соединениям (Баку, 2025);

– 2-я Международная конференция «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященная 120-летию со дня рождения академика Юсифа Маммадалиева (Баку, 2025).

Название организации, где выполнялась диссертационная работа. Диссертационная работа была выполнена на кафедре Аналитической химии Химического факультета Бакинского Государственного Университета.

Личный вклад соискателя в проведенное исследование. Соискатель принимал непосредственное участие в проведении исследования: осуществлял сбор и анализ актуальной литературы по теме, формулировал выводы, а также синтезировал сорбенты и новые реагенты. Полученные соединения он применял для определения следовых количеств ионов железа (III) и излагал результаты своих исследований в соответствующих научных статьях.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит

из введения, пяти глав, результатов и списка использованной литературы. В списке использованной литературы даны ссылки на 153 источника. Диссертация написана в формате А4 и включает 191 страниц. Основная часть диссертации состоит из 206462 знаков (без пробелов, рисунков, таблиц и списка литературы). В диссертации представлены 30 рисунков и 42 таблиц.

Первая глава (49225 знаков) представляет собой обзор современных методов сорбционного и экстракционного концентрирования и определения Fe(III), а также характеристик и механизмов действия используемых сорбентов и реагентов.

Вторая глава (64628 знаков) представляет собой экспериментальную часть работы, включающую приготовление растворов и реагентов, синтез и идентификацию реагентов и сорбентов, а также их физико-химическую и сорбционную характеристику, включая исследование взаимодействия с Fe(III).

Третья глава (56913 знаков) представляет собой результаты исследования сорбции ионов Fe(III) синтезированными сорбентами, включая изучение изотерм, кинетики и энергетических характеристик процесса сорбции.

Четвертая глава (20247 знаков) представляет собой исследование экстракционного концентрирования и спектрофотометрического определения Fe(III) с использованием органических реагентов R_1, R_3 и R_4 и оптимизацию условий экстракции и комплексообразования.

Пятая глава (22345 знаков) представляет собой применение разработанных методик для определения содержания Fe(III) в сложных объектах.

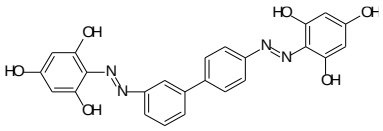
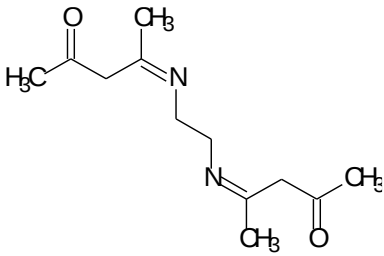
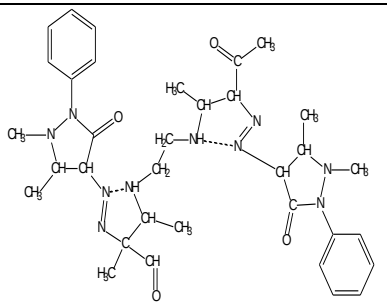
КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

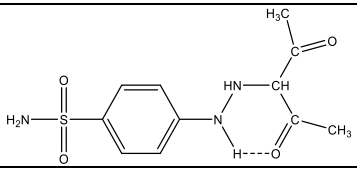
Синтез реагентов и комплексов

В работе использовали органические реагенты 2,2`-1([1,1`-дифенил]-4,4`-диилбис(диазин-2,1-диил)бис(бензол-1,3,5-триол) (R_1), 4,4'-(этан-1,2-диилбис(азанилиден))бис(пентан-2-оном) (R_2), 4-((E)-(2-((2-(((1R)-2-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил пиразолидин-4-ил)-4,4,5-триметил-4, 5-дигидро-1H-1λ4,2λ4,3-триазол-1-

ил)этил)амино)-4-оксопентан-3-ил)этил) амино)-4-оксопен тан-3-ил)диазенил)-1,5-диметил-2-фенилпиразолидин-3-он (R_3) и 4-[2-(2,4-диоксипентан-3-ил)гидразинил]бензол сульфонамид (R_4). Названия, структурные формулы и относительные молекулярные массы реагентов показаны таблице 1.

Таблица 1. Названия, структурные формулы и другие характеристики использованных реагентов.

Название органического реагента	Структурная формула	Брутто формула и относительная молекулярная масса
2,2`-1([1,1`-дифенил]-4,4`-диилбис(диазин-2,1-диил)бис(бензол-1,3,5-триол) (R_1)		$C_{24}H_{12}O_6N_4$ 458
4,4'-(этан-1,2-диилбис(азанилиден))бис(пентан-2-оном) (R_2)		$C_{12}H_{20}O_2N_2$ 224
4-((E)-(2-((2-((1R)-2-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенилпиразолидин-4-ил)-4,4,5-триметил-4,5-дигидро-1H-1$^{\lambda}$4,2$^{\lambda}$4,3-триазол-1-ил)этил)амино)-4-оксопентан-3-		$C_{34}H_{40}N_{10}O_4$ 652,76

ил)диазенил)-1,5-диметил-2-фенил-пиразолидин-3-он (R_3)		
4-[2-(2,4-диокси-пентан-3-ил)гид-разинил]бензол сульфонамид (R_4)		$C_{11}H_{13}N_3O_4S$ 283,3

Синтез реагентов R_1-R_4 проводили по известной методике.

Синтезирован комлекс Fe(III) с лигандом 4-((E)-(2-((2-((1R)-2-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенилпиразолидин-4-ил)-4,4,5-триметил-4,5-дигидро-1H-1$^{\lambda}$4,2$^{\lambda}$4,3-триазол-1-ил)этил)амино)-4-оксопентан-3-ил)диазенил)-1,5-диметил-2-фенилпиразолидин-3-оном R_3.

Реагенты были синтезированы на кафедре Аналитической химии Бакинского Государственного Университета. Все остальные реагенты были приобретены на сайте sigmaaldrich.com. Все реагенты, использованные в экспериментах, имели квалификацию «ч. д. а.».

Идентификация реагентов и комплексов

Молекулярная и кристаллическая структуры лигандов R_3 и R_4 изучены методом рентгеноструктурного анализа и представлены основные параметры кристаллической ячейки.

Исследование структуры реагента R_3 показывает, что брутто-формула соединения имеет вид $C_{34}H_{40}N_{10}O_4$. При T=100 K, соответствующие углы равны: a=5,83293(7), b=10,25650(11), c=14,49887(15), α=73,3216(15)°, β=81,7835(17)°, γ=79,0740(16)°, V=812,228(17) Å^3. Размеры монокристалла 0,2x0,21x0,27. Было выявлено, что кристалл обладает триклинной сингонией. Пространственная структура P -1, z=1, $\rho_{(расч)}$=1,334 г/см^3, μ= 0,742 мм$^{-1}$. Коэффициенты дифракции R=0,0523(3118) и wR_2=0.1510(3420). Структурная формула реактива R_3 с пронумерованными атомами изображена на рис.1 (a).

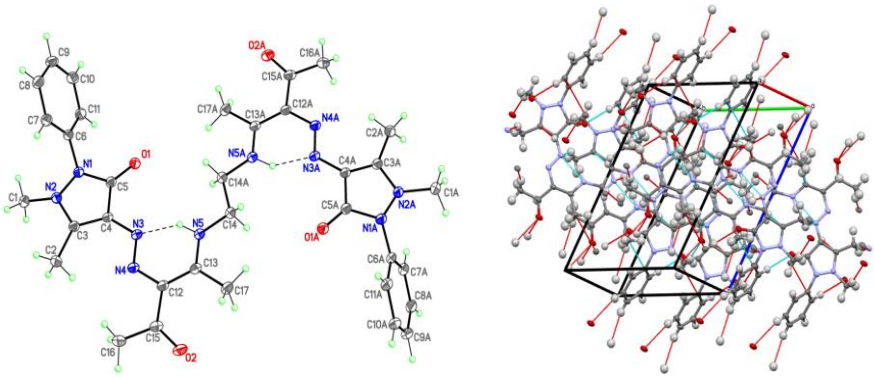


Рис.1. (а) - Молекулярная структура лиганда R_3; (б) - Кристаллическая структура лиганда R_3.

Как видно из рис.1 (а) молекулы этилендиамина при кристаллизации перешли в состав монокристалла. Атомы этилендиамина в структуре кристалла пронумерованы следующим образом: N(5)-C(14)-C(14A)-N(5A). Торсионный угол N(5)-C(14)-C(14A) равен 107,71(14) Å.

Межатомные расстояния в структуре лиганда R_3 подтверждают наличие устойчивой ковалентной структуры с характерными значениями длин связей для ароматических и гетероциклических фрагментов. Длина связи между атомами C–C и C–N являются типичными для сопряжённых и насыщенных систем, что говорит об отсутствии значительных искажений геометрии молекулы. Связи C=O с длиной 1,23 Å показывают присутствие карбонильных групп с выраженным двойным характером связи. Участие атомов азота в сопряжении и стабилизация молекулярной структуры объясняются наличием связей N–N и N–C. В целом, данные параметры подтверждают упорядоченность структуры и хорошо согласуются с предполагаемой геометрией синтезированного класса органических соединений.

