



UDK 543.543-4. 543.48. 546.742

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

Samandar MALIKOV,

O'zMU Kimyo fakulteti Analitik kimyo kafedrasida magistranti.

Samariddin RAXIMOV,

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

Zulayxo SMANOVA,

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

SamDU professori k.f.d E.Abduraxmonov taqrizi asosida

NIKEL IONINI IMMOBILLANGAN BIOSORBENTLAR YORDAMIDA SORBSION-SPEKTROFOTOMETRIK ANIQLASH

Annotatation

A sorption-spectrophotometric method for the determination of nickel(II) ions was developed. 3,3'-bis[N,N-bis(carboxymethyl)aminomethyl]-o-cresolsulfonephthalin was used as an analytical reagent and immobilized on silk fibroin fiber. The optimal complexation conditions were established. The complex showed maximum absorption at 584 nm with a spectral shift of 150 nm. The molar absorptivity was $1.43 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The proposed method demonstrates high sensitivity and selectivity.

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

СОРБЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ НИКЕЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ

Аннотация

В работе разработан сорбционно-спектрофотометрический метод определения ионов никеля(II). В качестве аналитического реагента использован 3,3'-bis[N,N-ди(карбоксиметил)аминометил]-о-крезолсульфонфталейн, иммобилизованный на волокне шелкового фиброина. Оптимизированы условия комплексообразования. Максимум поглощения комплекса наблюдается при 584 нм, спектральный сдвиг составляет 150 нм. Молярный коэффициент поглощения равен $1,43 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Метод характеризуется высокой чувствительностью и селективностью.

Ключевые слова: иммобилизация, комплексообразование, сорбционная спектрофотометрия, никель.

SORPTION-SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF NICKEL IONS USING IMMOBILIZED BIOSORBENTS

Annotatsiya

Mazkur ishda nikel (II) ionini sorbsion-spektrofotometrik aniqlash usuli ishlab chiqildi. Analitik reagent sifatida 3,3'-bis[N,N-di(karboksimetil)aminometil]-o-krezolsulfonftalein qo'llanildi va ipak fibroin tolasi yuzasiga immobilizatsiya qilindi. Kompleks hosil bo'lish sharoitlari optimallashtirildi. Maksimal yutilish 584 nm da kuzatildi, kontrastlik 150 nm ni tashkil etdi. Molyar so'ndirish koeffitsienti $1,43 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ga teng. Usul yuqori sezgirlik va selektivlikka ega.

Kalit so'zlar: immobilizatsiya, kompleks hosil bo'lish, sorbsion- spektrofotomet-riya, nikel.

Kirish. Zamonaviy sanoat tarmoqlarining jadal rivojlanishi natijasida atrof-muhitga chiqarilayotgan texnogen chiqindilar tarkibida og'ir metall ionlarining miqdori sezilarli darajada oshib bormoqda. Ushbu metallar tuproq, tabiiy suv havzalari hamda oqava suvlarga tushib, ekologik muvozanatga salbiy ta'sir ko'rsatadi. Og'ir metallarni bunday muhitlardan samarali usulda ajratib olish va zararsizlantirishda sorbsion materiallardan foydalanish muhim ahamiyat kasb etadi. Nikel sanoatda keng qo'llaniladigan muhim metallardan biri bo'lib, u qotishmalar tayyorlashda, galvanik qoplamalar hosil qilishda, katalizator sifatida, shuningdek, elektr texnikasi va akkumulyator ishlab chiqarish sohalarida keng ishlatiladi. Bundan tashqari, nikel birikmalari kimyo sanoati jarayonlarida va ayrim tibbiy preparatlar tarkibida ham uchraydi. Shu bilan birga, nikel ionlarining ortiqcha miqdori tirik organizmlar uchun zaharli bo'lib, ularni aniq va ishonchli usullar yordamida nazorat qilish zarurati mavjud. So'nggi yillarda sorbentlar asosida analitik aniqlash usullarini takomillashtirishga alohida e'tibor qaratilmoqda. Ayniqsa, sorbent yuzasiga organik reagentlarni immobilizatsiyalash orqali metall ionlarini bir vaqtning o'zida konsentratsiyalash, selektiv ajratish va aniqlash imkoniyati yaratiladi. Biroq nikel ionlarini aniqlashda organik reagentlar bilan immobilizatsiyalangan sorbentlardan foydalanish masalasi yetarli darajada o'rganilmagan. Sorbsion materiallarning ekologik xavfsizligi, iqtisodiy jihatdan arzonligi, foydalanish qulayligi hamda ko'p marotaba qayta tiklash imkoniyatiga ega ekanligi ularning amaliy ahamiyatini yanada oshiradi. Shu sababli, nikel ionlarini immobilizatsiyalangan organik reagentlar asosida aniqlash va ajratish usullarini ishlab chiqish hozirgi vaqtda dolzarb ilmiy-amaliy vazifalardan biri hisoblanadi.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Nikel atrof-muhitda nisbatan kam miqdorda uchraydigan og'ir metallardan biri bo'lib, u barcha turdagi tuproqlarda, meteoritlarda mavjud va vulqon faoliyati natijasida ham yuzaga chiqadi. Tabiatda nikel asosan kislorod yoki oltingugurt bilan birikkan holda, oksid yoki sulfid shaklida uchraydi. Uning keng sanoat miqyosida ishlab chiqarilishi,

