СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА ВАНАДИЯ (V^{5+}) НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВРЕМЕНИ

Ф.Р. Алламбергенова,
Национальный университет Узбекистана
З.А. Сманова,
Национальный университет Узбекистана
Н.Х. Кутлимуротова,
Национальный университет Узбекистана
Х.У. Усманова
Национальный университет Узбекистана
E-mail: allambergenovaf802@gmail.com

Аннотация: В данном исследовании методом спектрофотометрии (UV–Vis) изучены процессы комплексообразования и их временная зависимость между ионами ванадия (V^{5+}) и углеродными точками, синтезированными на основе хитозана и меламина. Наличие различных функциональных групп в составе углеродных точек обеспечивает высокую чувствительность определения иона V^{5+}. Согласно полученным результатам, углеродные точки характеризуются характерными полосами поглощения в диапазоне 200–300 нм, а при образовании комплекса с ванадием наблюдается новая интенсивная полоса поглощения при $\lambda = 375$ нм. Изменение окраски раствора со временем подтверждает, что процесс комплексообразования протекает медленно и стабильно.

Ключевые слова: ион ванадия (V), хитозан, меламин, углеродные точки, спектр, оптическая плотность, спектрофотометр.

Annotatsiya: Ushbu tadqiqotda xitozan va melamin asosida sintez qilingan karbon nuqtalar yordamida vanadiy (V^{5+}) ionining kompelk hosli qilishi va uning vaqtga bog‘liqligi spektrofotometrik (UV–Vis) usulda o‘rganildi. Karbon nuqtalar tarkibida turli funksional guruhlar mavjudligi V^{5+} ionini yuqori sezgirlik bilan aniqlash imkonini beradi. Tadqiqot natijalariga ko‘ra, karbon nuqtalar 200–300 nm oralig‘ida xos yutish piklariga ega bo‘lib, vanadiy bilan kompleks hosil bo‘lganda yangi kuchli yutish sohasi λ=375 nm da kuzatildi. Vaqt o‘tishi bilan eritma rangining o‘zgarishi kompleks hosil bo‘lish jarayoni sekin va barqaror kechishini tasdiqladi.

Kalit so‘zlar: Vanadiy (V) ioni, xitozan, melamin, karbon nuqta, spektri, optik zichlik, spektrofotometr.

Annotation: In this study, the complex formation between vanadium (V^{5+}) ions and carbon dots synthesized from chitosan and melamine, as well as its time dependence, was investigated using the spectrophotometric (UV–Vis) method. The

ISSN 3030-3907

presence of various functional groups within the carbon dots enables highly sensitive detection of V^{5+} ions. According to the results, the carbon dots exhibit characteristic absorption peaks in the 200–300 nm range, and upon complexation with vanadium, a new strong absorption band appears at λ = 375 nm. The gradual change in the solution color over time confirms that the complex formation process proceeds slowly and steadily.

Keywords: Vanadium (V) ion, chitosan, melamine, carbon dots, spectrum, optical density, spectrophotometer.

Введение

Наличие иона ванадия в объектах окружающей среды в различных валентных состояниях, а также его высокая активность в процессах окисления-восстановления приводят к возникновению различных экологических и медицинских рисков. С одной стороны, ванадий является важным микроэлементом и участвует в физиологических процессах организма человека, с другой стороны, его избыток или недостаток могут вызвать тяжёлые патологические состояния, включая заболевания сердечно-сосудистой и дыхательной систем, печени и почек. Кроме того, поступление ионов ванадия в воду, воздух и почву через промышленные отходы ещё больше обостряет экологическую проблему [1]. Поэтому разработка чувствительных и простых методов определения ванадия является одной из актуальных задач. В литературе описаны различные методы определения иона ванадия, такие как спектрофотометрия [2], спектрофлуориметрия [3], электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия (ETAAS) [4]. Поскольку ванадий в зависимости от изменения среды проявляет различные степени окисления, применение углеродных точек, содержащих разнообразные функциональные группы, имеет важное значение для его эффективного обнаружения.

