



UO'T 543.426:543.553:678.54

Umida R. AXMEDOVA,

Tayanch doktorant, O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: umida_r@nuu.uz, ORCID: 0009-0002-1944-9003

Nigora X. QUTLIMUROTOVA,

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

E-mail: nigora.qutlimurotova@mail.ru ORCID:0000-0002-5403-7242

Umumiy va noorganik kimyo instituti professori, t.f.d. I.Eshmetov taqrizi asosida

8-OXSIXINOLIN BILAN MODIFIKATSIYALANGAN SELLULOZA ASETAT ASOSIDAGI QATTIQ FAZALI FLUORESSENT SENSOR YORDAMIDA LITIY IONLARINI ANIQLASH

Аннотация

Tabiiy suv muhitlarida litiy ionlarini aniqlash uchun 8-oksixinolin bilan modifikatsiyalangan selluloza asetatning fluorescent xossalari va sorbsion qobiliyati o'rganildi. Modifikatsiyalangan namunada Li^+ ionlarining 10^{-4} M va 10^{-6} M modelli eritmalaridan hamda Orol mintaqasi suvidan sorbsiyasi fluorescent spektroskopiya usuli yordamida tadqiq qilindi. Natijalar modifikatsiyalash natijasida 700–760 nm oralig'ida xarakterli fluorensensiya yuzaga kelishini, Li^+ sorbsiyasidan so'ng esa CHEF effekti hisobiga fluorensensiya intensivligi ortishini ko'rsatdi.

Kalit so'zlar: selluloza asetat, 8-oksixinolin, litiy, fluorensensiya, CHEF effekti, sorbsiya.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ЛИТИЯ С ПОМОЩЬЮ ТВЁРДОФАЗНОГО ФЛЮОРЕСЦЕНТНОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, МОДИФИЦИРОВАННОГО 8-ОКСИХИНОЛИНОМ

Аннотация

Изучены флуоресцентные свойства и сорбционная способность ацетилцеллюлозы, модифицированной 8-оксихинолином, для определения ионов лития в природных водных средах. Сорбция ионов Li^+ из модельных растворов с концентрациями 10^{-4} M и 10^{-6} M, а также воды Приаральского региона исследована методом флуоресцентной спектроскопии. Установлено, что модификация приводит к появлению характерной флуоресценции в диапазоне 700–760 нм, а после сорбции Li^+ интенсивность флуоресценции возрастает за счёт эффекта CHEF.

Ключевые слова: ацетилцеллюлоза, 8-оксихинолин, литий, флуоресценция, эффект CHEF, сорбция.

DETERMINATION OF LITHIUM IONS USING A SOLID-PHASE FLUORESCENT SENSOR BASED ON 8- HYDROXYQUINOLINE-MODIFIED CELLULOSE ACETATE

Annotation

The fluorescence properties and sorption ability of acetylcellulose modified with 8-hydroxyquinoline for lithium ion detection in natural water environments were investigated. The sorption of Li^+ ions from 10^{-4} M and 10^{-6} M model solutions, as well as water from the Aral region, was investigated by fluorescence spectroscopy. The results showed that the modification produced characteristic fluorescence in the 700–760 nm range, while the fluorescence intensity increased after Li^+ sorption due to the CHEF effect.

Key words: acetylcellulose, 8-hydroxyquinoline, lithium, fluorescence, CHEF effect, sorption.

Kirish. Litiy zamonaviy energetika va yuqori texnologiyalar sohasida strategik ahamiyatga ega elementlardan biri hisoblanadi. Tabiiy suvlar va boshqa murakkab obyektlarda litiy ionlarini tez, sezgir va selektiv aniqlash usullarini takomillashtirish analitik kimyoning dolzarb vazifalaridan biridir. So'nggi yillarda qattiq fazali fluoressent sensorlar yuqori sezgirligi, soddaligi va iqtisodiy samaradorligi tufayli istiqbolli analitik vosita sifatida e'tirof etilmoqda. Shu sababli ushbu tadqiqotning maqsadi 8-oksixinolin bilan modifikatsiyalangan selluloza asetat asosida qattiq fazali fluoressent sensor yaratish va uning litiy ionlarini aniqlashdagi analitik imkoniyatlarini baholashdan iborat.

