



UDK: 543.42.062:546.49

Samariddin RAXIMOV,

PhD, dotsent, O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston

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

Utkirjon MADATOV,

Dotsent, PhD, Samarqand davlat universiteti, Samarqand, O'zbekiston

E-mail: utkirjonmadatov5@gmail.com, ORCID id: 10009-0003-0588-7229

Professor I. Shernazarov taqrizi asosida

SORPTION-SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF Hg(II) IONS USING IREA CADION IMMOBILIZED ON SILK FIBROIN

Annotation

This study investigated the possibility of sorption-spectrophotometric determination of Hg(II) ions by immobilizing the IREA cation reagent on a fibrous carrier based on silk fibroin. The electronic absorption and diffuse reflectance spectra of the reagent and its Hg(II) complex were analyzed, and the analytical maximum of the complex was recorded at approximately 515 nm. The optimal determination conditions were established, and the calibration curve showed high linearity with an R^2 value of 0.9953. The obtained results indicate that the developed sorption-spectrophotometric method is promising for the quantitative determination of Hg(II) ions.

Keywords: mercury(II), IREA cation, silk fibroin, immobilization, fibrous sorbent, sorption-spectrophotometry.

СОРБИЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ Hg(II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАДИОНА IREA, ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА ФИБРОИНЕ ШЕЛКА

Аннотация

В данной работе изучена возможность сорбционно-спектрофотометрического определения ионов Hg(II) путем иммобилизации реагента кадиона IREA на волокнистом носителе на основе фиброина шелка. Проведен анализ электронных спектров поглощения и спектров диффузного отражения реагента и его комплекса с Hg(II), при этом аналитический максимум комплекса зарегистрирован в области 515 нм. Установлены оптимальные условия определения, а градуировочная зависимость характеризовалась высокой линейностью со значением $R^2 = 0,9953$. Полученные результаты показывают перспективность разработанного сорбционно-спектрофотометрического метода для количественного определения ионов Hg(II).

Ключевые слова: ртуть(II), кадион IREA, фиброин шелка, иммобилизация, волокнистый сорбент, сорбционно-спектрофотометрия.

IPAK FIBROINGA IMMOBILLANGAN KADION IREA YORDAMIDA Hg(II) IONLARINI SORBSION- SPEKTROFOTOMETRIK ANIQLASH

Annotatsiya

Ushbu ishda kadiyon IREA reagentini ipak fibroin asosidagi tolali tashuvchiga immobilash orqali Hg(II) ionlarini sorbsion-spektrofotometrik aniqlash imkoniyati o'rganildi. Reagent va Hg(II) kompleksi uchun elektron yutilish hamda diffuz qaytarish spektrlari tahlil qilinib, kompleksning analitik maksimumi 515 nm atrofida qayd etildi. Aniqlashning optimal sharoitlari belgilandi va darajalash grafigida yuqori chiziqlikni ko'rsatib, $R^2 = 0,9953$ qiymatga ega bo'ldi. Olingan natijalar ishlab chiqilgan sorbsion-spektrofotometrik usulni Hg(II) ionlarini miqdoriy aniqlashda istiqbolli ekanligini ko'rsatadi.

Kalit so'zlar: simob(II), kadiyon IREA, ipak fibroin, immobilash, tolali sorbent, sorbsion-spektrofotometriya.

Kirish. Simob(II) ionlari atrof-muhitning eng xavfli og'ir metall ifloslantiruvchilaridan biri bo'lib, ularning suv, tuproq, o'simlik va texnogen chiqindilar tarkibida to'planishi ekologik muvozanat hamda inson salomatligi uchun jiddiy xavf tug'diradi. Simob birikmalari yuqori toksikligi, biologik to'planish xususiyati va oziq zanjiri orqali tarqalishi bilan ajralib turadi. Ayniqsa, Hg(II) ionlarining juda kichik konsentratsiyalarda ham zaharli ta'sir ko'rsatishi ularni ishonchli va sezgir usullar yordamida aniqlash zaruratini oshiradi. Shu sababli atrof-muhit obyektlarida simob ionlarini tezkor, selektiv va yetarli darajada sezgir aniqlash usullarini ishlab chiqish zamonaviy analitik kimyoning dolzarb yo'nalishlaridan biri hisoblanadi.

