UDK-543.421.424:546.817

POLIMER TOLALI TASHUVCHIGA IMMOBILLANGAN ORGANIK REAGENT ASOSIDA QO‘RG‘OSHIN (II) IONINI SORBSION-SPEKTROFOTOMETRIK ANIQLASH

Normatov Bektosh Ramazon o‘g‘li
Qarshi davlat universiteti k.f.f.d PhD
E-mail: normatovb@mail.ru
Tel:99899 830 71 44
ORCID ID: 0009-0000-2882-0463
Kamolova Sevara Fozilovna
Qarshi davlat universiteti Magistr
Karimov Oybek Tirkavovich
Qarshi Davlar Universiteti t,f.f.d., PhD,

Annotatsiya: Qo‘rg‘oshin (II) ionini sorbsion-spektrofotometrik aniqlash uchun 2,2'-(1,8-Digidroksi-3,6-disulfonaftilen-2,7-bisazo) bisbenzenarson kislotasi, 2,7-Bis(2-arsonofenilazo) xromotrop kislota (Arsenazo-III) analitik reagent sifatida tavsiya etildi. Qo‘rg‘oshin (II) ionini 2,2'-(1,8-Digidroksi-3,6-disulfonaftilen-2,7-bisazo) bisbenzenarson kislotasi, 2,7-Bis(2-arsonofenilazo) xromotrop kislota yordamida aniqlashning maqbul sharoitlari taklif qilindi. Poliakrilonitril tolasini polietilenpoliamin bilan ishlov berilib so‘ngra monoxlorsirka kislotasi bilan ketma-ket modifikatsiyalash mahsuloti bo‘lgan PPM-1 ga immobillangan Arsenazo III bilan qo‘rg‘oshin (II) ioni o‘zaro kompleks hosil qilishi o‘rganildi. Arsenazo III qo‘rg‘oshin (II) ionini aniqlashda tanlab tasir etuvchan, yuqori samarali bo‘lgan analitik reagent tavsiya etilgan. Dastlab Arsenazo III PPM-1 ga immobillash xususiyatlari, so‘ngra metall ioni bilan kompleks hosil qilishining analitik xossalari spektrofotometrik usulda o‘rganilgan. Hosil bolgan kompleksning tuzilishi turli spektroskopik usullar bilan o‘rganildi. Qo‘rg‘oshin ionini tolaga immobillangan reagentlar bilan hosil qilgan komplekslarining tuzilishi, mexanizmi nur yutish hamda infraqizil spektroskopik tahlili bilan isbotlandi.

Kalit so‘zlar: Arsenazo III, immobillash, molyar so‘ndirish koeffisenti, sorbsion-spektrofotometriya, qo‘rg‘oshin, Buger-Lambert-Ber qonuni

Аннотация: Для сорбционно-спектрофотометрического определения иона свинца (II) в качестве аналитического реагента предложена 2,2'-(1,8-дигидрокси-3,6-дисульфонафтилен-2,7-бисазо) бисбензенарсоновая кислота, 2,7-бис(2-арсенофенилазо) хромотроповая кислота (Арсена́зо III). Предложены оптимальные условия определения иона свинца (II) с использованием 2,2'-(1,8-дигидрокси-3,6-дисульфонафтилен-2,7-бисазо) бисбензенарсоновой кислоты, 2,7-бис(2-арсенофенилазо) хромотроповой

ISSN 3030-3907

кислоты. Изучено образование комплекса иона свинца (II) с Арсена́зо III, иммобилизованным на ППМ-1 — продукте последовательной модификации полиакрилонитрильного волокна полиэтиленполиамином и далее монохлоруксусной кислотой. Арсена́зо III рекомендован в качестве аналитического реагента, обладающего высокой селективностью и эффективностью при определении иона свинца (II). Сначала были исследованы свойства иммобилизации Арсена́зо III на ППМ-1, затем спектрофотометрическим методом изучены аналитические свойства его комплексообразования с ионом металла. Строение образовавшегося комплекса исследовано различными спектроскопическими методами. Структура и механизм комплексов иона свинца с иммобилизованными на волокне реагентами подтверждены данными поглощательной и инфракрасной спектроскопии.