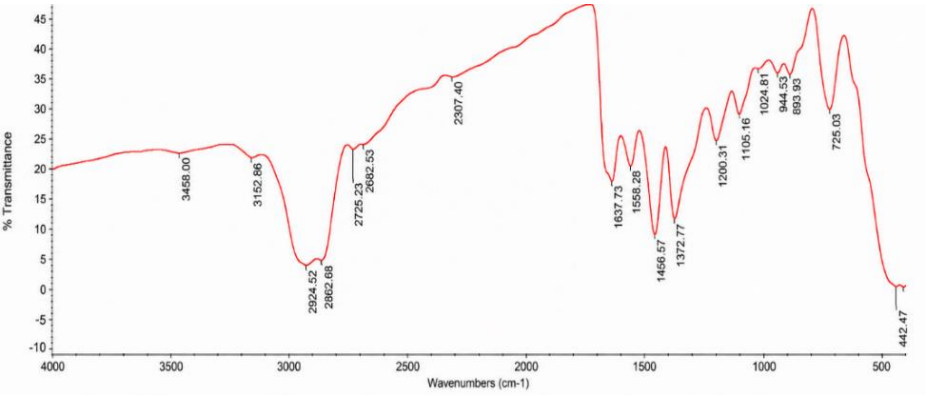
Как видно из рисунка, за счет внутримолекулярной водородной связи в системе образуются шестичленные циклы C(12),

N(4), N(3), H(5), N(5), C(13) и C(12)A, N(4)A, N(3)A, H(5)A, N(5)A, C(13)A. Торсионный угол между связями N(4)-C(12)-C(13)-C(17) равен 173,38(13), а между связями N(3)-N(4)-C(12)-C(13) равен 5,9(2). Отличие торсионных углов от 0 ° показывает возможность свободного вращения замещающих групп вокруг атомов C(12) и C(13). Это в свою очередь создает возможность образования комплексных соединений за счет координации данных функциональных групп с ионами металлов.

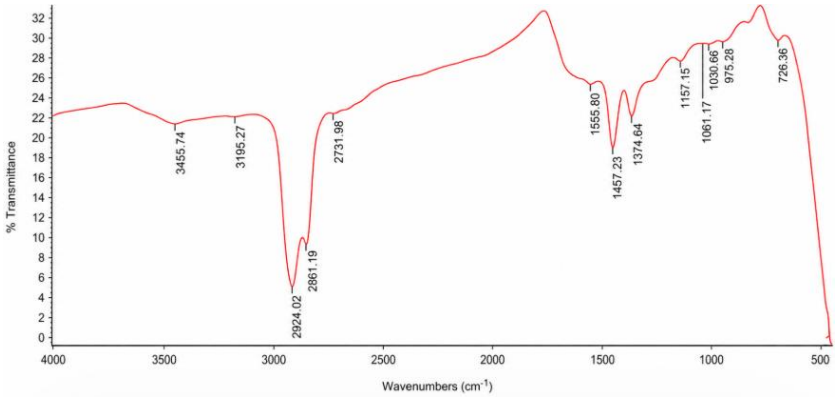
Из кристаллической структуры реагента (рис. 1 (б)) видно, что каждая молекула связана с другими молекулами межмолекулярными связями, которая осуществляется между атомами N(3)-H(3) и N(3A)-H(3A). Упаковка молекулы происходит за счет межмолекулярных водородных связей.

Кристаллографические данные для R_3 были размещены в Кембриджском кристаллографическом центре данных, CCDC под номером 2335935.

Синтезирован комплекс железа (III) с лигандом R_3. Структура синтезированного комплекса Fe(III) с R_3 была изучена методом инфракрасной спектроскопии. Соответствующие ИК спектры лиганда и его комплекса изображены на рис.2 (а, б).



(a)



(б)

Рис.2. ИК спектр: (а)-лиганд R_3; (б)-комплекс Fe(III)-R_3

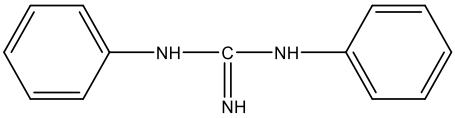
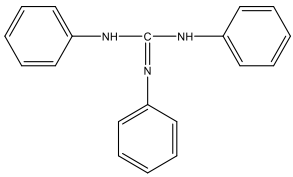
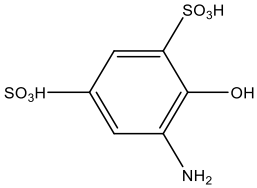
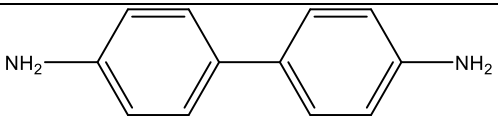
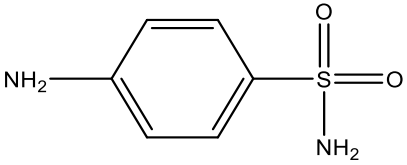
Из ИК спектров на рис. 2 (а,б) можно увидеть ряд существенных изменений в положении и интенсивности основных полос, которые подтверждают образование комплексного соединения полученного лиганда с Fe(III). В спектре лиганда R_3 на рис. 2 (а) до комплексообразования наблюдаются типичные полосы, соответствующие полосе валентных колебаний ароматических C–H связей в области 3000–3100 $см^{-1}$, полосы алкильных C–H групп в области 2850–2950 $см^{-1}$, а также интенсивная полоса в области ~1600–1650 $см^{-1}$, которая соответствует колебаниям C=N или C=O групп. В спектре также наблюдается полоса 3200–3500 $см^{-1}$ группы N–H, что характерно для аминной группы лиганда.

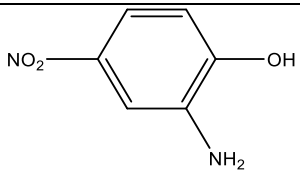
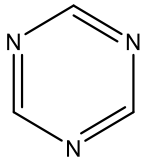
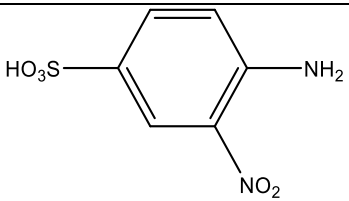
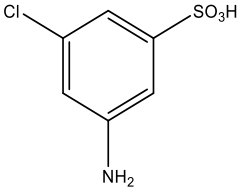
Из рис. 2. (б) видно, что после образования комплекса Fe(III)–R_3 в ИК-спектре наблюдается ряд характерных смещений. Во-первых, полоса C=N смещается в область меньших частот и несколько уменьшается по интенсивности, что свидетельствует об участии атома азота данной группы в координации с ионами Fe(III). Самым важным показателем комплексообразования является появление полос в области 400–600 $см^{-1}$, которые отсутствовали в спектре лиганда до образования комплекса. Данные полосы соответствуют колебаниям валентных углов связи Fe–N и тем самым подтверждают координацию лиганда к иону железа.

Синтез сорбентов

Сорбенты были синтезированы по известной методике. В таблице 2 приведены амины, которые были использованы для модификации полимерной основы.

Таблица 2. Фрагменты амина, входящие в макромолекулу сополимера.

Условное обозначение сорбента (Название амина)	Фрагмент амина	Время протекания реакции, мин
S_1 (N,N`-дифенилгуанидин)		30-35
S_2 (Трифенилгуанидин)		35-40
S_3 (2-амино-4,6-дисульфокислота)		25-35
S_4 (4,4`-диаминодифенил)		32-40
S_5 (4-амино Бензолсульфонамид) (стрептоцид)		20-25

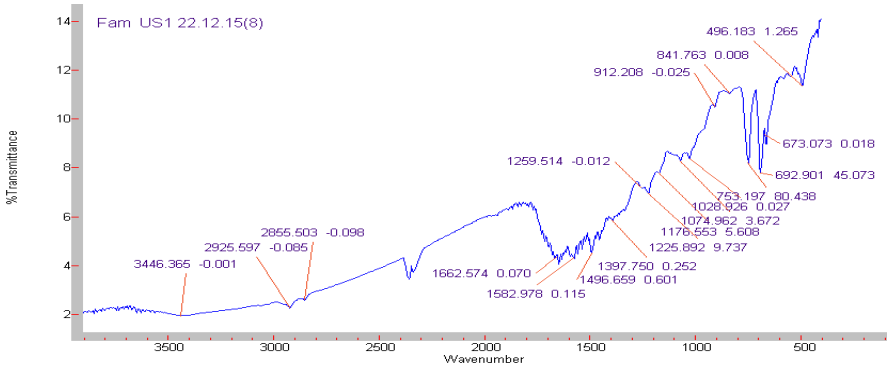
S_6 (2-амино-4-нитрофенол)		35-40
S_7 (1,3,5-триазин)		35-40
S_8 (2-нитро-4-сульфоанилин)		25-30
S_9 (2-амино-4-хлор-6-сульфокислота)		30-32

С целью увеличения сорбционных способностей сорбентов была проведена модификация сорбентов с использованием различных реагентов. В данной диссертации сорбенты S_1 и S_8 были модифицированы реагентом R_2. Полученный продукт с выбранным соотношением компонентов использовали как сорбент для экстрагирования Fe(III) и определения его микро-количеств в различных объектах природного и промышленного происхождения.