Simobni aniqlashda atom-absorbsiya spektrometriyasi, induktiv bog'langan plazmalı usullar va boshqa instrumental metodlar yuqori sezgirlikka ega bo'lsa-da, ular murakkab va qimmat uskunalarni talab qiladi. Sorbsion-spektrofotometrik usullar esa analitni oldindan konsentrlash, begona komponentlar ta'sirini kamaytirish va analitik signalni kuchaytirish imkoniyatini beradi.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Simob va uning birikmalarini atrof-muhit obyektlarida aniqlash ekologik monitoringning muhim analitik vazifalaridan biridir. Hg(II) ionlari suvli muhitda uchraydigan simobning asosiy noorganik shakllaridan biri bo'lib, yuqori toksikligi, barqarorligi hamda keyinchalik biologik aylanish jarayonlariga kirishishi bilan alohida ahamiyat kasb etadi. Shu sababli tabiiy va oqova suvlar, tuproq, cho'kindi hamda boshqa ekologik obyektlarda simobni past konsentratsiyalarda aniqlash uchun sezgir va selektiv analitik usullar ishlab chiqilmoqda [1–3].

Simobni aniqlashda atom-absorbsion spektrometriyasi, atom-fluorestsent spektrometriya, induktiv bog'langan plazmalı mass-spektrometriya va xromatografik usullar bilan kombinatsiyalari yuqori sezgirlik va aniqlikni ta'minlaydi [1, 2]. Zamonaviy tadqiqotlarda HPLC-ICP-MS simobning turli kimyoviy shakllarini ajratish va miqdoriy aniqlash imkonini beruvchi samarali usullardan biri sifatida qaralmoqda [3]. Biroq ushbu metodlarning asosiy kamchiliklari qimmat uskunalarga ehtiyoj, namuna tayyorlashning ko'p bosqichliligi va yuqori malakali mutaxassis talab qilinishi bilan bog'liq. Shu jihatdan ekologik obyektlarni ommaviy va tezkor nazorat qilish uchun nisbatan sodda alternativ usullarni ishlab chiqish dolzarbligicha qolmoqda.

Spektrofotometrik va kolorimetrik usullar Hg(II) ionlarining organik ligandlar bilan rangli komplekslar hosil qilishiga asoslanganligi sababli oddiyli va iqtisodiy samaradorligi bilan ajralib turadi. Organik ligand tarkibidagi oltingugurt, azot va kislorod donor atomlari Hg(II) bilan koordinatsion bog'lanib, reagentning yutilish spektrida sezilarli o'zgarishlarni yuzaga keltiradi. Reagent Hg(II) ishtirokida rangini o'zgartirgan va aniqlash chegarasi 0,05 $\mu\text{mol/L}$ ni tashkil etgan [4]. Boshqa tadqiqotda benzoksadiazol-pirazolinon asosidagi suvda eruvchan reagent Hg(II) bilan 2:1 tarkibli kompleks hosil qilishi va aniqlash chegarasi 11,54 nmol/L gacha yetishi ko'rsatilgan [5].

So'nggi yillarda nanomateriallar asosidagi kolorimetrik Hg(II) sensorlari ham faol o'rganilmoqda. Masalan, tabiiy o'simlik ekstrakti yordamida sintez qilingan kumush nanozarrachalari Hg(II) ta'sirida yuz beradigan sirt plazmon rezonansi o'zgarishiga asoslanib, simob ionlarini selektiv aniqlash imkonini bergan [6]. Bunday tizimlarning afzalligi tezkorligi va joyida tahlil o'tkazish imkoniyati bo'lsa-da, matritsa ta'siri, nanozarrachalar barqarorligi va natijalarni metrologik validatsiya qilish masalalari muhimligicha qolmoqda [7].