Ключевые слова: Арсена́зо III, иммобилизация, молярный коэффициент поглощения, сорбционно-спектрофотометрия, свинец, закон Бугера–Ламберта–Бера.

Abstract: 2,2-(1,8-Dihydroxy-3,6-disulfonaphthylene-2,7-bisazo) bis benzenearsonic acid, 2,7-bis (2-arsonophenylazo) chromotropic acid (Arsenazo III) was recommended as an analytical reagent for the sorption-spectrophotometric determination of lead (II) ions. Optimal conditions for the determination of lead (II) ions using 2,2'-(1,8-dihydroxy-3,6-disulfonaphthylene-2,7-bisazo) bisbenzenearsonic acid and 2,7-bis(2-arsonophenylazo) chromotropic acid were proposed. It was studied that polyacrylonitrile fiber treated with polyethylene polyamine and subsequently modified with monochloroacetic acid (PPM-1) formed a complex with lead (II) ions when Arsenazo III was immobilized on it. Arsenazo III was recommended as a selective and highly efficient analytical reagent for the determination of lead (II) ions. First, the immobilization properties of Arsenazo III on PPM-1 were investigated, followed by a study of the analytical properties of its complex formation with metal ions using the spectrophotometric method. The structure of the resulting complex was examined by various spectroscopic methods. The structure and mechanism of lead ion complexes with fiber-immobilized reagents were confirmed by light absorption and infrared spectroscopic analysis.

Key words: Arsenazo III, immobilization, molar extinction coefficient, sorption-spectrophotometry, lead, Bouguer-Lambert-Behr law.

Kirish.

So‘nggi yillarda ilm-fan, ishlab chiqarish va sanoat sohalarining rivojlanishi, yangi texnologik jarayonlarni ishlab chiqarishga joriy etilishi natijasida insonning

ISSN 3030-3907

atrof-muhitga ta‘siri sezilarli darajada ortib bormoqda. Buning natijasida turli xil chiqindilar tarkibidagi qo‘rg‘oshin ionlari tirik organizmlarga va atrof-muhitga jiddiy havf tug‘dirmoqda. Ushbu metall ionlarni miqdorini oqava suvlarda va yer usti suvlarida tahlilini olib borish ekoanalitiklar oldida turgan asosiy va dolzarb vazifalaridan biri hisoblanadi. Organizmga tushgan qo‘rg‘oshinning asosiy miqdori qizil qon tanachalarida va suyaklarda (4-50 %) yig‘iladi. Depolardagi qo‘rg‘oshin ionlari uzoq vaqt (hatto butun hayot davomida) saqlanib, u yerdan qonga o‘tib organizm zaharlanishining doimiy xavfini yaratadi.

