

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

O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI

ZIYAYEV DILSHOD ABDULLAYEVICH

**RUX METALLINI AJRATIB OLIHDA HALAQIT BERUVCHI
IONLARNI ANIQLASH UCHUN MODIFIKATSIYALANGAN
ELEKTROKIMYOVIY SENSORLARNI ISHLAB CHIQISH**

02.00.02 – Analitik kimyo

**KIMYO FANLARI DOKTORI (DSc)
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

Toshkent – 2025

Fan doktori (DSc) dissertatsiyasi avtoreferati mundarijasi

Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)

Contents of dissertation abstract of doctor (DSc)

Ziyayev Dilshod Abdullayevich

Rux metallini ajratib olishda halaqit beruvchi ionlarni aniqlash uchun modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlarni ishlab chiqish..... 3

Зияев Дилшод Абдуллаевич

Разработка модифицированных электрохимических сенсоров для определения мешающих ионов при выделении металлического цинка..... 31

Ziyaev Dilshod

Development of modified electrochemical sensors for determining interfering ions in zinc metal extraction 61

E‘lon qilingan ishlar ro‘yxati

Список опубликованных работ

List of published works..... 65

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

O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI

ZIYAYEV DILSHOD ABDULLAYEVICH

**RUX METALLINI AJRATIB OLIHDA XALAQIT BERUVCHI
IONLARNI ANIQLASH UCHUN MODIFIKATSIYALANGAN
ELEKTROKIMYOVIY SENSORLARNI ISHLAB CHIQISH**

02.00.02 – Analitik kimyo

**KIMYO FANLARI DOKTORI (DSc)
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

Toshkent – 2025

Fan doktori (DSc) dissertatsiya mavzusi O‘zbekiston Respublikasi Oliy ta’lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2023.2.DSc/K120 raqam bilan ro‘yxatga olingan.

Dissertatsiya ishi 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 maslahatchi:

Smanova Zulayho Asanaliyevna
kimyo fanlari doktori, professor

Rasmiy opponentlar:

Sadikov Ilhom Ismoilovich
texnika fanlari doktori, professor, akademik
Abduraxmonov Ergashboy
kimyo fanlari doktori, professor
Usmonova Xilola Ummataliyevna
kimyo fanlari doktori, professor
Umumiy va noorganik kimyo instituti

Yetakchi tashkilot:

Dissertatsiya himoyasi O‘zbekiston Milliy universiteti huzuridagi DSc.03/30.12.2019.K.01.03 raqamli Ilmiy kengashning 2025 yil “15” fevral soat 10⁰⁰ daqi 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 (10 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 2025 yil “4” fevralda tarqatildi.
(2025 yil “03” fevralda 1 raqamli reestr bayonnomasi).

Dal

Daminova Sh.Sh.

Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy
kengash rais o‘rinbosari, k.f.d., prof.



N.X.Qutlimurotova

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

B.N.Babayev

B.N.Babayev

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

KIRISH (fan doktori (DSc) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbigi va zarurati. Bugungi kunda dunyoda sof rux metali sanoat va texnologiyaning barcha tarmoqlarida keng qo'llanilmoqda. Sof rux metali ishlab chiqarishda, rux elektroliti tarkibidagi selen, tellur, kadmiy, mis, surma ionlarining miqdori muhim o'rin tutadi. Elektrolit tarkibidagi kadmiy, mis, surma, selen va tellur ionlari elektrolizga uchrab, rux metalining ustiga o'tirishi natijasida rux katodining sifati buzilib, metallning tan narxi kamayishiga olib keladi. Shu sababli, kadmiy, mis, surma, selen va tellur ionlarini rux elektroliti tarkibidan ajratish va aniqlashning yuqori sezgir, tanlab ta'sir etuvchan usullarini yaratish amaliy ahamiyat kasb etadi.

Jahonning yetakchi olimlari tomonidan rux elektroliti tarkibidagi kadmiy, mis, surma, selen va tellur ionlarining ultramikromiqdorlarini ajratish va konsentrlash, hamda aniqlash bo'yicha turli xil organik reagentlar bilan modifikatsiyalangan elektrodlar yaratish bo'yicha ko'plab ilmiy izlanishlar olib borilmoqda. Bunda modifikatsiyalashda turli xil funksional guruh tutgan organik reagentlarni qo'llash, metallarni aniqlashning sezgirligi, tezkorligi va tanlab ta'sir etuvchanligini oshirishda intermetall birikmalarni qo'llab, ajratish-konsentrlash va aniqlashning mexanizmlarini o'rganish, hamda fizik-kimyoviy konstantalarni aniqlash muhim ilmiy ahamiyat kasb etadi.

Respublikamizda rux elektroliti tarkibidagi kadmiy, mis, surma, selen va tellur ionlarini ajratish va konsentrlash bo'yicha tanlab cho'kishni qo'llash hamda eritmada qolgan metall ionlarini adsorbsion inversion-voltamperometrik (AIV) usulda aniqlashda modifikatsiyalangan elektrodni qo'llash usullarini yaratishga alohida e'tibor qaratilmoqda. Olib borilayotgan dasturiy chora-tadbirlar asosida mazkur yo'nalishda ma'lum yutuqlarga erishilgan, ayniqsa rux elektroliti tarkibidagi kadmiy, mi, surma, selen va tellur ionlarini sifat va miqdoriy aniqlash bo'yicha keng qamrovli ishlar olib borilmoqda. Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi bo'yicha "milliy iqtisodiyotning mutanosibligi va barqarorligini ta'minlashda sanoat, ilm-fan, ishlab-chiqarishni modernizatsiya qilish, texnik va texnologik jihatdan yangilash, maxaliy xomashyo resurslarini modernizatsiya qilish asosida yuqori qo'shimcha qiymatli tayyor mahsulot ishlab chiqarishni jadal rivojlantirish" vazifalari belgilab berilgan. Respublikamizda Olmaliq kon metallurgiya kombinati rux zavodi rux elektroliti tarkibidagi kadmiy, mis, surma, selen va tellur ionlarini ajratish va konsentrlash, hamda aniqlash uchun zamonaviy, yanada ishonchli, tezkor va arzon AIV usullarini ishlab chiqish muhim ahamiyatga ega.

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2020-yil 2-martdagi PF-5953-son "Ilm, ma'rifat va raqamli iqtisodiyotni rivojlantirish yilida amalga oshirishga oid Davlat dasturi to'g'risida"gi, 2022-yil 28- yanvardagi PF-60-son "2022-2026-yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi" to'g'risidagi Farmoni, 2018-yil 25- oktyabrdagi PQ-3983 son "O'zbekiston Respublikasi kimyo sanoatini rivojlantirishni yanada takomillashtirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi va 2019-yil 3- apreldagi PQ-4256 son "Kimyo sanoatini yanada isloh qilish va uning investitsiyaviy jozibadorligini oshirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi, 2018-yil 30-sentyabrdagi PQ-3954 "Olmaliq KMK AJ ishlab chiqarish quvvatlarini

rekonstruksiya qilish va barqarorlashtirish chora-tadbirlari to'g'risidagi" qarorlari hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy xujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishda ushbu dissertatsiya tadqiqoti muayyan darajada xizmat qiladi.

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

Diisertasiya mavzusi bo'yicha xorijiy ilmiy-tadqiqotlar sharhi¹. Og'ir va zaxarli metallarni aniqlashda ular bilan tez ta'sirlashadigan maxsus va selektiv organik reagentlar orqali modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlardan foydalanib yangi, arzon elektrokimyoviy aniqlash usullarini rivojlantirishga qaratilgan ilmiy tadqiqotlar dunyoning yetakchi ilmiy markazlarida va oliy ta'lim muassalarida, jumladan: International Atomic Energy Agency Spanish Nuclear Safety Council (Ispaniya), Radionuclide department Sudney University (Avstraliya), International Atomic Energy Agency Vienna The Royal Society of chemistry (Ukraina) Guidelines for Canadian Drinking Water Quality Ottawa (Ohtarия), Korean Institute of chemical Engineers, Seoul (Koreya), Uniniversity of Torino (Italiya), University of Cincinnati (AQSH); Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing (Xitoy), Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering (Turkiya), Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry (Gruziya), Chemical and Biomedical Engineering Technical University (Hindiston), Faculty of Mikrobiology and Biotechnology Bangalore (Hindiston), Kiyev Milliy universitetida (Ukraina), Moskva Davlat universitetida, Rossiya kimyoviy-texnologiya universitetida, Tomsk politexnika universitetida (Rossiya); O'zbekiston Milliy universitetida, Samarqand Davlat universitetida (O'zbekiston) olib borilmoqda.

Og'ir va zaharli metallarining mikromiqdorlarini aniqlashga oid jahonda qator ilmiy tadqiqotlar olib borilgan, jumladan, quyidagi ilmiy natijalar olingan: metallarning oz miqdorlarini potensiometrlik titrlash usuli yaratilgan (Rossiya, Angliya), kadmiy, mis, surma, selen, tellur ionlari turli metallar tutgan materiallardan ekspress analiz usulida ajratib olingan (Rossiya, Germaniya, AQSh), AES-ISP, induktiv-bog'langan plazmali mass-spektroskopiya, atom-absorbtsion spektroskopiya usullarida qotishmalar, rudalar va minerallar tarkibidan kadmiy va mis aniqlangan, selen, tellur va boshqa metallarning mikromiqdorlari AES usulida ishlab chiqilgan (AQSh, Rossiya, Angliya), standart namunalarda tarkibidan og'ir va zaxarli metallarini aniqlashning rentgenofluoressent usuli yaratilgan (Rossiya), rudalarning element tarkibini emission aniqlash usuli ishlab chiqilgan (Italiya, AQSh), indikatorli elektrodlar yuzasida kadmiy, mis, ruh metall ionlarini sorbsiyalashga asoslangan anodli inversion voltamperometrik usuli yaratilgan (O'zbekiston), og'ir zaharli metallarni rudalar, shlamlar, texnologik suvlar tarkibidan ajratishning sorbsion konsentrlash usuli ishlab chiqilgan (Uzbekistan).

2 Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи <http://www.scholar.google.com>, <http://www.sciencedirect.com>. ва бошқа манбаалар материаллари асосида тайёрланган

Dunyoda rangli metallarni qayta ishlash usullaridan samarali foydalanish ko‘rsatkichlarini oshirish maqsadida bir qator ustuvor yo‘nalishlar bo‘yicha tadqiqotlar olib borilmoqda, jumladan, rangli metallarni tog‘ jinslari va rudalardan ajratib olishning yanada ishonchli, tezkor va arzon usullarini ishlab chiqish; ularni mineral xom ashyodan to‘liq va kompleks ravishda qazib olish; kimyoviy, fizik-kimyoviy usullar yordamida aniqlash va taqqoslash; metallokomplekslarning shakllanish mexanizmlarini yaratish, sanoat ob'ektlari va boshqa foydali qazilmalarning oqava suvlaridagi og‘ir va zaharli metallarning miqdorini nazorat qilish hamda bir qator ekologik muammolarni hal etish.

Muammoning o‘rganilganlik darajasi. Rux elektroliti tarkibidagi kadmiy, mis, surma, rux, selen va tellur ionlarini ajratish (tanlab cho‘ktirish) va konsentrlash, hamda aniqlashda modifikatsiyalangan elektrodni qo‘llab voltamperometrik analiz usullarini ishlab chiqish bo‘yicha tadqiqotlarni jahon ilmiy markazlarida jadal olib borilmoqda. Dunyoning yetakchi ilmiy markazlarida selen va tellur ionlarini aniqlash ishlari elektrokimyoviy, optik va fizik usullarga bag‘ishlangan. Xorijlik olimlardan D.L.F.Silva, M.A.P. Da Costa, W.N.L. Dos Santos, M. Mathew, B. Narayana, M. Mathew, B. Narayana, P. Xia, M. Wang, L.J. Lian, D. Yildiz, L.V. Gudzenko, T.V. Sheina, K. Kalaitzidou, E. Bidiou, A.J. Zouboulis, J. Cao, Y. Cheng, B. Xu, J. Yang, L. Hong, Y.J. Xu, H.Darbinyan, H.J. Khachatryan, K. Karaś, A. Ziola-Frankowska, M.J. Frankowski, M. Llaver, A. Chapana, R.J. Wuilloud, K. Żarczyńska, P. Sobiyech, D. Tobolski, E. Evstafeva, N. Golubkina, Y.J. Boyarinceva, Z. Chen, Q. Shi, W.J. Wang, O. Oleshko, V. Bityutsky, O. Melnichenko, B. Izgi, S. Gucer, R.J. Jaćimović, J. Ali, M. Tuzen, X.J. Feng Y. Kryzhova, M. Antonuk, V. Stabnikov aynan mazkur yo‘nalishda izlanishlar olib borganlar.

O‘zbekistonda kimyoviy sensorlar va aniqlashning test metodlarini ishlab chiqish bilan O‘zbekistonda analitik kimyo maktabining asoschisi akademik Sh.T.Tolipov, A.M.Gevorgyan, E.Abduraxmanov, B.D.Nasimov, I.P.Shesterova, N.T.Turabov, Z.A.Smanovalar ilmiy maktablari faoliyat olib bormoqda. Ular tomonidan organik reagentlar bilan modifikatsiyalangan ko‘mir–pastali elektrodlar hamda immobillangan tolali sensorlar yordamida og‘ir va zaharli metall ionlarini aniqlash, gaz – sezgir termokimyoviy sensorlar yordamida zaharli gazlarni aniqlashlar amalga oshirilgan. Ammo, ko‘mir-pastali elektrodni sezgirligini oshirish maqsadida, ularning yuzasini metallar bilan modifikatsiyalash, elektrodning ishlash intervalini kengaytirish, ularni selen va tellur ionlarining ultramikromiqdorlarini aniqlashga qo‘llash tadqiq qilinmagan.

Dissertatsiya mavzusining dissertatsiya bajarilgan oliy ta’lim muassasining ilmiy-tadqiqot rejalari bilan bog‘liqligi. Dissertatsiya ishi O‘zbekiston Milliy universitetining ilmiy-tadqiqot ishlari rejasining № F-7-48 “Polimer materiallari yuzasida immobilizatsiya qilingan metall nanozarchalarining fazaviy o‘zgarishi mexanizmini o‘rganish”(2017-2020-y.), № ПЗ-20171024319 «Og‘ir zaharli metallarni aniqlash uchun elektrokimyoviy sensorlarni ishlab chiqish» (2018-2020-y.)mavzusidagi fundamental va amaliy loyihalar doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi. Rux elektrolitlari va tabiiy obyektlar tarkibidan kadmiy, mis, surma, selen va tellur ionlarining aniqlash uchun modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlarni (MES) ishlab chiqish

Tadqiqotning vazifalari:

Rux elektroliti tarkibini sifat va miqdoriy analiz qilish;

sanoat eritmalari va aralashmalarda mis (Cu^{2+}), rux (Zn^{2+}), kadmiy (Cd^{2+}), selen (Se^{4+}), tellur (Te^{2+}), surma (Sb^{5+}) ionlarini aniqlashda, ES sezgirliги va tanlovchanligini oshirish uchun elektrodلarni modifikatsiya qilish usullarini ishlab chiqish va optimallashtirish;

modifikatsiyalangan ES yordamida metall ionlarini aniqlashning optimal sharoitlarni: muhit pH, fon elektrolitning tabiati va konsentratsiyasi, yig'ilish potentsiali, elektrokimyoviy sensorغا beriladigan tok kuchi va aniqlanadigan ionning elektrokimyoviy sensorning yuzasida to'planish vaqtini tanlash;

elektrokimyoviy sensorلarni modifikatsiyalanish ximizmini turli analitik usullar yordamida skanerlash elektron mikroskopiyasi, kvant-kimyoviy hisoblashlar va IQ-spektroskopiya orqali aniqlash;

modifikatsiyalangan elektrodلar bilan metall ionlarining bog'lanish mexanizmini siklik voltamperometrik, Lingeyn usullarida, ionلarning ayni sharoitlardagi yarim to'lqin potentsiallarini, elektrod yuzasida ishtirok etayotgan elektronلar sonini aniqlash hamda tanlab ta'sir etuvchanlikni baholash;

ishlab chiqilgan usulning analitik va metrologik xususiyatlarini aniqlash va metall ionlarini aniqlashning quyi aniqlash chegaralarini topish, hamda usulni tabiiy obyektlar analiziga qo'llash;

tadqiq qilingan ionلarni aniqlash bo'yicha ishlab chiqilgan usullarni sanoat amaliyotiga joriy etish, ishlab chiqarish jarayonlarida zararli aralashmalar miqdorini kamaytirish, texnologik parametrlarni saqlash va samaradorlikni oshirish.

Tadqiqotning obyekti – atrof-muhitning turli xil obyektlari va sanoat materiallari, shuningdek mis elektrolitlarida kadmiy, surma, selen va tellur ionlarini aniqlash uchun sezgir va selektiv elektrokimyoviy inversion-voltamperometrik usullarni ishlab chiqishdan iborat.

Tadqiqotning predmeti – kadmiy, mis, surma, rux, selen va tellur ionlarini aniqlash uchun inversion-voltamperometriyada qo'llashga mo'jallangan modifikatsiyalangan elektro-kimyoviy sensorلarni (MES) ishlab chiqish va tadqiq etishdan iborat.

Tadqiqotning usullari sifatida AIV analiz usuli, rentgen fluoressent, IQ spektroskopiyasi, ISP-AES (induktiv-bog'langan plazmalı atom-emission spektroskopiya) va olingan ma'lumotلarni hisoblash uchun matematik statistika usullaridan foydalanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

Rux elektroliti tarkibidagi rux elektroliziga selen va tellur ionlarini halaqit berishi aniqlangan va ularni $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bilan ammiakli muhitda birgalashib cho'ktirish orqali bartaraf etilgan;

grafit asosidagi elektrokimyoviy sensorni *ex situ* usuli bo'yicha 1-(2-sulfo-4-nitrofenil-6 gidrokso)-3-[4-(4-sulfofenilazo)fenil] triazenning ikki natriy

almashingan tuzi (kadion), alizarin qizili S, pirokatexin binafshasi bilan kadmiy, rux, mis, *in situ* usuli bo'yicha malahit yashili, aminobenzidin, gidrozin sulfat bilan modifikatsiyalab, surma, selen va tellur ionlarini aniqlashda qo'llanilgan.

ilk bor grafit asosidagi elektrokimyoviy sensorni simob va qo'rg'oshin bilan intermetall qatlam (Pb/Hg/ES) hosil qilib, selen(IV) ionini, tellur(II) ionini esa simob va kadmiy qatlamini (Cd/Hg/ES) hosil qilish orqali anodli AIV aniqlash usuli ishlab chiqilgan;

organik reagentlar bilan MES yordamida Cu, Zn, Cd, Se, Te va Sb ionlarini AIV usulning maqbul sharoitlari: Cu(II) uchun universal bufer eritmasining pH=5,0-5,5, fon elektrolit 1,4 M KNO₃, elektrod yuzasiga yig'ilish vaqti 190 s.; Zn uchun universal bufer eritmasining pH=4,0-5,0, fon elektrolit 1,0 M KCl, elektrod yuzasiga yig'ilish vaqti 160 s.; Cd uchun pH=10-11, fon elektrolit 1,0 M NH₄Cl, elektrod yuzasiga yig'ilish vaqti 160 s., ga teng ekanligi tanlangan hamda modifikatsiyalanmagan sensorga nisbatan quyi aniqlash chegarasi 5 marta kamaytirilgan;

intermetall qatlam hosil qilish orqali Se(IV) va Te(II) ionlarini aniqlashning maqbul sharoitlari: Se(IV) ion uchun universal bufer eritmasining pH=4,0-5,0, fon elektrolit 0,7 M CH₃COONa, elektrod yuzasiga yig'ilish vaqti 150 s., Te(II) uchun universal bufer eritmasining pH=5,0-6,0, fon elektrolit 0,8 M (NH₄)₂SO₄, elektrod yuzasiga yig'ilish vaqti 180 s. tanlangan hamda rux ionining halaqit berish darajasi Se(IV) va Te(II) ionlarining potentsiallarini musbat sohaga siljitish orqali aniqlashning tanlab ta'sir etuvchanlik oshirilgan;

grafit asosidagi kadion, piroketaxin binafshasi va alizarin qizil S reagentlari bilan modifikatsiyalangan ES yordamida Cd, Cu va Zn ionlarini aniqlash kompleks hosil qilishi reaksiyasi asosida borishi siklik voltamperometriya usulda formal potentsiallari: Zn bilan alizarin qizil S kompleksi uchun -220 mV, Cd(II) bilan kadion kompleksi uchun 140 mV, Cu bilan piroketaxin binafshasi kompleksi uchun 70 mV ekanligi bilan tasdiqlangan hamda sensor yuzasida metal ionlarining mustahkam bog'langanligi yarim to'lqin potentsiali qiymatining musbat sohaga siljishi bilan isbotlangan;

Se(IV) va Te(II) ionlarini intermetall qatlamga ega bo'lgan sensor yuzasida aniqlashning yarim to'lqin potentsiallari -600 mV va -400 mVga tengligi hamda elektrod yuzasida ishtirok etayotgan elektronlar soni selen ion uchun 4 va tellur ion uchun 2 ga tengligi, Lingeyn usulida diffuzion tokning logarifmik qiymatining yarim to'lqin potentsialiga bog'ligidan topilgan;

elektrodlarga *ex situ* usulida organik reagentlarni modifikatsiyalashdan hosil qilingan elektrodlar bilan metal ionlarini aniqlashda bufer eritmalarning qo'llanilishi vodorod ionini reagentlarni faol holatga o'tkazishi, adsorbsion modifikatsiyalash usulida esa Pb/Hg/ES va Cd/Hg/ES qatlamli sensorlarning selen va tellur ionlarini aniqlashda fon elektroltlarni qo'llash eritmaning qarshiligini kamaytirishi hamda metallarning intermetallik xossasini oshirishi ion kuchi ta'sirida borish Shemyakin qonuniyatiga mos kelishi aniqlangan;

ishlab chiqilgan mis, selen, tellur, kadmiy, surma va rux ionlarini aniqlashning AIV usulining quyi aniqlash chegarasi Cu²⁺ uchun 0,4 mkg/l, Zn²⁺ uchun 10 mkg/l,

Cd^{2+} uchun 3,0 mkg/l, Se^{4+} uchun 7,0 mkg/l, Te^{2+} uchun 5,0 mkg/l va Sb^{5+} uchun 2,0 mkg/l tashkil qildi va olingan natijalarning aniqligi korrelyatsiya koeffitsienti 1 ga yaqinligi bilan izohlangan. Kadmiy(II), mis(II), surma(V), rux, selen(IV) va tellur(II) ionlarini aniqlashga halaqit beruvchi kationlarining ta'siri kamaytirilgan hamda ishlab chiqilgan usulning nisbiy standart chetlanishi 0,113 dan oshmasligi isbotlangan;

modifikatsiyalangan kadion, alizarin qizil S, pirokatexin binafsha, malaxit yashil, aminobenzidin va sulfat kislota gidrazin yordamida ishlab chiqilgan AIV usuli mis, rux, selen, tellur, kadmiy va surma ionlarini aniqlash imkonini berdi. Ushbu usul AIV usulining metrologik xususiyatlarini yaxshilashga, C_{min} darajasini ikki darajaga pasaytirishga, sezgirlikni to'rt barobar oshirishga va tezkorlikni ikki barobar oshirishga imkon berdi.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat: tabiiy ob'ektlar tarkibidan og'ir zaharli metall ionlariga kiruvchi kadmiy, mis, rux, surma kabi ionlarini aniqlashda kadion, alizarin qizili S, pirokatexin binafshasi, malaxit yashili bilan ex situ usulida modifikatsiyalangan ES qo'llash orqali yuqori selektivlikka ega AIV usuli ishlab chiqilgan;

intermetallik xususiyatidan foydalanib selen va tellur ionlarini aniqlashda elektrokimyoviy sensorni simob, qo'rg'oshin va kadmiy bilan modifikatsiyalab rux elektroliti, tabiiy obyektlari tarkibidan 0,10 mkg/l gacha aniqlash imkoniyatini bergan;

olmaliq kon metallurgiya kombinati rux zavodida selen va tellur ionlarini rux elektroliti tarkibidan temir gidroksid yordamida gidrolitik tozalash ya'ni tanlab cho'ktirish imkoni topilgan.