Sorbsion usullar spektrofotometrik aniqlash imkoniyatlarini yanada kengaytiradi. Bunda Hg(II) ionlari dastlab qattiq fazada konsentrlanib, keyinchalik sorbent yuzasida yoki desorbsiyadan so'ng analitik signal qayd etiladi. Simob uchun silikagel, faollashtirilgan uglerod, ion-almashinuvchi polimerlar, metall oksidlari, grafen hosilalari, magnit va gibrid nanomateriallar qo'llanmoqda. Zamonaviy funksionallashtirilgan sorbentlarda ayniqsa S- va N-donor guruhlarining mavjudligi Hg(II) ga nisbatan selektivlikni oshiradi [8, 9].

Sorbsion-spektrofotometrik usullar uchun xromogen organik reagentlarni qattiq tashuvchilar yuzasiga immobillash alohida istiqbolga ega. Bunday tizimda sorbent analitni konsentrlaydi, immobillangan reagent esa Hg(II) bilan rangli kompleks hosil qilib, qattiq fazaning optik xususiyatlarini o'zgartiradi. Natijada ajratish, konsentrlash va aniqlash bosqichlari yagona analitik jarayonda birlashtirilishi mumkin [10]. Kadion IREA ishtirokidagi sorbsion-spektrofotometrik yondashuv tabiiy suv, tuproq va boshqa murakkab tarkibli obyektlarda Hg(II) ni aniqlash imkoniyatiga ega bo'lishi mumkin.

Shunday qilib, adabiyotlar tahlili Hg(II) ni aniqlashda yuqori sezgir instrumental metodlar bilan bir qatorda optik sensorlar, funksionallashtirilgan sorbentlar va immobillangan organik reagentlar asosidagi usullar jadal rivojlanayotganligini ko'rsatadi. Sorbsion-spektrofotometrik yondashuvning analitni oldindan konsentrlash, matritsa ta'sirini kamaytirish va rangli kompleksni bevosita qattiq fazada qayd etish imkoniyati uning muhim afzalligidir.

Tadqiqot metodologiyasi. Tadqiqotlarda elektron yutilish spektrlarini qayd etish va optik zichlikni o'lchash uchun EMC-30PC-UV va UV-5100 UV-VIS spektrofotometrlardan foydalanildi. Qattiq fazadagi namunalarning diffuz qaytarish spektrlari X-Rite Eye-One-Pro mini-spektrofotometri yordamida o'rganildi.

Eritmalarning pH qiymatini nazorat qilish uchun pH-metrdan foydalanildi. Tajribalarda analitik tozalikdagi reagentlar, distillangan suv, kadion IREA, simob(II) tuzlari va tolali polimer sorbentlar ishlatildi.

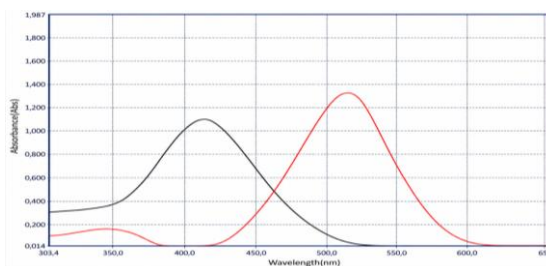
Organik reagent uchun optimal tashuvchini aniqlash maqsadida bir nechta tolali polimer sorbentlardan 0,2 g dan olindi. Sorbentlar dastlab aktivlashtirilib, yuvildi va quritildi. Keyin unga $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L konsentratsiyali IREA kadioni eritmasi ta'sir ettirildi.

Reagentning eritmadagi optik zichligi immobillashdan oldin va keyin o'lchanib, sorbent tomonidan yutilgan reagent miqdori baholandi. Tashuvchilarni solishtirish natijasida keyingi tajribalar uchun ipak fibroin tolali sorbenti tanlandi.

Kadion IREA ning sorbentga immobillanish vaqtini aniqlash uchun jarayon 5–50 minut oralig'ida o'rganildi. Tajriba natijalariga ko'ra analitik signal 5 minutda 0.06, 10 minutda 0.14, 20 minutda 0.21, 25 minutda 0.24 va 30 minutda 0.26 qiymatga yetgan. 30 minutdan keyin optik signalning o'zgarishi juda kichik bo'lganligi sababli kadion IREA ning ipak fibroingga immobillash uchun 30 minut optimal vaqt sifatida qabul qilindi. Bu vaqt davomida tolali sorbentning faol markazlari va reagent o'rtasidagi o'zaro ta'sir deyarli muvozanat holatiga keladi. Immobillangan reagentning optik xususiyatlari 420 nm to'liq uzunligida nazorat qilindi.

