

**SHAROF RASHIDOV NOMIDAGI SAMARQAND DAVLAT
UNIVERSITETI HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
PhD.03/30.12.2019.K.02.05 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

**SHAROF RASHIDOV NOMIDAGI SAMARQAND DAVLAT
UNIVERSITETI**

ISAQOVA DILNOZA TOSHEVNA

**MODIFIKATSIYALANGAN SCREEN-PRINTED ELEKTRODLARI
YORDAMIDA TABIIY VA TEXNOGEN OB'YEKTLARNING
VOLTAMPEROMETRIYASI**

02.00.02 – Analitik kimyo

**KIMYO FANLARI BO'YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD) DISSERTATSIYASI
AVTOREFERATI**

Samarqand – 2024

**Kimyo fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD)
dissertatsiyasi avtoreferati mundarijasi**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по
химическим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on
chemical sciences**

Isaqova Dilnoza Toshevna

Modifikatsiyalangan screen-printed elektrodlari yordamida tabiiy va texnogen
ob'yektlarning voltamperometriyasi 3

Исакова Дилноза Тошевна

Вольтамперометрия природных и техногенных объектов с применением
модифицированных screen-printed электродов 21

Isakova Dilnoza Toshevna

Voltammetry of natural and technical objects with using modified screen printed
electrodes 39

E‘lon qilingan ishlar ro‘uxati

Список опубликованных работ
List of published works 42

**SHAROF RASHIDOV NOMIDAGI SAMARQAND DAVLAT
UNIVERSITETI HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
PhD.03/30.12.2019.K.02.05 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

**SHAROF RASHIDOV NOMIDAGI SAMARQAND DAVLAT
UNIVERSITETI**

ISAQOVA DILNOZA TOSHEVNA

**MODIFIKATSIYALANGAN SCREEN-PRINTED ELEKTRODLARI
YORDAMIDA TABIIY VA TEXNOGEN OB'YEKTLARNING
VOLTAMPEROMETRIYASI**

02.00.02 – Analitik kimyo

**KIMYO FANLARI BO'YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD) DISSERTATSIYASI
AVTOREFERATI**

Samarqand – 2024

Falsafa doktori (PhD) dissertatsiya mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2022.2.PhD/K482 raqami bilan ro'yxatga olingan.

Dissertatsiya Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universitetida bajarilgan.
Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus va ingliz (rezyume)) Ilmiy kengash veb-sahifasida (www.samdu.uz) va "ZiyoNET" axborot-ta'lim portalida (www.ziynet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar:

Aronbayev Sergey Dmitriyevich
kimyo fanlari doktori, professor

Rasmiy opponentlar:

Sultonov Marat Mirzayevich
kimyo fanlari doktori, professor

Qutlimuratova Nigora Hakimovna
kimyo fanlari doktori, professor

Yetakchi tashkilot:

O'zRFA Umumiy va Noorganik kimyo instituti

Dissertatsiya himoyasi Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti huzuridagi ilmiy darajalar beruvchi PhD.03/30.12.2019.K.02.05 raqamli ilmiy kengashning 2024-yil "25" "oktabr" soat "10⁰⁰" dagi majlisida bo'lib o'tadi. (Manzil: 140104, Samarqand shahri, Universitet xiyoboni, 15-uy. Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti, Biokimyo instituti, Kimyo binosi 220-xona. Tel.: (+99866)239-12-47, faks: (0366)239-11-40, e-mail: devonxona@samdu.uz).

Dissertatsiya bilan Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universitetining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (96 raqami bilan ro'yxatga olingan). (Manzil:140104, Samarqand shahri, Universitet xiyoboni 15-uy. Tel.: (+99866) 239-11-51).

Dissertatsiya avtoreferati 2024-yil «14» oktabr kuni tarqatildi.
(2024-yil «10» dagi № 9 raqamli reyestr bayonnomasi.)



A.M. Nasimov
Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy kengash raisi, k.f.f.d., professor

J.R. Uzokov
Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy kengash kotibi, k.f.f.d., PhD

E. Abduraxmonov
Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy kengash qoshidagi ilmiy seminar raisi, k.f.d., professor

KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Dunyoda texnogen va antropogen omillarning inson salomatligiga ta'siri tufayli atrof-muhit sifatining yomonlashishi yildan-yilga ortib bormoqda. Ushbu muammo global xarakterga ega bo'lib, atrof-muhitning texnogen va antropogen ifloslanishini, xususan, og'ir toksik metallarni analitik nazorat usullarini, shu jumladan zamonaviy instrumental tahlil usullarini jalb qilgan holda muntazam ravishda kuzatib borishni talab qiladi, bu usullarning ilmiy va nazariy asoslarini rivojlantirish va analitik asbobsozlik sohasidagi texnik taraqqiyot tufayli muhim ahamiyatga ega hisoblanadi.

Jahonda yetakchi ilmiy markazlar tomonidan yangi turdagi optik va atom yutilish spektrometriyasi (AAS), induktiv bog'langan plazma emissiya spektrometriyasi (ICP-OES), induktiv bog'langan plazma massa spektrometriyasi (ICP-MS) mass kombinatsiyasida gaz hamda suyuqlik xromatografiyasi spektroskopiyasi kabi bir qator nazorat usullari ishlab chiqish hamda ular yordamida og'ir metall ionlarini aniqlash bo'yicha bir qator ilmiy tadqiqotlar olib borilmoqda. Bu borada, selektivligi, sezgirligi, soddaligi va tannarxi arzonligi kabi xususiyatlarga ega elektrodlar ishlab chiqish hamda bu elektrodلarni ionometriya, anodli inversiya voltamperometriyasi (ASV) kabi elektrokimyoviy tahlil usullarida qo'llagan holda texnogen obyektlar, oziq-ovqatlar, biologik namunalarda va farmatsvtik preparatlarni tarkibini aniqlash bo'yicha bir qator ishlar amalga oshirilmoqda.

Respublikamizda turli ob'ektlar tarkibidan og'ir metall ionlarini past konsentratsiyada aniqlash hamda atrof-muhit ekotoksikantlarini monitoring qilish bo'yicha tadqiqotlar amalga oshirilgan. Jumladan, sezgirligi yuqori va narxi arzon bo'lgan modifikatsiyalangan elektrodlar ishlabga erishilgan. O'zbekiston Respublikasining "2022 - 2026 yillarga mo'ljallangan yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida"gi farmoni 22-maqsadida "Milliy iqtisodiyot barqarorligini ta'minlash va yalpi ichki mahsulotda sanoat ulushini oshirishga qaratilgan..."¹ muhim vazifalar belgilangan. Bu borada, tarkibida turli og'ir metallar ionlarini aniqlash usullarini ishlab chiqish va takomillashtirish muhim ahamiyat kasb etadi.

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28-yanvardagi PF-60-sonli "2022-2026 yillarga mo'ljallangan yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida" gi farmonida "Milliy iqtisodiyot barqarorligini ta'minlash va yalpi ichki mahsulotda sanoat ulushini oshirishga qaratilgan sanoat siyosatini davom ettirib, sanoat mahsulotlarini ishlab chiqarish hajmini oshirish" va 2021 yil 13 fevraldagi PQ-4992-sonli "Kimyo sanoati korxonalarini yanada isloh qilish va moliyaviy sog'lomlashtirish, yuqori qo'shilgan qiymatli kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarishni rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi qarori hamda, mazkur faoliyatga tegishli boshqa meyoriy-xuquqiy xujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishga ushbu dissertatsiya tadqiqoti muayyan darajada xizmat qiladi.

¹ O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi PF-60-son «2022-2026-yillarda Yangi O'zbekistonni taraqqiyot strategiyasi to'g'risida»gi Farmoni

Tadqiqotning Respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo'nalishlariga mosligi: Mazkur tadqiqot Respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining VII "Kimyo, kimyoviy texnologiyalar va nanotexnologiyalar" ustuvor yo'nalishlariga muvofiq bajarilgan.

Muammoning o'rganilganlik darajasi: Ilmiy adabiyotlarni tahlil qilish shuni ko'rsatadiki, dunyodagi ko'plab ilmiy-ta'lim va tadqiqot markazlarida elektrokimyoviy sensorlarni yaratish va ularning analitik qo'llanilishini kengaytirish bo'yicha tizimli tadqiqotlar olib borilmoqda. Bu boradagi ishlarni amalga oshirishda dunyo olimlaridan Edwards G.A., Solak A.O., Klark W.J., McCreery R.L. (AQSh), Goyal R., Shankar S. (Hindiston), Shahrokhian S., Kumar A.S. (Pokiston), Lin X., Tang Y., Chen X.X., Shao H.B (Xitoy), Badawy W.A., Ismail K.M., Medany S.S., Rezaei-Zarchi S. (Eron). Shuningdek rus olimlar: X.Z. Braynina, N.Yu. Stojko. (Yekaterinburg), G.K. Budnikov, A.G. Yevtyugin, L.G. Shaydarova (Qozon), G.N. Noskova (Rossiya), S.S. Yermakov (Rossiya), A.A. Karyakin (Rossiya) va boshqalarning ishlari diqqatga sazovor.

Bu boradagi tadqiqotlarni amalga oshirishda respublikamiz olimlaridan T.K. Xamrakulov, A.M. Gevorgyan va ularning shogirdlari: A.M. Nasimov, Z.A., Smanova, Z.Z. Yaxshiyeva, S.D. Aronbayev va boshqalarning ishlari diqqatga sazovor bo'lib, elektroanalitika rivojiga ham salmoqli hissa qo'shganlar. Ushbu tadqiqotlarning barchasi voltamperometriyaning analitik imkoniyatlarini kengaytiradigan modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlarni yaratishga qaratilgan.

Shuni ta'kidlash kerakki, 5-7 yil oldin ishlab chiqilgan screen printed elektrodlari bilan mikroflyuidli analitik tizimlardan foydalanish to'g'risidagi ma'lumotlar yetarli emas va bundan foydalanish uchun bunday sensorlarning mavjud emasligi bilan izohlanadi. Shu bilan birga, modifikatsiyalangan screen printed elektrodlarini ishlab chiqish va qo'llash bilan bog'liq bunday ilmiy tadqiqotlar O'zbekistonda birinchi marta o'tkazilmoqda, bu esa ushbu dissertatsiya ishi nazariy va amaliy jihatdan dolzarbdir.

Dissertatsiya tadqiqotining dissertatsiya bajarilgan oliy ta'lim muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlari rejalari bilan bog'liqligi. Dissertatsiya tadqiqoti Samarqand davlat universitetining ilmiy-tadqiqotlari rejasining "Muhandislik-ekologik va tibbiy-biologik maqsadlarda kimyo va biosensorlarni yaratish" mavzusi doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi: Bi, Ag, Au, MnO₂ nanozarrachalari bilan modifikatsiyalangan screen printed elektrodlari asosida yuqori sezgir selektiv, ekologik xavfsiz elektrokimyoviy sensorlarni yaratish hamda ular yordamida oqova suvlari tarkibidagi og'ir metall ionlarini aniqlashdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

modifikator metallarning nanozarrachalarini va ularning oksidlarini (Bi, Ag, Au, MnO₂) takrorlanadigan xususiyatlar bilan sintez qilish;

Hg, Bi, Ag, Au, MnO₂ metall plyonkalarini screen-printed elektrodlarning sirtini modifikatsiyalash shartlarini aniqlash va maqbullashtirish;

atom kuchi va skanerlash elektron mikroskopiyasi hamda impedans spektroskopiyasi usullaridan foydalanib, nanozarrachalarning zollarda va sensor yuzasida o'lchamlari bo'yicha taqsimotini o'rganish;

modifikatsiyalangan Bi, Ag, Au screen printed elektrodlar ishtirokida turli xil og'ir metall ion nanozarrachalarning elektrokimyoviy xususiyatlarini o'rganish;

voltamperometriya usullaridan foydalangan holda past konsentratsiyali namunalarni tahlil qilish uchun oqim in'yeksiya yacheykasini ishlab chiqarish.

Tadqiqotning ob'yekti sifatida modifikatsiyalangan screen-printed elektrodlari, Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , UO_2^{2+} , SeO_3^{2+} ionlar saqlagan oqava, ichimlik suvlari va texnologik eritmalar olingan.

Tadqiqotning predmeti. Bi, Ag, Au va MnO_2 nanozarrachalari bilan modifikatsiyalangan screen printed elektrodlarini yaratish hamda ularni oqova suvlari tarkibidagi og'ir metall ionlarining past konsentratsiyada aniqlashdan iborat.

Tadqiqotning usullari. Dissertatsiya ishini bajarishda voltamperometriyaning turli xil variantlari: kvadrat to'lqin, differensial impuls, inversiya, siklik, impedans spektroskopiya usullari; atom kuchi va skanerlash elektron mikroskopi, rentgenoflyuresent va rentgen-strukturaviy tahlillar, shuningdek matematik model, kimyoviy tajriba natijalarini tekshirish va statistik qayta ishlash usullardan foydalanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

ilk bor skanerlash mikroskopiyasi, rentgen difraksiyasi va impedans spektroskopiyasi usullari uchun modifikatsiyalangan screen printed elektrodlari (SPCE) ishlab chiqilgan;

Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Se^{4+} , UO_2^{2+} ionlari va H_2O_2 ishtirokida Bi, Ag, Au va MnO_2 nanozarrachalari bilan modifikatsiyalangan SPCE elektrodlarining elektrokimyoviy kattalıkları aniqlangan;

vismut bilan modifikatsiyalangan SPCE elektrodlarini qo'llab, impedans spektrometriyasida yordamida og'ir metall ionlarini aniqlash metodikasi ishlab chiqilgan;

SPCE bilan mikroyacheykaning dizayni taklif etilgan bo'lib, uning yordamida 0,1 ml hajmdagi namuna tarkibidan og'ir metall ionlarini to'g'ridan-to'g'ri aniqlash imkoniyati baholangan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

SPCE sirtini Bi, Ag, Au, MnO_2 nanozarrachalari bilan modifikatsiyalash usullarini ishlab chiqilgan;

Bi, Ag, Au, MnO_2 nanozarrachalarini mikro va subnanomolyar miqdorlarda ekotoksikantlarni aniqlashda qo'llanilgan;

ba'zi og'ir metallar ionlarini 10 $\mu g/l$ va undan past konsentratsiyada 12% gacha nisbiy xato bilan aniqlash uslubiyati ishlab chiqilgan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi zamonaviy fizik (skanerlash elektron mikroskopi, rentgen dispersiya tahlili) va fizik-kimyoviy (siklik va impulsli differensial voltamperometriya, impedans spektroskopiyasi) tadqiqot usullaridan foydalanish bilan tasdiqlanadi. Shuningdek, statistik dasturlardan foydalangan holda mos keladigan matematik modellar va tahlilning regression tenglamalari bilan isbot qilinib, tahlil natijalari va kimyoviy tajribalarni baholash umumiy qabul qilingan: "Qo'shish usuli", "kiritildi-topildi", t-Student va F-Fisher mezonlari modellarida hamda etalon namunalarda ishlab chiqilgan va tasdiqlangan.

Tadqiqotning ilmiy va amaliy ahamiyati. Tadqiqot natijalarining ilmiy

ahamiyati Bi, Ag, Au, MnO₂ nanozarrachalarini olish sharoitlarini nazariy jihatdan asoslanganligi va Bi, Ag, Au, MnO₂ nanozarrachalari bilan modifikatsiyalangan screen printed elektrodleri asosida yuqori sezgir selektiv, ekologik xavfsiz elektrokimyoviy sensorlarni yaratilishi bilan izohlanadi.

Tadqiqotning amaliy ahamiyati atrof-muhit ob'yektlaridan Zn(II), Cd(II), Pb(II), Se(IV), U(VI) ionlarining mikrokonsentratsiyalarini voltamperometrik usuli yordamida aniqlashda modifikatsiyalangan sensorlar va ularning keng doiradagi tarkibida 10 µg/l darajasida SPCE bilan oqim-in'yeksiya yacheykasiga asoslangan analitik platforma ishlab chiqildi va real sharoitda foydalanishdan iborat.

Tadqiqot natijalarini joriy qilinishi. Bi, Ag, Au, MnO₂ nanozarrachalari bilan modifikatsiyalangan elektrodler ishlab chiqish bo'yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

eritmada Zn, Cd, Pb, Cu ionlarini aniqlash imkoniyatiga ega elektrodleri "Muborak gazni qayta ishlash zavodi" AJning atrof-muhitni muhofaza qilish va tabiiy resurslardan oqilona foydalanish bo'limida amaliyotga joriy etilgan ("Muborak gazni qayta ishlash zavodi" AJ ning 2023 yil 6 oktabrdagi 845/GK-10-sonli ma'lumotnomasi). Natijada, sanoat chiqindi suvlarida og'ir metall ionlarini yuqori sezgirlik va selektivlik bilan aniqlash va tahlil vaqtini 10 daqiqagacha qisqartirish imkonini beradi;

eritmada Zn, Cd, Pb, Cu ionlarini aniqlash imkoniyatiga ega modifikatsiyalangan Hg, Bi, Au SPCE elektrodleri "O'zbekiston Respublikasi ekologiya, atrof-muhitni muhofaza qilish va iqlim o'zgarishi Samarqand viloyati boshqarmasi" tahliliy laboratoriyasida amaliyotga joriy etilgan ("O'zbekiston Respublikasi ekologiya, atrof-muhitni muhofaza qilish va iqlim o'zgarishi Samarqand viloyati boshqarmasi" ning 2024 yil 26 iyundagi 01-3300-sonli ma'lumotnomasi). Natijada ishlab chiqilgan elektrodler modifikatsiyalangan Hg, Bi, Au SPCE, 10 µg/l darajasida bir qator ekotoksikantlarni aniqlash imkonini bergan.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Mazkur tadqiqot natijalari 11 ta, jumladan 5 ta xalqoro va 6 ta respublika ilmiy-amaliy anjumanlarda ma'ruza qilingan va muhokamadan o'tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi. Dissertatsiya mavzusida 20 ta ilmiy ish chop etilgan, shulardan O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim fan va innovatsiyalar Vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasi falsafa doktori (PhD) dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 9 ta, shu jumladan Scopus bazasida 2 ta. DGU 17102-sonli "Modifikatsiyalangan uglerodli elektrodler bilan voltamperometriyada analitik signalni aniqlash va qayta ishlash" dasturini ro'yxatdan o'tkazish to'g'risida O'zR intellektual mulk agentligining guvohnomasi olingan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya tarkibiga kirish, oltita bob, xulosalar, foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati hamda ilovalardan iborat. Dissertatsiya asosiy hajmi 112 sahifani tashkil etgan.