modifikatsiyalangan ES yordamida ichimlik suvi, chiqindi suvlar, shuningdek, sanoat xom ashyolari (chiqindi, ruda, konsentratlar va boshqalar) tarkibidagi mis, kadmiy, surma, tellur va selen ionlarini tahlil qilish uchun inversion-voltamperometrik usul ishlab chiqilgan. Ushbu usul aniqlanayotgan ionlarning miqdorini aniqlash imkonini bergan, shuningdek, sensorlarni o'zgartirish uchun organik reagentlardan foydalanish orqali tahlilning selektivligini va metall ionlarining nanokonsentratsiyasini aniqlangan. Ishlab chiqilgan usul asosida mis, kadmiy, surma, selen va tellur ionlarini voltamperometrik usulda aniqlash "Elektrokimyoviy zavodi" qo'shma korxonasi "Markaziy laboratoriya" ning amaliy faoliyatiga joriy etilgan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi olingan natijalarni «kiritildi-topildi», «standart namunalari», «qo'shimchalar qo'shish», logarifmik analiz, kvant kimyoviy hisoblashlar va boshqa usullar bilan tasdiqlanganligi, atrof muxit ob'ektlarining real namunalari DavST usullari bilan solishtirilganligi va matematik statistik usullarida qayta ishlanganligi bilan asoslanadi.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati shundan iboratki, kadmiy, mis, rux ionlarini kadion, alizarin qizili S, pirokatexin binafshasini modifikator sifatida, hamda selen va tellurni aniqligini oshirish uchun Pb/Hg/ES bilan Cd/Hg/ES modifikatsiyalash, tanlangan optimal

sharoitlarda yarim to'liq potentsiallarini aniqlash orqali reaksiya mexanizmini aniqlash bilan izohlanadi;

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati shundan iboratki, rux elektroliti tarkibidagi kadmiy, mis, surma, selen va tellur ionlarini tanlab cho'ktirish orqali, sof rux ishlab chiqarishning unumdorligi oshirilgali hamda kadmiy, mis, rux, surma, selen va tellur ionlarini texnologik va tabiiy obyektlar tarkibidan ultramikromiqdorgacha aniqlash mumkinligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarini joriy qilinishi. Ishlab chiqilgan usul kadmiy, mis, rux, surma, selen va tellur ionlarini ajratish va konsentrlash hamda aniqlashning AIV usullari natijalari asosida:

Takomillashtirilgan selen va tellur ionlarini tanlab cho'ktirish usuli Olmaliq kon metallurgiya kombinati AJ amaliyotiga joriy etilgan (Olmaliq kon metallurgiya kombinati AJning 2022-yil 4-martdagi №0090-sonli ma'lumotnomasi). Natijada selen va tellurni tanlab cho'ktirish orqali, sof rux metali ajratib olish imkonini bergan;

Ishlab chiqilgan mis, surma, selen va tellur ionlarini AIV aniqlash usuli Olmaliq kon metallurgiya kombinati AJ ruh zavodi laboratoriyasida amaliyotga joriy etilgan (Olmaliq kon metallurgiya kombinatining 2022-yil 18-fevraldagi № 244-sonli ma'lumotnomasi). Natijada mis, surma, selen va tellur ionlarini yuqori sezgirlikda aniqlash imkonini bergan;

Ishlab chiqilgan mis, kadmiy, surma, selen va tellur ionlarini AIV aniqlash usuli O'zbekiston Respublikasi "Elektrokimyoviy zavod" qo'shma korxonasining "Markaziy laboratoriyasi"da joriy qilingan (O'zbekiston Respublikasi "Elektrokimyoviy zavod" qo'shma korxonasi AJ ning 2024-yil №24/01-02-10/0240 ma'lumotnomasi). Natijada ichimlik, oqava, texnologik suv va sanoat xomashyolari tarkibidan mis, kadmiy, surma, selen va tellur ionlarini yuqori sezgirlikda aniqlash imkonini bergan.

Tadqiqot natijalarining aprobatyasi. Mazkur tadqiqotning natijalari 13 ta xalqaro va Respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida ma'ruza qilingan va muhokamadan o'tgan.

Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi. Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 15 ta ilmiy ish chop etilgan, O'zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining fan doktori (DSc) dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan nashrlarida 16 ta, shu jumladan 8 ta Respublika va 8 ta xalqaro jurnallarda nashr etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya tarkibi kirish, to'rtta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro'yhati va ilovalardan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 224 betni tashkil etgan.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zaruriyigi asoslangan, maqsad va vazifalar, tadqiqot obyektlari va predmetlari berilgan, tadqiqotning O'zbekiston Respublikasida fan va texnologiyalarni rivojlantirishning ustuvor yo'nalishlariga mosligi ko'rsatilgan, uning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon qilingan, olingan natijalarning ishonchliligi asoslangan, nazariy va amaliy ahamiyati

ochib berilgan, tadqiqot natijalarining amaliyotga joriy etish istiqbollari bo'yicha xulosa qilingan hamda chop etilgan ishlar va dissertatsiyaning tuzilishi bo'yicha ma'lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning **“Kadmiy, rux, mis, selen va tellurni fizik-kimyoviy aniqlash”** birinchi bobida kadmiy, mis, rux, selen va tellur ionlarini turli modifikatsiyalangan reagentlar yordamida elektrokimyoviy tahlil qilish sohasidagi jahon tadqiqotlari haqida umumiy ma'lumot berilgan. Elektrokimyoviy va boshqa analitik jarayonlarni o'rganish uchun ishlatiladigan instrumental va matematik usullar tavsiflanadi. ES o'zgartirishning turli usullarini ularning samaradorligini tanqidiy baholash bilan qiyosiy tahlil qilish amalga oshirildi. Iqtisodiyotda oqava suvlar, yer usti suvlari va boshqa sanoat materiallarini tahlil qilishda modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlar (MES) qanchalik qo'llanilishi va ulardan xavfli moddalarni tahliliy maqsadlarda oldindan konsentratsiyalash uchun sensorlar sifatida foydalanish imkoniyatlari kam baholanib tugallanmagan. Adabiyotlar tahlilidan olingan bu xulosa mavzuni oldindan belgilash va tadqiqot dasturini tuzish imkonini berdi.

Dissertatsiyaning **“Kadmiy, rux, mis, selen va tellurni aniqlashda foydalaniladigan reagentlar, asboblari va usullar”** deb nomlangan ikkinchi bo'limida tadqiqotda qo'llaniladigan o'lchov asboblari, kimyoviy reagentlar, yordamchi uskunalari ko'rsatilgan. Tahlilni o'tkazish uchun ishlatiladigan materiallar, jihozlar va texnikalar tavsiflanadi. Namuna tayyorlash va namunani mineralizatsiya qilish xususiyatlari, shuningdek ularning o'rganilayotgan namunalar tahlili natijalariga ta'siri ko'rib chiqiladi. Kimyoviy reagentlarni qo'llash va ularning tuzlaridan standart eritmalar tayyorlash, shuningdek, bu eritmalaridagi metall ionlarining aniq konsentratsiyasini o'rnatish jarayoni haqida ma'lumot beriladi.

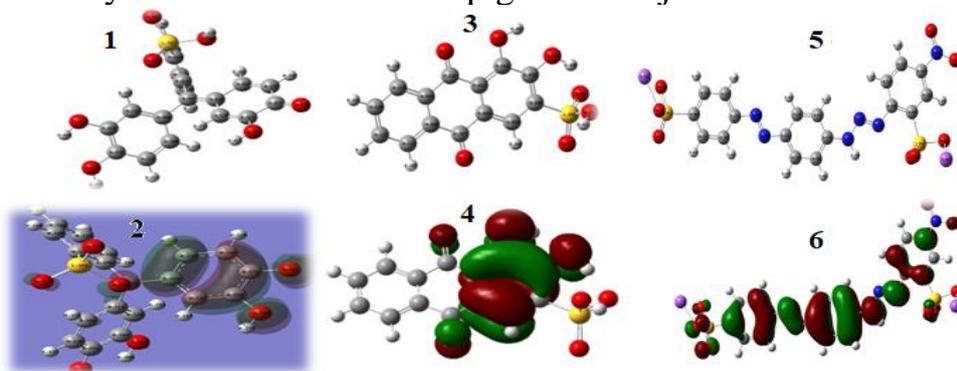
Dissertatsiya ishining **“Turli organik reagentlar bilan modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlarni yaratish”** deb nomlangan uchinchi bo'limida MES ishlab chiqish va tadqiq etishning asosiy natijalari hamda ularni AIV analitik qo'llash batafsil yoritilgan. MES kimyoviy mexanizmlari o'rganilib, kadmiy, mis, rux, selen va tellur ionlarini aniqlash uchun optimal sharoitlar tanlab olindi.

O'rganilayotgan metallarni tahlil qilishning sezgir va selektiv usullarini ishlab chiqish uchun namuna komponentlarining tarkibi va tizimda sodir bo'ladigan texnologik jarayonlarning xususiyatlarini hisobga olgan holda ES (*in situ* va *ex situ*) modifikatsiyalashning turli xil yondashuvlari qo'llanildi. Surma, selen va tellurni aniqlash uchun elektrodni *in situ* modifikatsiya qilishda ichki eritmaga modifikatorlar qo'shildi: surma uchun - malaxit yashil, selen va tellur uchun - aminobenzidin. Ushbu qo'shimchalar eritmada qiyin eriydigan birikmalar hosil bo'lishiga yordam berdi. Kadmiy, mis va rux ionlarini tahlil qilish uchun fizik-kimyoviy usullardan foydalangan holda grafit elektrodga modifikatorlarni qo'llash orqali modifikatsiya qilingan *ex situ* usuli qo'llanildi. Kadmiy uchun kadion, mis uchun binafsha katexol, sink uchun alizarin qizil ishlatilgan. Tellur-kadmiy-simob va selen-qo'rg'oshin-simob kabi intermetallik birikmalarni hosil qilish uchun sirt modifikatsiyasini o'z ichiga olgan selen va tellur ionlarini aniqlash uchun boshqa *ex situ* texnikasi qo'llanildi.

MES tayyorlash texnikasi har bir komponentni - grafit, bog'lovchi va modifikatorni analitik tarozi yordamida aniq tortishni o'z ichiga oladi. Dissertatsiyada modifikatsiyalangan elektrodlarni ishlab chiqish va tadqiq etishning asosiy natijalari, shuningdek, ularni AIV qo'llash batafsil bayon etilgan. Elektrodlarni o'zgartirishning turli xil variantlari o'rganildi va o'rganilayotgan ionlarni aniq aniqlash uchun sharoitlar optimallashtirildi.

MES tayyorlash texnikasi har bir komponentni-grafit, bog'lovchi va modifikatorni analitik tarozi yordamida aniq tortishni o'z ichiga oladi. Dissertatsiyada modifikatsiyalangan elektrodlarni ishlab chiqib qo'llash batafsil bayon etilgan. Elektrodlarni modifikatsiyalash va tadqiq etishning asosiy natijalari, shuningdek, ularni IV urli xil usullarda o'rganildi va o'rganilayotgan ionlarni tog'ri aniqlash uchun sharoitlar optimallashtirildi. Dastavval kadmiyning kation bilan, misning pirokatexol binafshasi bilan, ruxni alizarin S bilan komplekslari hosil bo'lishini *ex situ* usulida tayyorlangan ES yuzasida o'rgandik.

Tadqiqotda foydalanilgan organik reagentlarning elektron bulutli zichligi kvant kimyoviy usullari yordamida hisoblab chiqilgan va natijalar 1-rasmda keltirilgan.

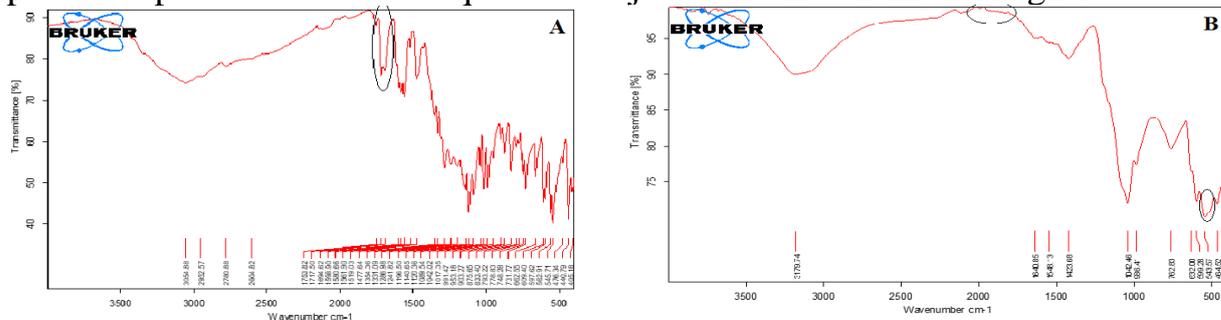


1-rasm. Gauss 09 dasturidan foydalangan holda reagentlar uchun kvant kimyoviy hisoblashlar natijalari:

Zaryadlar taqsimoti 1-pirokatexin binafshasi; 3-alizarin qizili S; 5-kadion;
HOMO-LUMO qiymatlari 2-pirokatexin binafshasi; 4-alizarin qizili S; 6-kadion.

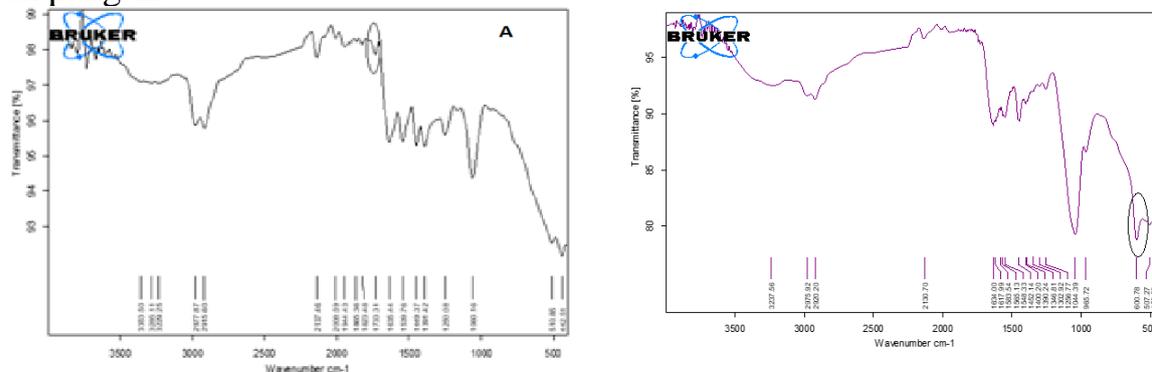
Hisoblash natijalariga asoslanib, elektron bulutning zichligi =O va -OH guruhlarini uchun sezilarli darajada yuqori ekanligi aniqlandi va ularning reaksiyadagi ishtiroki nazariy jihatdan baholandi.

Elektrod yuzasida Cu(II) ioni va pirokatexol binafshasi, Cd(II) va kadion, Zn bilan alizarin qizil S o'rtasida hosil bo'lgan komplekslarning tarkibi IQ spektroskopik tahlil bilan tasdiqlandi. Natijalar 2-4-rasmlarda keltirilgan.



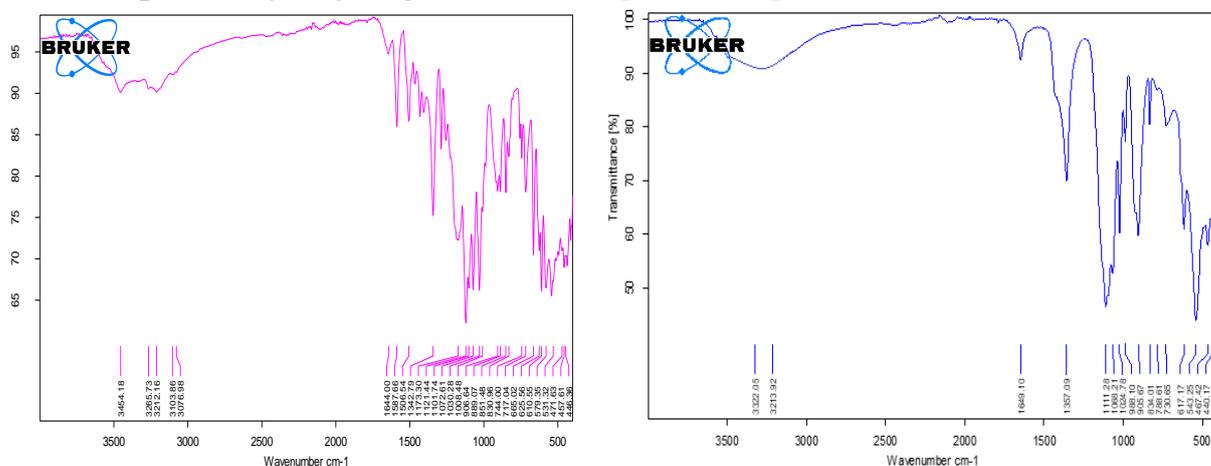
2-rasm. IQ spektr natijalari: A) pirokatexin binafsha reaktivi;
B) Cu(II) ionlarining pirokatexol binafsha reaktivi bilan kompleksi

2-rasmda pirokatexol binafsha reagentidagi -OH va -C=O bog‘lanishlari uchun xarakterli cho‘qqilar 3054cm^{-1} va 1733cm^{-1} da kuzatilmaganligini ko‘rsatadi. Buning o‘rniga 543cm^{-1} cho‘qqisi paydo bo‘ldi, bu Cu-O bog‘lanishining shakllanishini ko‘rsatadi. Shuningdek, tebranish chastotalarining tabiatiga asoslanib, organik reagent ionli va donor-akseptor kimyoviy bog‘lanish hosil qilishi aniqlangan.



3-rasm. IQ spektr natijalari: A) alizarin qizil S; B) Zn ionlarining alizarin qizil S bilan kompleksi

3-rasmda alizarin qizil S reagentidagi -OH va -C=O bog‘lari uchun xarakterli spektrlar 3353cm^{-1} va 1733cm^{-1} da kuzatilmaganligini ko‘rsatadi. Buning o‘rniga, tepalik 600cm^{-1} da paydo bo‘ladi, bu Me-O bog‘lanishining shakllanishi bilan bog‘liq. Tebranish chastotalarining tabiatiga asoslanib, organik reagent ionli va donor-akseptor kimyoviy bog‘lanish hosil qilishi aniqlandi.



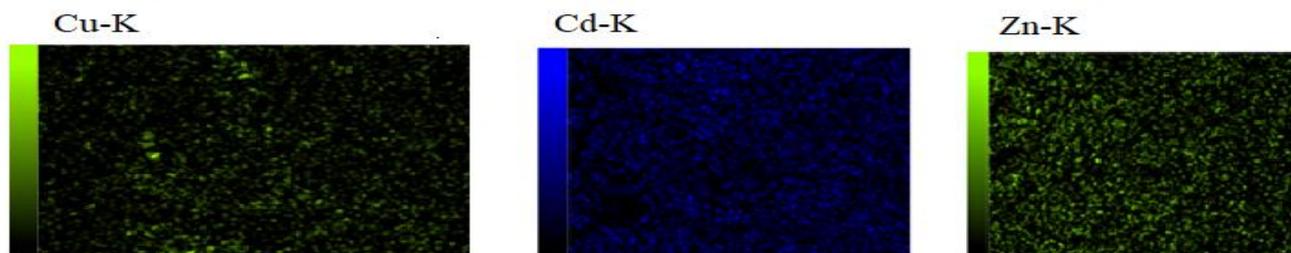
4-rasm. IQ spektr natijalari: A) Kadion S; B) kadmiy ionlarining kadion bilan kompleksi

Kadion reagentining IQ spektrini o‘rganishda uning funksional analitik guruxlariga mos keladigan bir nechta xarakterli chiziqlar topildi. $1644, 3076, 730, 906, 1506, 1357\text{cm}^{-1}$ sohalarda mos ravishda -C=C-, =C-H, =C-S-, =C-S-, -N=N-, -N=O guruxlariga tegishli yutilish maksimumlari kuzatilgan. (4 A-rasm)

Reagentning Cd(II) ionini bilan hosil qilgan kompleksi IQ spektri o‘rganilganda 543cm^{-1} sohada -O-Cd bog‘iga tegishli valent tebranishlar kuzatildi. Natijalardan ko‘rinib turibdiki, organik reagent metall ionini bilan muvaffaqiyatli kompleks hosil qilgan (4 B-rasm).

MES sirtidagi o‘zgarishlarni o‘rganish uchun skanerlash elektron mikroskop yordamida o‘lchovlar o‘tkazildi (5-rasm). Elektrokimyoviy sensor yuzasida Cu(II),

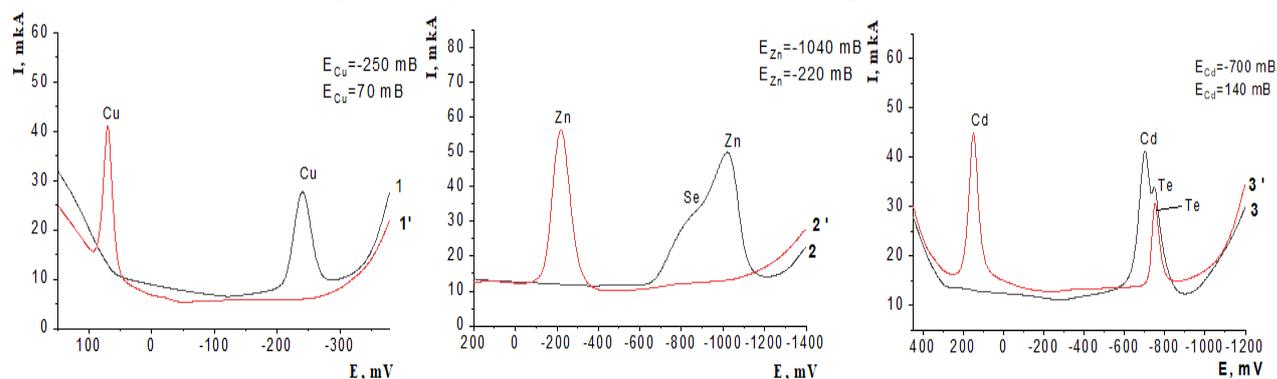
Cd(II) va Zn(II) ionlarining tarqalishining mikrofotosuratlarini SEM-JEOL JSM-IT200LA qurilmasi yordamida olindi.



5-rasm. MES yuzasida Cd (II), Cu (II) va Zn (II) ionlarining tarqalishining mikrofotografi ko'rsatilgan

Olingan natijalarga asoslanib, modifikatorlarni qo'shish yo'li bilan tayyorlangan MESda misning katexol binafshasi, ruxning alizarin S bilan, shuningdek kadmiyning kadionli komplekslarini hosil qiluvchi faol markazlar mavjudligi aniqlandi. Ushbu hodisa shuni ko'rsatadiki, modifikatsiya yordamida usulning selektivligi va sezgirligi bir necha darajaga oshgan.