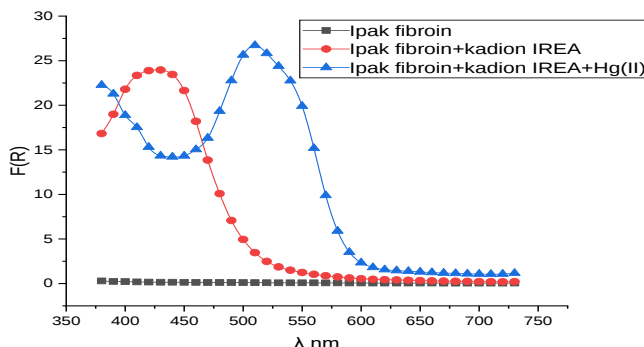
Tahlil va natijalar. Kadion IREA ning ipak fibroin tashuvchiga immobillanishi hamda immobillangan reagentning Hg(II) ionlari bilan o'zaro ta'siri elektron yutilish va diffuz qaytarish spektroskopiyasi yordamida o'rganildi. Tadqiqotlarda dastlab reagent va kompleksning eritmadagi elektron yutilish spektri, keyinchalik esa qattiq fazada spektral xususiyatlari solishtirildi.

Elektron yutilish spektrlarining tahlili kadion IREA va uning Hg(II) ionlari bilan hosil qilgan kompleksining spektral maksimumlari sezilarli farq qilishini ko'rsatdi. Erkin reagent uchun asosiy yutilish maksimumi past to'liq uzunligi sohasida, taxminan 420 nm sohasida kuzatiladi. Hg(II) ionlari ishtirokida esa yangi intensiv yutilish polosasi uzunroq to'liq uzunligi sohasiga siljib, kompleks uchun maksimum 515 nm atrofida qayd etildi. Bunday batoxrom siljish Hg(II) ionining reagent tarkibidagi donor atomlari bilan koordinatsion o'zaro ta'sirga kirishishi natijasida xromofor tizimning elektron holati o'zgarishi bilan izohlanishi mumkin. Natijada Hg(II)–kadion IREA kompleksining hosil bo'lishi erkin reagentga nisbatan aniq spektral farqlanishga olib keladi.



1-rasm. Kadion IREA va Hg(II) ionlari bilan kompleks hosil qilishning nur yutilish spektrlari

Qattiq fazadagi diffuz qaytarish spektrlari ham tizim tarkibining o'zgarishi bilan sezilarli ravishda o'zgarishini ko'rsatdi. Ipak fibroinning o'z spektrida butun tekshirilgan sohada analitik jihatdan kuchli yutilish kuzatilmagan va uning $F(R)$ qiymati past darajada saqlangan. Kadion IREA ipak fibroinga immobilizatsiyadan so'ng 380–450 nm oralig'ida $F(R)$ funksiyasining keskin ortishi kuzatildi. Ushbu o'zgarish organik reagentning tolali tashuvchi yuzasida sorbsiyalanib, yangi optik faol qattiq faza hosil qilganligini ko'rsatadi.



2-rasm. Ipak fibroin, unga immobilizatsiya qilingan kadion IREA va Hg(II) bilan kompleksning Kubelka–Munk funksiyasida ifodalangan diffuz qaytarish spektrlari

Hg(II) ionlari immobilizatsiya reagent bilan ta'sirlashgandan so'ng diffuz qaytarish spektrining shakli keskin o'zgaradi va taxminan 510–530 nm oralig'ida yuqori qiymatga ega bo'ladi. Bu holat eritmadagi elektron yutilish spektrida kuzatilgan 515 nm atrofidagi maksimum bilan yaxshi mos keladi va qattiq fazada Hg(II)–IREA kompleksining hosil bo'lishini tasdiqlovchi muhim spektral dalil hisoblanadi.

