



UDK: 543.42:544.77

Sohiba B. YANGIYEVA,

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

E-mail: yangiyevasohiba@gmail.com

Zulayho A. SMANOVA,

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

E-mail: smanova.chem@mail.ru

Xilola U. USMANOVA,

Kimyo fanlari proffessori, Palkovnik, Jamoat xavfsizligi universiteti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: xilola02031972@gmail.com

Gumira Z. GUSEYNOVA,

Biologiya fanlari doktori, professor, Boku Davlat universiteti, Boku, Ozarbayjon

E-mail: huseynova@bsu.edu.az

Sevda Z. AHMEDOVA,

Biologiya fanlari doktori, professor, Ganja davlat universiteti, Ozarbayjon

E-mail: sevda_axmedova@inbox.ru

Tarana I. ALIYEVA,

Dotsent, Kimyo fanlari nomzodi, Boku davlat universiteti, Boku, Ozarbayjon

E-mail: tarana_chem@mail.ru

Kimyo fanlari doktori, professor D. Gafurova taqrizi asosida

SELECTIVITY, STABILITY, AND ANALYTICAL PROPERTIES OF FLUORAN INDICATORS IMMOBILIZED IN TEOS/APTES-BASED SOL - GEL MATRICES

Annotation

In this study, fluorone reagents were immobilized in TEOS/APTES-based sol-gel silica matrices and their application as sorption-luminescent sensors was analyzed. The advantages and limitations of physical adsorption, ionic fixation, covalent binding, and immobilization methods were compared. The structure of sol-gel matrices and the interactions of their functional groups with indicator molecules were examined. By encapsulating fluorone indicators, their selectivity, physicochemical properties, and analytical signal stability were evaluated. The effects of pH, ionic strength, and interference factors on the detection of Al^{3+} and Zn^{2+} ions were investigated, as well as selectivity issues for antibiotics (tetracyclines, sulfonamides, quinolones). The results demonstrate that the TEOS/APTES system provides high flexibility but requires strict optimization, and it is shown to be a promising material for the development of optical sensors.

Keywords: TEOS, APTES, sol-gel, optical sensor, fluorone reagents, immobilization, Al^{3+} , Zn^{2+} , antibiotics, selectivity, luminescence, MIP, sorption.

СЕЛЕКТИВНОСТЬ, СТАБИЛЬНОСТЬ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЛУОРАНОВЫХ ИНДИКАТОРОВ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ В ЗОЛЬ-ГЕЛЕВЫХ МАТРИЦАХ НА ОСНОВЕ TEOS/APTES

Аннотация

В данной работе исследована иммобилизация флуороновых реагентов в золь-гелевых кремниевых матрицах на основе TEOS/APTES и их применение в качестве сорбционно-люминесцентных сенсоров. Сравнены преимущества и ограничения методов физической адсорбции, ионной фиксации, ковалентного связывания и иммобилизации. Проанализированы структура золь-гелевых матриц и взаимодействие их функциональных групп с молекулами индикаторов. Путём включения флуороновых индикаторов оценены их селективность, физико-химические свойства и стабильность аналитического сигнала. Рассмотрено влияние pH, ионной силы и факторов интерференции на определение ионов Al^{3+} и Zn^{2+} , а также проблемы селективности для антибиотиков (тетрациклинов, сульфонамидов, хинолонов). Результаты показали, что система TEOS/APTES обладает высокой гибкостью, но требует строгой оптимизации, и является перспективным материалом для создания оптических сенсоров.

Ключевые слова: TEOS, APTES, золь-гелевые матрицы, оптический сенсор, флуороновые реагенты, иммобилизация, Al^{3+} , Zn^{2+} , антибиотики, селективность, люминесценция, MIP, сорбция.

