

**O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI  
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI  
DSc.03/30.12.2019.K.01.03 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

---

**O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI**

**SAYFIYEV MAQSUD NASIRDIN O‘G‘LI**

**MIS VA RUX IONLARINI MODIFIKATSIYALANGAN  
ELEKTROKIMYOVIY SENSORLAR YORDAMIDA INVERSION-  
VOLTAMPEROMETRIK ANIQLASH USULINI ISHLAB CHIQISH**

**02.00.02 – Analitik kimyo**

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

**Toshkent - 2024**

**Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi avtoreferati mundarijasi**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)**

<b>Sayfiyev Maqsud Nasirdin o‘g‘li</b> Mis va rux ionlarini modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlar yordamida inversion-voltamperometrik aniqlash usulini ishlab chiqish.....	3
<b>Сайфиев Максуд Насирдин угли</b> Разработка инверсионно-вольтамперометрического метода определения ионов меди и цинка с использованием модифицированных электрохимических сенсоров.....	21
<b>Sayfiyev Maksud Nasirdin ugli</b> Development of a method for stripping voltammetric determination of copper and zinc ions using modified electrochemical sensors.....	41
<b>E‘lon qilingan ishlar ro‘yxati</b> Список опубликованных работ List of published works.....	44

**O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI  
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI  
DSc.03/30.12.2019.K.01.03 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

---

**O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI**

**SAYFIYEV MAQSUD NASIRDIN O‘G‘LI**

**MIS VA RUX IONLARINI MODIFIKATSIYALANGAN  
ELEKTROKIMYOVIY SENSORLAR YORDAMIDA INVERSION-  
VOLTAMPEROMETRIK ANIQLASH USULINI ISHLAB CHIQISH**

**02.00.02 – Analitik kimyo**

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

**Toshkent - 2024**

**Kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiya mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2024.1.PhD/K532 raqam bilan ro'yxatga olingan.**

Dissertatsiya O'zbekiston Milliy universitetida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus va ingliz (rezyume)) Ilmiy kengashning veb-sahifasida (ik-kimyo.nuu.uz) va "ZiyoNET" Axborot-ta'lim portalida (www.ziynet.uz) joylashtirilgan.

**Ilmiy rahbar:**

**Ziyayev Dilshod Abdullayevich**  
kimyo fanlari falsafa doktori (PhD), dotsent

**Rasmiy opponentlar:**

**Sultonov Marat Mirzayevich**  
kimyo fanlari doktori, professor

**Tillayev Sanjar Usmonovich**  
kimyo fanlari nomzodi, dotsent

**Yetakchi tashkilot:**

**Toshkent farmatsevtika instituti**

Dissertatsiya himoyasi O'zbekiston Milliy universiteti huzuridagi DSc.03/30.12.2019.K.01.03 raqamli Ilmiy kengashning 2024 yil "23" noyabr soat 11:00 dagi majlisida bo'lib o'tadi. (Manzil: 100174, Toshkent sh, Universitet ko'chasi, 4-uy. Tel.: (+99871) 246-07-88; (+99871) 227-12-24, faks: (+99871) 246-53-21; (+99871) 246-02-24 e-mail: ilmiy\_kengash@nuu.uz).

Dissertatsiya bilan O'zbekiston Milliy universitetining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (114 raqami bilan ro'yxatga olingan). (Manzil:100174, Toshkent sh, Universitet ko'chasi, 4-uy.Tel.:+99871) 246-07-88; (+99871) 227-12-24, faks: (+99871) 246-53-21; (+99871) 246-02-24.

Dissertatsiyaning avtoreferati 2024 yil "06" noyabrda tarqatildi.

(2024 yil "05" noyabrdagi 29 raqamli reestr bayonnomasi).

**Z.A.Smanova**

Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy  
kengash raisi, k.f.d., prof.

**N.X.Qutlimurotova**

Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy  
kengash ilmiy kotibi  
k.f.d., prof.

**B.N.Babayev**

Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy  
kengash qoshidagi ilmiy  
seminar raisi, k.f.d., prof.

## **KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)**

**Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati.** Hozirgi kunda dunyoda sof mis va rux metallari sanoat hamda texnologik jarayonlarning barcha sohalarida keng qo'llaniladi. Toza holdagi mis va rux metallarini ishlab chiqarishda ushbu metall elektrolitlari tarkibidagi nikel, kadmiy, selen va tellur ionlarining miqdori muhim o'rin tutadi. Elektrolit tarkibidagi nikel, kadmiy, selen va tellur ionlari elektrolizga uchrab, mis va rux metallarining ustiga o'tirishi natijasida mis va rux metallarining sifati buzilib, metallarning tan narxi arzonlashishiga olib keladi. Shu sababli, mis va rux ionlarini yuqorida keltirilgan metall ionlari ishtirokida aniqlash va ajratishning, yuqori sezgir, tanlab ta'sir etuvchan usullarini ishlab chiqish amaliy ahamiyatga ega.

Jahonda yetakchi olimlar tomonidan mis va rux ionlarini turli xil reagentlar bilan modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlar yordamida inversion-voltamperometrik aniqlash usullarini ishlab chiqish hamda ularni takomillashtirishga yo'naltirilgan ko'plab ilmiy izlanishlar olib borilmoqda. Bunda modifikatsiyalashda o'zida analitik faol guruhlar tutgan organik reagentlarni qo'llash, metallarni aniqlashning sezgirligi, tezkorligi va tanlab ta'sir etuvchanligini oshirishda intermetall birikmalarni qo'llab, aniqlashning mexanizmlarini o'rganish, hamda fizik-kimyoviy konstantalarni aniqlash muhim ilmiy ahamiyat kasb etadi.

Mamlakatimizda kimyo sanoatida elektrokimyoviy usullarda zamonaviy texnologiyalaridan foydalanilgan holda bir qator metallarni ajratib olishga va ularni analiz qilishga katta ahamiyat berilmoqda. Jumladan, mis, rux va boshqa og'ir zaharli metallarni elektrokimyoviy usullarda aniqlashda ishchi elektrod sifatida elektrokimyoviy sensorlardan foydalanish katta ahamiyat kasb etadi. Mamlakatimizni jadal rivojlantirish bo'yicha "O'zbekiston-2030" strategiyasida<sup>1</sup> iqtisodiyotni rivojlantirishning ustuvor yo'nalishlari belgilangan hamda mahalliy xomashyo resurslarini chuqur qayta ishlash asosida, yuqori qo'shilgan qiymatli tayyor mahsulot turlarini ko'paytirish, sifat jihatdan yangi mahsulot va texnologiya turlarini o'zlashtirish masalalari alohida belgilab qo'yilgan. Bu borada, jumladan, atrof-muhit obyektlaridagi turli og'ir, zaharli metall ionlarini aniqlashning zamonaviy elektrokimyoviy usullarini ishlab chiqishga alohida e'tibor qaratilmoqda.

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2020 yil 2-martdagi PF-5953-sonli "Ilm, ma'rifat va raqamli iqtisodiyotni rivojlantirish yili"da amalga oshirishga oid Davlat dasturi to'g'risidagi Farmoni, hamda 2017 yil 7 fevraldagi PF-4947-son "O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirishni Harakatlar strategiyasi" haqidagi Farmoni va 2019 yil 3 apreldagi PQ-4265-sonli "Kimyo sanoatini yanada isloh qilish va uning investitsiyaviy jozibadorligini oshirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi Qarorlari, hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishda ushbu dissertatsiya tadqiqoti muayyan darajada xizmat qiladi.

---

<sup>1</sup> O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2023 yil 11-sentabrdagi PF-158-son "O'zbekiston – 2030 strategiyasi to'g'risida"gi Farmoni

**Tadqiqotning Respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yoʻnalishlariga mosligi.** Mazkur tadqiqot Respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining VII. “Kimyoviy texnologiyalar va nanotexnologiyalar” ustuvor yoʻnalishlariga muvofiq bajarilgan.

**Muammoning oʻrganilganlik darajasi.** Bugungi kunda Cu(II) va Zn ionlarini elektrokimyoviy aniqlash usullari sohasida amalga oshirilayotgan ilmiy-tadqiqot ishlari jadal rivojlanmoqda. Dunyo boʻyicha Cu(II) va Zn ionlarini turli hududlardan va ishlab chiqarish korxonalarida atrofidagi texnogen, ichimlik va oqava suvlar, tuproq, oziq-ovqat, hamda dori vositalari tarkibidan aniqlashning koʻpgina elektrokimyoviy usullari mavjud. Atrof-muhit obyektlaridan mis va rux ionlarini mikromiqdordlarda aniqlashda modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlarni qoʻllab inversion-voltamperometrik tahlil usullarini ishlab chiqish boʻyicha tadqiqotlar jahon ilmiy markazlarida jadal olib borilmoqda.

Bir guruh olimlar yuqoridagi muammolarni hal etishda bir vaqtning oʻzida ham konsentrlash ham aniqlash mumkin boʻlgan usullarni taklif qilganlar. Bu usullarda, xususan inversion-voltamperometriya usulida yangi turdagi modifikatsiyalangan elektrodlardan foydalanish yangi yondashuvlardan biri boʻlib, sezgirligi va ishonchligi bilan barcha talablarga javob beradi. Bu yoʻnalishda jahon olimlaridan Sheremet A.A., Ermakov S.S., Moskvina L.N., Shipunov B.P., Stas I.E., Pelʻganchuk T.A., Matveyko N.P., Kulak A.I., Garnier C., Lesven L., Billon G., Magnier A., Mikkelsen O., Chao M., Ma C., Zagorovskiy G.M., Sydorenko I.G., S.N. Limaye, Dedkova D.A., Lukashov S.V., Dongpeng Mao, Penghu Duan, Yunxian Piao, Budnikov G.K., Yevtyugin G.A., Maystrenko V.N. va boshqa olimlar tomonidan bir qator ilmiy hamda amaliy ishlar amalga oshirilgan.

Oʻzbekistonda ham ushbu yoʻnalishda Gevorgyan A.M., Turabov N.T., Qutlimurotova N.X., Smanova Z.A., Ziyayev D.A., Asrorov A.S., Sultonov M.M., Tillaev S., Abduraxmonov E., Aronbayev S.D. va boshqa olimlar ilmiy faoliyat olib bormoqda. Ular tomonidan organik reagentlar bilan oʻzgartirilgan grafit asosidagi elektrodlar hamda immobilangan tolali sensorlar yordamida ogʻir va zaharli metall ionlarini aniqlash, gaz-sezgir termokimyoviy sensorlar yordamida zaharli gazlarni aniqlashlar amalga oshirilgan. Lekin, grafit asosidagi elektrodning sezgirligini oshirish maqsadida, ularni ayni aniqlanayotgan metallarga sezgir boʻlgan tarkibida karbonil va gidroksil guruhi tutgan perokatexin binafsha hamda alizarin qizili S bilan modifikatsiyalash, elektrodning ishlash intervalini kengaytirish, ularni mis va rux ionlarining ultramikromiqdordlarini aniqlashga qoʻllash tadqiq qilinmagan.

**Dissertatsiya mavzusi dissertatsiya bajarilgan oliy taʼlim muassasining ilmiy-tadqiqot ishlari bilan bogʻliqligi.** Dissertatsiya tadqiqoti Oʻzbekiston Milliy universiteti ilmiy-tadqiqot ishlari rejasining PZ-20171024319 “Ogʻir va zaharli metall ionlarini aniqlashda elektrokimyoviy sensorlarni ishlab chiqish” (2018-2020) mavzusidagi fundamental va amaliy loyiha doirasida bajarilgan.

**Tadqiqotning maqsadi** mis va rux ionlarini modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlar yordamida inversion-voltamperometrik aniqlash uslubini ishlab chiqishdan iboratdir.

### **Tadqiqotning vazifalari:**

Cu(II) va Zn ionlarini turli xil suvlar tarkibidan inversion-voltamperometrik usulda aniqlashda grafit asosidagi ishchi elektrodni selektivligini, tezkorligini oshirish maqsadida yuqoridagi metallarga sezgir bo'lgan perokatexin binafsha va alizarin qizili S reagentlari bilan modifikatsiyalashning maqbul sharoitlarini: organik reagentlar miqdori va modifikatsiyalashga haroratning ta'sirini aniqlash;

Cu(II) va Zn ionlarining pirokatexin binafsha va alizarin qizili S reagentlari bilan kompleks hosil bo'lish mexanizmini aniqlashda kvant-kimyoviy hisoblashlar olib borish, reagent va kompleks birikmaning IQ spektrlarini olish va modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorning xususiyatlarini o'rganish;

modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlar yordamida Cu(II) va Zn ionlarini inversion-voltamperometrik aniqlashda ishchi elektrod yuzasiga Cu(II) va Zn ionlarini yig'ilish vaqti, bufer eritmalar va fon elektrolitlarining ta'sirini aniqlash;

Cu(II) va Zn ionlarini aniqlashning yangi ishlab chiqilgan uslubini to'g'riligini korrelatsiya koeffitsiyenti bilan ifodalash, uslubni turli xil tabiatli sun'iy aralashmalar, texnologik va chiqindi suvlar tahliliga qo'llash;

Cu(II) va Zn ionlarini aniqlashning ishlab chiqilgan uslubini boshqa zamonaviy betaraf usullar bilan analitik va metrologik parametrlarini taqqoslash.

**Tadqiqotning obyekti** sifatida oqava va texnologik suvlari, mis, rux ionlari saqlagan texnologik eritma namunalari olingan.

**Tadqiqotning predmeti** Cu(II) va Zn ionlari, turli xil organik reagentlar bilan modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlar, suniy aralashmalar, shuningdek tarkibida atrof-muhitni ifloslantiruvchi moddalar bo'lgan birikmalar hisoblanadi.

**Tadqiqotning usullari.** Tadqiqot usullari sifatida anodli inversion-voltamperometriya, spektrofotometriya, polyarografiya, infraqizil (IQ), rentgen-fluorescent va atom-absorbsion spektroskopiya usullaridan iborat.

**Tadqiqotning ilmiy yangiligi** quydagilardan iborat:

Cu(II) va Zn ionlarini aniqlash uchun mahalliy xomashyolar asosidagi sezgir, selektiv modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlar yaratishning maqbul sharoitlari: 60-70<sup>0</sup> C haroratda mum, grafit va pirokatexin binafshaning massalari 1:1:2·10<sup>-4</sup>; mum, grafit alizarin qizili S uchun 1:1:2,5·10<sup>-4</sup> nisbatga tengligi aniqlangan;

modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlar yordamida Cu(II) va Zn ionlarini inversion-voltamperometrik aniqlashning qulay sharoitlar: Cu(II) ioni uchun universal bufer eritmasining pH=5,0-5,5, fon elektrolit 0,1 M HNO<sub>3</sub>, elektrod yuzasiga yig'ilish vaqti 100 soniya; Zn uchun universal bufer eritmasining pH=4,0-5,0, fon elektrolit 0,1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+0,1 M KNO<sub>3</sub>, elektrod yuzasiga yig'ilish vaqti 80 soniyaga tengligi tanlangan;

pirokatexin binafsha va alizarin qizili S bilan modifikatsiyalangan grafit asosidagi elektrokimyoviy sensor ishchi yuzasining kengligi 0,2 sm<sup>2</sup>, ishlash potentsiallar oralig'i - 1,8 V dan +1,5 V gacha ekanligi isbotlangan;

Cu(II) va Zn ionlarini modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlar yordamida inversion-voltamperometrik uslubda aniqlashning quyi chegarasi:  $\text{Cu}^{2+}$  ioni uchun  $0,4 \cdot 10^{-9} \text{ g/dm}^3$ ;  $\text{Zn}^{2+}$  ioni uchun  $1,0 \cdot 10^{-9} \text{ g/dm}^3$  ga teng ekanligi, hamda ularni aniqlashga tabiiy obyektlarda uchraydigan Cd(II) 1:40, Pb(II) 1:80, Se(IV) 1:3, Cr(III) 1:30, Co(II) 1:20, Ni(II) 1:110 nisbatlarda halaqit bermasligi aniqlangan;

ishlab chiqilgan Cu(II) va Zn ionlarini aniqlashning inversion-voltamperometrik uslubi sun'iy aralashmalar, texnologik suvlar analiziga qo'llanilgan va usulning to'g'riligi rentgen-fluorescent, atom-absorbsion tahlil usullari bilan solishtirilganda nisbiy standart chetlanish Cu(II) ionlari uchun 0,018 dan va Zn ionlari uchun 0,031 dan oshmasligi isbotlangan.

**Tadqiqotning amaliy natijalari** quyidagilardan iborat:

Mis(II) va rux ionlarini inversion-voltamperometrik aniqlash uchun grafit asosida pirokatexin binafsha va alizarin qizili S bilan modifikatsiyalangan uzunligi 4 sm, diametri 0,25 sm, 100 kungacha amaliyotda qo'llash mumkin bo'lgan elektrokimyoviy sensorlar yaratilgan;

inversion-voltamperometrik uslub bilan mis(II) va rux ionlarini Navoiy va Olmaliq texnologik suvlari tarkibidan  $0,4 \cdot 10^{-9} \text{ g/dm}^3$  miqdorgacha aniqlash uslubi ishlab chiqilgan.