Qo‘rg`oshinning havodagi REChM —0,01 mg/m$^3$ ni tashkil etadi. Organizmga $Pb(CH_3COO)_2$ ning 145 mg/kg miqdorda tushishi o‘lim bilan tugaydi. Qo‘rg‘oshin bilan zaharlanish oqibatida milklarda dog‘lar paydo bo‘ladi, nerv sistemasi ishdan chiqadi, ichki a`zolarda qattiq og‘riq paydo bo‘ladi. Kam quvvatlik, bosh aylanishi, xushdan ketish, falajlanish hollari kelib chiqadi. Bu metall ionining CH- guruhlarga bo‘lgan moyilligi yuqori bo‘lib, u qator fermentlar va oqsillarning shu guruhlari bilan komplekslanib, ular faolligining kamayishiga olib keladi [1]. Shu nuqtaiy nazardan tabiiy va chiqindi suvlar og‘ir metall ionlarini konsentratsiyasini aniqlash ekologik muammolardan hisoblanadi. Shunday qilib, metallarni miqdorini oldindan aytish, keyinchalik ularni turli usullar bilan konsentratsiyasini aniqlash talab qilinadi [2,3]. Qo‘rg‘oshin ionlarini aniqlashni ko‘plab usullari mavjud bo‘lib, ularning ichida sorbsion-spektrofotometrik usullar alohida o‘rin tutadi. Qotishmada Pb(II) ni to‘g‘ridan-to‘g'ri spektrofotometrik aniqlash, 5-bromo-2-gidroksil-3-metoksibenzaldegid-4-gidroksibenzoilgidrazon yordamida biologik va suv namunalari, turli xil real namunalardagi qo‘rg‘oshin (II) ni aniqlash uchun tezkor, sezgir va selektiv bo‘lgan spektrofotometrik usul ishlab chiqilgan. 5-bromo-2-gidroksi-3-metoksi benzaldegid-fidroksibenzoy gidrazon Pb (II) bilan tampon eritmasida yashil rangli eruvchan kompleks [Pb (II) -5-BGMBGBG] hosil qiladi. Maksimal absorbsiya pH=7,0-9,0 oralig‘ida kuzatilgan [3]. Pb (II) va Cu (II) ionlarini aniqlash uchun elektrosintezlangan benzol sulfonik kislota qo‘shilgan polipirolga asoslangan yangi lyuminestsent sensor ishlab chiqilgan. Zaharli og‘ir metallarni aniqlash uchun lyuminestsent sensorlar sifatida o‘tkazuvchan organik polimerlar (COPs) tavsiya qilingan. Tavsiya etilgan sorbsion -ftorimetrik sensori suv namunalarida zaharli og'ir metall ionlari aniqlash uchun qo'llash mumkin [4,5,7]. Polimer matritsasida immobilizatsiyalangan alizarin-3-metilamino-N,N-diasetik kislota yordamida marganetsni aniqlashning yangi, yuqori samarali usuli. Mn(II) ioni bilan kompleksining spektroskopik signallari mos ravishda 500 va 580 nm da; Mn(II) ioni uchun analitik usulning aniqlash chegarasi 0,02 µg/ml; ishlatilgan reagentning selektivligi AMADAA/PPP, Ca(II), Mg(II), Cd(II), Zn(II) va Fe(II) ishtirokida Mn(II) ioni uchun juda yuqori bo’lgan

ISSN 3030-3907

[8]. Immobilizatsiyalangan 4,5-dihidroksinaftalin-2,7-disulfonik kislota disodiy tuzi digidrat yordamida Cr (VI) ionlarini aniqlashni samarali va tejamkor usuli yuqori selektivlik va sezgirlikka ega yangi analitik reagent qo‘llanilgan [9,10].

Tadqiqot metodologiyasi. Qo‘rg‘oshin nitrat tuzining dastlabki eritmasi ($6{,}04\cdot10^{-4}$ M) $Pb(NO_3)_2$ (DST- 4236-77) Sankt-Peterburg ZAO «UNIXIM») dan 0,2000 g analitik tarozida tortib olinib, 1000 ml standart o‘lchov kolbasiga solindi va bidistillangan suv yordamida belgisigacha yetkazildi. Ishchi eritmalarini $3{,}86\cdot10^{-5}$ M tayyorlash uchun boshlang‘ich eritmalar suyultirildi. 2,2' - (1,8-Digidroksi-3,6 – disulfonaftilen - 2,7 - bisazo) bisbenzenarson kislotasi, 2,7 – Bis (2 – arsonofenilazo) xromotrop kislota (ARS -3) $(HO)_2C_{10}H_2(SO_3H)_2$ (N=N $C_6H_4AsO_3H_2$) $_2$ 776,37 g/mol) (DST- 1668-00-4) (Arsenazo III) eritmasini tayyorlash uchun 0,0030 g reagent tortib olinib 1000 ml kolbaga solinib belgisigacha disstillangan suv qo‘shildi. Eritma 30 sutkagacha barqaror bo‘ladi. Tahlil jarayonlari va darajalash egrisini chizish uchun bir turdagi eritmalardan foydalanildi. Har xil muhitlarni hosil qilishda oldindan tayyorlab qo‘yilgan turli pH lardagi atsetatli bufer eritmalaridan foydalanildi.

