



UDK: 543.422.3

Aziza P. MATEKEYEVA,

Tayanch doktorant, Toshkent davlat texnika universiteti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: aziza_chemico@mail.ru, ORCID: 0009-0003-7304-5699

Mehrinigor J. MUXAMMADIYEVA,

Magistrant, O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: mehrinigormuxammadiyeva@gmail.com, ORCID: 0009-0000-6958-9675

Visola T. SAITQULOVA,

Magistrant, O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: saitqulovavisola@gmail.com, ORCID: 0009-0000-1977-0679

Uchqun O'. RUZMETOV,

Professor, k.f.d., O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: ruzmetov.uchkun@mail.ru, ORCID: 0000-0002-1498-0236

Professor, k.f.d N.Qutlimurodova taqrizi asosida

NITROSO-N-TUZI IMMOBILLANGAN IPAK FIBROIN ASOSIDA Co(II) IONLARINI ANIQLASH UCHUN GIBRID SORBSION-SPEKTROSKOPIK USUL ISHLAB CHIQISH

Аннотация

Ushbu tadqiqotda Co(II) ionlarini selektiv aniqlash uchun Nitroso-N-tuz immobilangan ipak fibroin asosidagi gibril sorbsion-spektroskopik tizim ishlab chiqildi. Tizimning analitik xususiyatlariga pH muhiti, kontakt vaqti hamda reagent konsentratsiyasining ta'siri o'rganilib, immobilanish jarayonining optimal sharoitlari aniqlandi. Spektrofotometrik tahlil natijalariga ko'ra, reagentning maksimal yutilish to'liq uzunligi 368 nm, Co(II) bilan hosil qilgan kompleksining maksimal yutilish to'liq uzunligi esa 445 nm ni tashkil etdi. Immobilanishning optimal pH qiymati 6,5–7,0 oralig'ida bo'lib, immobilash samaradorligi 94 %, qaytarilish darajasi esa 99 % ni tashkil etdi. Raman spektroskopiyasi va rentgen-fluoresensiya (XRF) tahlillari Nitroso-N-tuzning ipak fibroin matritsasiga muvaffaqiyatli immobilanganligini hamda Co(II) ionlari bilan kompleks hosil qilganligini tasdiqladi. Olingan natijalar ishlab chiqilgan tizimning Co(II) ionlarini selektiv va sezgir aniqlashda istiqbolli analitik material ekanligini ko'rsatdi.

Kalit so'zlar: immobilangan reagent, sorbsion konsentrlash, analitik signal, qattiq fazali tahlil, suv monitoringi, ekologik nazorat.

DEVELOPMENT OF A HYBRID SORPTION-SPECTROSCOPIC SYSTEM BASED ON NITROSO-N-SALT IMMOBILIZED ON SILK FIBROIN FOR THE DETERMINATION OF Co(II) IONS

Annotation

In this study, a hybrid sorption-spectroscopic system based on Nitroso-N-salt immobilized on a silk fibroin matrix was developed for the determination of Co(II) ions. The immobilization process was optimized by investigating the effects of pH, contact time, and reagent concentration on the analytical performance of the system. Spectrophotometric analysis showed that the maximum absorption wavelength of Nitroso-N-salt was 368 nm, while the Co(II)-Nitroso-N-salt complex exhibited a maximum absorption at 445 nm. The optimal immobilization pH ranged from 6.5 to 7.0. The immobilization efficiency reached 94%, whereas the recovery value was 99%. Raman spectroscopy and X-ray fluorescence (XRF) analyses confirmed the successful immobilization of Nitroso-N-salt on the silk fibroin matrix and the formation of a stable complex with Co(II) ions. The obtained results demonstrate that the proposed hybrid system is a promising analytical material for the selective and sensitive determination of Co(II) ions in aqueous media.

Keywords: immobilized reagent, sorption preconcentration, analytical signal, solid-phase analysis, water monitoring, environmental control.