**Tadqiqot natijalarining ishonchliligi** umumiy qabul qilingan standartlar asosida o'tkazilgan, qiyosiy tahlil, qo'shimchalar qo'shish, «kiritildi-topildi» usullari, kvant-kimyoviy hisoblashlar, hamda standart namunalar bilan taqqoslangan. Olingan natijalar matematik statistika usullari bilan qayta ishlab chiqilgan va rentgen-fluorescent, atom-absorbsion tahlil usullari bilan tasdiqlangan.

**Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati.**

Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati, Cu(II) va Zn ionlarini inversion-voltamperometrik uslubda aniqlashda modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlarni qo'llashning maqbul sharoitlari: mis(II) ioni uchun  $\text{pH}=5,0-5,5$ , 0,1 M  $\text{HNO}_3$  fon elektrolitida, tok kuchi 2,0 mA, 100 sekunda -0,1 – -0,2 V oralig'ida; rux ioni uchun  $\text{pH}=4,0-5,0$ , 0,1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 0,1 M  $\text{KNO}_3$  fon elektrolitida, tok kuchi 2,0 mA, 80 sekunda -0,94 – -1,060 V tanlanganligi va yangi uslub ishlab chiqilganligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati, texnologik suvlar tarkibida Cu(II) va Zn ionlarini Cd(II) 1:40, Pb(II) 1:80, Se(IV) 1:3, Cr(III) 1:30, Co(II) 1:20, Ni(II) 1:110 nisbatlarda bo'lganda ham ultramikromiqdorgacha aniqlash mumkinligi bilan izohlanadi.

**Tadqiqot natijalarini joriy etilishi.** Turli tabiatga ega suvlar tarkibidan Cu(II) va Zn ionlarini aniqlashning yangi modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlarni qo'llash orqali inversion-voltamperometrik uslubini ishlab chiqish bo'yicha olib borilgan tadqiqot natijalari asosida:

Cu(II) va Zn ionlarini modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlar yordamida inversion-voltamperometrik aniqlash usuli Navoiy KMK ning "Markaziy ilmiy-tadqiqot laboratoriyasida" ("Navoiy kon-metallurgiya kombinati")

AJ ning 2023 yil 10-apreldagi 23/01-01-07/495-son ma'lumotnomasi). Natijada oqava suvlarda mis(II) va rux ionlarini ekspress, ultramikromiqdorgacha aniqlash imkonini bergan;

Mis(II) va rux ionlarini aniqlash usuli O'zbekiston Respublikasi "Elektrokimyoviy zavod" qo'shma korxonasi Markaziy laboratoriyasida" (O'zbekiston Respublikasi "Elektrokimyoviy zavod" qo'shma korxonasi AJ ning 2023-yil 21-dekabr 18-son ma'lumotnomasi). Natijada texnologik suv tarkibida bir qancha metall ionlari tutgan eritma tarkibidan Cu(II) va Zn ionlarini yuqori sezgirlikda aniqlash imkonini bergan.

**Tadqiqot natijalarini aprobatsiyasi.** Mazkur tadqiqotning natijalari 12 ta, jumladan 5 ta xalqaro va 7 ta Respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida ma'ruza qilingan va muhokamadan o'tgan.

**Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi.** Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 10 ta ilmiy ish chop etilgan, O'zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining falsafa doktori (PhD) dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan nashrlarida 10 ta, jumladan 7 ta respublika va 3 ta xalqaro jurnallarda nashr etilgan.

**Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi.** Dissertatsiya tarkibi kirish, to'rtta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati va ilovalardan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 118 betni tashkil etgan.

## **DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI**

**Kirish** qismida ishning dolzarbligi ko'rsatilgan, tadqiqot maqsadi va vazifalari aniqlangan, tadqiqotning obyekt va predmetlari belgilangan, tadqiqotning O'zbekiston Respublikasi fan va texnologiyasi taraqqiyotining ustuvor yo'nalishlariga mos kelishi, tadqiqotning imiy yangiligi va amaliy natijalari ko'rsatilgan, olingan natijalarning ishonchliligi asoslangan, erishilgan natijalarning nazariy va amaliy ahamiyati ko'rsatilgan, tadqiqot natijalarini joriy qilish ro'yxati, nashr etilgan ishlar va dissertatsiya tuzilishi to'g'risida ma'lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning "**Mis va rux ionlarini fizik-kimyoviy usullar yordamida aniqlash (adabiyotlar sharhi)**" nomli birinchi bobida mis va rux ionlarini fizik-kimyoviy usullar yordamida turli xil modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlar (MES) bilan aniqlash, shuningdek, og'ir va zaharli hisoblangan mis va rux ionlarini turli xil obyektlardan voltamperometrik aniqlash usullari va natijalari umumlashtirilgan.

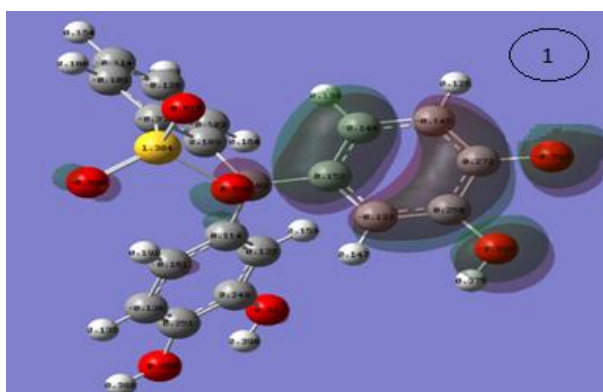
Bu esa tadqiqot obyektini ko'rsatadi, tabiati turlicha bo'lgan bir qancha fon elektrolitlaridan foydalanish, ularni anodli inversion-voltamperometriya (AIV) va vizual-test usullari qo'llanilishi, optik va elektrokimyoviy sensorlardan foydalanilishi haqida ko'plab ma'lumotlarning tahlillari umumlashtirilgan. Bundan tashqari mis va rux ionlarini tabiiy va bir qancha hududlarning oqava suvlaridan aniqlashning optik, elektrokimyoviy va boshqa ko'plab zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari o'rganilib tahlil qilindi.

Turli obyektlarda og'ir va zaxarli metall ionlarini aniqlash natijalari tizimlashtirilgan. Qayd etildiki, pirokateksin binafsha (PKB) bilan Cu(II) ionlari va

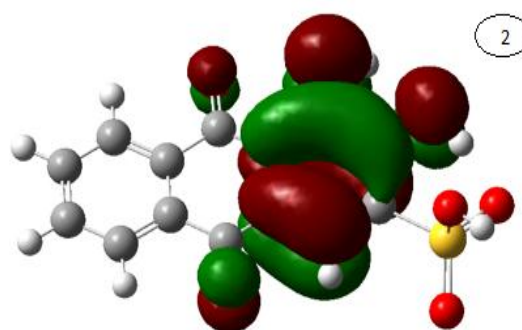
alizarin qizili S (AQS) bilan Zn ionini inversion-voltamperometrik aniqlash uchun adabiyotlarda yetarli ma'lumotlar keltirilmagan.

Dissertatsiyaning “Cu(II) va Zn ionlarini aniqlashda ishlatiladigan asboblarda va reaktivlar, hamda eritmalarini tayyorlash usullari” nomli ikkinchi bobida, kerakli asbob-uskunalar, jihozlar, Cu(II) va Zn ionlarining, hamda organik reagentlarning standart va ishchi eritmalarini tayyorlash, ishchi elektrodlarni modifikatsiyalash bosqichlari, metall ionlarini aniqlash va olingan natijalarning aniqligini topishda qo'llanilgan usullar keltirilgan.

Tadqiqotda qo'llanilgan organik reagentlarning elektron bulut zichliklari kvant-kimyoviy hisoblash usullari yordamida aniqlandi va olingan natijalar 1-rasmda keltirildi.



1. PKB ning HOMO qiymati

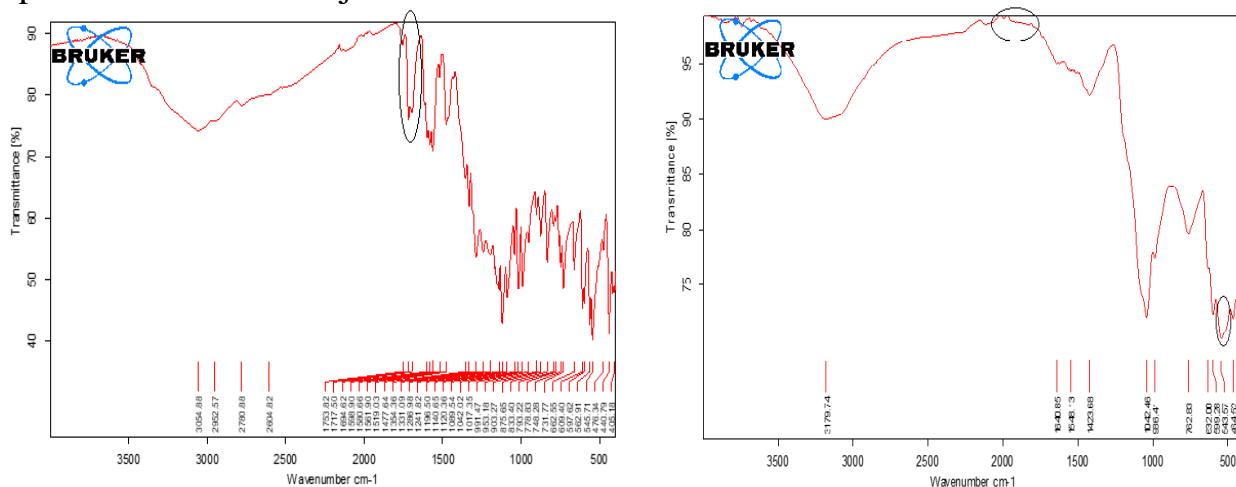


2. AQS ning HOMO qiymati

**1-rasm. Gaussian 09 dasturida pirokatexin binafsha va alizarin qizili S reagentlarining hisoblash natijalari**

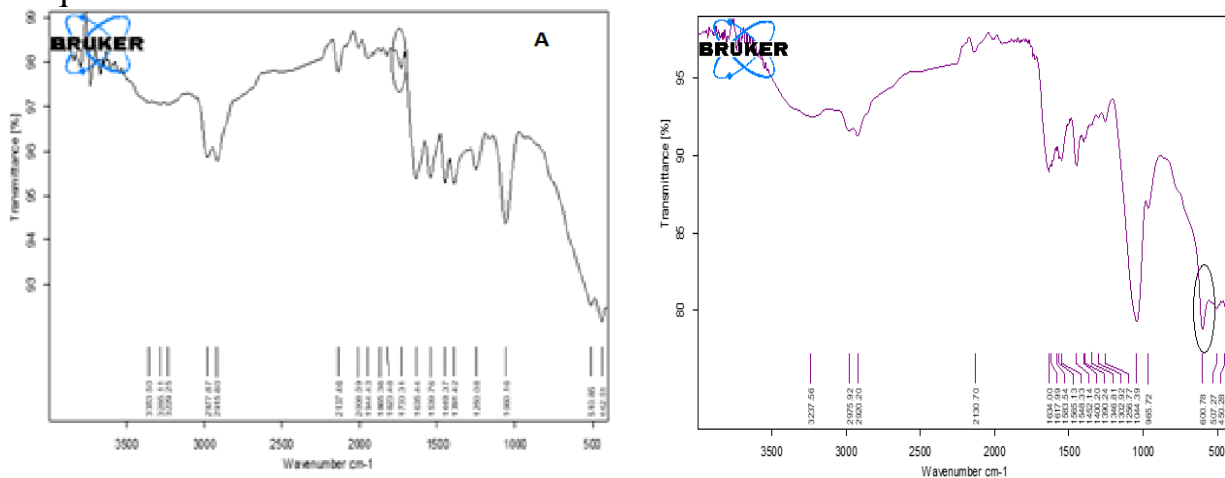
Hisoblash natijalariga ko'ra elektron bulutning zichligi =O va -OH guruhlarida katta ekanligi, hamda reaksiyada ayni shu guruhlar qatnashishi nazariy tomonlama hisoblab topildi.

Dissertatsiyaning “Tanlab olingan organik reagentlar va ular asosida olingan komplekslarining IQ-spektrlari” bo'limida elektrodning yuzasida Cu(II) ionining pirokatexin binafsha reagenti bilan, rux ionining alizarin qizili S reagenti bilan hosil qilgan komplekslari tarkibini tasdiqlashda IQ spektroskopik tahlil usulida spektrlar olindi va natijalar 2-3-rasmlarda keltirildi.



**2-rasm.** A) Pirokatexin binafsha reagenti; B) Cu(II) ionining pirokatexin binafsha reagenti bilan hosil qilgan kompleksining IQ spektrlari natijalari

2-rasmda ko‘rishimiz mumkinki organik reagentdagi -OH va -C=O guruhiga hos 3054  $\text{cm}^{-1}$  va 1733  $\text{cm}^{-1}$  spektr cho‘qqisi yo‘qolgan va 543  $\text{cm}^{-1}$  sohada cho‘qqini yuzaga kelishi Cu-O bog‘ini hosil bo‘lishini bildiradi. Tebranish chastotalarining farqidan ion va donor-akseptor kimyoviy bog‘ hosil qilganligi aniqlandi.



**3-rasm.** A) Alizarin qizili S reagenti; B) Rux ionining alizarin qizili S reagenti bilan hosil qilgan kompleksining IQ spektrlari natijalari

3-rasmda ko‘rishimiz mumkinki organik reagentdagi -OH va -C=O guruhiga hos 3353  $\text{cm}^{-1}$  va 1733  $\text{cm}^{-1}$  spektr cho‘qqisi yo‘qolgan va 600  $\text{cm}^{-1}$  cho‘qqini yuzaga kelishi Me-O bog‘ini hosil bo‘lishini bildiradi. Tebranish chastotalarining farqidan ion va donor-akseptor kimyoviy bog‘ hosil qilganligi aniqlandi.

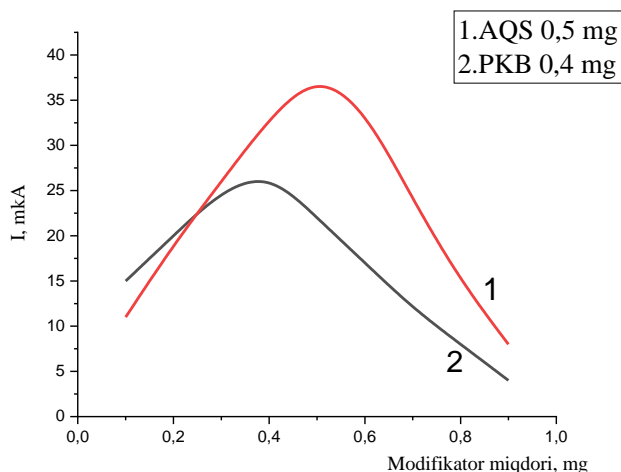
Ma’lumki, modifikatsiyalangan qattiq elektrokimyoviy sensor (ES) ning xossalari, birinchi navbatda, ko‘mir pastasini tashkil etuvchi komponentlar nisbatiga bog‘liq, shuning uchun avval grafit kukuni, mum va modifikatorning turli nisbatlaridan (og‘irligi bo‘yicha) iborat aralashmalar tayyorlangan. Aralashmadagi grafit miqdorining ortishi bilan elektrokimyoviy sensorning elektr o‘tkazuvchanligi ortadi va shuning uchun ko‘mir pastasi komponentlarining optimal nisbatlariga erishish zarurligi aniqlandi.

Ko‘mir pastasiga kiritilgan modifikatorning optimal miqdori tajribada olingan ma’lumotlari asosida tanlab olindi. Optimallashtirilgan shart-sharoitlar asosida, MES quydagi miqdordagi modifikatorlarni o‘z ichiga olgan: 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 va 0,9 mg. Bu usulda ishlab chiqarilgan sensorlarni sinash natijasida olingan malumotlar 1-jadval va 4-rasmda keltirilgan.