Tolasimon sorbent sifatida gidroksilamin bilan faollashtirilgan poliakrilonitril (PAN) tolasini polietilenpoliamin (PEPA) va monoxlorsirka kislotasi bilan ketma-ket modifikatsiyalash mahsuloti bo‘lgan PPM-1 toladan foydalanildi. PPM-1 tolasi PAN tolani eritadigan erituvchilarda erimaydi va boshlangich PAN ga nisbatan kislotalar va ishqorlarga barqarorligi bilan ajralib turadi.

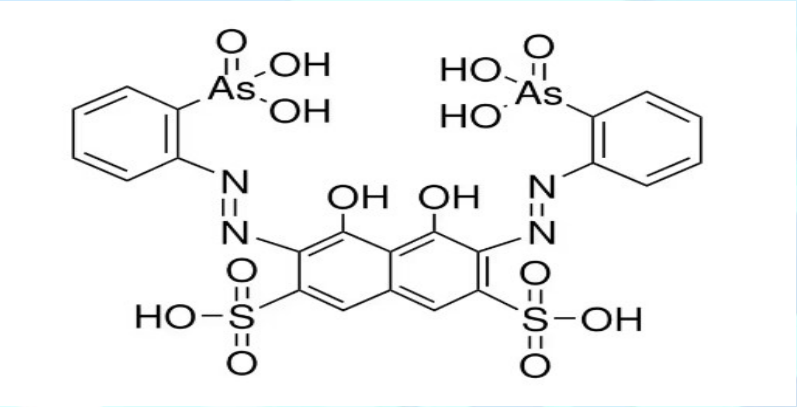
Tolasimon sorbent 0,2000 g dan analitik tarozida o‘lchab olindi. O‘lchab olingan qattiq holatdagi tolasimon sorbent 0,1 M xlorid kislotaning standart eritmasida bir sutka mobaynida bo‘ktirib qo‘yildi, so‘ngra distillangan suv yordamida pH-7 ga kelguncha yuvildi va maxsus idishlarda saqlandi.

Olingan natijalar va ularning muhokamasi: Arsenazo III reagenti bilan Pb (II) ionini kompleks hosil qilishi uchun optimal muxit pH=5-6 oralig‘i tanlab olindi. Bu muxitni hosil qilishda atsetatli bufer eritmadan foydalanildi. Komponintlarning qo‘shilish ketma-ketligi reagent+bufer+metall da eng katta optik zichlikga ega buldi. Kiyingi jarayonlar shu ketma-ketlikda olib borildi.

Immobillangan reagentlarni olish usuli: Bir nechta tolasimon polimer sorbentlar sinab ko‘rildi va tanlab olingan tolasimon sorbentning statik almashinish (SAS mg-ekv/g) va dinamik almashinish sig‘imlari o‘lchandi. Ulardan keyingi ishlarda qattiq tolasimon tashuvchilar sifatida foydalanildi. Dinamik almashinish sig‘imini aniqlash maqsadida dastlabki o‘lchab olingan sorbentning ma’lum og‘irlikdagi namunasi diametri 10 mm bo‘lgan maxsus kolonkaga joylashtirildi, undan 1,0 M HCl eritmasi ma’lum tezlikda o‘tkazildi, so‘ngra tola distillangan suv

ISSN 3030-3907

yordamida pH-7 ga qadar yuvildi va alikvot qism (25 sm^3) 0,1 M li ishqor eritmasi bilan metil oranj ishtirokida titrlandi.