Kadmiy ionlarini kadion bilan, misni pyrokatekin binafshasi bilan va ruxni alizarin qizil C bilan aniqlash uchun biz *ex situ* elektrodni modifikatsiyalash usulini qo'lladik. Ushbu usulda modifikatorni elektrokimyoviy sensorning yuzasiga oldindan surtish yoki uni sensorning hajmiga kiritish ishlari amalga oshiriladi. Bu yondashuv sensorni tayyorlash va o'lchovlarni o'tkazish bosqichlarini ajratishga imkon beradi, bu esa tahlil vaqtini qisqartirishga yordam beradi. Bundan tashqari, *ex situ* modifikatsiyasining qo'llanilishi sensorning ishlab chiqarish jarayonini standartlashtirishga yordam berdi, bu esa ularning metrologik xususiyatlarini yaxshiladi. Ba'zi olingan natijalar 6-8-raslarda keltirilgan.

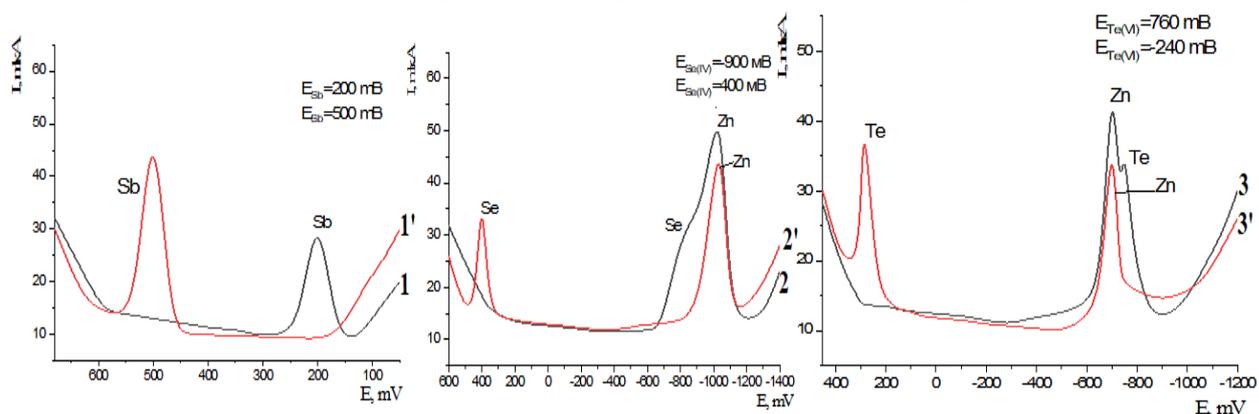


6-rasm. Kadmiy, mis va ruxning modifikatsiyalanmagan 1-2-3 va 1'-pirokatekol binafshasi, 2'-alizarin qizili C, 3'-kadion bilan *ex situ* usulida modifikatsiyalangan ES yordamida olingan voltamperogrammalar.

Elektrodlarni modifikatsiya qilish orqali tadqiq qilingan metallarning potensialini o'zgartirishga, shuningdek, kadmiy ionini kadion bilan, misni pyrokatekin binafshasi bilan va ruxni alizarin qizili bilan aniqlashda usulning selektivligi va sezgirligini sezilarli darajada oshirishga erishildi.

ES *in situ* modifikatsiya usulini qo'llashda modifikator ES tahlil qilinayotgan eritma bilan birga kiritiladi. Ushbu usulning asosiy afzalligi shundaki, MES oldindan biriktirish talab qilinmaydi - u tahlil qilinayotgan moddaning aniqlash jarayonida MES yuzasiga yig'iladi. Biz ushbu usul bo'yicha modifikatsiyalashda

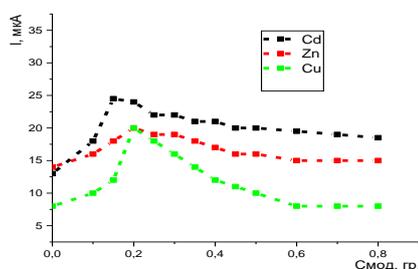
surma uchun malaxit yashil, selen uchun aminobenzidin va tellur uchun sulfat gidrazinidan foydalandik. Tajribalar natijalari 7-rasmda keltirilgan.



7-rasm. Surma, selen va tellurning modifikatsiyalanmagan 1-2-3 va 1'-malaxit yashili; 2'-aminobenzidin; 3'-gidrozin sulfat bilan *in situ* usulida MES yordamida olingan voltamperogrammlar.

ES modifikatsiya qilish ushbu metallarning potensialini musbat sohaga ko'chirish imkonini berdi, bu esa ularning voltamperometrik cho'qqilarini ajratishni yaxshiladi va o'lchovlar aniqligini oshirdi. Bundan tashqari, bu modifikatsiya natijasida eng kichik konsentratsiyalarda ham tadqiq qilingan ionlarni aniqlashda usulning selektivligi va sezgirligi oshdi, shunga ko'ra boshqa yondosh yoki halaqit beruvchi ionlardan kelib chiqadigan xato ta'sirlarini kamaytirish imkoni bo'ldi.

ES tarkibiga kiruvchi modifikatorning optimal miqdori eksperiment natijalari asosida tanlandi. Optimallashtirilgan shartlarga ko'ra, MES 0,1-0,9mg miqdorida olingan modifikatorlarni o'z ichiga oladi va 8-rasmda ushbu usulda ishlab chiqarilgan sensorlarning sinov natijalari keltirilgan.

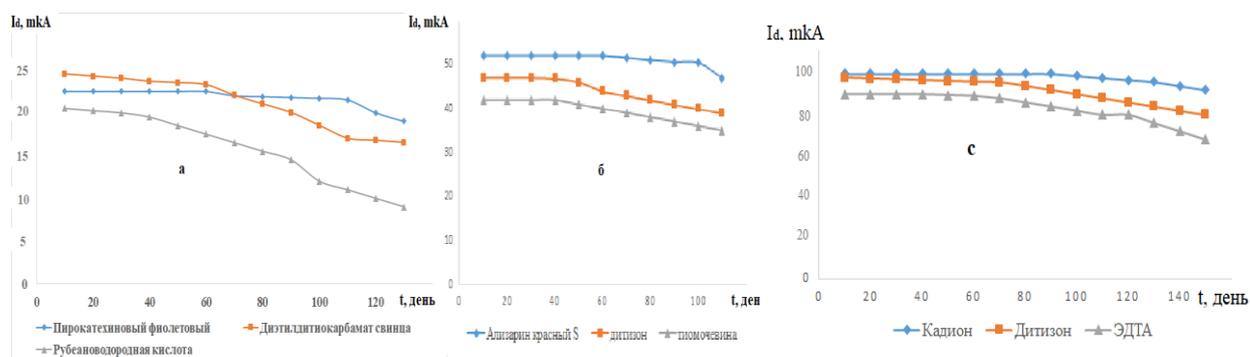


8-rasm. ESdagi modifikator miqdorini Cd(II), Zn(II) va Cu(II) ionlarining AS bog'liqligi

Ushbu 8-rasmdagi ma'lumotlarga asoslanib, kadmiy, mis va ruxni aniqlash uchun pastdagi modifikatorlarning samarali miqdori 0,1-0,3 mg oralig'ida bo'lgan.

Tadqiq qilingan metallarning aniqlanishi uchun ishlab chiqilgan MES yordamida olingan natijalar ishonchliligi va aniqligi MES yordamida olingan natijalar bilan solishtirish orqali baholandi. Olingan natijalar, turli organik reagentlar ishtirokida Cu(II), Cd(II) va Zn ionlarining analitik signallarining takrorlanishini ko'rsatadi.

9-rasmga qaraganda, Cu(II) ionini pirokatexin binafshasi bilan, ruxni alizarin qizil S bilan, kadmiyni kation bilan aniqlashda MES yordamida olingan analitik signallarning balandligi modifikatsiyalangan sensorning barqaror xususiyatlarini ko'rsatdi. Boshqa organik reagentlar bilan ishlatilgan MES yordamida esa aniqlanadigan metallarning konsentratsiyasining o'zgarishini ko'rish mumkin.

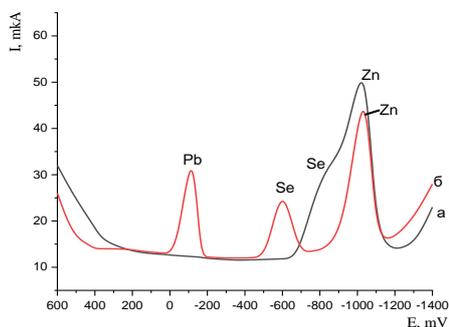


9-rasm. Tadqiq qilingan metallarning va ESning turli modifikatorlar bilan olingan voltamperogrammalarining turg'unligi aniqlangan: a) mis uchun MES, pyrokatexin binafshasi, dietilditiokarbomat qo'rg'oshin va qahrabo kislotasi bilan modifikatsiyalangan; b) rux uchun alizarin qizil S, dition va tiomochevina bilan modifikatsiyalangan; c) kadmiy uchun ES, kation va dition bilan modifikatsiyalangan.

Pirokatexin binafshasi, alizarin S va kation modifikatorlari bilan kadmiy, mis va rux ionlarining kompleks hosil bo'lishini o'rganib bo'lgach, elektrokimyoviy usullar yordamida selen va tellurning intermetall birikmalarini o'rgandik. In situ modifikatsiyasi uchun selen(IV) 0,01 M simob nitrat eritmasi bilan ishlangan. Elektrod eritma ichiga tushirildi va simob plyonkasi shakllanishiga yordam beradigan -2000 mV kuchlanishda tayyorlangan. Keyin elektrod qo'rg'oshin nitratning 0,01 M eritmasi bo'lgan 1-yacheykaga joylashtirildi va 100 mV kuchlanish qo'llaniladi, so'ngra 2-yacheykaga kadmiy nitratning 0,01 M eritmasi bilan -700 mV kuchlanish berildi. Natijada sumob yuzasida qo'rg'oshin plyonkasi paydo bo'ldi va kadmiy ham simob bilan amalgamalari hosil bo'ldi, ular Se(IV) va Te(II) iz miqdorini aniqlash uchun ishlatilgan. Seleni aniqlash uchun modifikatsiyalangan Pb/Hg/ES, tellurni aniqlash uchun esa Cd/Hg/ESdan foydalanilgan. Modifikatsiya jarayonining mexanizmi 1-sxemada, Se(IV) va Te(II) kationlarini IV aniqlashning natijalari 10-11 rasmlarda keltirilgan.



1-Sxema. ESning metall ionlari bilan o'zaro ta'siri jarayoni



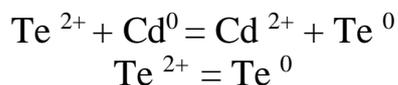
10-rasm. Rux ioni ishtirokida selen(IV) aniqlashning voltamperometrik egri chiziqdagi: modifikatsiyalanmagan ESda selen(IV)ni aniqlash (a) va modifikatsiyalangan Pb/Hg/ES selenni aniqlash(b).

Se(IV)ning nolgacha elektrokimyoviy qaytarilishi voltamperogrammada cho'qqining paydo bo'lishi bilan sodir bo'ladi, uning balandligi funksional jihatdan tahlil qilinadigan eritmadagi selen(IV) konsentratsiyasi bilan bog'liq (2-sxema).

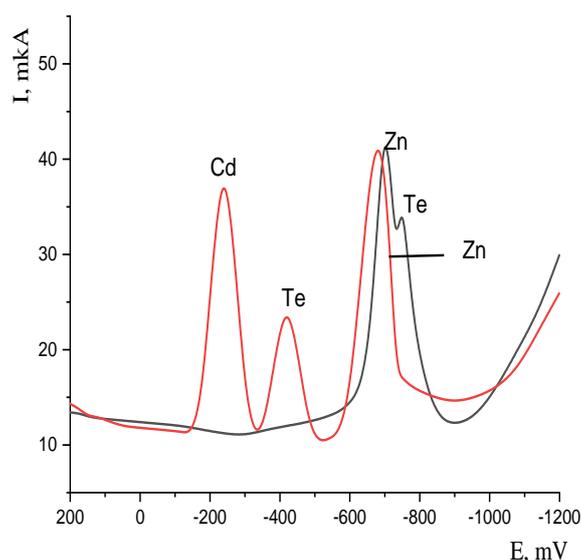


2-Sxema. Pb/Hg/ES sirtida selenni elektroqaytarilish jarayoni

Tajribalar shuni ko'rsatdiki, Hg/Pb/ESdan foydalanish selen aniqlashining sezgirligini va tezligini oshiradi (10-rasm). Shu bilan birga, Hg/Pb/ES tellurni aniqlash uchun mos emas, chunki unda tellurni AS kuzatilmadi, buni tellurning Hg/Pb/ES yomon eruvchanligi bilan tushuntiriladi. Taxmin qilish mumkinki, Hg/Pb/ES sirtida simobning bunday kichik miqdori tellur amalgamasining hosil bo'lishi uchun yetarli emas. Tellurni aniqlash uchun Cd/Hg/ES ishlatildi, elektroqaytarilish jarayoni 3-sxemada keltirildi.



3-Sxema. Cd/Hg/ES sirtida tellurni elektroqaytarilish jarayoni

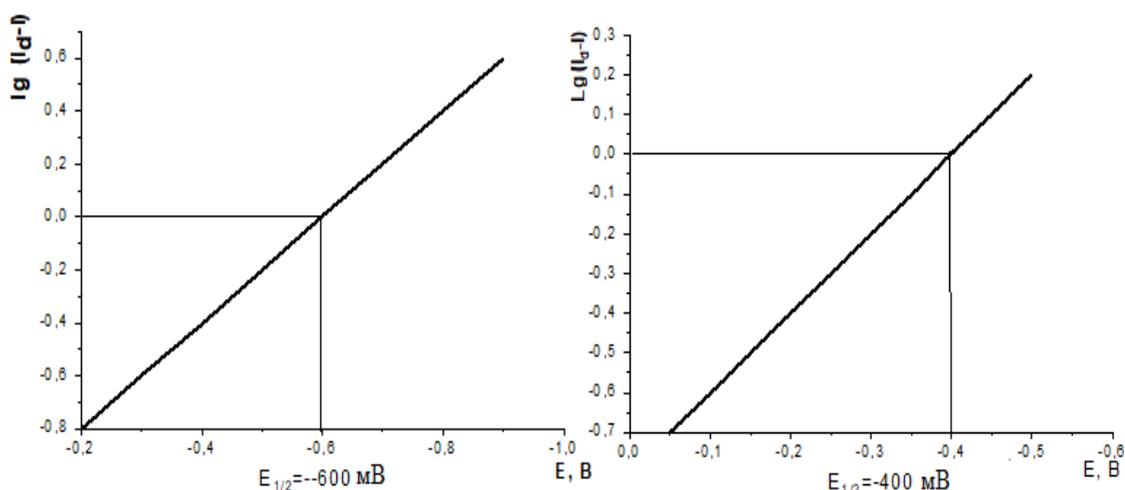


11-rasm. Modifikatsiyalangan Cd/Hg/ES bilan tellurni rux ioni ishtirokida aniqlashning voltamperometrik egri chiziqlari

Tellur elektrod sirtida qaytariladi, kadmiy esa oksidlanadi, ikkita cho'qqi hosil qiladi, bu cho'qqilardan tellurning nanokonsentratsiyasini aniqlash mumkin.

Mis va kadmiyning elektrodda to'liq ajralishiga ta'sir qiladigan optimal potentsiallari va modifikatsiya qilish vaqti va unda cho'qqi shakllarining buzilishiga hamda ishonchsiz va shubhali natijalarga olib kelmaydigan intermetallik birikmalar hosil bo'lishi o'rganildi. Qo'rg'oshin uchun eng yaxshi modifikatsiya natijalari -100 mV va kadmiy uchun -700 mV, ES yuzasiga yig'ilish vaqti qo'rg'oshin uchun 30 s., kadmiy uchun esa 25 s.

Pb/Hg/ES va Cd/Hg/ES sirtida selen va tellurning elektrod jarayonlari mexanizmini o'rganish uchun yarim to'lqin potentsiali, elektronlar soni aniqlandi. Buning uchun selen va tellurning turli konsentratsiyalari to'lqin balandligining logarifmik qiymatlarining kuchlanishga bog'liqlik grafigidan yarim to'lqin potentsiali va elektrodda ishtirok etayotgan elektronlar soni topildi, olingan ma'lumotlar 12-rasmda ko'rsatilgan.

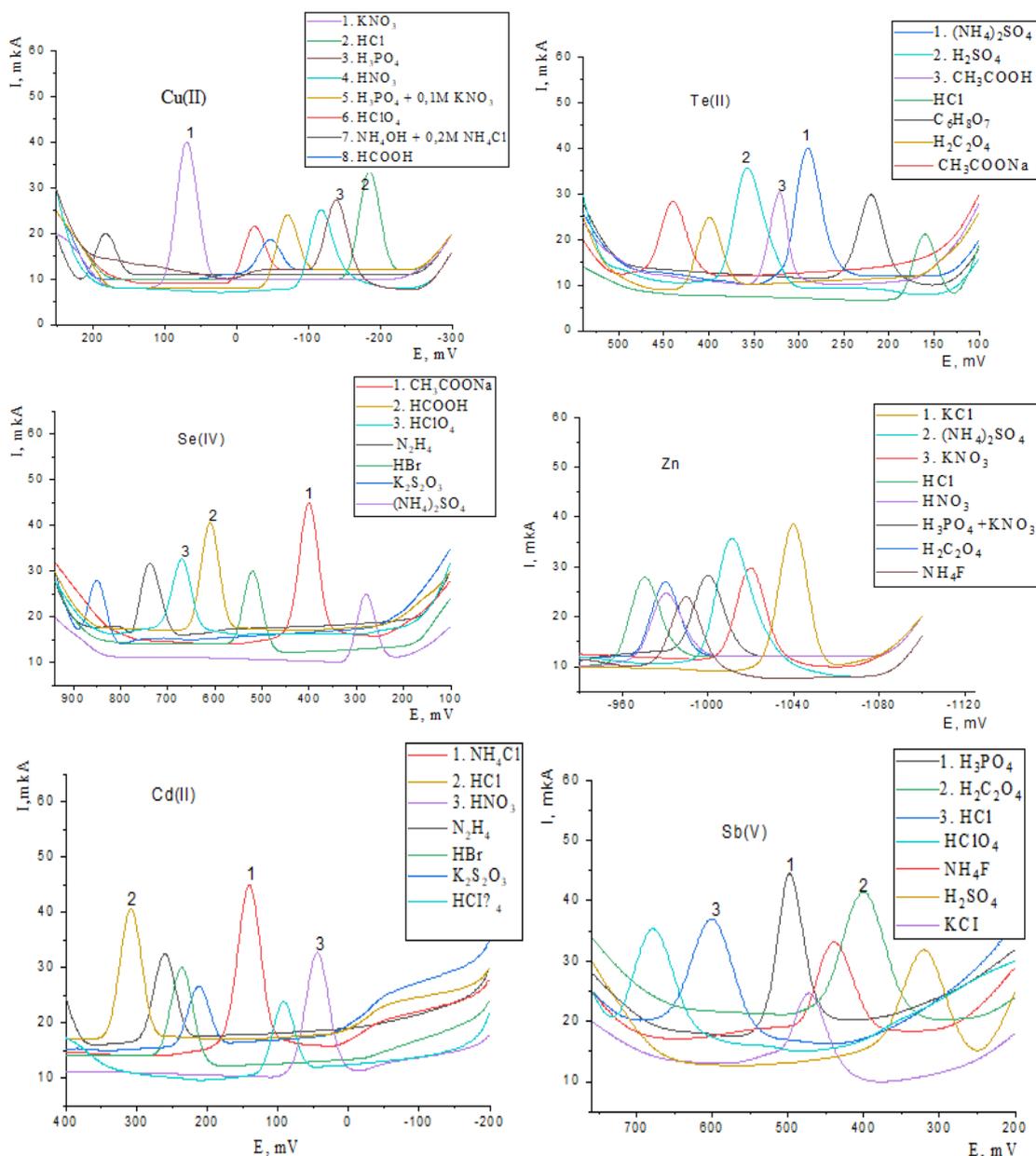


12-rasm. Lingveyn tenglamasi bo'yicha selen va tellurni elektroqaytarilishining hisoblash grafigi

12-rasmdan ko'rinib turibdiki, seleni aniqlashda ajralib chiqqan elektronlar soni 2 ga teng, bu selenning oksidlanish holatidan +4 dan 0 ga qisqarganligini tasdiqlaydi. Qo'rg'oshin 4 ta elektron beradi, tellur uchun esa elektronlar soni 1 ga teng., bu tellur kadmiydan ikkita elektronni qabul qilishini ko'rsatadi. Selen uchun yarim to'lqin potentsiali -600 mV, tellur uchun esa -400 mV. Optimal fon elektrolitidan foydalanganda yarim to'lqin potentsiali musbat tomonga siljiydi, bu esa selektivlikning 10 martagacha oshishiga olib keladi.

Dissertatsiyaning to'rtinchi bo'limi «Modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensor bilan kadmiy, mis, sink, surma, selen va tellur ionlarini inversion-voltamperometrik aniqlash usullarining maqbul sharoitlarini tanlash»ga bag'ishlangan bo'lib, unda asosiy e'tibor fon elektrolitining tabiati va konsentratsiyasi, shuningdek, bufer eritmasining ta'siri orqali aniqlanadigan ionlarning AS o'zgarishiga qaratilgan. Ma'lumki, fon, bufer eritmalarining tabiati va konsentratsiyalari o'rganilgan metallarning AS larini hosil bo'lishiga ta'sir qiluvchi asosiy omil bo'lib xizmat qiladi. Izlanishlar natijasida fon elektroliti va bufer eritmasining yetarli darajada yuqori bo'lmagan konsentratsiyasida o'rganilayotgan eritmaning qarshiligi katta bo'lib ketgani, bu esa o'rganilayotgan sistemada kuchlanishning katta ortishiga sabab bo'ldi va bu aniqlanayotgan ionlarini AIV aniqlanishiga salbiy ta'sir ko'rsatadi. Boshqa tomondan, ularning haddan ortiq yuqori konsentratsiyasi ham ijobiy natija bermadi, sababi o'rganilayotgan eritmaning katta ion kuchi ta'sirida fon elektrolitlarining va bufer eritmalarining dissotsiatsiya konstantalari sezilarli kamayishi natijasida voltamperogramma cho'qqilari shakli yomonlashdi, hamda tegishli ravishda aniqlanayotgan ionlarining AIV aniqlanishining aniqligi kamayadi. Shunday qilib, aniqlanayotgan ionlarning voltamperogramma cho'qqilari yaxshi natija berishi uchun fon elektrolitining (bufer eritmalarining) qulay va mumkin bo'lgan konsentratsiyalari tanlanishi kerak.

Quyidagi 13-rasmdan ko'rishimiz mumkinki, Cu(II) ionini 1,4 M KNO_3 , Zn uchun 1,0 M KCl , Se(IV) uchun 0,7 M CH_3COONa , Te(II) uchun 0,8 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Cd(II) uchun 1,0 M NH_4Cl , Sb(V) uchun 0,3 M H_3PO_4 fonida aniqlashda eng yaxshi natijalar kuzatilgan va shuning uchun qolgan barcha tadqiqotlar ushbu fon elektrolitlarida, o'rnatilgan qulay konsentratsiyalariga tegishli ravishda, amalga oshirilgan.