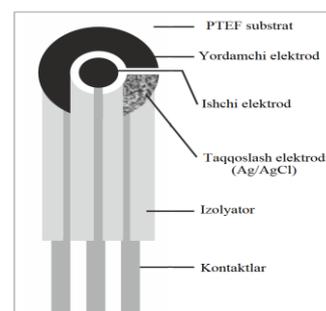
DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Dissertatsiyaning **kirish qismida**, tadqiqotning muhimligi, dolzarbligi, maqsadi va vazifalarini asoslash; tadqiqot ob'yekti, predmeti va usullarini

aniqlashtirish; dissertatsiya mavzusining O‘zbekiston Respublikasi fan va texnologiyalar rivojining ustuvor yo‘nalishlariga muvofiqi ko‘rsatilib o‘tilgan; olingan natijalarning ilmiy va amaliy yangiligi, ularning ishonchliligi, shuningdek amaliyotga joriy etilishi, chop etilgan ishlar va dissertatsiya tuzilmasi to‘g‘risidagi ma‘lumotlar ochib berildi.

Dissertatsiyaning birinchi bobida atrof-muhit ob‘yektlarida og‘ir metallarni kuzatish va ularni aniqlash usullari bo‘yicha adabiyotlar sharhi keltirilgan. Trafaret bosma usuli bilan ishlab chiqarilgan planar elektrodlarga asoslangan mikroflyuidli tizimlar yordamida og‘ir metall ionlarini aniqlashning voltamperometrik usullarining afzalliklari asoslanadi. Screen printed elektrodlar (SPCE), ularning modifikatsiyasi voltamperometriya uchun simobsiz ekologik toza sensorlarni olish imkonini beradi. SCPE lari analitik platformalar asosida muqobil voltamperometrik sensorlarni yaratishga qaratilgan tadqiqotning maqsad va vazifalarini belgilashi xulosa qilingan.

Tajribaviy qism ya‘ni **ikkinchi bobda** ishda ishlatiladigan materiallar, datchiklarni ishlab chiqarish usullari, uskunalari va tadqiqot usullari: SPCE (Rusens, RF) (1-rasm), PU-1 kompyuterlashtirilgan universal polyarograf, FRA-24M elektrokimyoviy impedans moduli bilan potensiostat-galvanostat P-40X, skanerlash mikroskopiya, rentgen difraksiyasi usullari tasvirlangan. Elektrokimyoviy impedans usulining mohiyati tushuntirilgan.



1-rasm. Screen-printed elektrod sxemasi

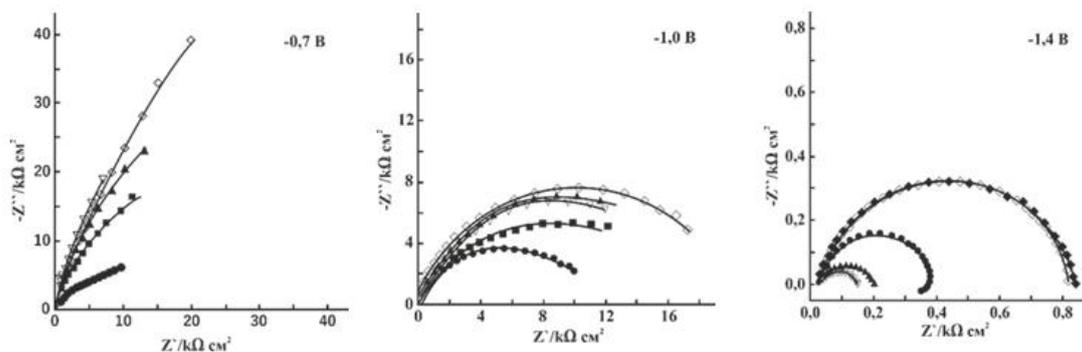
Uchinchi bobda “Vismut-modifikatsiyalangan screen-printed elektrodlari va ularning elektrokimyoviy xususiyatlarini o‘rganish” Bi-SPCEning elektrokimyoviy xususiyatlari; ishchi potenciallar yuzasi, analitik signal hosil qilish mexanizmi va Bi in situ usuli bilan cho‘ktirilganda vismut oksidlanishining voltamperogrammasi cho‘qqisi potenciallarining katod mintaqasiga siljishi kuzatildi va o‘rganildi.

Mashhur elektroanalitik X.Z. Brayning taxminlariga ko‘ra, bu hodisa elektrodlarni modifikatsiya qilishning boshqa usullari bilan taqqoslaganda, “Gibbs erkin energiyasini kamaytirish in situ Bi cho‘kma massasining kamayishiga olib keladi, bu esa elektrod yuzasida makro o‘lchamdagi zarrachalarga yoki ixcham metallga qaraganda ko‘proq faollikka ega bo‘lgan nanozarrachalar hosil bo‘lishiga yordam beradi”.

2-rasmda yuqorida tavsiflangan turli xil usullar bilan hosil bo‘lgan tabiiy va Bi-SPCE elektrodlarida -0,7 V, -1,0 V va -1,4 V qo‘llaniladigan potenciallarda, murakkab tekislikda (i) grafikalar shaklida va (ii) fazoviy qism bilan, elektrokimyoviy impedans spektrlari ko‘rsatilgan (Nekvist godogrammasi).

-0,7 V spektrlari barchasi o‘xshash, in situ qo‘llaniladigan vismut plyonkasi eng yuqori impedansga ega, faol elektrod uchun esa eng past qiymatlarga ega. Plyonkani shakllantirish usullari o‘rtasidagi farqlar -1,0 V da aniqroq bo‘ladi, ehtimol bu oz miqdordagi vodorodning chiqarilishini aks ettiradi. -1,4 V kuchlanishda, atsetat bufer eritmasida vodorodning chiqishi sezilarli darajada osha boshlagan joyda, impedans qiymatlari ancha past bo‘ladi. Vismut plyonkalari

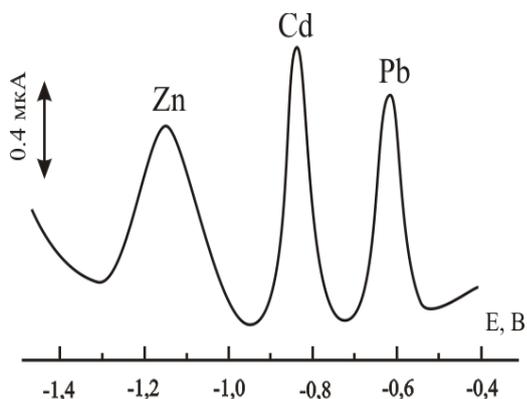
galvanostatik yoki potensialni aylantirish orqali doimiy potensialda hosil bo'lgan plyonkalardan sezilarli darajada farq qiladigan spektrlarga ega. Shunga o'xshash xulosa elektrokimyoviy tizim impedansining o'zgaruvchan kuchlanish chastotasining logarifmiga bog'liqligini ko'rsatadigan Bode koordinatalarida impedans grafiklarini taqdim etishda ham amalga oshirilishi mumkin.



2-rasm. Elektrokimyoviy impedans spektrlari: kompleks tekislikda (●) va doimiy potensialda hosil bo'lgan vismut plyonkalarida ex-itu (■) va in-situ (◇), siklik potensial (Δ) va galvanostatik (▲). Fon elektrolitlari 0,1 M natriy-asetat buferi, pH 4,5.

To'rtinchi "Vismut bilan modifikatsiyalangan screen printed elektrodlarining analitik qo'llanilishi" bobida Zn(II), Cd(II), Pb(II), Se(IV), U(VI) ionlari ishtirokida tabiiy va Bi-SPCE ning elektrokimyoviy xususiyatlarini o'rganish natijalarini beradi.

3-rasmda Zn(II), Cd(II), Pb(II) ionlari aralashmasining voltamperogrammasi ko'rsatilgan. Shu bilan birga, in situ usulida olingan Bi-SPCE dan foydalanish aniqlangan tarkiblarning chiziqli diapazoni va aniqlash chegarasi nuqtai nazaridan afzalroqdir (1- jadval).



3-rasm. Bi-SPCE da kvadrat to'liqinli anod inversion voltamperometriyasi

natijasida olingan Zn(II), Cd(II), Pb(II) ionlari aralashmasining har biri 10 μg/l bo'lgan voltamperogrammasi.

Vismutni in situ qo'llab olingan natijalar (1-jadval) (Zn bundan mustasno) yaxshiroq bo'ldi, bu erda takrorlanuvchanlik 90-95% ni tashkil etdi, kuchlanish esa -1,4 V (nisb. Ag/AgCl). Bunda ta'rif sezgiriligining va birinchi navbatda Zn(II) cho'qqisining yo'qolishi kuzatildi.

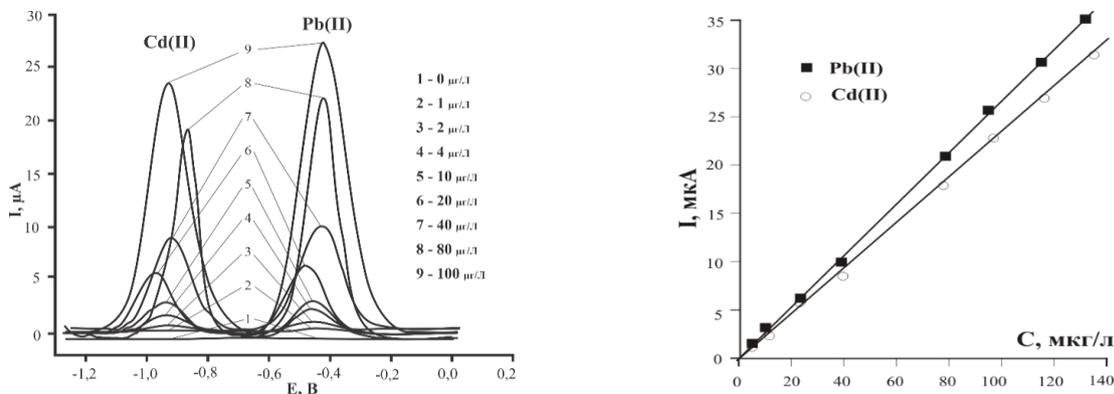
1-jadval

Ex-situ va in situ usullari bilan olingan Bi-SPCE yordamida Zn(II), Cd(II), Pb(II) ionlarini aniqlash natijalari

Modifikatsiyalash usuli	Ion	Chiziqli diapazon (μM)	Aniqlash chegarasi (μM)
Doimiy potensialda ex situ	Zn(II)	0.04 - 0.60	0.020
	Cd(II)	0.05 - 0.35	0.020
	Pb(II)	0.02 - 0.20	0.011
Doimiy potensialda in situ	Zn(II)	0.07- 0.60	0.030
	Cd(II)	0.04- 0.35	0.010
	Pb(II)	0.02 - 0.20	0.010

*Shartlar: fon elektroliti 0,1 M natriy-asetat buferi, pH 4,5; nisbatan to'yingan Ag/AgCl elektrodining -1,4 V konsentratsiya potentsiali; vaqti 90 s; amplitudasi +20mV, skanerlash tezligi 20 mV/s.

Eksperimental ravishda, eng yuqori tok ham, potensial ham Zn, Cd va Pb kontsentratsiyasiga qarab Bi-SPCEga o'zgarishi aniqlandi. Past konsentrat-siyalarda cho'qqi oqimi konsentratsiyaga mutanosib ravishda 40 µg/l ga ko'tariladi har bir metall ioni (ya'ni ~ 0,615µM Zn, 0,357 µM Cd va 0,192 µM Pb) va cho'qqi potentsiali Zn (-1,12 V) uchun deyarli o'zgarmaydi, lekin Cd uchun kamroq salbiy potensial qiymatlariga o'tadi (-0,81 dan -0,79 V gacha) va Pb (Ag/AgCl bilan solishtirganda -0,63 dan -0,60 V gacha).(4-rasm).



4-rasm. Analitik signalning model eritmalaridagi ortib borayotgan Cd²⁺ va Pb²⁺ tarkibiga bog'liqligini ko'rsatadigan voltamperogrammalar va kalibrlash grafigi.

Shartlar: E elektr.= -1,4 V; to'plash vaqti 90 s.; potentsialni tozalash tezligi v= 50 mV/s.

R² regressiya koeffitsiyenti 0,98 dan kam bo'lmagan kalibrlash grafigining chiziqchiligi quyidagicha kuzatilgan: Cd²⁺ ionlari uchun 10-110 mkg/dm³ diapazonida va Pb²⁺ ionlari uchun 10-160 mkg/dm³ konsentratsiyalar diapazonida. Tahlil natijalarining to'g'riligi "kiritildi-topildi" usuli va model (kalibrlash) eritmasida individual ionni aniqlashda R ning foizini topish orqali o'rganildi. R% qiymati tahlil qilingan eritmadagi Cd(II) va Pb(II) ionlarining tarkibiga qarab 91 dan 106% gacha bo'lgan.

2-jadvalda. haqiqiy ob'yektlarda Cd²⁺ va Pb²⁺ ionlarini aniqlash natijalari inversion anod voltammetriyasi va atom yutilish spektrometriyasining ikkita mustaqil usul bilan berilgan.

2-jadval.

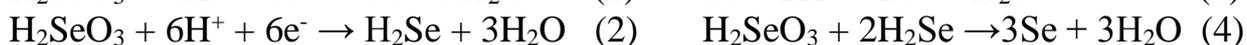
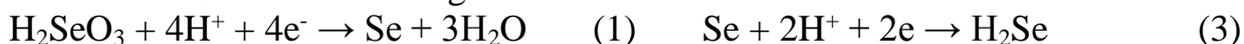
Suvdagi Cd²⁺ va Pb²⁺ ionlarini inversion-voltamperometrik aniqlash natijalari (n = 5; P=0,95; F_{jad.}= 6,4; t_{jad.}=2,31)

Aniqlanadigan ion	Qo'shimcha mkg/dm ³	IVA bilan aniqlangan Bi- SPCE		AAS usuli bilan aniqlangan		F _{taj.}	T _{taj.}
		Topildi, mkg/dm ³	S _r	Topildi, mkg/dm ³	S _r		
Sanoat chiqindi suvlari							
Cd	0	6.80±0.44	0.05	7.00±0.25	0.04	1,6	0,4
	10	16.30±0.68	0.04	17.10±0.36	0.04		
	20	27.10±0.82	0.04	27.50±0.70	0.03		
Pb	0	-	-	0.72±0.06	0.04	2,2	0,56
	10	10.60±0.07	0.01	11.23±0.07	0.01		
	20	19.40±0.06	0.01	20.20±0.06	0.01		

Sun'iy suv havzasidan suv namunasi							
Cd	0	-	-	1,60±0,05	0,02	2,1	0,62
	10	12,02±0,08	0,02	11,90±0,07	0,03		
	20	22,02±0,09	0,02	21,80±0,07	0,03		
Pb	0	30,47±0,48	0,01	29,80±0,32	0,01	2,6	0,32
	10	40,28±0,41	0,03	40,1±0,33	0,01		
	20	50,45±0,70	0,01	51,20±0,60	0,01		
Ichimlik suvi							
Cd	0	-	-	0,52±0,05	0,04	2,0	0,90
	10	10,72±0,06	0,04	9,78±0,07	0,05		
	20	20,56±0,07	0,05	19,32±0,05	0,05		
Pb	0	9,19±0,46	0,04	8,98±0,28	0,03	2,4	0,69
	10	19,32±0,30	0,01	19,22±0,24	0,01		
	20	29,68±0,70	0,02	28,92±0,24	0,06		

Selen (IV)ni inversion voltamperometriya usuli bilan screen printed elektrod-lari yordamida aniqlash. Se(IV)ning fazodagi tabiiy elektrokimyoviy harakati.

Indikator elektrodida sodir bo'ladigan elektrokimyoviy jarayonlarni tavsiflashda biz kislotali muhitda (1) va (2) tenglamalar bilan tavsiflangan elektroliz oldidan qo'llaniladigan potensialga qarab Se (IV)ning qaytarilishi ikki xil yo'l bilan sodir bo'lishi mumkinligini ko'rdik.



Bunday holda, tenglama bo'yicha (2) reaksiya (1) reaksiyaning to'g'ridan-to'g'ri natijasidir, so'ngra selen (3) reaksiya bo'yicha Se^{2-} ga qaytariladi.