**1-jadval**

**Modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlarni ishlab chiqishda modifikatorlarning qo‘shiladigan qulay miqdorini tanlash**

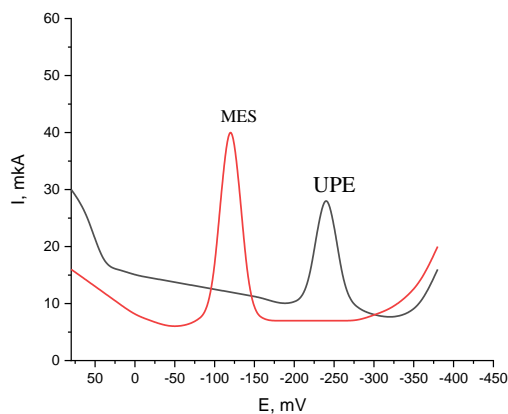
<b>C<sub>modifikator</sub>, mg</b>	0,1	0,2	0,3	<b>0,4</b>	<b>0,5</b>	0,6	0,7	0,8	0,9
<b>I, mKA</b>									
<b>PKB bilan MES (Cu)</b>	15	20	25	<b>27</b>	22	17	12	8	4
<b>AQS bilan MES (Zn)</b>	11	19	26	33	<b>38</b>	34	24	15	8



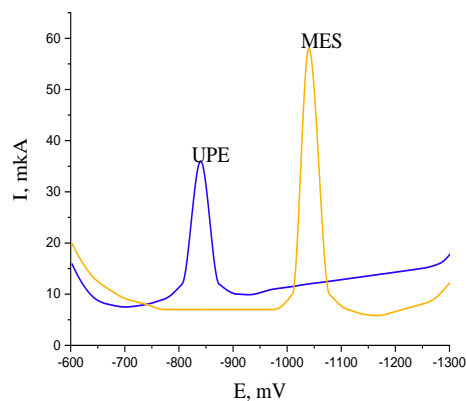
**4-rasm.** Elektrokimyoviy sensorga qo‘shiladigan modifikator miqdorini analitik signalga bog‘liqligi

Yuqoridagi rasm va jadvaldan ko‘rinib turibdiki, pastdagi modifikatorlarning samarali miqdori misni aniqlashda ishlatilgan modifikator uchun 0,4 mg, ruxni aniqlash ushuni olingan reagentning 0,5 mg miqdori qo‘shilganda analitik signal (AS) balandligining eng yaxshi bo‘lganligi aniqlandi.

Ishlab chiqilgan MES larni AIV usulida rux ionini standart namunalari tarkibidan aniqlashda qo‘llanilganda bir muncha yaxshi natijalarga erishildi. Chunki alizarin qizili S reagenti bilan MES yordamida aralashmalardan ruxni aniqlaganimizda ruxning analitik signali intensiv bo‘lib chiqqanligini, hamda ruxning kiritilgan miqdoriga topilgan miqdorining to‘g‘ri kelganligi kuzatildi. Bundan tashqari uglerod pastali elektrodlar (UPE) yordamida olingan analitik signalga nisbatan MES yordamida olingan analitik signalda ruxning analitik signali -760 mV sohadan -1040 mV sohaga surilib chiqqanligi kuzatildi. Ushbu o‘zgarish rux ionini tabiiy obyektlar tarkibidan aniqlashda Cd, Pb kabi ionlarning xalaqit berish darajasini yo‘qotadi. Chunki ko‘p hollarda ruxni tabiiy obyektlardan aniqlashlarda kadmiy ionlarining analitik signallari rux ionining analitik signaliga qo‘shilib chiqishi kuzatilgan bo‘lib ruxning miqdorini aniqlashga salbiy ta‘sir ko‘rsatgan. Xuddi shunday omillar Cu(II) ionini aniqlashda ham kuzatiladi. Olingan natijalar quydagi 5-6-rasmlarda keltirilgan.

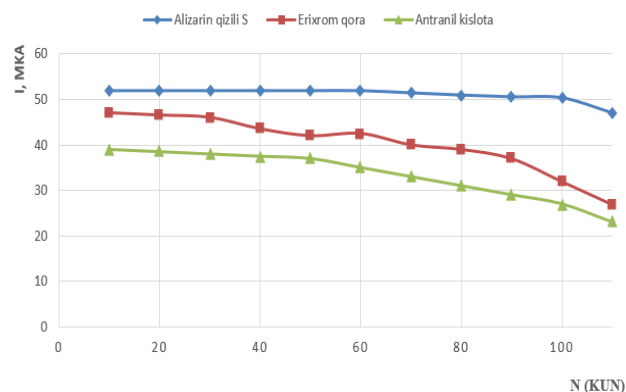
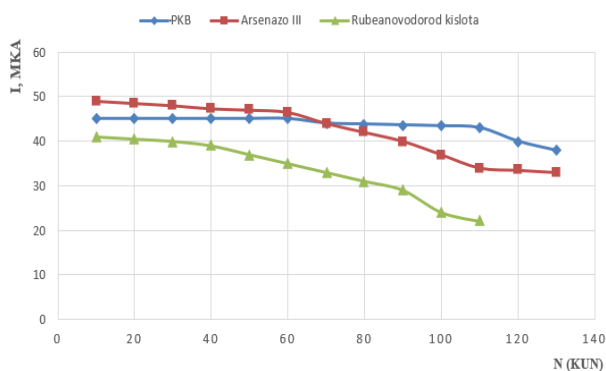


**5-rasm.** Misni AIV usul bilan aniqlashda pirokatexin binafshasi bilan MES yordamida olingan analitik signal



**6-rasm.** Ruxni AIV usul bilan aniqlashda AQS reagenti bilan MES yordamida olingan analitik signal

Ishlab chiqilgan MES yordamida o'rganilayotgan metallarni aniqlashda olingan natijalarning ishonchliligi va aniqligini olingan ma'lumotlarni modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlar orqali olingan natijalar bilan taqqoslash orqali baholandi. Olingan natijalar turli organik reagentlar bilan MES lar yordamida Cu(II) va Zn ionlarining olingan analitik signallarini qayta takrorlanuvchanligidan dalolat berdi.

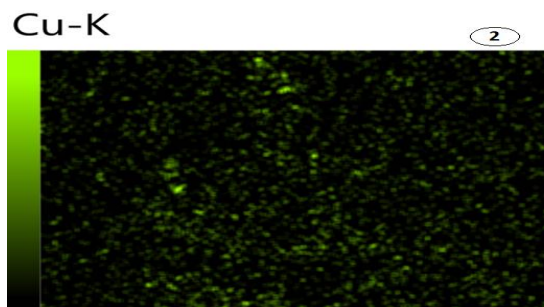
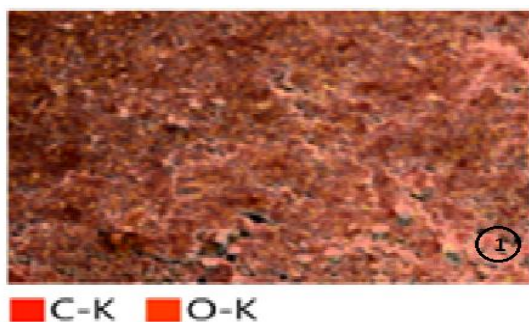


**7-rasm.** Cu(II) ionini aniqlashda ishlab chiqilgan MES larning foydalanish muddati, sensorning qayta takrorlanuvchanligi

**8-rasm.** Rux ionini aniqlashda ishlab chiqilgan MES larning foydalanish muddati, sensorning qayta takrorlanuvchanligi

7 va 8-rasmlardan ko'rinadiki, pirokatexin binafsha bilan MES yordamida Cu(II) ionini va alizarin qizili S bilan MES yordamida rux ionini aniqlashda olingan analitik signallarning balandligi modifikatsiyalangan sensorning yanada barqaror ishlashini ko'rsatadi, boshqa organik reagentlar bilan MES lardan foydalanilganda aniqlangan metallar konsentratsiyasi bir oz o'zgarib turganligi aniqlandi.

PKB bilan MES ning ishchi yuzasida Cu(II) ionining taqsimlanishining skanerlovchi elektron mikroskopik tahlil natijalari 11-rasmda keltirilgan.



**9-rasm.** MES ning sirt yuzasi (1) va misning (2) taqsimlanishi mikrotasvirlari

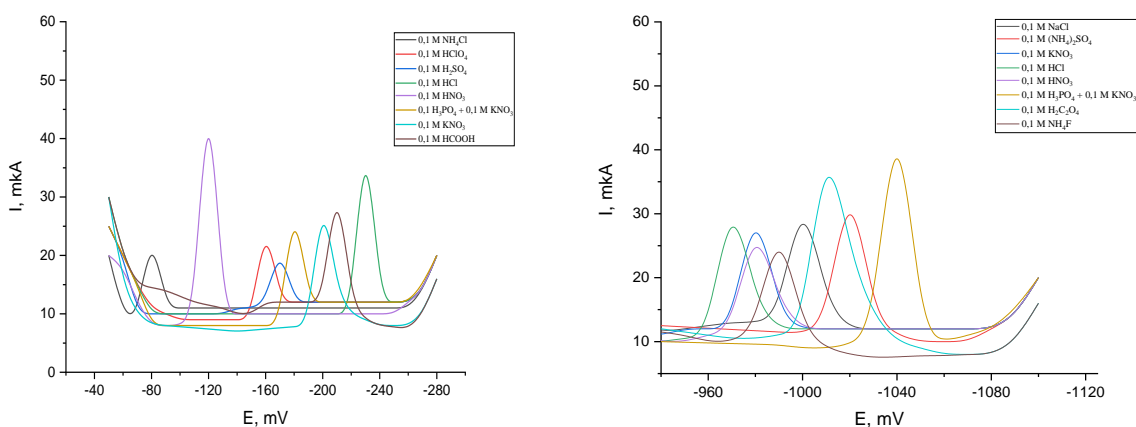
Olingan natijalardan ko'rinib turibdiki, mis uchun pirokatexin binafshasi qo'shib tayyorlangan MES faol ishchi yuzaga ega, shuningdek u yondosh ionlar bilan birga aniqlanayotgan mis ionlariga nisbatan yuqori tanlab ta'sir etishga sabab bo'luvchi faol markazlarga ega ekanligi aniqlandi.

Keyingi tadqiqotlar taklif qilingan fon elektroliti va bufer eritmasining tabiati bilan konsentratsiyasini Cu(II) va Zn ionlarini AIV aniqlashga ta'sirini o'rganishga bag'ishlangan. Ma'lumki, o'rganilgan metallarning AS lari hosil bo'lishiga ta'sir qiluvchi asosiy omil bo'lib fon, bufer eritmalarining tabiati va konsentratsiyalari xizmat qiladi, chunki ishning qulay sharoitini tanlash uchun Cu(II) va Zn ionlarining turli kislota-asosli muhitlarda elektrokimyoviy tabiati o'rganilgan.

Fon elektroliti va buffer eritmasining yetarli darajada yuqori bo'lmagan konsentratsiyasida o'rganilayotgan eritmaning qarshiligi katta bo'lib ketadi, bu esa o'rganilayotgan sistemada kuchlanishning katta ortishiga sabab bo'ladi va bu Cu(II) va Zn ionlarini AIV aniqlanishiga salbiy ta'sir ko'rsatadi.

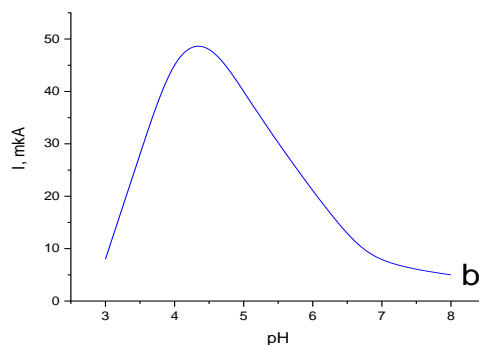
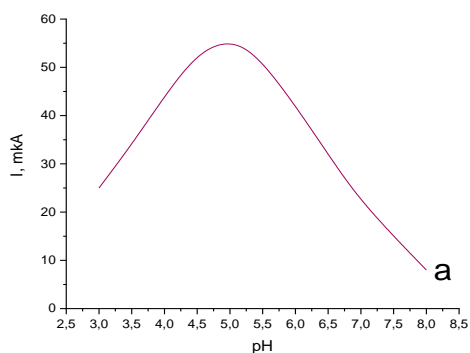
Boshqa tomondan, ularning haddan ortiq yuqori konsentratsiyasi ham ijobiy natija bermaydi, sababi o'rganilayotgan eritmaning katta ion kuchi ta'sirida fon elektrolitlarining va bufer eritmalarining dissotsiatsiya konstantalari sezilarli kamayadi va natijada voltamperogramma cho'qqilari shakli yomonlashadi, hamda tegishli ravishda Cu(II) va Zn ionlarining AIV aniqlanishining aniqligi kamayadi. Shunday qilib, aniqlanayotgan ionlarning voltamperogramma cho'qqilari har qanday nisbatlarda yaxshi natija berishi uchun fon elektrolitining (bufer eritmalarining) qulay va mumkin bo'lgan konsentratsiyalari tanlanishi kerak.

Quyidagi 12-rasmdan ko'rishimiz mumkinki, Cu(II) ionini 0,1 M HNO<sub>3</sub>, Zn ionini 0,1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+ 0,1 M KNO<sub>3</sub> fonida aniqlashda eng yaxshi natijalar kuzatilgan va shuning uchun qolgan barcha tadqiqotlar ushbu fon elektrolitlarida va bufer eritmalarida, o'rnatilgan qulay konsentratsiyalariga tegishli ravishda, amalga oshirilgan.



**10-rasm.** Turli tabiatli fon elektrolitlarida Cu(II) va Zn ionlarini inversion-voltamperometrik aniqlash natijalari

Muhitning kislota va asosligining foydali analitik signal Cu(II) va Zn ionlariga ta'siri bo'yicha ko'proq ma'lumot olish uchun turli kislota-asos xossaligi fon elektrolitlarida va bufer aralashmalarida aniqlanayotgan metallarning cho'qqilari shakli, hamda balandligiga muhitning pH ta'siri o'rganildi. Tadqiq qilinayotgan metallarning AIV aniqlashda eng yaxshi natijalar universal bufer eritmasida kuzatildi va olingan natijalar quyidagi 11-rasmda keltirilgan.



**11-rasm.** a-Cu<sup>2+</sup> va b-Zn<sup>2+</sup> ionlarini inversion-voltamperometrik aniqlashda universal bufer aralashmasining har xil pH qiymatlarini analitik signalga ta'siri ( $C_{Cu}=10 \text{ mkg/dm}^3$ ,  $C_{Zn}=10 \text{ mkg/dm}^3$ )

Rasmdan ko'rinib turibdiki, Cu(II) uchun universal bufer eritmasining pH=5–5,5, Zn uchun pH=4,0-5,0 bo'lgan eritmalaridan foydalanilganda eng yaxshi analitik signallar kuzatildi.

Ma'lumki, AIV da elektrodda elektrofaol moddaning (aniqlanayotgan metall) to'planish vaqti ham anod va katod cho'qqilarining balandligiga sezilarli ta'sir ko'rsatadigan omillardan biridir.

Tadqiq qilingan metallarning AIV aniqlanishi sezgirligini oshirish uchun bir qancha usullar mavjud: tok diapazonini kamaytirish, qo'llanilayotgan qurilmaning o'zi tomonidan beriladigan potentsiallar oralig'ini o'zgartirish, elektrodda aniqlanuvchi metall ionlarining to'planadigan vaqtini oshirish, analiz qilinayotgan eritmaning haroratini oshirish yoki kamaytirish va boshqa omillar orqali. Boshidagi ikki parametrlarni ishlatishning samarasi ishda qo'llaniladigan qurilma tuzilishiga bog'liq bo'lsa, analitik signal qiymatiga depolyarizatorning to'planish vaqtining ta'siri esa aniqlanayotgan metallning tabiati va konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.

Elektrodda aniqlanayotgan metall miqdori bilan AIV dagi elektroliz vaqti orasidagi to'g'ri proporsionallik (chiziqli) juda muhim hisoblanadi. Graduirovka grafigi (GG) va standart qo'shimchalar (SQ) usulida ishchi elektrodda depolyarizatorning to'planish vaqti va elektrofaol moddani uning yuzasidan analiz eritmasiga erishi, shuningdek barcha o'lchashlarda va sharoitlarda bir xil bo'lishi kerak bo'lgan elektroliz rejimi muhim hisoblanadi.

2-jadvalda tadqiq qilinayotgan metallarning cho'qqilari balandligini pirokatexin binafsha va alizarin qizili S bilan MES da to'planish vaqtiga bog'liqligi keltirilgan.

**2-jadval**

Modifikatsiyalangan (Cu(II) uchun PKB, Zn uchun AQS) grafit asosidagi ES larda Cu(II) va Zn ionlarini AS ning to'planish vaqtiga bog'liqligi

Yig'ilish vaqti t, s.	30	40	50	70	80	90	100	110	120	150	180
<b>I, mA</b>											
<b>PKB bilan MES</b>	14	20	27	41	48	55	61	61,5	62	63	64
<b>AQS bilan MES</b>	25	35	45	62	68	70	71	72	73	74	75

Jadvaldan ko‘rinib turibdiki, Cu(II) ionining optimal to‘planish vaqti 100 s., Zn uchun esa 80 s., chunki elektroliz vaqti yanada oshirilsa cho‘qqilar balandligi, ularning to‘planish funksiyasi bo‘lmay qoladi va doimiy kattalikka aylanadi, shuning uchun uni yanada oshirishning manosi yo‘q.