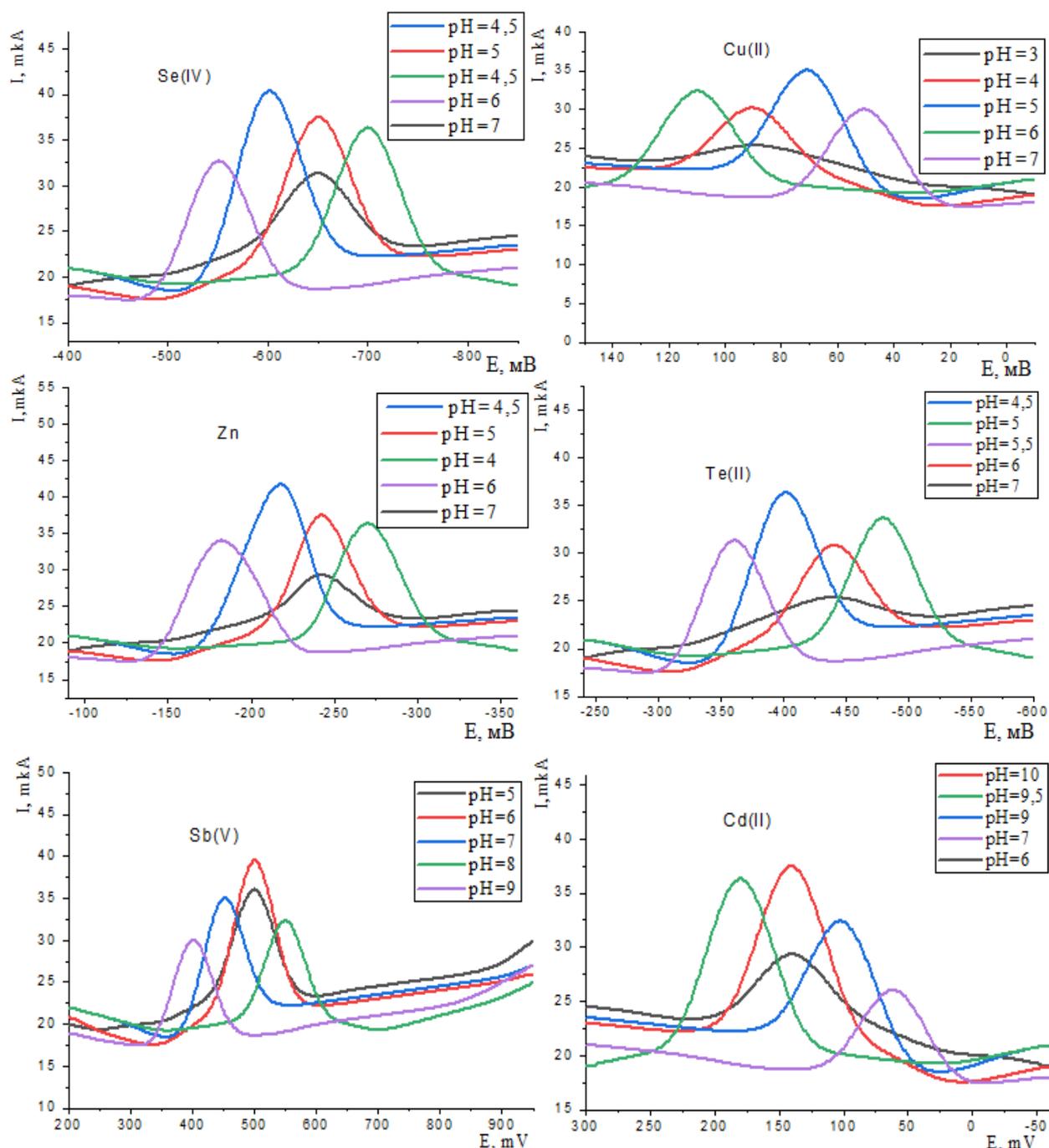


13-rasm. Cu(II), Cd(II), Zn, Se(IV) va Te(II) AIV aniqlashda turli tabiatli fon elektrolitlarining ta'siri.

pH muhitining o'zgarishi, ishlatilgan bufer eritmalarning kislotasos xususiyatlariga sezilarli ta'sir ko'rsatdi, bu esa voltamperometrik piklarning shakli va balandligiga ta'sir qildi. Tadqiq qilinayotgan metallarning eng yaxshi natijalari universal bufer eritmasi yordamida olingan bo'lib, u barqaror pH darajasini ta'minlab, yondosh reaksiyalarning ta'sirini minimal darajaga tushirdi. Ushbu fon eritmalarida Cd(II), Sb(V), Se(IV), Te(II), Cu(II) va Zn ionlari uchun diffuzion toklarining maksimal qiymatlari kuzatildi, bu esa usulning yuqori sezgirligini tasdiqlaydi. Olingan natijalar 14-rasmda keltirilgan.

Elektrodlarga ex situ usulida organik reagentlarni modifikatsiyalashdan hosil qilingan elektrod bilan metal ionlarini aniqlashda bufer eritmalarning qo'llanilishi vodorod ionini reagentlarni faol holatga o'tkazishi, adsorbsion modifikatsiyalash usulida esa Pb/Hg/ES va Cd/Hg/ES qatlamli sensorlarning selen va tellur ionlarini aniqlashda fon elektroltlarni qo'llash eritmaning qarshiligini kamaytirishi hamda

metallarning intermetallik xossasini oshirishi ion kuchi ta'sirida borish qonuniyatiga mos kelishi aniqlangan.

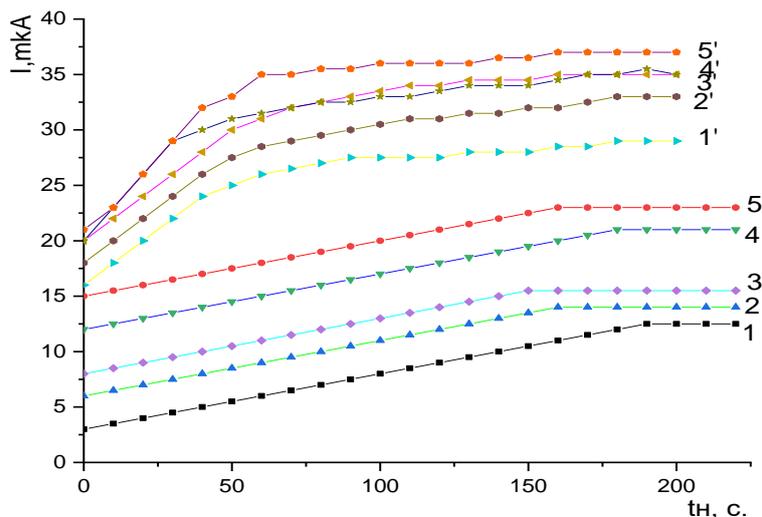


14-rasm. Cd(II), Se(IV), Te(II), Sb(V), Cu(II) va Zn ionlarini AIV aniqlashda universal bufer aralashmasining har xil pH qiymatlarini analitik signalga ta'siri.

14-rasmda ko'rsatilganidek, eng yaxshi analitik signallar universal bufer eritmasi yordamida quyidagi sharoitlarda kuzatildi: Cd(II) uchun pH=10-11; Sb(V) uchun pH=4-6; Cu(II) uchun pH=5-6; Se(IV) uchun pH=4-5; Te(IV) uchun pH=5-6; Zn uchun pH=4,0-5,0.

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 IV aniqlanish sezgirlikini 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 qurulma tuzilishiga bog'liq bo'lsa, analitik signal qiymatiga depolyarizatorning to'planish vaqtining ta'siri esa aniqlanayotgan metallning tabiati va konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. 15-rasmda olingan natijalar keltirilgan.



15-rasm. Ionlarni aniqlashda konsentratsiya va differensial tokining vaqtga bog'liqligi: $5 \cdot 10^{-7}$ M. 1- Se(IV); 2-Te(VI); 3-Cd(II); 4-Sb(V); 5-Sb(III); $6 \cdot 10^{-5}$ M 1'- Se(IV); 2'-Te(VI); 3'-Cd(II); 4'-Sb(V); 5'-Sb(III)

15-rasmdan ko'rinib turibdiki, Cu ionini to'plash uchun optimal vaqt 190 s, Se(IV) uchun 150 s, Te(II) uchun 180 s, Sb(V) uchun 140 s, Zn va Cd uchun esa 160 s ni tashkil etadi. Chunki elektroliz vaqtining keyingi ortishi cho'qqilarning balandligini va ularning to'planish funksiyasini oshira olmaydi, natijada bu miqdor doimiy qiymatga aylanadi. Shuning uchun uni yanada oshirish maqsadga muvofiq emas.

Tadqiq qilinayotgan namunadagi komponentlarni aniqlash uchun AIV usullarida tok diapazoni (t.d.) va AC orasidagi nisbat asosiy shartlarni belgilaydi. Cd(II), Sb(IV), Te(II), Se(IV), Cu(II) va Zn uchun optimal sistemaga beriladigan tok kuchi oralig'i 1,0-5,0 mA bo'ldi.

Cd(II), Sb(IV), Te(II), Se(IV), Cu(II) va Zn ionlarini muvaffaqiyatli IV aniqlash uchun analiz qilinayotgan eritmaning temperaturasini 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 Cd(II), Sb(IV), Te(II), Se(IV), 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 IV aniqlash ham yomonlashadi.

Ishlab chiqilgan usulning to‘g‘riligi va qayta takrorlanuvchanligini tekshirish maqsadida aniqlanayotgan ionlarni turli miqdorlarda individual eritmalaridan AIV aniqlashlar amalga oshirildi. Olingan natijalar quyidagi 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval

Metallarni turli miqdorlarda individual eritmalarida IV aniqlash natijalari

Kiritildi Me, mkg		Topildi Me, mkg (P=0,95;)	S	Sr
Cu(II)	0,4	0,44 ±0,06	0,055	0,124
	1,0	1,05 ±0,13	0,112	0,106
	2	2,08 ±0,21	0,179	0,086
	4	4,14 ±0,36	0,313	0,076
Cd(II)	3,0	3,20 ±0,51	0,447	0,140
	6,0	5,80 ±0,51	0,447	0,077
	12,0	11,64±0,93	0,805	0,069
	24,0	24,60±0,94	0,822	0,033
Sb(III)	2,0	1,80 ±0,51	0,447	0,248
	4,0	2,80 ±0,96	0,837	0,299
	8,0	7,60 ±0,63	0,548	0,072
	16,0	16,60±1,03	0,894	0,054
Te(IV)	5	4,70 ±0,77	0,671	0,143
	10	10,90±1,03	0,894	0,082
	20	19,40±1,03	0,894	0,046
	40	39,30±1,14	0,990	0,025
Se(IV)	7,0	7,40 ±1,03	0,894	0,121
	14,0	14,40±1,03	0,894	0,062
	28,0	27,80±0,96	0,837	0,030
	56,0	50,38±0,98	0,850	0,017

Tajriba ma’lumotlari asosida shunday xulosaga kelish mumkinki, pirokatexin binafshasi, kadion, malahit yashili, gidrazin sulfat, aminobenzidin bilan MES lar yordamida Cu(II), Cd(II), Sb(V), Te(II), Se(IV) ionlari IV aniqlashning to‘g‘ri, hamda qayta takrorlanuvchanlikka ega natijalar olingan, bundan tashqari korrelyatsiya koeffitsiyenti 1 ga yaqinligi usulning to‘g‘riligidan dalolat beradi.

Model aralashmalar yaratishga asos bo‘lib Cu(II), Cd(II), Sb(V), Te(II), Se(IV) ionlarini aniqlashda begona va yondosh kationlarning ta’siri bo‘yicha natijalar xizmat qildi. Model birlamchi, ikkilamchi va undanda murakkabroq aralashmalarning tahlil natijalari 2-jadvalda keltirilgan.

Olingan natijalardan ko‘rinib turibdiki, real tabiat obyektlari va oqava suvlarga taqlid qiluvchi murakkab model aralashmalarda aniqlanayotgan ionlarini AIV usulida aniqlash mumkinligini, ayniqsa barcha holatlarda nisbiy standart chetlanish (S_r) 0,193 dan oshmadi, bundan ko‘rinib turibdiki, ishlab chiqilgan yuqori aniqlikka ega.

Model aralashmalarda Cu(II), Sb(V), Se(IV), Te(II) va Zn ionlarini aniqlash natijalari (P=0,95; x±ΔX)

Me tabiati	Namunadagi komponentlar konsentratsiyasi va aralashma tarkibi, mkg	Topilgan Me, mkg	n	S	S _r
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(II)	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).	0,49±0,04	5	0,03	0,064
Sb(V)	Sb(1,34)+In(3,71)+As(0,78)+Cu(1,0);	1,39 ± 0,20	5	0,08	0,057
	Sb(3,00)+Sn(2,37)+Tl(1,21)+Fe(0,97);	3,09 ± 0,31	5	0,20	0,064
	Sb(6,00)+Fe(9,51)+Se(2,39)+Cd(2,39);.	5,91 ± 0,74	5	0,47	0,079
	Sb(7,83)+Ni(78,9)+Se(0,54)+Cu(0,24).	7,92 ± 0,97	5	0,79	0,099
Se(IV)	Se(1,0)+ Cu(6,0)+ Pb(0,8)+ Fe(20);	0.98 ± 0,02	5	0,019	0,019
	Se(2,0)+Pb(0,4)+Cd(0,4)+Fe(30);	2.01 ± 0,07	5	0,053	0,026
	Se(5,0)+Cu(5,0)+Fe(25,0);	4.91 ± 0,69	5	0,552	0,112
	Se(7,0)+Cd(0,75)+Co(8,0)+Cu(2,0);	7.02 ± 0,34	5	0,270	0,038
	Se(7,5)+Fe(0,5)+(7,0)+Te(0,1);	7.40 ± 0,20	5	0,158	0,021
	Se(8,0)+Cd(2,0)+Cu(5,0)+Fe(8,0);	7.86 ± 1,07	5	0,862	0,110
	Se(10,0)+Cu(1,5)+Pb(60,0)+Fe(60,0).	9.90 ± 0,20	5	0,158	0,016
Te(II)	Te(0,5)+ Cu(1,0)+ Pb(0,8)+Fe(20);	0,49 ± 0,02	5	0,013	0,027
	Te(0,99)+Pb(0,4)+Ag(0,4)+Fe(25);	0,98 ± 0,02	5	0,013	0,013
	Te(1,5)+Cu(5,0)+Zn(5,0)+Fe(30);	1,44 ± 0,14	5	0,114	0,079
	Te(2,0)+Cd(0,75)+Zn(8,0)+Cu(2,0);	1,88 ± 0,32	5	0,259	0,138
	Te(2,5)+Fe(0,5)+Zn(7,0)+Ni(0,1);	2,44 ± 0,14	5	0,114	0,047
	Te(3,0)+Cd(5,0)+Cu(1,5)+Fe(8,0);	2,76 ± 0,49	5	0,397	0,144

Dissertatsiyaning beshinchi bobida “**Ishlab chiqilgan mis, kadmiy, rux, selen va tellurni aniqlashning usullarini rux elektrolitiga qo‘llanilishi va raqobatbardoshligi**” ga bag‘ishlangan. Inversion-voltamperometrik usul o‘ta toza metallar (mis, rux, nikel, kadmiy, selen, tellur va boshqalar) tahlilida keng qo‘llaniladi. Ishlab chiqilgan selen va tellurni modifikatsiyalangan elektrod bilan IV aniqlash usuli rux gidrometallurgiyasida qo‘llanildi. Rux elektroliz jarayonini barqaror o‘tkazish va yuqori sifatli rux ishlab chiqarish uchun selen va tellur ionlari cho‘kishiga yordam beradigan temirli eritma tayyorlash taklif etildi. Bunda temirga boy eritmasini tayyorlash: dastlabki temir qirindilarini ishlatilgan elektrolitda

kerakli konsentratsiyagacha eritiladi, temir (II) ning miqdori tekshiriladi, agar temirga boy eritma tarkibida temir miqdori 1-5 g/l dan ortiq bo'lsa, ikki valentli temirdan uch valentli temirga quyidagi yo'l bilan o'tish mumkin: elektrolit-suv nisbati 3:1 va jarayonning xavfsiz o'tkazilishiga amal qilib, laboratoriya stakaniga (termik chidamli) 20 ml suv, 120 g/l ishlatilgan sulfat kislota temir bilan 130 ml va oz miqdorda ammoniy gidroksid solinadi. Tayyorlangan reagent selen va tellurni sistemadan ajratish uchun ishlatiladi. Taklif etilayotgan reagentdan foydalanish rux elektrolitining sifatini barqarorlashtiradi, elektroliz jarayonida katodli rux olinishiga ijobiy ta'sir ko'rsatadi.

Olmalik kon metallurgiya kombinati rux zavodi elektroliz qilinadigan neytral rux eritmasi tarkibidagi selen, tellur, surma, rux, mis va kadmiy ionlarini AIV aniqlash.

3-jadval

Rux shlaki tarkibidan selen, tellur, surma, rux, mis va kadmiy ionlarini AIV aniqlash ($R=0,95$; $n=5$)

Tahlil qilinayotgan komponentlarning tarkibi va konsentratsiyasi, MKГ/МЛ	Aniqlanayotgan Me	Topildi mkg Me, MKГ/МЛ		n	S	Sr
Rux shlaki: Se(10,57)+Sb(1,0)+Cd(2,50)+ +Co(0,37)+Cu(3,5)+Zn(63,0)+ +Fe(11,43)+Te(2,0).	Se	10,57	10,51±0,17	5	0,14	0,013
	Te	2,0	2,03±0,04	5	0,032	0,002
	Sb	1,0	1,24±0,62	5	0,137	0,043
	Zn	63	63,40±1,03	5	0,894	0,014
	Cu	3,5	3,60±0,26	5	0,224	0,062
	Cd	2,50	2,56±0,15	5	0,134	0,052

3-jadvallardan ko'rinib turibdiki, rux shlaklarida selen, tellur, surma, rux, mis va kadmiyini aniqlashda Sr qiymati 0,062 dan oshmagan holda to'g'ri va takrorlanadigan natijalar olindi, bu rux sanoat materiallarida selen, tellur, surma, rux, mis va kadmiyini ionlarini tahlil qilish imkoniyatini yana bir bor tasdiqlaydi.

Rux elektrolitidan xalaqit qiluvchi ionlardan tozalangandan oldingi va so'ngi eritmani IV usulida aniqlash natijalari 4-jadvalda keltirilgan.

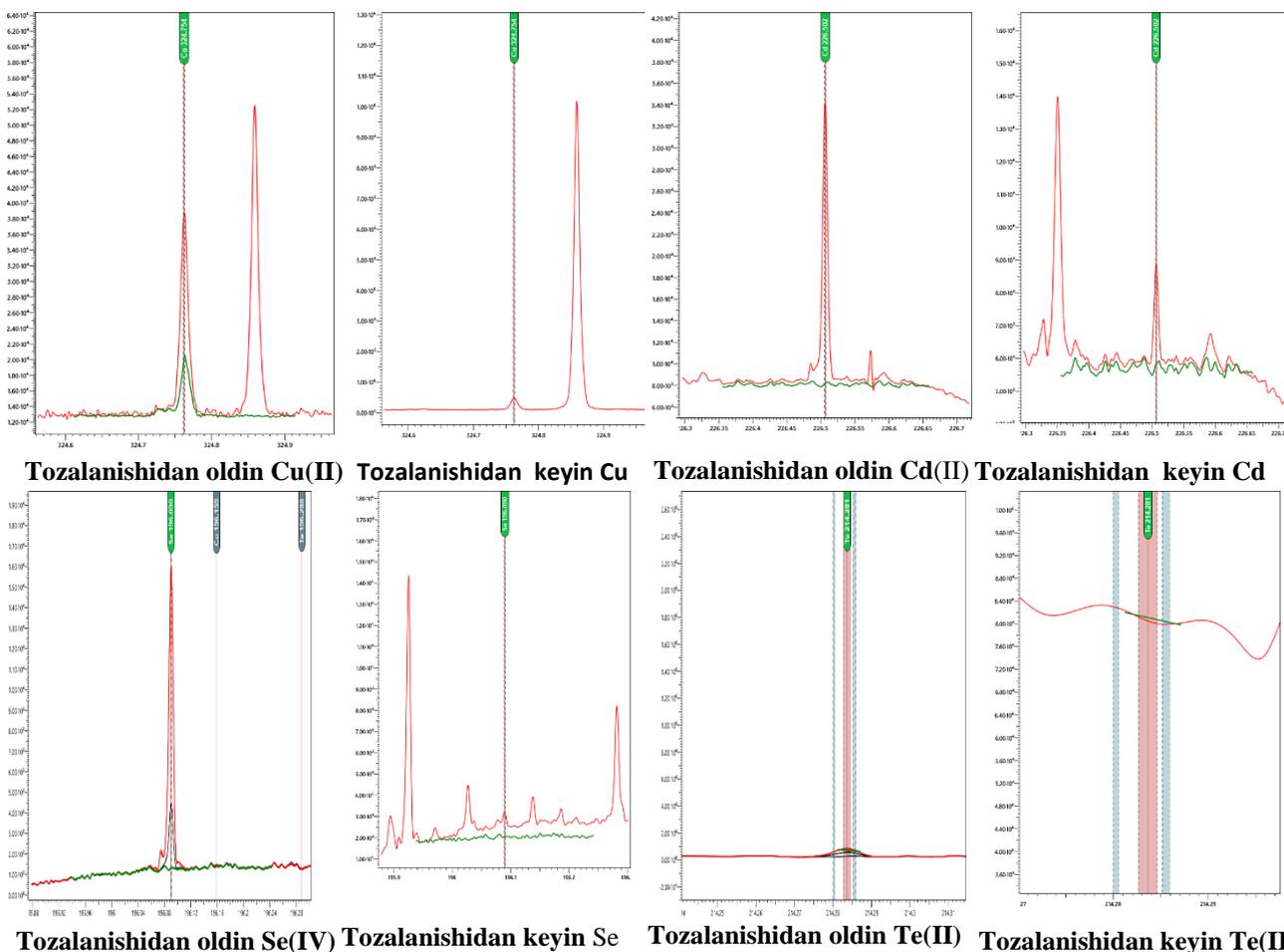
4-jadval

Rux elektroliti tarkibidagi halaqit beruvchi ionlarni gidrolitik tozalashdan oldingi va keyingi AIV aniqlash natijalari

Aniqlanayotgan Me	Topildi tozalashdan oldin, MKГ/Л	Topildi tozalashdan keyin, MKГ/Л	S	Sr
Se(IV)	15,0	0,16±0,05	0,043	0,062
Te(II)	2,5	1,0±0,01	0,010	0,100
Cu(II)	150	10,0±0,03	0,230	0,015
Cd(II)	230	50,0±0,20	0,125	0,020
Sb(V)	25	5,0±0,30	0,145	0,010

Modifikatsiyalangan MES bilan selen, tellur, surma, mis va kadmiyini ionlarini aniqlash va ajratishni takomillashtirishning ishlab chiqilgan IV usullarida olingan ma'lumotlarning to'g'riligiga ishonch hosil qilish uchun, induktiv bog'langan

plazmalı atom emission-spektroskopiya usulidan foydalangan holda tozalangan elektrolitlar tarkibidagi selen, tellur, surma, rux, mis va kadmiyni miqdori tekshirildi. (ICP-ARCOS). Olingan natijalar 5-jadval va 16 rasmda keltirilgan.



16-rasm. ICP-MS usuli va element tahlili yordamida mis, kadmiy, selen va tellurni aniqlash bo'yicha olingan qiyosiy ma'lumotlar, gidrolitik tozalashtan oldin va keyin sink elektrolitida

Selen va tellurni aniqlash uchun ishlab chiqilgan IV usulining raqobatbardoshligi induktiv bog'langan plazmalı atom emission-spektroskopiya usuli bilan taqqoslandi, uning natijalari 5-jadvalda keltirilgan.