qayta ishlanishi va utilizatsiya qilinishi ekologik muhitga salbiy ta'sir ko'rsatib, havoning, tuproqning va suvning ifloslanishiga sabab bo'lmoqda. Nikel atmosferaga ko'pincha qazib olish jarayonlari, yoqilg'i inshootlari, plastmassa va rezina ishlab chiqarish, nikel-kadmiy batareyalari va galvanik qoplamalar sanoati orqali chiqariladi [1]. Nikelning korroziyaga chidamlilik xususiyatlari uni sanoat uchun strategik ahamiyatga ega metallardan biriga aylantirgan. U elektrotexnika, galvanika, kimyo va energetika kabi sohalarda keng qo'llaniladi. Shu sababli, nikelni o'z ichiga olgan chiqindilar - xususan, ishlatilgan batareyalar, katalizatorlar, chiqindi suvlar hamda elektrolitlar - turli texnologik jarayonlar natijasida katta hajmda hosil bo'lmoqda [2].

Nikel bilan bog'liq kasbiy ta'sirlar asosan uning qayta ishlash, galvanik qoplama va payvandlash jarayonlarida uchraydi. Ish joylarida nikelning eng keng tarqalgan havo orqali ta'siri metall nikel, nikel sulfidi va nikel oksidlari kabi erimaydigan nikel turlarida bo'ladi, bu esa ularning toksikligini oshiradi [3].

Og'ir metall ionlari, jumladan nikel(II) ionlari bilan ifloslangan chiqindi suvlarni tozalash bugungi ekologik muammolarning eng dolzarb yo'nalishlaridan biridir. Ushbu yo'nalishda adsorbsiya usuli yuqori samaradorligi, iqtisodiyligi va ekologik xavfsizligi bilan ajralib turadi. Turli tadqiqotchilar tomonidan nikel(II) ionlarini suvdan ajratib olish uchun qo'llanilgan adsorbent turlarini umumlashtirgan ushbu adabiyot sharhi zamonaviy texnologik yondashuvlarga keng yoritma beradi. Tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki, nikel(II) ionlarini adsorbsiya orqali olib tashlash uchun bir qator adsorbentlar ishlatilmoqda. Ular orasida: Faollashtirilgan uglerod, Noan'anaviy arzon materiallar (masalan, qishloq xo'jaligi chiqindilari, ko'mir shlaklari), Nanomateriallar va kompozitlar, Nanokompozitlar keng qo'llanilmoqda [4].