Adabiyotlar tahlili. Elektromobillar, qayta tiklanuvchi energiyani saqlash tizimlari va boshqa yuqori texnologiyali qurilmalarga bo'lgan talabning ortishi litiy iste'molining jadal ko'payishiga olib kelmoqda [1]. Shu bilan birga, litiyning tibbiyotda tor terapevtik diapazonda qo'llanilishi biologik va tabiiy obyektlarda uning miqdorini aniq nazorat qilishni talab etadi [2]. Hozirgi vaqtda litiy ionlarini aniqlashda rentgen-fluoressent spektrometriya [3], alanga fotometriyasi [4] hamda ion-selektiv elektrodlar [5] keng qo'llaniladi. Biroq ushbu usullar qimmat asbob-uskunalar, murakkab namuna tayyorlash bosqichlari va malakali mutaxassislarni talab qiladi, shuningdek hamroh ionlarning ta'siri tahlil natijalarining ishonchligini pasaytirishi mumkin.

Shu sababli so'nggi yillarda qattiq fazali fluoressent sensorlar yuqori sezgirligi, tezkorligi va oddiy qo'llanilishi tufayli istiqbolli analitik vosita sifatida e'tirof etilmoqda [6]. Sensor matritsasi sifatida selluloza asetat biouygunligi, optik shaffofligi va funksional guruhlarni immobilizatsiya qilish imkoniyati bilan ajralib turadi [7]. Adabiyotlarda fenantrolin bilan modifikatsiyalangan selluloza asetat asosidagi sensor yordamida Fe^{2+} ionlari [8], makromolekulyar sensorlar orqali trinitrofenol [9], Al^{3+} ga sezgir sensorlar yordamida o'simlik namunalardagi og'ir metallar [10] hamda kumarin hosilalari asosidagi sensorlar yordamida Fe^{3+} ionlari muvaffaqiyatli aniqlangani qayd etilgan [11].

8-Oksixinolin ko'plab metall ionlari bilan barqaror fluoressent xelat komplekslari hosil qiluvchi samarali analitik reagent hisoblanadi [12]. U kremniy dioksid [13] va vermikulit [14] kabi qattiq tashuvchilarga immobilizatsiya qilinib, og'ir metall ionlarini

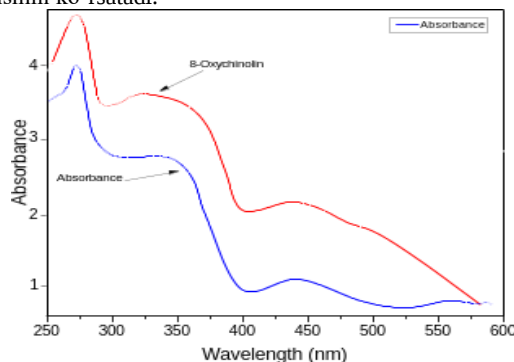
sorbsiyalash va aniqlashda qo'llanilgan. Litiy ionlarini aniqlash uchun pH ga sezgir bo'lmagan fluoressent xemosensor [15], tolali-optik sensor [16] hamda DNK-zim asosidagi portativ sensor [17] ishlab chiqilgan. Biroq 8-oksixinolin bilan modifikatsiyalangan selluloza asetat asosidagi qattiq fazali fluoressent sensorlardan litiy ionlarini aniqlashda foydalanish masalasi hozirgacha yetarli darajada o'rganilmagan.

Orolbo'yi hududining yuqori minerallashtirgan tabiiy suvlari litiy resursi sifatida istiqbolli hisoblanadi [18]. Ammo Na^+ , Mg^{2+} va Ca^{2+} ionlarining yuqori konsentratsiyasi an'anaviy usullar bilan litiy ionlarini aniqlashni murakkablashtiradi. Shu sababli bunday murakkab muhitlarda ham samarali ishlay oladigan, selektiv, sezgir va iqtisodiy jihatdan maqbul qattiq fazali fluoressent sensorlarni yaratish dolzarb ilmiy vazifa hisoblanadi.