5-jadval

Selen va tellurni aniqlashning IV usullarini atom-emission spektroskopiya bilan solishtirish natijalari

№	Aniqlanayotgan parametrlari	Ishlab chiqilgan IV usuli		Atom-emission spektroskopiya usuli	
		Se(IV)	Te(II)	Se(IV)	Te(II)
1	Eritma muhiti	pH=4,8-5,2			
2	Quyi aniqlash chegarasi, ppm/l	15,0	2,0	14,8	2,15
3	$\bar{X} \pm \Delta X$	15,1±0,17	2,02±0,03	14,8±0,22	2.15±0,14
4	S	0,14	0,022	0,175	0,133
7	Sr	0,146	0,120	0,153	0,280

Keltirilgan natijalar (5-jadval) selen va tellurni analitik va metrologik ko'rsatkichlar aniqlash bo'yicha ishlab chiqilgan IV usuli induktiv bog'langan plazmalı atom emission-spektroskopiya usulidan qolishmasligini isbotlaydi.

Model binar, uchlik va undan murakkabroq aralashmalarda kadmiy, selen, mis va rux ionlarini aniqlash bo'yicha qo'lg'a kiritilgan natijalar shuni ko'rsatadiki, uni real tabiat obyektlarida va sanoat materiallarida, rudalarda va konsentratlarda IV aniqlash imkoniyati mavjud. Namunani olish va namunani tayyorlash dunyo adabiyotlarida mavjud bo'lgan usullar yordamida amalga oshirilgan. Kadmoselit tarkibidan kadmiy, selen, mis va ruxga aniqlash bo'yicha biz tomondan qo'lg'a kiritilgan ba'zi ma'lumotlar 6-jadvalda keltirilgan.

6-jadval

Kadmoselitda kadmiy, selen, mis va rux ionlarini
AIV aniqlanishi natijalari

Analiz qilinayotgan obyekt nomi va undagi komponentlar miqdori, %	Me	Topilgan Cd, % ($P=0,95, \bar{x} \pm \Delta x$)	S	S _r
Kadmoselit – Cd(47,00)+Se(34,00)+Cu(2,5)+ Zn(16,50)	Cd	46,30±1,49	1,124	0,028
	Se	35,22±1,07	0,931	0,026
	Cu	2,46±0,58	0,508	0,206
	Zn	15,90±0,63	0,548	0,034

6-jadvaldan xulosa qilish mumkinki, kadmiy, selen, mis va rux ionlarini mikrogramm miqdorlarini IV aniqlash bo'yicha ishlab chiqilgan usullar yuqori aniqlik xarakteristikalari, nisbiy standart xatoligi 0,028 dan oshmadi, hamda analizni amalga oshirishda boshqa betaraf usullardan ekspressligi bilan farqlandi.

Ishlab chiqilgan usulni yanada keng qo'llanilishini ta'minlash uchun IV usuli yordamida kadmiy, selen, tellur, mis, surma va rux ionlarini Cd/Hg/ES, Cd/Hg/ES, pirokatexin binafsha va alizarin qizili S, malahit yashili, aminobenzidin, gidrozin sulfat, kadion bilan MESlar yordamida Navoiy viloyati Navoiy shahri hududidagi sanoat korxonalarining chiqindi, texnogen hamda sanoat suvlari va ichimlik, yerosti suvlari namunalari tanlab olindi. Tadqiqot natijalari 7-jadvalda keltirib o'tilgan.

7-jadval

Turli xil suvlar tarkibida Cu(II), Cd(II) va Zn ionlarini AIV aniqlash ($P=0,95; n=5$)

Aniqlanayotgan ion	Modifikator	Namuna	Kiritildi, mkg/l	Topildi, mkg/l	S	S _r
Cu ²⁺	Pirokatexin binafshasi	Texnogen suvi (Navoiy)	0	1,30±0,03	0,024	0,018
			4,0	5,27±0,14	0,122	0,023
			8,0	9,33±0,14	0,120	0,013
		Oqava suv (Navoiy)	0	3,30±0,07	0,057	0,017
			5,0	8,29±0,16	0,143	0,017
			10,0	13,29±0,16	0,143	0,011
		Sanoat hududi suvi (Navoiy)	0	2,40±0,09	0,079	0,033
			6,0	8,37±0,14	0,120	0,014
			12,0	14,38±0,29	0,249	0,017
Zn ²⁺	Alizarin qizili	Texnogen suvi (Navoiy)	0	0,50±0,03	0,029	0,058
			7,0	7,47±0,14	0,120	0,016
			14,0	14,46±0,37	0,321	0,022

		Oqava suv (Navoiy)	0	0,30±0,02	0,0210	0,070
			8,0	8,34± 0,11	0,099	0,012
			16,0	16,31±0,08	0,073	0,004
		Sanoat hududi suvi (Navoiy)	0	0,23±0,02	0,016	0,069
			9,0	9,31±0,15	0,135	0,014
			18,0	18,28±0,14	0,125	0,007
Cd ²⁺	Kadion	Texnogen suvi (Navoiy)	0	0,40±0,02	0,016	0,040
			2,0	2,40±0,07	0,059	0,025
			4,0	4,39±0,07	0,061	0,014
		Oqava suv (Navoiy)	0	0,20±0,02	0,019	0,097
			6,0	6,17±0,14	0,120	0,020
			12,0	12,22±0,07	0,059	0,005
		Sanoat hududi suvi (Navoiy)	0	3,43±0,14	0,120	0,035
			8,0	11,41±0,18	0,159	0,014
			16,0	19,47±0,17	0,149	0,008

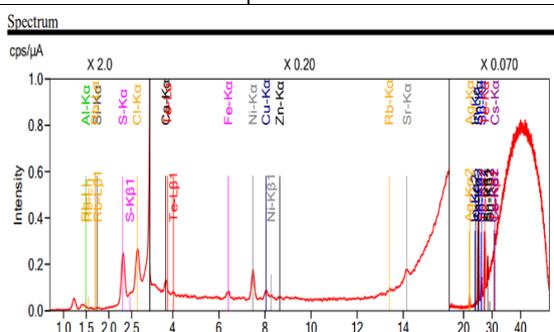
7-jadvaldan ko‘rinadiki, “kiritildi-topildi” usuli yordamida tekshirish natijalari ishlab chiqilgan usulning qayta takrorlanuvchanligi va to‘g‘riligini isbotlaydi. Bunda ishlab chiqilgan usulning nisbiy standart chetlanishi 0,097 dan oshmaydi.

Ishlab chiqilgan usul spektrofotometriya, rentgen-fluorescent 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 8-9-jadvallar va 17-rasmda keltirildi.

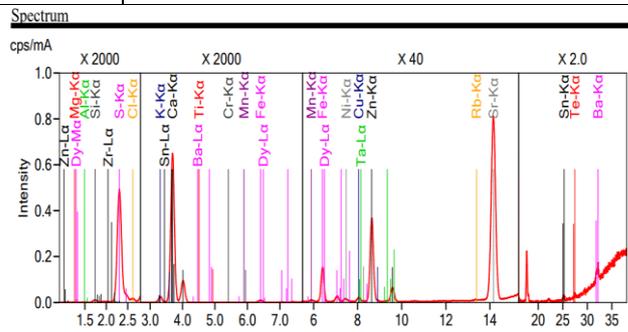
8-jadval

Texnogen suvlar tarkibida Cu(II) ionini aniqlashda AIV va rentgen-fluorescent (RF) usuli natijalarini taqqoslash (n=12, f1= 11, P = 0,95)

Tahlil obyekti	AIV usul		RF usuli	
	Namuna x, mkg/l	Sr	Namuna x, mkg/l	Sr
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-fluorescent spektri



Yer osti suvi (Navoiy) rentgen-fluorescent spektri

17-rasm. Turli tabiatga ega suvlarning rentgen-fluorescent tahlil natijalari.

Tahlil natijalarining Fisher va Styudent 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.

9-jadval

Cu(II) va Zn ionlarini AIV aniqlash usuli va DavSt usullari bilan raqobatbardoshligini baholash natijalari

№	Usulning analitik parametrlari	Cu ²⁺		Zn ²⁺	
		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 AIV 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.

XULOSA

1. Rux elektroliti tarkibini sifat va miqdoriy analiz qilinib, rux elektroliziga halaqit beruvchi ionlar selen, tellur, surma, kadmiy va mis ionlari ekanligi aniqlandi va ularni halaqit berishini kamaytirish uchun Fe(OH)₃ning ammiakli eritmasida birgalashib cho'kish orqali elektrolitni tozalash tavsiya qilindi.
2. Rux elektroliti hamda atrof muhit obyektlari tarkibidagi selen, tellur, surma, kadmiy, rux va mis ionlarining nanomiqdorlarini aniqlash uchun grafit asosidagi elektrokimyoviy sensorni ex situ va in situ usullari bilan kadion, alizarin qizili S, pirokatexin binafshasi, malahit yashili, aminobenzidin, gidrozin sulfat kabi selektiv organik reagentlar bilan modifikatsiyalash asosida yangi modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlar taklif qilindi.
3. Modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlar yordamida mis, rux, kadmiy, selen, tellur va surma ionlarini adsorbsion inversion-voltamperometrik usulning maqbul sharoitlari: kuchsiz kislotali, kadmiy ion uchun esa kuchsiz ishqoriy muhitda elektrod yuzasiga yig'ilish vaqti 150-200 soniya oralig'ida, qaytarilish potentsiallari farqi 200 mVdan kam bo'lmaganda tanlangan modifikatorlar ishtirokida bitta eritmada barcha ionlarni texnologik obyektlardan aniqlash tavsiya qilindi.
4. Pirokatexin binafsha, alizarin qizili S va kadion organik reagentlarining tarkibidagi -OH va -C=O guruhlariga xos tebranish chastotalari 3054-3353 cm⁻¹ va 1733 cm⁻¹ sohasidan 543 cm⁻¹, 600 cm⁻¹, 543 cm⁻¹ sohasida namoyon bo'lishi, metall ionlarining elektrokimyoviy sensor yuzasiga bog'lanligini isbotlaydi. Elektrokimyoviy sensor yuzasida metall ionlarining bir xil oksidlanish - qaytarilish jarayoniga uchrashi esa SEM usulida elektrokimyoviy sensor yuzasidagi metall ionlarining teng taqsimlanganligi bilan izohlanadi.

5. Selen va tellur ionlarini modifikatsiyalangan Pb/Hg/ES va Cd/Hg/ES bilan adsorbsion inversion voltamperometrik aniqlash usulida elektrokimyoviy sensorlar ishtirok etayotgan elektronlar soni selen uchun 4 ga, tellur uchun 2 ga tengligi va yarim to'liqin potentsiali: selen uchun -600 mV ga tellur uchun -400mV ga tengligi aniqlandi va yarim to'liqin potentsialining musbat sohaga qarab siljishi orqali tanlab ta'sir etuvchanligi 10 martagacha oshganligi izohlandi.
6. Elektrokimyoviy sensorlarni ex-situ va in-situ usulida modifikatsiyalash mexanizmi adsorbsiya hisobiga borishi hamda metall ionlarining organik reagentlar bilan kimyoviy bog'lanishiga bufer eiritmalarning protolik nazariyasi bo'yicha bog'langan juft hosil qilishi hisobiga amalga oshishi, fon elektrolitlarni qo'llanilganda esa zaryadlangan zarrachalarning eritma qarshiligini kamaytrish hisobiga metall ionlarini elektrod yuzasiga tashish qonuniyatiga mosligi isbotlandi. Bu esa organik reagentlarni elektrokimyoviy sensorlarni ex situ usulida modifikatsiyalashda bufer eritmalarni qo'llash tavsiya qilindi.
7. Ishlab chiqilgan mis, rux, kadmiy, selen, tellur va surma ionlarini aniqlashning adsorbsion inversion voltamperometrik usulining quyi aniqlash chegarasi Cu^{2+} uchun 0,4 mkg/l, Zn^{2+} uchun 10 mkg/l, Cd^{2+} uchun 3,0 mkg/l, Se^{4+} uchun 7,0 mkg/l, Te^{2+} uchun 5,0 mkg/l va Sb^{5+} uchun 2,0 mkg/lni tashkil qilishi bilan usulning sezgirligi va selektivligi 10 marta oshganligini isbotlaydi, bu esa olingan natijalarning korrelyatsiya koeffitsiyenti 1 ga yaqinligi bilan izohlandi.
8. Ishlab chiqilgan adsorbsion inversion voltamperometrik uslub "Olmaliq kon-metallurgiya kombinati" aksiyadorlik jamiyati ("OKMK" AJ), Markaziy va rux zavodi laboratoriyalariga, hamda "Elektrokimyozavod" qo'shma korxonasi aksiyadorlik jamiyati laboratoriyalarida amaliyotga joriy etildi.

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

ЗИЯЕВ ДИЛШОД АБДУЛЛАЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
СЕНСОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕШАЮЩИХ ИОНОВ ПРИ
ВЫДЕЛЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЦИНКА**

02.00.02 – Аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК (DSc)**

Ташкент – 2025

Тема докторской диссертации (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за номером B2023.2.DSc/K120.

Докторская диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу Научного совета (ik-kimyo.nuu.uz.) и информационно-образовательном портале «ZiyoNET» по адресу (www.ziynet.uz).

Научный консультант

Сманова Зулайхо Асаналиевна,
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Садиков Илхом Исмоилович
доктор технических наук, профессор, академик

Абдурахмонов Эргашбой
доктор химических наук, профессор

Усмонова Хилола Умматалиевна
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация

Институт общей и неорганической химии

Защита диссертации состоится «15» 02. 2025 г. в 10⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc.27.06.2017.K.01.03. при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская, 4, Тел.: (99871)246-07-88, (99871)277-12-24; факс: (99871) 246-53-21. e-mail: chem0102@mail.ru.

С докторской диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за № 10) Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4, Тел.: (99871)246-67-71).

Автореферат диссертации разослан «04» 02 2025 г.
(протокол рассылки № 1 от «03» 02 2025 г.)



Даминова Ш.Ш.
Зампредседателя Научного совета
по присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор

Н.Х.Кутлимуротова
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 (DSc))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В современном мире с каждым днем растет спрос на чистый металлический цинк так, как он широко используется во всех отраслях промышленности и техники. В производстве чистого металлического цинка важную роль играет количество ионов кадмия, меди, сурьмы, селена и теллура в цинковом электролите, так как они в электролите подвергаются электролизу и оседают на металлическом цинке, ухудшая качество цинкового катода и снижая стоимость металла. Поэтому разработка высокочувствительных селективных методов обнаружения и разделения ионов кадмия, меди, сурьмы, селена и теллура из цинкового электролита имеет практическое значение.

Ведущие ученые мира проводят различные исследования по разделению и концентрированию ультрамикроколичеств ионов кадмия, селена, сурьмы, селена и теллура в цинковых электролитах, а также созданию различных модифицированных электрохимических сенсоров (МЭС) для их обнаружения. При этом использование модифицированных органических реагентов с различными функциональными группами, применение интерметаллических соединений для повышения чувствительности, скорости и селективности определяемых ионов металлов, изучение механизмов разделения-концентрирования и определения, а также определение физико-химических констант имеет важное научное значение.

В Республике особое внимание уделяется использованию селективного осаждения для разделения и концентрирования ионов кадмия, меди, сурьмы селена и теллура в цинковых электролитах, а также созданию методик по применению модифицированных электродов для адсорбционного инверсионно-вольтамперометрического (АИВ) определения ионов металлов, оставшихся в растворе. На основе проводимых программных мероприятий в этом направлении достигнуты значительные успехи, в частности, проводятся работы по качественному и количественному определению ионов кадмия, меди, сурьмы, селена и теллура в цинковых электролитах. Согласно Стратегии развития² нового Узбекистана поставлены задачи «модернизации, технического и технологического обновления промышленности, науки, производства, модернизация местного сырья в обеспечении сбалансированности и устойчивости национальной экономики. Ускоренное развитие производства готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на основе глубокой переработки местного сырья» Важное значение имеет разработка современных, более достоверных, быстродействующих и дешевых АИВ методов разделения и концентрирования ионов кадмия, меди, сурьмы, селена и теллура в цинковом электролите в цинковом заводе Алмалыкского горно-металлургического комбината республики.

¹ Указ Президента Республики Узбекистан, от 28.01.2022 года №УП – 60 «О стратегии развития нового Узбекистана на 2022 - 2026 годы».

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит реализации задач, поставленных в Постановлениях Президента Республики Узбекистан «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы» от 28 января 2022 года ПП-60, «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан» от 25 октября 2018 года ПП-3983, и «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности» от 3 апреля 2019 года ПП-4256, «О мерах по реконструкции и стабилизации производственных мощностей АО «Алмалыкский ГМК» от 30 сентября 2018 года ПП-3954, а также в других нормативных актах, связанных с этой деятельностью.

Соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологии республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики VII. Химия, химическая технология и нанотехнология.

Обзор международных научных исследований по теме диссертации². Научные исследования, направленные на разработку новых и недорогих электрохимических методов определения тяжёлых и токсичных металлов с использованием модифицированных электрохимических сенсоров, в которых применяются специальные и селективные органические реагенты, быстро взаимодействующие с тяжелыми и токсичными металлами, проводятся в ведущих научных центрах и высших учебных заведениях мира, включая: International Atomic Energy Agency Spanish Nuclear Safety Council (Испания), Radionuclide department Sudney University (Австралия), International Atomic Energy Agency Vienna The Royal Society of chemistry (Великобритания), Guidelines for Canadian Drinking Water Quality Ottawa (Онтарио), Korean Institute of chemical Engineers, Seoul (Корея), Uniniversity of Torino (Италия); University of Cincinnati (США); Institute of New Catalytic Materials Science (Китай), Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing (Китай); Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering (Турция); Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry (Грузия); Chemical and Biomedical Engineering Technical University (Индия); Faculty of Mikrobiology and Biotechnology Bangalore (Индия); Киевском Национальном университете (Украина); Московском Государственном университете, Российском химико-технологическом университете, Санкт-Петербургском Государственном технологическом институте, Томском политехническом университете (Россия); Национальном Университете Узбекистана, Самаркандском государственном университете (Узбекистан).

В мире проведен ряд научных исследований по определению микроколичеств ионов кадмия, меди, сурьмы, селена и теллура, в том числе, получены следующие научные результаты: установлен метод потенциометрического титрования малых количеств металлов (Россия,

² Обзор международных научных исследований по теме диссертации подготовлен на материалах <http://www.scholar.google.com>, <http://www.sciencedirect.com>. и других источников.

Англия), выделены ионы кадмия, меди, сурьмы, селена и теллура методом экспрессанализа из материалов, содержащих различные металлы (Россия, Германия, США), АЭС-ИСП, масс-спектроскопией с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционной спектроскопией в сплавах, рудах и минералах определены микроколичества кадмия, меди, сурьмы, селена и теллура и других металлов (США, Россия, Англия), разработан рентгенофлуоресцентный метод, дающий возможность определять тонкий слой стандартных образцов (Россия), разработан эмиссионный метод определения элементного состава руд (Италия, США), создан электрохимический метод анализа, с применением анодной инверсионной вольтамперометрии, при анализе ионов металлов сорбцией на поверхности индикаторных электродов (Узбекистан), разработаны способы сорбционного концентрирования при отделении металлов из руд, шламов, цинк содержащих электролитов, технологических вод, редких и сопутствующих металлов (Узбекистан).

В мире проводятся исследования по ряду доминирующих направлений с целью увеличения показателей эффективного использования методов переработки редких и редкоземельных металлов, в частности, разработка более достоверных, быстрых и дешевых методов выделения редких и редкоземельных металлов из горных пород и руд; полная и комплексная добыча их из минерального сырья; определение и сравнение с помощью химических и физико-химических методов; создание механизмов формирования металлокомплексов и контроль количества редких и редкоземельных металлов в промышленных объектах и сточных водах других полезных ископаемых, а также решение ряда экологических проблем.

Степень изученности проблемы. Исследования по разделению (селективному осаждению) и концентрированию ионов кадмия, меди, сурьмы, селена и теллура в цинковом электролите, а также разработка методов вольтамперометрического анализа с использованием МЭС ведутся в мировых научных центрах.

Работы по обнаружению ионов кадмия, меди, сурьмы, цинка, селена и теллура в ведущих мировых научных центрах посвящены электрохимическим, оптическим и физическим методам. Ведущие ученые мира Silva D.L.F., Da Costa M.A.P., Dos Santos W.N.L., Narayana B. Mathew M., Narayana B. Xia P., Wang M., Lian L. J. Yildiz D. Л. В. Гудзенко, Т. В. Шеина. Kalaitzidou K., Bidiou E., Zouboulis A. J. Cao J., Cheng Y., Xu B., Yang J., Hong L., Xu Y. J. Darbinyan H., Khachatryan H. J. Karas K., Ziola-Frankowska A., Frankowski M. J. Llaver M., Chapana A., Wuilloud R. J., Zarczyńska K., Sobiech P., Tobolski D., Evstafeva E., Golubkina N., Boyarinceva Y. J. Chen Z., Shi Q., Wang W. J., Oleshko O., Bityutsky V., Melnichenko O. Izgi B., Gucer S., Jaćimović R. J. Ali J., Tuzen M., Feng X. J. Kryzhova Y., Antonuk M., Stabnikov V. работали именно в этом направлении.

Разработкой химических сенсоров и тест-методов обнаружения в Узбекистане занимаются научные школы А.М.Геворгяна, Э.Абдурахманова, Б.Д.Кабулова, М.А. Насимова, И.П. Шестеровой, Турабова Н.Т., З.А. Смановой. Они работают в области обнаружения ионов тяжелых и токсичных

металлов электродами из угольной пасты и сенсорами из иммобилизованного волокна, модифицированных органическими реагентами, а также токсичных газов газочувствительными термохимическими сенсорами. Однако повышение чувствительности угольно-пастовых электродов, модифицирование их поверхности металлами, расширение рабочего диапазона электродов, применение их для обнаружения ультрамикрочисел ионов селена и теллура не исследовались.

Связь темы диссертации с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертация выполнена на основе плана научно-исследовательских работ Национального университета Узбекистана Ф-7-48 «Исследование механизма фазового превращения иммобилизованных наночастиц металлов на поверхности полимерных материалов» (2017-2020 гг.), ПЗ-20171024319 «Разработка электрохимических сенсоров для определения тяжёлых токсичных металлов» (2018-2020 гг.).

Целью исследования является разработка модифицированных электрохимических сенсоров (МЭС) для обнаружения ионов кадмия, меди, сурьмы, селена и теллура в цинковых электролитах и природных объектах.

Задачи исследования:

качественный и количественный анализ состава цинковых электролитов; разработка и оптимизация методов модификации электродов для повышения чувствительности и селективности МЭС, предназначенных для определения ионов меди (Cu^{2+}), цинка (Zn^{2+}), кадмия (Cd^{2+}), селена (Se^{4+}), теллура (Te^{2+}), сурьмы (Sb^{5+}) и других примесей в промышленных растворах;

разработка эффективных методов анализа ионов кадмия, меди, сурьмы, селена и теллура с использованием МЭС, с установлением оптимальных условий определения этих ионов, включая выбор рН среды, состав фонового электролита и концентрации, а также потенциал накопления, диапазон тока передаваемого рабочему электроду, время накопления на поверхности электрохимического сенсора;

установление взаимосвязи между модификаторами и ионами металлов с использованием различных аналитических методов, сканирующая электронная микроскопия, квантово-химические расчеты и ИК-спектроскопия;

определение механизма взаимодействия ионов металлов с модифицированными электродами методом циклической вольтамперометрии и методом Лингейна, определение полуволновых потенциалов ионов в тех же условиях, числа электронов, участвующих на поверхности электрода, и оценка селективной чувствительности;

определение аналитических и метрологических особенностей разработанного метода и нахождение пределов обнаружения ионов металлов, а также его применение к анализу природных объектов;

внедрение разработанных методов обнаружения ионов в производственную практику, повышение эффективности использования

ценных металлов и, главным образом, снижение количества вредных примесей в процессах металлургического производства, сохранение технологических параметров и повышение эффективности.