РАЗРАБОТКА ГИБРИДНОЙ СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ИММОБИЛИЗОВАННОГО НИТРОСО-N-СОЛИ НА ШЕЛКОВОМ ФИБРОИНЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ Co(II)

Аннотация

В данной работе разработана гибридная сорбционно-спектроскопическая система на основе нитросо-N-соли, иммобилизованной на шелковом фиброине, для определения ионов Co(II). Проведена оптимизация процесса иммобилизации реагента с учетом влияния pH среды, времени контакта и концентрации реагента на аналитические характеристики системы. По результатам спектрофотометрического анализа максимальная длина волны поглощения реагента составила 368 нм, а комплекса Co(II)-нитросо-N-соль - 445 нм. Оптимальное значение pH иммобилизации находилось в диапазоне 6,5–7,0. Эффективность иммобилизации достигла 94 %, степень извлечения составила 99 %. Исследования методом комбинационного рассеяния света (Раман-спектроскопия) и рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) подтвердили успешную иммобилизацию реагента на матрице шелкового фиброина и образование комплекса с ионами Co(II). Полученные результаты свидетельствуют о перспективности разработанной системы для селективного и чувствительного определения ионов Co(II).

Ключевые слова: иммобилизованный реагент, сорбционное концентрирование, аналитический сигнал, твердофазный анализ, мониторинг водных объектов, экологический контроль.

Kirish. So'nggi yillarda tabiiy va texnogen suv obyektlarining kobalt ionlari bilan ifloslanishi ekologik xavfsizlik va inson salomatligi uchun jiddiy muammolardan biriga aylandi. Co(II) ionlari metallurgiya, elektrokimyo, akkumulyator ishlab chiqarish va boshqa sanoat tarmoqlarining oqava suvlari orqali atrof-muhitga tushib, suv ekotizimlarida to'planishi mumkin. Shu sababli Co(II) ionlarini aniqlash, ajratish va oldindan konsentratsiyalashning sezgir hamda selektiv usullarini ishlab chiqish dolzarb vazifa hisoblanadi.

Ushbu tadqiqotda atrof-muhit suvlarida Co(II) ionlarini aniqlash uchun Nitroso-N-tuz immobillangan ipak fibroin asosidagi gibrid sorbsion-spektroskopik tizim ishlab chiqildi. Co(II) ionlarining sorbsiya va kompleks hosil qilish jarayonlari o'rganildi hamda tizimning analitik xossalari spektrofotometrik tahlil yordamida baholandi. Sorbent yuzasida reagentning muvaffaqiyatli immobillanishi va kompleks hosil bo'lish jarayonlari Raman spektroskopiyasi hamda rentgen-fluoressensiya (X-ray fluorescence, XRF) tahlili yordamida tasdiqlandi. Nitroso-N-tuzning ipak fibroin matritsasiga immobillanishi Co(II) ionlarining selektiv bog'lanishini va samarali oldindan konsentratsiyalanishini ta'minlaydi. Taklif etilgan yondashuv yuqori sezgirlik, aniqlik va selektivlikni namoyon etib, atrof-muhit monitoringi hamda suv sifatini nazorat qilish uchun istiqbolli analitik usul hisoblanadi.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Kobalt inson organizmi uchun muhim mikroelementlardan biri bo'lib, B₁₂ vitamini tarkibiga kiradi va ko'plab biologik jarayonlarda ishtirok etadi. Biroq, uning yuqori konsentratsiyalari toksik ta'sir ko'rsatishi hamda atrof-muhit obyektlarida to'planishi mumkin. Shu sababli tabiiy va oqava suvlarda Co(II) ionlarini aniqlash analitik kimyoning muhim vazifalaridan biri hisoblanadi [1].

Co(II) ionlarini aniqlash uchun atom-absorbsiya spektrometriyasi (AAS), induktiv bog'langan plazmalı optik emissiya spektrometriyasi (ICP-OES), induktiv bog'langan plazmalı massa-spektrometriya (ICP-MS), elektrokimyoviy va spektrofotometrik usullar keng qo'llaniladi [2]. Instrumental usullar yuqori sezgirlikka ega bo'lsa-da, qimmat uskunalar va murakkab namunalar tayyorlashni talab qiladi. Nitroso-R va Nitroso-N tipidagi reagentlar Co(II) ionlari bilan intensiv rangli komplekslar hosil qilishi tufayli spektrofotometrik aniqlashda keng qo'llaniladi [1,3].