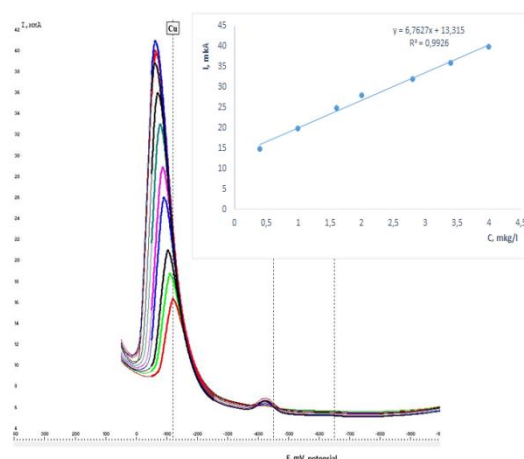
Cu(II) va Zn ionlarini muvaffaqiyatli AIV aniqlash uchun analiz qilinayotgan eritmaning temperaturasi tadqiq qilinayotgan metallar analitik signalga ta‘sirini o‘rganish kerak. Tajribalar shuni ko‘rsatdiki, haroratning 25-35°C oralig‘ida voltamperometrik egrilarning (cho‘qqilarning) eng yaxshi natijalari kuzatildi, sababi uning kichik qiymatlarida tadqiq qilinayotgan eritmaning tok o‘tkazuvchanligi Cu(II) va Zn ionlarini aniqlash uchun yetarli bo‘lmaydi, haroratning yuqorilarida esa MES sezilarsiz erishi kuzatiladi va tegishli ravishda uning ishchi yuzasi yomonlashadi, hamda egrilarning (cho‘qqilarning) shakli o‘zgaradi, shuningdek AIV aniqlash ham yomonlashadi.

Ishlab chiqilgan usulning to‘g‘riligi va qayta takrorlanuvchanligini tekshirish maqsadida Cu(II) va Zn ionlarini turli miqdorlarda individual eritmalaridan AIV aniqlashlar amalga oshirildi. Olingan natijalar quydagi 3-4-jadvallarda keltirilgan.

### 3-jadval

**Inversion-voltamperometrik usulda Cu(II) ionini turli miqdorlarda individual eritmalaridan aniqlash natijalari (t.o.= 2,0 mA; E=-120 mV; t=100 s; fon=0,1 M HNO<sub>3</sub>; pH=4,5; n=5)**

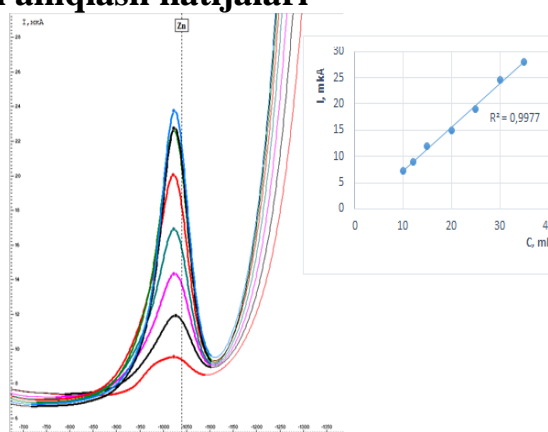
Kiritildi mis(II), mkg/l	Topildi mis, mkg/l (P=0,95; $x \pm \Delta X$ )	S	S <sub>r</sub>
0,4	0,41 ± 0,03	0,026	0,063
1,0	0,98 ± 0,14	0,126	0,079
1,6	1,6 ± 0,09	0,078	0,048
2	1,97 ± 0,13	0,110	0,056
2,8	2,75 ± 0,18	0,158	0,057
3,4	3,45 ± 0,11	0,100	0,029
4	4,04 ± 0,13	0,114	0,028



### 4-jadval

**Inversion-voltamperometrik usulda Zn ionini turli miqdorlarda individual eritmalaridan aniqlash natijalari**

Kiritildi rux, mkg/l	Topildi rux, kg/l (P=0,95; $x \pm \Delta X$ )	S	S <sub>r</sub>
10	10,02 ± 0,38	0,15	0,015
12	11,97 ± 0,74	0,30	0,025
15	15,01 ± 0,22	0,14	0,009
20	19,99 ± 0,25	0,10	0,005
25	24,90 ± 0,67	0,57	0,023
30	29,72 ± 0,74	0,64	0,022
35	34,68 ± 0,72	0,63	0,018



Tajriba ma'lumotlari asosida shunday xulosaga kelish mumkinki, pirokatexin binafsha va alizarin qizili S bilan MES lar yordamida Cu(II) va Zn ionlari AIV aniqlashning to'g'ri, hamda qayta takrorlanuvchanlikka ega natijalar olingan, bundan tashqari korrelyatsiya koeffitsiyenti 1 ga yaqinligi usulning to'g'riligidan dalolat beradi.

Cu(II) va Zn ionlarini MES lar yordamida AIV aniqlash usuli yuqori aniqlikka ega ekanligi tadqiqotlar asosida isbotlandi.

Cu(II) va Zn ionlarini tabiatda birga uchraydigan begona kationlar bilan birga aniqlash natijalaridan ko'rinib turibdiki, mumkin bo'lgan eng katta konsentratsiyalarigacha ular aniqlashga xalaqit bermaydi. Olingan tajriba natijalari shuni ko'rsatdiki, Cu(II) va Zn ionlarini turli tabiatli va konsentratsiyali begona kationlar bilan aniqlash imkoni mavjud, ular aniqlashga xalaqit bermaydi va ular ko'pincha tabiiy obyektlarda va sanoat materiallarida birga uchraydi.

Model aralashmalar yaratishga asos bo'lib Cu(II) va Zn ionlarini aniqlashda begona kationlarning ta'siri bo'yicha natijalar xizmat qildi. Model birlamchi, ikkilamchi va undanda murakkabroq aralashmalarning tahlil natijalari 5-jadvalda keltirilgan.

#### 5-jadval

#### Model aralashmalarda Cu(II) va Zn ionlarini aniqlash natijalari (P=0,95; $x \pm \Delta X$ )

Me tabiati	Namunadagi komponentlar konsentratsiyasi va aralashma tarkibi, mkg	Topilgan Me, mkg	n	S	S <sub>r</sub>
Cu(II)	Cu(1,0)+Cd(1,0)+Pb(5,0)	0,93±0,22	5	0,14	0,101
	Cu(2,0)+Ni(1,0)+Co(0,1)	2,03±0,14	6	0,12	0,059
	Cu(0,50)+Ni(0,15)+Co(0,5)	0,48±0,22	4	0,15	0,104
	Cu(0,5)+Zn(15,0)+ Pb(0,7)	0,47±0,09	5	0,06	0,085
	Cu(1,0)+Zn(50,0)+ Pb(10)	0,92±0,44	5	0,47	0,193
	Cu(0,8)+Pb(15)+Zn(1,5)+Ni(1,0)	0,81±0,14	4	0,11	0,077
	Cu(1,0)+Ni(2,5)+Zn(1,0)	0,99±0,37	5	0,20	0,150
	Cu(0,6)+Zn(0,8)+Pb(3,6)	0,57±0,12	5	0,07	0,088
Zn	Zn(1,0)+Cr(2,0)+Cu(1,0)	1,04±0,13	5	0,11	0,075
	Zn(1,0)+Cr(2,0)+Cd(0,1)	0,98±0,08	5	0,07	0,045
	Zn(2,0)+Cr(1,0)+Pb(15)	1,99±0,10	4	0,09	0,045
	Zn(1,0)+Cr(1,0)+Cd(0,3)+Cu(10,0)	0,97±0,12	5	0,11	0,089
	Zn(3,0)+Cr(5,0)+Fe(15,0)+Mn(10,0)	2,90±0,29	6	0,25	0,086
	Zn(0,5)+Cr(3,0)+Cd(0,5)+Cu(10,0)+Fe(30,0)	0,49±0,04	5	0,03	0,064

Olingan natijalardan ko'rinib turibdiki, real tabiat obyektlari va oqava suvlarga taqlid qiluvchi murakkab model aralashmalarda Cu(II) va Zn ionlarini AIV usulida qiyinchiliksiz aniqlash mumkin, ayniqsa barcha holatlarda nisbiy standart chetlanish (S<sub>r</sub>) Cu(II) uchun 0,193 dan va Zn uchun esa 0,123 dan oshmaydi, bundan ko'rinib turibdiki, ishlab chiqilgan yuqori aniqlikka ega.

Dissertatsiya tadqiqotining “**Cu(II) va Zn ionlarini aniqlashning ishlab chiqilgan inversion-voltamperometrik usulining analitik qo‘llanilishi**” to‘rtinchi bobida Cu(II) va Zn ionlarini sun‘iy aralashmada va texnologik suvlar tarkibidan aniqlashlar amalga oshirildi. Ishlab chiqilgan usul tahlilning boshqa mustaqil usullari bilan raqobatbardoshligi baholangan, ishlab chiqilgan usul real obyektlar suv namunalari tahlilida qo‘llanilgan.

Ishlab chiqilgan AIV usuli yordamida Cu(II) va Zn ionlarini pirokatexin binafsha va alizarin qizili S bilan MES lar yordamida aniqlashning to‘g‘riligi va qayta takrorlanuvchanligi “kiritildi-topildi” usuli bilan baholandi. Tahlil uchun Navoiy viloyati va Olmaliq shahri hududidagi sanoat korxonalarining chiqindi, texnogen hamda sanoat suvlari va ichimlik, yerosti suvlari namunalari olindi. Tadqiqot natijalari 6-jadvalda keltirib o‘tilgan.

**6-jadval**

**Turli xil suvlar tarkibida Cu(II) va Zn ionlarini inversion-voltamperometrik aniqlash (P=0,95; n=5)**

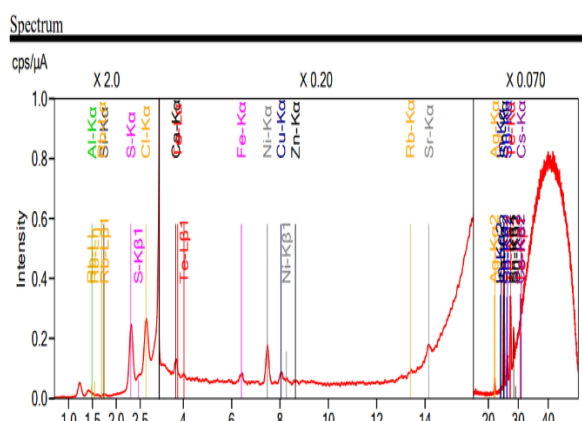
Aniqlanuvchi metal ion	Modifikator	Namuna	Kiritildi Cu(II) mkg/l	Topildi mkg/l	S	S <sub>r</sub>
Cu <sup>2+</sup>	Pirokatexin binafsha	Texnogen suv	0	1,30±0,32	0,230	0,023
			10,0	11,29±0,14	0,152	0,011
			20,0	21,28±0,11	0,374	0,018
		Oqava suv	0	3,31±0,20	0,010	0,05
			10,0	13,32±0,15	0,097	0,014
			20,0	23,33±0,09	0,252	0,020
		Sanoat zonasi suvi	0	2,40±0,09	0,079	0,033
			10,0	12,41±0,76	0,160	0,054
			20,0	22,38±0,45	0,290	0,017
Zn <sup>2+</sup>	Alizarin qizili S	Texnogen suv	0	0,51±0,03	0,130	0,053
			10,0	10,53±0,14	0,121	0,011
			20,0	20,49±0,08	0,374	0,018
		Yer osti suvi (Navoiy)	0	0,30±0,07	0,210	0,067
			10,0	10,32±0,17	0,238	0,023
			20,0	20,29±0,13	0,144	0,006
		Sanoat zonasi suvi	0	0,23±0,03	0,087	0,103
			10,0	10,24±0,12	0,174	0,017
			20,0	20,21±0,08	0,323	0,016

Jadvaldan ko‘rinadiki, “kiritildi-topildi” usuli yordamida tekshirish natijalari ishlab chiqilgan usulning qayta takrorlanuvchanligi va to‘g‘riligini isbotlaydi. Bunda ishlab chiqilgan usulning nisbiy standart chetlanishi 0,067 dan oshmaydi.

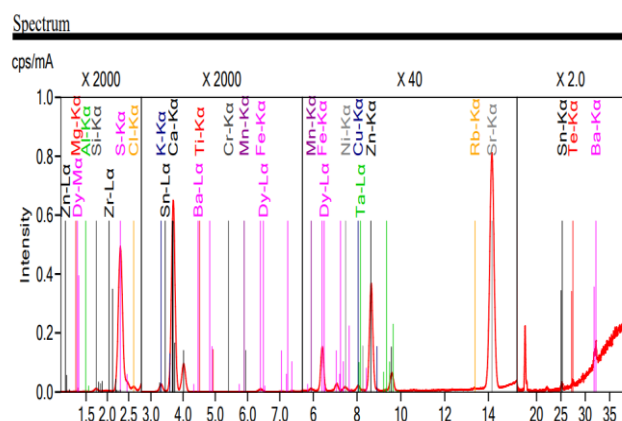
Ishlab chiqilgan usul spektrofotometriya, rentgen-fluoussent va DavSt 54276-2010 usullari bilan solishtirildi. Har bir namuna uchun parallel aniqlashlar natijalari yaqinligini baholash uchun ikki mustaqil usul – Styudent va Fisher omillarini hisoblash orqali amalga oshirildi. Olingan natijalar 7-8-jadvallar va 12-rasmda keltirildi.

**Texnogen suvlar tarkibida Cu(II) ionini aniqlashda inversion-voltamperometrik (IV) va spektrofotometriya (SF) usuli natijalarini taqqoslash (n=12, f1= 11, P = 0,95)**

Tahlil obyekti	IV usul		SF usuli	
	Namuna x, mkg/l	S <sub>r</sub>	Namuna x, mkg/l	S <sub>r</sub>
ES+R+Cu(II)	0.41	0.011	0.40	0.012
t-mezon	teksp = 1.09; tjadv = 2,83		teksp < tjadv	
F-mezon	Feksp = 2.52; Fjadv = 4,47		Feksp < Fjadv	



**Navoiy texnogen suvining rentgen-fluoresent spektri**



**Yer osti suvi (Navoiy) rentgen-fluoresent spektri**

**12-rasm. Turli tabiatga ega suvlarning rentgen-fluoresent tahlil natijalari**

Tahlil natijalarining Fisher va Student mezonlari asosida solishtirish shuni ko'rsatadiki, hisoblab topilgan F- va t-mezonlar qiymatlari nazariy jadval qiymatlaridan oshmaydi. Bu esa tahlil usullari natijalari o'rtasida sezilarli farqlar hamda sistematik xatolar yo'qligini ko'rsatadi.

**Cu(II) va Zn ionlarini inversion-voltamperometrik aniqlash usuli va DavSt usullari bilan raqobatbardoshligini baholash natijalari**

№	Usulning analitik parametrlari	Cu <sup>2+</sup>		Zn <sup>2+</sup>	
		Ishlab chiqilgan usul	GOST 54276-2010 (AAS)	Ishlab chiqilgan usul	Fotometrik usul
1	Eritma muhiti, pH	4,0-4,5	-	4,5-5,0	2,5-5,0
2	Quyi aniqlanish chegarasi	0,1 mkg/l	0,05 mg/l	0,1 mkg/l	10 mkg/l
3	Nisbiy standart chetlanish (Sr)	0,022	0,05-0,10	0,020	0,05-0,15
4	Ekspresligi, min	10	5-8	10	15

Yuqorida keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, ishlab chiqilgan inversion-voltamperometrik usul bilan Cu(II) va Zn ionlarini sanoat chiqindi va texnologik suvlaridan aniqlash mumkin. Tadqiq qilingan metallarning topilgan miqdorlari ishonchli interval chegarasidan chiqmaydi, bu esa yana bir bor olingan natijalarning ishonchliligi va aniq manbaaga asoslanganligini ko'rsatadi.