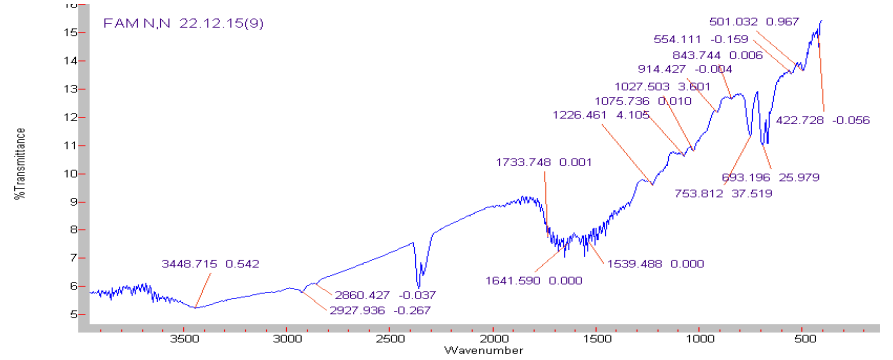
Исследование полученных сорбентов

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FT-IR) была использована для установления структуры полученных сорбентов.

На рис.3 (а,б) представлены ИК спектры сорбента до и после сорбции.



(а)



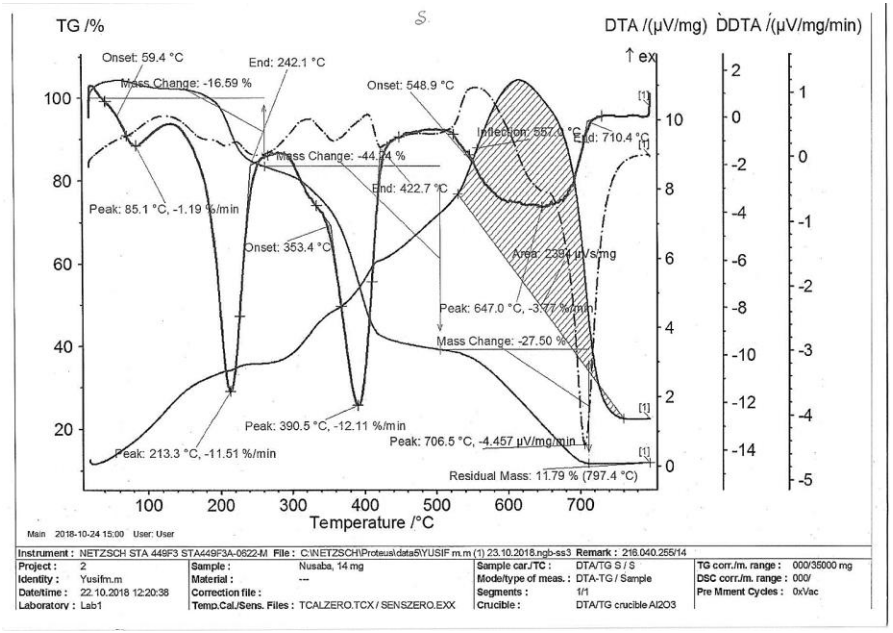
(б)

Рис. 3. (а)-ИК спектр сорбента S_1; (б)- ИК спектр комплекса сорбента S_1 с железом (III).

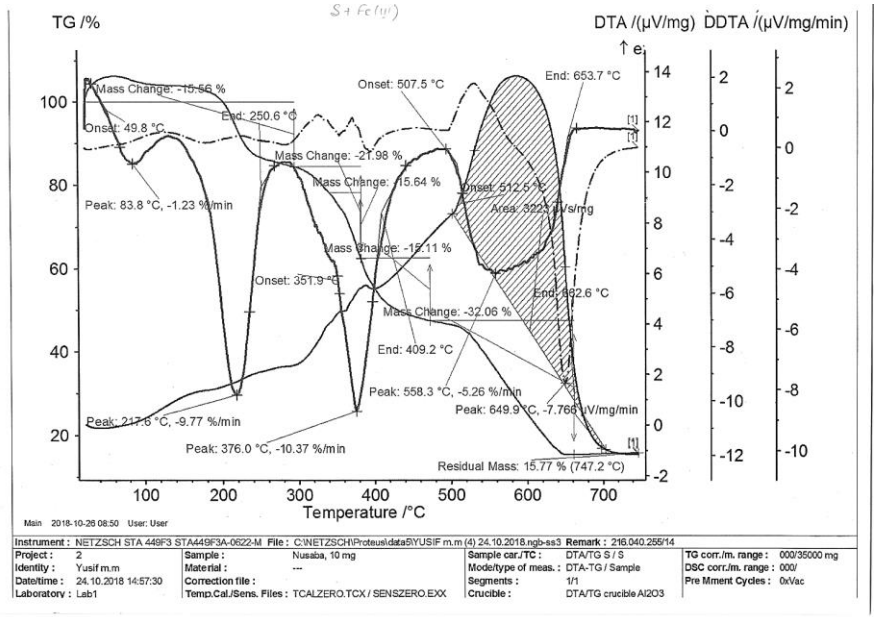
В ИК спектре S_1 наблюдаются характерные для сорбента полосы, относящиеся к колебаниям -ОН групп при 3448 $см^{-1}$ карбонильной группы С=О при 1733 $см^{-1}$, полосы деформационного колебания амино группы -NH при 1641 $см^{-1}$, полосы, соответствующие колебаниям -С-С- связей в составе бензольного кольца при 1539 $см^{-1}$ и 1075-1027 $см^{-1}$ (Рис. 3 (а)).

В ИК спектре после сорбции имеются следующие поглощения: валентное колебание -OH-группы при 3446 $см^{-1}$, деформационное колебание -NH-группы при 1582 $см^{-1}$, колебания валентных -C-C- связей в ароматическо кольца при 1496 $см^{-1}$, колебания валентных связей группы -NH при 1357 $см^{-1}$, колебания в связях -C-C- ароматического кольца при 1176-1028 $см^{-1}$ (Рис. 3 (б)).

Исследование сорбента S_1 методом термогравиметрического анализа (рис. 4 (а)) показало, что его термическое разложение проходит в несколько стадий. Кривые ТГ/ДТА показывают 4 стадии разложения для отдельных продуктов. Первая стадия, охватывающая диапазон температур от 59 до 242 °C, характеризуется потерей примерно 16,6% массы. Эта потеря обусловлена испарением сорбированной и связанной воды, а также удалением низкомолекулярных летучих соединений.



(a)



(б)

Рис.4. (а)-Кривые термического анализа сорбента S_1 до сорбции; (б)-Кривые термического анализа сорбента S_1 после сорбции.

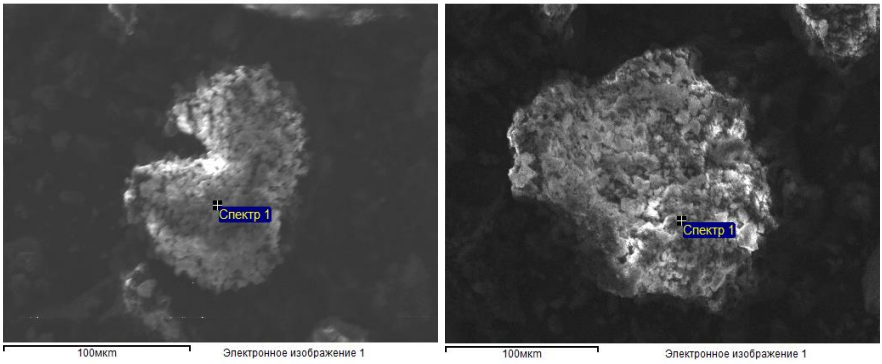
Для S_1 наибольшая потеря массы 44,24% наблюдается в интервале температур 353-422℃ с пиком ДТГ при 390,5 ℃. В области температур 549–710 °C наблюдается вторая стадия разложения, с потерей массы 27,5%. На кривой дифференциального термического анализа (ДТА) наблюдается экзотермический эффект с максимумом при 647 °C. Остаточная масса образца составляет 11,79%. Это говорит о формировании термостойкого неорганического или углеродного остатка.

После сорбции ионов железа (рис. 4 (б)) на начальной стадии, в температурном интервале 50–251 °C, регистрируется потеря массы порядка 15,6%, обусловленная десорбцией сорбированной влаги и испарением летучих компонентов. Основной этап термической деструкции происходит в диапазоне температур 351–409 °C, сопровождаясь снижением массы примерно на

32,1%. Максимальная скорость деструкции в этом интервале достигается при 376 °С. В области высоких температур (508–654 °С) происходит дальнейшее разрушение более термостабильных структурных фрагментов, что проявляется в дополнительной потере массы и выраженном экзотермическом эффекте на кривой дифференциальной термоаналитической записи с максимумом при 649,9 °С. После сорбции ионов металлов наибольшая потеря массы для S_1+Fe(III) при 507,5-653,7 ℃ составляет 32,6 % с пиком DTG 558,3 ℃. Интенсивность данного теплового эффекта свидетельствует об окислении углеродсодержащего остатка и протекании процессов структурной перестройки материала. По завершении термического разложения при температуре около 747 °С остаточная масса составляет 15,77%, что указывает на образование существенного количества термостойкого остатка, предположительно включающего неорганические компоненты или продукты карбонизации.