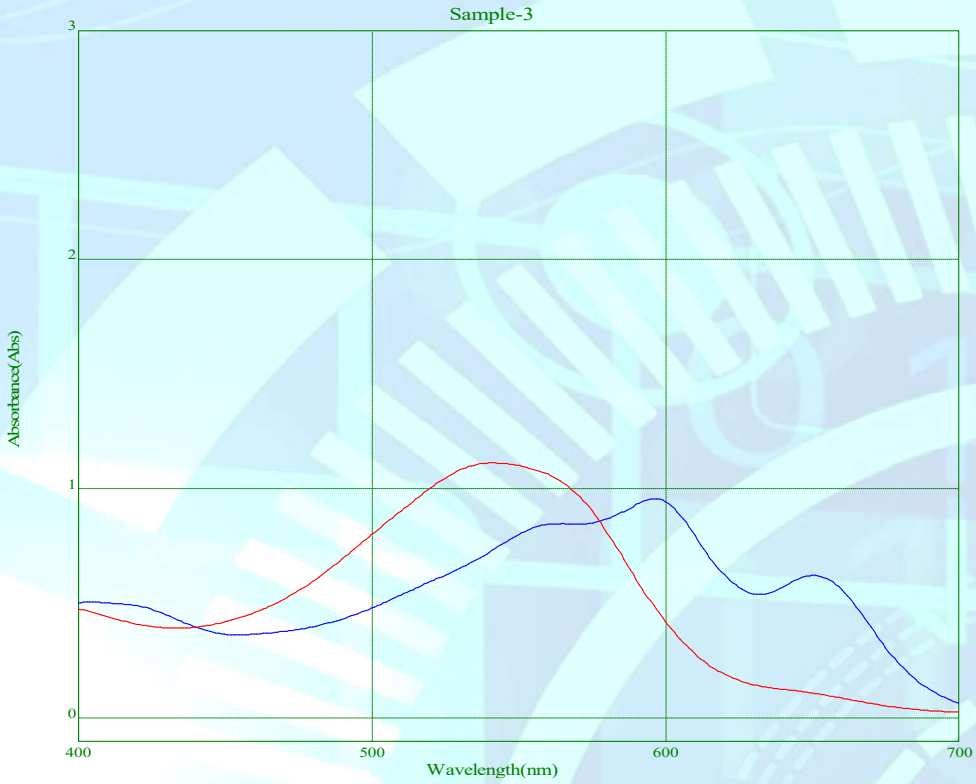
1-расм. 2,2-(1,8-Digidroksi-3,6-disulfonaftilen-2,7-bisazo) bisbenzenarson kislotasi, 2,7-Bis(2-arsonofenilazo) xromotrop kislotaning molekulyar tuzilishi

Aniqlash uslubi: 25 ml li o‘lchov kolbalariga $1 \cdot 10^{-4}$ M li 2,0 ml Arsenazo III ni eritmasi, 5,0 ml bufer eritma, 60 mkg/ml li Pb (II) tuzi eritmasidan 1 ml dan solindi va kolbaning belgisigacha distillangan suv bilan suyultirilib aralashtirildi. Hosil bo‘lgan kompleks birikmaning yutilish spektri taqqoslash eritmaga nisbatan qatlam qalinligi l=1,0 sm standart bo‘lgan kvars kyuvetadan foydalanilgan holda spektrofotometr “UV-1800” da o‘lchandi. Reagentning yutilish spektri esa solishtirma eritmaga nisbatan o‘lchandi. Ushbu keltirilgan yutilish spektrlari bo‘yicha Arsenazo III reagenti Pb(II) kompleksining maksimal optik zichlik qiymati nur yutish sohasining λ_{komp}=610 nm da joylashgan, Arsenazo III reagentining maksimal optik zichligi nur yutish sohasining pastroq to‘lqin uzunligida ya’ni λ_R=540 nm da kuzatildi ($\Delta\lambda$=70 nm). Hosil bo‘lgan kompleks birikmaning yuqori optik zichligi qiymatidan foydalanib (λ=610 nm to‘lqin uzunlikda) ε_k molyar so‘ndirish koeffitsientini (ε) topildi.