В настоящее время из крупных макромолекул синтезируются углеродные точки, содержащие различные функциональные группы: карбоксильные группы (–COOH), гидроксильные группы (–OH), карбонильные группы (–C=O), альдегидные группы (–CHO), аминогруппы (–NH_2), а также эпоксидные группы (–CH–CH–(O). Одним из их уникальных свойств является люминесценция [5]. Углеродные точки могут содержать гетероатомы N, S, P и B, что позволяет повысить их селективность [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ: В колбе объёмом 250 мл была приготовлена и стандартизована рабочая раствор ванадия (V). Для получения 0,1 N раствора было отвешено 3,9 г соли NH_4VO_3, затем добавлено 50 мл дистиллированной воды и сверху осторожно влито 50 мл концентрированной серной кислоты, после чего раствор тщательно перемешан. Соль полностью

ISSN 3030-3907

растворилась в кислоте, и после охлаждения раствор был доведён дистиллированной водой до метки на колбе. Рабочий раствор был стандартизован с использованием соли Мора [7]. Углеродные точки были синтезированы методом одностадийного гидротермального процесса. Для этого 1 г хитозана и 1 г меламина были растворены в 100 мл деинизированной воды при добавлении 2 мл разбавленной уксусной кислоты. Полученный раствор был помещён в автоклавный реактор из нержавеющей стали с тефлоновым вкладышем объёмом 100 мл и подвергнут гидротермальной обработке при 200 °C в течение 5 часов. После завершения процесса раствор был охлаждён до комнатной температуры. Для удаления крупных частиц полученный продукт был профильтрован, затем центрифугирован при 12000 об/мин в течение 15 минут и подвергнут диализу в течение двух суток против деинизированной воды с использованием диализной мембраны (MW: 3500). Для последующих анализов конечный порошкообразный продукт углеродных точек был высушен в лиофильной сушилке (BIOBASE BK-FD50S Pilot Freeze Dryer) [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ: Согласно данным инфракрасных спектров [9], в составе углеродных точек, полученных на основе хитозана и меламина, присутствуют многочисленные карбоксильные, карбонильные и аминогруппы. Были проведены анализы с использованием просвечивающей электронной микроскопии (TEM), которые показали, что размеры углеродных точек находятся в диапазоне от 26,1 до 59,2 нм. Частицы, как правило, имеют сферическую или слегка эллипсоидную форму, что свидетельствует об изотропном росте в процессе их формирования [10]. Были получены спектры поглощения углеродных точек методом спектрофотометрии (УФ–видимый диапазон).

Сначала в кювету было внесено 3,0 мл 0,01%-ного раствора углеродных точек, после чего спектр поглощения был измерен с использованием кварцевых и стеклянных кювет стандартной толщины l = 1,0 см относительно эталонного раствора. Измерения проводились на УФ–видимом спектрофотометре (Horiba Duetta, Япония). Согласно полученным данным, в диапазоне 200–300 нм наблюдаются характерные спектры поглощения. Спектр поглощения реагента был зарегистрирован относительно дистиллированной воды. Эти максимумы, как правило, соответствуют π–π* переходам (C=C) и n–π* переходам (C=O) (рис. 1). Затем в кювету было внесено 3,0 мл 0,001 N стандартного раствора аммоний ванадата, после чего были измерены УФ–видимые спектры. При этом собственный УФ–Vis спектр иона ванадия имеет относительно низкую интенсивность и расположен в узком диапазоне (рис. 2, красная линия). Это

ISSN 3030-3907

свидетельствует о том, что V^{5+} относится к ионам, слабо активным в области глубокого ультрафиолета. Далее были измерены УФ–Vis спектры смеси, полученной путем добавления к углеродным точкам иона ванадия (V) и буферного раствора с pH = 9,87. Для этого в кювету были внесены 1,0 мл 0,01%-ного раствора углеродных точек, 1,0 мл 0,001 N стандартного раствора аммоний ванадата и 1,0 мл буферного раствора с pH = 9,87. УФ–Vis спектры были зарегистрированы в различные промежутки времени (через 1 час, 2 часа, 2 дня, 1 неделю и 2 недели) (рис. 2). Согласно полученным результатам, по мере увеличения времени интенсивность и форма полос поглощения заметно изменяются, что указывает на временную зависимость процесса комплексообразования между углеродными точками и ионами V^{5+}.

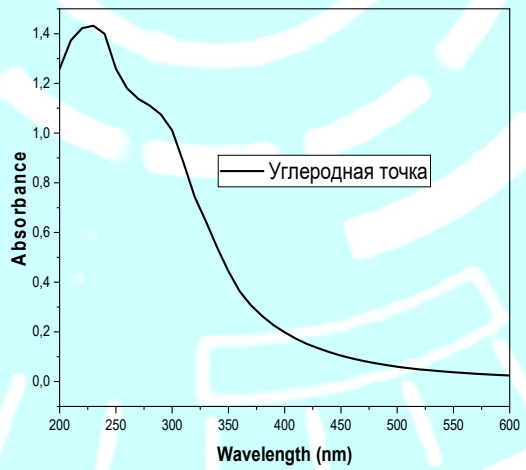


Рисунок 1. УФ–Vis спектр поглощения углеродных точек.