### XULOSALAR

1. Pirokatexin binafsha va alizarin qizili S bilan elektrokimyoviy sensorlarni modifikatsiyalashning maqbul sharoitlari: pirokatexin binafsha 0,4 mg alizarin qizili S 0,5 mg, modifikatsiyalash harorati 60-70<sup>0</sup> C tanlandi va mis(II) va rux ionlarini inversion-voltamperometrik uslubda aniqlash uchun tavsiya etildi.
2. Pirokatexin binafsha va alizarin qizili S reagentlarining kvant-kimyoviy hisoblash natijalari va IQ spektrlari asosida -OH va -C=O guruhlariga hos 3054-3353 cm<sup>-1</sup> va 1733 cm<sup>-1</sup> sohadagi spektrlari yo'qolgani va 543 cm<sup>-1</sup> sohada Cu-O, 600 cm<sup>-1</sup> sohada kuzatilgan Zn-O bog'lari hisobiga kompleks hosil bo'lishi taklif qilindi.
3. Modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlar yordamida Cu(II) va Zn ionlarini inversion-voltamperometrik aniqlashda qulay sharoitlar: Cu(II) uchun universal bufer eritmasining pH=5,0-5,5, fon elektrolit 0,1 M HNO<sub>3</sub>, elektrod yuzasiga yig'ilish vaqti 100 sek.; Zn uchun universal bufer eritmasining pH=4,0-5,0, fon elektrolit 0,1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+0,1 M KNO<sub>3</sub>, elektrod yuzasiga yig'ilish vaqti 80 sek. aniqlash tavsiya etildi.
4. Pirokatexin binafsha va alizarin qizili S bilan modifikatsiyalangan grafit asosidagi elektrokimyoviy sensorning potentsiallar oralig'i -1,8 V dan +1,5 V bo'lganda Cu(II) va Zn ionlariga xalaqit bermasdan Cd, Se(IV), Te(IV), Pb(II), Sb(V), Ni, Fe(III) kationlarini ham aniqlash tavsiya qilindi.
5. Ishlab chiqilgan inversion-voltamperometrik uslub yordamida Cu(II) va Zn ionlarini korrelyatsiya koeffitsiyenti 1 ga yaqin bo'lganda nanomiqdorgacha aniqlash tavsiya etildi.
6. Ishlab chiqilgan mis(II) va rux ionlarini inversion-voltamperometrik aniqlash uslubi "Navoiy kon-metallurgiya kombinati" aksiyadorlik jamiyati ("NKMK" AJ) Markaziy ilmiy-tadqiqot laboratoriyasida va "Elektrokimyozavod" qo'shma korxonasi aksiyadorlik jamiyati markaziy laboratoriyasida sinovdan o'tkazildi, hamda tarkibida Cu(II) va Zn ionlari bo'lgan obyektlar analizida qo'llashga tavsiya etildi.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ  
DSc.03/30.12.2019.К.01.03 ПРИ  
НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

---

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА**

**САЙФИЕВ МАКСУД НАСИРДИН УГЛИ**

**РАЗРАБОТКА ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО  
МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ И ЦИНКА С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ**

**02.00.02-Аналитическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD) ПО  
ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

**Ташкент – 2024**

**Тема диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан под номером B2024.1.PhD/K532.**

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу Научного совета [www.ik-kimyo.nuu.uz](http://www.ik-kimyo.nuu.uz) и информационно-образовательном портале «Ziyonet» по адресу [www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz).

**Научный руководитель**

**Зияев Дилшод Абдуллаевич,**  
PhD, доцент

**Официальные оппоненты:**

**Султонов Марат Мирзаевич**  
доктора химических наук, профессор

**Тиллаев Санжар Усмонович**  
кандидаты химических наук, доцент

**Ведущая организация**

**Ташкентский фармацевтический институт**

Защита диссертации состоится «23» 11. 2024 г. в 11<sup>00</sup> часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская, дом 4, Тел.: (+99871) 246-07-88, 277-12-24; факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24, e-mail: [ilmiy\\_kengash@nuu.uz](mailto:ilmiy_kengash@nuu.uz)).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за №114). Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, дом 4. Тел.: (+99871) 246-07-88, 227-12-24; факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24.

Автореферат диссертации разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2024 г.  
(протокол рассылки №29 от « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2024 г.)

**З.А.Сманова**  
Председатель научного совета  
по присуждению ученых степеней,  
д.х.н., профессор

**Н.Х.Кутлимуратова**  
Ученый секретарь научного совета  
по присуждению ученых  
степеней, д.х.н., профессор

**Б.Н.Бабаев**  
Председатель научного семинара при  
научном совете по присуждению учёных  
степеней, д.х.н., профессор

## **ВВЕДЕНИЕ (Аннотация диссертации доктора наук (PhD))**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В настоящее время по всему миру чистые металлы как медь и цинк широко используются во всех областях промышленности и технологических процессах. Количество ионов никеля, кадмия, селена и теллура в электролите этих металлов играет важную роль в производстве чистых металлов меди и цинка. Ионы никеля, кадмия, селена и теллура, содержащиеся в электролите, подвергаются электролизу и оседают на металлах меди и цинка, что ухудшает качество металлов меди и цинка и приводит к снижению цены на металлы. Поэтому практическое значение имеет разработка высокочувствительных и селективных методов обнаружения и разделения ионов меди и цинка в присутствии ионов указанных выше металлов.

Ведущими учеными мира проводятся множество научных исследований, направленных на разработку и совершенствование методов инверсионно-вольтамперометрического обнаружения ионов меди и цинка с использованием электрохимических сенсоров, модифицированных различными реагентами. В этом случае большое научное значение имеют использование в модификации органических реагентов, содержащих аналитически активные группы, изучение механизмов обнаружения интерметаллидов для повышения чувствительности, скорости и селективности обнаружения металлов, определение физико-химических констант.

В химической промышленности нашей страны большое значение придается извлечению ряда металлов и их анализу с использованием современных технологий с использованием электрохимических методов. В частности, большое значение имеет использование электрохимических сенсоров в качестве рабочего электрода при обнаружении меди, цинка и других тяжелых токсичных металлов электрохимическими методами. В стратегии ускоренного развития нашей страны «Узбекистан-2030»<sup>2</sup> определены приоритетные направления экономического развития, основанные на глубокой переработке местного сырья, увеличении выпуска готовой продукции с высокой добавленной стоимостью, развитии качественно вопросы разработки новых видов продукции и технологий определяются отдельно. В связи с этим особое внимание уделяется развитию современных электрохимических методов обнаружения ионов различных тяжелых, токсичных металлов в объектах окружающей среды.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных постановлением о реализации Государственной программы в «Год развития науки, просвещения и цифровой экономики» Республики Узбекистан от 2 марта 2020 г. № УП-5953, УП-4947 от 7 февраля 2017 года «Стратегия действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию химической отрасли и повышению ее

---

<sup>1</sup> Указ Президента Республики Узбекистан от 11 сентября 2023 года № УП-158 «Узбекистане–2030»

инвестиционной привлекательности», а также другими нормативно-правовыми документами, принятыми в данной сфере.

**Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Узбекистана VII. «Химическая технология и нанотехнология».

**Степень изученности проблемы.** В настоящее время быстро развиваются исследования и разработки в области электрохимических методов обнаружения ионов  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Zn}$ . В мире существует множество электрохимических методов определения ионов  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Zn}$  из различных регионов и в техногенных, питьевых и сточных водах, почве, пищевых и фармацевтических продуктах вокруг производств. В мировых научных центрах интенсивно ведутся исследования по разработке методов инверсионно-вольтамперометрического анализа с использованием модифицированных электрохимических сенсоров для определения ионов меди и цинка из объектов окружающей среды в микроколичествах.

Многие ученые рекомендовали способы решения вышеуказанных проблем, которые позволяют одновременно обнаружить концентрацию. В частности, использование модифицированных электродов в методе инверсионной вольтамперометрии является одним из новых методов, и этот метод по своей чувствительности и надежности отвечает всем требованиям. Мировые ученые, такие как А.А. Шеремет, С.С. Ермаков, Л.Н. Москвин, Б.П. Шипунов, И.Е. Стас, Т.А. Пельганчук, Н.П. Матвейко, А.И. Кулак, К. Гарнье, Л. Лесвен, Г. Биллон, А. Манье, О. Миккельсен, М. Чао, С. Ма, Г.М. Загорский, И.Г. Сидоренко, С.Н. Лимае, Д.А. Дедкова, С.В. Лукашов, Дунпэн Мао, Пэнху Дуань, Юньсянь Пяо, Г.К. Будников, Г.А. Евтюгин, В.Н. Майстренко проводят множество исследований в этом направлении.

В этом направлении в Узбекистане также работают научные школы А.М. Геворгяна, Н.Т. Турабова, Д.А., Н.Х. Кутлимуротовой, З.А. Смановой Зияева, А.С. Асророва, М.М. Султанова, С. Тиллаева, Э. Абдурахманова, Г. Даминовой, С.Д. Аранбаева и других ученых. Осуществляли обнаружение ионов тяжелых и токсичных металлов с помощью электродов на основе графита, модифицированных органическими реагентами, и иммобилизованных волоконных датчиков, обнаружение токсичных газов с помощью газочувствительных термохимических датчиков. Однако с целью повышения чувствительности электродов на основе графита необходима их модификация пероксатехиновым фиолетовым, содержащим карбонильные и гидроксильные группы и ализариновым красным S, чувствительными к детектируемым металлам, для расширения рабочего диапазона электродов и их использования, по обнаружению ультрамикроколичеств ионов меди и цинка не исследовалось.

**Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация.** Данное диссертационное исследование в соответствии с планом

научно-исследовательской работой Национального университета Узбекистана реализуется в рамках контракта PZ-20171024319 на тему «Разработка электрохимических сенсоров для обнаружения ионов тяжелых и токсичных металлов» (2018-2020 гг.).

**Целью исследования** является разработка метода инверсионно-вольтамперометрического детектирования ионов меди и цинка с использованием модифицированных электрохимических сенсоров.

**Задачи исследования:**

для определения ионов Cu(II) и Zn из состава различных сточных вод инверсионно-вольтамперометрическим методом, а также повышения скорости и селективности рабочих электродов на основе модифицированного графита изучить оптимальные условия модификации реагентами пирокатехина фиолетового и ализарина красного S, чувствительными к вышеуказанным металлам: количество органических реагентов и влияние температуры модификации;

проведение квантово-химических расчетов для определения механизма комплексообразования ионов Cu(II) и Zn с реагентами ператехин фиолетовый и ализариновый красный S, кроме того, изучить механизм реакции путем анализа ИК-спектров реагента и комплексного соединения;

определить время накопления ионов Cu(II) и Zn на поверхности рабочего электрода, влияние буферных растворов и фоновых электролитов при определении ионов Cu(II) и Zn инверсионно-вольтамперометрическим методом с использованием модифицированных электрохимических сенсоров;

оценить точность разработанного метода определения ионов Cu(II) и Zn с помощью коэффициента корреляции, применение этого метода для анализа искусственных смесей различной природы, технологических и сбросных вод;

Сравнение аналитических и метрологических параметров других современных нейтральных методов с разработанным методом определения ионов Cu(II) и Zn.

В качестве **объекта исследования** были взяты пробы сточных вод и технологических растворов, содержащих ионы меди и цинка.

**Предметом исследования** являются ионы Cu(II) и Zn, электрохимические сенсоры, модифицированные различными органическими реагентами, искусственные соединения, а также соединения, содержащие загрязнители окружающей среды.

**Методы исследования.** Методы исследования включают анодную инверсионную вольтамперометрию, спектрофотометрию, полярографию, инфракрасную (ИК), рентгенофлуоресцентную и атомно-абсорбционную спектроскопию.

**Научная новизна результатов исследования:**

Оптимальные условия создания чувствительных, селективно модифицированных электрохимических сенсоров на основе местного сырья для обнаружения ионов Cu(II) и Zn следующие: масса воска, графита и

пирокатехинового фиолетового составляет  $1:1:2 \cdot 10^{-4}$  при температуре  $60^{\circ}\text{C}$ . -  $70^{\circ}\text{C}$ ; Соотношение  $1:1:2,5 \cdot 10^{-4}$  определено для воска, графита и ализаринового красного S;

установлены благоприятные условия для анодно-инверсионного вольтамперометрического определения ионов  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Zn}$  с использованием модифицированных электрохимических сенсоров, согласно которым рН универсального буферного раствора для  $\text{Cu(II)}$  составляет 5,0-5,5, фонового электролита - 0,1М  $\text{HNO}_3$ , время накопления на поверхности электрода 100 секунд; рН универсального буферного раствора для  $\text{Zn(II)}$  составляет 4,0-5,0, фоновый электролит - 0,1М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ +0,1М  $\text{KNO}_3$ , время накопления на поверхности электрода 80 секунд;

ширина рабочей поверхности электрохимического сенсора, модифицированного перкатехиновым фиолетовым и ализариновым красным S, составляла  $0,2 \text{ см}^2$ , в ходе экспериментов было установлено, что диапазон рабочих потенциалов составляет от -1,8 V до +1,5 V;

Нижний предел обнаружения ионов  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Zn}$  модифицированными электрохимическими сенсорами инверсионным вольтамперометрическим методом составляет:  $0,4 \cdot 10^{-9} \text{ г/дм}^3$  для иона  $\text{Cu}^{2+}$ ; Для иона  $\text{Zn}^{2+}$  она равна  $1,0 \cdot 10^{-9} \text{ г/дм}^3$ , где их можно определить по соотношениям  $\text{Cd(II)}$  1:40,  $\text{Pb(II)}$  1:80,  $\text{Se(IV)}$  1:3,  $\text{Cr(III)}$  1:30,  $\text{Co(II)}$  1:20,  $\text{Ni(II)}$  1:110 найденные в природных объектах, которые не разрушаются;

разработанный инверсионно-вольтамперометрический метод определения ионов  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Zn}$  был применен для анализа искусственных смесей и технологических вод, в котором точность метода сравнивалась с рентгенофлуоресцентным и атомно-абсорбционными методами анализа и доказано, что относительное стандартное отклонение не превышает 0,018 при определении ионов  $\text{Cu(II)}$  и 0,031 при определении  $\text{Zn(II)}$ .

#### **Практические результаты исследования:**

Для инверсионно-вольтамперометрического детектирования ионов меди(II) и цинка созданы электрохимические сенсоры длиной 4 см, диаметром 0,25 см, модифицированные пирокатехиновым фиолетовым и ализариновым красным S на основе графита, который можно использовать на практике до 100 дней;

Инверсионно-вольтамперометрическим методом разработан метод определения ионов меди(II) и цинка из технологических вод Навои и Алмалыка до  $0,4 \cdot 10^{-9} \text{ г/дм}^3$ .

**Достоверность результатов исследований** осуществлялась на основе общепринятых стандартов, сравнительного анализа, добавления добавок, методов «введено-найдено», квантово-химических расчетов и сравнения со стандартными образцами. Полученные результаты были переработаны методами математической статистики и подтверждены методами рентгенофлуоресцентного и атомно-абсорбционного анализа.

#### **Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Установлена научная значимость результатов исследований, определены оптимальные условия использования модифицированных электрохимических сенсоров при определении ионов Cu(II) и Zn инверсионно-вольтамперометрическим методом: pH=5,0-5,5 для иона меди(II), в 0,1 М HNO<sub>3</sub> фоновый электролит, сила тока 2,0 мкА, 100 секунд в диапазоне -0,1 – -0,2 В; pH=4,0-5,0 для иона цинка, 0,1 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0,1 М фонового электролита KNO<sub>3</sub>, ток 2,0 мкА, 80 секунд -0,94 – -1,060 В выбран и разработан новый метод, объясненный

Практическая значимость результатов исследований заключается в том, что ионы Cu(II) и Zn в технологических водах составляют Cd(II) 1:40, Pb(II) 1:80, Se(IV) 1:3, Cr(III) 1:30, Co(II) 1:20, Ni(II) 1:110 объясняется тем, что его можно обнаружить даже в ультрамикрочколичествах.

**Внедрения результатов исследования.** На основании полученных научных результатов по разработке инверсионно-вольтамперометрического метода определения ионов Cu(II) и Zn в составе сточных вод различной природы с использованием модифицированных электрохимических сенсоров:

рекомендовано к внедрению в практику в «Центральную научно-исследовательскую лабораторию» Навоийского ХМК (Справка АО № 23/01-01-07/495 «Навоийского горно-металлургического комбината» от 10 апреля 2023 года) метод инверсионно-вольтамперометрического детектирования ионов Cu(II) и Zn с помощью модифицированных электрохимических сенсоров;

рекомендовано к внедрению в практику «Центральной лаборатории» СП «Электрохимический завод» Республики Узбекистан (Справка СП АО «Электрохим завод» Республики Узбекистан от 21 декабря 2023 года) метод определения ионов Cu(II) и Zn. В результате удалось с высокой чувствительностью обнаружить ионы Cu(II) и Zn из раствора, содержащего несколько ионов металлов в технологической воде.

**Апробация результатов исследования.** Результаты этих исследований были представлены и обсуждены на 12, в том числе 5 международных и 7 республиканской научно-практических конференциях.

**Объявление результатов исследования.**

Основные результаты диссертации изложены в 10 научных работ, из них 7 статьи в республиканских журналах, 3 статья в зарубежных журналах, рекомендованных к публикации диссертации основных научных результатов доктора философии (PhD) ВАК РУз.

**Размер и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения, использованных источников литературы, приложений. Основной печатный текст диссертации составляет 118 страниц.