$$\varepsilon_k = A/C \bullet \ell = 22055$$

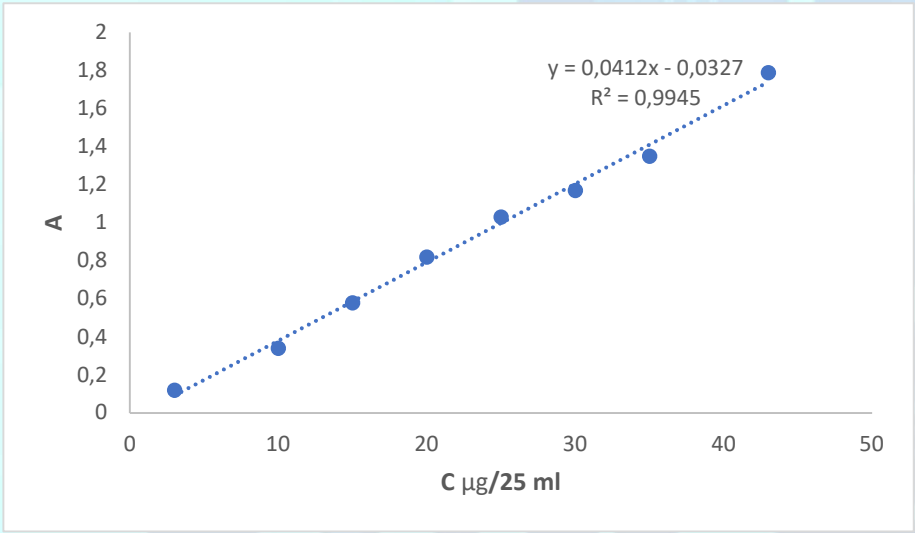
Kompleks birikma va reagentning olingan nur yutish spektrlari 3- rasmda keltirilgan.

ISSN 3030-3907



2-rasm. Arsenazo III reagent va uning qo'rg'oshin (II) ioni bilan kompleksining nur yutish spektrlari.

Arsenazo III bilan Pb (II) ioni kompleks hosil qilishining Buger-Lambert-Ber qonuniga bo'ysunishi o'rganildi. Olingan natijalar 3-rasmda keltirildi.



3-rasm. Kompleksni Ber qonuniga bo'ysunish grafigi.

Olingan natijadan ko'rinadiki, Buger-Lambert-Ber qonuniga bo'ysunish sohasi 0,12-1,7 mkg/ml oralig'ida kuzatildi, bundan yuqori konsentratsiyada to'g'ri chiziqdan chetlanish yuzaga keladi.

ISSN 3030-3907

1-jadval

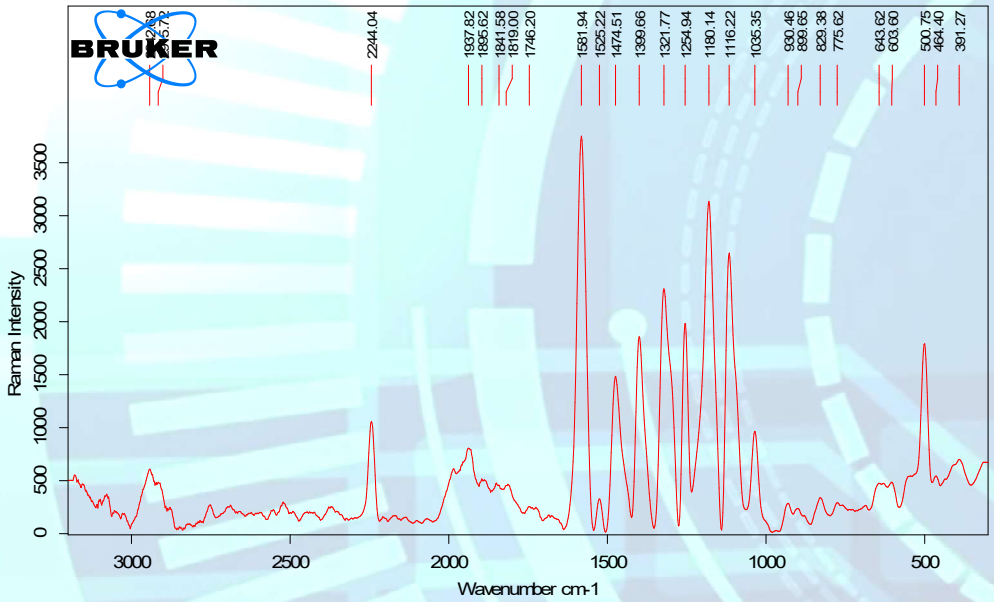
Qo‘rg‘oshin (II) ionini Arsenazo III reagenti bilan hosil qilgan kompleksining spektral tasnifi (ℓ =1,0 sm, C_{Pb}^{2+}= 60 mkg)