Объектом исследования является разработка чувствительных и селективных электрохимических инверсионно-вольтамперометрических методов обнаружения ионов кадмия, меди, сурьмы, селена и теллура в различных объектах окружающей среды, природных объектах и промышленных материалах, цинковых электролитах.

Предметом исследования являются разработка модифицированных сенсоров (МЭС) для применения в инверсионной вольтамперометрии для определения ионов кадмия, меди, сурьмы, цинка, селена и теллура.

Методы исследования. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия, рентгено-флуоресцентный, ИК-спектроскопия, ИСП-АЭС (атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой) и методы математической статистики.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

достигнуто селективное осаждение ионов селена и теллура в цинковом электролите с помощью $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в аммиачной среде;

электрохимический сенсор на основе графита по методу *ex situ* с использованием 1-(2-сульфо-4-нитрофенил-6 гидроксо)-3-[4-(4сульфофенилазо) фенил] триазена двузамещенной натриевой солью (кадион), ализариновым красным С, пирокатехиновым фиолетовым с кадмием, цинком, медью, малахитовым зеленым методом *in situ*, аминобензидином, гидразином сульфатом с целью определения ионов сурьмы, селена и теллура;

впервые разработан метод анодного инверсионного вольтамперометрического определения ионов селена(IV) с использованием электрохимического сенсора на основе графита, модифицированного интерметаллическим слоем свинца и ртути (Pb/Hg/ES), а также определения ионов теллура(II) с использованием сенсора, модифицированного слоем кадмия и ртути (Cd/Hg/ES);

оптимизированы условия АИВ метода определения ионов Cu, Zn, Cd, Se, Te и Sb с использованием модифицированного электрохимического сенсора (МЭС): для Cu(II) универсальный буферный раствор с pH=5,0-5,5, фоновый электролит 1,4 М KNO_3 , время накопления на поверхности электрода - 190 сек.; для Zn универсальный буферный раствор с pH=4,0-5,0, фоновый электролит 1,0 М KCl , время накопления - 160 сек.; для Cd pH=10-11, фоновый электролит 1,0 М NH_4Cl , время накопления - 160 сек.. Кроме того, было установлено, что по сравнению с немодифицированным сенсором предел обнаружения увеличился в 5 раз;

установлены условия для определения ионов Se(IV) и Te(II) путем формирования интерметаллического слоя: для иона Se(IV) универсальный буферный раствор с pH=4,0-5,0, фоновый электролит 0,7 М CH_3COONa , время накопления на поверхности электрода - 150 секунд; для иона Te(II)

универсальный буферный раствор с $\text{pH}=5,0-6,0$, фоновый электролит $0,8 \text{ M} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, время накопления на поверхности электрода - 180 секунд. Уровень общего содержания ионов цинка снижен за счет смещения потенциала ионов Se(IV) и Te(II) в более положительную область, повысивший селективность определения на порядок;

образование комплексов Cd(II) , Cu(II) и Zn установлено циклической вольтамперометрией с использованием электрохимического датчика (ЭС) на основе графита, модифицированных реагентами кадионом, пирокатехиновым фиолетовым и ализарин красным С. Формальные потенциалы для комплексов: для комплекса Zn с ализарином красного С -220 мВ , для комплекса Cd(II) с кадионом 140 мВ , для Cu(II) с пирокатехиновым фиолетовым 70 мВ . Образование устойчивого соединения ионов металлов на поверхности датчика позволило обеспечить смещение потенциала полуволны в более положительную область;

потенциалы полуволны для определения ионов Se(IV) и Te(II) на поверхности датчика с интерметаллическим слоем составляют -600 мВ и -400 мВ соответственно. Количество электронов, образующихся на электроде, для иона селена равно 4, а для иона теллура - 2. Эти данные были получены методом Лингея, на графике зависимости логарифмических значений от диффузионного тока;

использование адсорбционной модификации сенсоров, на основе Pb/Hg/ES и Cd/Hg/ES , и органических реагентов использование фоновых электролитов и буферных растворов в режимах *ex situ* и *in situ* для определения ионов селена и теллура, позволило улучшить сопротивление растворителей и усилить интерметаллические свойства металлов, что соответствует правилам отбора Шемякина;

разработанный АИВ метод определения ионов меди, цинка, селена, теллура, кадмия, сурьмы и цинка с модифицированным кадионом, ализариновым красным С, пирокатехиновым фиолетовым, малахитовым зеленым, аминобензидином, сернокислым гидразином позволило улучшить метрологические характеристики АИВ методы понизить C_{min} на два порядка, повысить чувствительность в четыре раза, экспрессность в 2 раза.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработан метод АИВ с высокой селективностью и чувствительностью с использованием МЭС, по методу *ex situ* модифицированных кадионом, ализариновым красным С, пирокатехиновым фиолетовым для кадмия, меди и цинка, а так же по методу *in situ* малахитовым зеленым, аминобензидином, сернокислым гидразином обнаружены ионы сурьмы, селена, теллура в составе цинкового электролита, одновременно разработанные методы применены для определения исследуемых металлов в природных объектах;

на цинковом заводе Алмалыкского горно-металлургического комбината удалось гидролитически удалить ионы селена и теллура из состава цинкового электролита гидроксидом железа, т.е. селективным их осаждением;

разработан АИВ метод для анализа ионов меди, кадмия, сурьмы, теллура и селена в питьевой воде, сточных водах, а также в промышленном сырье (отходах, рудах, концентратах и т.д.) с использованием МЭС. Этот метод позволяет точно количественно определять указанные ионы, а также повышает селективность и чувствительность анализа следовых концентраций металлов благодаря применению органических реагентов для модификации сенсоров. На основе разработанного метода, АИВ определение ионов меди, кадмия, сурьмы, селена и теллура было внедрено в практическую деятельность "Центральной лаборатории" совместного предприятия «Электрохимический завод».

Достоверность полученных результатов исследования обоснована методами «введено-найдено», «стандартными образцами», «методами добавок», логарифмического анализа, квантово-химическими расчетами и др., образцы природных и техногенных объектов сравнены со стандартными ГОСТовскими методами и обработаны методами математической статистики.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования объясняется модификацией ЭС кадионом, ализариновым красным С, пирокатехиновым фиолетовым для ионов кадмия, цинка и меди, для повышения точности определения селена и теллура модификацией Pb/Hg/ЭС и Cd/Hg/ЭС, установление механизма реакции определением потенциалов полуволн при выбранных оптимальных условиях.

Практическая значимость результатов исследования объясняется тем, что селективное осаждение, разделение и концентрирование ионов кадмия, меди, сурьмы, селена и теллура в цинковом электролите увеличивает выход чистого цинка, а ионы селена и теллура можно обнаружить в технологических объектах.

Внедрение результатов исследования. На основании результатов разработанного АИВ метода разделения и концентрирования ионов кадмия, меди, сурьмы, цинка, селена и теллура:

определение ионов меди, сурьмы, селена и теллура в цинковом электролите разработанным АИВ методом внедрено в практику АО «Алмалыкского горно-металлургического комбината» (справка АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» от 4 марта 2022 г. № 0090). В результате селективного разделения ионов селена и теллура стало возможным получение чистого металлического цинка;

метод АИВ обнаружения ионов меди, сурьмы, селена и теллура с использованием модифицированного электрода внедрен в практику АО «Алмалыкского горно-металлургического комбината» (справка № 244 от 18 февраля 2022 года Алмалыкского горно-металлургического комбината). В результате удалось определять ионы меди, сурьмы, селена и теллура с высокой чувствительностью;

разработанный метод АИВ определения ионов меди, кадмия, сурьмы, селена и теллура внедрен в «Центральной лаборатории» совместного

предприятия «Электрохимический завод» Республики Узбекистан (справка № 24/01-02-10/0240АО «Электрохимический завод» Республики Узбекистан). В результате удалось с высокой чувствительностью обнаружить ионы меди, кадмия, сурьмы, селена и теллура в составе питьевой воды, сточных вод, технической воде и промышленного сырья.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были представлены и обсуждены на 13 международных и республиканских научных конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 16 научных работ, в том числе 8 в республиканских и 8 международных журналах, рекомендованных для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора философии (DSc) Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пять глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации составил 224 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении диссертации обоснована актуальность и необходимость исследования, изложены цели и задачи, объекты и предметы исследования, показано соответствие исследования актуальным направлениям развития науки и технологий Республики, описаны научная новизна и практические результаты, раскрыты научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, опубликованные работы и структура диссертации.

В первой главе диссертации **«Физико-химическое определение кадмия, цинка, меди, селена и теллура»** представлен обзор мировых исследований в области электрохимического анализа ионов кадмия, меди, цинка, селена и теллура с использованием различных модифицированных реагентов. Описаны инструментальные и математические методы, применяемые для изучения электрохимических и других аналитических процессов. Проведен сравнительный анализ различных методов модификации электрохимических сенсоров (ЭС) с критической оценкой их эффективности. Подчеркнуто, что степень использования МЭС при анализе сточных вод, поверхностных вод и других промышленных материалов в экономике недооценена, а потенциал их использования в качестве датчиков для предварительного концентрирования опасных веществ в аналитических целях не завершен. Это заключение по анализу литературных источников позволило предопределить тему и составить программу проведения исследований.

Во втором разделе диссертации, под названием **«Используемые реагенты, приборы и методики определения кадмия, цинка, меди, селена и теллура»**, изложены средства измерений, химические реактивы, вспомогательное оборудование, применяемые при проведении исследования.

Описаны материалы, оборудования и методики, используемые для осуществления анализа. Рассмотрены особенности пробоподготовки и минерализации проб, а также их влияние на результаты анализа исследуемых образцов. Приводится информация о применении химических реагентов и приготовлении стандартных растворов из их солей, а также процесс установления точной концентрации ионов металлов в этих растворах.

Третий раздел диссертации под названием **«Создание электрохимических сенсоров, модифицированных различными органическими реагентами»** подробно приведены основные результаты по созданию и исследованиям МЭС и их аналитическое применение в АИВ. Изучен химизм МЭС, выбраны оптимальные условия определения ионов кадмия, меди, цинка, селена и теллура.

Для разработки чувствительных и селективных методов анализа исследуемых металлов были использованы различные подходы к модификации электрохимических датчиков (*in situ* и *ex situ*), с учётом состава компонентов образцов и особенностей технологических процессов, протекающих в системе. При модификации электродов *in situ* для определения сурьмы, селена и теллура в раствор добавлялись модификаторы: для сурьмы - малахитовый зелёный, для селена и теллура - аминобензидин. Эти добавки способствовали образованию труднорастворимых соединений в растворе. Для анализа ионов кадмия, меди и цинка использовался метод *ex situ*, при котором модификация проводилась нанесением модификаторов на графитовый электрод с применением физико-химических методов. Для кадмия использовался кадион, для меди — пирокатехин фиолетовый, для цинка - ализарин красный С. Для определения ионов селена и теллура применялась другая методика *ex situ*, заключающаяся в поверхностной модификации с образованием интерметаллических соединений, таких как теллур-кадмий-ртуть и селен-свинец-ртуть.

Методика подготовки МЭС включает точное взвешивание каждого компонента графита, связующего вещества и модификатора - с использованием аналитических весов. В диссертации подробно изложены ключевые результаты разработки и исследования модифицированных электродов, а также их использование в АИВ. Были исследованы различные варианты модификаций электродов и оптимизированы условия для точного определения исследуемых ионов. Сначала исследовано образование комплексов кадмия с кадионом, меди с пирокатехином фиолетовым и цинка с ализарином С на поверхности рабочего электрохимического сенсора, подготовленного методом **ex situ**.

Плотность электронного облака органических реагентов, применённых в исследовании, была рассчитана квантово-химическим методом по программе Gaussian 09, а полученные результаты представлены на рис.1.

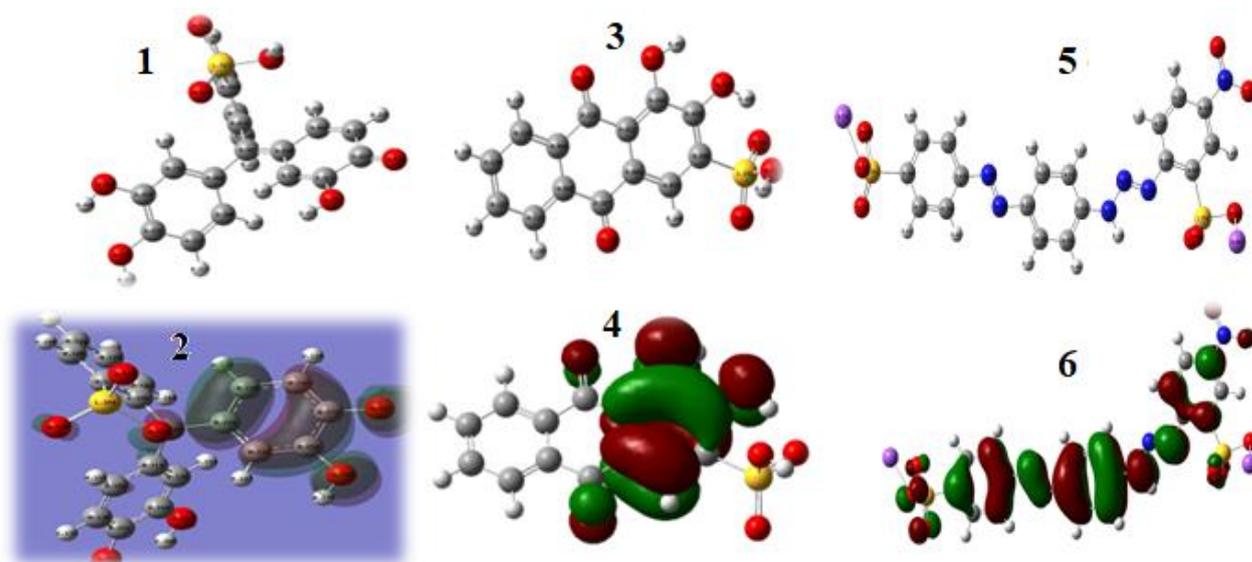


Рис.1. Квантово-химические расчеты для реагентов, выполненные с использованием программы Gaussian 09:

Распределение заряда 1-пирокатехина фиолетового; 3-ализарина красного С; 5-кадиона; Значения НОМО-LUMO 2-пирокатехина фиолетового; 4-ализарина красного С; 6- кадиона

По результатам расчёта было установлено, что плотность электронного облака значительно выше у групп =O и -ОН и теоретически оценено их участие в реакции.

Состав комплексов, образующихся между ионом Cu(II) и пирокатехиновым фиолетовым между Cd(II) и кадионом, а также между ионом Zn(II) и ализариновым красным С на поверхности электрода, был подтверждён ИК-спектроскопическим анализом. Результаты приведены на рис.2-4.

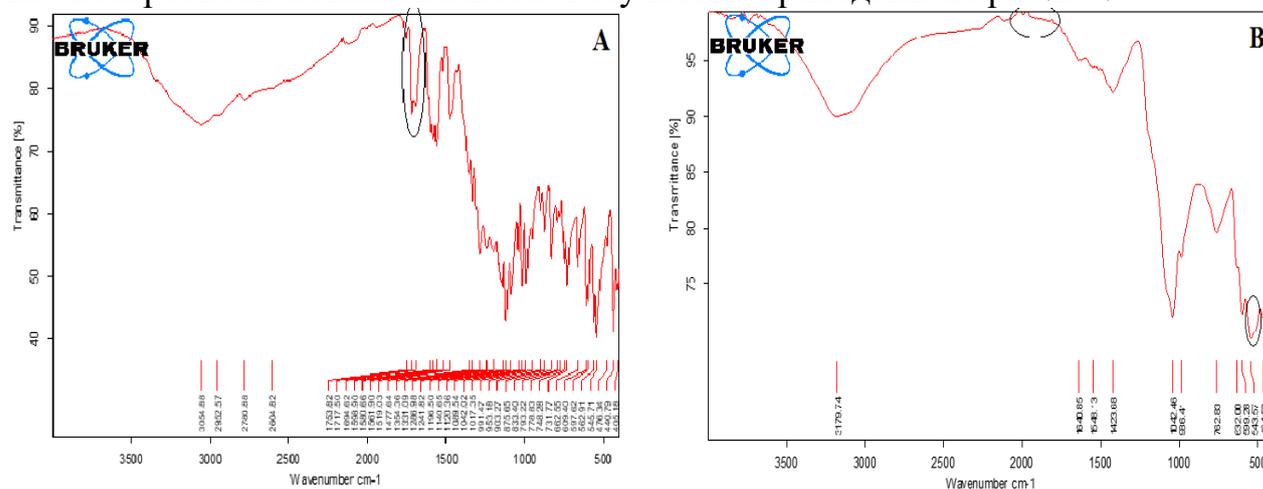


Рис.2. ИК-спектры реагента пирокатехина фиолетового (А) и его комплекса с ионами Cu(II) (В)

Из рис. 2 видно, что пики, характерные для связей -ОН и -C=O в реагенте пирокатехиновый фиолетовый, не наблюдаются при 3054 см^{-1} и 1733 см^{-1} . Вместо этого появляется пик при 543 см^{-1} , указывающий на образование связи Cu-O. Также, по характеру колебательных частот установлено, что органический реагент образует ионную и донорно-акцепторную химические связи.

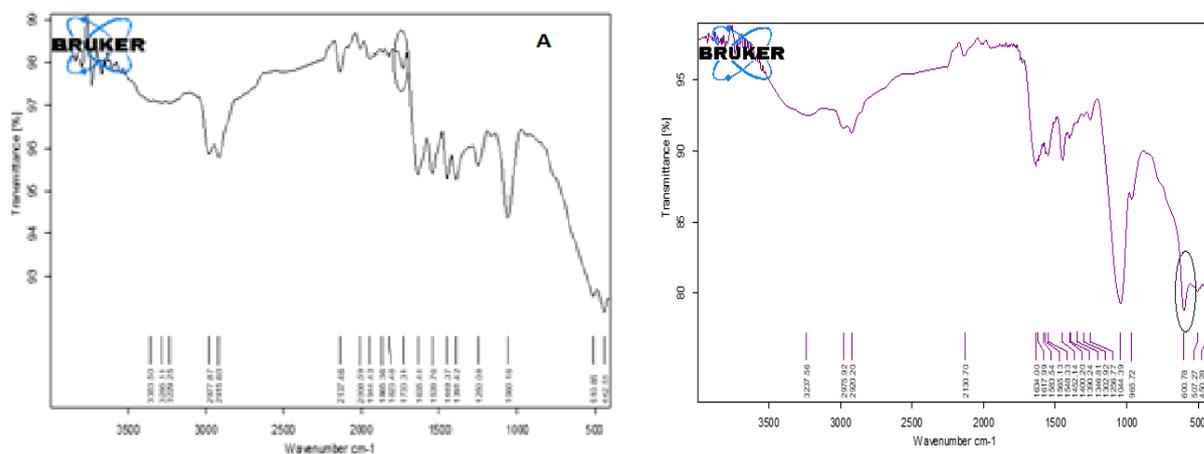


Рис.3. ИК-спектры реагента ализаринового красного С (А) и его комплекса с ионам цинка (В)

Из рис. 3 видно, что характерные полосы частот спектры для связей -ОН и -С=О в реагенте ализарин красный С, не наблюдаются при 3353 см⁻¹ и 1733 см⁻¹. Вместо этого появляется пик на 600 см⁻¹, что связано с образованием связи Me-O. По характеру колебательных частот установлено, что органический реагент образует ионную и донорно-акцепторную химические связи.

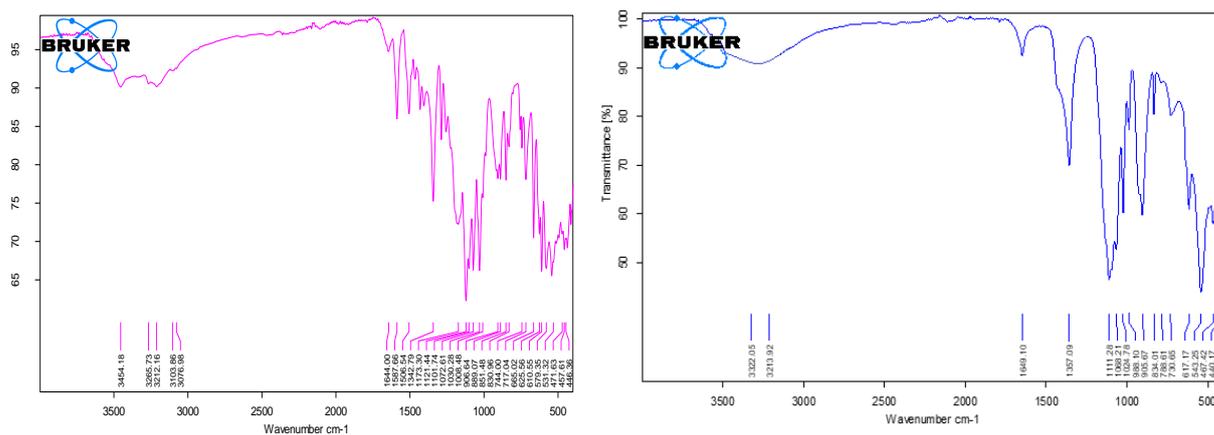


Рис.4. ИК-спектры реагента кадiona (А) и его комплекса с ионами кадмия (В)

При исследовании ИК-спектра катионного реагента обнаружено несколько характерных линий, соответствующих его функциональным аналитическим группам. Максимумы поглощения, соответствующие группам -C=C-, =CH-, =C-S-, =C-S-, -N=N-, -N=O, наблюдались в областях 1644, 3076, 730, 906, 1506, 1357 см⁻¹. соответственно (рис. 4 А).

При исследовании ИК-спектра комплекса реагента с ионами Cd(II) наблюдались валентные колебания, связанные со связью -O-Cd, в области 543 см⁻¹ (рис. 4 Б). Результаты показывают, что органический реагент успешно образовал комплексы с ионами металлов.

Для исследования изменений поверхности МЭС были выполнены измерения с использованием сканирующего электронного микроскопа. Микрофотографии распределения ионов Cu(II), Cd(II) и Zn(II) на поверхности электрохимического сенсора (СЭМ-JEOL JSM-IT200LA) (рис.5.)

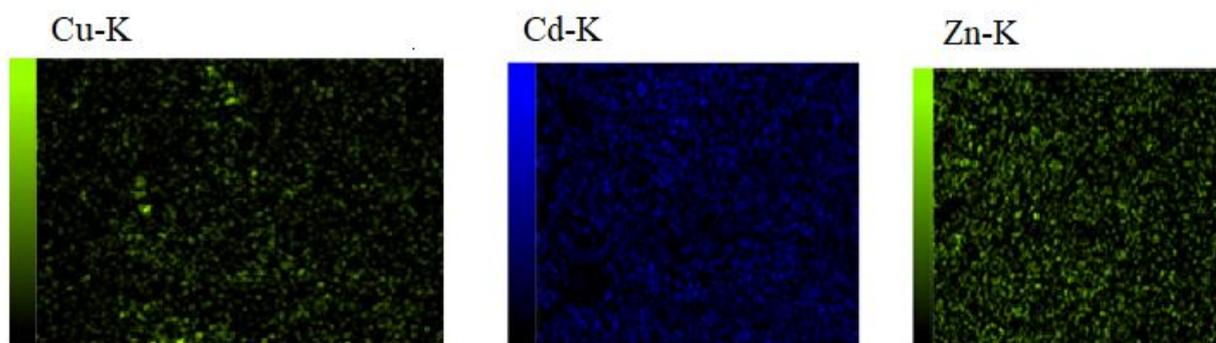


Рис.5. Поверхность МЭС на которой показано распределение ионов Cd(II), Cu(II) и Zn(II).