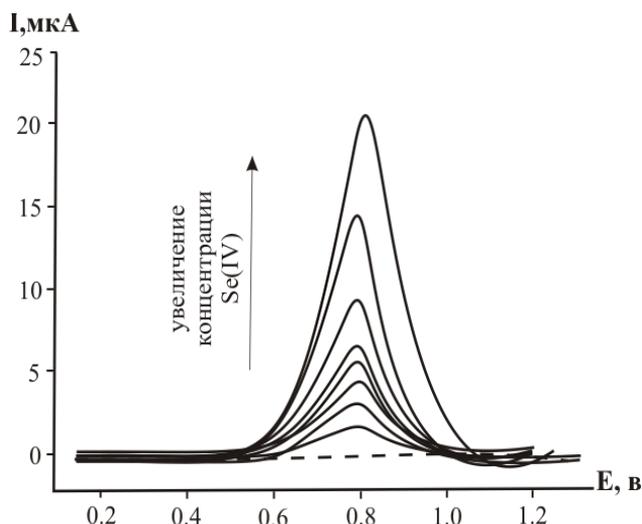
Qaytarilish reaksiyasi uchun yuqori potenciallar tanlanganda (odatda ishlatiladigan taqqoslash elektrodiga qarab 0,0 V dan -0,4 V gacha), (1) tenglama kuzatiladi. Ko'proq elektromanfiy potenciallar (2) va (3) tenglamalarda tasvirlangan reaksiyalar bo'yicha H_2Se hosil bo'lishi afzal ko'riladi. Bunga qo'shimcha ravishda, vodorod sulfidi kislotali muhitda selenit kislota ishtirokida konproporsiya reaksiyasiga kirishishi ma'lum (4).

0 dan -0,4 V gacha bo'lgan potenciallar bilan analitik signal juda kichik va faqat -0,6 V atrofida o'zini namoyon qila boshlaydi, bu shubhasiz optimaldir. Vaqt ortishishi bilan to'planish analitik signalning ko'payishi ham kuzatiladi, ammo bu erda (1-4) tenglamalarga muvofiq reaksiyalarning mumkin bo'lgan jarayoni haqida unutmazlik kerak. Shuning uchun optimal yig'ish vaqti 90-120 soniya bo'lishi mumkin.

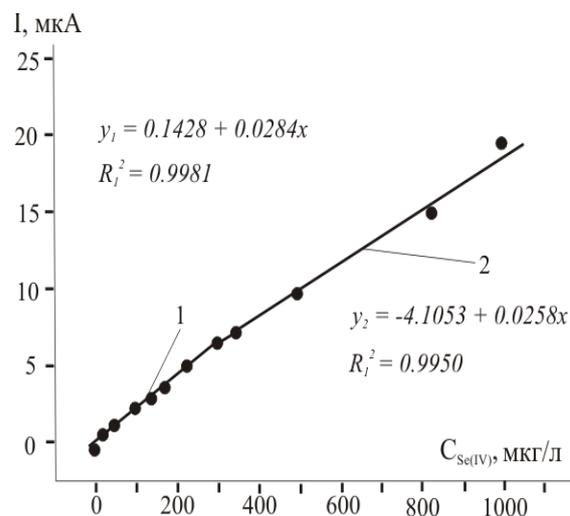
5-rasmda turli Se(IV) konsentratsiyalari uchun voltamperogrammlar va (rasm.6.)da tegishli kalibrlash grafigini ko'rsatilgan.

Ushbu sharoitda olingan barcha voltamperogrammlarda 0–1000 $\mu\text{g/l}$ Se(IV) konsentratsiyalar oralig'ida +0,8 V atrofida Se(IV) elektroksidlanishining aniq cho'qqisi kuzatiladi. Kalibrlash grafigini sinchkovlik bilan tahlil qilish (rasm.10) anod cho'qqisi oqimining Se(IV) konsentratsiyasiga bog'liqligining ikkita chiziqli qismi mavjudligini ko'rsatadi. Ulardan birinchisi $R^2=0.992$ bilan 10 -250 $\mu\text{g/l}$ oralig'ida, ikkinchisi $R^2=0.984$ bilan 1000 $\mu\text{g/L}$ Se(IV) gacha kuzatiladi. Shu bilan

birga, birinchi chiziqli diapazondan foydalangan holda hisoblangan Se (IV) ning aniqlash chegarasi (3σ) $4,4 \mu\text{g/l}$ ga to'g'ri keladi, bu esa elektrod bir martalik ishlatilganda ham, elektrokimyoviy yacheykaga standart qo'shimchalar kiritilganda ham ichimlik suvi tahlilida SPCE dan foydalanish imkonini beradi.



5-rasm. 0,1 M HClO₄ da Se (IV) (0-1000 μg/l) kontsentratsiyasining ortishi bilan SPCE ning voltamperometrik javobi. Cho'kma potentsiali: -0,6 V; $\tau = 120$ s. Skanerlash tezligi: 50 mV/s.



6-rasm. 0,1 mol/l HClO₄ eritmasiga Se(IV) (10-1000 μg/l) qo'shilishiga mos keladigan kalibrash grafi. Cho'kma potentsiali: -0,6 V; $\tau = 120$ s. Skanerlash tezligi: 50 mV/s.

3-jadvalda qo'shimcha usullar bilan SPCE bilan ichimlik suvi namunalarida Se (IV) voltamperometrik aniqlash natijalari keltirilgan.

3-jadval.

Ichimlik suvi namunalarida Se (IV)ni screen printed elektrodlari yordamida qo'shimcha usullar bilan inversion voltamperometrik aniqlash natijalari (P=0,95; n=3)

N _o /N _o	Qo'shimcha Se(IV), μg/l	VA aiqlash	Recovery (%)	«FLYUORAT®-02» bilan florimetrik aniqlash
Namuna №1	0	4.32±0.32	-	-
	10	14.05±10.94	94	14.64±0.49
	20	24.05±10.94	93,75	24.64±0.49
Namuna №2	0	3.03±1.02	-	-
	10	13.37±0.80	111	13.82±1.03
	20	23.17±0.80	105	25.82±1.03
Namuna № 3	0	6.18±0.43	-	-
	10	16.02±0.56	97,5	17.15±1.05
	20	26.34±0.56	102,6	27.15±1.05
Namuna № 4	0	-	-	-
	10	10.6±0.35	106	-
	20	20.6±0.35	106	-

Ishlab chiqilgan usul ba'zi oziq-ovqat va o'simlik manbalari va vitamin komplekslari tarkibidagi selen tarkibini aniqlashda qo'llanilgan. Natijalar 4 va 5-jadvalda keltirilgan.

4-jadval

Voltamperometrik usulda oziq-ovqat mahsulotlarida selenni aniqlash natijalari

Mahsulot nomi	Tarkibi 100 g, (µg)	Sr, %
Tozalangan yong'ochlar	1326,24 ± 24,30	7,10
Bug'doy (don)	76,26 ± 2,80	2,80
Grechka	82,60 ± 2,24	5,20
Baliq (sazan)	68,40 ± 1,82	1,90
Tovuq jigari	60,84 ± 1,22	5,70
Qisqichbaqalar	56,52 ± 2,14	2,30
Kungaboqar urug'lari	53,42 ± 2,21	2,70
Go'sht (mol go'shti)	27,82 ± 0,54	1,57
Bug'doy noni	21,42 ± 0,34	2,85
Javdar-bug'doy noni	19,34 ± 0,28	3,13
Tovuq tuxumlari (µg/dona.)	15,22 ± 2,04	7,10
Bedana tuxumlari (µg/dona.)	29,24 ± 2,64	2,80

5-jadval.

O'simlik mahsulotlari va vitamin qo'shimchalarida selenni voltamperometrik usul bilan aniqlash natijalari

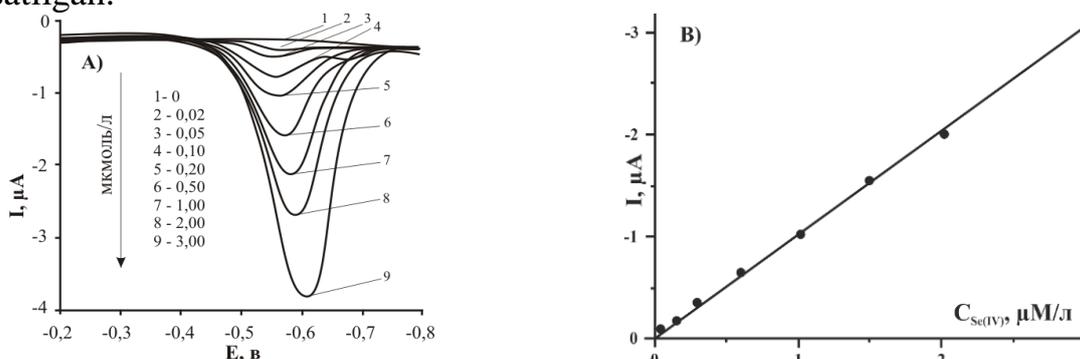
Namuna (Se tarkibi. µg/100 g)	Aniqlangan Se, µg./100 g	Sr, %
Yashil yong'och qobig'i		
Namuna 1	1405,5±0,4	7,10
Namuna 2	1413,3±0,5	2,80
Qo'ziqorin (quruq massa)		
Oq qo'ziqorin (quruq massa)	131,6±0,3	5,10
Oq qo'ziqorin (quruq massa)	134,6±0,2	1,90
Kokos		
Namuna 1	14,5±0,3	5,70
Namuna 2	14,2±0,2	2,30
Tansy (gullari)		
Namuna 1	7,3±0,2	2,70
Namuna 2	6,8±0,4	3,50
Vitamin mahsulotlari		
VITRUM (20 µg 1 tabl)	18,2±0,2	2,85
Selenium (Yeast Free), 200 µg/tabl.	196,8±2,46	1,25
Komplivit-selen 70 µg / kapsula	66,4±1,18	1,80
Selen-aktiv, 50 µg/tabl	49,5±3,8	7,6

Vismut plyonkasi bilan modifikatsiyalangan screen printed elektrodi yordamida Se(IV)ni voltamperometriya usuli bilan potensial katod mintaqasida aniqlash.

Vismut konsentratsiyasi va 10 mkg/l selendagi eng yuqori oqim o'rtasidagi bog'liqlikni o'rganish uchun analitdagi vismut miqdori $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l dan $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l gacha bo'lgan konsentratsiyalar oralig'ida o'zgarib turdi. Yuqoridagi bog'liqlikni o'rganar ekanmiz, vismut konsentratsiyasining $2,5 \cdot 10^{-5}$ – $5,0 \cdot 10^{-5}$ mol/l gacha oshishi bilan oqim oshganini va yuqori konsentratsiyalarda kamayganini ko'rish mumkin. Bundan tashqari, selenni -1,6V nis. Ag/AgCl da elektrocho'ktirish 30s to'plash vaqtida analitik signal eng katta bo'lishi aniqlandi.

Biz dastlabki ma'lumotlarni katod oqimining eng yuqori qiymatining Se(IV) ionlari konsentratsiyasiga bog'liqligini kalibrlash jadvalini tuzish uchun qabul qilgan edik.

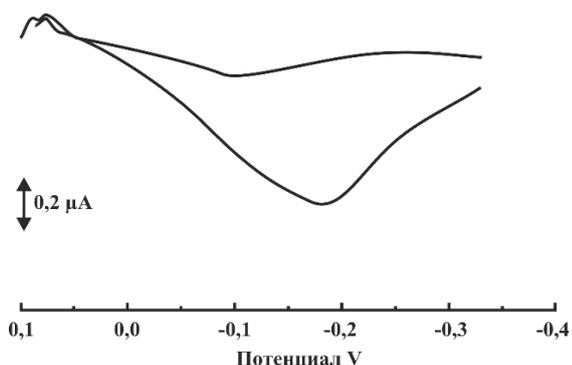
7-rasmda ushbu bog'liqlik ko'rsatilgan va Se(IV) da kalibrlash grafigi ko'rsatilgan.



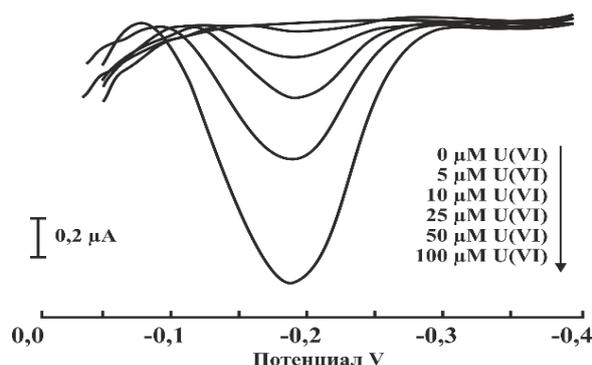
7-rasm. Bi-SPCE dan olingan fon elektrolitida Se(IV) o'z ichiga olgan(A) konsentratsiyasining ortishi va kalibrlash grafigini (B) katodli voltamperogrammalari. Screen printed elektrodleri yordamida Uran (VI)ni voltamperometriya usuli bilan aniqlash.

Ishchi elektrod yuzasini faollashtirish uchun oddiy SPCE 0,1 M H₂SO₄ da 5 daqiqa davomida 3-5 A da galvanostatik ishlov berildi va bidistillangan suv bilan yaxshilab yuvildi. Mahalliy SPCE ning bunday qayta ishlanishi grafit zarralari yuzasining qisman oksidlanishi tufayli ishchi elektrod yuzasini faollashtirishga imkon beradi, bu ularning yuzasida so'nggi karboksil guruhlarining ko'payishiga va shuning uchun ularning yuqori oksifillikka ega uranil ionlariga yaqinligiga olib keladi.

8-rasmda screen printed elektrodlarini elektrokimyoviy ishlov berishning ta'siri aniq ko'rinadi.

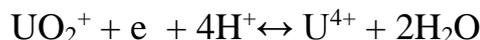
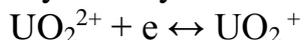


8- rasm. SPCE elektrokimyoviy sirt faollashuvining ta'siri.



9- rasm. Tok qiymatining standart eritmalar dag UO₂²⁺ konsentratsiyasiga bog'liqligi

Tayyorlangan sensor 0,1M natriy-asetat buferida pH 4,5 boʻlgan analitli elektrokimyoviy yacheykaga oʻtkazildi va 0,1-0,3V nis. Ag/AgCl oraliqʻida katod mintaqasida potensialni diferensial impulsli skanerlash 20 dan 50 mV/s gacha tezlikda amalga oshirildi. Bunday holda, elektrodda ketma-ket bir nechta elektrokimyoviy reaksiyalar sodir boʻladi:

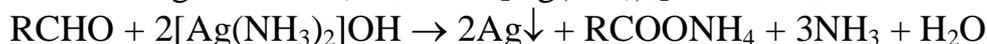
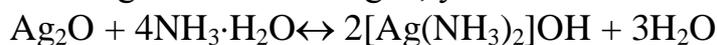


9-rasmda U(VI) tarkibidagi standart eritmalarning voltamperogrammalari koʻrsatilgan.

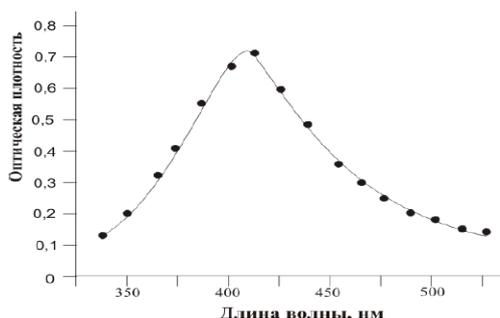
Beshinchi bob “Screen printed elektrodlarini qimmatbaho metallar nanozarrachlari bilan modifikatsiya qilish” polivinil spirti (PVS) bilan barqarorlashtirilgan kumush, oltin va marganets dioksid nanozarrachalarini olish va ular tomonidan SPCE sirtini modifikatsiya qilish usullarini ishlab chiqishga bagʻishlangan.

Kumush nanozarrachalar yordamida screen printed elektrodini modifikatsiyalash.

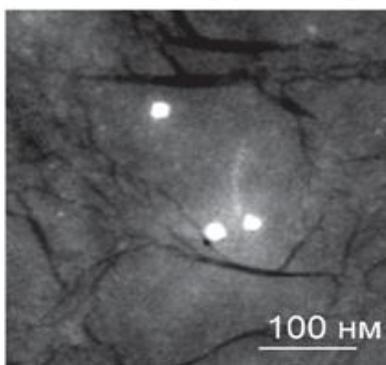
Kumush nanozarrachalarini olish uchun 16/1 markali PVS 1% eritmasi va 30 daqiqa davomida 40 kHz chastotali va 60°C haroratda ultratovushli kavitatsiya ishtirokida “kumush koʻzgu” usuli ishlatilgan, yaʼni mashhur Tollens reaksiyasi.



Kumush nanozarrachalarning olinishi spektrofotometrik, rentgen-floresan va skanerlash mikroskopi bilan tasdiqlangan. Ushbu tadqiqot natijalari 10-rasmda keltirilgan.

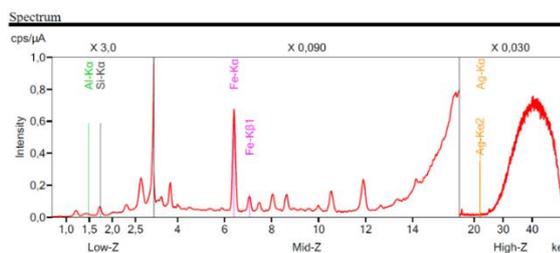


Tajribada olingan kumush nanozarrachalarning yutilish spektri.

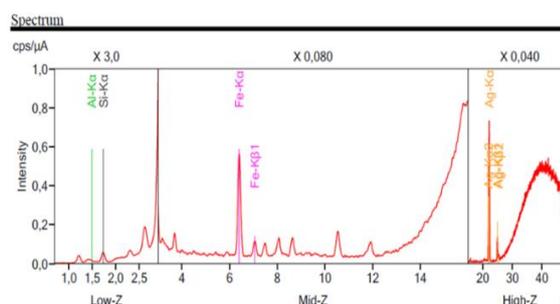


Uglerod oʻz ichiga olgan matritsada kumush nanozarrachalarning SEMdagi tasviri.