Kompleks rangi	pH	λ, HR nm	λ, MeR nm	Δλ	C_{Pb}^{2+} mkg/ml	ε_k, 10^4	Sendel bo‘yicha sezgirlik, mkg/sm^2
Binafsha	5-6	540	610	70	60	2,2	0,002448

Ishlab chiqilgan usulning Sendel bo‘yicha sezgirlik ko‘rsatkichi mkg/sm^2 0,001 birlikda nur yutilishi quyidagicha topildi:

$$S.b.s = \frac{60 \cdot 1{,}0 \cdot 0{,}001}{0{,}98 \cdot 25} = 0{,}002448\, mkg/sm^2$$

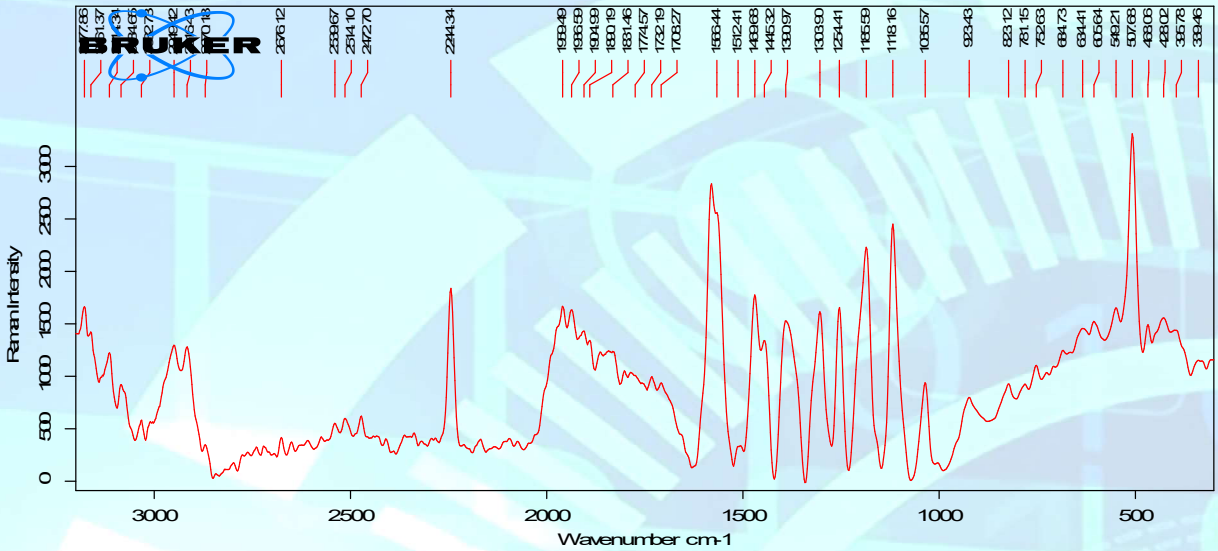
Yuqorida keltirilgan tahlil natijalardan ko‘rinib turibdiki, reaksiya katta kontrastlikka (λ=70 nm) va yaxshi sezgirlikka (S.b.s =0,002448 mkg/sm^2) ega ekan.



4-расм. PPM-1 tashuvchiga Arsenazo III reagentning immobillashdan keyingi Roman spektri (Bruker Bravo 3300-300 sm^{-1} 2021)

Tadqiqot davomida olingan namuna Roman-spektridagi tebranish chastotalari tegishli: 3100 sm^{-1} sohada Ar-H bog‘i uchun xos bo‘lgan kuchsiz tebranish yutlishlari, 2928 va 2856 sm^{-1} sohalarda C-H tebranishlari, 2244sm^{-1} sohada CN bog‘ining valent tebranishi, 1581-1474 sm^{-1} sohada Ar xalqa uchun xos bo‘lgan tebranish yutlishlari, 1018-1185 sm^{-1} soxada SO_3 guruh tebranishi, 500-344 sm^{-1} sohalarda As-O tebranishi hisobiga tebranish chastotalari kuzatilishi aniqlandi.