На основании полученных результатов установлено, что в МЭС, приготовленном добавлением модификаторов, имелись активные центры для образования комплексов меди с пирокатехином фиолетовым, цинка с ализарином С, а так же кадмий с кадмионом. Это явление показывает, что с помощью модификации селективность и чувствительность метода увеличивались на несколько порядков.

Для определения кадмия кадмионом, меди пирокатехином фиолетовым и цинка ализарином красным С был использован метод модификации электродов *ex situ*, который включает предварительное нанесение модификатора на поверхность или его введение в объем электрохимического сенсора. Этот подход позволяет разделить этапы подготовки сенсора и проведения измерений, что способствует сокращению времени анализа. Кроме того, использование *ex situ*-модификации способствовало стандартизации процесса производства сенсоров, что улучшает их метрологические характеристики. Некоторые полученные результаты приведены на рис. 6-8.

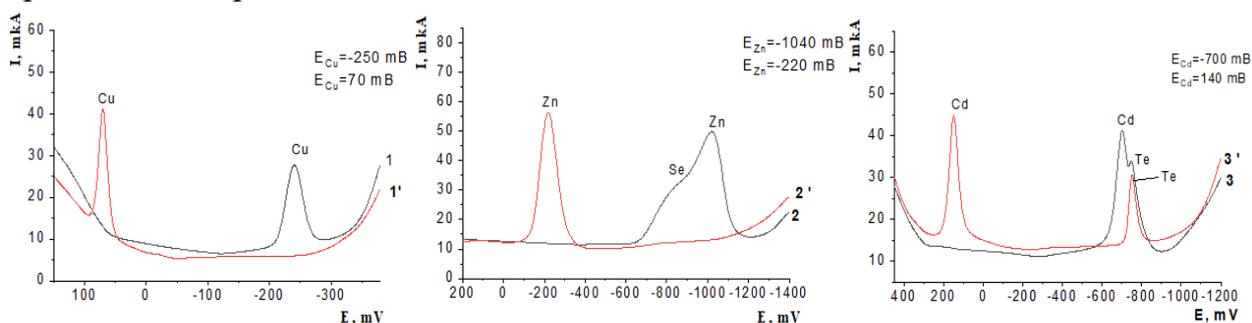


Рис. 6. Полученные вольтамперограммы кадмия, меди и цинка с использованием как немодифицированных 1-2-3, так и модифицированных 1'-пирокатехин фиолетового, 2'-ализарин красного С, 3'-кадиона ЭС, полученных методом *ex situ*

Модификацией электродов удалось изменить потенциал исследуемых металлов, а также значительно повысить селективность и чувствительность метода при определении ионов кадмия кадмионом, меди пирокатехиновым фиолетовым и цинка ализарином красным С. Модификация электрода позволила сдвинуть потенциал в положительную область исследуемых металлов, что улучшило разделение их вольтамперометрических пиков и повысило точность измерений.

При использовании метода модификации электродов *in situ* модификатор добавлялся в электрохимическую ячейку вместе с анализируемым раствором. Основное преимущество этого метода заключается в отсутствии необходимости предварительного закрепления модификатора на поверхности электрода — он осаждается на ней в процессе концентрирования анализируемого вещества. Для этих целей использовались малахитовый зеленый для сурьмы, аминобензидин для селена и сернокислый гидразин для теллура. Результаты экспериментов представлены на рис. 7.

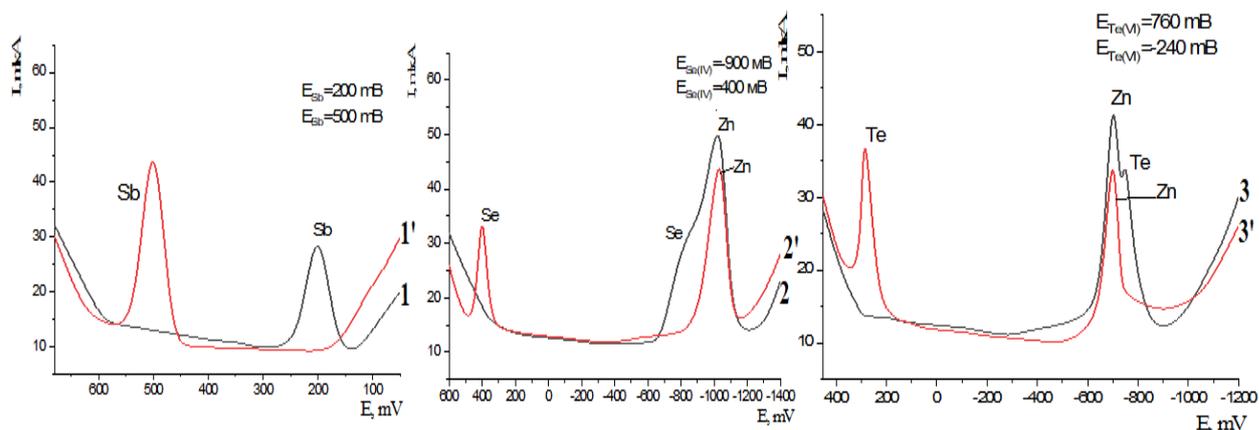


Рис. 7. Вольтамперограммы для сурьмы, селена и теллура с использованием как немодифицированных 1-2-3, так и модифицированных электрохимических сенсоров 1'-малахитовым зеленым, 2'-аминобензидином С, 3'-сернокислым гидразином, полученных методом *in situ*

Благодаря этому удалось значительно снизить влияние помех мешающих или сопутствующих компонентов раствора, а также повысить избирательность и чувствительность метода, что особенно важно при работе с низкими концентрациями исследуемых ионов.

Оптимальное количество модификатора, входящего в состав электрохимического сенсора, было выбрано на основании экспериментальных данных. 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 модификаторов, результаты испытаний сенсоров, изготовленных этим методом представлены на рис. 8.

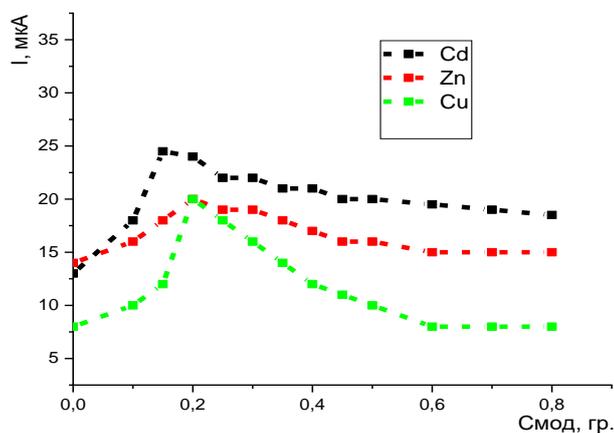


Рис. 8. Зависимость АС ионов Cd(II), Zn(II) и Cu(II) от содержания модификатора в МЭС (мг).

Исходя из данных, приведенных на рис. 8, эффективное количество модификаторов в пасте составило 0,1-0,3 мг. для определения кадмия, меди, и цинка.

Надежность и точность результатов, полученных при обнаружении исследуемых металлов разработанным МЭС, оценивались сравнением их с результатами, полученными с использованием МЭС. Полученные результаты свидетельствуют о воспроизводимости аналитических сигналов ионов Cu(II) , Cd(II) и Zn с использованием МЭС в присутствии различных органических реагентов.

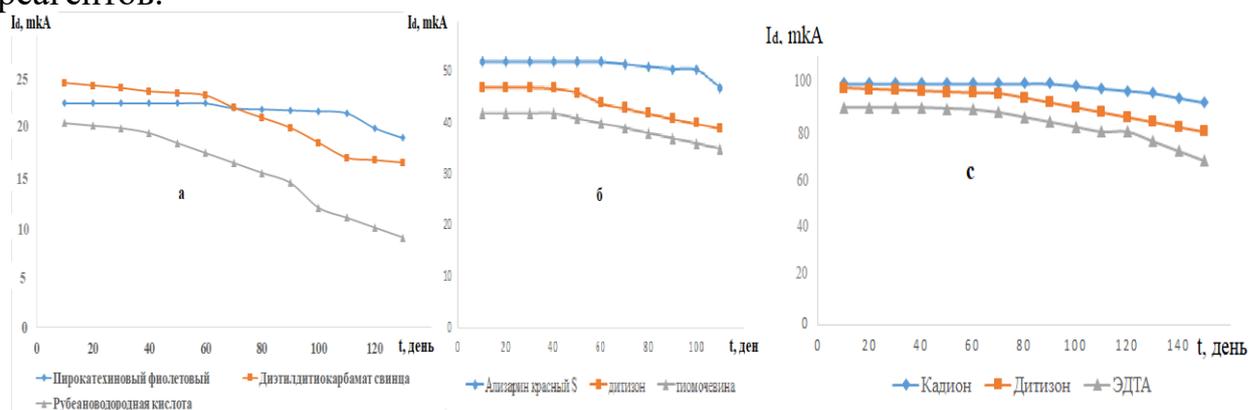


Рис. 9. Воспроизводимость вольтамперограмм исследуемых металлов и эксплуатации ЭС, полученных с использованием различных модифицированных: а) для меди МЭС пирокатехиновым фиолетовым, диэтилдитиокарбаматом свинца и рубиановодородной кислотой; б) для цинка МЭС ализарином красным С, дитизином, тиомочевинной; в) для кадмия МЭС кадином, дитизином.

Судя по рис. 9 высота аналитических сигналов, полученных МЭС при определении ионов Cu(II) пирокатехиновым фиолетовым, для цинка ализариновым красным С, для кадмия кадином показала более стабильные характеристики модифицированного сенсора. При использовании МЭС с другими органическими реагентами можно увидеть изменение концентрации обнаруживаемых металлов.

После изучения комплексообразования ионов Cd(II) , Cu(II) и Zn с пирокатехиновым фиолетовым, ализарином С и кадином, исследовали интерметаллические соединения Se(IV) и Te(II) с использованием электрохимических методов. Для модификации *in situ* селен(IV) был обработан 0,01 М раствором нитрата ртути. Электрод опускали в раствор и подготавливали при напряжении -2000 мВ, что способствовало образованию ртутной плёнки. Затем электрод помещали в ячейку 1, содержащую 0,01 М раствор нитрата свинца, и подавали напряжение 100 мВ, а затем в ячейку 2 с 0,01 М раствором нитрата кадмия при напряжении -700 м В. В результате на поверхности ртутной плёнки образовывались свинцовая и кадмиевая амальгамы, которые использовались для определения микро количеств Se(IV) и Te(II) . Модифицированные Pb/Cd/ЭС применялись для определения селена, а Cd/Hg/ЭС -для определения Te(II) . Химизм процесса модификации представлен на схеме 1, а результаты ИВ определения катионов селена и теллура на рис. 10-11.



Схема 1. Химизм взаимодействия ЭС с ионами металлов.

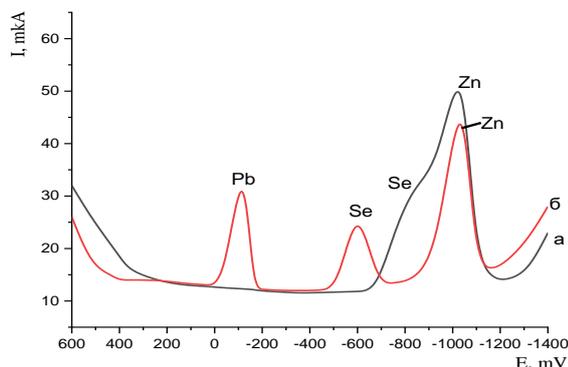


Рис. 10. Вольтамперные кривые селена в присутствии цинка без модификации ЭС (а) и на модифицированном Pb/Hg/ЭС (б).

Электрохимическое восстановление Se до нуля сопровождается появлением на вольтамперограмме пика, высота которого функционально связана с концентрацией селена (IV) в анализируемом растворе. (схема 2.)

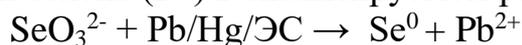


Схема 2. Химизм электровосстановления селена на поверхности Pb/Hg/ЭС

Эксперименты показали, что использование Hg/Pb/ЭС повышает чувствительность и экспрессность определения селена (рис. 10. а). В тоже время для определения теллура Hg/Pb/ЭС не пригоден, т.к. на нем АС теллура не проявляется, это по-видимому, объясняется плохой растворимостью теллура на Pb/Hg/ЭС. Можно предположить, что на поверхности Hg/Pb/ЭС такого малого количества ртути недостаточно для образования амальгамы теллура. Для определения теллура использовали Cd/Hg/ЭС, химизм электровосстановления приведен на схеме 3.

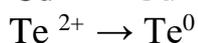


Схема 3. Химизм электровосстановления теллура на поверхности Cd/Hg/ЭС

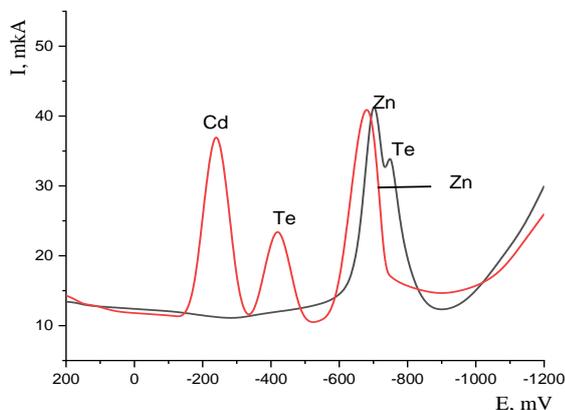


Рис. 11. Вольтамперные кривые теллура в присутствии цинка на модифицированном Cd/Hg/ЭС

Теллур восстанавливается на поверхности электрода, а кадмий окисляется, образуя два пика, из которых можно определить наноконцентрации теллура.

Изучены оптимальные потенциалы и время модификации меди и кадмия, которые также оказывают значительное влияние на полноту их выделения на электроде и образование на нем интерметаллических соединений, неприводящих к искажению форм пиков и соответственно получению надежных и достоверных результатов. Наилучшие результаты модификации свинца -100 мВ и для кадмия -700 мВ, время накопления на поверхности ЭС для меди 30 с., а для кадмия 25 с.

Для изучения механизма электродных процессов селена и теллура на поверхности Pb/Hg/ЭС и Cd/Hg/ЭС определяли число электронов по потенциалу полуволны. Для этого брали различные концентрации селена и теллура, измеряли аналитический сигнал, рассчитывали логарифмические значения высоты волны селена и теллура, полученные данные которых приведены на рис. 12.

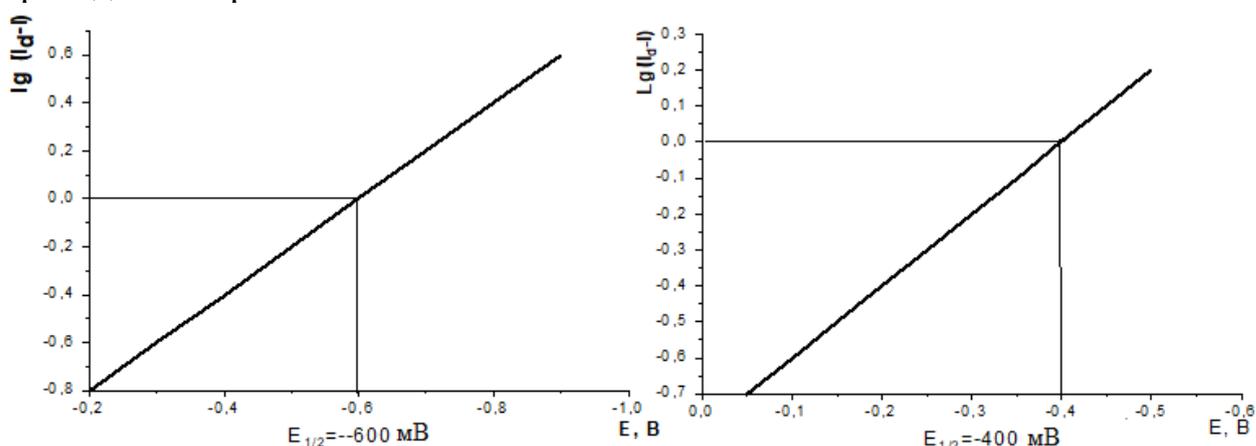


Рис.12. Графики расчета электровосстановления селена и теллура по уравнению Лингейна

Из рис.12 видно, что при определении селена количество выделенных электронов равно 2, что подтверждает его восстановление из степени окисления +4 до 0. Свинец отдаёт 4 электрона, а для теллура количество электронов равно 1, что свидетельствует о том, что теллур принимает два электрона от кадмия. Потенциал полуволны для селена составляет -600 мВ, а для теллура - 400 мВ. При использовании оптимального фонового электролита потенциал полуволны сдвигается в положительную сторону, что приводит к повышению селективности, увеличиваясь в 10 раз.

Четвертая глава диссертации «**Выбор оптимальных условий для инверсионной вольтамперометрической детекции ионов кадмия, меди, цинка, сурьмы, селена и теллура с использованием модифицированного электрохимического сенсора**», посвящена изучению влияния природы и концентрации фонового электролита и буферного раствора на детектирование ИВ детектируемых ионов. Известно, что фон, природа и концентрация буферных растворов являются основными факторами, влияющими на образование АС исследуемых металлов. В результате исследований

установлено, что сопротивление исследуемого раствора при недостаточно высокой концентрации фонового электролита и буферного раствора становится большим, что вызывает повышение напряжения в исследуемой системе, что отрицательно влияет на ИВ обнаружение ионов. С другой стороны, их чрезмерно высокая концентрация также не дала положительных результатов, поскольку из-за значительного снижения констант диссоциации фоновых электролитов и буферных растворов под влиянием высокой ионной силы исследуемого раствора форма пиков вольтамперограммы ухудшилась, и соответственно снизилась точность ИВ определения обнаруженных ионов. Таким образом, следует выбирать удобные и возможные концентрации фонового электролита (буферных растворов), чтобы пики вольтамперограмм регистрируемых ионов давали хорошие результаты.

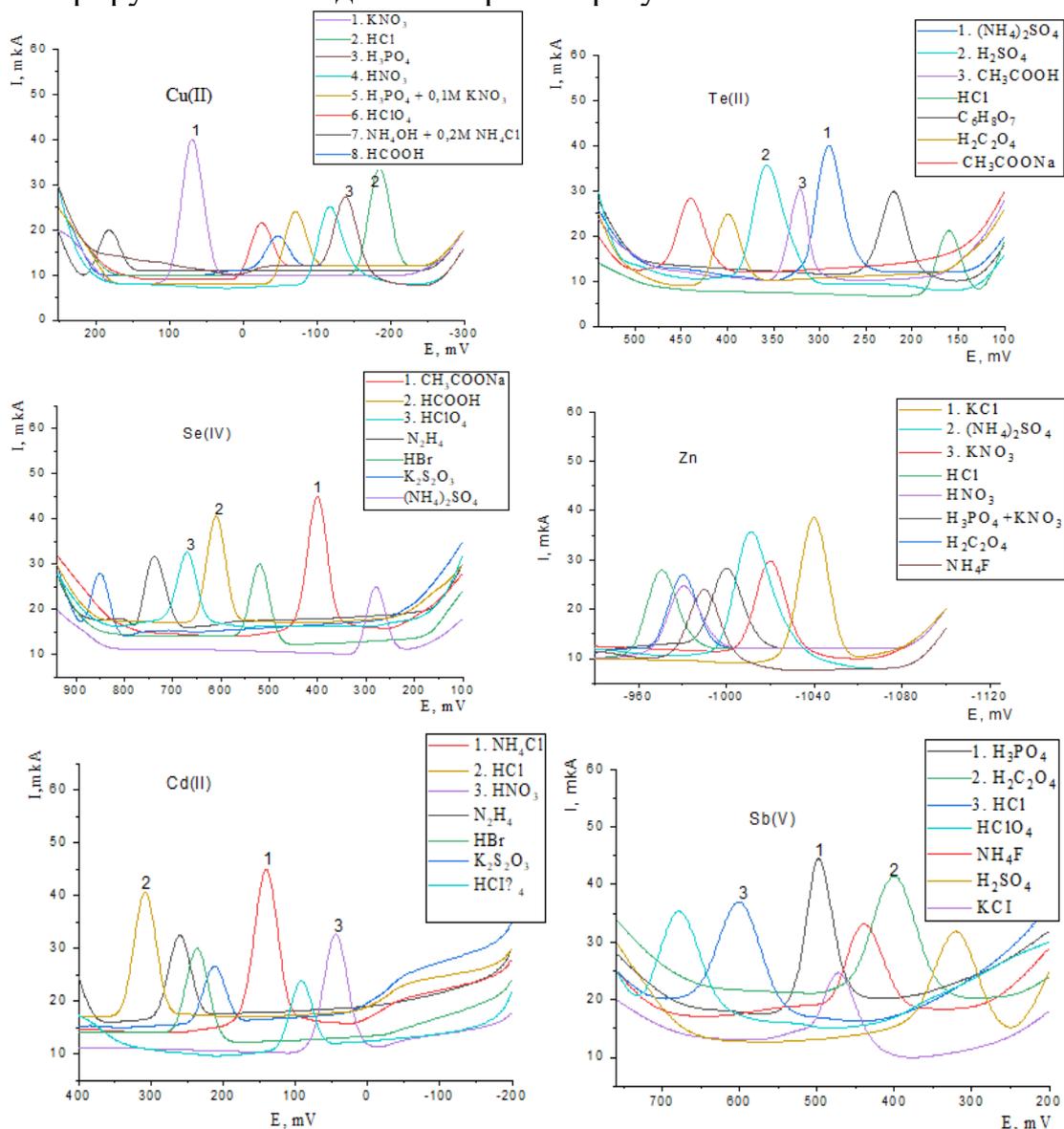


Рис.13. Результаты определения ионов Cu(II), Cd(II), Zn, Se(V) и Te(II) в фоновых электролитах различной природы АИВ методом.

Из рис. 13 видно, что наилучшие результаты при определении ионов Cu(II) получены в 1,4 М KNO_3 , для Zn - в 1,0 М KCl , для Se(IV) - в 0,7 М CH_3COONa , для Te(II) - в 0,8 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, для Cd(II) - в 1,0 М NH_4Cl , для

Sb(V) - в 0,3 М H_3PO_4 . Поэтому все последующие исследования проведены при этих фоновых электролитах с установленными оптимальными концентрациями.

При изменении pH среды наблюдалась заметная зависимость от кислотно-основных свойств используемых буферных растворов, что также сказывалось на форме и высоте вольтамперометрических пиков. Наилучшие результаты определения исследуемых металлов были получены при использовании универсального буферного раствора, который обеспечивал стабильный pH и минимизировал влияние побочных реакций. В данном растворе пиковые токи для ионов Cd(II), Cu(II), Sb(II), Zn(II), Se(IV), Te(II) имели максимальные значения, что подтверждается высокой чувствительностью метода. Полученные данные приведены на рис. 14.