Ni(II) ionlarini suvdan optik asosda aniqlash va samarali olib tashlash uchun ligandni immobilizatsiya orqali kompozit adsorbent (MCA) sintez qilingan. Mazkur adsorbent suv sifatini yaxshilashga qaratilgan bo'lib, Ni(II) ionlari mavjudligida sezilarli rang o'zgarishini ko'rsatgan. MCA katta zarracha hajmi va keng sirt maydoni bilan ajralib turadi. Sinov natijalariga ko'ra, pH 5,50 da maksimal 99% Ni(II) ionlarini olib tashlashga erishilgan [5].

Tadqiqot metodologiyasi. Nikel Sulfat tuzi kristallogidratining dastlabki eritmasi ($1 \cdot 10^{-2}$ M) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (GOST 4055-78 Sankt-Peterburg ZAO «UNIXIM») dan 0,53 g analitik tarozida tortib olinib, 100ml standart o'lchov kolbasiga solindi va bidistillangan suv yordamida belgisigacha yetkazildi.

3,3'-bis[N,N-di(karboksimetil)aminometil]-o-krezolsulfonftalein ($\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{S}$ 760.58g/mol) eritmasini 100 ml $1 \cdot 10^{-2}$ M tayyorlash uchun 1,35 g reagent tortib olinib 100 ml kolbaga solinib belgisigacha bidistillangan suv qo'shildi. Ishchi eritmalarini 10^{-4} M tayyorlash uchun boshlang'ich eritmalar suyultirildi. Tahlil jarayonlari va darajalash egrisini chizish uchun bir turdagi eritmalaridan foydalanildi. Har xil muhitlarni hosil qilishda oldindan tayyorlab qo'yilgan turli pH lardagi atsetat bufer eritmalaridan foydalanildi.

Tolasimon sorbent sifatida ipak fibrionidan foydalanildi. Tolasimon sorbent 0,2 g dan analitik tarozida 0,0001 g aniqlikda 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'ng distillangan suv yordamida pH-7 ga kelguncha yuvildi va maxsus idishlarda saqlandi.

Nikelni aniqlash usuli: $1 \cdot 10^{-2}$ M nikel (II) sulfat eritmasini tayyorlash uchun, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (DST-3640-94) kristallogidratidan 0,53 g analitik tarozida tortib olinib, 100 ml o'lchov kolbasiga o'tkazilib, bidistillangan suv bilan kolba belgisigacha yetkazildi, taxminiy 0,01M li Nikel(II) eritmasi tayyorlandi. Uni standartlash uchun spektrofotometrik usulda oldindan standartlangan Nikel(II) ionidan foydalanilgan holda, darajalash grafigi chizilib, taxminiy miqdorini grafikga urinma o'tkazilib topildi. Keyingi tahlil jarayonlarida shu eritmani suyultirib ishlatildi.

Oldindan 10 ml $1 \cdot 10^{-4}$ li 3,3'-bis[N,N-di(karboksimetil)aminometil]-o-krezolsulfonftalein eritmasiga solib ipak fibrioni tolasidan o'tkazildi. Shundan so'ng hajmi 10-100 ml bo'lgan metall ionlari eritmaları tolasimon sorbentlardan o'tkazildi, ular 10 ml/min tezlik bilan 3,3'-bis[N,N-di(karboksimetil)aminometil]-o-krezolsulfonftalein bilan immobilizatsiya qilindi.

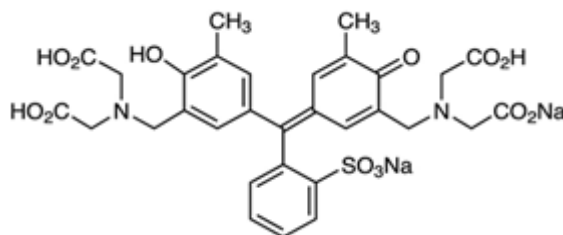
Immobilizatsiya reagentlarini olish usuli: Tabiiy ipak tolasi 0,2 g miqdorda yuqori aniqlikdagi analitik tarozida o'lchab olinib, petri idishlariga joylashtirildi. Tolani faollashtirish maqsadida ustiga 0,05 N li xlorid kislotasi eritmasi qo'shildi va 12 soat davomida saqlandi. Keyinchalik material distillangan suv bilan yuvilib, muhit neytral holatga (pH \approx 7) keltirildi. Shundan so'ng oldindan tayyorlangan 3,3'-bis[N,N-di(karboksimetil)aminometil]-o-krezolsulfonftalein eritmasidan 20 ml miqdorda qo'shib, tolalar to'liq eritma bilan qoplanishi ta'minlandi va immobilizatsiya jarayoni yana 12 soat davom ettirildi. Reagentning tolaga birlashtirilgan ulushini aniqlash uchun eritmaning optik zichligi immobilizatsiyadan oldin va keyin EMC-30PC-UV spektrofotometrida o'lchandi. Olingan immobilizatsiyalangan biosorbent esa X-Rite Eye-One Pro qurilmasida bariy xlorid asosidagi oq standart fon bilan solishtirilib, nur qaytarish usulida tahlil qilindi.