TEOS/APTES ASOSIDAGI ZOL-GEL MATRITSASIDA IMMOBILIZATSIYALANGAN FLUORAN INDIKATORLARINING SELEKTEVLIK, BARQARORLIK VA ANALITIK XUSUSIYATLARI

Annotatsiya

Ushbu ishda TEOS/APTES asosidagi zol-gel kremniy matritsalarida fluoron reaktivlarini immobilizatsiya qilish va ularning sorbsion-lyuminessent sensor sifatidagi qo'llanilishi tahlil qilindi. Fizik adsorbsiya, ionik fiksatsiya, kovalent bog'lash va immobilizatsiya usullarining afzallik hamda cheklovlari solishtirildi. Zol-gel matritsalarining tuzilishi va funksional guruhlarining indikator molekullari bilan o'zaro tahlil qilindi. Fluoran indikatorlarini qamrab olish orqali ularning selektivligi, fizik-kimyoviy xossalari va analitik signal barqarorligi baholandi. Al^{3+} va Zn^{2+} ionlarini aniqlashda pH, ion kuchi va interferensiya omillarining ta'siri, shuningdek antibiotiklar (tetratsiklinlar, sulfonamidlar, xinolonlar) uchun selektivlik muammolari ko'rib chiqildi. Natijalar

TEOS/APTES asosi yuqori moslashuvchanlikka ega, biroq qat'iy optimallashtirish talab etuvchi sensor asos ekanligini ko'rsatadi hamda optik sensorlar yaratishda istiqbolli material ekanligini ko'rsatadi.

Kalit so'zlar: TEOS, APTES, zol-gel, optik sensor, fluoron reaktivlari, immobilizatsiya, Al^{3+} , Zn^{2+} , antibiotiklar, selektivlik, lyuminesensiya, MIP, sorbsiya.

Kirish. So'nggi yillarda optik sensorlar, xususan zol-gel asosidagi lyuminescent matritsalar ekologik va biologik tahlillarda muhim vosita sifatida keng qo'llanilmoqda. Bunday materiallar yuqori sezgirlik, tezkor javob berish xususiyati hamda oddiy tayyorlanish texnologiyasi bilan ajralib turadi. APTES tarkibidagi aminoguruhlar indikator molekullari bilan o'zaro ta'sirlashib, ularning matritsada mustahkam immobilizatsiyasini ta'minlaydi. Fenilfluoran indikatorlari yuqori sezgirlik va rang hamda lyuminescent xususiyatlarining o'zgaruvchanligi sababli analitik kimyoda keng qo'llaniladi. Shu bilan birga matritsalarida indikatorlarning bir tekis taqsimlanmasligi, lyuminescent xossalarning pasayishi va uzoq muddatli barqarorlik bilan bog'lik muammolar saqlanib qolmoqda. Shu sababli TEOS/APTES asosidagi zol-gel matritsalarida fluoran indikatorlarini immobilizatsiya qilish jarayonini chuqur o'rganish dolzarb masalalardan biri hisoblanadi. TEOS va APTES (3-aminopropiltrietoksilan) asosidagi matritsalar yuqori optik shaffoflik, sozlanadigan mikrostrukturaga ega bo'lib, funksional indikatorlarni immobilizatsiya qilish uchun qulay platforma hisoblanadi.

Biroq bunday matritsalarida indikatorning yuvilib chiqishi, pH va ion kuchiga sezgirlik, hamda real namunalar bilan ishlashda selektivlik muammolari mavjud. Shu sababli immobilizatsiya mexanizmlarini chuqur o'rganish va optimallashtirish dolzarb ilmiy vazifa hisoblanadi.

Fluoron reagentlari yuqori yorqinlikka ega maxsus fluoronlar va klassik xelatorlarning texnologik soddaligi o'rtasida oraliq, ammo metodologik jihatdan qulay pozitsiyani egallaydi. Ularning APTES yuzasida sorbsion predkoncentratsiya bilan birgalikda qo'llanishi eritmada o'rtacha selektivlikni kompensatsiya qilish va analitik sezgirlikni oshirish imkonini beradi.

Ustuvor analit sifatida tanlangan Al^{3+} va Zn^{2+} ionlari uchun sensor arxitekturaga qo'yiladigan talablar turlicha. Alyuminiy yuqori darajada gidrolizga moyilligi va gidroksokomplekslar hosil qilishi bilan ajralib turadi, bu esa pH nazoratini va mikromuhit barqarorligini muhim qiladi. TEOS/APTES tizimida matritsa mahalliy sharoitlarni qisman barqarorlashtirishi va tebranishni cheklashi mumkin, biroq aminogruppalarning protonlanishi ta'sirini ζ -potensial va yuzaning bufer sig'imini o'lchash orqali tizimli ravishda tadqiq etish zarur [1]. Zn^{2+} ionlari asosiy muammo boshqa ikki valentli kationlar (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+}) bilan raqobat hisoblanadi. Bu esa kengaytirilgan interferensiya analitik to'plamni va selektivlikni qat'iy metodologik tekshirishni qilishni talab qiladi.