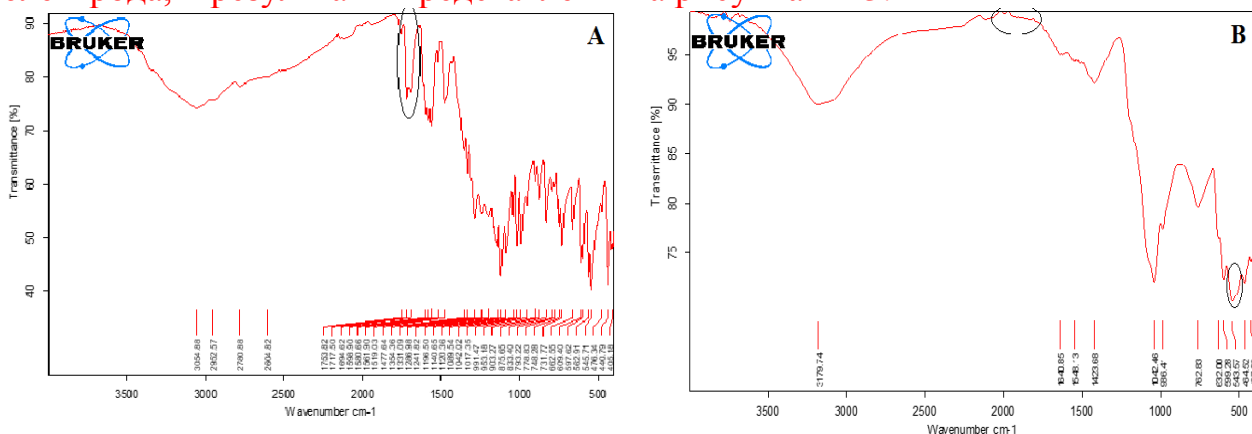
## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обосновывается актуальность и востребованность, цель и задачи темы диссертации, а также характеризуются объект и предмет исследования, показано соответствие исследования приоритетным направ-



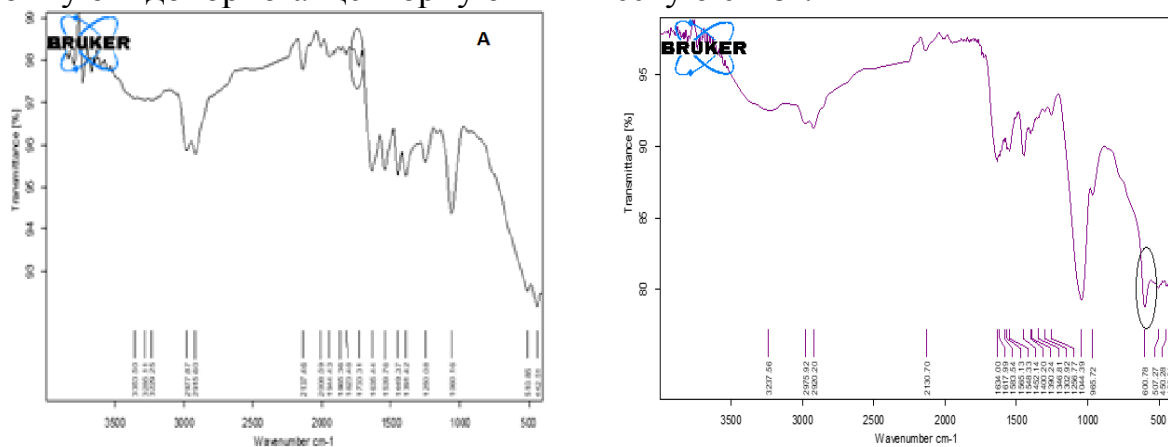
По результатам расчета установлено, что плотность электронного облака высока у групп =O и -OH, и теоретически рассчитано участие этих групп в реакции.

В разделе диссертации «ИК-спектры отдельных органических реагентов и комплексов, полученных на их основе» спектры получены методом ИК-спектроскопического анализа для подтверждения состава комплексов, образуемых ионом Cu(II) с пирокатехиновым фиолетовым реагентом, и ион цинка с реагентом ализариновый красный S на поверхности электрода, и результаты представлены на рисунках 2-3.



**Рис.2.** Результаты ИК-спектров А) реагента пирокатехинового фиолетового; В) комплекса ионов Cu(II) с пирокатехиновым фиолетовым реагентом

Из рис.2 видно, что исчезли пики спектра при  $3054\text{ см}^{-1}$  и  $1733\text{ см}^{-1}$ , характерные для связей -OH и -C=O в органическом реагенте, а появление пика при  $543\text{ см}^{-1}$  связано с образованием связи Cu-O. По полям колебательных частот установлено, что органический реагент образует ионную и донорно-акцепторную химическую связь.



**Рис.3.** Результаты ИК-спектров А) реагента ализарин красный S В) комплекса ионов цинка с реагентом ализарин красный S

Из рис.3 видно, что исчезли пики спектра при  $3353\text{ см}^{-1}$  и  $1733\text{ см}^{-1}$ , характерные для связей -OH и -C=O в органическом реагенте, а появление пика при  $600\text{ см}^{-1}$  связано с образованием связи Me-O. По полям колебательных частот установлено, что органический реагент образует ионную и донорно-акцепторную химическую связь.

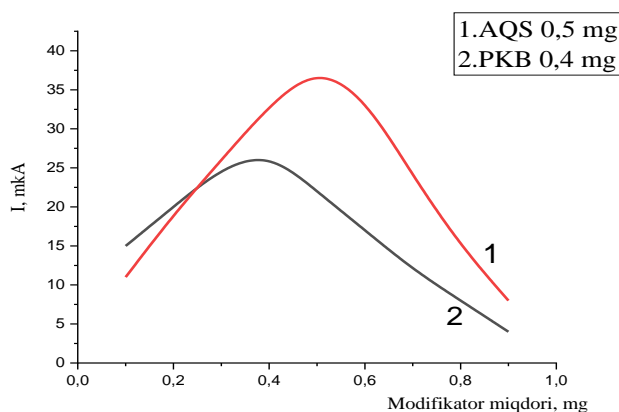
Свойства специально модифицированного твердого электрохимического сенсора зависят, прежде всего, от соотношения компонентов, входящих в состав угольной пасты, поэтому сначала готовили смеси, состоящие из различных соотношений (по массе) графитового порошка, воска и модификатора. Сделан вывод, что электропроводность электрохимического сенсора увеличивается с увеличением количества графита в смеси, в связи с чем необходимо добиться оптимального соотношения компонентов угольной пасты.

Оптимальное количество модификатора, входящего в состав угольной пасты, было выбрано на основании данных, полученных в эксперименте. Исходя из оптимизированных условий, модифицированный электрохимический сенсор содержит 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 и 0,9 мг полученных модификаторов. В таблице 1 и на рисунке 6 представлены результаты испытаний сенсоров, изготовленных этим методом.

Таблица 1

**Выбор необходимого количества модификаторов, добавляемых при разработке модифицированных электрохимических сенсоров**

С <sub>модификатор</sub> , мг	0,1	0,2	0,3	<b>0,4</b>	<b>0,5</b>	0,6	0,7	0,8	0,9
<b>I, mkA</b>									
<b>PKB с MES (Cu)</b>	15	20	25	<b>27</b>	22	17	12	8	4
<b>AQS с MES (Zn)</b>	11	19	26	33	<b>38</b>	34	24	15	8



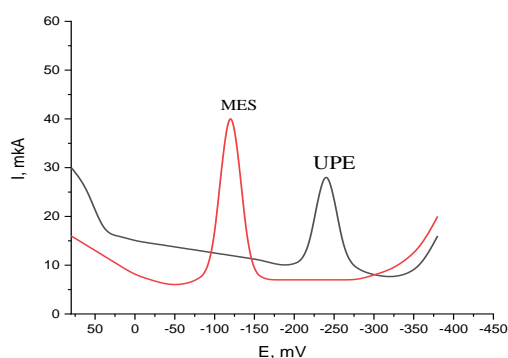
**Рис.4.** Зависимость количества модификатора от аналитического сигнала, добавленного в электрохимический сенсор

Исходя из данных приведенного рисунка и таблицы, эффективное количество модификаторов в пасте составило 0,4 мг для модификатора, используемого при определении меди. Наилучшая высота пика наблюдалась при добавлении к модификатору 0,5 мг реагента для определения цинка.

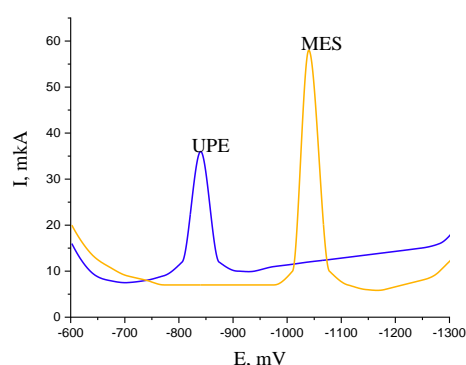
Хорошие результаты были достигнуты при использовании разработанных МЭС при определении ионов цинка из состава стандартных образцов анодно-инверсионным вольтамперометрическим методом. Потому что аналитический сигнал цинка оказался интенсивным при определении цинка из смесей с помощью МЭС с реагентом ализариновым красным S, при этом наблюдалось соответствие количества найденного цинка с количеством

введенного цинка. По сравнению с аналитическим сигналом, полученным с использованием электродов из углеродной пасты (ЭУП), можно видеть, что аналитический сигнал цинка сдвинут от  $-760\text{ mV}$  до  $-1040\text{ mV}$  в аналитическом сигнале, полученном методом МЭС. Такое изменение исключает степень вмешательства таких ионов, как Cd, Pb, при определении иона цинка из состава природных объектов.

Во многих случаях при определении цинка из природных объектов наблюдалось, что аналитические сигналы ионов кадмия добавлялись к аналитическому сигналу ионов цинка и как следствие, оказывали отрицательное влияние на определение количества цинка. Аналогичные процессы наблюдались и при определении иона Cu. Полученные результаты представлены на рисунках 5-6 ниже.

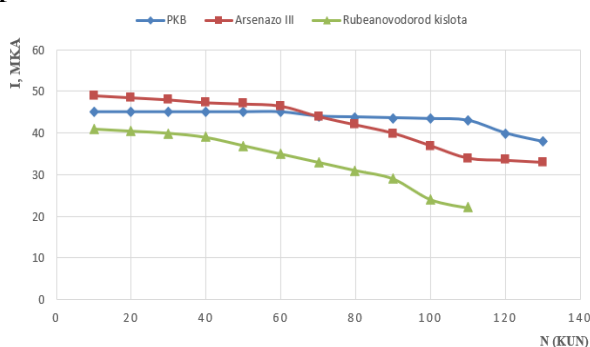


**Рис.5.** Аналитический сигнал, полученный с использованием МЭС с пирокатехиновым фиолетовым при определении меди АИВ

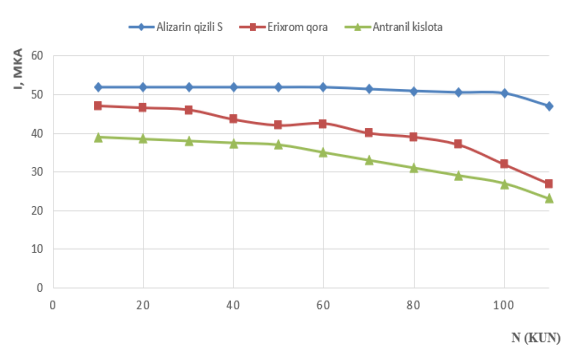


**Рис.6.** Аналитический сигнал, полученный с использованием МЭС с пирокатехиновым фиолетовым при определении цинка АИВ

Надежность и точность результатов, полученных при обнаружении исследуемых металлов с помощью разработанной МЭС, оценивались путем сравнения их с результатами, полученными с использованием модифицированных электрохимических сенсоров. Полученные результаты свидетельствуют о воспроизводимости аналитических сигналов ионов Cu(II) и Zn с использованием МЭС в присутствии различных органических реагентов.



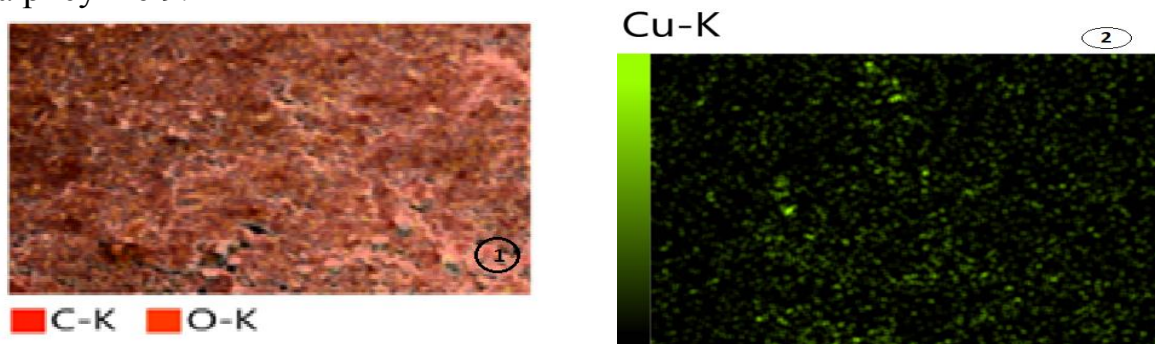
**Рис.7.** Срок службы и воспроизводимость сенсоров разработанных МЭС при обнаружении ионов Cu(II)



**Рис.8.** Срок службы и воспроизводимость сенсоров разработанных МЭС при обнаружении ионов Zn

Судя по рисункам 7 и 8, высота аналитических сигналов, полученных при детектировании иона  $\text{Cu(II)}$  в присутствии МЭС с пирокатехиновым фиолетовым и иона цинка в присутствии МЭС с ализариновым красным S, показала более стабильные характеристики модифицированного сенсора, при использовании МЭС с другими органическими реагентами можно увидеть изменение концентрации обнаруживаемых металлов.

Результаты сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) анализа распределения ионов  $\text{Cu(II)}$  на рабочей поверхности электрохимического сенсора, модифицированного пирокатехиновым фиолетовым, представлены на рисунке 9.



**Рис.9.** Поверхность модифицированного электрохимического сенсора (1) и микрофотографии распределения меди (2).

На основании полученных результатов установлено, что в МЭС, приготовленном добавлением пирокатехинового фиолетового для меди, имеется активная рабочая поверхность. Также обнаружено, что он имеет активные центры, которые оказывают высокое селективное воздействие на детектируемые ионы меди вместе с соседними ионами.

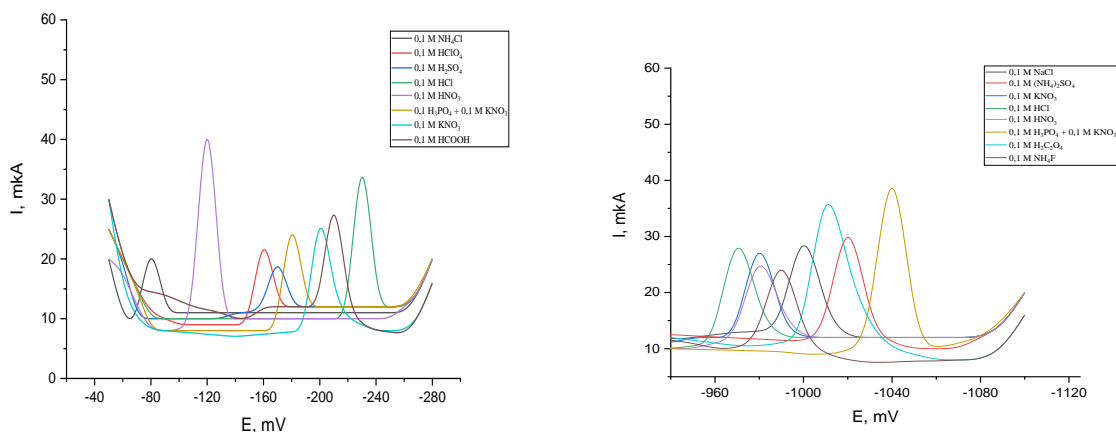
Дальнейшие исследования посвящены изучению влияния фонового электролита, природы буферного раствора и его концентрации на АИВ определение ионов  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Zn}$ . Известно, что природа и концентрации фоновых и буферных растворов являются основными факторами, влияющими на формирование аналитических сигналов исследуемых металлов, поэтому является важным знать электрохимическую природу ионов  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Zn}$  в различных кислотно-основных средах, чтобы выбрать подходящие условия работы.

При недостаточно высоких концентрациях фонового электролита и буферного раствора сопротивление исследуемого раствора увеличивается, это вызывает большой рост напряжения в исследуемой системе, что отрицательно влияет на определение ионов  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Zn}$  методом АИВ.

С другой стороны, их чрезмерно высокая концентрация также не дает положительных результатов в связи с тем, что константы диссоциации фоновых электролитов и буферных растворов существенно снижаются из-за большой ионной силы исследуемого раствора. В результате ухудшается форма пиков вольтамперограмм и снижается точность АИВ определения ионов  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Zn}$ .

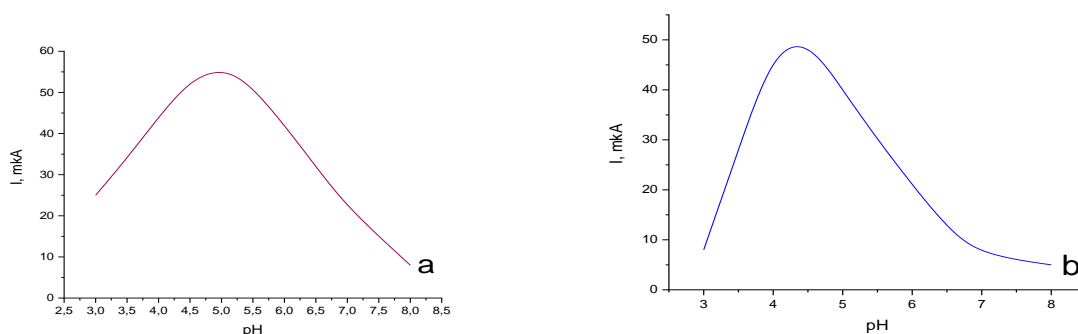
Таким образом, чтобы пики вольтамперограмм определяемых ионов давали хорошие результаты в любом соотношении, необходимо выбирать удобные и допустимые концентрации фонового электролита (буферных растворов).