Analyzed result(FP method)							
No.	Component	Result	Unit	Stat. Err.	LLD	Element line	Intensity(cps/μA)
1	Na	ND	mass%				
2	Al	29,4	mass%	0,577	1,39	L:Al-Kα	0,22002
3	Si	63,1	mass%	0,259	0,534	L:Si-Kα	1,06307
4	Fe	7,45	mass%	0,0708	0,0594	M:Fe-Kα	0,57311
5	Mo	ND	mass%				
6	Ag	0,0265	mass%	0,0025	0,0041	H:Ag-Kα	0,01298
7	Cd	ND	mass%				
8	W	ND	mass%				



Analyzed result(FP method)							
No.	Component	Result	Unit	Stat. Err.	LLD	Element line	Intensity(cps/μA)
1	Na	ND	mass%				
2	Al	29,7	mass%	0,614	1,50	L:Al-Kα	0,20544
3	Si	62,5	mass%	0,273	0,580	L:Si-Kα	0,97002
4	Fe	6,19	mass%	0,0681	0,0626	M:Fe-Kα	0,42541
5	Mo	ND	mass%				
6	Ag	1,58	mass%	0,0179	0,0052	H:Ag-Kα	0,70125
7	Cd	ND	mass%				
8	W	ND	mass%				



10-rasm. “Yashil” usul bilan olingan kumush nanozarrachalarning xususiyatlari.

Olingan kolloid eritmaning spektri kumush nanozarrachalar hosil bo'lishining isboti bo'lishi mumkin. Kumush nanozarrachalarning o'ziga xos xususiyati elektromagnit nurlanish bilan kuchli ta'sir bo'lib, u ko'rinadigan hududda yoki unga tutash yaqin UB mintaqasida sirt plazmon rezonansining (SPR) keng tasmasi sifatida namoyon bo'ladi. 400 nm yaqinidagi spektral maksimal izolyatsiya qilingan va kuchsiz o'zaro ta'sir qiluvchi kumush nanozarrachalarning SPR ga to'g'ri keladi.

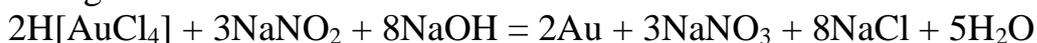
Shu bilan birga, polivinil spirtida kumush ionlarining dastlabki konsentratsiyasining oshishi maksimal yutilish miqdorini 410 dan 460 nm gacha siljitishi qayd etildi, bu sintez qilingan nanozarrachalarning chiziqli o'lchamlari o'sishi va ularning polidispersligi oshganligini ko'rsatishi mumkin. Zarrachalarning o'lchamlari bo'yicha taqsimlanishini tahlil qilish shuni ko'rsatdiki, olingan kumush gidrozollar ko'p sonli mayda – 10 dan 20 nm gacha va juda katta 100 nm dan ortiq zarralar va agregatlar mavjudligi bilan ajralib turadi.

RFA rasmidagi spektrlardan kumush energiyasiga mos keladigan chiziqlar intensivligining 50 baravar ko'payishi (rasm.10 b) va uning 0,02 dan 1,58% gacha bo'lgan massa ulushi kumush zarralari bilan uglerod-grafit elektrodining mikro/nano modifikatsiyasini isbotlashi mumkin. Olingan kumush nanozarrachalarning o'rtacha olchami 50 nm dan biroz kattaroq va kub shaklida bo'ladi.

Olingan kumush gidrozol polivinil spirtida spce ishchi elektrodining yuzasiga shpris (10 μ l) bilan tomizilgan va erituvchi to'liq bug'lanib ketguncha qoldirilgan.

Screen printed elektrodini oltin nanozarrachalar bilan modifikatsiyalash.

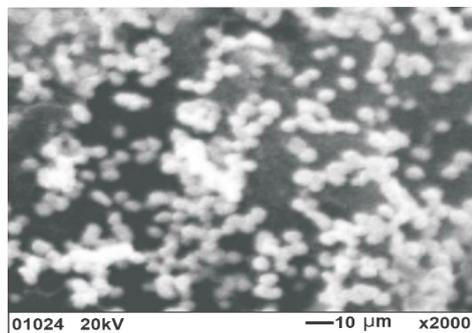
40°C da 1% PVS ishqoriy muhitda natriy nitrit bilan kislotadan oltinni qayta-rish va ultratovush yordamida oltin nanozarrachalarini olish uchun foydalanilgan:



Oltin nanozarrachalarning paydo bo'lishi kolloid eritmaning rangi pushti rangga o'zgarganidan dalolat beradi. Olingan kolloid eritma spce ishchi elektrodining yuzasiga surtilgan va quritilgan.

Olingan oltin plyonkani mustahkamlash uchun SPCE voltamperometrik analizatorga ulangan va 0,2M HCl da 25-30 mV/s tezlikda -0,2 V dan -1,6 V gacha Ag/AgCl potensialini bir necha marta (15-20 marta) skanerlash amalga oshirilgan.

SEM polivinil spirtidagi kolloid eritmalardan oltin mikronanozarrachalar bilan modifikatsiyalangan screen printed elektrodining sirt tasviri 11-rasmda ko'rsatilgan.



11-rasm. SEM Au nanopartikullari bilan modifikatsiyalangan fazoviy sirt tasviri

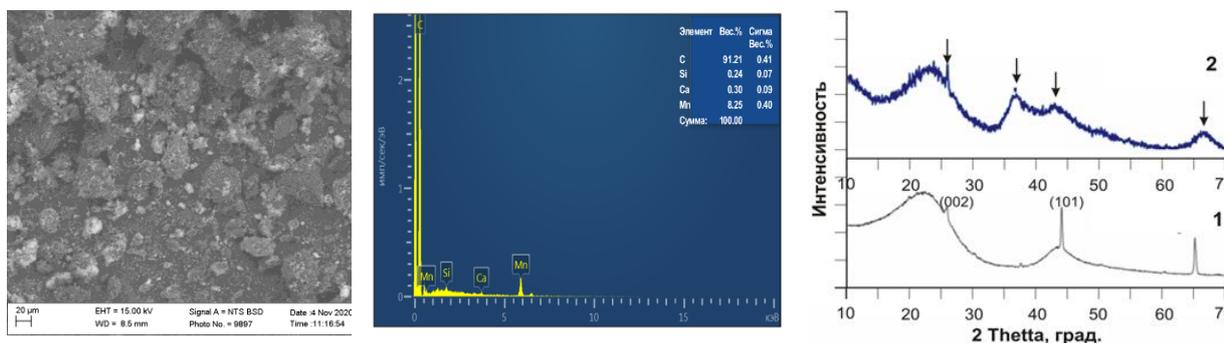
MnO₂ nanozarrachalari bilan screen printed elektrodini modifikatsiyalash

Sanokimyoviy jarayonlar va polivinil spirti bilan stabilizatsiya yordamida nisbatan bir hil dispersiyaga ega bo'lgan metall nanozarrachalarni olishning tavsiya etilgan usuli oddiy va ko'p funkSIONALdir, shuning uchun biz MnO₂

nanozarrachalarini sintez qildik va ularni SPCE bilan modifikatsiya qildik. Uglorodli materiallarning bunday modifikatsiyasi katalitik javob bilan voltamperometrik sensorlarni olish va ularni ko'plab tabiiy ob'ektlarga kiritilgan vodorod peroksid, askorbin kislotasi, riboflavin va boshqa organik birikmalarni tahlil qilishda qo'llash imkonini beradi. MnO_2 nanozarrachalarini olish uchun ishlatilgan reaksiya: $3MnCl_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + 2KCl + 4HCl$

150 ml stakanda 20 ml kaliy permanganat $10^{-3}M$ konsentratsiyasi bilan aralashtirildi, u standart reaktiv eritmasini fiksatoridan va 30 ml marganets xloriddan suyultirish natijasida olingan, 1% PVS eritmasida bir xil konsentratsiyaga ega. Olingan aralashma 40 kGs ultratovushli hammomda $40^{\circ}C$ da 30-45 daqiqa davomida aytili. PVS tarkibidagi marganets dioksidining kolloid eritmasi SPCE ishchi elektrodining yuzasiga surtilgan va infraqizil chiroq ostida quritilgan.

Energiya dispersiyasini tahlil qilish bilan skanerlash mikroskopida olingan marganets dioksid bilan modifikatsiyalangan SPCE mikrotasvirlari 12-rasmida keltirilgan.

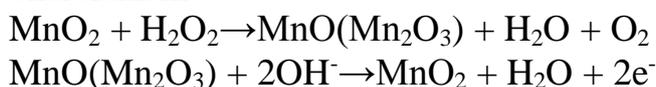


12-rasm. MnO_2 bilan modifikatsiyalangan spce sirtining SEM tasviri va rentgenogrammasi

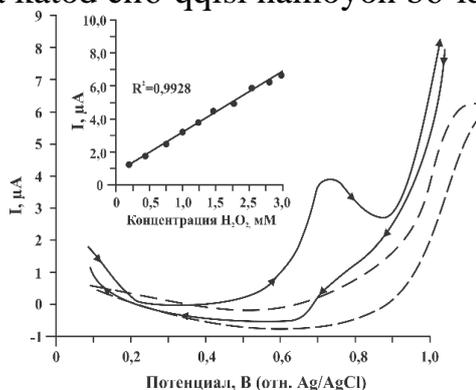
MnO_2 nanozarrachalar bilan modifikatsiyalangan SPCE ishtirokida H_2O_2 ning elektrokimyoviy xatti-harakatlarini o'rganib chiqildi. SVA $-0,1 -1,0 V$ oralig'ida turli xil pH qiymatidagi bufer eritmalarida turli xil potentsiallarni skanerlash tezligida olingan.

SVA anoddagi cho'qqisi (rasm. 13) vodorod peroksid uchun $Ag/AgCl$ elektrodiga nisbatan $+0,70 V$ da, $+0,64 V$ da esa katod cho'qqisi namoyon bo'ldi.

Ushbu jarayonning mumkin bo'lgan elektrokatalitik mexanizmini quyidagi bosqichlar bilan tavsiflash mumkin: vodorod peroksidning kompozit elektrodga adsorbsiyasi; MnO_2 yuzasida vodorod peroksidning katalitik parchalanishi, natijada Mn (IV) oksidlanish darajasi Mn (II) yoki Mn (III) ga kamayadi; Mn (II) yoki Mn (III) ning MnO_2 ga keyingi oksidlanishi:



Ushbu reaksiyalar tez bo'lganligi sababli, parallel oqim H_2O_2 siz elektrod yuzasida $MnO(Mn_2O_3)$ oksidlanish oqimidan ancha yuqori. Shuning uchun MnO_2

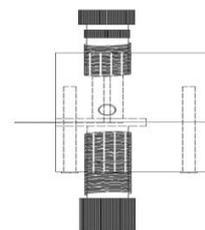


13-rasm. MnO_2 -SPCE da pH 6,8 (egrilik nuqtasi) va $0,05 mM H_2O_2$ eritmasida fosfat buferida SVA. Skanerlash tezligi $50 mV/s$.

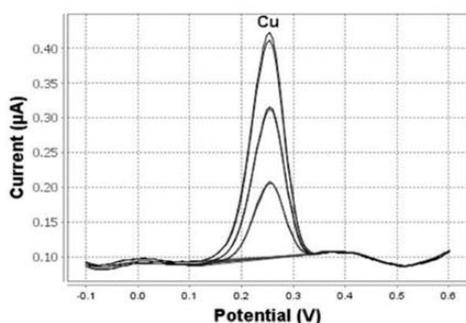
nanozarrachalari H_2O_2 va ishchi elektrod o'rtasida elektron uzatish vositachisi vazifasini bajaradi. MnO_2 -SPCE turli elektrolitlarda elektro-katalitik faolligni ko'rsatdi (pH 4,01-9,18), lekin pH 7,2 -7,4 da yuqori cho'qqi oqimi kuzatildi va pH pasayishi, tepalik potentsiali ijobiy potensial mintaqaga o'tdi. Elektrod signalining chiziqli javobi H_2O_2 0,05 – 3,0 mM konsentratsiya oralig'ida kuzatiladi. 3σ uchun hisoblangan aniqlash chegarasi 0,01 mM.

Oltinchi bobda “**Mikrofluid tizimlar asosida atrof-muhit ob'yektlarini in situ monitoring qilish uchun analitik platformani yaratish**” SPCE uchun ishlab chiqilgan oqim-in'yeksiya sensorining dizayni va analitik tizimdan namuna olish joyida va real vaqtda tahlil qilish uchun foydalanish misollari (14-rasm) va undan foydalanish misollari (rasm.15-18) keltirilgan.

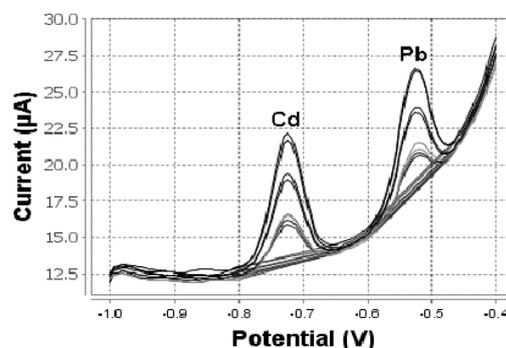
Bunday tizimlar, ayniqsa, qaror qabul qilish uchun cheklangan vaqt ajratilganda, texnogen favqulodda vaziyatlar yuzaga kelganda talabga ega. Namuna olish joyida tahlil qilishning yana bir afzalligi bu turli xil tabiiy-iqlimiy va vaqtinchalik ta'sirlarga (namunaning eskirishi, gidroliz jarayonlari va boshqalar) ta'sir qilishi mumkin bo'lgan namunaning yaxlit tarkibini saqlab qolish qobiliyatidir.



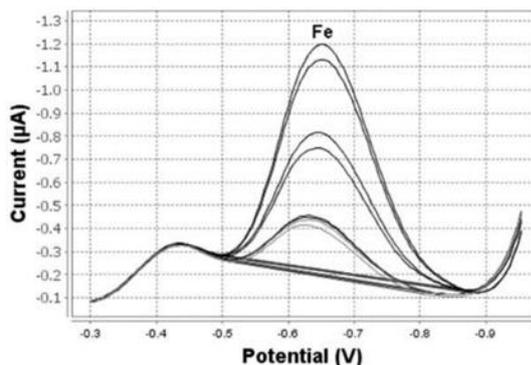
14-rasm. Oqim va in'yeksiya sensori diagrammasi.



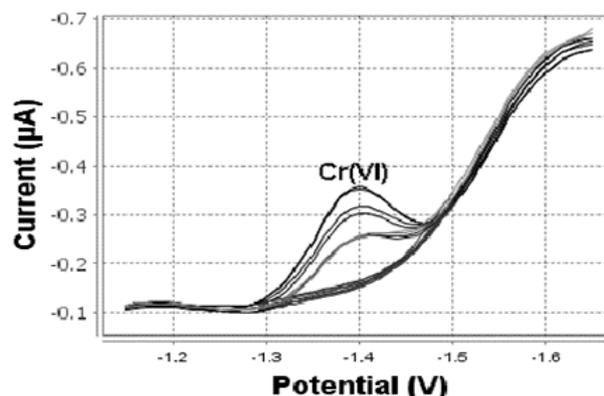
15-rasm. 0,2 M HCl muhitida Hg-SPCEda Cu^{2+} ionlarining anodli IVA. Shartlar: to'plash vaqti 30 s., to'plash potentsiali -0,5 V; tozalash tezligi 50 mV/s. Ep. = + 0,25 V.



16-rasm. Bi-SPACE da Cd^{2+} va Pb^{2+} ionlarining anod DP. Shartlar: to'plash vaqti 30 s., to'plash potentsiali -1,1 V, tozalash tezligi 25 mV/s. Cd^{2+} va Pb^{2+} ionlari uchun Ep = -0,72 V va -0,52 V. $C_{min.} = 10$ mkg/l.



17-rasm. PVS muhitida Au -SPCE da Fe^{3+} ionlarining katod DP. Shartlar: to'plash vaqti 30 s., to'plash potentsiali 0 V; tozalash tezligi 25 mV/s diapazonda -0,3 ÷ -0,95 V. Ep. - 0,68. $C_{min.} = 10$ mkg/l.



18-rasm. PVS muhitida Au-SPCE da Cr^{6+} ionlarining katod DP. Shartlar: to'plash vaqti 30 s., to'plash potentsiali -1,2 V; tozalash tezligi 25 mV/sek. Ep.- 1,40 V.

6-jadvalda Zaravshon daryosi suvlarida og‘ir metall ionlarining bir martalik o‘lchovlari natijalari keltirilgan, dalada, to‘g‘ridan-to‘g‘ri namuna olish joyida o‘tkazilgan.

6-jadval.

Zaravshon daryosidagi og‘ir metall ionlari miqdorini dalada o‘lchash natijalari

Aniqlangan ion	Ruxsat etilgan maksimal konsentratsiyalar, $\mu\text{g/l}$	Topildi $\mu\text{g/l}$
Cu(II)	1000	23,2
Pb(II)	10	34,8
Cd(II)	1	13,5
Cr(VI)	50	68,3
Bi (III)	100	<0.1
Tl(III)	0,1	0,08
As (III)	10	29.65
Fe (III)	300	38,3

Olingan natijalardan ko‘rinib turibdiki, Zaravshon daryosi suvidagi Pb(II), Cd(II), Cr(VI) va As(III) ionlarining miqdori ichimlik suvi uchun ruxsat etilgan maksimal konsentratsiyadan oshib ketgan, bu esa iste‘molchilarga suv ta‘minoti tarmog‘ini yetkazib berish uchun manba suvini tayyorlash uchun ma‘lum kuch va vositalarni talab qiladi.

XULOSALAR

1. Ilk bor zamonaviy instrumental tahlil usullaridan foydalangan holda modifikatsiyalangan screen printed elektrodleri (SPCE) bo‘yicha tadqiqotlar kompleksi o‘tkazilgan.