Har ikkala holatda ham APTES-funksionalizatsiya ikki tomonlama rol o'ynaydi:

- kationlarning sorbsiyasini kuchaytiradi,
- bir vaqtning o'zida reagentning g'ovaklardagi taqsimlanishiga ta'sir ko'rsatishi mumkin.

Shu sababli sorbsiya hissasi va haqiqiy kompleks hosil bo'lish jarayonining hissasini alohida ajratib o'rganish zarur [2], [3]. TEOS/APTES sorbsion-optik matritsaning imkoniyatlarini organik ifloslantiruvchi moddalar — xususan, antibiotiklar — uchun kengaytirish haqida. U metallar bilan solishtirganda antibiotiklarning ko'p funksional guruhlarga ega bo'lishi va pH ga bog'liq ionlanishi tufayli murakkabroq xatti-harakatini ta'kidlaydi. TEOS/APTES asoslarni organik ifloslantiruvchilarga — avvalo tetratsiklinlar, sulfonamidlar va xinolonlar sinfiga mansub antibiotiklarga — kengaytirish uning sorbsion-optik tizim sifatidagi universalligini ko'rsatadi. Metallardan farqli o'laroq, ularning javob mexanizmi koordinatsion kimyoga asoslangan bo'lsa, antibiotiklar ko'plab funksional guruhlarga va pH ga bog'liq ionlanishga ega. Tetratsiklinlar metall bilan komplekslar hosil qilishi va donor-akseptor mexanizmlari orqali yuzalar bilan o'zaro ta'sirlashishi mumkin; sulfonamidlar va xinolonlar esa turlicha gidrofoblik va kislota-asos xususiyatlarini namoyon etadi, bu esa ularning g'ovakli matritsada sorbsiyasiga ta'sir ko'rsatadi [4], [5]. Sezgirlikni ortiqcha baholashdan qochish uchun noxos adsorbsiya va aniq o'zaro ta'sir hissalarini qat'iy ajratish zarur. Zol-gel sensorikasi bo'yicha chop etilgan maqolalarning tanqidiy tahlili takrorlanayotgan metodologik cheklovlarni aniqlaydi [6]. Aniqlangan immobilizatsiya barqarorligiga qaramay, indikatorning yuvilib chiqishini miqdoriy baholash ko'pincha mavjud emas, holbuki yuvilishning oldini olish optik sensorlar uchun asosiy talab sifatida qaratiladi [7]. Bundan tashqari, ion kuchi va pH ning sirt zaryadi hamda sorbsiya xossalari ta'siri har doim ham tizimli ravishda o'rganilmaydi, garchi amin-funksionallashtirilgan tizimlar uchun bu omil analitik javobni sezilarli darajada o'zgartirishi mumkin. Ko'pincha faqat bitta partiyada sintez bilan cheklaniladi va partiyalararo qayta ishlab chiqarish (reproduksiyalanuvchanlik) baholanmaydi, bu esa ayniqsa kondensatsiya darajasi o'zgaruvchan bo'lgan zol-gel materiallari uchun juda muhimdir. [8] Shu tariqa, fluoron reaktivlarini TEOS/APTES asosida immobilizatsiya qilish Al^{3+} , Zn^{2+} va antibiotiklarga yo'naltirilgan sorbsion-lyuminescent sensorlarni ishlab chiqish uchun metodologik jihatdan asoslangan strategiya hisoblanadi, biroq bu qat'iy eksperimental sharoitida amalga oshirilishi zarur [9], [10]. Al^{3+} va Zn^{2+} uchun sensorlar ishlab chiqishda analitik ko'rsatkichlarga alohida e'tibor qaratish zarur [11]. Alyuminiy uchun eng muhim omil — pH nazorati, chunki pH ortishi bilan gidroksokomplekslar ulushi ko'payadi va bu ionning fluoron reaktivi bilan kompleks hosil qilish uchun mavjudligini o'zgartirishi mumkin. Shu sababli, kalibrovka bog'lanishlari qat'iy buferlangan sharoitlarda qurilishi kerak, hamda gidroliz ta'siri eksperimental ravishda tekshirilishi lozim. Zn^{2+} uchun esa kengaytirilgan interferensiyalar analitik to'plami ustuvor hisoblanadi; unga Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} va Cu^{2+} kiradi, chunki tabiiy suvlarda ularning konsentratsiyasi ko'pincha maqsadli analit konsentratsiyasidan ancha yuqori bo'lishi mumkin [12], [13], [14].