1-jadval

Organik reagentlarni immobilizatsiyasining qulay sharoitlari

(m_n=0,2 gr.)

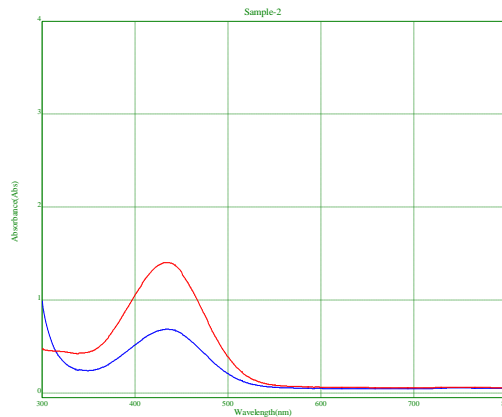
Reagent	Tashuvchi	pH	Bufer aralashma hajmi, ml	Yutilish maksimumi, nm	Vaqt, min.
Ksilen zarg'aldog'i	Ipak fibrioni	7,0	5,00	434	40

1-расм. Ksilenol zarg'aldog'i ($\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{S}$) struktur formulasi

Reagentlarning maksimal nur yutish sohasini aniqlash.

Tahlil va natijalar. Tajribani bajarish tartibi. $1 \cdot 10^{-3}$ M konsentratsiyali organik reagentning standart eritmasi tayyorlanib, unga 0,2 g miqdorda tolali material kiritildi. Immobilizatsiya jarayonidan oldin va so'ng eritmalarining optik zichliklari

mos ravishda solishtirma eritmaga nisbatan spektrofotometrik usulda aniqlab olindi. Olingan eksperimental ma'lumotlar immobilizatsiya jarayonining borishini aks ettiradi va ularning grafik ko'rinishi 2-rasmda taqdim etilgan.