2. Bi, Ag, Au va MnO_2 nanozarrachalarini polivinil spirti (PVS) va 40 kHz chastotali ultratovush ta‘siri va faollashuv vaqti 30 min. ishtirokida sintez qilish texnologiyalari ishlab chiqilgan. Elektron mikroskopiya, rentgen-dispersiyani tahlil qilish va impedans spektroskopiyasi usullaridan foydalangan holda sintez qilingan nanozarrachalarning zol va SPCE yuzasida tarqalishi o‘rganildi. PVS va UT ning barqarorlashtiruvchi ta‘siri o‘rnatildi, bu o‘rtacha 20-25 nm bo‘lgan Ag, Au, MnO_2 sintez qilingan nanozarrachalari dispersiyasining sezilarli darajada pasayishiga olib keladi.

3. SPCE sirtini vismut plyonkasi bilan modifikatsiyalash misolidan foydalanib, vismutni cho‘ktirish eng yaxshi analit eritmasidan in situ usuli bilan, aniqlangan og‘ir metall ionlari va qo‘llaniladigan potensial -1,4 V bilan birgalikda amalga oshirilishi aniqlandi. Bu 1 mGs dan 0,5 mHz gacha bo‘lgan chastota diapazonida Nekvist va Bode koordinatalarida godogrammalar qurilishi bilan impedansning spektroelektrokimyoviy tadqiqotlari bilan tasdiqlangan.

4. Bi, Ag, Au va MnO_2 SPCE nanozarrachalari bilan modifikatsiyalangan mahalliy va elektrokimyoviy xususiyatlari turli xil Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Se^{4+} , UO_2^{2+} va H_2O_2 ionlari ishtirokida o‘rganilgan va ushbu ionlarni 10 $\mu\text{g/l}$ va undan past darajada nisbiy xato bilan 12% gacha aniqlash IVA usullari ishlab chiqilgan.

5. Bir qator og‘ir metall ionlarini voltamperometrik aniqlash uchun SPCE sensorlari bilan oqim-in‘yeksiya mikro yacheykasi ishlab chiqilgan bo‘lib, ular 0,1 ml hajmdagi namunalarni o‘lchashga imkon bergan.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.03/30.12.2019.К.02.05 ПО ПРИСВОЕНИЮ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ САМАРКАНДСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ
УНИВЕРСИТЕТЕ им. ШАРОФА РАШИДОВА**

**САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. ШАРОФА РАШИДОВА**

ИСАКОВА ДИЛНОЗА ТОШЕВНА

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ
ОБЪЕКТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ SCREEN-
PRINTED ЭЛЕКТРОДОВ**

02.00.02 – Аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА
ФИЛОСОФИИ (PhD) ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за номером B2022.2.PhD/K482.

Диссертация выполнена в Самаркандском государственном университете.
Автореферат диссертации на узбекском, русском и английском (резюме) языках размещен на веб-странице по адресу (www.samdu.uz) и информационно-образовательном портале «ZiyoNET» по адресу (www.ziyo.net.uz).

Научный руководитель

Аронбаев Сергей Дмитриевич
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Султонов Марат Мирзаевич
доктор химических наук, профессор

Кутлимуратова Нигора Хакимовна
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация:

Институт общей и неорганической химии
Академии Наук РУз

Защита диссертации состоится «25» октябрь 2024 г., в 10⁰⁰ часов на заседании Ученого совета PhD.03/30.12.2019.K.02.05 при Самаркандском государственном университете по адресу: 140104, Самарканд, Университетский бульвар, 15, Химический факультет, аудитория № 305. Тел.: +99866)239-12-47, факс: (0366) 239-11-40; E-mail: devonxona@samdu.uz.

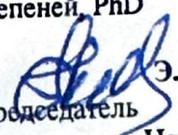
Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Самаркандского государственного университета за № 96, с которой можно ознакомиться в ИРЦ СамГУ (Фундаментальная библиотека СамГУ). Тел.: (+99866) 239-11-51.

Автореферат диссертации разослан «14» октябрь 2024 г.
(реестр протокола рассылки № 9 от «14» октябрь 2024 г.)




А.М. Насимов
Председатель научного совета
по присуждению ученых
степеней, д.т.н., профессор


Ж.Р. Узоков
Ученый секретарь научного
совета по присуждению ученых
степеней, PhD


Э. Абдурахманов
Председатель научного
семинара при Научном совете по
присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире из года в год наблюдается ухудшение качества окружающей среды, вызванное влиянием техногенных и антропогенных факторов и их влиянием на здоровье человека. Эта проблема приобретает глобальный характер, что настоятельно требует проведения систематического мониторинга техногенных и антропогенных загрязнений окружающей среды, в частности тяжелых токсичных металлов.

В мире научные центры разработали ряд методов управления, таких как новые типы оптической и атомной абсорбционной спектроскопии (AAS), индуктивно-связанной плазменной эмиссионной спектроскопии (ICP-OES), индуктивно-связанной плазменной масс-спектрометрии (ICP-MS) в комбинации масс-спектропии газовой и жидкостной хроматографии, а также ряд методов обнаружения ионов тяжелых металлов с их использованием. проводится ряд научных исследований. В связи с этим проводится ряд работ по разработке электродов с такими характеристиками, как селективность, чувствительность, простота и низкая стоимость, а также по определению состава техногенных объектов, пищевых продуктов, биологических образцов и фармацевтических препаратов с использованием этих электродов в электрохимических методах анализа, таких как ионометрия, анодно-инверсионная вольтамперометрия (ASV).

В нашей республике проведены исследования по определению ионов тяжелых металлов в низких концентрациях на различных объектах и мониторингу экотоксикантов. В частности, были разработаны модифицированные электроды с высокой чувствительностью и низкой стоимостью. 22-я цель постановления Республики Узбекистан «О новой стратегии развития Узбекистана на 2022-2026 годы» - «Обеспечить стабильность национальной экономики и увеличить долю промышленности в валовом внутреннем продукте...» поставлены важные задачи. В связи с этим важное значение приобретает разработка и совершенствование методов обнаружения в составе ионов различных тяжелых металлов. Указах, в которых определены важнейшие задачи по «предотвращению экологических проблем, наносящих вред окружающей среде, здоровью населения и генофонду». Диссертационное исследование служит реализации задач, определенных также Указом Президента РУз УП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития Нового Узбекистан на 2022-2026 годы»²

Связь исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики Узбекистан: Диссертация выполнена в рамках приоритетных направлений развития науки и технологий РУз: VII «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Анализ научной литературы показывает, что во многих научно-образовательных и исследовательских

² Указ Президента РУз УП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития Нового Узбекистан на 2022-2026 годы»

центрах мира проводятся систематические исследования по созданию электрохимических сенсоров и расширению их аналитического применения. Имена этих ученых хорошо известны научному сообществу: Edwards G.A., Solak A.O., Clark W.J. (США), Goyal R., Shankar S. (Индия), Shahrokhian S., Kumar A.S. (Пакистан), Lin X., Tang Y., Chen X.X., Shao H.B (Китай), Badawy W.A., Ismail K.M., Medany S.S., Rezaei-Zarchi S. (Иран) и др. Этот список дополняется российскими учеными: Х.З. Брайниной, Н.Ю. Стожко (Екатеринбург), Г.К. Будниковым, А.Г. Евтюгиным, Л.Г. Шайдаровой (Казань), Г.Н. Носковой, С.С. Ермаковым, А.А. Карякиным (Москва).

Узбекскими учеными-химиками Т.К. Хамракуловым, А.М. Геворгяном и их учениками: А.М. Насимовым, З.А. Смановой, З.З. Яхшиевой, С.Д. Аронбаевым также внесен заметный вклад в развитие электроаналитики. Их исследования направлены на создание модифицированных электрохимических сенсоров, расширяющих аналитические возможности вольтамперометрии.

Здесь следует отметить, что информация о применении микрофлюидных аналитических систем со screen printed электродами, разработка которых началась всего 5-7 лет назад, крайне недостаточна, что объясняется малодоступностью таких сенсоров для широкого использования. При этом подобное научное исследование, связанное с разработкой и применением модифицированных screen printed электродов, в Узбекистане проводится впервые, что опять-таки подчеркивает актуальность настоящей диссертационной работы.

Связь исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения. Исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Самаркандского государственного университета «Создание хемо- и биосенсоров инженерно-экологического и медико-биологического назначения».

Целью исследования является разработка высокочувствительных селективных, экологически безопасных электрохимических сенсоров на основе screen printed электродов (SPCE), модифицированных наночастицами Bi, Ag, Au, MnO₂, и их апробация в вольтамперометрическом определении ионов тяжелых металлов в сточных водах.

Задачи исследования:

синтезировать наночастицы металлов-модификаторов и некоторых оксидов (Bi, Ag, Au, MnO₂) с воспроизводимыми характеристиками;

изучить и оптимизировать условия модификации поверхности SPCE металлической пленкой ртути, висмута, серебра, золота, диоксидом марганца;

с применением электронной микроскопии, рентгеновской и импедансной спектроскопии изучить распределение наночастиц модификаторов по размерам в золях и на поверхности screen printed электродов;

изучить электрохимическое поведение нативных и модифицированных пленками висмута, серебра и золота screen printed электродов в присутствии различных ионов тяжелых металлов;

изготовить проточно-инжекционную ячейку для анализа микрообъемов

проб аналита методами циклической и дифференциально-импульсной вольтамперометрии в in situ и on line условиях.

Объектом исследования являлись: модифицированные углеродсодержащие screen-printed электроды, сточные, поверхностные, питьевые воды и технологические растворы, содержащие ионы Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , UO_2^{2+} , SeO_3^{2+} .

Предмет исследования: определение вольтамперометрических сенсоров на основе screen printed электродов, модифицированных наночастицами Bi, Ag, Au и MnO_2 и их применение в определении микроконцентраций ионов тяжелых металлов в сточных водах.

Методы исследования. В работе использованы различные варианты вольтамперометрии: квадратно-волновая, дифференциально-импульсная, инверсионная, циклическая; импедансная спектроскопия; сканирующая электронная микроскопия; рентгенофлуоресцентный и рентгеноструктурный анализы, а также методы математического моделирования и статистической обработки результатов химического эксперимента.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые были изучены модифицированные screen printed электроды (SPCE) методами сканирующей микроскопии, дифракции рентгеновских лучей и импедансной спектроскопии;

определено электрохимическое поведение SPCE, модифицированных наночастицами Bi, Ag, Au и MnO_2 в присутствии ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Se^{4+} , UO_2^{2+} , и H_2O_2 ;

были разработаны методики определения ионов тяжелых металлов с использованием модифицированных висмутом SPCE, изученных методами импедансной спектроскопии;

была предложена конструкция микроячейки с SPCE, с помощью которой показана возможность прямого определения содержания ионов тяжелых металлов в образцах объемом 0,1 мл.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработке приемов модификации поверхности SPCE н.ч. Bi, Ag, Au, MnO_2 ;

н.ч. Bi, Ag, Au, MnO_2 применении их в определении экотоксикантов на микро- и субнаномолярных уровнях;

разработаны ИВА методики определения указанных ионов на уровне 10 $\mu\text{г/л}$ и ниже с относительной ошибкой до 12%.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных физических (сканирующая электронная микроскопия, рентгенодисперсионный анализ) и физико-химических (циклическая и импульсно-дифференциальная вольтамперометрия, импедансная спектроскопия) методов исследования, составлением соответствующих уравнений регрессионного анализа на базе статистических программ и общепринятых в аналитической практике критериев оценки правильности анализа: «метод добавок», «введено-найденно», t- и F-критериев Стьюдента и Фишера.

Научно-практическая значимость работы. Научная значимость результатов исследования объясняется теоретическим обоснованием условий получения наночастиц Bi, Ag, Au, MnO_2 и созданием высокочувствительных

селективных, экологически безопасных электрохимических датчиков на основе электродов с трафаретной печатью, модифицированных наночастицами Bi, Ag, Au, MnO₂.

Практическая значимость исследования заключается в апробации разработанных модифицированных сенсоров в вольтамперометрическом определении микроконцентраций ионов Zn(II), Cd(II), Pb(II), Se(IV), U(VI) в объектах окружающей среды на уровне 10 мкг/л в широком диапазоне их содержаний. Разработана и апробирована в реальных условиях аналитическая платформа на основе SPCE электродов и проточно-инжекционного датчика для проведения ИВА ряда поллютантов природной среды на месте отбора проб.

Внедрение результатов исследования осуществлено на ОАО “Muborak gazni qayta ishlash zavodi” в отделе охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов (ОООСиРПИР) и получена справка о внедрении №845/GK-10 от «б» октября 2023 г. Использование разработанных сенсоров и методик оперативного контроля загрязнения водной среды тяжелыми металлами, обеспечивает экономию дефицитных и дорогостоящих реагентов, оборудования и времени лаборантов. При этом возможно определение сразу нескольких компонентов (до 4-х: Zn, Cd, Pb, Cu) в одной анализируемой пробе и сократить время анализа до 10 минут.

Проточно-инжекционная электрохимическая ячейка и модифицированные Hg, Bi, Au SPCE, позволяющие определять ряд экотоксикантов на уровне 10 мкг/л внедрены в практику аналитической лаборатории Самаркандского управления экологии, охраны окружающей природной среды и изменения климата (справка о внедрении № 01-3300 от «26» июня 2024 г). На примере вольтамперометрического анализа вод реки Зарафшан показана возможность применения такой техники в полевых условиях, непосредственно на месте отбора проб, что обеспечивает оперативность принятия решений в чрезвычайных ситуациях.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были представлены на 11 научных конференциях, включая 5 международных и 6 республиканских.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 20 научных работ, 9 из которых рекомендованы Высшей аттестационной комиссией при Министерстве высшего образования науки и инновацией Республики Узбекистан, включая 2 из базы цитирования Scopus. Получено Свидетельство о регистрации программы № DGU 17102 «Распознавание образов и обработка аналитического сигнала в вольтамперометрии с модифицированными углеродсодержащими электродами».

Структура и объем диссертации. Диссертации состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы, приложений и изложена на 112 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обосновывается актуальность, востребованность, цель и задачи исследования, конкретизируются объект, предмет и методы исследования; показано соответствие темы диссертации приоритетным направлениям развития науки и технологий РУз; раскрываются научная и практическая новизна полученных результатов, их достоверность, а также внедрение в практику, сведения о публикациях и структуре диссертации.

В **первой** главе диссертации представлен обзор литературы о роли тяжелых металлов как приоритетных загрязнителей окружающей среды и методах их мониторинга. Обосновываются преимущества вольтамперометрических методов определения ионов тяжелых металлов с применением микрофлюидных систем на базе планарных электродов, изготовленных методом трафаретной печати screen printed электроды (SPCE), модификация которых позволяет получить экологически чистые сенсоры, не содержащие ртути, для вольтамперометрии. Делается заключение, определяющее цели и задачи исследования, направленных на создание альтернативных вольтамперометрических сенсоров на базе SPCE и аналитических платформ на их основе.

Во **второй** главе, экспериментальной части, описаны материалы, способы изготовления сенсоров, оборудование и методы исследования. Были использованы: SPCE (Русенс, РФ) (Рис.1), компьютеризированный универсальный полярограф ПУ-1, потенциостат-гальваностат Р-40Х с модулем электрохимического импеданса FRA-24М, сканирующая электронная микроскопия, методы рентгеновской дифракции. Объясняется сущность метода электрохимического импеданса.

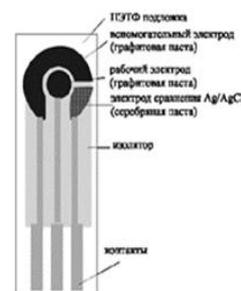


Рис.1. Схема screen-printed электрода

В **третьей** главе «**Висмут-модифицированные screen-printed электроды и исследование их электрохимических свойств**» приводятся результаты изучения электрохимических характеристик Bi-SPCE: окно рабочих потенциалов, механизм образования аналитического сигнала и установлено смещение пика окисления Bi в катодную область потенциалов при модификации рабочего электрода висмутовой пленкой методом *in situ*.

По предположению известного электроаналитика Х.З.Брайниной этот феномен объясняется тем, что по сравнению с другими способами модификации электродов, «...осаждение *in situ* приводит к меньшей массе Bi, что способствует образованию большего числа наночастиц на поверхности электрода, обладающих большей активностью, чем макроразмерные частицы или компактный металл, и, как следствие, уменьшения свободной энергии Гиббса». Это предположение нашло свое подтверждение при изучении нами спектров электрохимического импеданса, полученных при различных потенциалах и способах модификации SPCE.

На рисунке 2 показаны спектры электрохимического импеданса, записанные на нативных и на Bi-SPCE электродах, сформированных при

приложенных потенциалах $-0,7$ В, $-1,0$ В и $-1,4$ В, в виде графиков (i) в комплексной плоскости и (ii) с мнимой частью (годограммы Неквиста).