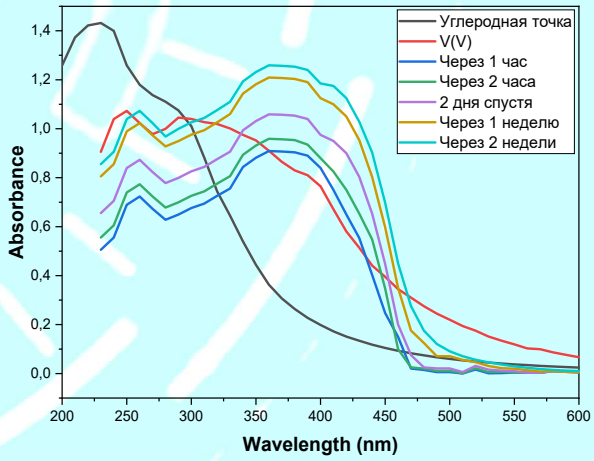


Рисунок 2. УФ–Vis спектры поглощения смеси углеродных точек и ионов V^{5+} в зависимости от времени.

Следующий график демонстрирует изменение, происходящее между углеродными точками и ионами V^{5+} со временем. Оптическая плотность при 300 нм постепенно увеличивалась, и процесс комплексообразования между углеродными точками и ионами V^{5+} усиливался по мере увеличения времени. Рост поглощения при длине волны 375 нм свидетельствует о постепенном формировании или стабилизации данного комплексного соединения (табл. 1; рис. 3). Таким образом, комплексообразование представляет собой кинетический процесс, который продолжается до двух недель, в течение которых поглощение постоянно возрастает. После этого периода было отмечено, что значение оптической плотности практически не изменяется.

ISSN 3030-3907

Таблица 1.

Зависимость оптической плотности от времени при определении иона ванадия (V) с использованием углеродных точек ($C=1\cdot10^{-5}M$, $\lambda=375нм$, $l=1см$)

Время, часы	1,0	2,0	24	48	72	168	240
ΔA	0,	0,168	0,176	0,195	0,225	0,237	0,238

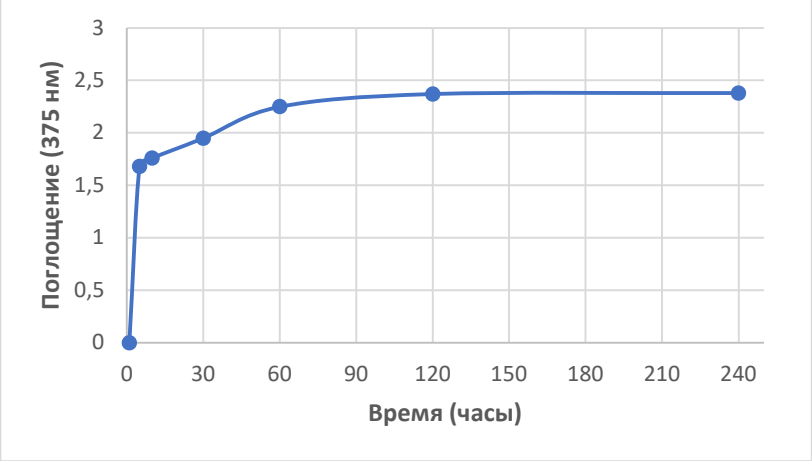


Рисунок 3. Зависимость оптической плотности от времени при определении иона V^{5+} с использованием углеродных точек.

При взаимодействии углеродных точек и ионов V^{5+} в первые минуты наблюдалось мгновенное тушение люминесценции (рис. 4) [11], тогда как последующее увеличение интенсивности поглощения указывает на формирование и постепенную стабилизацию комплексных соединений. Спектральные изменения, происходившие в течение двух недель, подтверждают, что взаимодействие с ионами V^{5+} приводит к устойчивым и медленно протекающим лигандно-координационным процессам.

Рисунок 4. Спектры поглощения и испускания углеродных точек при



Рис. 5. Изменение цвета раствора со временем при

ISSN 3030-3907

добавлении иона V^{5+} в щелочной среде.	**добавлении ионов V^{5+} к углеродным точкам.**

В результате взаимодействия углеродных точек с ионами V^{5+} наблюдается изменение цвета раствора со временем: первоначально — оранжевый (углеродные точки), через два дня — зелёный (углеродные точки + V^{5+}), а через две недели образуется раствор с сине-зелёной окраской (рис. 5).

Изменения цвета раствора указывают на образование координационных комплексов между углеродными точками и ионами V^{5+}. Переход окраски в зелёный через 2 дня свидетельствует о формировании начальных комплексов между ванадат-ионами и функциональными группами углеродных точек. Сине-зелёная окраска, наблюдаемая спустя 2 недели, позволяет предположить полное образование комплекса или же восстановление V^{5+} до V^{4+} с образованием VO^{2+} (ванадил), что приводит к более прочному связыванию.