Olingan spektral ma'lumotlar asosida uchta qattiq fazani aniq farqlash mumkin: dastlabki ipak fibroin, kadion IREA immobilizatsiya qilingan ipak fibroin va Hg(II) bilan kompleks hosil qilgan immobilizatsiya tizim. Ayniqsa, Hg(II) qo'shilgandan so'ng spektral maksimumning uzun to'lqinli sohaga siljishi hamda $F(R)$ qiymatining ortishi analitik signalning shakllanishini ko'rsatadi. Bu natijalar kadion IREA ning ipak fibroinga immobilizatsiya nafaqat reagentni qattiq fazada ushlab turishini, balki Hg(II) ionlari bilan rangli kompleks hosil qilish qobiliyatini ham saqlab qolishini tasdiqlaydi.

Shunday qilib, elektron yutilish va diffuz qaytarish spektroskopiyasi natijalari o'zaro mos kelib, Hg(II) ionining immobilizatsiya kadion IREA bilan qattiq fazada kompleks hosil qilishini tasdiqlaydi. Erkin reagentga nisbatan kompleks spektrining uzun to'lqinli sohaga siljishi, 515 nm atrofida yangi analitik maksimumning shakllanishi va diffuz qaytarish funksiyasining sezilarli ortishi ishlab chiqilayotgan sorbsion-spektrofotometrik usulning asosiy spektral mezonlari sifatida qaralishi mumkin.

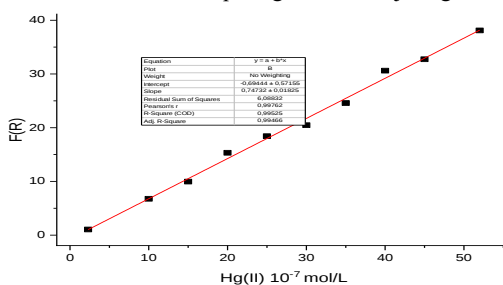
O'tkazilgan tajribalar asosida Hg(II) ionlarini kadion IREA immobilizatsiya yordamida sorbsion-spektrofotometrik aniqlashning asosiy optimal sharoitlari belgilandi. Spektral va sorbsion parametrlarni kompleks baholash natijalari 1-jadvalda umumlashtirildi. Tanlangan sharoitlar analitik signalning maksimal va barqaror qiymatini ta'minladi.

Hg(II) ionlarini sorbsion-spektrofotometrik aniqlashning optimal sharoitlari

No	Ko'rsatkich	Optimal qiymat
1	Sorbent-tashuvchi	Ipak fibroin
2	Kadion IREA konsentratsiyasi	$1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L
3	Reagentni immobilizatsiyalash vaqti	30 min
4	Immobilizatsiyalangan reagentning nazorat to'lqin uzunligi	420 nm
5	Hg(II)–kadion IREA kompleksining analitik maksimumi	515 nm
6	Komponentlarni kiritish tartibi	Kadion IREA+ipak fibroin + Hg(II)
7	Hg(II):kadion IREA molyar nisbati	1:1

Keltirilgan optimal sharoitlar kadion IREA ning ipak fibroin yuzasida barqaror immobilizatsiya va Hg(II) ionlari bilan intensiv rangli kompleks hosil qilishini ta'minlaydi. Kompleksning 515 nm dagi analitik maksimumi hamda Hg(II):IREA = 1:1 molyar nisbatining aniqlanishi ishlab chiqilgan sorbsion-spektrofotometrik tizimni Hg(II) ionlarini aniqlashda qo'llash imkoniyatini ko'rsatadi.

Usulning analitik imkoniyatlari. Hg(II) ionlarini miqdoriy aniqlash imkoniyatini baholash maqsadida $2,3 \cdot 10^{-7}$ – $5,2 \cdot 10^{-6}$ mol/L konsentratsiyalar oralig'ida darajalash bog'lanishi o'rganildi. Tajribalar 515 nm to'lqin uzunligida olib borildi. Olingan natijalar Hg(II) konsentratsiyasi ortishi bilan analitik signalning muntazam ravishda ortishini ko'rsatdi. Chiziqli regressiya tahlili natijasida yuqori darajadagi korrelyatsiya kuzatildi: $r = 0,9976$, $R^2 = 0,9953$. Bu qiymatlar tanlangan konsentratsiyalar oralig'ida Hg(II) ionlari miqdori bilan analitik signal o'rtasida kuchli chiziqli bog'lanish mavjudligini tasdiqlaydi.