So'nggi yillarda organik reagentlar asosidagi optik sensorlar va sorbsion-spektroskopik tizimlarning analitik imkoniyatlari faol o'rganilmoqda [4]. Metall ionlarini qattiq fazada oldindan konsentrlash aniqlash chegarasini pasaytirish va matritsa ta'sirini kamaytirish imkonini beradi [5].

Tabiiy polimerlar, jumladan ipak fibroini, yuqori mexanik mustahkamligi, biokompatibilligi va rivojlangan funksional guruhlari tufayli samarali sorbent matritsasi sifatida katta qiziqish uyg'otmoqda [6]. Adabiyotlar tahlili Nitroso-tip reagentlar va biopolimer asosidagi sorbentlar kombinatsiyasi Co(II) ionlarini aniqlashda yuqori selektivlik va sezgirlikka ega ekanligini ko'rsatadi. Shu bilan birga, Nitroso-N-tuzning ipak fibroin matritsasiga immobilizatsiyalanishi va undan Co(II) ionlarini aniqlashda foydalanish bo'yicha ma'lumotlar yetarli emas. Mazkur tadqiqot ushbu yo'nalishdagi ilmiy izlanishlarni rivojlantirishga qaratilgan.

Tadqiqot metodologiyasi. Co(II) ionlarini aniqlash bo'yicha tadqiqotlar UV-Vis spektrofotometriya, Raman spektroskopiyasi va rentgen-fluoressensiya (XRF) tahlili usullari yordamida amalga oshirildi. Eritmalarning pH qiymati PHS-3E pH-metri yordamida nazorat qilindi.

Nitroso-N-tuzning ipak fibroin matritsasiga immobillanishi va Co(II) ionlari bilan kompleks hosil bo'lish jarayonlari EMC-30PC-UV spektrofotometrida o'rganildi. Immobillangan reagentning strukturaviy xususiyatlari Raman spektroskopiyasi, element tarkibi esa XRF tahlili yordamida baholandi.

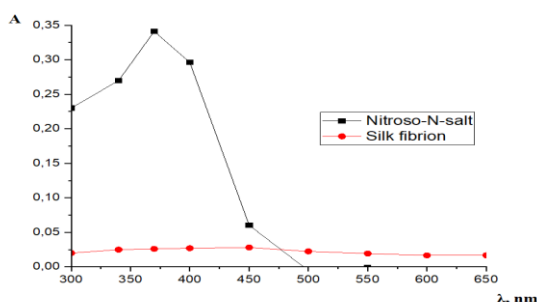
Analitik reagent sifatida $1,0 \times 10^{-3}$ M Nitroso-N-tuz eritmasi, Co(II) ionlari manbai sifatida esa 0,0100 M Co(NO₃)₂·6H₂O eritmasidan foydalanildi. Tadqiqotlar citratli bufer muhitida pH 6,1–6,5 da olib borildi.

Sorbsiya tajribalari statik sharoitda, eritma hajmi 100 mL, sorbent massasi 0,2 g, harorat 20±2°C va kontakt vaqti 2 minut bo'lgan sharoitda amalga oshirildi. Olingan natijalar asosida immobillanish samaradorligi va analitik tavsiflar baholandi.

Immobilash maqsadi. Reagentlarning analitik parametrlarini yaxshilash va Fe(III) aniqlash sezgirlikni 10–100 baravar oshirish, shuningdek, immobillangan Ferron bilan tayyorlangan substratlar orqali tahlilni samarali qilishdir.

Tahlil va natijalar. Nitroso-N-tuzni ipak fibroin matritsasiga immobilashdan maqsad reagentning analitik xususiyatlarini yaxshilash, Co(II) ionlariga nisbatan selektivlik va sezgirlikni oshirish hamda qattiq fazali analitik tizim yaratishdan iborat bo'ldi.