Морфологию поверхности, топографию сорбента S_{10}, полученного модификацией реагентом R_2, исследовали с помощью СЭМ JSM-6610LV. На рис.5 показаны результаты СЭМ поверхностного слоя сорбента до и после модификации реагентом R_2.

На изображении СЭМ пятна показывают шероховатую и пористую поверхность сорбента, что приводит к тому, что увеличивается сорбционная способность сорбента. Из рис. 5 видно, что поры и поверхность сорбента покрылись R_2 и, как следствие, поверхность стала гладкой.



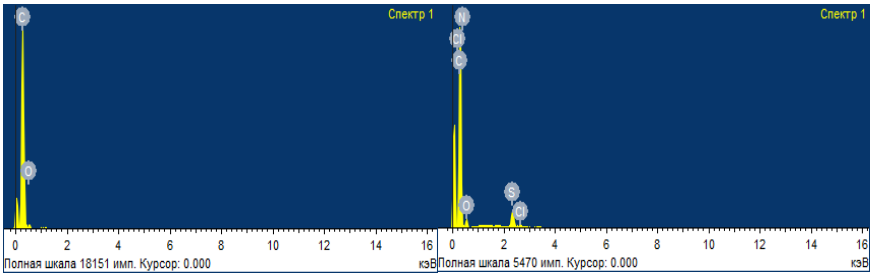
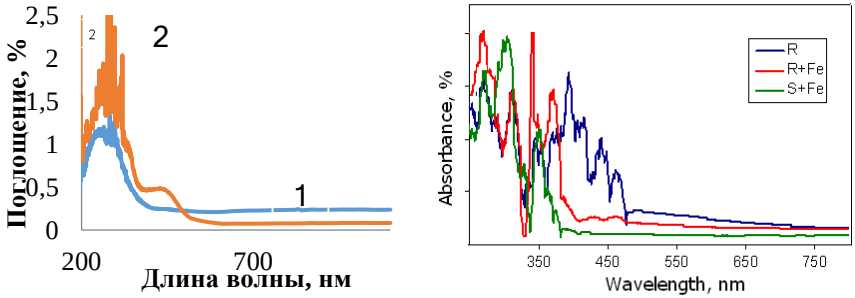


Рис.5. Результаты SEM/EDS поверхностного слоя модифицированного сорбента S_{10}

На основании пиков ЭДС можно сказать, что основными элементами, присутствующими в сорбенте S_{10}, являются атомы С и О. ЭДС также подтверждает наличие атомов N в составе модифицированной формы.

В ходе исследований был изучен ультрафиолетово-видимый спектр комплекса железа (III) до и после модификации реагентом (Рис.6).

По результатам ультрафиолетово-видимых спектров видно (Рис. 6), что модифицированный реагентом сорбент S_{10} (красная линия 2), проявляет более высокую сорбционную способность по сравнению с исходным продуктом S_1 (синяя линия 1), что можно объяснить за счет того факта, что количество активных реакционных групп, вовлеченных в модифицированный продукт S_{10}, больше, чем у S_1. Ультрафиолетовая видимая спектроскопия изучалась на Specord 250 PLUS (AnalytikJena) 2010.



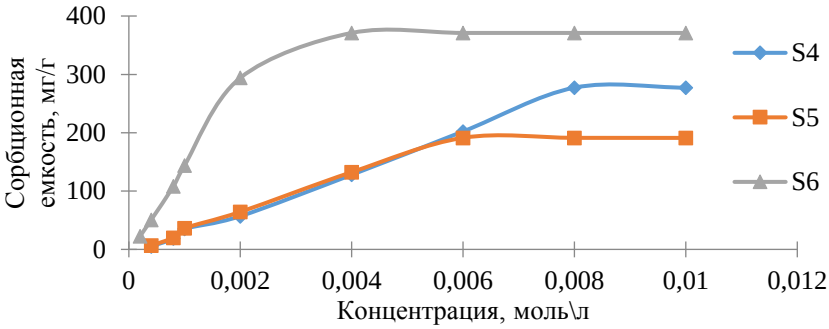
(а) **(б)**

Рис. 6. Ультрафиолетово-видимые спектры (а) 1-S_1+Fe(III), 2- S_{10}+Fe(III), (б)-S_{10}+Fe(III).

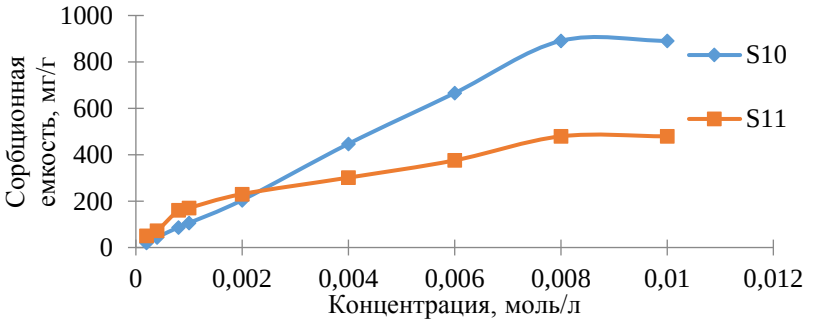
Сорбционное исследование ионов железа (III) синтетическими сорбентами S_1-S_9

Влияние концентрации исходного раствора на сорбцию определяли, используя концентрации многокомпонентных растворов в диапазоне 0,0002-0,01 моль/л. На основании полученных данных построены изотермы сорбции (Рис.7 (а,б).

Видно, что при увеличении начальной концентрации ионов металла в растворе возрастает сорбционная ёмкость и начальная скорость сорбции (рис. 7 (а)). Это связано с увеличением концентрационного градиента между раствором и поверхностью сорбента, который является движущей силой массопереноса и способствует преодолению диффузионного сопротивления при сорбции ионов металла.



(а)



(б)

Рис. 7. (а) – Изотермы сорбции железа (III) сорбентами S_4, S_5 и S_6; (б) - Изотермы сорбции железа (III) сорбентами S_{10} и S_{11}.

Следовательно, по мере увеличения начальной концентрации движущая сила также увеличивается, что приводит к повышению эффективности процесса сорбции. В дальнейшем после того, как система достигнет точки насыщения, концентрация раствора не будет вызывать существенного изменения на величину сорбированного иона из-за уменьшения количества активных центров.

Изотермы сорбции для S_{10} и S_{11} (Рис.7 (б)) показывают, что в обоих случаях наибольшая сорбция наблюдается при $8 \cdot 10^{-3}$ М концентрации и составляет 890,68 мг/г для сорбента S_{10} и 479,2 мг/г для S_{11}. Как видно при увеличении концентрации наблюдается возрастание эффективности сорбции, после чего она не меняется. Это можно объяснить тем, что функционально-активные группы сорбента полностью насыщаются ионами железа (III).

Величина степени извлечения соответствующими сорбентами и главные параметры сорбции показаны в табл. 3.

Таблица 3. Основные параметры сорбции полученными сорбентами.

Сорбент	Сорбционная емкость, мг/г	Степень сорбции, %	$pH_{опт}$	μ, моль/л	Время, мин.
S_1	404,88	91,75	5	0,4	30
S_2	267,8	86,99	4	0,2	60
S_3	373,31	87,3	5	0,2	60
S_4	277,2	91	5	0,2	90
S_5	191,28	91,9	5	0,2	120
S_6	371	95	4	0,2	120
S_7	367,21	85	5	0,2	90
S_8	348	90,7	5	0,2	120
S_9	331,61	91,1	5	0,2	90
S_{10}	890,68	95,75	5	0,4	120
S_{11}	479,2	94	4	0,2	150

Проведённый сравнительный анализ сорбционных свойств образцов S_1–S_9 показал, что исследуемые сорбенты обладают высокой эффективностью извлечения вещества из раствора, однако их характеристики существенно различаются в зависимости от условий процесса. Наиболее высокой сорбционной ёмкостью характеризуется образец S_1, для которого данный показатель составил 404,88 мг/г при степени сорбции 91,75 %. При этом процесс протекал в сравнительно мягких условиях: оптимальное значение pH составило 5. Значение ионной силы до 0,4 моль/л не влияет на степень сорбции, а время достижения эффективной сорбции — всего 30 минут. Это свидетельствует о высокой активности и быстродействии данного сорбента. Высокие значения сорбционной ёмкости также продемонстрировали образцы S_3 (373,31 мг/г), S_6 (371 мг/г) и S_7 (367,21 мг/г).

Большинство исследованных сорбентов проявили наилучшие результаты в слабокислой среде при pH=4–5, что указывает на важную роль кислотности раствора в процессе сорбции. Время достижения максимальной эффективности варьировалось от 30 до 120 минут, что свидетельствует о различной кинетике сорбционных процессов у исследуемых материалов. В целом результаты исследования показывают, что все изученные сорбенты обладают высокой сорбционной активностью и могут рассматриваться как перспективные материалы для очистки растворов.