Tadqiqot metodologiyasi. Tadqiqotda 0,1 M litiy gidroksid (LiOH), 0,1% 8-oksixinolin hamda magniy ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), stronsiy ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), bariy ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), kaliy (KNO_3) va natriy (NaNO_3) nitratlarining standart eritmalaridan foydalanildi. Barcha reagentlar Sigma-Aldrich ($\geq 99\%$, ch.d.a.) ishlab chiqaruvchisiga mansub bo'lib, qo'shimcha tozalashsiz ishlatildi. LiOH eritmasi analitik tarozida tortilgan modda ikki marta distillangan suvda eritilib, 100 ml o'lchov kolbasida tayyorlandi va konsentratsiyasi xlorid kislota fiksantli yordamida kislota-asos titrlash usuli bilan standartlashtirildi. 0,1% li 8-oksixinolin eritmasi moddaning 70% etil spirtidagi eritmasini distillangan suv bilan 100 ml gacha yetkazish orqali ($6,89 \times 10^{-3}$ mol/L) tayyorlandi hamda yorug'likdan himoyalangan sharoitda saqlandi. Qolgan standart eritmalar ham xuddi shu tartibda tayyorlandi.

Selluloza asetatni 8-oksixinolin bilan modifikatsiyalash. 0,2 g selluloza asetat analitik tarozida tortilib, sharli tegirmonda maydalanib, unga 10,0 ml $6,89 \times 10^{-3}$ mol/L 8-oksixinolin eritmasi qo'shildi. Aralashma ultratovushli hammomda 80°C da 1 soat davomida ishlov berildi. Modifikatsiyalashdan oldin va keyin namunalarning IQ spektrlari olindi, immobilizatsiyalangan 8-oksixinolin miqdori esa UV-Vis spektrofotometriya usuli bilan aniqlandi.

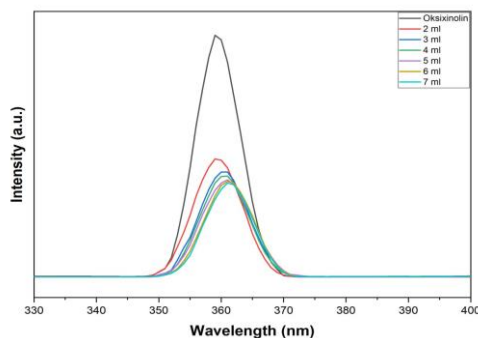
Tahlil va natijalar. 8-oksixinolinning selluloza asetatga sorbsiyasini baholash maqsadida uning 0,1% li eritmasidan sorbsiyadan oldingi va keyingi nur yutish spektrlari olindi (1-rasm). Spektrlar tahlili 8-oksixinolinning dastlabki eritmasi va sorbsiyadan keyingi eritma o'rtasida sezilarli farq mavjudligini ko'rsatadi: xususan, 8-oksixinolonga xos bo'lgan ultrabinafsha diapazonda yutilish intensivligining pasayishi eritmadagi modda konsentratsiyasining kamayganidan dalolat beradi. Beyer-Lambert qonuniga muvofiq, bu holat 8-oksixinolin molekularining selluloza asetat matritsasiga o'tib, unga samarali sorbsiyalanganini tasdiqlaydi. 8-oksixinolin molekulasidagi azot va kislorod donor atomlari selluloza asetatning ester karbonil va qoldiq gidroksil guruhlari bilan vodorod bog'lanish hamda dipol-dipol o'zaro ta'sirlar hosil qilishi mumkin; bundan tashqari, aromatik tuzilma hisobiga gidrofob va π -xarakterli o'zaro ta'sirlar ham sorbsiya jarayoniga hissa qo'shadi. Spektr shaklining umumiy saqlanishi va yangi yutilish polosalarining paydo bo'lmashligi jarayonning asosan kimyoviy o'zgarishsiz, ya'ni fizik sorbsiya mexanizmi ustunligida kechishini ko'rsatadi.



1-rasm. 0,1% li 8-oksixinolin eritmasining selluloza asetatga sorbsiyadan oldingi va keyingi nur yutish spektrlari.

Fluoressent spektroskopik tahlil. 8-oksixinolin eritmasiga 250–400 nm diapazonida nur berilganda emissiya maksimumi 350 nm da, 320 nm to'liq uzunligida qo'zg'atilganda esa 360 nm da kuzatildi. Shu sababli keyingi tajribalarda 8-oksixinolinning emissiya spektrlari 360 nm da qayd etilib, konsentratsiya o'zgarishi ushbu maksimum bo'yicha baholandi. 8-oksixinolin bilan immobilangan selluloza asetatning fluoressensiya spektri ham 360 nm da o'lchanib, 1 g selluloza asetatga sorbsiyalangan 8-oksixinolin miqdori aniqlandi (2-rasm).