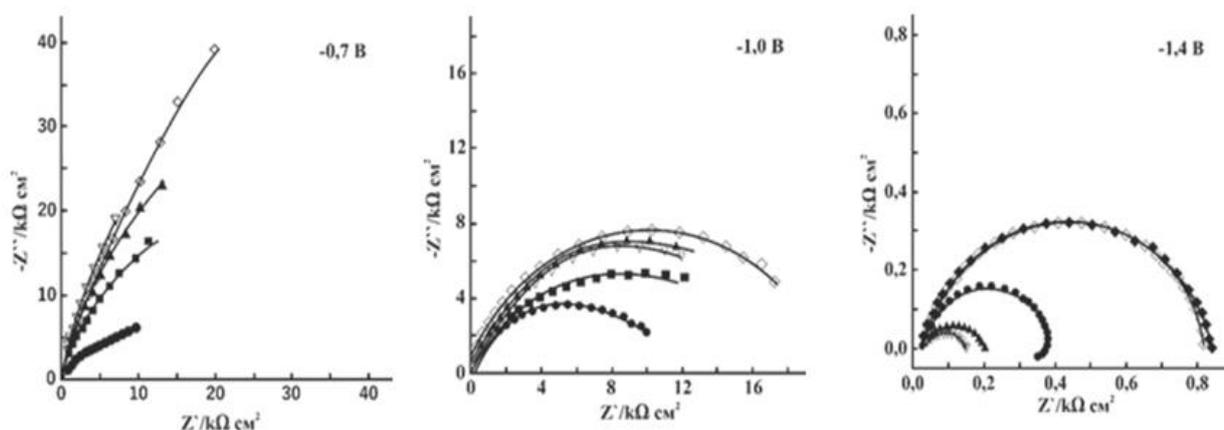


Рис. 2. Спектры электрохимического импеданса в комплексной плоскости немодифицированного SPCE (•) и в пленках висмута, сформированных при постоянном потенциале (■) *ex-situ* и (◊) *in-situ*, (Δ) циклированием потенциала и (▲) гальваностатически. Фоновый электролит 0,1 М натрий-ацетатный буфер, pH 4, 5.

Спектры при $-0,7$ В схожи, пленка Bi, нанесенная *in situ*, имеет самый высокий импеданс, в то время как для нативного электрода имеет самые низкие значения. Различия между методами формирования пленки становятся более очевидными при $-1,0$ В, вероятно, отражая начало выделения небольшого количества водорода. При напряжении $-1,4$ В, там, где выделение водорода начинает становиться более значительным в ацетатном буферном растворе, значения импеданса значительно ниже. Пленки, сформированные при постоянном приложенном потенциале, *ex-situ* и *in-situ*, дают почти совпадающий отклик из-за их сходства и самых высоких значений импеданса.

Пленки Bi, нанесенные гальваностатически или путем циклирования потенциала, имеют спектры, значительно отличающиеся от пленок, сформированных при постоянном потенциале. Аналогичный вывод можно сделать при представлении графов импеданса в координатах Боде, показывающих зависимость импеданса электрохимической системы от логарифма частоты переменного напряжения.

В четвертой главе «Аналитическое приложение screen printed электродов, модифицированных висмутом» приводятся результаты исследования электрохимического поведения нативных и Bi-SPCE в присутствии ионов Zn(II), Cd(II), Pb(II), Se(IV), U(VI).

На рис. 3 приводится вольтамперограмма смеси ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} .

Полученные результаты (табл.1) были лучше при нанесении висмута *in situ* (за исключением Zn), где воспроизводимость составляла 90-95%, что можно допустить из-за вероятности некоторого выделения водорода при потенциале предварительной концентрации $-1,4$ В (отн. Ag/AgCl).

Экспериментально было установлено, что как пиковый ток, так и потенциал изменяются в зависимости от концентрации Zn, Cd и Pb на Bi-SPCE. При низких концентрациях пиковый ток увеличивается пропорцио-

нально концентрации до 40 мкг/л каждого иона металла (т.е. ~ 0,615 мМ Zn, 0,357 мМ Cd и 0,192 мМ Pb), а пиковый потенциал практически не изменяется для Zn (-1,12 В), но смещается к отрицательным значениям потенциала для Cd (от - 0,81 до -0,79 В) и Pb (от -0,63 до -0,60 В отн. Ag/AgCl) (Рис.4).

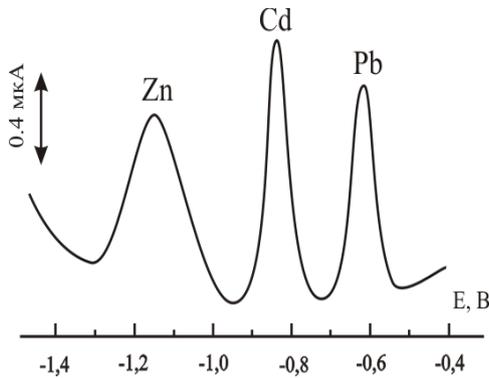


Рис. 3. Вольтамперограмма смеси ионов Zn(II), Cd(II), Pb(II) по 10 мкг/л каждого, полученная квадратно-волновой анодной ИВА на Vi-SPCE.

Таблица 1
Результаты определения ионов Zn(II), Cd(II), Pb(II) методом анодной ИВА с применением Vi-SPCE, полученного методами ex-situ и in situ*

Способ модификации	Ион	Линейный диапазон (мМ)	Предел обнаружения (мМ)
Ex-situ при постоянном потенциале	Zn(II)	0,04-0,60	0,020
	Cd(II)	0,05-0,35	0,020
	Pb(II)	0,02-0,20	0,011
In-situ при постоянном потенциале	Zn(II)	0,07-0,60	0,030
	Cd(II)	0,04-0,35	0,010
	Pb(II)	0,02-0,20	0,010

***Условия:** фоновый электролит 0,1 М Na-ацетатный буфер, pH 4,5; Енакопл -1,4В отн. нас. Ag/AgCl; τ=90 сек; амплитуда переменного+20 мВ,ν=20 мВ/сек.

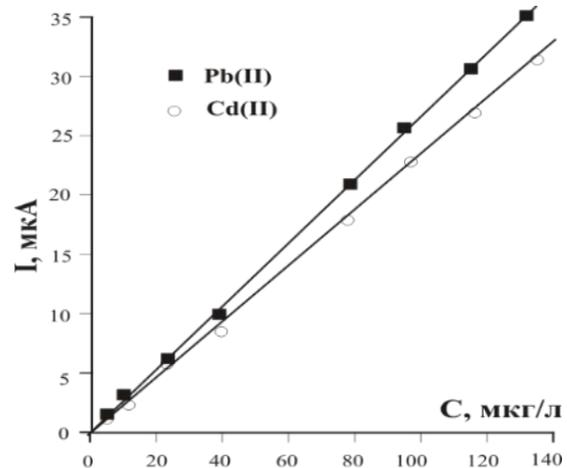
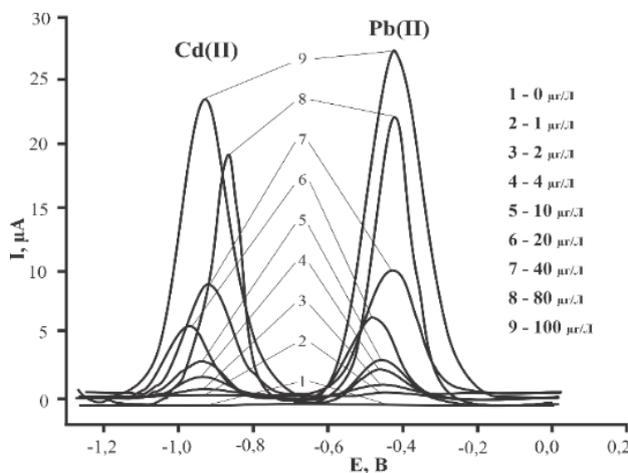


Рис. 4. Вольтамперограммы зависимости аналитического сигнала от увеличивающихся содержаний Cd²⁺ и Pb²⁺ в модельных растворах и калибровочный график.

Условия: Е электр.= -1,4 В; τ = 90 сек.; ν = 50 мВ/сек.

Было показано, что, линейность градуировочного графика с коэффициентом регрессии R² не менее 0,98 соблюдается: для ионов Cd²⁺ в диапазоне 10 – 110 мкг/дм³ и для ионов Pb²⁺ в диапазоне концентраций 10–160 мкг/дм³. Правильность результатов анализа была изучена методом «введено-найденно» и нахождением процента открытия R при определении индивидуального иона в модельном (калибровочном) растворе. Значение R% варьировалось от 91 до 106%, в зависимости от содержания ионов Cd(II) и Pb(II).

В таблице 2. приводятся результаты определения ионов Cd²⁺ и Pb²⁺ в реальных объектах двумя независимыми методами.

Таблица 2

Результаты ИВА определения ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} в водных средах с применением Vi-SPCE методом добавок ($n = 5$; $P=0,95$; $F_{табл.} = 6,4$; $t_{табл.} = 2,31$)

Определяемый ион	Введена добавка $\mu\text{г}/\text{дм}^3$	Определено ИВА с Vi- SPCE		Определено ААС методом		$F_{\text{экс.}}$	$t_{\text{экс.}}$
		Найдено. $\mu\text{г}/\text{дм}^3$	S_r	Найдено. $\mu\text{г}/\text{дм}^3$	S_r		
Сточные воды промышленного производства							
Cd^{2+}	-	6.80±0.44	0.05	7.00±0.25	0.04	1.6	0.4
	10	16.30±0.68	0.04	17.10±0.36	0.04		
	20	27.10±0.82	0.04	27.50±0.70	0.03		
Pb^{2+}	-	-	-	0.72±0.06	0.04	2.2	0.56
	10	10.60±0.07	0.01	11.23±0.07	0.01		
	20	19.40±0.06	0.01	20.20±0.06	0.01		
Образец воды из искусственного водоема							
Cd^{2+}	-	-	-	1.60±0.05	0.02	2.1	0.62
	10	11.02±0.08	0.02	11.90±0.07	0.03		
	20	21,22±0.09	0,02	21.80±0.07	0.03		
Pb^{2+}	-	18.47±0.48	0.01	18.80±0.32	0.01	2.6	0.32
	10	28.18±0.41	0.03	29.10±0.33	0.01		
	20	49.15±0.70	0.01	51.20±0.60	0.01		
Питьевая вода							
Cd^{2+}	-	-	-	0.52±0.05	0.04	2.0	0.90
	10	10.72±0.06	0,04	9.78±0.07	0.05		
	20	20.56±0.07	0,05	19.32±0.05	0.05		
Pb^{2+}	0	9.19±0.46	0.04	8.98±0.28	0.03	2.4	0.69
	10	18.62±0.28	0.01	19.12±0.44	0.01		
	20	29.68±0.60	0.02	28.92±0.24	0.06		

Определение селена (IV) методом инверсионной вольтамперометрии с применением screen printed электродов.

Электрохимическое поведение селена(IV) на нативном SPCE

При описании электрохимических процессов, протекающих на индикаторном электроде, мы допускали, что в кислых средах восстановление $Se(IV)$ может происходить двумя различными путями в зависимости от приложенного потенциала накопления, описываемыми уравнениями (1) и (2):

$$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow Se + 3H_2O \quad (1) \quad Se + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2Se \quad (3)$$

$$H_2SeO_3 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow H_2Se + 3H_2O \quad (2) \quad H_2SeO_3 + 2H_2Se \rightarrow 3Se + 3H_2O \quad (4)$$

При этом реакция по уравнению (2) есть прямой результат реакции (1), за которой следует дальнейшее восстановление селена до Se^{2-} по реакции (3).

Когда для реакции восстановления выбираются высокие потенциалы (обычно от 0,0 В до -0,4 В, в зависимости от используемого электрода сравнения), то соблюдается уравнение (1). При более электроотрицательных потенциалах образование H_2Se по реакциям, описанные в уравнениях (2) и (3) становится предпочтительным. В дополнение к этому, известно, что селеноводород в кислой среде в присутствии селенистой кислоты приводит к реакции конпропорционирования (4).

Экспериментально было установлено, что при потенциалах от 0 до -0,4 В аналитический сигнал очень мал, и начинает проявляться лишь около -0,6 В, что, очевидно, является оптимальным. С увеличением времени накопления

также наблюдается увеличение аналитического сигнала, но при этом возможно протекание реакций по уравнению уравнениями (1-4). Поэтому, оптимальным временем накопления является 90-120 секунд.

На рис. 5 показаны вольтамперограммы для различных концентраций Se(IV) и соответствующий калибровочный график (рис.6.).

На всех полученных вольтамперограммах при этих условиях наблюдается четкий пик электроокисления Se(IV) в районе +0,8 В в диапазоне концентраций 0 – 1000 мкг/л Se(IV). Анализ калибровочного графика (рис.6) показывает наличие двух линейных участков зависимости величины тока анодного пика от концентрации Se(IV). Первый из них наблюдается в диапазоне 10 -250 мкг/л с $R^2=0.992$ и второй до 1000 мкг/л Se(IV) с $R^2=0.984$. При этом предел обнаружения (3σ) селена (IV), рассчитанный с использованием первого линейного диапазона, соответствует 4,4 мкг / л, что позволяет использовать SPCE в анализе питьевых вод как при разовом применении электрода, так и его неоднократного использования с введением в электрохимическую ячейку стандартных добавок.

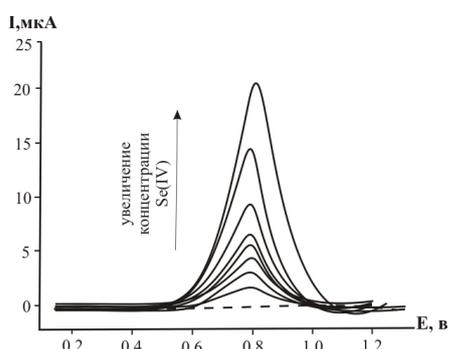


Рис. 5. Вольтамперометрический отклик SPCE при возрастающих концентрациях селена (IV) (0-1000 мкг/л) в 0,1 М НСlO₄. Е осаждения: - 0,6 В; τ =120 сек., ν 50 мВ/с.

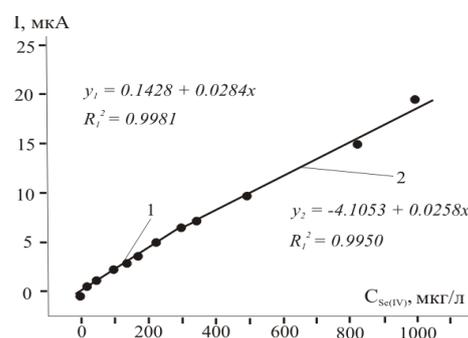


Рис.6. Калибровочный график на Se (IV) (10-1000 мкг/л) в раствор 0,1 моль/л НСlO₄ Е осаждения: - 0,6 В; τ =120 сек., ν 50 мВ/с.

В таблице 3. приводятся результаты определения Se(IV) в образцах питьевой воды с SPCE методом добавок.

Таблица 3.

Результаты инверсионно-вольтамперометрического определения Se (IV) в образцах питьевой воды методом добавок с применением SPCE (P=0,95; n=3)

№/№	Добавка Se(IV), мкг/л	ВА определение	Recovery (%)	Флуориметрическое определение с «ФЛЮОПАТ®-02»
Образец №1	0	4.32±0.32	-	-
	10	14.05±10.94	94	14.64±0.49
	20	24.05±10.94	93,75	24.64±0.49
Образец №2	0	3.03±1.02	-	-
	10	13.37±0.80	111	13.82±1.03
	20	23.17±0.80	105	25.82±1.03
Образец № 3	0	6.18±0.43	-	-
	10	16.02±0.56	97,5	17.15±1.05
	20	26.34±0.56	102,6	27.15±1.05
Образец № 4	0	-	-	-
	10	10.6±0.35	106	-
	20	20.6±0.35	106	-

Разработанная методика была применена в определении содержания селена в некоторых продуктах питания, объектах растительного происхождения и витаминных комплексов. Результаты показаны в таблицах 4 и 5.

Таблица 4

Результаты определения Se (IV) в продуктах питания анодной ИВА.

Наименование продукта	Содержание в 100 г, (мг)	s_r , %
Орехи чищенные	1326,24 ± 24,30	7,10
Пшеница (зерно)	76,26 ± 2,80	2,80
Гречка (ядрица)	82,60 ± 2,24	5,20
Рыба (карп)	68,40 ± 1,82	1,90
Куриная печень	60,84 ± 1,22	5,70
Креветки	56,52 ± 2,14	2,30
Семечки подсолнечные	53,42 ± 2,21	2,70
Сардины в масле	45,83 ± 1,62	3,50
Хлопья овсяные	34,21 ± 0,82	1,74
Мясо (говядина)	27,82 ± 0,54	1,57
Хлеб пшеничный	21,42 ± 0,34	2,85
Яйца куриные (мг/шт.)	15,22 ± 2,04	7,10
Яйца перепела (мг/шт.)	29,24 ± 2,64	2,80

Таблица 5

Результаты определения селена в продукции растительного происхождения и витаминных добавках вольтамперометрическим методом.

Образец (содержание Se, мкг/100 г)	Найдено Se, мкг/ 100 г	S_r , %
Кожура зеленого грецкого ореха		
Образец 1	1405,5±0,4	7,10
Образец 2	1413,3±0,5	2,80
Грибы Шампиньоны (сухая масса)		
Гриб белый (сухая масса)	131,6±0,3	5,10
Гриб белый (сухая масса)	134,6±0,2	1,90
Кокосовая стружка		
Образец 1	14,5±0,3	5,70
Образец 2	14,2±0,2	2,30
Пижма (цветки)		
Образец 1	7,3±0,2	2,70
Образец 2	6,8±0,4	3,50
Валериана (корневища)		
Образец 1	2,62±0,01	1,74
Образец 2	2,73±0,01	1,57
Витаминная продукция		
Поливитамины VITRUM (20 мкг 1 табл)	18,2±0,2	2,85
Selenium (Yeast Free), 200 мкг/табл.	196,8±2,46	1,25
Компливит-селен 70мкг/капсула	66,4±1,18	1,80
Селен-актив, 50 мкг/табл	49,5±3,8	7,6

Определение селена (IV) методом вольтамперометрии на Bi-SPCE в катодной области потенциалов.

Было изучено поведение Bi-SPCE в вольтамперометрическом определении 10 мкг/л Se(IV) в катодной области потенциалов. При этом было установлено следующее: пиковый ток увеличивался с увеличением концентрации висмута до $2,5 \cdot 10^{-5}$ – $5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, и, наконец, уменьшался при более высоких концентрациях. Также было установлено, что аналитический сигнал становится наибольшим при проведении электроосаждения селена при $-1,6$ В отн. Ag/AgCl и времени накопления 30 секунд.