После модификации сорбентов S_1 и S_8 соответствующим реагентом, полученные продукты (S_{10} и S_{11}) были использованы для изучения их сорбционных характеристик.

Как видно из таблицы 3 значение среды pH=4-5 соответствует полной сорбционной емкости сорбента. Учитывая, что при данном значении pH сорбенты в основном находятся в ионной форме, можно предположить, что они проявляют сорбционную особенность в ионной форме. После 2 часов наблюдается достижение сорбционного равновесия.

В обоих случаях увеличение ионной силы в интервале 0,2-1,6 моль/л не оказывает влияния на процесс сорбции. Последующее возрастание ионной силы способствует уменьшению емкости сорбента.

С увеличением концентрации железа (III) наблюдается увеличение значения сорбционной емкости сорбента. После определенного значения увеличение содержания железа (III) не приводит к росту предельной емкости и впоследствии она стабилизируется. Это можно объяснить тем, что функциональные группы в составе макромолекулы полностью насыщаются ионами металла.

Сравнительное исследование десорбции трехвалентных ионов железа с использованием минеральных и органических кислот одинаковой концентрации показало, что азотная кислота обладает наибольшей десорбционной способностью (табл. 3). Это объясняется её высокой кислотностью и способностью эффективно разрушать координационные связи между ионами Fe(III) и донорными атомами функциональных групп сорбента, а также образовывать хорошо растворимые нитратные комплексы железа, что способствует переходу металла в раствор. Результаты десорбции показывают, что при использовании раствора HNO_3 0,5 моль/л концентрации десорбируются больше 95% ионов.

Процесс десорбции также был изучен при различных концентрациях оптимального элюента, с целью установления при какой его максимальной концентрации и объеме десорбируется большее количество железа (III). Для этого варьировали содержание азотной кислоты от 0,5-2,0 моль/л. Результаты показывают, что с увеличением количества азотной кислоты десорбирующая способность увеличивается. При концентрации 2,0 моль/л имеет место наиболее высокая степень десорбции.

В итоге было найдено, использование 2,0 моль/л концентрированного раствора азотной кислоты при минимальном объеме обеспечивает оптимальные условия десорбции Fe(III), обеспечивающие степень десорбции до 97–98 %. Полученные результаты подтверждают возможность эффективной регенерации синтезированных сорбентов и их перспективность для многократного применения при извлечении железа (III) из объектов различного происхождения.

Исследование сорбционного равновесия. Изотермы сорбции

Для объяснения равновесных отношений между сорбентом и сорбатом и определения максимальной сорбционной способности сорбента по ионам железа (III) было изучено несколько моделей изотермы сорбции. Результаты для модели Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича представлены в таблицах 4 и 5 соответственно.

Таблица 4. Параметры изотермы сорбции Ленгмюра.

Сорбент	Параметры сорбции			
	($q_{макс}$, мг/г)	(K_L, л/мг)	(R_L)	(R^2)
S_1	2,77	0,3	0,76	0,911
S_2	71,42	1,75	0,99	0,969
S_3	7,608	4,28	0,99	0,992
S_6	13,44	24,08	0,99	0,93
S_7	1,176	2,83	0,97	0,98
S_8	12,28	0,36	0,99	0,769
S_{11}	58,2	0,47	0,99	0,905

Применимость моделей изотерм для объяснения сорбционных процессов оценивалась путем сравнения корреляционных коэффициентов R^2. Чем ближе значения R^2 к единице, тем лучше та или иная модель подходит для описания сорбции. Результаты показывают, что линейная зависимость достаточно хорошо соответствует экспериментальным результатам, что подтверждается высокими значениями корреляционных коэффициентов R^2.

Константы Ленгмюра и их коэффициенты корреляции R^2 даны в табл. 4. Известно, что согласно теории Ленгмюра, оптимальная сорбция наблюдается, если значение R_L лежит в интервале 0-1. Из Таблицы 4 видно, что для сорбента S_1 значение R_L=0,76, для S_2, S_3, S_6 значение R_L=0,99, для S_7 R_L=0,97, для S_8 R_L=0,99. Как видно, значения R_L для всех сорбентов находятся в

интервале 0-1, что говорит о том, что процесс сорбции благоприятно протекает при выбранных условиях. Тем самым можно утверждать, что модель изотермы Ленгмюра хорошо подходит для объяснения сорбции вышеуказанными сорбентами.

Таблица 5. Параметры изотермы сорбции Дубинина-Радушкевича

Сорбент	Параметры сорбции			
	(q_s, мг/г)	(E, кДж/моль)	K_{D-R}, моль^2/кДж^2	(R^2)
S_1	5,65	2,8	$0{,}4\cdot10^{-5}$	0,738
S_2	221,4	2,89	$6\cdot10^{-8}$	0,801
S_3	291,2	2,8	$6\cdot10^{-8}$	0,933
S_4	16,11	0,4	$3\cdot10^{-6}$	0,921
S_5	8,89	1,61	$2\cdot10^{-7}$	0,846
S_6	384,25	3,5	$4\cdot10^{-8}$	0,882
S_7	73,4	0,11	$4\cdot10^{-5}$	0,939
S_8	7,42	5,1	$0{,}2\cdot10^{-7}$	0,886
S_9	6,62	2,5	$8\cdot10^{-8}$	0,930
S_{10}	8,47	7,142	$1\cdot10^{-8}$	0,521
S_{11}	8,47	7,142	$0{,}3\cdot10^{-7}$	0,931

Значения q_s, R^2 и K_{D-R} даны в Таблице 5. Количественной характеристикой модели Дубинина-Радушкевича является значение энергии сорбции E. Значение E позволяет делать вывод о том, по какому механизму происходит процесс сорбции. Известно, что если E находится в интервале 8 и 16 кДж моль$^{-1}$, то это свидетельствует о процессе химической сорбции, а значение E ниже 8 кДж/моль означает процесс физической сорбции. Таким образом, в нашем случае значение E для всех сорбентов принимает значение ниже 8 кДж/моль и означает, что между сорбентами и ионами Fe(III) осуществляется процесс физической сорбции.

Исследование кинетических свойств сорбции ионов Fe(III) синтезированными сорбентами

Кинетика сорбции может быть полезна для описания сорбции с точки зрения механизма процесса. В данной работе мы изучили несколько кинетических моделей, в том числе модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Исследования показали, что модель псевдо-второго порядка лучше описывает процесс сорбции ионов железа (III) (таблица 6).

Таблица 6. Результаты модели псевдо-второго порядка

	Модель псевдо-второго порядка			
Сорбент	$q_{e(эксп)}$, мг/г	k_2, (г/мг·ч)	$q_{e(расч)}$, мг/г	(R^2)
S_1	182,216	0,125	200	1
S_2	267,8	0,005	200	1
S_3	373,33	0,059	363,44	1
S_4	277,2	0,016	111,11	1
S_5	191,28	0,007	173,91	1
S_6	373,33	1,36	435	1
S_7	361,27	0,004	500	0,999
S_8	91,33	0,0013	100	0,998
S_9	373,31	2,04	373	1
S_{10}	87,120	0,0023	76,92	0,991
S_{11}	150,7	0,00038	166,66	0,989

Исходя из результатов данной кинетической модели можно предположить, что практически для всех сорбентов рассчитанное значение $q_{e(\text{расч})}$ значительно ближе по значению с экспериментальным значением $q_{e(\text{эксп})}$, что говорит о том, что модель второго порядка может быть применена для описания кинетических особенностей сорбционного концентрирования Fe(III) указанными сорбентами.

Как известно, температура влияет на скорость и равновесие сорбции. Поэтому, для более детального понимания механизма

сорбции изучено влияние температуры на процесс сорбции. С изменением температуры меняется скорость сорбции железа (III). Это позволяет оценить энергию сорбции.

Для расчета энергии активации были рассчитаны значения константы скорости при различных температурах. По этим данным, используя уравнение Аррениуса произведен расчёт энергий активации процесса сорбции. Значения энергии активации составляют 12,557 кДж/моль для S_1, 42,878 кДж/моль для S_5 и 33,138 кДж/моль для S_{10}. Наименьшее значение E_a для S_1 указывает на более быстрый процесс сорбции, тогда как более высокие значения для S_5 и S_{10} свидетельствуют о большем энергетическом барьере процесса. Вычисленные значения по энергиям активации позволяют сделать вывод о механизме сорбции железа (III). В частности, показатель энергии активации выше 20 кДж/моль предполагают химическую природу сорбции для сорбентов S_5 и S_{10}, что говорит о том, что в процессе сорбции преобладает комплексообразование между ионами железа (III) и реакционноспособными группами в структуре сорбента.

Влияние различных ионов на сорбцию ионов Fe(III)

Результаты исследований, отражающих информацию о том, как посторонние ионы влияют на сорбцию Fe(III) и допустимого количества сопутствующих катионов, даны в табл.7.