ISSN 3030-3907



5-расм. PPM-1 tashuvchiga immobillangan Arsenazo III reagentining metall ioni bilan kompleksining Roman spektri

Roman-spektridagi tebranish chastotalari tegishli: 3277sm^{-1} sohada O-H guruhlar valent tebranishi, 3100 sm^{-1} sohada Ar-H bog‘i uchun xos bo‘lgan kuchsiz tebranish yutlishlari, 2928 va 2856 sm^{-1} sohalarda C-H tebranishlari, 2244 sm^{-1} sohada CN bog‘ining valent tebranishi, 1566-1469 sm^{-1} sohalarda Ar xalqa uchun xos bo‘lgan tebranish yutlishlari, 1018-1185 sm^{-1} sohada SO_3 guruh defarmatseon tebranishi, 600-684 sm^{-1} sohalarda Pb-O bog‘larning valent tebranishi, 549 sm^{-1} sohada Pb-O defarmatsion tebranishi va 507-340 sm^{-1} sohalarda As-O tebranishi hisobiga tebranish chastotalari kuzatilishi aniqlandi.

Xulosa. Qo‘rg‘oshin (II) ionini sorbsion-spektrofotometrik aniqlash uchun Arsenazo III analitik reagent sifatida tavsiya etildi. Qo‘rg‘oshin (II) ionini Arsenazo III reagenti bilan kompleks hosil qilishining maqbul sharoitlari topildi. Qo‘rg‘oshin ionini tolaga immobillangan reagentlar bilan hosil qilgan komplekslarining tuzilishi, mexanizmi nur yutish hamda roman spektroskopik tahlili bilan isbotlandi. Tashuvchi sorbent sifatida tanlab olingan PPM-1 tolasiga reagentni immobillashda Arsenazo III ni -SO_3H guruhi, metall ioni bilan kompleks hosil bo‘lishida esa -OH va -N=N- ishtirok etishi izohlandi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO‘YXATI

1. Masharipov S. «Tibbiy kimyo» o‘quv qollanmasi Toshkent 2018.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.:Химия. 1989. С. 446-445.
3. Коростылев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Наука. -1981. - 202 с.
4. Basargin N.N., Oskotskaya E.R., Karpushina G.I., Senchakov V.G., and Rozovskii Yu.G. Preconcentration and Determination of Traces of Heavy Metals

ISSN 3030-3907

with Polymer Chelating Sorbents in the Analysis of Natural and Waste Water // J. Analytical chemistry-2003–Vol. 58 –No. 7. –P. 617-619.

5. Saritha B., Giri A. Sreenivasulu Reddy T. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research (2014).

6. Ribeiro J. M.Rodrigues F. J.Tavares C.J. Journal of Alloys and Compounds (2023), 10.1016/j.jallcom.2023.168751

7. Utkir Madatov Samariddin Rakhimov Dilbar Shahidova Zulayho Smanova Basant Lal & Elyor Berdimurodov International Journal of Environmental Analytical Chemistry Article | Published Online: 13 Dec 2022 | Views: 68 | Citations: 3

8. Bunyod Bobojonov Utkir Madatov Xilola Usmanova Smanova Zulayho Ulug‘bek Ahmadjonov Muslum Demir & show all International Journal of Environmental AnalyticalChemistry Article. Published Online: 16 Jul 2023. Views: 26

9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.:Химия. 1989. С. 446-445.

10. Li Zh., Zhang Y., Wang R., Jiang D. Separation, preconcentration and determination of lead, cadmium and iron using cloud point extraction with flame atomic absorption spectrometry. Journal of Applied Specntroscopy. Volume 89, pages 371-380, (2022) Published: 06 June 2022.

ISSN 3030-3907