Исходные данные были приняты нами для построения градуировочного графика зависимости величины пика катодного тока от концентрации Se(IV).

На рисунке 7 приведена эта зависимость и показан градуировочный график на Se(IV).

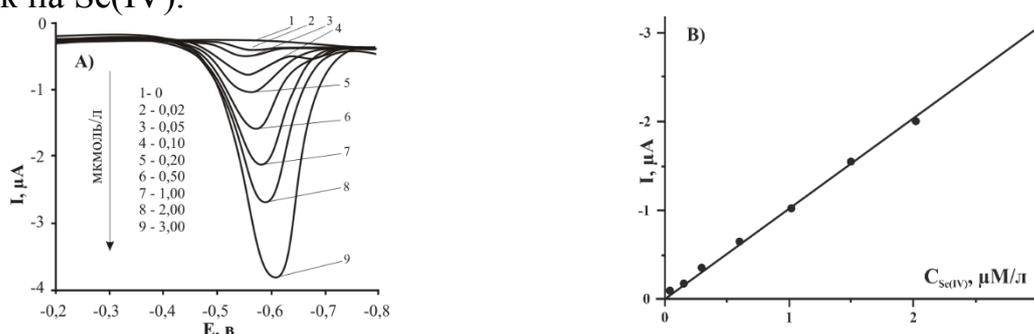


Рис. 7. Катодные вольтамперограммы, полученные на BiSPCE в фоновом электролите, содержащем возрастающие концентрации Se(IV) (А) и калибровочный график (В)

Определение урана (VI) методом вольтамперометрии на SPCE

С целью активации поверхности рабочего электрода обычный SPCE подвергали гальваностатической обработке в 0,1 М H₂SO₄ в течение 5 минут при 3-5 А и тщательно промывали бидистиллированной водой. Предполагается, что такая предобработка нативного SPCE позволит активировать поверхность рабочего электрода за счет частичного окисления поверхности частиц графита, приводящее к увеличению концевых карбоксильных групп на их поверхности и, следовательно, их средства к уранил-ионам, обладающих высокой оксофильностью.

Эффект применения предварительной электрохимической обработки screen printed электродов наглядно виден из рисунка 8.

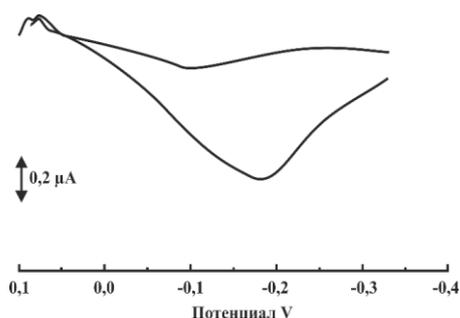


Рис.8. Эффект электрохимической активации поверхности SPCE. E_{р.кат.} -0,16 В.

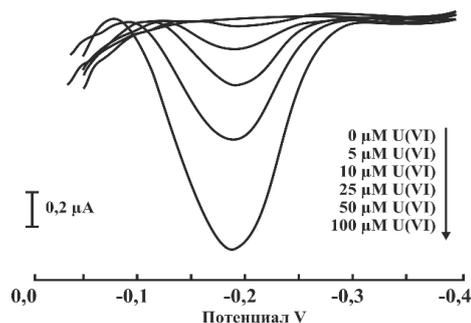


Рис. 9. Зависимость величины тока от концентрации UO₂²⁺.

Подготовленный сенсор переносили в электрохимическую ячейку с аналитом в 0,1М Na-ацетатном буфере с рН 4,5 и осуществляли сканирование потенциала в катодной области в диапазоне 0,1÷ -0,3 В. отн. Ag/AgCl электрода со скоростью от 20 до 50 мВ/сек. При этом на электроде протекают последовательно несколько электрохимических реакций:

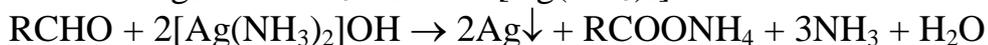
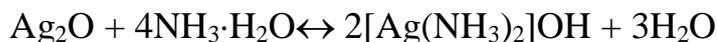


На рисунке 9 приводятся вольтамперограммы стандартных растворов с различным содержанием U(VI).

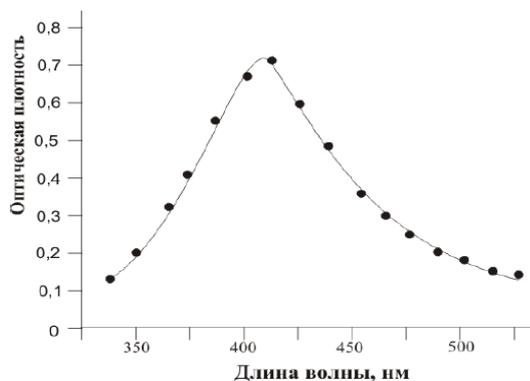
Пятая глава «Модификация screen printed электродов наночастицами благородных металлов» посвящена разработке методов получения наночастиц серебра, золота и диоксида марганца стабилизированные поливиниловым спиртом (ПВС) и модификации ими поверхности SPCE.

Модификация screen printed электрода наночастицами серебра

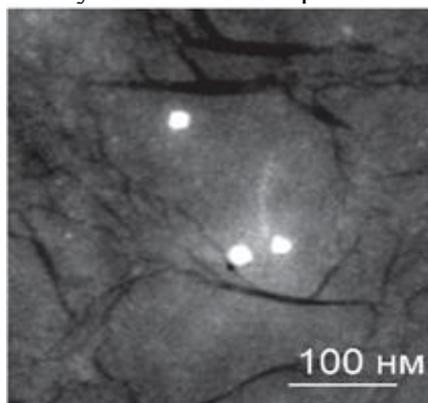
Для получения наночастиц серебра использовали способ «серебряного зеркала», проводя известную реакцию Толленса в присутствии 1% раствора ПВС марки 16/1 и ультразвуковой кавитации с частотой 40 кГц в течение 30 мин. и температуре 60°C.



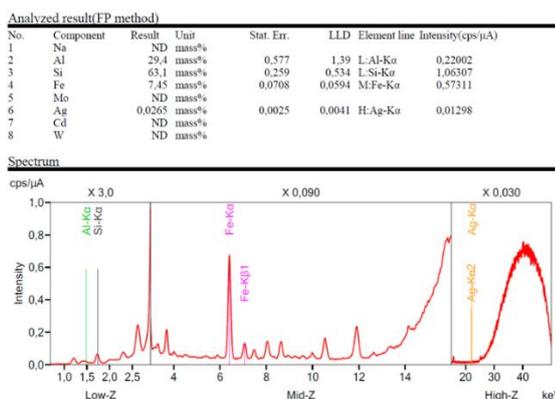
Получение наночастиц серебра подтверждено методами спектрофотометрии, рентгенофлуоресценции и сканирующей микроскопии (рис.10).



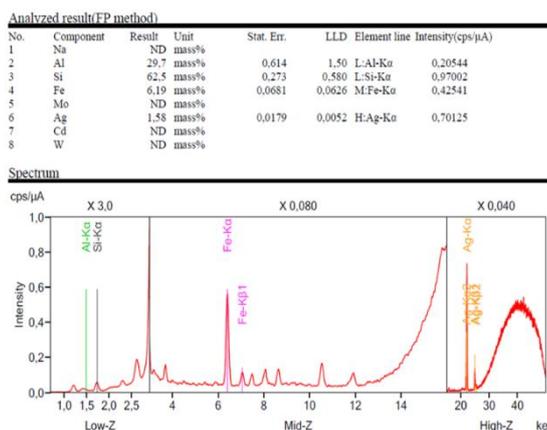
Спектр поглощения наночастиц Ag, полученных в эксперименте.



СЭМ изображение наночастиц Ag в углеродсодержащей матрице



а



б

Рис.10. Характеристики наночастиц серебра, полученных «зеленым» методом.

Доказательством образования наночастиц серебра может служить спектр полученного коллоидного раствора. Особенностью наночастиц серебра является сильное и специфическое взаимодействие с электромагнитным излучением, проявляющееся в виде широкой полосы поверхностно-плазмонного резонанса (ППР) в видимой области или в прилегающей к ней ближней УФ-области. Спектральный максимум вблизи 400 нм соответствует ППР изолированных и слабо взаимодействующих наночастиц серебра. Проведенный анализ распределения частиц по размерам показал, что полученные гидрозолы серебра, характеризуются наличием большого числа мелких: от 10 до 20 нм и достаточно крупных – более 100 нм частиц и агрегатов.

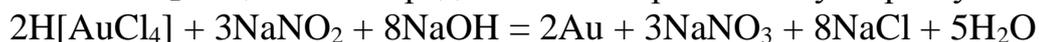
Из приведенных на рисунке РФА спектров, более 50-кратное увеличение интенсивности полосы, соответствующей энергии серебра (рис. 10 б), и его массовой доли с 0,02 до 1,58% может служить доказательством модификации углеграфитового электрода микро/нано частицами серебра.

Средний размер полученных наночастиц серебра несколько превышает 50 нм и имеют, предположительно, кубическую форму.

Полученный гидрозоль серебра в поливиниловом спирте наносили с помощью шприца (10 мкл) на поверхность рабочего электрода SPCE и оставляли до полного испарения растворителя.

Модификация screen printed электрода наночастицами золота

Для получения наночастиц Au использовали восстановление золота из его кислоты NaNO_2 в щелочной среде 1% ПВС при 40⁰С и ультразвук:



О появлении наночастиц золота свидетельствовало изменение цвета коллоидного раствора на розовый. Полученный коллоидный раствор наносили на поверхность рабочего электрода SPCE и высушивали.

Для упрочнения полученной золотой пленки, SPCE подключали к вольтамперометрическому анализатору и проводили многократное (15-20 раз) сканирование потенциала от -0,2 В до -1,6 В отн. Ag/AgCl, со скоростью 25-30 мВ/сек в 0,2 М HCl.

СЭМ изображение поверхности SPCE, модифицированного микро/нано частицами Au из его коллоидных растворов в ПВС, показан на рисунке 11.

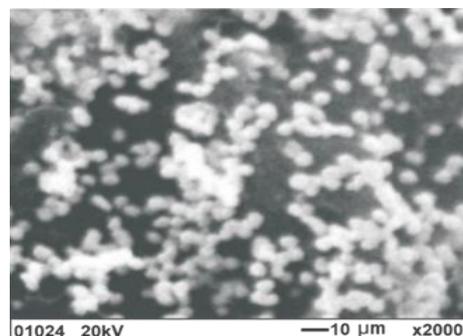


Рис.11. СЭМ изображение поверхности SPCE, модифицированного наночастицами Au

Модификация screen printed электрода наночастицами MnO₂

Предлагаемый метод получения наночастиц металлов с относительно однородной дисперсией с применением сонохимических процессов и стабилизации ПВС - простой и многофункциональный. По этой технологии нами проведен синтез наночастиц MnO₂ и модификация ими SPCE. Такая модификация позволяет получить ВА сенсоры с каталитическим откликом и применить их в анализе H₂O₂, аскорбиновой кислоты, рибофлавина и других органических соединений, входящих во многие природные объекты.

Для получения наночастиц MnO_2 была использована реакция:



В стакане объемом 150 мл смешивали 20 мл перманганата калия с концентрацией $10^{-3}M$, полученного разбавлением стандартного раствора реактива из фиксаля и 30 мл хлорида марганца, с такой же концентрацией в 1% растворе ПВС. Полученную смесь озвучивали в ультразвуковой ванне 40 кГц при $40^{\circ}C$ в течение 30-45 минут. Полученный коллоидный раствор диоксида марганца в ПВС наносили на поверхность рабочего электрода SPCE и сушили под инфракрасной лампой. Микрофотографии модифицированного диоксидом марганца SPCE, полученные на сканирующем микроскопе с приставкой энергодисперсионного анализа, приведены на рисунке 12.

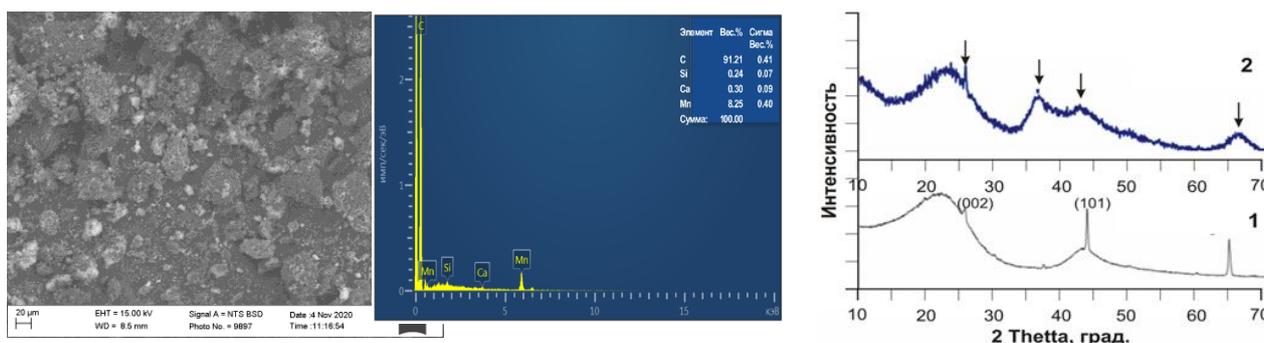
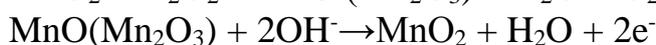
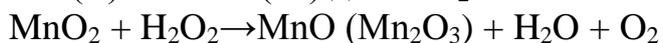


Рис.12.СЭМ изображение и рентгенограмма поверхности SPCE,модифицированного MnO_2

На модифицированном наночастицами MnO_2 -SPCE было изучено его электрохимическое поведение в присутствии H_2O_2 . ЦВА были сняты в диапазоне -0,1 -1,0 В в буферных растворах с различным pH при различных скоростях сканирования потенциалов.

Пик на анодной ветви ЦВА (рис. 13) для перекиси водорода проявлялся при +0,70 В относительно электрода Ag / AgCl, а катодный пик при +0,64 В.

Возможный механизм этого процесса описывается следующими этапами: адсорбция H_2O_2 на электроде; каталитическое разложение пероксида водорода на поверхности MnO_2 , что снижает степень окисления Mn (IV) до Mn (II) или Mn (III); последующее окисление Mn (II) или Mn (III) до MnO_2 :



Так как эти реакции являются быстрыми, параллельный ток намного выше, чем ток окисления $MnO(Mn_2O_3)$ на поверхности электрода в отсутствие H_2O_2 .

Поэтому наночастицы MnO_2 выступают в качестве медиаторов переноса электрона между H_2O_2 и рабочим электродом. MnO_2 -SPCE электрод показал электрокаталитическую активность в различных электролитах (pH 4,01-9,18),

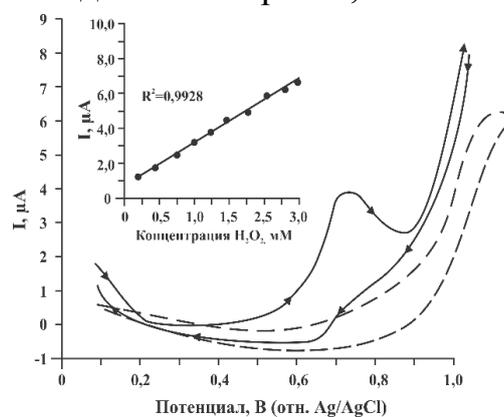


Рис.13. ЦВА на MnO_2 -SPCE в фосфатном буфере с pH 6,8 (пунктирная кривая) и в 0,05 мМ растворе H_2O_2 . $v=50$ мВ/сек

но более высокий пиковый ток наблюдался при рН 7,2 -7,4. С уменьшение рН потенциал пика сдвигался в положительную область потенциалов. Линейный отклик сигнала электрода наблюдается в диапазоне концентраций H_2O_2 0,05 – 3,0 мМ. Предел обнаружения, рассчитанный по 3σ составляет 0,01 мМ.

В шестой главе «Создание аналитической платформы для *in situ* мониторинга объектов окружающей среды на основе микрофлюидных систем» приводится конструкция разработанного проточно-инжекционного датчика для SPCE (Рис.14) и примеры его использования (Рис.15-18) в анализе на месте отбора проб и в реальном времени.

Такие системы особо востребованы при возникновении чрезвычайных ситуаций техногенного характера, когда на принятие решения отводится ограниченное время. Другим преимуществом анализа на месте отбора проб является возможность сохранения целостного состава пробы, который может подвергаться различным природно-климатическим и временным воздействиям(старение образца, гидролиз и пр.).

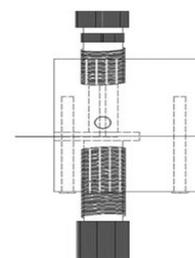


Рис. 14. Схема проточно-инжекционного датчика.