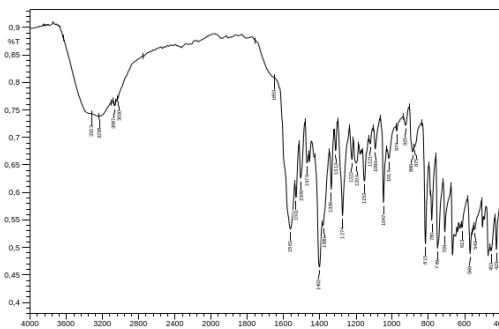
0,1 g selluloza asetatga 8-oksixinolin eritmasining 2, 3, 4, 5, 6 va 7 ml hajmlari qo'shib sorbsiya o'tkazilgach, eritmada qolgan konsentratsiya fluoressent usulda aniqlandi. Sorbsiyadan so'ng emissiya intensivligining pasayishi 8-oksixinolinning selluloza asetat matritsasiga samarali immobilanganini ko'rsatdi. Boshlang'ich eritma hajmi ortishi bilan sorbsiyalangan modda miqdori ham ortdi, biroq yuqori hajmlarda o'zgarishning sekinlashishi sorbent yuzasidagi faol markazlarning bosqichma-bosqich to'yinayotganini bildiradi.



2-rasm. 8-oksixinolin bilan immobilangan selluloza asetatning fluoressent spektrlari.

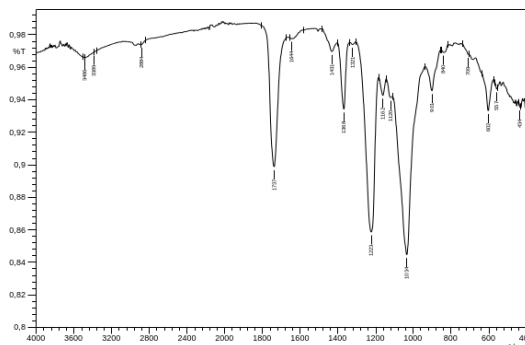
Olingan natijalar selluloza asetatning 8-oksixinolining nisbatan yuqori sorbsiya qobiliyatiga ega ekanligini hamda uni fluorescent sorbent va sensor materiallar yaratish uchun istiqbolli matritsa sifatida qo'llash mumkinligini tasdiqlaydi.

IQ-spektroskopik tahlil. 8-oksixinolin bilan immobillangan selluloza asetatning IQ spektri natijalari 3- va 4-rasmlarda keltirilgan.



3-rasm. 8-oksixinolinning IQ spektri.

3-rasmda (8-oksixinolinning IQ spektri) quyidagi asosiy polosalar qayd etildi: 3400–3200 sm^{-1} oralig'ida keng, yelkali polosa — fenolik O–H tebranishi (molekula ichidagi vodorod bog'lanish tufayli kengaygan); 3050–3010 sm^{-1} — aromatik C–H cho'zilish tebranishlari; 1605–1585 sm^{-1} — kinolin azotiga tegishli C=N va halqaning konyugatsiyalashgan C=C tebranishlari; 1500–1450 sm^{-1} — aromatik C=C simmetrik va assimetrik bandlari; 1360–1320 sm^{-1} — C–N (aromatik amin/imin xarakterli) tebranishi; 1270–1240 sm^{-1} — 8-oksixinolining xos fenolik C–O cho'zilishi; 1200–1030 sm^{-1} oralig'ida — C–O va halqa ichi tebranishlari; 870–760 va 700–650 sm^{-1} — aromatik C–H tekislikdan tashqari buralishlar, ya'ni kinolin halqasining o'ziga xos «barmoq izi» zonasi.



4-rasm. 8-oksixinolin bilan immobillangan selluloza asetatning IQ spektri.