Spektrofotometrik tahlil. Nitroso-N-tuzning ipak fibroin matritsasida immobillanish samaradorligi spektrofotometrik usul yordamida baholandi. Olingan natijalarga ko'ra, 1-rasmda Nitroso-N-tuz reagentining maksimal yutilish to'liq uzunligi 368 nm da kuzatildi. Ipak fibroin matritsasi esa juda past fon yutilishga ega bo'lib ($A < 0,03$), deyarli tekis spektr hosil qildi.



1-rasm. Nitroso-N-tuzning UV-Vis yutilish spektrlari: (1) immobilizatsiyadan oldin; (2) ipak fibroin matritsasiga immobillangandan keyin

Bu holat Co(II)–Nitroso-N-tuz kompleksining analitik signalini yuqori aniqlik bilan qayd etish imkonini berdi. Immobilash jarayonining optimal sharoitlari pH 6,5–7,0 oralig'ida kuzatildi. Mazkur sharoitda Nitroso-N-tuzning ipak fibroin matritsasiga bog'lanish darajasi maksimal qiymatga erishdi. Spektrofotometrik o'lchashlar natijasida reagentning immobillanish samaradorligi 94% ni tashkil etgani aniqlandi. Bu Nitroso-N-tuz molekularining asosiy qismi ipak fibroin yuzasiga muvaffaqiyatli birikkanligini ko'rsatadi.

Co(II) ionlarining immobillangan reagent bilan o'zaro ta'siri natijasida intensiv rangli kompleks hosil bo'ldi. Analitik signal Co(II) ionlari konsentratsiyasiga to'g'ridan-to'g'ri bog'liq bo'lib, tizim 10^{-4} – 10^{-1} M konsentratsiyalar oralig'ida barqaror ishlashi kuzatildi.

Co(II) ionlarini immobilizatsiyalangan Nitroso-N-tuz yordamida aniqlashning optimal sharoitlari. Ipak fibroin matritsasiga immobillangan Nitroso-N-tuzning Co(II) ionlariga nisbatan analitik xususiyatlari 1-jadvalda o'rganildi.

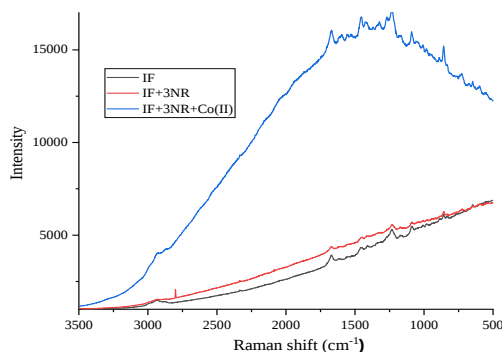
1-Jadval. Ipak fibroin matritsasiga immobillangan Nitroso-N-tuz yordamida Co(II) ionlarini aniqlashning optimal sharoitlari

Metall ionlari	Analitik reagent		Ipak fibroin matritsasida immobillangan Nitroso-N-tuz
Co(II)	Nitroso-N-tuzi	Kompleksning rangi	qizil-qizil
		Reagentning maksimal yutilish to'liq uzunligi, λ_{IR} , nm	368
		Kompleksning maksimal yutilish to'liq uzunligi, λ_{MeR} , nm	445
		$\Delta\lambda$	77
		Immobilanishning optimal pH qiymati	6.5-7.0
		Immobilanish vaqti, min.	2
		Immobilanish samaradorligi, %	94
		Qaytarilish darajasi, %	99

Olingan natijalarga ko'ra, Nitroso-N-tuz Co(II) ionlari bilan barqaror qizil rangli kompleks hosil qiladi, bu esa analitik signalni spektrofotometrik qayd etish imkonini beradi. Spektrofotometrik tadqiqotlar natijasida Nitroso-N-tuz reagentining maksimal yutilish to'liq uzunligi 368 nm, Co(II) bilan hosil qilgan kompleksining maksimal yutilish to'liq uzunligi esa 445 nm ekanligi aniqlandi. Kompleks hosil bo'lishi natijasida kuzatilgan 77 nm batxrom siljish ligand va metall ionlari o'rtasida koordinatsion bog'lanish yuzaga kelganligini ko'rsatadi.

