



UDK:543.543-4. 543.48. 546.712

Miraziz XUSANOV,

O'zMU Kimyo fakulteti Analitik kimyo kafedrasida magistranti

O'tkirjon MADATOV,

Kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori, dotsent. O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: utkirjonmadatov5@gmail.ru. ORCID: 0009-0003-0588-7229

Samariddin RAXIMOV,

Kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori, dotsent. O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: raximovsamariddin87@gmail.com. ORCID:0009-0005-3069-1118

Feruza TOJIBOYEVA,

O'zMU Kimyo fakulteti Analitik kimyo kafedrasida tayanch doktoranti

E-mail: tojiboyevaferuza030@gmail.com. ORCID: 0009-0003-9640-5706

Zulayxo SMANOVA,

Kimyo fanlari doktori, professor. O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: zulayho1670@gmail.com ORCID: 0000-0003-3116-3518

Farmatsevtika, talim va tadqiqotlar instituti dotsenti (PhD) LAzimov taqrizi asosida

SORPTION-SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF MANGANESE (II) IONS USING IMMOBILIZED REAGENT H-RESORCINOL

Annotation

A sorption-spectrophotometric method for the determination of manganese(II) ions using the azo reagent H-resorcinol has been developed. The organic reagent was immobilized onto silk fibroin fiber, and optimal conditions for complex formation, including pH, reagent concentration, and interaction time, were established. The Mn(II) complex exhibited maximum absorbance at 510 nm with a molar absorptivity coefficient of $\epsilon=18223$. The method demonstrates high contrast ($\Delta\lambda=40$ nm) and satisfactory sensitivity. Reflectance spectra were evaluated using the Kubelka-Munk function. The proposed procedure is suitable for the determination of trace amounts of manganese in environmental and wastewater samples and offers simplicity, reliability, and practical applicability.

Keywords: immobilization, complex formation, sorption spectrophotometry, manganese.

СОРБИЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МАРГАНЦА (II) С ПОМОЩЬЮ ИММОБИЛИЗОВАННОГО РЕАГЕНТА Н-РЕЗОРЦИНОЛА

Аннотация

В работе разработан сорбционно-спектрофотометрический метод определения ионов марганца(II) с использованием азореагента Н-резорцинола. Органический реагент был иммобилизован на волокнистом сорбенте из шелкового фиброина, определены оптимальные условия комплексообразования (рН среды, концентрация реагента, время взаимодействия). Максимум светопоглощения комплекса Mn(II) наблюдается при 510 нм, молярный коэффициент поглощения составляет $\epsilon=18223$. Метод характеризуется высокой контрастностью ($\Delta\lambda=40$ нм) и хорошей чувствительностью. Проведен анализ спектров отражения с применением функции Кубелки-Мунка. Предложенный способ эффективен для определения малых концентраций марганца в природных и сточных водах и отличается простотой и практической применимостью.

Ключевые слова: иммобилизация, комплексообразование, сорбционно-спектрофотометрический метод, марганец.

MARGANES (II) IONINI IMMOBILLANGAN H-RESORSINOL REAGENTI BILAN SORBSION-SPEKTROFOTOMETRIK ANIQLASH

Annotatsiya

Mazkur ishda marganes (II) ionini H-resorsinol azoreagenti asosida sorbsion-spektrofotometrik aniqlash usuli ishlab chiqildi. Organik reagent ipak fibroin tolali sorbentiga immobilizatsiyalandi va kompleks hosil bo'lishining optimal sharoitlari (pH, reagent konsentratsiyasi, vaqt) aniqlandi. Mn(II) ionini bilan hosil bo'lgan kompleksning maksimal nur yutilishi 510 nm da kuzatildi, molyar so'ndirish koeffitsienti $\epsilon=18223$ ga tengligi hisoblandi. Usul yuqori kontrastlik ($\Delta\lambda=40$ nm) va yaxshi sezgirlikka ega ekanligi isbotlandi. Kubelka-Munk funksiyasi asosida nur qaytarish tahlili bajarildi. Taklif etilgan usul ekologik obyektlar va oqava suvlardagi kam miqdordagi marganes ionlarini aniqlashda samarali va amaliy jihatdan qulay hisoblanadi.