Таблица 7. Влияние посторонних ионов на сорбцию ионов Fe(III)

Посторонний ион	Допустимое количество	Посторонний ион	Допустимое количество
Na(I)	5000	Ni(II)	200
K(I)	5000	Zn(II)	150
Ca(II)	800	W(VI)	100
Mg(II)	650	Cd(II)	100
Co(II)	500	Al(III)	50
Mn(II)	350	Cu(II)	50
Sr(II)	210	Cr(III)	50
Ba(II)	200	Pb(II)	40

Наибольшую допустимость проявляют одновалентные ионы Na(I) и K(I), которые практически не влияют на процесс сорбции, так как практически не обладают высокой способностью к комплексообразованию и высокой гидратации. Щелочноземельные ионы Ca(II), Mg(II), Sr(II) и Ba(II) оказывают слабое влияние, что в основном связано с тем, что меняется ионная сила раствора. Переходные двухвалентные ионы Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) способны частично конкурировать с Fe(III) за активные центры сорбента, что приводит к умеренному снижению допустимых количеств, при этом Mn(II) оказывает наименьшее влияние. Трёхвалентные ионы Al(III) и Cr(III) относятся к числу наиболее мешающих из-за близкой химической природы к Fe(III), склонности к гидролизу и образованию прочных поверхностных комплексов. Наиболее сильное влияние оказывают Cu(II), Pb(II) и W(VI) ионы, что обусловлено их высокой способностью к комплексообразованию и конкурентному связыванию с реакционно-активными группами сорбента, в результате чего их допустимое количество существенно ограничено.

Экстракционно-фотометрический анализ железа (III) реагентами R_3 и R_4

Изучены экстракционные возможности железа (III) с 4-((E)-(2-((2-((1R)-2-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенилпиразолидин-4-ил)-4,4,5-триметил-4,5-дигидро-1H-1$^{\lambda}$4,2$^{\lambda}$4,3-триазол-1-ил)этил)амино)-4-оксо пентан-3-ил)диазенил)-1,5-диметил-2-фенилпиразолидин-3-он (R_3) и 4-[2-(2,4-диоксипентан-3-ил)гидразинил]бензолсульфонамидом (R_4). Исследованы основные факторы, влияющие на процесс экстракции, включая кислотность среды, природу органического растворителя, время контакта фаз и устойчивость комплекса. Для повышения эффективности извлечения были изучены различные органические экстрагенты, среди которых наилучшие результаты показал бутанол-1, обеспечивающий высокую степень извлечения. Результаты исследований представлены в табл. 8.

Таблице 8. Оптимальные характеристики экстракционно-спектрофотометрического исследования для Fe(III).

Параметр	R_3	R_4
Цвет	Красновато-коричневый	Красновато-коричневый
Исследуемый интервал pH	1-6	1-6
pH максимальной экстракции	5	5
Органический растворитель	Бутанол-1	Бутанол-1
Время экстрации	3 мин	3 мин
λ_{max}	490 нм	490 нм
Коэффициент молярного светопоглощения, ε (л/моль·см)	$6{,}1 \cdot 10^4$	$4{,}9 \cdot 10^3$
R, %	89,4	86
Интервал подчинения закону Бера, (мкг/мл)	0,112-3,36	0,112-3,36
Коэффициент корреляции	0,975	0,99
Коэффициент распределения	124	5
Фактор экстракции	50	50
Предел обнаружения (мкг/мл)	0.077	0,08

Результаты, представленные в таблице, показывают, что реагенты R_3 и R_4 образуют с исследуемым компонентом устойчивые красновато-коричневые комплексы, максимальная экстракция которых достигается при pH=5 с использованием бутанола-1 в качестве органического растворителя. Для обоих реагентов оптимальное время экстракции составляет 3 минуты, а максимумы светопоглощения наблюдаются при длине волны 490 нм. Реагент R_3 характеризуется значительно более высоким коэффициентом

молярного светопоглощения и коэффициентом распределения по сравнению с R_4, что свидетельствует о большей чувствительности и эффективности экстракции. Степень извлечения комплекса для R_3 также выше и составляет 89,4 %, тогда как для R_4 - 86 %. Оба реагента подчиняются закону Бера в одинаковом концентрационном интервале 0,112–3,36 мкг/мл и имеют высокие коэффициенты корреляции, подтверждающие линейность градуировочной зависимости. Низкие пределы обнаружения показывают возможность применения разработанных методик для определения микроколичеств вещества.

В составе образующегося комплекса определяли соотношения компонентов методами изомолярной серии, методами сдвига равновесия, методом относительного выхода Старика-Барбанеля. Компоненты находятся в соотношении 1:2. Методом Астахова найдено число протонов, образующихся в результате комплексообразования, и обосновано соотношение соответствующих компонентов. Установлено, что зависимость $\lg\left(\frac{\Delta A}{\Delta A_{lim}-\Delta A)}\right)$ от pH в диапазоне pH 4-5 имеет наклон тангенса, равный 2, и комплексообразователь находится в виде $Fe(OH)_2^+$. Это означает, что при реакции с лигандом заменяются 2 протона. Методом наименьших квадратов рассчитывается уравнение, соответствующее градуировочному графику: $A=0{,}176x+0{,}097$ для R_3 и $y=0{,}148x+0{,}032$ для R_4.

В ходе исследований был изучен эффект влияния различных ионов на экстракцию бутанолом-1. Результаты показаны в табл. 9.

Таблица 9. Влияние мешающих ионов на извлечение Fe(III)

Ионы	Массовое соотношение ионов		Ионы	Массовое соотношение ионов	
	R_3	R_4		R_3	R_4
Na(I)	2040	2000	Co(II)	2250	2000
K(I)	3010	3000	Cu(II)	480	450

Mg(II)	1500	1500	Pb(II)	2000	2000
Ca(II)	250	200	Sr(II)	750	800
Ba(II)	8700	8000	Al(III)	650	750
Zn(II)	3000	2500	Cr(III)	300	450
Cd(II)	5000	4500	Ti(IV)	460	410
Mn(II)	2590	2500	Mo(VI)	810	750
Ni(II)	2700	2800	W(VI)	450	400

Результаты показали, что данная методика характеризуется высокой избирательностью. Согласно данным табл. 9. большинство исследованных ионов оказывают минимальное влияние на процесс комплексообразования Fe(III) реагентами R_3 и R_4. Лиганды демонстрируют наилучшую устойчивость к присутствию посторонних ионов в условиях наличия Ba(II), Cd(II), K(I), Zn(II), Ni(II) и Mn(II). Это подтверждается наиболее высокими значениями допустимых массовых соотношений для этих ионов. В то же время, ионы Ca(II), Cr(III), Cu(II), Ti(IV) и W(VI) оказывают наибольшее мешающее воздействие, что характеризуется относительно низкими допустимыми соотношениями. Для большинства исследованных катионов, массовые соотношения, рассчитанные для R_3 и R_4, близки, что указывает на их схожую селективность. Лиганд R_3 проявляет несколько большую устойчивость к влиянию отдельных ионов, в то время как лиганд R_4 демонстрирует лучшие результаты для некоторых других элементов. Допустимые значения массовых соотношений имеют высокие пределы, что говорит о высокой избирательности реагентов по отношению к Fe(III). То есть даже в присутствии значительных концентраций сопутствующих ионов методика отличается высокой селективностью. Таким образом, по полученным результатам можно утверждать возможность эффективного использования лигандов R_3 и R_4 для экстракционного концентрирования и определения Fe(III) в сложных объектах с многокомпонентным составом.

Применение разработанных методик к различным объектам

Исследована возможность применения различных синтетических сорбентов, а также экстракционных методов при определении микро-количеств ионов трехвалентного железа в сложных объектах. Результаты по определению микроколичества железа (III) в сложных объектах после концентрирования сорбентами S_1-S_{11} сравнивались с ICP-OES и отображены в табл. 10.

Таблица 10. Определение содержания Fe(III) в сложных объектах сорбентами S_1-S_{11} (n=5, P=0.95)

Объект	Сорбенты	Реагент	$\bar{X} \pm \frac{t_{p.f.} \cdot S}{\sqrt{n}}$,	S_r
Гречка, %	S_4	R_1	$(0{,}358 \pm 0{,}013) \cdot 10^{-3}$	0,039
		ICP-OES	$(0{,}371 \pm 0{,}013) \cdot 10^{-3}$	0,043
	S_6	R_1	$(0{,}491 \pm 0{,}019) \cdot 10^{-3}$	0,028
		ICP-OES	$(0{,}499 \pm 0{,}018) \cdot 10^{-3}$	0,031
Красная фасоль, %	S_5	R_1	$(0{,}774 \pm 0{,}027) \cdot 10^{-3}$	0,027
		ICP-OES	$(0{,}78 \pm 0{,}028) \cdot 10^{-3}$	0,031
	S_7	R_1	$(0{,}672 \pm 0{,}038) \cdot 10^{-3}$	0,049
		ICP-OES	$(0{,}679 \pm 0{,}039) \cdot 10^{-3}$	0,051
Шпинат, %	S_{10}	R_1	$(0{,}299 \pm 0{,}01) \cdot 10^{-3}$	0,025
		ICP-OES	$(0{,}311 \pm 0{,}01) \cdot 10^{-3}$	0,029
	S_{11}	R_1	(0,225± 0,01) ·10-3	0,032
		ICP-OES	$(0{,}236 \pm 0{,}01) \cdot 10^{-3}$	0,035
Грибы, %	S_{10}	R_1	$(0{,}127 \pm 0{,}01) \cdot 10^{-3}$	0,047
		ICP-OES	$(0{,}142 \pm 0{,}01) \cdot 10^{-3}$	0,051
	S_{11}	R_1	$(0{,}123 \pm 0{,}01) \cdot 10^{-3}$	0,041
		ICP-OES	$(0{,}132 \pm 0{,}01) \cdot 10^{-3}$	0,045
Кукуруза, %	S_{10}	R_1	$(0{,}329 \pm 0{,}012) \cdot 10^{-3}$	0,031
		ICP-OES	$(0{,}341 \pm 0{,}013) \cdot 10^{-3}$	0,034
Брокколи, %	S_{11}	R_1	$(0{,}157 \pm 0{,}01) \cdot 10^{-3}$	0,039
		ICP-OES	$(0{,}168 \pm 0{,}01) \cdot 10^{-3}$	0,043
	S_2	R_1	$(0{,}772 \pm 0{,}032) \cdot 10^{-3}$	0,037