Согласно рисунку 10, наилучшие результаты наблюдались при обнаружении ионов Cu в 0,1M HNO<sub>3</sub>, ионов Zn в 0,1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+0,1M KNO<sub>3</sub> на фоне, поэтому все остальные исследования проводились в соответствии с удобными концентрациями, установленными в этих фоновых электролитах и буферных растворах.



**Рис.10.** Результаты определения ионов Cu (II) и Zn (II) в фоновых электролитах различной природы инверсионно-вольтамперометрическим методом.

С целью получения дополнительной информации о влиянии ионов Cu(II) и Zn на аналитический сигнал было изучено влияние pH среды на форму и высоту детектируемых пиков металлов в различных кислотно-основных фоновых электролитах и буферных смесях. Наилучшие результаты при определении АИВ условий исследуемых металлов наблюдались в универсальном буферном растворе. Полученные результаты представлены на рисунке 11 ниже.



**Рис.11.** Влияние универсальной буферной смеси на аналитический сигнал при различных значениях pH в инверсионном вольтамперометрическом определении ионов а-Cu<sup>2+</sup> и б-Zn<sup>2+</sup> (C<sub>Cu</sub>=10 мкг/дм<sup>3</sup>, C<sub>Zn</sub>=10 мкг/дм<sup>3</sup>)

Из рисунка видно, что наилучшие аналитические сигналы наблюдались при использовании растворов универсального буферного раствора с  $\text{pH}=5-5,5$  для  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{pH}=4,0-5,0$  для  $\text{Zn}$ .

Известно, что время накопления электроактивного вещества (анализируемого металла) в электроде в методе АИВ оказывает существенное влияние на высоту анодного и катодного пиков.

Существует несколько способов повышения чувствительности метода при АИВ определении исследуемых металлов, к которым относятся уменьшение диапазона токов, изменение диапазона потенциалов, обеспечиваемых самим прибором, время увеличения накопления обнаруженных ионов металлов на электроде, возрастание или уменьшение температуры анализируемого раствора и другие факторы. Эффективность первых двух факторов зависит от конструкции используемого в работе прибора, а влияние времени накопления деполяризатора на величину аналитического сигнала зависит от природы и концентрации анализируемого металла.

При этом очень важна правильная пропорциональность между количеством обнаруженного на электроде металла и временем электролиза в АИВ методе. Функция режима электролиза в градуировочном графике (ГГ) и методе стандартных добавок (СД) состоит в том, что он должен быть одинаковым при накоплении деполяризатора на рабочем электроде и растворении раствора аналита на поверхности электроактивного вещества, а также должен быть одинаковым во всех измерениях и условиях.

В таблице 2 представлена зависимость высоты пиков исследуемых металлов от МЭС с пирокатехиновым фиолетовым и АКС.

**Таблица 2**

**Зависимость высоты пика ионов  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Zn}$  в электрохимических сенсорах на основе модифицированного (пирокатехиновый фиолетовый для  $\text{Cu(II)}$ , ализариновый красный S для  $\text{Zn}$ ) графита от времени накопления**

Время накопления t, s.	30	40	50	70	80	90	100	110	120	150	180
<b>I, мкА</b>											
<b>ПФ с МЭС</b>	14	20	27	41	48	55	<b>61</b>	61,5	62	63	64
<b>АКС с МЭС</b>	25	35	45	62	<b>68</b>	70	71	72	73	74	75

Из таблицы видно, что оптимальное время накопления иона  $\text{Cu}$  составляет 100 с., а для  $\text{Zn}$  80 с., так как в дальнейшем увеличении времени электролиза не удастся получить высоту пиков и функцию их накопления, в результате она станет постоянной величиной, поэтому дальнейшее увеличение ее не имеет смысла.

Для определения компонентов в анализируемых пробах АИВ методами соотношение между диапазоном тока (д.т.) и АС определяет основные условия. Оптимальная площадь для  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Zn}$  составила 2,0 мкА.

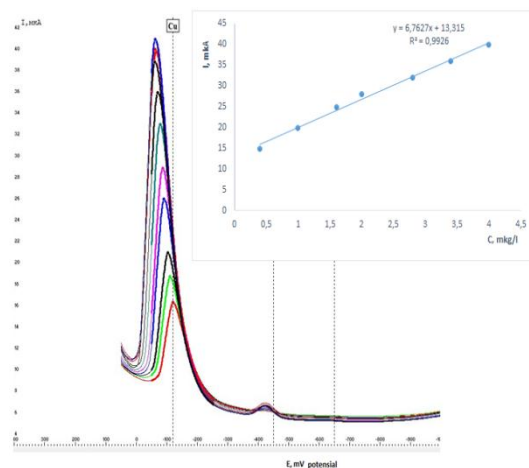
Для определения ионов Cu(II) и Zn методом АИВ необходимо определить влияние температуры анализируемого раствора на аналитические сигналы исследуемых металлов. На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод, что наилучшие результаты вольтамперных кривых (пиков) наблюдались в интервале температур 25-35°C, поскольку при ее малых значениях проводимость тока исследуемого раствора будет недостаточной для обнаружения ионов Cu(II) и Zn, а с повышением температуры МЭС незаметно начнет плавиться и соответственно ухудшается его рабочая поверхность, в результате меняется форма кривых (пиков), ухудшается также АИВ анализ.

Для проверки корректности и воспроизводимости разработанного метода были проведены АИВ анализы на ионах Cu(II) и Zn с использованием индивидуальных растворов в различных количествах. Полученные результаты представлены в таблицах 3-4.

**Таблица 3**

**Результаты определения ионов Cu(II) из индивидуальных растворов инверсионно-вольтамперметрическим методом (t.o.= 2,0 мкА; E=-120 мВ; t=100 с; фон=0,1 М HNO<sub>3</sub>; pH=4,5)**

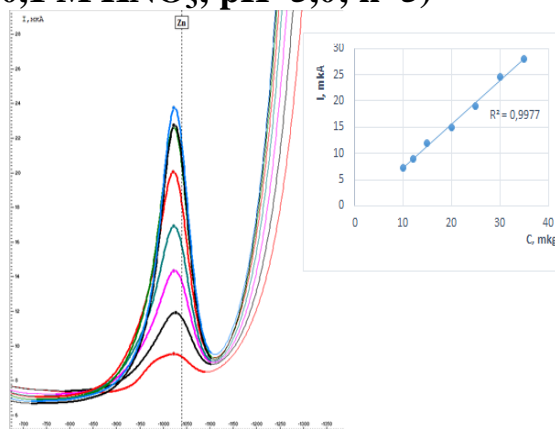
Введено меди, мкг/л	Найдено меди, мкг/л (P=0,95; x±ΔX)	S	S <sub>r</sub>
0,4	0,41 ± 0,03	0,026	0,063
1,0	0,98 ± 0,14	0,126	0,079
1,6	1,60 ± 0,09	0,078	0,048
2	1,97 ± 0,13	0,110	0,056
2,8	2,75 ± 0,18	0,158	0,057
3,4	3,45 ± 0,11	0,100	0,029
4	4,04 ± 0,13	0,114	0,028



**Таблица 4**

**Результаты определения ионов Zn из индивидуальных растворов инверсионно-вольтамперметрическим методом (t.o.= 2,0 мкА; E=-1040 мВ; t=80 с; фон=0,1 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+0,1 М KNO<sub>3</sub>; pH=5,0; n=5)**

Введено цинка, мкг/л	Найдено цинка, мкг/л (P=0,95; x± ΔX)	S	S <sub>r</sub>
10	10,02 ± 0,38	0,15	0,015
12	11,97 ± 0,74	0,30	0,025
15	15,01 ± 0,22	0,14	0,009
20	19,99 ± 0,25	0,10	0,005
25	24,90 ± 0,67	0,57	0,023
30	29,72 ± 0,74	0,64	0,022
35	34,68 ± 0,72	0,63	0,018



По результатам проведенных исследований получены точные и воспроизводимые результаты определения ионов Cu(II) и Zn с АИВ с использованием МЭС с пирокатехиновым фиолетовым и ализариновым красным S, кроме того, коэффициент корреляции, близкий к 1, свидетельствует о корректности метода.

На основе исследований доказано, что метод анодно-инверсионного вольтамперометрического определения ионов Cu(II) и Zn с использованием МЭС обладает высокой точностью.

По результатам определения ионов Cu(II) и Zn вместе с инородными катионами, совместно встречающимися в природе, они не мешают определению на возможные высокие концентрации. Полученные экспериментальные результаты показали, что ионы Cu(II) и Zn можно обнаружить с инородными катионами различной природы и концентрации, и они не мешают обнаружению, они часто встречаются вместе в природных объектах и промышленных материалах.

В процессе определения ионов Cu(II) и Zn ключевую роль сыграли результаты по влиянию чужеродных катионов при создании модельных соединений. Результаты анализа модельных бинарных, тройных и более сложных смесей представлены в таблице 5.

**Таблица 5**

**Результаты определения ионов Cu(II) и Zn в модельных смесях  
(P=0,95;  $x \pm \Delta X$ )**

Природа металла	Концентрация компонентов в пробе и состав смеси, мкг	Найдено металла, мкг	n	S	S <sub>r</sub>
Cu(II)	Cu(1,0)+Cd(1,0)+Pb(5,0)	0,93±0,22	5	0,14	0,101
	Cu(2,0)+Ni(1,0)+Co(0,1)	1,98±0,20	6	0,12	0,059
	Cu(0,50)+Ni(0,15)+Co(0,5)	0,48±0,22	4	0,15	0,104
	Cu(0,5)+Zn(15,0)+ Pb(0,7)	0,47±0,09	5	0,06	0,085
	Cu(1,0)+Zn(50,0)+ Pb(10)	0,92±0,44	5	0,47	0,193
	Cu(0,8)+Pb(15)+Zn(1,5)+Ni(1,0)	0,81±0,14	4	0,11	0,077
	Cu(1,0)+Ni(2,5)+Zn(1,0)	0,99±0,37	5	0,20	0,150
	Cu(0,6)+Zn(0,8)+Pb(3,6)	0,57±0,12	5	0,07	0,088
Zn	Zn(1,0)+Cr(2,0)+Cu(1,0)	1,04±0,13	5	0,11	0,075
	Zn(1,0)+Cr(2,0)+Cd(0,1)	0,98±0,08	5	0,07	0,045
	Zn(2,0)+Cr(1,0)+Pb(15)	1,99±0,10	4	0,09	0,045
	Zn(1,0)+Cr(1,0)+Cd(0,3)+Cu(10,0)	0,97±0,12	5	0,11	0,089
	Zn(3,0)+Cr(5,0)+Fe(15,0)+Mn(10,0)	2,90±0,29	6	0,25	0,086
	Zn(0,5)+Cr(3,0)+Cd(0,5)+Cu(10,0)+ +Fe(30,0)	0,49±0,04	5	0,03	0,064

Из таблицы видно, что ионы Cu(II) и Zn легко определяются методом АИВ в сложных модельных смесях, соответствующих реальным природным объектам и сточным водам, где во всех случаях относительное стандартное

отклонение ( $S_r$ ) не превышает 0,193 для Cu(II) и 0,123 для Zn. Отсюда можно сделать вывод о высокой точности разработанного метода.

В третьей главе диссертации «Аналитическое применение определения ионов Cu(II) и Zn разработанным инверсионно-вольтамперометрическим методом» изучаются процессы определения ионов Cu(II) и Zn в искусственных смесях и технологических водах. С помощью разработанного метода оценена конкурентоспособность других независимых методов анализа, разработанный метод использован при анализе проб воды реальных объектов.

Методом «введено-найденно» оценена точность и воспроизводимость регистрации ионов Cu(II) и Zn модификацией электрохимических сенсоров (МЭС) с пирокатехиновым фиолетовым и ализариновым красным S, с использованием разработанного метода анодной инверсионной вольтамперометрии (АИВ). На анализ взяты пробы сточных, техногенных, технических, питьевых и подземных вод промышленных предприятий Навоийской области и города Алмалыка. Результаты исследования представлены в таблице 6.

**Таблица 6**  
**Инверсионное вольтамперометрическое определение ионов Cu (II) и Zn в различных водах (P=0,95; n=5)**

Обнаруживаемый ион металла	Модификатор	Образец	Введено Cu (II) мкг/л	Найдено мкг/л	S	$S_r$
Cu <sup>2+</sup>	Пирокатехин фиолетовый	Техногенная вода	0	1,30±0,30	0,230	0,023
			10,0	11,25±0,10	0,152	0,011
			20,0	21,2±0,43	0,374	0,018
		Сточные воды	0	3,31±0,20	0,010	0,05
			10,0	13,20±0,15	0,097	0,014
			20,0	23,03±0,52	0,452	0,020
		Вода промышленных зон	0	2,40±0,09	0,079	0,033
			10,0	12,20±0,76	0,660	0,054
			20,0	22,74±0,45	0,390	0,017
Zn <sup>2+</sup>	Ализарин красный S	Техногенная вода	0	0,51±0,03	0,130	0,053
			10,0	10,61±0,14	0,121	0,011
			20,0	21,20±0,43	0,374	0,018
		Подземные воды (Навои)	0	0,30±0,02	0,210	0,067
			10,0	10,32±0,27	0,238	0,023
			20,0	20,28±0,13	0,144	0,006
		Вода промышленных зон	0	0,23±0,03	0,087	0,103
			10,0	10,28±0,20	0,174	0,017
			20,0	20,33±0,37	0,323	0,016

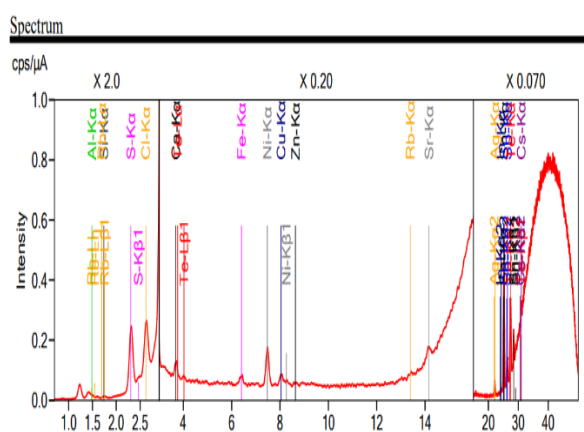
Согласно данным таблицы, результаты проверки методом «введено-обнаружено» доказывают воспроизводимость и корректность разработанного метода. Относительное стандартное отклонение разработанного метода не превышает 0,067.

Разработанный метод сопоставлен с методами спектрофотометрии, рентгенофлуоресценции и ГосСт 54276-2010. Для каждого образца результаты параллельных определений осуществляли путем расчета двумя независимыми методами - факторами Стьюдента и Фишера. Полученные результаты представлены в таблицах 7-8 и на рис. 14.

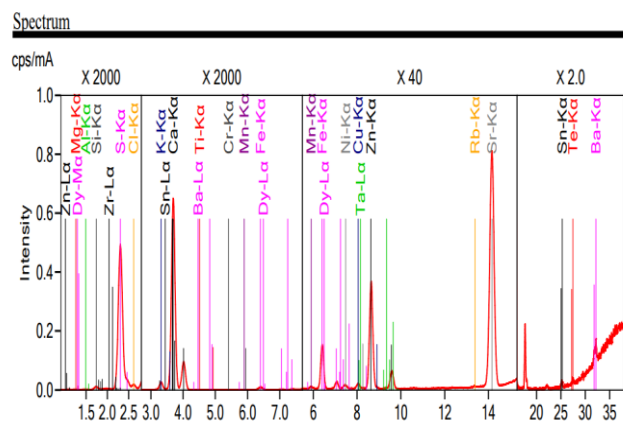
**Таблица 7**

**Сравнение результатов инверсионно-вольтамперометрического (ИВ) и спектрофотометрического (СФ) методов определения ионов Cu (II) в техногенных водах (n=12, f1= 11, P = 0,95)**

Объект для анализа	ИВ метод		СФ метод	
	Образец x, мкг/л	Sr	Образец x, мкг/л	Sr
ES+R+Cu(II)	0.41	0.011	0.40	0.012
t-критерий	tэкс=1.09; tтаб=2,83		tэкс<tтаб	
F-критерий	Fэкс=2.52; Fтаб=4,47		Fэкс<Fтаб	



**Рентгенофлуоресцентный спектр Навоийской техногенной воды**



**Рентгенофлуоресцентный спектр Навоийских подземных вод**

**Рис.12. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа вод разной природы**

Результаты анализа сравнивались на основе критериев Фишера и Стьюдента, согласно которым рассчитанные значения F- и t-критерии не превышают табличных значений. Это доказывает отсутствие существенных различий и систематических ошибок между результатами методов анализа.