Kalit so'zlar: immobilizatsiya, kompleks hosil bo'lish, sorbsion- spektrofotometriya, marganes.

Kirish. Dunyo miqyosida sanoat texnologiyalarining jadal rivojlanishi natijasida sanoat chiqindilari va oqava suvlar tarkibida og'ir metall ionlarining miqdori tobora ortib bormoqda. Og'ir metallar ekologik tizimlarga salbiy ta'sir ko'rsatishi sababli ularni tabiiy obyektlar, sanoat chiqindilari va oqava suvlardan samarali tozalash muhim ahamiyat kasb etadi. Ushbu jarayonlarda sorbent materiallardan foydalanish eng istiqbolli usullardan biri hisoblanadi.

Marganets biologik va sanoat jarayonlarida muhim rol o'ynaydigan element bo'lib, metallurgiya, akkumulyatorlar ishlab chiqarish, qotishmalar tayyorlash, kimyo sanoati hamda qishloq xo'jaligida keng qo'llaniladi. Shu bilan birga, marganetsning ortiqcha miqdori tirik organizmlar uchun toksik ta'sir ko'rsatadi. Shuning uchun marganets (II) ionlarini turli obyektlarda aniqlash, ajratish va kontsentrlash dolzarb masalalardan biri hisoblanadi.

Hozirgi vaqtda sorbentlarga organik reagentlarni immobilizatsiya qilish orqali analitik usullarning sezgirligini oshirishga katta e'tibor qaratilmoqda. Organik reagentlarning sorbent yuzasida immobilizatsiyalanishi bir vaqtning o'zida marganets ionlarini aniqlash, kontsentrlash va ajratib olish imkonini beradi. Ekologik xavfsizligi, tannarxining pastligi, qo'llanilishining qulayligi hamda ko'p martalik regeneratsiya qilish imkoniyatiga ega bo'lishi sababli sorbsion materiallarga bo'lgan qiziqish tobora ortib bormoqda. Shu munosabat bilan H-resorsinol asosidagi azoreagentlarni sorbentlarga immobilizatsiya qilish orqali marganets(II) ionlarini sorbsion-spektroskopik aniqlash usullarini ishlab chiqish katta ilmiy va amaliy ahamiyatga ega.

Mavzuga oid adabiyotlarning tahlili. Tabiiy va oqava suvlarda og'ir metall ionlari, jumladan marganets(II) ionlari konsentratsiyasini aniqlash ekologik muammolardan biri hisoblanadi. Shu sababli marganets ionlarining miqdorini oldindan baholash va keyinchalik ularni yuqori aniqlik bilan aniqlash usullarini ishlab chiqish talab etiladi [1].

Adabiyotlarda marganets(II) ionlarini aniqlash uchun atom-absorbsion va atom-emission spektroskopiya, mass-spektrometriya hamda rentgen-fluoresstent tahlil kabi instrumental usullar mavjudligi qayd etilgan [2]. Ushbu usullar yuqori aniqlikka ega bo'lsada, qimmat uskunarlar va murakkab tayyorgarlik jarayonini talab qiladi.

Marganets(II) ionlarini aniqlash uchun yangi, sodda va sezgir spektrofotometrik usullarni ishlab chiqish maqsadida turli organik reagentlardan foydalanilgan. Xususan, azoreagentlar bilan rangli komplekslar hosil qilish asosida ishlab chiqilgan usullar yuqori sezgirligi bilan ajralib turadi. Tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki, kompleks hosil bo'lish sharoitlarini (pH, reagent konsentratsiyasi, vaqt va harorat) optimallashtirish orqali analitik signal sezilarli darajada oshadi [3].