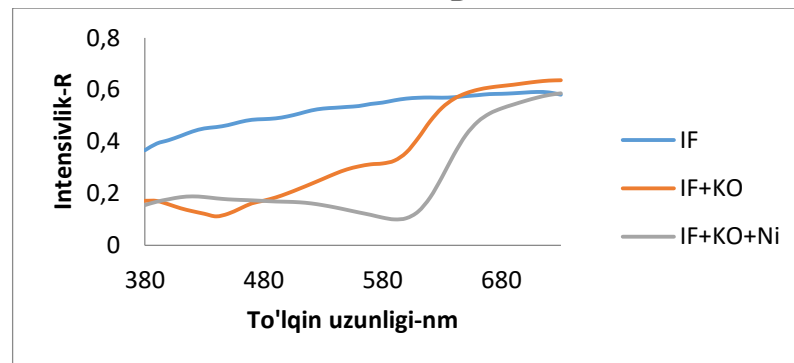


2-rasm. Reagentning immobilashdan avval va keyingi nur yutish spektrlari

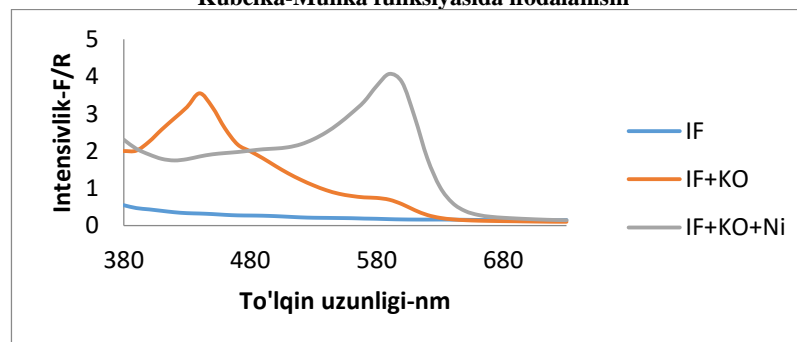
2-rasm tahliliga ko'ra, optik zichlik qiymatlari o'rtasidagi maksimal tafovut 3,3'-bis[N,N-di(karboksimetil)aminometil]-o-krezolsulfonftalein reagenti uchun $\lambda = 434$ nm to'lqin uzunligida qayd etildi.

Tahlil natijalariga muvofiq, dastlabki ipak fibroin, immobilizatsiyalangan ipak fibroin hamda immobilizatsiyalangan ipak fibroin biosorbentining metall ioni bilan o'zaro ta'siridan hosil bo'lgan namunalari bariy xlorid matritsasi asosida kalibrlangan X-Rite Eye-One qurilmasida nur qaytarish (reflektometrik) usulda tekshirildi. Olingan reflektans qiymatlari Kubelka-Munk funksiyasi yordamida qayta hisoblanib, analitik parametrlar aniqlashtirildi.

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



3-rasm. Immobilangan ipak fibron tolasiga ksilenol zarg'aldog'i reagenti bilan nikel (II) ioni hosil qilgan kompleksining Kubelka-Munka funksiyasida ifodalanishi



4-rasm. Immobilangan ipak fibron tolasiga ksilenol zarg'aldog'i reagenti bilan marganes (II) ioni hosil qilgan kompleksining nur qaytarish spektrlari

Aniqlash uslubi: 25 ml o'lchov kolbalariga $1 \cdot 10^{-4}$ M ksilenol orange eritmasidan 2,0 ml, pH = 6,0 bo'lgan 5,0 ml atsetat buferi va $1 \cdot 10^{-4}$ M Ni(II) eritmasidan 2,0 ml qo'shildi. Eritma kolba belgisigacha distillangan suv bilan suyultirilib, aralashtirildi.

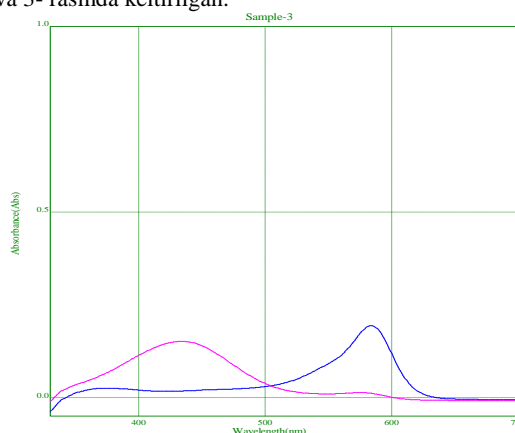
Hosil bo'lgan kompleksning yutilish spektri 1,0 sm qalinlikdagi kvarts kyuvetada "UV-1800" spektrofotometrida, taqqoslash eritmaga nisbatan o'lchandi. Reagentning spektri ham xuddi shu sharoitda qayd etildi.

Spektral tahlil natijalariga ko'ra, Ni(II)-ksilenol orange kompleksi maksimal yutilishni $\lambda_{\text{komp}} = 584$ nm da, reagent esa $\lambda_r = 434$ nm da namoyon etdi ($\Delta\lambda = 150$ nm). Kompleksning molyar so'ndirish koeffitsienti (ϵ) $\lambda = 530$ nm da aniqlangan optik zichlik qiymatlari asosida hisoblandi.