4-rasmda 1737 sm^{-1} da asetil guruhining ester karboniliga xos kuchli $\nu(\text{C}=\text{O})$ polosasi, 1644–1600 sm^{-1} da aromatik halqa va C=N zonasi, 1451 va 1383 sm^{-1} da CH_2 guruhlarining bukilish tebranishlari, 1222 sm^{-1} da C–O–C (efir) cho'zilishi, 1035 sm^{-1} da glikozid bog'i hamda selluloza skeletiga xos C–O–C/ $\nu(\text{C}=\text{O})$ tebranishlari, 906–804 va 702–657 sm^{-1} oralig'ida aromatik C–H va sellulozaning «barmoq izi» zonasi, 3450–3300 sm^{-1} da esa qoldiq gidroksil guruhlar va vodorod bog'langan 8-oksixinolining tegishli O–H polosasi kuzatildi. 1737 sm^{-1} dagi karbonil polosasi hamda 1222 va 1035 sm^{-1} dagi C–O–C va C–O bandlarining saqlanishi selluloza asetat skeletining o'zgarmaganligini ko'rsatadi. 1600–1500 sm^{-1} oralig'idagi aromatik/C=N bandlarining biroz siljishi va O–H zonasining torayishi 8-oksixinolinning fenolik O–H guruhi bilan selluloza asetat karbonili o'rtasida vodorod bog'lari hamda $\pi-\pi$ o'zaro ta'sirlar mavjudligini bildiradi. 906, 804 va 702 sm^{-1} dagi bandlarning saqlanishi esa 8-oksixinolinning aromatik halqasi polimer matritsada muvaffaqiyatli immobillanganligini tasdiqlaydi. Shunday qilib, IQ-spektroskopik tahlil 8-oksixinolinning selluloza asetat yuzasiga asosan vodorod bog'lari orqali immobillanganini, bunda polimerning asosiy tuzilishi saqlanib qolganini hamda kovalent qayta atsetillanish yoki karbonil guruhining yo'qolishi kuzatilmaganini tasdiqlaydi.

Li^+ ionlari bilan modifikatsiyalangan tizimning fluoressensiya tahlili. Tadqiqot natijalariga ko'ra, dastlabki selluloza asetat 719–758 nm oralig'ida o'ziga xos fluoressensiyani namoyon etdi, bu polimer matritsadagi strukturaviy nuqsonlar va konyugatsiyalashgan funksional guruhlar bilan izohlanadi. 8-oksixinolin bilan modifikatsiyalangan so'ng 700–740 nm sohasida yangi emissiya maksimumlari paydo bo'ldi, bu reagentning polimer yuzasiga muvaffaqiyatli immobillanganligini tasdiqlaydi hamda IQ-spektroskopik tahlil natijalari bilan mos keladi. Li^+ ionlari kiritilganda xelato-kuchaytirilgan fluoressensiya (CHEF) effekti kuzatilib, 10^{-4} M konsentratsiyada nurlanish intensivligi deyarli ikki barobar ortdi. Bu 8-oksixinolin– Li^+ komplekslari hosil bo'lishi natijasida molekula rigidligining ortishi va nurlanishsiz relaksatsiya jarayonlarining kamayishi bilan izohlanadi. 10^{-6} M konsentratsiyada ham fluoressensiya intensivligi materialning yuqori sezgirligini tasdiqlaydi.

Orol mintaqasi suvi namunasini tahlil qilish. Orol mintaqasi suv namunasi tahlilida 739 nm diapazonda xarakterli fluoressensiya kuzatildi. Biroq signal intensivligi modeli eritmalarga nisbatan pastroq bo'lib, bu Mg^{2+} , Ca^{2+} va Na^+ ionlarining raqobatlashuvchi sorbsiyasi hamda fluoressensiyani qisman so'ndirishi bilan izohlanadi.

Qattiq fazali sensorning afzalliklari. Ishlab chiqilgan qattiq fazali sensor suyuq fazali tizimlarga nisbatan kimyoviy barqarorligi, qayta foydalanish imkoniyati va erituvchi bug'lanishidan kelib chiqadigan xatoliklarning yo'qligi bilan ajralib turadi. Sorbsiya jarayoni litiy ionlarini material yuzasida oldindan konsentrlash imkonini beradi, bu esa usulning selektivligi va sezgirligini oshiradi.

Xulosa. O'tkazilgan tadqiqotlar 8-oksixinolin bilan modifikatsiyalangan selluloza asetatning ko'rindigan va yaqin infraqizil sohada aniq fluorescent xossalarga ega ekanligini ko'rsatdi. Li^+ ionlari bilan kompleks hosil bo'lishi CHEF effekti hisobiga fluoressensiya intensivligini sezilarli oshirib, materialning yuqori sorbsiya qobiliyati va sezgirligini ta'minladi. Litiy ionlari 10^{-6} M gacha bo'lgan konsentratsiyalarda muvaffaqiyatli aniqlandi. Orol mintaqasi suvi namunalarida ham Li^+ ionlari qayd

etildi, biroq hamroh ionlarning raqobatlashuvchi ta'siri signal intensivligini kamaytirdi. Olingan natijalar 8-oksixinolin bilan modifikatsiyalangan selluloza asetatning tabiiy va texnogen suv obyektlarida litiy ionlarini aniqlash uchun istiqbolli sorbsion-fluorescent sensor materiali ekanligini ko'rsatadi.