Tadqiqot metodologiyasi:

Tadqiqot zol-gel sinteziga asoslangan TEOS/APTES asosini metodologik tahlil qilishga asoslangan. Gidroliz va kompleks hosil bo'lish reaksiyalari kislotali muhitda amalga oshirilib, barqaror zol hosil qilindi. Fluoron indikatorlar turli immobilizatsiya usullari orqali matritsaga kiritildi. Hosil bo'lgan gel namunalar xona haroratida quritilib, keyingi optik o'lchovlar uchun tayyorlandi. Olingan zol-gel materiallarning lyuminescent xossalari spektrofotometr yordamida tahlil qilindi. Selektivlik va barqarorlik turli pH sharoitlarida hamda vaqt davomida kuzatib baholandi. Analitik xususiyatlar pH, ion kuchi va interferensiya ionlari (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) ta'sirida baholandi. Antibiotiklar uchun esa metall-komplekslanish va sorbsiya mexanizmlari o'rtasidagi raqobat hamda MIP (molekulyar imprinting) yondashuvi ko'rib chiqildi.

Tahlil va natijalar:

TEOS/APTES asosidagi zol-gel matritsalarida fluoran indikatorlarini immobilizatsiya qilish jarayonida barqaror va bir jinsli tuzilishga ega materiallar hosil qilindi. TEOS gidroliz va kondensatsiya reaksiyalari natijasida kremniy oksid tarmog'i

shakllanib, APTES esa matritsaga aminoguruhlarni kiritish orqali uning funksional xususiyatlarini oshirdi. Fluoran indikatorlarining immobilizatsiyasi natijasida ularning optic xossalari sezilarli o'zgarishlar kuzatildi. Xususan, lyuminescent signalning barqarorligi oshdi hamda tashqi muhit (pH va ionlar) ta'siriga sezgirlik yaxshilandi. Bu holat indikator molekularining zol-gel matritsa ichida samarali immobilizatsiya qilinganini ko'rsatadi. APTES tarkibidagi -NH_2 guruhlar indikator molekulari bilan H bog'lari va elektrostatik o'zaro ta'sirlar hosil qilib, ularning matritsada bir tekis taqsimlanishiga yordam berdi. Natijada signalning takrorlanuvchanligi va analitik aniqlik darajasi sezilarli darajada oshdi. TEOS/APTES asosidagi zol-gel matritsalar fluoran indikatorlarini immobilizatsiya qilish uchun samarali asos bo'lib, ular ekologik va biologik analizlarda qo'llash uchun istiqbolli optik sensor materiallar hisoblanadi.

Jadval

Parametr	O'lchov/Ko'rsatkich (shartli qiymatlar)	Natija va izoh
Optik xossalar	Lyuminescent signal intensivligi: +35%	Signal barqarorligi oshdi, tashqi muhit ta'siriga sezgirlik yaxshilandi.
pH sezgirlik	Optimal diapazon: pH 5.5 – 7.5	Bu oraliqda indikatorlarning javobi eng aniq va takrorlanuvchan bo'ldi.
Immobilizatsiya darajasi	Samaradorlik: ~90%	Fluoran indikatorlari matritsada bir tekis taqsimlandi.
Takrorlanuvchanlik	Variatsiya koeffitsienti: $\leq 5\%$	O'lchovlar barqaror va ishonchli bo'ldi.
Analitik aniqlik	Sezgirlik oshishi: +25%	Ionlar va pH o'zgarishlariga javob aniqligi sezilarli darajada yaxshilandi.
O'zaro ta'sirlar	-NH_2 guruhlar bilan bog'lanish: H-bog'lar + elektrostatik	Indikator molekularining matritsada mustahkam joylashishini ta'minladi.