3-rasm. Hg(II) ionlarini aniqlash uchun darajalash grafigi

Darajalash bog'lanishining yuqori determinatsiya koeffitsiyenti ishlab chiqilgan kadion IREA asosidagi sorbsion-spektrofotometrik tizimdan Hg(II) ionlarini miqdoriy aniqlashda foydalanish mumkinligini ko'rsatadi. Mazkur natija usulning

keyingi bosqichlarda aniqlash chegarasi, takrorlanuvchanligi, selektivligi va real namunalarni tahlil qilishdagi imkoniyatlarini baholash uchun asos bo'lib xizmat qiladi.

Xulosa va takliflar. Tadqiqot natijalariga ko'ra, kation IREA ni ipak fibroin asosidagi tolali tashuvchiga immobilash va undan Hg(II) ionlarini sorbsion-spektrofotometrik aniqlashda foydalanish imkoniyati ko'rsatildi. Spektral tadqiqotlar Hg(II)–kation IREA kompleksining hosil bo'lishini tasdiqladi va kompleks uchun 515 nm atrofida analitik maksimum qayd etildi. Tajriba sharoitlari optimallashtirilib, Hg(II):IREA molyar nisbati 1:1 ekanligi aniqlandi. Darajalash bog'lanishining yuqori chiziqliligi ishlab chiqilgan yondashuvning Hg(II) ionlarini miqdoriy aniqlash uchun istiqbolli ekanligini ko'rsatadi.

ADABIYOTLAR

1. Saputri F.A., Kenanga A.W.P., Zubaidah E.U., Mulyadi C.A., Pratiwi R. Recent updates on analytical methods for mercury determination: A review. *Pharmacia*, 2025, 72, 1–14. DOI: 10.3897/pharmacia.72.e152087.
2. Amico D., Tassone A., Pirrone N., Sprovieri F., Naccarato A. Recent applications and novel strategies for mercury determination in environmental samples using microextraction-based approaches: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 433, 128823. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.128823.
3. Strategies for mercury speciation with single and multi-element approaches by HPLC-ICP-MS. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10, 1082956.
4. Pourbadii B., Eftekhari-Sis B., Kordzadeh A., Pourjavadi A. Simultaneous detection of mercury and cadmium ions: A colorimetric method in aqueous media. *Heliyon*, 2023, 9, e21674. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e21674.
5. Colorimetric probe for sequential chemosensing of mercury(II) and cyanide ions in aqueous media, based on a benzoxadiazole-pyrazolin-5-one glycoconjugate. *Journal of Molecular Structure*, 2023, 1271, 134036. DOI: 10.1016/j.molstruc.2022.134036.
6. Plaeyao K. Gingerol extract-stabilized silver nanoparticles and their applications: colorimetric and machine learning-based sensing of Hg(II). *RSC Advances*, 2023, 13, 19789–19802. DOI: 10.1039/D3RA02702C.
7. Escandar G.M., Olivieri A.C. Critical Review on the Development of Optical Sensors for the Determination of Heavy Metals in Water Samples. The Case of Mercury(II) Ion. *ACS Omega*, 2022, 7, 39574–39585. DOI: 10.1021/acsomega.2c05215.
8. A novel functionalized graphdiyne oxide membrane for efficient removal and rapid detection of mercury in water. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 467, 133711. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.133711.
9. Bayrak M., Cimen A., Bilgic A. Detection of mercury(II) in aqueous media using BODIPY-functionalized magnetic fluorescent sporopollenin. *RSC Advances*, 2024, 14, 32239–32250. DOI: 10.1039/D4RA06386D.
10. Cheng X., Luo T., Chu F., Feng B., Zhong S., Chen F., Dong J., Zeng W. Simultaneous detection and removal of mercury(II) using multifunctional fluorescent materials. *Science of the Total Environment*, 2023, 905, 167070. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.167070.