Tadqiqotlar davomida immobilashning optimal pH qiymati 6,5–7,0 oralig'ida ekanligi aniqlandi. Ushbu sharoitda Nitroso-N-tuzning ipak fibroin matritsasiga immobilanish samaradorligi 94 % ni tashkil etdi, bu esa reagentning sorbent yuzasiga mustahkam birikkanligini tasdiqlaydi. Jarayonning atigi 2 minut davom etishi taklif etilgan usulning tezkor tahlillar uchun qulayligini ko'rsatadi. Usulning analitik samaradorligi qaytarilish darajasi orqali baholandi. Olingan natijalarga ko'ra, qaytarilish darajasi 99 % ni tashkil etdi, bu esa Co(II) ionlarining samarali ushlanishi va usulning yuqori aniqlik hamda ishonchlilikka ega ekanligini tasdiqlaydi.

Raman spektroskopik tahlil. Nitroso-N-tuzning ipak fibroin matritsasiga immobilanish jarayoni Raman spektroskopiyasi yordamida o'rganildi. 3-rasmda dastlabki ipak fibroini (IF), Nitroso-N-tuz immobillangan ipak fibroini (IF+3NR) hamda Co(II) ionlari bilan kompleks hosil qilgan tizimning (IF+3NR+Co(II)) Raman spektrlari keltirilgan.



2-rasm. Ipak fibroini (IF), Nitroso-N-tuz immobillangan ipak fibroini (IF+3NR) va Co(II) ionlari bilan kompleks hosil qilgan tizimning (IF+3NR+Co(II)) Raman spektrlari. * **IF** – ipak fibroini; **3NR** – Nitroso-N-tuz; **Co(II)** – kobalt(II) ionlari

Dastlabki ipak fibroini (IF) spektrida nisbatan past intensivlikdagi signallar kuzatilib, ular fibroinning oqsil tabiatiga xos strukturaviy guruhlari mavjudligini ko'rsatadi. Nitroso-N-tuz immobillanganidan so'ng (IF+3NR) Raman signalining intensivligi ortib, matritsa yuzasida qo'shimcha funksional markazlar hosil bo'lganligi aniqlandi. Bu holat Nitroso-N-tuz molekularining ipak fibroin matritsasiga muvaffaqiyatli birikkanligini tasdiqlaydi.

Co(II) ionlari qo'shilgandan keyin (IF+3NR+Co(II)) Raman spektrida yanada sezilarli o'zgarishlar kuzatildi. Xususan, 1000–2000 cm^{-1} diapazonda signal intensivligining keskin ortishi va yangi maksimumlarning paydo bo'lishi Nitroso-N-tuzning Co(II) ionlari bilan koordinatsion kompleks hosil qilganligini ko'rsatadi. Spektral o'zgarishlar komplekslanish jarayonida elektron zichlikning qayta taqsimlanishi va metall ionlarining sorbent yuzasida samarali bog'lanishi bilan izohlanadi.

Rentgen-fluoressensiya (XRF) tahlili. Nitroso-N-tuz immobillangan ipak fibroin sorbentining element tarkibi hamda Co(II) ionlarining sorbent yuzasida to'planishi rentgen-fluoressensiya (XRF) usuli yordamida o'rganildi. Olingan natijalar 2-jadvalda keltirilgan.

2-jadval. Ipak fibroin asosidagi sorbent namunalarining rentgen-fluoressensiya (XRF) tahlili natijalari (elementlarning massa ulushi, %)

Namuna	Elementlarning massa ulushi, %						
	S	Cl	Al	Fe	Si	Ca	Co
IF	15,6	11,4	8,67	6,08	5,82	46,1	0

IF+HCl	27,8	43,6	10,8	4,39	5,80	3,43	0
IF+HCl+3NR	78,8	7,6	11,2	2,9	9,89	5,79	0
IF+HCl+3NR+Co(II)	77,5	5,3	8,23	3,11	11	3,52	8,19

* IF – ipak fibroini; 3NR – Nitroso-N-tuz; Co(II) – kobalt(II) ionlari.