ADABIYOTLAR

1. Sun X., Hao H., Zhao F. Exploring the potential for improving material utilization efficiency to secure lithium supply for China's battery supply chain // *Fundamental Research*. – 2024.
2. Malhi G.S., Tanious M., Bargh D., Das P., Berk M. Safe and effective use of lithium // *Australian Prescriber*. – 2013. – Vol. 36, № 1. – P. 18-21.
3. Zawisza B., Sitko R. Determination of lithium in mineral water samples by X-ray fluorescence spectrometry // *Applied Spectroscopy*. – 2011. – Vol. 65, № 10. – P. 1218-1221.
4. Zarubin A.G., Zarubina R.F., Smetanina I.V. Features of flame photometric methods for determination of strontium, lithium and potassium in brackish waters // *Izvestiya Tomskogo Politehnicheskogo Universiteta*. – 2004. – Vol. 5, № 307. – P. 99-103.
5. Xie R.Y., Christian G.D. Lithium ion-selective electrodes containing TOPO: determination of serum lithium by flow injection analysis // *The Analyst*. – 1987. – Vol. 112, № 7. – P. 911-915.
6. Wolfbeis O.S. Fiber-optic chemical sensors and biosensors // *Analytical Chemistry*. – 2006. – Vol. 78, № 12. – P. 3859-3874.
7. Edgar K.J. et al. Advances in cellulose chemistry in the last decade // *Cellulose*. – 2021. – Vol. 28. – P. 1-50.
8. Nawaz H., Tian W., Zhang J. Cellulose-based sensor containing phenanthroline for the highly selective and rapid detection of Fe²⁺ ions with naked eye and fluorescent dual modes // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – Vol. 10, № 1. – P. 940-949.
9. Jiao X., Li H., Cheng X. Cellulose-based fluorescent macromolecular sensors and their ability in 2,4,6-trinitrophenol detection // *Materials Today Chemistry*. – 2021. – Vol. 19. – Art. 100615.
10. Zhou G., Zhang Z., Yang Y. An ultrasensitive cellulose-based fluorescent sensor for Al³⁺ detection and its applications in plant tissue and food samples // *Carbohydrate Polymers*. – 2024. – Vol. 326. – Art. 121726.
11. Wang X., Meng Z., Yang Y. A novel coumarin derivative-grafted dialdehyde cellulose-based fluorescent sensor for selective and sensitive detection of Fe³⁺ // *Spectrochimica Acta Part A*. – 2023. – Vol. 295. – Art. 122378.
12. Hollingshead R.G.W. Oxine and its derivatives // *Analytical Chemistry*. – 1953. – Vol. 25, № 12. – P. 1820-1826.
13. Savchenko I., Yanovska E. et al. Synthesis, sorption properties, and evaluation of silica gel with adsorbed poly[8-oxyquinoline methacrylate] // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2023.
14. Yanovska E.S., Savchenko I.O., Kychkyruk O.Y. Comparison of sorption properties towards toxic metal ions of organomineral composites based on vermiculite // *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni*. – 2022. – Vol. 13, № 2. – P. 215-224.
15. Citterio D., Takeda J. et al. pH-independent fluorescent chemosensor for highly selective lithium ion sensing // *Analytical Chemistry*. – 2007. – Vol. 79, № 8. – P. 3008-3015.
16. Qin W., Obare S.O., Angel S.M. A fiber-optic fluorescence sensor for lithium ion in acetonitrile // *Analytical Chemistry*. – 2002. – Vol. 74, № 16. – P. 4373-4377.
17. Yang Z., Farrell A., Lu Y. On-site portable lithium detection in mining and recycling industries based on a DNzyme fluorescent sensor // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2025. – DOI: 10.1002/anie.202413118.
18. Oh I.H., Park G., Pak S.J., Heo C.H., Lee B.H. Preliminary assessment of salt lake brines for lithium potential in the Aral Sea region, Kazakhstan // *Economic and Environmental Geology*. – 2025. – Vol. 58, № 5. – P. 491-500.