Питьевая вода, мг/л		ICP-OES	$(0,789\pm 0,04)\cdot 10^{-3}$	0,044
	S_9	R_1	$(0,876\pm 0,041)\cdot 10^{-3}$	0,041
		ICP-OES	$(0,887\pm 0,048)\cdot 10^{-3}$	0,047
Морская вода, мг/л	S_2	R_1	$(0,672\pm 0,029)\cdot 10^{-3}$	0,037
		ICP-OES	$(0,691\pm 0,033)\cdot 10^{-3}$	0,042
	S_9	R_1	$(0,716\pm 0,025)\cdot 10^{-3}$	0,031
		ICP-OES	$(0,729\pm 0,029)\cdot 10^{-3}$	0,035

Представленные в таблице результаты отражают определение содержания железа (III) в различных пищевых объектах и водных образцах с использованием сорбентов S_1–S_{11}. Полученные значения средних концентраций характеризуются высокой степенью воспроизводимости, о чём свидетельствуют низкие значения относительного стандартного отклонения S_r, что подтверждает хорошую точность и надёжность применяемой методики анализа. Сравнение полученных результатов с ICP-OES, показывает их хорошую сходимость. В целом данные таблицы подтверждают эффективность исследуемых сорбентов и возможность их практического применения для определения микроколичеств железа (III) в пищевых и водных образцах.

Результаты анализа экстракционно-фотометрического анализа железа (III) в сложных объектах даны в табл. 11 и сравнены с данными ICP-OES анализа.

Таблица 11. Определение ионов Fe(III) в различных объектах экстракционно-фотометрическим методом (n=5, P=0.95)

Объекты	Реактив	$\bar{X} \pm \frac{t_{p.f.}S}{\sqrt{n}}$	S_r
Яблоко (Гызылахмед)	R_1	$(0,549\pm0,036)\cdot 10^{-3}$	0,057
	ICP-OES	$(0,561\pm0,041)\cdot 10^{-3}$	0,063
Яблоко (Симиренко)	R_1	$(0,567\pm0,035)\cdot 10^{-3}$	0.055
	ICP-OES	$(0,576\pm0,035)\cdot 10^{-3}$	0.054
Фейхоа, %	R_1	$(0,239\pm0,013)\cdot 10^{-3}$	0,048
	R_3	$(0,237\pm0,014)\cdot 10^{-3}$	0,051
	R_4	$(0,241\pm0,012)\cdot 10^{-3}$	0,045

	ICP-OES	$(0,24\pm0,012)\cdot10^{-3}$	0,044
Шпинат, %	R_1	$(0,578\pm0,029)\cdot10^{-3}$	0,044
	ICP-OES	$(0,586\pm0,032)\cdot10^{-3}$	0,048
Красная фасоль, %	R_1	$(0,478\pm0,022)\cdot10^{-3}$	0,041
	R_3	$(0,451\pm0,025)\cdot10^{-3}$	0,049
	R_4	$(0,437\pm0,023)\cdot10^{-3}$	0,046
	ICP-OES	$(0,486\pm0,022)\cdot10^{-3}$	0,039
Грибы (Шампиньоны)	R_1	$(0,341\pm0,014)\cdot10^{-3}$	0,037
	R_3	$(0,345\pm0,014)\cdot10^{-3}$	0,035
	R_4	$(0,349\pm0,016)\cdot10^{-3}$	0,041
	ICP-OES	$(0,353\pm0,017)\cdot10^{-3}$	0,044
Морская вода, мг\л	R_1	$(0,199\pm0,005)\cdot10^{-3}$	0,021
	R_3	$(0,184\pm0,005)\cdot10^{-3}$	0,025
	ICP-OES	$(0,189\pm0,006)\cdot10^{-3}$	0,026

Представленные результаты характеризуют определение содержания исследуемого компонента в пищевых продуктах и водных образцах с использованием реагентов R_1, R_3, R_4 и метода ICP-OES. Полученные значения, определённые различными методами, хорошо согласуются между собой, что подтверждает достоверность и правильность проведённого анализа. В целом результаты показывают, что данные методики могут эффективно применяться для анализа различных объектов, а полученные данные хорошо сопоставимы с результатами ICP-OES спектроскопии.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые методики концентрирования для определения микро-количеств железа (III). В рамках исследования были всесторонне изучены методы сорбционного и экстракционного концентрирования железа (III) из его водных растворов и различных сложных объектов.
2. Для реализации сорбционного концентрирования железа (III) были синтезированы сорбенты на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом и различных аминов (S_1-S_9).

Два из полученных сорбентов были дополнительно модифицированы реагентом R_2 и получены сорбенты S_{10} и S_{11}. Синтезированы два новых химических реагента R_3 и R_4 и получены их монокристаллы.

3. Состав синтезированных сорбентов был исследован с помощью метода ИК-спектроскопии. Модифицированные реагентом сорбенты были также исследованы методами СЭМ/ЭДС и методом УФ/видимой спектроскопии. Температурная устойчивость сорбентов была изучена методами термического анализа. Состав и структура полученных реагентов R_3 и R_4 были изучены методом рентгеноструктурного анализа.
4. Изучены основные сорбционные характеристики полученных сорбентов при сорбции железа (III) и установлены оптимальные условия процесса сорбции. Для описания процесса сорбции были применены различные модели, в частности модели Ленгмюра, Фрейдлиха и Дубинина-Радушкевича. Кинетика сорбции была исследована с помощью моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Исследован процесс десорбции синтезированными сорбентами и определён оптимальный элюент для извлечения железа (III). Установленные параметры обеспечивают возможность эффективной регенерации и повторного использования сорбционного материала.
5. Разработана и оптимизирована методика экстракционного концентрирования Fe(III) с помощью реагентов R_1, R_3 и R_4. Установлены основные параметры экстракции.
6. Исследован эффект влияния различных посторонних ионов, в частности ионов Na(I), K(I), Ca(II), Mg(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), Cu(II), W(VI) и других на концентрирование ионов Fe(III), установлены пределы влияния тех или иных ионов на изученные процессы. Было найдено, что многократное увеличение концентрации посторонних ионов не оказывает влияния на определение Fe(III), что говорит о высокой избирательности примененных методик.
7. Разработанные методики концентрирования были успешно апробированы для анализа микро-количеств железа (III) в мат-

рицах природного и промышленного происхождения – в фруктах (различные сорта яблок, клубника, абрикос и т. д.), в зерновых и бобовых продуктах (гречка, кукуруза, фасоль), в питьевой и морской водах и т. д.

Основные результаты диссертации отражены в следующих публикациях.

1. Eyyubova, E.J., Nagiyev, Kh.J., Chiragov, F.M. Studying the sorption of Fe(III) ions by chelate-forming synthetic sorbents // 1st International Science and Engineering Conference. Baku. - 2018, -p. 14-15.
2. Eyyubova, E.C., Əhmədova, K.D., Nağıyev, X.C., Çıraqov, F.M. Dəmirin (III) yeni sintetik sorbentlə sorbsiyasının tədqiqi // Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 95-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların "Kimyanın Aktual Problemləri" XII Beynəlxalq Elmi Konfrasının materialları. Bakı. - 2018, - s. 209-210.
3. Эюбова, Э.Дж., Нагиев, Х.Дж., Чырагов, Ф.М. Спектрофотометрическое определение Fe(III) с 2,3,4-тригидрокси-4`-(4``-аминобензол)азобензолом // Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 95-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların "Kimyanın Aktual Problemləri" XII Beynəlxalq Elmi Konfrasının materialları. Bakı. - 2018, - c. 258-259.
4. Эюбова, Э.Дж., Нагиев, Х.Дж., Чырагов, Ф.М. Изучение сорбции ионов Fe(III) хелатообразующим сорбентом на основании сополимера стирола с малеиновым ангидридом и N,N`-дифенилгуанидина // Химия, Химические технологии и экология: Наука, производство, образование. Тезисы докладов международной научно-практической конференции и школы молодых ученых, Махачкала, - 2018, - с. 45-46.
5. Eyyubova, E.J., Nagiyev, Kh.J., Chiragov, F.M. Adsorption of Fe (III) ions on maleic anhydride styrene copolymer-N,N'-diphenylguanidine // Research Journal of Chemistry and Environment, - 2019, vol. 23, № 6, - p. 41-51.
6. Eyyubova, E.J., Nagiyev, Kh.J., Chiragov, F.M. Adsorption study