Tahlil natijalariga ko'ra, dastlabki ipak fibroini, HCl bilan ishlov berilgan hamda Nitroso-N-tuz immobillangan namunalarda kobalt elementi aniqlanmadi. Biroq Co(II) eritmasi bilan ishlov berilgandan so'ng sorbent tarkibida Co elementining 8,19 % miqdorda aniqlanishi kuzatildi. Ushbu natija immobillangan Nitroso-N-tuzning Co(II) ionlari bilan samarali kompleks hosil qilganligini hamda metall ionlarining sorbent yuzasida muvaffaqiyatli to'planganligini tasdiqlaydi. Shuningdek, Nitroso-N-tuz immobillangandan so'ng oltingugurt (S) miqdorining 78,8 % gacha ortishi reagent tarkibidagi sulfo-guruhlarining sorbent yuzasiga muvaffaqiyatli birikkanligini ko'rsatadi. Co(II) ionlari birikishidan keyin esa S miqdorining 77,5 % gacha biroz kamayishi va boshqa elementlar ulushining o'zgarishi kompleks hosil bo'lish jarayoni sodir bo'lganligini bildiradi.

XRF tahlili natijalari Raman spektroskopiyasi va spektrofotometrik tadqiqotlar bilan mos kelib, Nitroso-N-tuz immobillangan ipak fibroin matritsasining Co(II) ionlariga nisbatan yuqori sorbsion qobiliyatga ega ekanligini hamda ishlab chiqilgan gibrid sorbsion-spektroskopik tizimning analitik samaradorligini tasdiqlaydi.

Xulosa. Nitroso-N-tuz immobillangan ipak fibroin asosidagi gibrid sorbsion-spektroskopik tizim Co(II) ionlarini aniqlash uchun muvaffaqiyatli ishlab chiqildi. Tadqiqot natijalariga ko'ra, Nitroso-N-tuzning ipak fibroin matritsasiga immobillanishining optimal sharoitlari aniqlandi va immobillanish samaradorligi 94 % ni tashkil etdi. Spektrofotometrik tahlil natijasida Co(II)–Nitroso-N-tuz kompleksining maksimal yutilish to'lqin uzunligi 445 nm da kuzatildi, bu esa Co(II) ionlarini yuqori sezgirlik bilan aniqlash imkonini berdi. Raman spektroskopiyasi va XRF tahlillari immobillangan reagentning Co(II) ionlari bilan kompleks hosil qilganligini tasdiqladi. Taklif etilgan usul qisqa tahlil vaqti (2 min), yuqori qaytarilish darajasi (99 %) va yuqori selektivlik bilan tavsiflanadi. Olingan natijalar ishlab chiqilgan gibrid tizimning tabiiy va texnogen suv obyektlarida Co(II) ionlarini aniqlash uchun istiqbolli analitik vosita ekanligini ko'rsatadi.

ADABIYOTLAR

1. Marczenko Z. Spectrophotometric Determination of Elements. New York: Wiley, 1986.
2. Skoog D.A., Holler F.J., Crouch S.R. Principles of Instrumental Analysis. 7th ed. Boston: Cengage Learning, 2018.
3. Gavazov K.B., Lekova V., Patronov G., et al. Use of a Hydrophobic Azo Dye for the Centrifuge-Less Determination of Trace Cobalt. *Molecules*. 2022;27(15):4725. DOI: 10.3390/molecules27154725
4. Shahbaz M., Dar B., Sharif S., et al. Recent Advances in the Fluorimetric and Colorimetric Detection of Cobalt Ions. *RSC Advances*. 2024;14:9819–9847. DOI: 10.1039/D4RA00445K
5. Bulatov A.V., Moskvina L.N. Sorption-Spectroscopic Methods in Analytical Chemistry. *Journal of Analytical Chemistry*. 2012;67(9):803–820.
6. Kang S.M., Jang S.C., Kim G.Y., et al. A Rapid In Situ Colorimetric Assay for Cobalt Detection by the Naked Eye. *Sensors*. 2016;16(5):626. DOI: 10.3390/s16050626