H-resorsinol asosidagi azoreagentlar marganets(II) ionlari bilan barqaror rangli komplekslar hosil qilishi bilan ajralib turadi. Ushbu komplekslar ma'lum to'liq uzunligida maksimal nur yutilishiga ega bo'lib, Ber qonuniga keng konsentratsiya oralig'ida bo'ysunadi. Komplekslarning barqarorligi ularni sorbsion-spektroskopik aniqlashda qo'llash imkonini beradi [4].

Shuningdek, azoreagentlarning sorbentlarga immobilizatsiyalanishi natijasida marganets(II) ionlarini selektiv ravishda kontsentrlash va aniqlash mumkinligi ko'rsatilgan. Ushbu yondashuv ekologik obyektlar, sanoat chiqindilari va oqava suvlar tarkibidagi marganets ionlarini tahlil qilishda yuqori samaradorlikka ega ekanligi bilan ajralib turadi.

Tadqiqot metodologiyasi. Marganets (II) xlorid tuzi kristallogidratining dastlabki tuzi ($1 \cdot 10^{-2}$ M) $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (DST-612-75 Sankt-Peterburg ZAO «UNIXIM») dan 0,495 g analitik tarozida tortib olinib, 250ml standart o'lchov kolbasiga solindi va bidistillangan suv yordamida belgisigacha yetkazildi.

Ishchi eritmalarini 10^{-4} M tayyorlash uchun boshlang'ich eritmalar suyultirildi. H-resorsinol qisqartirilgan holda $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_9S_2$ 0,001g/mol eritmasini tayyorlash uchun 0,12109 g reagent tortib olinib 250 ml o'lchov kolbasiga solinib uchdan bir qismigacha distillangan suv solib eritib olinib so'ngra belgisigacha qo'shildi. Tayyor eritmadan bir oy davomida foydalaish mumkin. Tahlil jarayonlari va darajalash egrisini chizish uchun bir turdagi eritmalaridan foydalanildi. Har xil muhitlarni hosil qilishda oldindan tayyorlab qo'yilgan turli pH-2,69 pH-3,5 pH-4,81 pH-6,09 lardagi universal bufer eritmalaridan foydalanildi.

Tolasimon sorbent sifatida ipak fibroni tolasidan foydalanildi. Tolasimon sorbent 0,2 g dan analitik tarozida 0,0001 yoki 0,0002 g aniqlikda o'lchab olindi. O'lchab olingan tabiiy qattiq holatdagi tolasimon biosorbent 0,05 N xlorid kislotaning eritmasida 12 soat mobaynida aktivlandi, so'ng distillangan suv yordamida neytral muhitga kelguncha yuvildi va petri idishlarida saqlandi.

Marganesni aniqlash usuli: Marganes (II) xlorid tuzi kristallogidratining dastlabki tuzi ($1 \cdot 10^{-2}$ M) $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (DST-612-75 Sankt-Peterburg ZAO «UNIXIM») dan 0,495 g analitik tarozida tortib olinib, 250ml standart o'lchov kolbasiga solindi va bidistillangan suv yordamida belgisigacha yetkazildi., taxminiy 0,01M li marganes(II) eritmasi tayyorlandi. Uni standartlash uchun spektrofotometrik usulda avvaldan standartlangan marganes(II) ionidan foydalanilgan holda, darajalash grafigi chizilib, taxminiy miqdorini grafikga urinma o'tkazilib topildi. Bundan keyingi tahlil jarayonlarida tayyorlangan eritmadan suyultirib ishlatildi.