На основе приведённых выше результатов был рассчитан ожидаемый молярный коэффициент поглощения. Согласно полученному спектру поглощения, максимальная оптическая плотность комплекса наблюдалась при длине волны λ_{komp} = 375 нм. Используя максимальное значение оптической плотности комплекса (в области λ = 375 нм), молярный коэффициент поглощения (ε) был определён по следующей формуле:

$$\varepsilon_k = A / \ell \cdot C = 0{,}237/1*10^{-5}$$

Здесь: ε_k — молярный коэффициент поглощения; **C** — концентрация иона ванадия (V), (моль/л); ℓ — толщина поглощающего слоя (см); **A** — значение оптической плотности комплекса, измеренное относительно раствора сравнения.

Установлено, что ожидаемое значение молярного коэффициента поглощения составляет 23 700, что свидетельствует о высокой чувствительности реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ: В данном исследовании были изучены возможности спектрофотометрического (УФ–видимого) определения иона ванадия (V^{5+}) во времени с использованием углеродных точек, синтезированных на основе хитозана и меламина. Результаты показали, что углеродные точки имеют характерные пики поглощения в диапазоне 200–300 нм, а при образовании комплекса с ионом ванадия появляется новый интенсивный максимум поглощения при λ = 375 нм.

Установлено, что процесс комплексообразования между ионом ванадия (V) и углеродными точками протекает медленно и стабильно по мере

ISSN 3030-3907

течения времени. Последовательный рост оптической плотности в течение двух недель подтвердил кинетический характер данного процесса. Кроме того, наблюдаемые изменения окраски раствора (тёмно-жёлтый → зелёный → сине-зелёный) указывают на постепенное формирование комплексного соединения. Расчётный молярный коэффициент поглощения ε = 23 700 доказал высокую чувствительность предлагаемого метода.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что разработан простой, недорогой, экологически безопасный и высокочувствительный спектрофотометрический метод определения иона ванадия (V) на основе углеродных точек. Предлагаемый метод может быть эффективно использован для выявления ионов ванадия в объектах окружающей среды и биологических образцах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ghosh, S. K., Saha, R., & Saha, B. (2014). Toxicity of inorganic vanadium compounds. Research on Chemical Intermediates, 41(7), 4873–4897. https://doi.org/10.1007/s11164-014-1573-1

2. Milcheva, N.P.; Genç, F.; Racheva, P.V.; Delchev, V.B.; Andruch, V.; Gavazov, K.B. An environmentally friendly cloud point extraction–spectrophotometric determination of trace vanadium using a novel reagent. J. Mol. Liq.2021, 334, 116086

3. Mortada, W. I., Zedan, H. E., & Khalifa, M. E. (2023). Spectrophotometric determination of trace vanadium in fresh fruit juice samples by ion pair-based surfactant-assisted microextraction procedure with solidification of floating organic drop. Spectrochimica Acta. Part a, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 302, 123107. https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.123107

4. Naeemullah; Tuzen, M. A new portable switchable hydrophilicity microextraction method for determination of vanadium in microsampling micropipette tip syringe system couple with ETAAS. Talanta 2019, 194, 991–996.

5. Hu L. et al. Multifunctional carbon dots with high quantum yield for imaging and gene delivery //Carbon. – 2014.vol.67.p.508-513.

6. Sagbas S., Sahiner N. Carbon dots: preparation, properties, and application //Nanocarbon and its Composites. – Woodhead Publishing, 2019. – С. 651-676.

7. Коростелев П.П. (1964) Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Книга по Треб. С. 440.

8. Алламбергенова Ф.Р., Кутлимуротова Н.Х., Сманова З.А., Бердимуродов Э. Разработка люминесцентного метода обнаружения ионов ванадия (v) с использованием углеродных точек //Uzbek Chemical Journal/O‘Zbekiston Kimyo Jurnali. – 2023. – №. 4.

ISSN 3030-3907

9. Allambergenova F.R., Kutlimurotova N.X., Smanova Z.A. Analysis of the complexation of vanadium (V) ion with carbon dots by infrared spectroscopy// Science and Education in Karakalpakstan.-2024.-№.4.2.
10. Agafonova L. E. et al. Carbon quantum dots in the electroanalysis of DNA and albumin //BioNanoScience. – 2025. – Т. 15. – №. 3. – С. 358.
11. Allambergenova F. et al. Synthesis of carbon dots based on chitosan and melamine and their application in detecting vanadate (V) anions //Chinese Journal of Analytical Chemistry. – 2025. – Т. 53. – №. 7.

ISSN 3030-3907