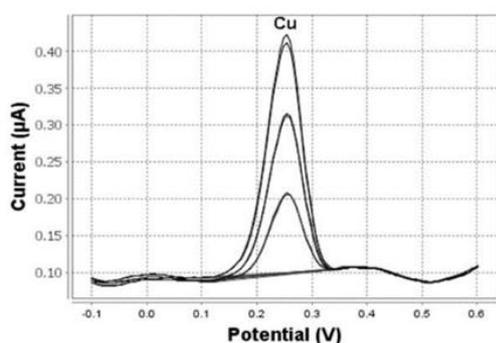


Рис. 15. Анодная ИВА ионов Cu^{2+} на Hg-SPCE в среде 0,2 М HCl. Условия: $\tau = 30$ сек., Енакоп. -0,5 В; $v=50$ мВ/сек. Ер. = + 0,25 В. $C_{\text{мин.}} = 0,5$ µг/л

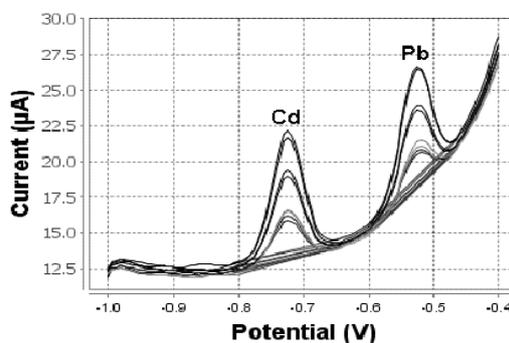


Рис. 16. Анодная DP ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} на Bi-SPCE. Условия: $\tau = 30$ сек., Енакоп. -1,1 В, $v = 25$ мВ/с. Ер. = - 0,72 В и - 0,52 В для ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} . $C_{\text{мин.}} = 10$ µг/л

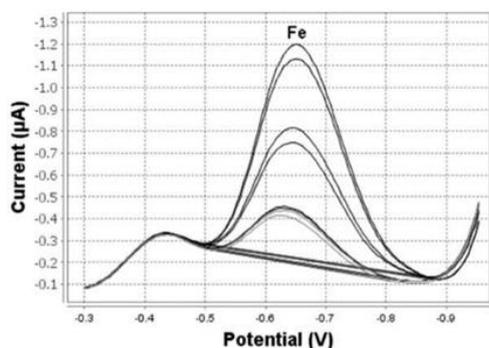


Рис. 17. Катодная DP ионов Fe^{3+} на AuSPCE в среде PBS. Условия: $\tau = 30$ сек., Енакоп. 0 В; $v=25$ мВ/сек в диапазоне -0,3 ÷ -0,95 В. Ер. - 0,68. $C_{\text{мин.}} = 10$ µг/л.

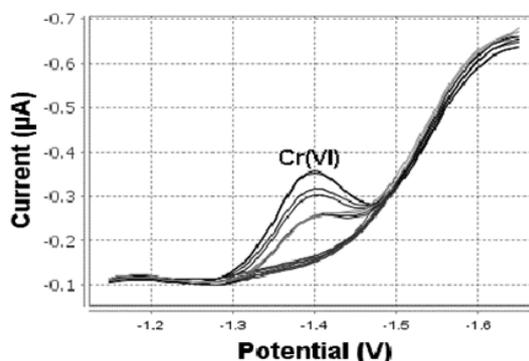


Рис. 18. Катодная DP ионов Cr^{6+} на AuSPCE в среде PBS. Условия: $\tau = 30$ сек., Енакоп. -1,2 В; $v=25$ мВ/сек Ер.-1,40 В. $C_{\text{мин.}} = 10$ µг/л

В таблице 6. приведены результаты разовых измерений ионов тяжелых металлов в водах р. Зеравшан в полевых условиях, т.е. на месте отбора проб.

Таблица 6.

Результаты измерения содержания ионов тяжелых металлов в р.Зарафшан

Определяемый ион	ПДК, мкг/л	Найдено мкг/л
Cu(II)	1000	23,2
Pb(II)	10	34,8
Cd(II)	1	13,5
Cr(VI)	50	68,3
Bi (III)	100	<0.1
Tl(III)	0,1	0,08
As (III)	10	29.65
Fe (III)	300	38,3

Из результатов таблиц 6, следует: содержание Pb(II), Cd(II), Cr(VI) и As(III) в воде реки Зеравшан превышает ПДК для питьевой воды, что требует определенных усилий и средств для подготовки исходной воды для подачи в сеть водоснабжения потребителям. Таким образом, измерение в режиме on-site и on-line обеспечивает оперативный сбор данных и предотвращает влияние на результаты анализа возможных химических изменений, происходящих после отбора проб.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведен комплекс исследований модифицированных screen printed электродов (SPCE) с применением современных инструментальных методов анализа.

2. Разработаны технологии синтеза наночастиц Bi, Ag, Au и MnO₂ в присутствии поливинилового спирта (ПВС) и ультразвукового (УЗ) воздействия с частотой 40 кГц и времени активации до 30 мин. Изучено распределение синтезируемых наночастиц в золях и на поверхности SPCE с применением методов сканирующей электронной микроскопии, рентгено-дисперсионного анализа и импедансной спектроскопии. Установлено стабилизирующее действие ПВС и УЗ, приводящие к значительному уменьшению дисперсности синтезируемых наночастиц Ag, Au, MnO₂ со средним размером 20-25 нм.

3. На примере модификации поверхности SPCE висмутовой пленкой, установлено, что осаждение висмута лучше проводить методом *in situ* из раствора аналита, совместно с определяемым ионом тяжелого металла и приложенном потенциале -1,4В. Это подтверждается электрохимическими исследованиями импеданса с построением годограмм в координатах Неквиста и Бode в диапазоне частот от 1 мГц до 0,5 МГц.

4. Изучено электрохимическое поведение нативных и модифицированных наночастицами Bi, Ag, Au и MnO₂ SPCE в присутствии различных ионов Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Se⁴⁺, UO₂²⁺, и H₂O₂ и разработаны ИВА методики определения указанных ионов на уровне 10 мкг/л и ниже с отн. ошибкой до 12%.

5. Разработана проточно-инжекционная микроячейка с SPCE сенсорами для вольтамперометрического определения ряда ионов тяжелых металлов, позволяющая проводить измерения проб, объемом 0,1 мл на месте их отбора.

**SCIENTIFIC COUNCIL AWARDING SCIENTIFIC DEGREES
PhD.03 / 30.12.2019.K.02.05 AT SAMARKAND STATE UNIVERSITY
NAMED AFTER SHAROF RASHIDOV**

SAMARKAND STATE UNIVERSITY NAMED AFTER SH. RASHIDOV

ISAKOVA DILNOZA TOSHEVNA

**VOLTAMMETRY OF NATURAL AND TECHNICAL OBJECTS WITH
USING MODIFIED SCREEN PRINTED ELECTRODES**

02.00.02 – Analytical chemistry

ABSTRACT

of dissertation for the degree of (PhD) in Chemical Sciences

Samarkand – 2024

The dissertation subject of Doctor of Philosophy (PhD) is registered at Supreme Attestation Commission at the Ministers of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan in number B2022.2.PhD/K482.

The dissertation research has been carried out at Samarkand State University named after Sharof Rashidov.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian and English (resume)) is available online website of the Scientific Council (www.samdu.uz) and on the website of «Ziyonet» information-education portal (www.ziyonet.uz.)

Scientific supervisor	Aronbaev Sergey Dmitrievich Doctor of Chemical Sciences, Professor
Official opponents:	Sultonov Marat Mirzaevich Doctor of Chemical Sciences, Professor Qutlimuratova Nigora Khakimovna Doctor of Chemical Sciences, Professor
Leading organization:	Institute of General and Inorganic Chemistry of the RUz

The defends of the dissertation will take place on «25» oktober 2024 at «10⁰⁰» o'clock at the meeting of the Scientific Council awarding scientific degrees PhD.03/12.30.2019.K.02.05 at Samarkand State University named after Sharof Rashidov (address: 140104, Samarkand city, University Blvd., 15, Institut of Biochemistry, Building of the Chemistry Department, room 220. Ph. (+99866) 239-12-47, fax: (0366) 239-11-40; E-mail: devonxona@samdu.uz).

The dissertation has been registered at the Information Resource Center of Samarkand State University named after Sharof Rashidov No. 96 (Address: 140104, Samarkand city, University Blvd. 15, IRC, Ph.: (99866) 239-11-51.

The abstract of the dissertation has been distributed on "14" oktober 2024 (protocol at the register No. 9 of "14" oktober 2024)



A.M. Nasimov
Chairman of the Scientific Council
awarding scientific degrees, doctor of
technical sciences, professor

J.R. Uzokov
Scientific secretary of the Scientific
Council awarding scientific degrees, PhD

E. Abdurakhmanov
Chairman of the Scientific Seminar under
Scientific Council awarding scientific
degrees, doctor of chemical sciences,
professor

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research work is the development of highly sensitive, selective, environmentally friendly electrochemical sensors based on screen printed electrodes (SPCE) modified with Bi, Ag, Au, MnO₂ nanoparticles, and their testing in the voltammetric determination of heavy metal ions in wastewater.

The objects of the research work: modified carbon-containing screen-printed electrodes, waste, surface, drinking water and process solutions containing ions Zn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, UO₂²⁺, SeO₃²⁺.

The scientific novelty of the research work is as follows:

modified electrodes for screen printed electrodes (SPCE) for scanning microscopy, X-ray diffraction, and impedance spectroscopy methods were first developed;

the electrochemical behavior of particles modified with Bi, Ag, Au and MnO₂ nanoparticles in the presence of Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Se⁴⁺, UO₂²⁺, and H₂O₂ ions has been determined;

a technique has been developed for the determination of heavy metal ions using impedance spectrometry using bismuth-modified SPCE electrodes;

a design of the SPACE chip was proposed, with the help of which the possibility of direct determination of heavy metal ions from the contents of a 0.1 ml sample was evaluated.

to manufacture a flow injection cell for the analysis of microvolumes of analyte samples using cyclic and differential pulse voltammetry methods in in situ and on line conditions.

Implementation of the research results. Mubarak Gas Processing Plant JSC was implemented in the department of environmental protection and rational use of natural resources of the open joint-stock company, and the information on implementation No. 845/GK-10 dated October 6, 2023 was received. Also, the use of developed electrodes and methods of operational control of heavy metal contamination of the water environment ensures the saving of scarce and expensive reagents, equipment and time of laboratory technicians, and allows simultaneous detection of several components (up to 4: Zn, Cd, Pb, Cu) can be determined in one analyzed sample and the analysis time can be reduced to 10 minutes.

It was put into practice at the analytical laboratory of the Samarkand Regional Department of the Ministry of Ecology, Environmental Protection and Climate Change of the Republic of Uzbekistan, and reference number 01-3300 dated June 26, 2024 was received. Also, the developed electrodes allow the detection of a number of ecotoxicants at the level of 10 µg/l using a flow-injection electrochemical cell and a modified Hg, Bi, Au SPCE. The example of voltammetric analysis of Zarafshan river waters shows the possibility of changing this technique in the field, directly at the sampling site.

The structure and volume of the thesis. The dissertation consists of an introduction, six chapters, a conclusion, a list of references and appendices. The main volume of the dissertation is 112 pages.

E'LON QILINGAN ISHLAR RO'YXATI
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I bo'lim (I часть; part I)

1. Аронбаев Д.М, Аронбаев С.Д, Исакова Д.Т. Экологический мониторинг с использованием экологически чистых электродов //Евразийский Союз Ученых -2021 №1(82).-т.2. –С.54-63. 02.00.02

2. Isakova D.T., Aronbaev S.D., Aronbaev D.M., Ravshanov M.I., Jabbarova G.Sh. Analytical platforms for in situ monitoring of environmental objects based on microfluidic systems // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2022. 5(95). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/13459> DOI: 10.32743/UniChem.2022.95.5.13459. 02.00.00 №2.

3. Isakova D.T., Aronbaev S.D., Aronbaev D.M. Modified carbon-containing electrodes in electroanalysis: past, present and future // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences»#7-8 2022 <https://doi.org/10.29013/AJT-22-7.8-36-41>. 02.00.00 №2.

4. Isakova D., Aronbaev S., Aronbaev D. Analytical review of voltammetric methods for the determination of selenium //Slovak international scientific journal # 70, (2023) . – С.3-12. GIF 5,19.

5. Исакова Д.Т. Аронбаев С.Д. Аронбаев Д.М. Получение композиционного материала, содержащего наночастицы серебра //Universum: химия и биология.-2023. – 8(110). Ч.1 – С.42-49. DOI - 0.32743/UniChem. 2023.110. 8.15746. 02.00.00 №2.

6. Aronbaev D., Isakova D., Aronbaev S., Abilkosimova G. Modification of porous carbon-containing materials by silver nanoparticles//E3S Web of Conferences 420 EBWFF 2023, 09021 (2023) <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202342009021>/ Scopus Q4.

7. Aronbaev D., Aronbaev S., Isakova D., Indicator Carbon-Paste Electrode for Voltammetric Analysis engineering proceedings // Eng. Proc.- 2023.48.63. (MDPI; <https://doi.org/10.3390/CSAC2023j-15939> Scopus IF.0.7.

8. Isakova D., Aronbaev S., Aronbaev D. Determination of selenium (IV) by inversion voltammetry using screen printed electrodes//Slovak international scientific journal # 83, (2024).– С.4-12. GIF 5,19.

9. Исакова Д.Т., Аронбаев С.Д., Аронбаев Д.М. Применение электрохими-чески активированных screen printed электродов для вольтамперометри-ческого определения урана(VI) // SamDU Ilmiy Axborotnoma. -2024. -№3(145/2). – С.97-101. 02.00.00 №9.

II bo'lim (II часть; part II)

10. Исакова Д.Т., Аронбаев Д.М., Аронбаев С.Д., Исмоилов Э.Х. Применение Vi-модифицированных screen-printed электродов в определении ионов Cd(II) и Pb(II) // Республ. Научн-практ.конф. Кимёнинг долзарб

муаммолари, посв. 70-летию проф. Акбарова Х.И. – Ташкент, НУУз , 2021. – С.219.

11. Аронбаев Д.М., Исакова Д.Т., Аронбаев С.Д., Исмоилов Э.Х. Применение микротехнологий в изготовлении электрохимических сенсоров //Сб. материалов республ.конф.«Қорақалпоғистон республикасида кимё ва кимёвий технология соҳалари ривожининг долзарб масалалари», Нукус2021.- С.77-78.

12. Аронбаев Д.М., Аронбаев С.Д., Исакова Д.Т., Джаббарова Г. Комплексы переходных металлов как медиаторы переноса электронов в электродах с каталитическим откликом //Республ.научно-практич. конф. “Комплекс бирикмалар кимёси ва аналитик кимё фанларининг долзарб муаммолари”, посв. памяти акад. А.Г. Ганиева и акад. Н.А. Парпиева.- Термез,2022.т.1.-С.162-163.

13. Исакова Д.Т., Аронбаев С.Д., Аронбаев Д.М., Равшанов М., Джаббарова Г. Оперативный мониторинг вод на базе портативных электрохимических систем //Республ.научно-практич. конф. “Комплекс бирикмалар кимёси ва аналитик кимё фанларининг долзарб муаммолари”, посв. памяти акад. А.Г. Ганиева и акад.Н.А.Парпиева. Термез, 2022. т.2.- С.223-225.

14. Аронбаев С.Д., Исакова Д.Т., Аронбаев Д.М., Равшанов М.И. Аналитические платформы для in situ мониторинга объектов окружающей среды на основе screen- printed электродов //Сб. материалов Республ.конф. “Analitik kimyoning dolzarb muammolari”, посв.105-летию Нац.Универ.Узбекистана.11-12 май 2023 г. – Ташкент,2023. – с.8-9.

15. Aronbaev D.M., Isakova D.T., Aronbaev S.D. Method of modification of carbon electrodes by silver nanoparticles //The modern vector of the development of science. Proceedings of the VI International Scientific and Practical Conference. Philadelphia, USA. 2023. Pp. 5-11. URL: <https://doi.org/10.5281/zenodo.8144265> <https://conference-w.com/wp-content/uploads/2023/07/USA.P-0607072023.pdf>.

16. Аронбаев Д.М., Аронбаев С.Д., Исакова Д.Т. Синтез и исследование композиционного материала на основе спектрального угля и наночастиц серебра //Сб. научных трудов Республиканской науч.-практич. Конф. посвящ. 80- летию д.х.н., проф. Ф.А. Магрупова «Перспективы создания терморезактивных олигомеров, утилизации полимерных отходов, полифункциональных соединений и полимерных материалов на их основе». – Ташкент, ТХТИ, 2024. – С.263-265.

17. Aronbaev D.M., Aronbaev S.D., Isakova D.T., Kelmanskaya V.V., Abdukhalimov M.B. The possibilities of voltammetry in the analysis of pharmaceuticals // Proceedings of II International Scientific and Practical Conference science and society: Modern trends in a changing world, Vienna, Austria 22-24 January 2024.-P.91-96.

18. Исакова Д.Т., Аронбаев Д.М., Аронбаев С.Д. Определение урана (VI) методом вольтамперометрии на screen printed электродах // V-межд. кон. Комплексное инновационное развитие зарафшанского региона: Достижения, проблемы и перспективы. – Навои, 2024, 18-19 апрель.– С.231-233.

19. Аронбаев С.Д., Исакова Д.Т., Аронбаев Д.М. In situ мониторинг объектов окружающей среды на базе микрофлюидных систем // V-межд. кон. Комплексное инновационное развитие зарафшанского региона: Достижения, проблемы и перспективы. – Навои, 2024, 18-19 апрель.- С.233-235.

20. Исакова Д.Т., Аронбаев Д.М., Аронбаев С.Д. Вольтамперометрическое определение урана (VI) с применением электрохимически активированных screen printed электродов // Сборник тезисов IX Всероссийской молодежной конференции (г. Уфа, 23 – 24 мая 2024 г.)

Avtoreferat Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universitetining
“Ilmiy axborotnoma” jurnali tahririyatida tahrirdan o‘tkazilidi (20.08.2024-yil).

Bosmaxona tasdiqnomasi:



4268

2024-yil 10-oktabrda bosishga ruxsat etildi:
Ofset bosma qog‘ozi. Qog‘oz bichimi 60x84_{1/16}.
“Times new roman” garniturasini. Ofset bosma usuli.
Hisob-nashriyot t.: 2,8. Shartli b.t. 2,4.
Adadi 100 nusxa. Buyurtma №10/10.

SamDCHTI tahrir-nashriyot bo‘limida chop etildi.
Manzil: 140104, Samarqand sh., Bo‘stonsaroy ko‘chasi, 93.