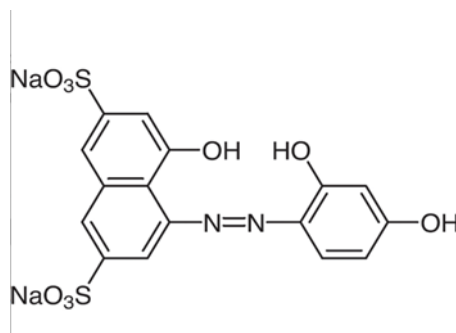
Immobilangan reagentlarni olish usuli: Tabiiy ipak tolasidan 0,2g dan analitik tarozida tortib olib petri chashkalariga solinadi va ustidan 0,05 N HCl eritmasidan solinib 12 soat davomida aktivlandi. Shundan so'ng biosorbent olinib neytral pH=7 gacha yuvildi va ustidan avvaldan tayyorlangan H-Resorsinolning standart eritmasidan biosorbent botguncha 20ml dan quyildi hamda yana 12 soat davomida organik reagent to'liq immobilandi. Reagentning immobilangan qismini miqdorini aniqlash maqsadida H-Resorsinolga reagent tushirishdan avval va keyin eritmani optik zichliklari EMC-30PC-UV Spectrophotometer uskunasi o'lchandi. Immobilangan biosorbent esa X.Rite eye-one pro spectrophotometrida bariy xlorid tuzidan yasalgan oq matritsaga nisbatan taqqoslab o'lchandi.

1-jadval

Organik reagentlarni immobilanishining qulay sharoitlari

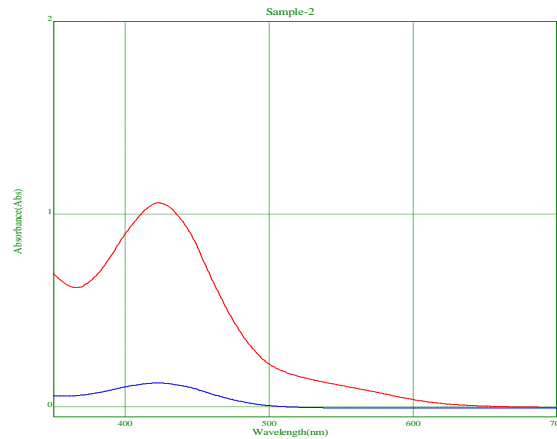
(m_n=0,2 gr.)

Reagent	Tashuvchi	pH	Yutilish maksimumi, nm	Vaqt, min.
H-resorsinol	Ipak fibron	7,0	42	40

1-расм. H-resorsinol ($C_{16}H_{10}N_2Na_2O_9S_2$) struktura formulasi

Reagentlarning maksimal nur yutish sohasini aniqlash.

Tahlil va natijalar. Tajribani bajarish tartibi. 0,001M li organik reagentning standart eritmasiga 0,2g tola solinib, eritmalarning optik zichliklari immobillashdan avvalgi va keyingi solishtirma eritmaga nisbatan o'Ichandi. Olingan natijalar 2-rasmda keltirildi.

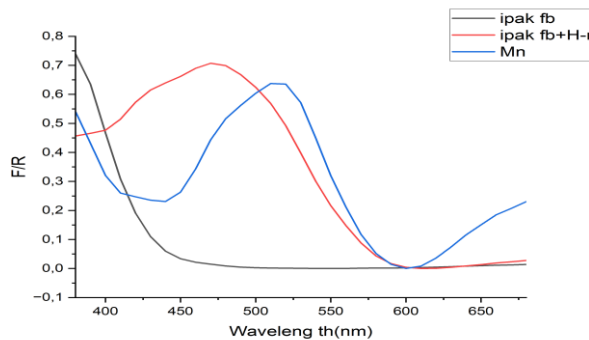


2-rasm. Reagentning immobillashdan avval va keyingi nur yutish spektrlari

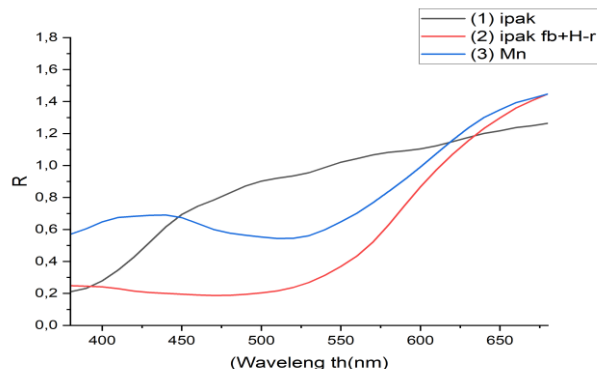
2-rasmdan ko'rishimiz mumkin, optik zichliklari orasidagi eng yuqori farq to'liqin uzunligi H-Resorcinol uchun 424 nm da kuzatildi.