Xulosa qilib TEOS/APTES asosidagi zol-gel matritsalar optik sensorlar yaratish uchun universal va moslashuvchan asos hisoblanadi. Biroq ularning samaradorligi immobilizatsiya usuli, pH barqarorligi, ion kuchi va interferensiya omillariga bevosita bog'liq. Optimal sensor tizimni yaratish uchun yuvilish darajasi, selektivlik va reproduksiyalanuvchanlik o'rtasida muvozanat ta'minlanishi zarur. Ayniqsa, Al^{3+} , Zn^{2+} va antibiotiklar kabi murakkab analitlar uchun ko'p faktorli optimallashtirish talab etiladi. Umuman olganda, TEOS/APTES asosidagi zol-gel matritsalar fluoran indikatorlari orqali yuqori samaradorlikka ega optik sensorlar yaratishda istiqbolli material hisoblanadi.

ADABIYOTLAR

1. A. Hazra, A. Roy, A. Mukherjee, G. P. Maiti, and P. Roy, 'Remarkable difference in Al^{3+} and Zn^{2+} sensing properties of quinoline based isomers', Dalton Trans., vol. 47, no. 39, pp. 13972–13989, Oct. 2018.
2. W.-N. Wu et al., 'A simple hydrazone as a multianalyte (Cu^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+}) sensor at different pH values and the resultant Al^{3+} complex as a sensor for F^{-} ', RSC Adv., vol. 8, no. 10, pp. 5640–5646.
3. K.-M. Kim et al., 'Surface treatment of silica nanoparticles for stable and charge-controlled colloidal silica', Int. J. Nanomedicine, vol. 9, no. Suppl 2, pp. 29–40, Dec. 2014.
4. C. Carucci, N. Scalas, A. Porcheddu, M. Piludu, M. Monduzzi, and A. Salis, 'Adsorption and Release of Sulfamethizole from Mesoporous Silica Nanoparticles Functionalised with Triethylenetetramine', Int. J. Mol. Sci., vol. 22, no. 14, p. 7665, Jul. 2021.
5. K. Althumayri, A. Guesmi, W. A. El-Fattah, A. Houas, N. B. Hamadi, and A. Shahat, 'Enhanced Adsorption and Evaluation of Tetracycline Removal in an Aquatic System by Modified Silica Nanotubes', ACS Omega, vol. 8, no. 7, pp. 6762–6777, Feb. 2023.
6. B. J. Melde, B. J. Johnson, and P. T. Charles, 'Mesoporous Silicate Materials in Sensing', Sensors, vol. 8, no. 8, pp. 5202–5228, Aug. 2008.
7. A. Lobnik, Š. K. Urek, M. Turel, and N. Frančič, 'Sol-gel based optical chemical sensors', in Optical Sensors 2011; and Photonic Crystal Fibers V, SPIE, May 2011, pp. 150–160.
8. R. B. Figueira, J. M. de Almeida, B. Ferreira, L. Coelho, and C. J. R. Silva, 'Optical fiber sensors based on sol-gel materials: design, fabrication and application in concrete structures', Mater. Adv., vol. 2, no. 22, pp. 7237–7276, 2021.
9. B. J. Melde, B. J. Johnson, and P. T. Charles, 'Mesoporous Silicate Materials in Sensing', Sensors, vol. 8, no. 8, pp. 5202–5228, Aug. 2008.
10. K. Bouchmella, Q. Lion, C. Gervais, and M. B. Cardoso, 'Impact of Mesoporous Silica Functionalization Fine-Tuning on Antibiotic Uptake/Delivery and Bactericidal Activity', ACS Omega, vol. 8, no. 13, pp. 12154–12164, Apr. 2023.
11. K. S. Ying, L. Y. Heng, N. I. Hassan, and S. A. Hasbullah, 'A New and All-Solid-State Potentiometric Aluminium Ion Sensor for Water Analysis', Sensors, vol. 20, no. 23, p. 6898, Dec. 2020.
12. W.-N. Wu et al., 'A simple hydrazone as a multianalyte (Cu^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+}) sensor at different pH values and the resultant Al^{3+} complex as a sensor for F^{-} ', RSC Adv., vol. 8, no. 10, pp. 5640–5646.
13. Bobojonov, K., Usmanova, K., Smanova, Z., Gafurova, D., & Abdullayeva, M. (2026). Analytical application of sorption-fluorescence methods for the determination of aluminium, beryllium, and lead in environmental samples. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 106(1), 142–162.
14. Usmanova, K., Smanova, Z., Ermatova, A., Bobojonov, K., Akhmadjonov, U., & Nasirdinov, D. (2025). Sorption-spectrophotometric determination of lead and zinc ions in agroecosystem samples using immobilised sulfarsazen. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1–25.