Таблица 8

**Результаты оценки конкурентоспособности ионов Cu(II) и Zn  
инверсионно-вольтамперометрическим методом определения и  
методами ГосСт**

№	Аналитические параметры метода	Cu <sup>2+</sup>		Zn <sup>2+</sup>	
		Разработанный метод	ГОСТ 54276-2010 (AAS)	Разработанный метод	Фотометрический метод
1	Среда раствора, рН	4,0-4,5	-	4,5-5,0	2,5-5,0
2	Нижний предел обнаружения	0,1 мкг/л	0,05 мг/л	0,1 мкг/л	10 мкг/л
3	Относительное стандартное отклонение (Sr)	0,022	0,05-0,10	0,020	0,05-0,15
4	Экспрессность, мин	10	5-8	10	15

Как видно из таблицы, разработанным инверсионно-вольтамперометрическим методом можно определить ионы Cu(II) и Zn из состава промышленных отходов и технологических вод. Количества изученных металлов не выходят за пределы достоверного интервала, что, в свою очередь, еще раз доказывает достоверность полученных результатов и то, что они основаны на точном источнике.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Оптимальные условия модификации электрохимических сенсоров пирокатехиновым фиолетовым и ализариновым красным S: пирокатехиновый фиолетовый 0,4 мг, ализариновый красный S 0,5 мг, температура модификации 60-70°C выбрана и рекомендована для определения ионов меди(II) и цинка методом инверсионной вольтамперометрии.
2. По результатам квантово-химических расчетов и ИК-спектров анализа реагентов пирокатехинового фиолетового и ализаринового красного S исчезли спектры групп -ОН и -С=О в областях 3054-3353 см<sup>-1</sup> и 1733 см<sup>-1</sup>, а Cu-O в области 543 см<sup>-1</sup>, было предложено образование комплекса за счет связей Zn-O, наблюдаемых в области 600 см<sup>-1</sup>.
3. Установлены благоприятные условия для анодно-инверсионного вольтамперометрического определения ионов Cu(II) и Zn с использованием модифицированных электрохимических сенсоров, согласно которым рН универсального буферного раствора для Cu(II) составляет 5,0-5,5, фонового электролита - 0,1М HNO<sub>3</sub>, время

накопления на поверхности электрода 100 сек.; для Zn (II) pH составляет 4,0-5,0, фоновый электролит - 0,1M  $H_3PO_4$ +0,1M  $KNO_3$ , время накопления на поверхности электрода 80 сек.

4. Высказано предположение, что электрохимический сенсор на основе графита, модифицированный пирокатехиновым фиолетовым и ализариновым красным S, также может обнаруживать катионы Cd, Se(IV), Te(IV), Pb(II), Sb(V), Ni, Fe(III) не мешая ионам Cu(II) и Zn, в диапазоне потенциалов от -1,8 В до +1,5 В.
5. С помощью разработанного инверсионно-вольтамперометрического метода рекомендовано определять ионы Cu(II) и Zn вплоть до наноконцентраций, когда коэффициент корреляции близок к 1.
6. Разработанный метод инверсионно-вольтамперометрического определения ионов меди(II) и цинка апробирован в Центральной научно-исследовательской лаборатории акционерного общества «Навоийский горно-металлургический комбинат» (АО «НГМК») и в центральной лаборатории объединенного -акционерное общество «Электрохимзавод» и был рекомендован к использованию при анализе объектов, содержащих ионы Cu(II) и Zn.

**SCIENTIFIC DEGREES AT THE NATIONAL UNIVERSITY OF  
UZBEKISTAN**

---

**NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

**SAYFIYEV MAQSUD NASIRDIN UGLI**

**DEVELOPMENT OF A METHOD FOR STRIPPING VOLTAMMETRIC  
DETERMINATION OF COPPER AND ZINC IONS USING MODIFIED  
ELECTROCHEMICAL SENSORS**

**02.00.02 – Analytical chemistry**

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR  
OF PHILOSOPHY (PhD) ON CHEMICAL SCIENCES**

**Tashkent - 2024**

**The title of Doctor of Philosophy (PhD) has been registered by the Supreme attestation commission at the Ministry of the Higher education, science and innovation of the Republic of Uzbekistan under the number B2024.1.PhD/K532.**

The dissertation was carried out at the National University of Uzbekistan.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online [www.ik-kimyo.nuuz.uz](http://www.ik-kimyo.nuuz.uz) and on the website of “ZiyoNet” information-educational portal [www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz).

**Scientific supervisor:** **Ziyayev Dilshod Abdullayevich**  
PhD, docent

**Official opponents:** **Sultonov Marat Mirzayevich**  
doctor of chemical sciences, professor

**Tillayev Sanjar Usmonovich**  
candidate of chemical sciences, docent

**Leading organization:** **Tashkent Pharmaceutical institute**

The defense of the dissertation will take place on «23» 11. 2024 in «11<sup>00</sup>» o'clock at a meeting of the Scientific council DSc.03/30.12.2019.K.01.03 at the National university of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, Universitetical str, 4. Ph: (+99871) 227-12-24, fax: (+99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail: [ilmiy\\_kengash@nuu.uz](mailto:ilmiy_kengash@nuu.uz)).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of National university of Uzbekistan (registration number 114) (Address: 100174, Tashkent, university str, 4. Ph: (+99871) 227-12-24), fax(+99871246-02-24).

The abstract of the dissertation has been distributed on «\_\_\_» \_\_\_ 2024 year  
(protocol at the register №29 dated «\_\_\_» \_\_\_ 2024 year)

**Z.Smanova**

Chairman of the Scientific Council for  
awarding of the scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

**N.Qutlimuratova**

Scientific Secretary of the Scientific Council  
for awarding the scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

**B.Babaev**

Chairman of the Scientific Seminar under Scientific  
Council for awarding the scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

## INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

**The purpose of the research:** is the development of a method for stripping voltammetric detection of copper and zinc ions using modified electrochemical sensors.

**The object of the research work** as the object of study, samples of wastewater and process solutions containing copper and zinc ions were taken.

**The scientific novelty of the research:**

The optimal conditions for creating sensitive, selectively modified electrochemical sensors based on local raw materials for detecting Cu(II) and Zn ions are as follows: the mass of wax, graphite and pyrocatechol violet is  $1:1:0,2 \cdot 10^{-4}$  at a temperature of  $60^{\circ}\text{C}$  -  $70^{\circ}\text{C}$ ; ratio  $1:1:2,5 \cdot 10^{-4}$  defined for wax, graphite and alizarin red S;

favorable conditions have been established for the anodic inversion voltammetric determination of Cu(II) and Zn ions using modified electrochemical sensors, according to which the pH of the universal buffer solution for Cu(II) is 5,0-5,5, the background electrolyte is 0,1 M  $\text{HNO}_3$ , accumulation time on the electrode surface is 100 seconds; The pH of the universal buffer solution for Zn(II) is 4,0-5,0, the background electrolyte is 0,1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 0,1 M  $\text{KNO}_3$ , the accumulation time on the electrode surface is 80 seconds;

the width of the working surface of the electrochemical sensor modified with pyrocatechol violet and alizarin red S was  $0,2 \text{ cm}^2$ ; during experiments it was found that the operating potential range was from -1,8 V to +1,5 V;

the lower limit of detection of Cu(II) and Zn ions by modified electrochemical sensors using the stripping voltammetric method is:  $0,4 \cdot 10^{-9} \text{ g/dm}^3$  for the  $\text{Cu}^{2+}$  ion; For the  $\text{Zn}^{2+}$  ion it is equal to  $1,0 \cdot 10^{-9} \text{ g/dm}^3$ , where they can be determined by the ratios Cd(II) 1:40, Pb(II) 1:80, Se(IV) 1:3, Cr(III) 1:30, Co(II) 1:20, Ni(II) 1:110 found in natural objects that are not destroyed;

the developed inversion voltammetric method for determining Cu(II) and Zn ions was used for the analysis of artificial mixtures and process waters, in which the accuracy of the method was compared with X-ray fluorescence and atomic absorption methods of analysis and it was proven that the relative standard deviation does not exceed 0,018 when determining Cu(II) ions and 0,031 when determining Zn(II).

**Implementation of research results.** Based on the scientific results obtained on the development of a stripping voltammetric method for determining Cu(II) and Zn ions in wastewater of various natures using modified electrochemical sensors:

The method of stripping voltammetric determination of Cu and Zn ions is recommended for implementation in practice at the "Central Research Laboratory" of the NMMC (Certificate of JSC No.23/01-01-07/495 of the "Navoi Mining and Metallurgy Combinat" dated April 10, 2023) using modified electrochemical sensors;

the method for determining Cu(II) and Zn ions was recommended for implementation in the practice of the "Central Laboratory" of the Electrochemical Plant of the Republic of Uzbekistan (Certificate of the Electrochemical Plant JSC of the Republic of Uzbekistan dated December 21, 2023).

**Structure and scope of the dissertation.** The dissertation consists of an introduction, 4 chapters and a conclusion, recommendations for production, used literature sources, and applications. The main printed text of the dissertation is 118 pages.

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

**I bo'lim (I часть; part I)**

1. Ахмаджонов У.Г., Сайфиев М.Н., Атакулова Н., Зияев Д.А. Модифицированные угольно-пастовые электроды для определения ионов сурьмы // Ўзбекистон кимё журнали. –2021. № 2. –С. 77-84 (02.00.00. №6).
2. Зияев Д.А., Сайфиев М.Н., Хўжакулов Д., Назарова М. Разработка инверсионно-вольтамперометрических определение меди с Использованием графитсодержащим модифицированными электродами // Вестник НУУз. –Т., 2021. –№3/2/1. –С. 252-255 (02.00.00. №12).
3. Зияев Д.А., Сайфиев М.Н., Атакулова Н., Ахмаджонов У.Г. Инверсионное вольтамперометрическое определение меди(II) и цинка с применением графитсодержащих электродов, модифицированных ЭДТА // Ўзбекистон кимё журнали. –2021. № 5. –С. 71-76 (02.00.00. №6).
4. Сайфиев М.Н., Зияев Д.А., Атакулова Н., Хўжакулов Д., Дониева К. Рух ва мис(II) ионларини инверсион вольтамперометрик усулда тупроқ таркибидан аниқлаш // Вестник НУУз. –Т., 2021. –№3/2/. –Б. 310-313 (02.00.00. №12).
5. Зияев Д.А., Сайфиев М.Н., Атакулова Н., Боқиев Қ.С. Оптимизация режимов инверсионно-вольтамперометрического определения меди и цинка на графитсодержащих модифицированных электродах // СамДУ илмий ахборотнома. – Самарқанд, 2021. –№ 5. –С. 26-30 (02.00.00. №9).
6. Sayfiyev M.N., Nazarova M., Ziyayev D.A., Mamajonov M. Qo'rg'oshin va mis(II) ionlarini inversion voltamperometrik usulda kosmetik vositalar tarkibidan aniqlash // O'zbekiston milliy universiteti xabarlar. –2022. № 3/2/1. –В. 418-421 (02.00.00., №12).
7. Sayfiyev M.N., Boqiyev Q.S., Rustamov E., Ziyayev D.A. Rux ionini inversion voltamperometrik usulda oqava suvlar tarkibidan elektrokimyoviy sensor yordamida aniqlash // O'zbekiston milliy universiteti xabarlar. –2023. № 3/1. –В. 414-417 (02.00.00., №12).
8. Зияев Д.А., Атакулова Н., Сайфиев М.Н., Ахмаджонов У.Г., Боқиев Қ.С. Угольно-пастовые электроды, модифицированные различными органическими реагентами // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн., 2021. –№ 10 (88). –С. 62-65 (02.00.00. №2).
9. Зияев Д.А., Сайфиев М.Н., Дониева К., Каримов А.А. Разработка методов инверсионно-вольтамперо-метрического определения селена и теллура // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн., 2022. –№ 12 (102). –С. 23-25 (02.00.00. №2).
10. Sayfiyev M.N., Nazarova M., Boqiyev Q.S., Gofurov A.A., Ziyayev D.A. Determination of Zinc Ion by Inversion Voltammetric Method from the Composition of Wastewater Using an Electrochemical Sensor // International Journal of Materials and Chemistry. –2024, V. 14(2). –P. 19-23.

## II bo‘lim (II часть; part II)

11. Sayfiyev M.N., Boqiyev Q.S., Axmadjonov U.G., Abduqahhorova M.M., Ziyayev D.A. Inversion-voltamperometrics in determination of copper ions from soil importance of the method / AIP Conference Proceedings 2432, 050044 (2022) doi.10.1063/5.0090655 Published Online: 16 June. 2022. –P. 1012-1015.(Scopus).
12. Sayfiyev M.N., Boqiyev Q.S., Ziyayev D.A. Determination of copper (II) ion together with cadmium from wastewater by inversion-voltamperometric method / Proceedings of International Conference on Modern Science and Scientific Studies Hosted online from Paris, France. Date: 19 th January, 2024. –P. 129-132.
13. Boqiyev Q.S., Sayfiyev M.N., Ziyayev D.A. Determination of mercury (II) ion in wastewater by inversion voltammetric method / Proceedings of International Educators Conference Rome, Italy. Vol.3, Issue 1. Date: 25th January, 2024. –P. 275-278.
14. Хаитова М., Сайфиев М.Н., Зияев Д.А. Аналитические возможности инверсионной-вольтамперометрии при определении кадмия / Международной научно-практической конференции студентов магистрантов и молодых ученых. Молодежь-как движущая сила развития науки. Шымкент, 2019. –С. 202-207.
15. Sayfiyev M.N., Ashirqulova G., Boqiyev Q.S., Axmadjonov U. G‘., Ziyayev D.A. Inversion-voltamperometrik usulni tuproq tarkibidan rux ionini aniqlashda ahamiyati / Oziq-ovqat xavfsizligi: global va milliy muammolar V xalqaro miqyosidagi ilmiy-amaliy anjuman ilmiy ishlari to‘plami. Samarqand, 2023. 13-14-oktyabr. –B. 270-272.
16. Зияев Д.А., Ахмаджонов У.Г., Файзуллаева С., Сайфиев М.Н., Хаитова М. Инверсионно-вольтамперометрические возможности определение индия в присутствии кадмия и цинка / “Кимёнинг долзарб муаммолари” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференцияси 24 - 25 май. Тошкент, 2019. –С. 82-83.
17. Зияев Д.А., Сайфиев М.Н., Мамажонов М.М., Матмуротов Ш.А. Инверсионно-вольтамперометрическое определение индия в присутствии кадмия и цинка / Кимёнинг долзарб муаммолари мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани. Тошкент, 2021. –С. 478-479.
18. Сайфиев М.Н., Боқиев Қ.С., Зияев Д.А., Мамажонов М.М. Рух ионини ичимлик ва оқова сувлар таркибидан аниқлашда волтамперометрик усулнинг ахамияти / Кимёнинг ривожига фундаментал, амалий тадқиқотлар ва уларнинг истиқболлари мавзусидаги Республика илмий-амалий анжумани. – Toshkent, 2022. 22-23 сентябрь. –Б. 534-535.
19. Sayfiyev M.N., Boqiyev Q.S., Rustamov E.S., Karimov A.A., Ziyayev D.A. Mis ionini inversion voltamperometrik usulda ichimlik va oqava suvlar tarkibidan elektrokimyoviy sensor yordamida aniqlash / “Orolbo‘yi hududlarida kimyoviy texnologiya rivojlanishining hozirgi zamon tendensiyalari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy konferensiya materiallari to‘plami Nukus, 2023.13-mart. –B. 70-72.

20. Сайфиев М.Н., Боқиев Қ.С., Назарова М., Мамажонов М., Зияев Д.А., Мис ионини кўрғошин ва рух ионлари билан биргаликда оқова сувлар таркибидан инверсион-вольтамперометрик усулда аниқлашнинг аҳамияти / «Аналитик кимёнинг долзарб муаммолари» мавзусидаги халқаро профессор-ўқитувчилар ва ёш олимлар иштирокидаги республика илмий-амалий анжумани материаллари тўплами. –Тошкент, 2023.11-12 май. –Б. 101-102.
21. Sayfiyev M.N., Nazarova M., Ziyayev D.A. Og‘ir va zaharli metall ionlarini kosmetik vositalar tarkibidan inversion voltamperometrik usulda aniqlashning ahamiyati / “Analitik kimyoning dolzarb muammolari” mavzusidagi xalqaro professor-o‘qituvchilar va yosh olimlar ishtirokidagi respublika ilmiy-amaliy anjumani materiallari to‘plami. –Toshkent, 2023. 11-12 may. –B. 131-132.
22. Sayfiyev M.N., Boqiyev Q.S., Saidmurodova Sh. S., Ziyayev D.A. Kadmiy va ruх bilan birgalikda mis(II) ionini oqava suvlar tarkibidan inversion-voltamperometrik usulda aniqlash / “Zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullarining ilmiy va ishlab chiqarish sohasidagi integratsiyasi” nomli ilmiy-amaliy anjumani materiallar to‘plami, 22-23sentyabr, 2023. -196 b.

Avtoreferat O‘zbekiston Milliy universitetining “O‘zMU xabarlari” jurnali  
tahririyatida tahrirdan o‘tkazildi