Tahlil natijalari asosida olingan ipak fibroin, immobillangan ipak fibroin hamda immobillangan ipak fibroin biosorbenti orqali metall ioni tasiridan hosil bo'lgan namunalarni bariy xlorid matritsasi asosida kolibrovka qilingan X.Rite eye-one uskunasida nur qaytarish tahlillari amalga oshirildi. Olingan nur qaytarish tahlil natijalaridan foydalanib qiymatlar Kubelka-Munka funksiyasi orqali qayta Hisoblandi.

$$F(R_D) = \frac{(1 - R_D)^2}{2R_D} = \frac{K}{S}$$



3-rasm. Immobillangan ipak fibron tolasiga H-resorsinol reagenti bilan marganes (II) ioni hosil qilgan kompleksining Kubelka-Munka funksiyasida ifodalanishi



4-rasm. Immobillangan ipak fibron tolasiga H-resorsinol reagenti bilan marganes (II) ioni hosil qilgan kompleksining nur qaytarish spektrlari

Aniqlash uslubi: 25 ml li o'lchov kolbalariga 0.001M li 2,0 ml H-resorsinol suvli eritmasi, 5,0 ml (pH=6.09) bo'lgan universal bufer eritma, 60 mkg/ml li Mn(II) eritmasidan 1 ml, 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 kvarts kyuvetada, spektrofotometr "EMC-30PC-UV Spectrophotometer" da o'Ichandi. Reagentning yutilish spektri esa solishtirma eritma H-Resorcinolga nisbatan o'Ichandi. Ushbu keltirilgan yutilish spektrlari bo'yicha H-resorsinol Mn (II)

kompleksining yuqori optik zichlik ko'rsatkichi nur yutish sohasining $\lambda_{\text{komp}}=510$ nm da joylashgan, H-resorsinol reagentining maksimal optik zichligi nur yutish sohasining pastroq to'liq uzunligida ya'ni $\lambda_R=470$ nm da o'lchandi ($\Delta\lambda=40$ nm). Hosil bo'lgan kompleks birikmaning yuqori optik zichligi qiymatidan foydalanib ($\lambda=510$ nm to'liq uzunlikda) ε_k molyar so'ndirish koeffitsientini (ε) quyidagi formula orqali aniqlandi:

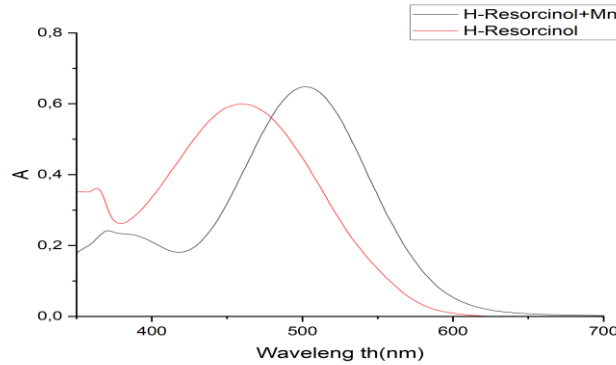
$$\varepsilon_k = A/C \cdot \ell = 18223$$

Formuladagi: ε_k - nurning molyar so'ndirish koeffitsienti;

C–ruxning konsentratsiyasi; (mol/l);

ℓ –yutuvchi qatlam qalinligi (sm);

A–kompleks birikmaning taqqoslash eritmasiga nisbatan o'lchangan optik zichlik qiymati. Kompleks birikma va reagentning spektral tavsifi 3-jadval va 5- rasmida keltirilgan.