$\epsilon_k = A/C \cdot \ell = 1.43 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ Formuladagi: ϵ_k - nurning molyar so'ndirish koeffitsienti; C–nikelning konsentratsiyasi; (mol/l);

ℓ -yutuvchi qatlam qalinligi (sm);

A–kompleks birikmaning taqqoslash eritmasiga nisbatan o'lgangan optik zichlik qiymati. Kompleks birikma va reagentning spektral tavsifi 2-jadval va 3- rasmda keltirilgan.



5-rasm. 3,3'-bis[N,N-di(karboksimetil)aminometil]-o-krezolsulfonftalein reagenti va nikel (II) ioni bilan kompleksining (MeR) spektrlari.

2-jadval

Nikel ionini aniqlashning Sendel bo'yicha sezgirligi

($\ell = 1,0 \text{ sm}$, $C_{\text{Ni}^{+2}} = 5.87 \text{ mkg/ml}$)

Kompleks rangi	pH	λ , HR nm	λ , MeR	$\Delta\lambda$	$C_{\text{Zn}^{2+}}$ mkg	$S_{\text{Ni}^{2+}}$, mol/l	\bar{A}	Sendel bo'yicha sezgirlik, mkg/sm ²
Qizil	6,0	434	584	150	5.87	$1 \cdot 10^{-4}$	0,23	0,00102

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

$$S. b. s \frac{5.87 \cdot 1,0 \cdot 0,001}{0,23 \cdot 25} = 0,00102 \text{ mkg/sm}^2$$

Sendel bo'yicha sezgirligi 0,00102 mkg/sm² ga tengligi aniqlandi.

Yuqorida keltirilgan tahlil natijalardan ko'rinib turibdiki, reaksiya katta kontrastlikka ($\lambda = 150 \text{ nm}$) va yaxshi sezgirlikka (S.b.s = 0,00102 mkg/sm²) ega ekan.

Xulosa va takliflar. Olib borilgan tadqiqotlar natijasida nikel (II) ionini aniqlash uchun 3,3'-bis[N,N-di(karboksimetil)aminometil]-o-krezolsulfonftalein asosida sorbsion-spektrofotometrik usul ishlab chiqildi. Organik reagentning ipak fibroin tolasi yuzasiga immobilizatsiyalanishi natijasida yuqori sezgir va kontrastli analitik tizim hosil qilindi. Kompleksning maksimal yutilishi 584 nm da kuzatilib, batoxrom siljish 150 nm ni tashkil etdi. Hisoblangan molyar so'ndirish koeffitsienti ($\epsilon = 1,43 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) usulning yuqori sezgirligini tasdiqlandi. Taklif etilgan usul ekologik xavfsiz, iqtisodiy jihatdan maqbul hamda amaliy tahlillarda qo'llash uchun istiqbolli hisoblanadi.

ADABIYOTLAR

- Das, K.K., Reddy, R.C., Bagoji, I.B., Das, S., Bagali, S., Mullur, L., Khodnapur, J.P., & Biradar. Primary concept of nickel toxicity – an overview. Journal of Basic and Clinical Physiology and Pharmacology, 30(2), 141–152. <https://doi.org/10.1515/jbcpp-2017-0171>
- Coman, V., Robotin, B., & Ilea, P. Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review. Resources Conservation and Recycling, 73, 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.01.019>
- Zhao, J., Shi, X., Castranova, V., & Ding, M. Occupational toxicology of nickel and nickel compounds. Journal of Environmental Pathology Toxicology and Oncology, 28(3), 177–208. <https://doi.org/10.1615/jenvironpatholtoxicoloncol.v28.i3.10>
- Raval, N.P., Shah, P.U., & Shah, N.K. Adsorptive removal of nickel(II) ions from aqueous environment: A review. Journal of Environmental Management, 179, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.045>
- Awual, E., Salman, M.S., Hasan, M.M., Hasan, M.N., Kubra, K.T., Sheikh, M.C., Rasee, A.I., Rehan, A.I., Waliullah, R., Hossain, M.S., Marwani, H.M., Asiri, A.M., Rahman, M. M., Islam, A., Khaleque, M.A., & Awual, M.R. Ligand imprinted composite adsorbent for effective Ni(II) ion monitoring and removal from contaminated water. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 131, 585–592. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.10.062>