of Fe(III) ions by synthetic chelating sorbent // III International Scientific Conference of Young Researchers, Baku. - 2019, - p. 146-148.
7. Ахмедли, К.А., Нагиев, Х.Дж., Чырагов, Ф.М. Сравнение сорбции ионов Fe(III) природным и синтетическим сорбентом // Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 96-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların "Kimyanın Aktual Problemləri" XIII Beynəlxalq Elmi Konfrasının materialları, Bakı. - 2019, - c. 109.
8. Eyyubova, E.J. Nagiyev, Kh.J., Chiragov, F.M. Adsorption study of Fe (III) ions by synthetic adsorbent: adsorption isotherms // Journal of Baku Engineering University- Chemistry and biology, - 2019, vol. 3, № 2, - p. 87-94.
9. Eyyubova, E.C., Əhmədova, K.D. Dəmirin (III) yeni sintetik sorbentlə sorbsiyasının tədqiqi // Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 96-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların "Kimyanın Aktual Problemləri" XIII Beynəlxalq Elmi Konfrasının materialları, Bakı. - 2019, - s. 108.
10. Эюбова, Э.Дж., Нагиев, Х.Дж., Чырагов, Ф.М. Разработка новой методики концентрирования Fe(III) для разделения его из объектов окружающей среды // XI Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды с международным участием «Экоаналитика-2019», Пермь, - 2019, - с. 180.
11. Эюбова, Э.Дж., Магеррамов, А.М., Цинцадзе, Г.В., Нагиев, Х.Дж., Чырагов, Ф.М. Сорбционно-фотометрическое исследование ионов железа (III) // Международная научно-методическая конференция «Химия-достижения и перспективы», посвященная 85-летию академика Гиви Цинцадзе, Тбилиси, - 2019, - с. 118-119.
12. Eyyubova, E.J., Nagiyev, Kh.J., Chiragov, F.M. Adsorption study of Fe(III) ions by masc-2-amino-4-nitrophenol // Azerbaijan Chemical Journal, - 2020, № 2, - p. 26-33.
13. Eyyubova, E.J. Adsorption of Fe (III) ions by synthetic polymer based adsorbent // New Materials, Compounds and Applications, - 2020, vol.4, №1, - p. 44-53.

14. Eyyubova, E.J., Nagiev, Kh.J. Ahmadov, E.I., Chyragov, F.M. Adsorption study of Fe(III) ions on modified adsorbent // 1st International Symposium on Recent Advances in Fundamental and Applied Sciences (ISFAS-2021), Turkey, 2021, p.97.
15. Eyyubova, E.J., Nasibova, V., Nagiyev, Kh.J., Chiragov, F.M. Extraction-Spectrophotometric determination of Fe^{3+} in drinking water // 6th International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (İTWCCST), Baku, - 2022, - p. 62.
16. Eyyubova, E.J., Nagiyev, Kh.J., Chiragov, F.M. Adsorption study of Fe(III) ions with polymeric modified adsorbent // International Conference: Modern Problems of Theoretical & Experimental Chemistry, Devoted to the 90th anniversary of Academician Rafiga Aliyeva, Baku, -2022, - p. 31-32.
17. Eyyubova, E.J. Adsorption of Fe (III) ions on modified adsorbent: adsorption isotherms / Esmira Eyyubova, Khalil Nagiyev, Sabit Mammadov [et al.] // Azerbaijan Chemical Journal, - 2022, № 4, - p. 33-42.
18. Eyyubova, E.J., Nagiyev, Kh.J., Chiragov, F.M. Adsorption study of Fe (III) on modified adsorbent: adsorption isotherms and kinetics // Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy, -2022, vol. 22, № 4, - p. 433-441.
19. Eyyubova, E.J., Nagiyev, Kh.J., Chiragov, F.M. Adsorption of Fe(III) ions on amine modified adsorbent // International scientific conference. "Chemistry-achievements and perspectives" dedicated to the 90th anniversary of the birth of academician Givi Tsintsadze, Tbilisi, - 2023, -p. 71.
20. Eyyubova, E.J., Nagiyev, Kh.J., Chiragov, F.M. Comparative adsorption study of Fe(III) ions onto modified adsorbents // International conference: Modern trends in physics, Baku, - 2023, - p. 123-124.
21. Eyyubova, E.J. Investigation of adsorption of Fe (III) ions by polymer adsorbent: adsorption isotherms and kinetics // Journal of Baku Engineering University- Chemistry and biology, - 2023, vol. 7, № 2, - p. 171-177.
22. Eyyubova, E.J. Nagiyev, Kh.J., Chiragov, F.M. Equilibrium and kinetic studies of sorption of Fe(III) ions on R-modified sorbent

with CSMA // Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy, - 2023, vol. 23, № 6, - p.1094-1102.
23. Eyyubova, E.J., Mirzali, S., Lakhijova, S., Chiragov, F.M. Modification of polymer adsorbent with 4-aminobenzenesulphonamide and its application for determination of Fe(III) ions in strawberries // "Neft kimyası və kimya texnologiyasında müasir yanaşmalar" mövzusunda Respublika elmi konfransın mterialları. Bakı. - 2023, - p. 88-89.
24. Eyyubova, E.J. Synthesis, X-ray analysis, specific electric conductivity study and antioxidant activity of novel compound based on 3-(1-phenyl-2,3-dimethylpyrazolone-5)azopentadione-2,4 / Esmira Eyyubova, Famil Chiragov, Faik Musayev [et al.] // Journal of the Indian Chemical Society, Journal of the Indian Chemical Society, - 2024, vol.101, issue 12, - 101473.
25. Eyyubova, E.J., Nagiyev, Kh.J., Lakhijova, S., Chiragov, F.M. Adsorption study of Fe(III) ions on different adsorbents // Химическая наука и образование, проблемы и перспективы развития. Сборник научных статей по итогам международной конференции, Махачкала, - 2024, p.138-141.
26. Eyyubova, E.J., Nagiyev, Kh.J., Chiragov, F.M. Extractive-spectrophotometric determination of Fe(III) in red beans // Материалы LXII отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2023 год, Воронеж, - 2024, - p. 154.
27. Эюбова, Э.Дж., Маммадова, Ф., Нагиев, Х.Дж., Чырагов, Ф.М. Сравнительная сорбция ионов Fe(III) природным и синтетическим сорбентом. XX Международная конференция // Спектроскопия Координационных соединений, Кубань, - 2024, -с. 82.
28. Eyyubova, E.J., Maharramli, K., Nagiyev, Kh.J., Chiragov, F.M. Determination of microamount of Fe(III) ions in apple samples by extractive-spectrophometric technique // Kyiv Conference on Analytical Chemistry: Modern Trends, Kyiv, - 2024, -p. 11.
29. Eyyubova, E.J., Kurbanova, L., Nagiyev, Kh., Chyragov, F.M. Extraction-photometric determination of Fe(III) ions in fruits // Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 102 illiyinə

həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların Kimya və Kimya texnologiyası mövzusunda IV Respublika Elmi Konfransı, Bakı, - 2025, -p. 155-156.

30. Eyyubova, E.J., Mammadova, F.O., Nagiyev, Kh.J., Hamidov, S.Z., Chyragov, F.M. Determination of Fe(III) microamounts in fruits // Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 102 illiyinə həsr olunmuş Dördüncü Sənaye İnqilabı Dövründə Elm və Texnologiyaların Mövcud Vəziyyəti və İnkişaf Perspektivləri Beynəlxalq Elmi-Praktik Konfransının materialları, Gəncə, - 2025, - p. 17-18.
31. Eyyubova, E., Salahov, T., Nagiyev, Kh., Chyragov, F. Extraction of Fe(III) ions by polymer based adsorbent // MacroFrontiers 2025: 3rd International Scientific Conference on Macromolecular Compounds, Baku, - 2025, -p. 138-139.
32. Eyyubova, E.J. Preconcentration-based approaches for trace-level determination of Fe(III) // 2nd International Conference: Modern Problems of Theoretical and Experimental Chemistry dedicated to the 120th anniversary of academician Yusif Mammadaliyev, Baku, - 2025, - p. 349-350.



Защита диссертации состоится **13 ноября 2026** года в **11^{00}** на заседании Диссертационного совета FD 2.16, действующего на базе Бакинского Государственного Университета.

Адрес: AZ 1148, г. Баку, улица Захида Халилова, 33.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Бакинского Государственного Университета.

Электронная версия автореферата размещена на официальном сайте Бакинского Государственного Университета.

Автореферат разослан по соответствующим адресам 09 октября 2026-го года.

Подписано в печать: 02.10.2026.
Формат бумаги: 60х84, 1/16
Объём: 38162
Тираж: 70