5-rasm.H-resorsinol Mn(II) ion bilan kompleksining (MeR) spektrlari.
3-jadval

Rux ionini aniqlashning Sendel bo'yicha sezgirligi

($\ell = 1,0$ sm, $C_{Zn^{+2}} = 60$ mkg)

Kompleks rangi	pH	λ , HR nm	λ , MeR	$\Delta\lambda$	$C_{Mn^{2+}}$ mkg	$S_{Mn^{2+}}$, mol/l	\bar{A}	Sendel bo'yicha sezgirlik, mkg/sm ²
Binafsha	6,0	470	510	70	60	$2,72 \cdot 10^{-5}$	0,62	0,0142

Ishlab chiqilgan usulning Sendel bo'yicha sezgirlik ko'rsatkichi mkg/sm² 0,001 birlikda nur yutilishi quyidagi formula yordamida hisoblandi:

$$S. b. s \frac{60 \cdot 1,0 \cdot 0,001}{0,62 \cdot 25} = 0,00387 \text{ mkg/sm}^2$$

Sendel bo'yicha sezgirligi 0,00387 mkg/sm² ga tengligi aniqlandi.

Yuqorida keltirilgan tahlil natijalardan ko'rinib turibdiki, reaksiya katta kontrastlikka ($\lambda = 40$ nm) va yaxshi sezgirlikka (S.b.s = 0,00387 mkg/sm²) ega ekan.

Xulosa va takliflar. Marganes (II) ionini sorbsion-spektrofotometrik aniqlash uchun H-rezorsinol azoreagenti analitik reagent sifatida tavsiya etildi. Marganes ionini H-rezorsinol azoreagenti yordamida aniqlashning maqbul sharoitlari (pH muhiti, reagent konsentratsiyasi, ta'sir vaqti va boshqalar) taklif qilindi.

Tolali sorbentlarga organik reagentlarni immobilizatsiyalash jarayonida funksional guruhlarining ($-\text{SO}_3\text{H}$ yoki $-\text{N}=\text{N}-$ guruhi) roli, marganes (II) ionlari bilan kompleks hosil bo'lishida esa asosan $-\text{OH}$ va $-\text{N}=\text{N}-$ guruhlarining ishtiroki asoslab berildi.

Marganes (II) ionining tolaga immobilizatsiyalangan H-rezorsinol azoreagenti bilan hosil qilgan komplekslarining tuzilishi va komplekslanish mexanizmi nur yutish va qaytarish spektrofotometrik tahlil usullari yordamida isbotlandi.

Marganes (II) ionini immobilizatsiyalangan H-rezorsinol azoreagenti yordamida sorbsion-spektrofotometrik aniqlash usuli ishlab chiqildi. Ushbu usul kam miqdordagi marganes ionlarini aniqlashda samarali va amaliy jihatdan qulay ekanligi bilan tavsiflanadi.

ADABIYOTLAR

1. Sun Q. et al. Cd (II) retention and remobilization on δ -MnO₂ and Mn (III)-rich δ -MnO₂ affected by Mn (II) // Environment International. – 2019. – T. 130. – C. 104932.
2. Chen K., Bocknek L., Manning B. Oxidation of Cr (III) to Cr (VI) and production of Mn (II) by synthetic manganese (IV) oxide // Crystals. – 2021. – T. 11. – № 4. – C. 443.
3. Lu H. et al. Zeta potential of roots determined by the streaming potential method in relation to their Mn (II) sorption in 17 crops // Plant and Soil. – 2018. – T. 428. – № 1. – C. 241–251.
4. Bai Y. et al. Characterization and mechanism of Mn (II)-based mixotrophic denitrifying bacterium // Journal of Hazardous Materials. – 2021. – T. 408. – C. 124414.
5. Lan S. et al. Kinetics of Mn (II) adsorption and catalytic oxidation on ferrihydrite // Science of the Total Environment. – 2021. – T. 791. – C. 148225.