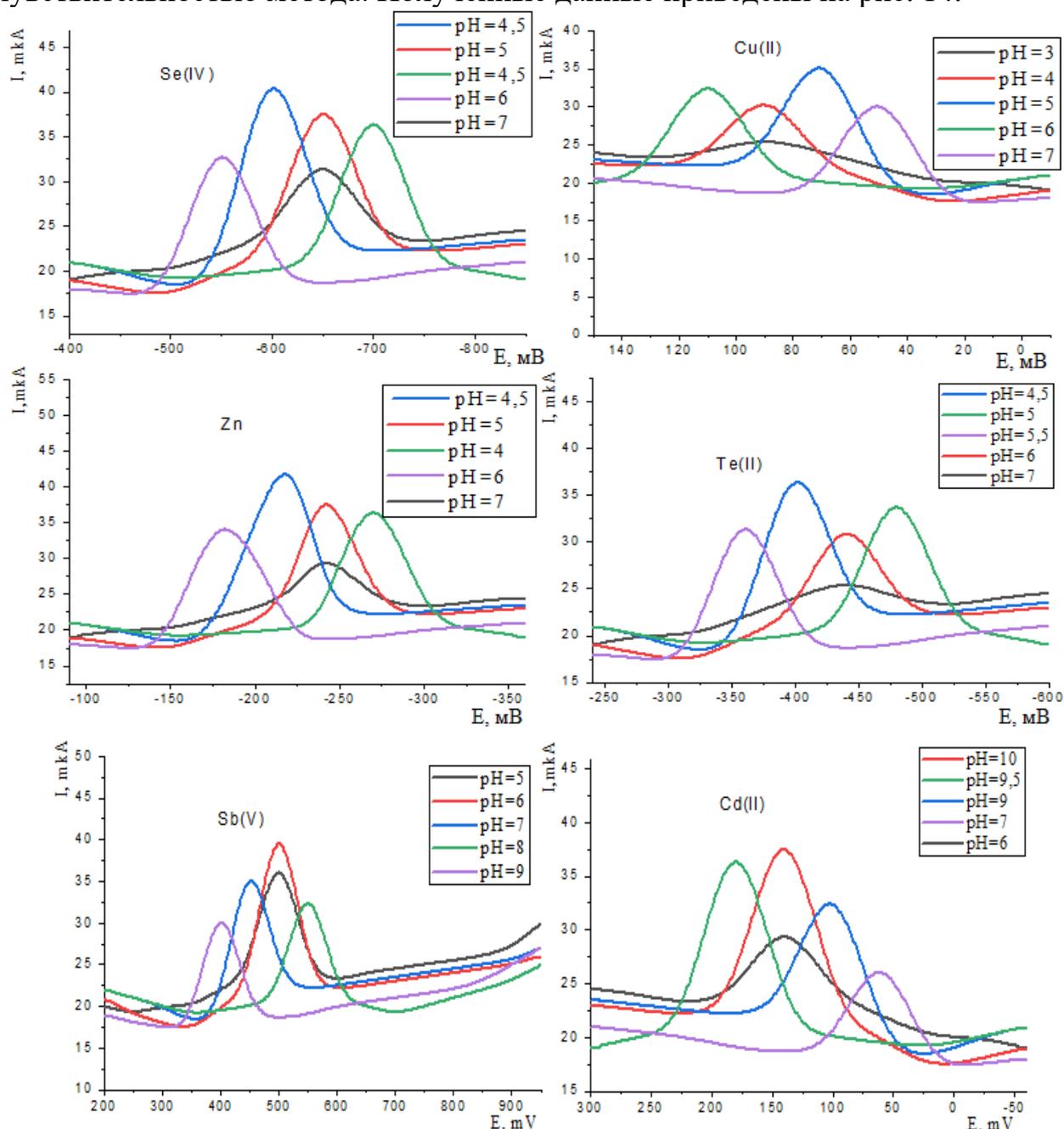


Рис.14. Влияние универсальной буферной смеси на аналитический сигнал при различных значениях pH в АИВ определении ионов Cd, Sb, Se, Te, Cu^{2+} и Zn^{2+} .

Из рис. 14 видно, что наилучшие аналитические сигналы наблюдались при использовании растворов универсального буферного раствора для Cd(II) рН=10-11; Sb(V) рН=4-6; Cu(II) рН=5-6; Se(IV) рН=4-5; Te(IV) рН=5-6, Zn рН=4,0–5,0.

Использование буферных растворов при модификации электродов органическими реагентами методом *ex situ* для определения металлических ионов обеспечивает перевод реагентов в активное состояние с помощью водородных ионов. В методе адсорбционной модификации с помощью датчиков, содержащих растворы Pb/Hg/ES и Cd/Hg/ES, использование фоновых электролитов для определения ионов селена и теллура, электросопротивление и повышение интерметаллических свойств металлов, что соответствует закономерностям, основанным на воздействии ионной силы и повышении интерметаллической связи.

Известно, что время накопления электроактивного вещества (анализируемого металла) на 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 прибора, а влияние времени накопления деполяризатора на величину аналитического сигнала зависит от природы и концентрации анализируемого металла. На рис. 15 представлена зависимость высоты пиков исследуемых металлов от времени накопления.

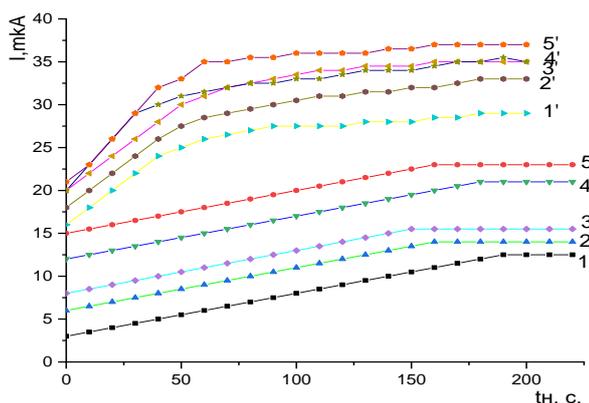


Рис.15 Взаимосвязь между временем концентрирования, аналитической концентрацией и током пика при определении ионов:

$5 \cdot 10^{-7}$ М. 1- Se(IV); 2-Te(VI); 3-Cd(II); 4-Sb(V); 5-Sb(III)

$6 \cdot 10^{-5}$ М 1'- Se(IV); 2'-Te(VI); 3'-Cd(II); 4'-Sb(V); 5'-Sb(III)

Из рис. 15 видно, что оптимальное время накопления ионов Cu(II) составляет 190 с., для Se(IV) 150 с., Te(II) 180 с., для Sb(V) 140 с., для Zn и Cd

160 с.. Так как при дальнейшем увеличении времени электролиза не удастся получить высоту пиков и функцию их накопления, в результате она остается постоянной величиной, и дальнейшее увеличение ее не имеет смысла.

Для определения компонентов в анализируемых пробах АИВ методами соотношение между диапазоном тока (д.т.) и АС определяют основные условия. Оптимальный диапазон тока для Cd(II), Sb(IV), Te(II), Se(IV), Cu(II) и Zn составил 1,0-5,0 мкА.

Для определения исследуемых ионов методом ИВ 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 Cd(II), Sb(IV), Te(II), Se(IV), 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 ИВ анализ.

Для проверки корректности и воспроизводимости разработанного метода были проведены АИВ анализы на исследуемых ионах с использованием индивидуальных растворов в различных количествах. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты ИВ определения металлов в их индивидуальных растворах

Введено Me мкг		Найдено Me, мкг (P=0,95;)	S	Sr
Cu(II)	0,4	0,44 ±0,06	0,055	0,124
	1,0	1,05 ±0,13	0,112	0,106
	2,0	2,08 ±0,21	0,179	0,086
	4,0	4,14 ±0,36	0,313	0,076
Cd(II)	3,0	3,20 ±0,51	0,447	0,140
	6,0	5,80 ±0,51	0,447	0,077
	12,0	11,64±0,93	0,805	0,069
	24,0	24,60±0,94	0,822	0,033
Sb(III)	2,0	1,80 ±0,51	0,447	0,248
	4,0	2,80 ±0,96	0,837	0,299
	8,0	7,60 ±0,63	0,548	0,072
	16,0	16,60±1,03	0,894	0,054
Te(IV)	5,0	4,70 ±0,77	0,671	0,143
	10,0	10,90±1,03	0,894	0,082
	20,0	19,40±1,03	0,894	0,046
	40,0	39,30±1,14	0,990	0,025
Se(IV)	7,0	7,40 ±1,03	0,894	0,121
	14,0	14,40±1,03	0,894	0,062
	28,0	27,80±0,96	0,837	0,030
	56,0	50,38±0,98	0,850	0,017

По результатам проведенных исследований получены точные и воспроизводимые результаты ИВ определения ионов с использованием МЭС с пирокатахиновым фиолетовым, кадионом, малахитовым зеленым, серноокислым гидразином, аминокатахином и ализариновым красным С, коэффициент корреляции, близкий к 1, свидетельствует о корректности метода.

В процессе определения ионов исследуемых металлов ключевую роль сыграли исследования по влиянию посторонних и сопутствующих катионов при создании модельных смесей ионов. Результаты анализа модельных бинарных, тройных и более сложных смесей представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения ионов Cu(II), Zn(II), Cd(II), Se(IV) и Te(II)
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 _r
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(II)	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)	0,49±0,04	5	0,03	0,064
Sb(V)	Sb(1,34)+In(3,71)+As(0,78)+Cu(1,0);	1,39 ± 0,20	6	0,08	0,057
	Sb(3,00)+Sn(2,37)+Tl(1,21)+Fe(0,97);	3,09 ± 0,31	4	0,20	0,064
	Sb(6,00)+Fe(9,51)+Se(2,39)+Cd(2,39);.	5,91 ± 0,74	4	0,47	0,079
	Sb(7,83)+Ni(78,9)+Se(0,54)+Cu(0,24).	7,92 ± 0,97	5	0,79	0,099
Se(IV)	Se(1,0)+ Cu(6,0)+ Pb(0,8)+ Fe(20)	0,98 ± 0,02	5	0,019	0,019
	Se(2,0)+Pb(0,4)+Cd(0,4)+Fe(30)	2,01 ± 0,07	5	0,053	0,026
	Se(5,0)+Cu(5,0)+Fe(25,0)	4,91 ± 0,69	5	0,552	0,112
	Se(7,0)+Cd(0,75)+Co(8,0)+Cu(2,0)	7,02 ± 0,34	5	0,270	0,038
	Se(7,5)+Fe(0,5)+(7,0)+Te(0,1)	7,40 ± 0,20	5	0,158	0,021
	Se(8,0)+Cd(2,0)+Cu(5,0)+Fe(8,0)	7,86 ± 1,07	5	0,862	0,110
	Se(10,0)+Cu(1,5)+Pb(60,0)+Fe(60,0)	9,90 ± 0,20	5	0,158	0,016
Te	Te(0,5)+ Cu(1,0)+ Pb(0,8)+Fe(20)	0,49 ± 0,02	5	0,013	0,027
	Te(0,99)+Pb(0,4)+Ag(0,4)+Fe(25)	0,98 ± 0,02	5	0,013	0,013
	Te(1,5)+Cu(5,0)+Zn(5,0)+Fe(30)	1,44 ± 0,14	5	0,114	0,079
	Te(2,0)+Cd(0,75)+Zn(8,0)+Cu(2,0)	1,88 ± 0,32	5	0,259	0,138
	Te(2,5)+Fe(0,5)+Zn(7,0)+Ni(0,1)	2,44 ± 0,14	5	0,114	0,047
	Te(3,0)+Cd(5,0)+Cu(1,5)+Fe(8,0)	2,76 ± 0,49	5	0,397	0,144

Из табл. 2 видно, что ионы Cd(II), Sb(V), Cu(II), Zn(II), Te(II) и Se(IV) легко определяются методом ИВ в сложных модельных смесях, соответствующих реальным природным объектам и сточным водам, где во всех случаях относительное стандартное отклонение (S_r) не превышает 0,193. Отсюда можно сделать вывод о высокой точности разработанного ИВ метода.

В пятой главе диссертации «**Применение и конкурентоспособность разработанных методик определения кадмия, меди, сурьмы, селена и теллура в цинковом электролите и других объектов**». Приводятся ИВ методики широко применяемые в анализе высокочистых металлов (медь, цинк, никель, кадмий, селен, теллур и др.). Разработанные ИВ методики определения селена и теллура модифицированными электродами применяются в гидрометаллургии цинка. Для стабильного ведения процесса электролиза цинка и получения качественного электролита в объекты ЦЗ предлагается готовить железистый раствор, способствующий осаждению селена и теллура. Приготовление богатого железистого раствора: предварительного железную стружку растворяют в отработанном электролите до нужной концентрации, проверяют содержание железа(II), если его содержание более 1-5 г/л в составе богато-железистого раствора, то можно от (II) валентного железа перейти к трех валентному следующим образом: соблюдая соотношение электролит – вода 3:1 и меры безопасного ведения процесса в лабораторный стакан набирается вода 20 мл, 120 г/л отработанной серной кислоты с железом(II) 130 мл и незначительное количество гидроксида аммония. Готовый реагент используется для разделения системы селена и теллура. Применение предлагаемого реагента стабилизирует качество цинкового электролита, положительно влияет на процесс электролиза при получении катодного цинка.

Объектом исследования служили пробы, поступающие на электролиз нейтрального цинкового раствора, отобранные в объекты ЦЗ АГМК.

Таблица 3

Результаты ИВ метода определения селена
при анализе цинковых промышленных объектов ($P=0,95$; $n=5$)

Состав и концентрация компонентов анализируемого объекта, мкг/мл	Опделеля- емый Me	Найдено мкг Me,%		n	S	S_r
Цинковый огарок: Se(10,57)+Sb(1,0)+Cd(2,50)+ +Co(0,37)+Cu(3,5)+Zn(63,0)+ +Fe(11,43)+Te(2,0).	Se	10,57	10,51±0,17	5	0,14	0,013
	Te	2,0	2,03±0,04	5	0,032	0,002
	Sb	1,0	1,24±0,62	5	0,537	0,433
	Zn	63	63,40±1,03	5	0,894	0,014
	Cu	3,5	3,60±0,26	5	0,224	0,062
	Cd	2,50	2,56±0,15	5	0,134	0,052

Как видно из табл.3 при определении селена и теллура в цинковым огарке получают достаточно правильные и воспроизводимые результаты с S_r , не превышающие 0,013, что еще раз подтверждает возможность

проведения и правильность ИВ анализа ионов селена и теллура в цинковых промышленных материалах.

До и после очистки цинковых электролитов сурьма, цинк, селен и теллур определяли ИВ, полученные результаты которых приведены в табл. 4.

Таблица 4

Данные по определению исследуемых металлов ИВ до и после гидrolитической очистки на цинковом электролите

Наименование объекта цинковым электролите	Найдено До очистки, мкг/л	Найдено после очистке, мкг/л	S	Sr
Se(IV)	5,0	0.69±0,05	0,043	0,062
Te(II)	2,5	1,0±0,01	0,010	0,100
Cu(II)	150	10,0±0,03	0,230	0,015
Cd(II)	230	50,0±0,20	0,125	0,020
Sb(V)	25	5,0±0,30	0,145	0,010

В целях удостоверения разработанных ИВ методики усовершенствования определения и разделения ионов меди, кадмия, сурьмы, селена и теллура МЭС исследовали состав очищенного электролита селена и теллура методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Полученные результаты приведены в 5 табл. и на рис. 16

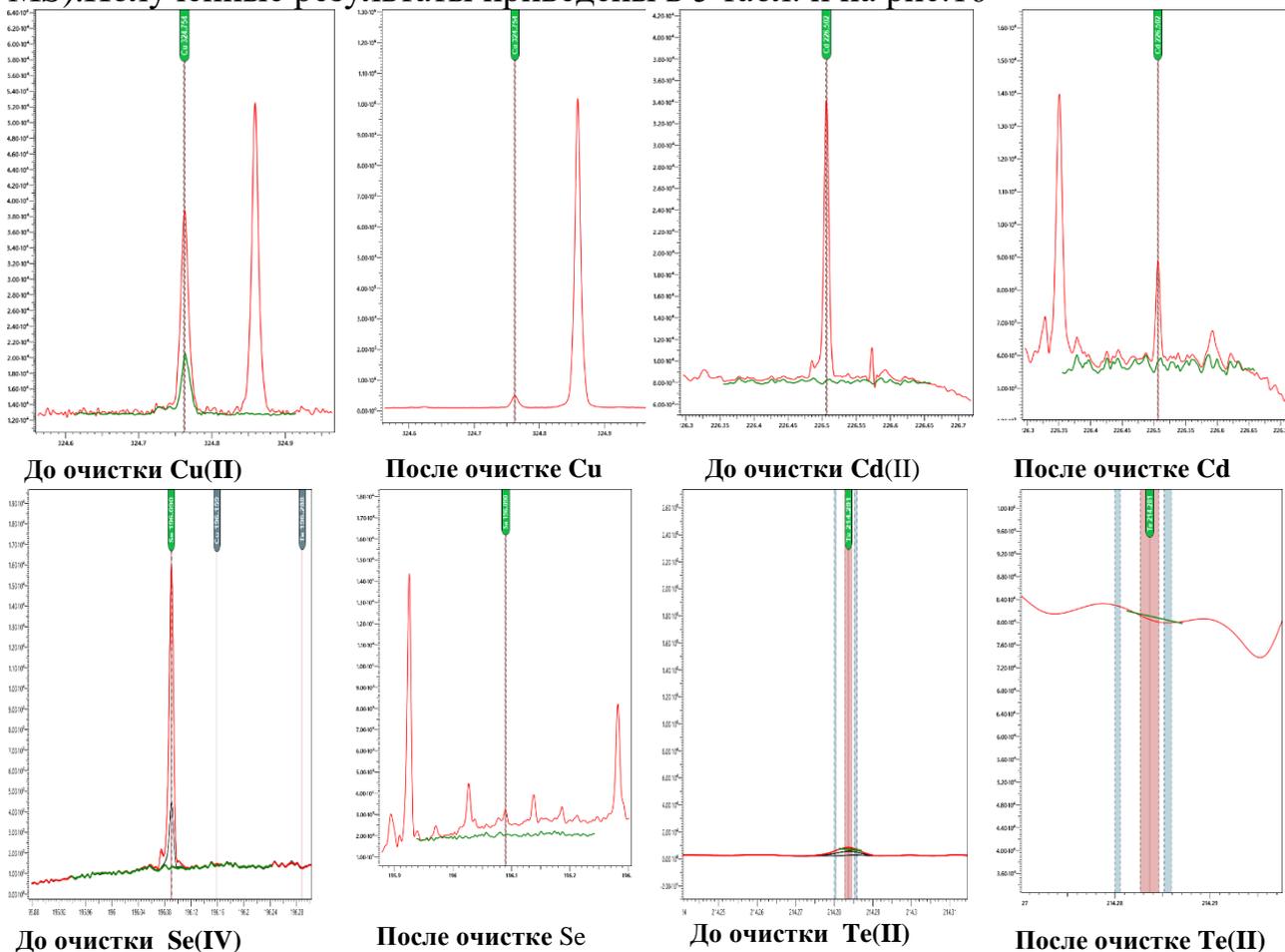


Рис. 16. Сравнительные данные по определению селена и теллура с помощью ICP-MS с элементном анализом определение до и после гидrolитической очистки на цинковом электролите

Сравнительные результаты конкурентоспособности разработанной ИВ методики определения селена и теллура с атомно-эмиссионной спектроскопией приведены в табл.5.

Таблица 5

Результаты сравнения ИВ методики определения селена и теллура с атомно-эмиссионной спектроскопией

№	Аналитические и метрологические параметры	Разработанный метод ИВ		Атомно-эмиссионная спектроскопия	
		Se(IV)	Te(II)	Se(IV)	Te(II)
1	Среда	pH=4,8-5,2			
2	Нижняя граница определения	15,0	2,0	14,8	2,15
3	$\bar{X} \pm \Delta X$	15,1±0,17	2,02±0,03	14,8±0,22	2.15±0,14
4	S	0,14	0,022	0,175	0,133
5	Sr	0,146	0,120	0,153	0,280

Полученные результаты доказывают, что, разработанный ИВ метод определения селена и теллура по аналитическим и метрологическим параметрам не уступает атомно-эмиссионной спектроскопии.

Определение ионов кадмия, селена, меди и цинка в бинарных, тройных и более сложных смесях показывает, что существует возможность их определения в природных объектах, промышленных материалах, рудах и концентратах с помощью ИВ анализа. Отбор и подготовка проб были выполнены с использованием методов, описанных в мировой литературе. Некоторые данные, полученные по определению кадмия, селена, меди и цинка в составе кадмоселита приведены в табл. 6.

Таблица 6

Результаты АИВ определения ионов кадмия, селена, меди и цинка в кадмоселите

Название анализируемого объекта и количество компонентов в нем, %.	Me	Найдено Cd, % (P=0,95, $\bar{x} \pm \Delta x$)	S	S _r
Кадмоселенит – Cd(47,00)+Se(34,00)+Cu(2,5)+ Zn(16,50)	Cd	46,30±1,49	1,124	0,028
	Se	35,22±1,07	0,931	0,026
	Cu	2,46±0,58	0,508	0,206
	Zn	15,90±0,63	0,548	0,034

Из табл. 7 можно сделать вывод, что разработанные ИВ методы определения ионов кадмия, селена, меди и цинка в нанограммовых количествах характеризуются высокой точностью, относительная стандартная ошибка не превышает 0,206, а также отличаются экспрессностью по сравнению с другими независимыми методами анализа.

Для обеспечения более широкого применения разработанного ИВ метода были исследованы ионы кадмия, селена, теллура, меди, сурьмы и цинка с использованием Cd/Hg/ЭС, Cd/Hg/ЭС, пирокатехинового фиолетового и ализаринового красного С, малахитового зелёного, амино-бензидаина,

гидразинсульфата и кадмона в качестве комплексообразующих веществ. В качестве проб были отобраны сточные, техногенные, промышленные, питьевые и подземные воды из района промышленных предприятий в Навоийской области. Результаты исследования приведены в таблице 7.

Таблица 7

АИВ определение ионов
Cu(II), Cd(II) и Zn в различных водах (P=0,95; n=5)

Определяемый ион	Модификатор	Образец	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	S	S _r
Cu ²⁺	Пирокатехин фиолетовый	Техногенная вода (Навои)	0	1,30±0,03	0,024	0,018
			4,0	5,27±0,14	0,122	0,023
			8,0	9,33±0,14	0,120	0,013
		Проточная вода (Навои)	0	3,30±0,07	0,057	0,017
			5,0	8,29±0,16	0,143	0,017
			10,0	13,29±0,16	0,143	0,011
		Промышленная вода (Навои)	0	2,40±0,09	0,079	0,033
			6,0	8,37±0,14	0,120	0,014
			12,0	14,38±0,29	0,249	0,017
Zn ²⁺	Ализарин красный С	Техногенная вода (Навои)	0	0,50±0,03	0,029	0,058
			7,0	7,47±0,14	0,120	0,016
			14,0	14,46±0,37	0,321	0,022
		Проточная вода (Навои)	0	0,30±0,02	0,0210	0,070
			8,0	8,34± 0,11	0,099	0,012
			16,0	16,31±0,08	0,073	0,004
		Промышленная вода (Навои)	0	0,23±0,02	0,016	0,069
			9,0	9,31±0,15	0,135	0,014
			18,0	18,28±0,14	0,125	0,007
Cd ²⁺	Кадмон	Техногенная вода (Навои)	0	0,40±0,02	0,016	0,040
			2,0	2,40±0,07	0,059	0,025
			4,0	4,39±0,07	0,061	0,014
		Проточная вода (Навои)	0	0,20±0,02	0,019	0,097
			6,0	6,17±0,14	0,120	0,020
			12,0	12,22±0,07	0,059	0,005
		Промышленная вода (Навои)	0	3,43±0,14	0,120	0,035
			8,0	11,41±0,18	0,159	0,014
			16,0	19,47±0,17	0,149	0,008

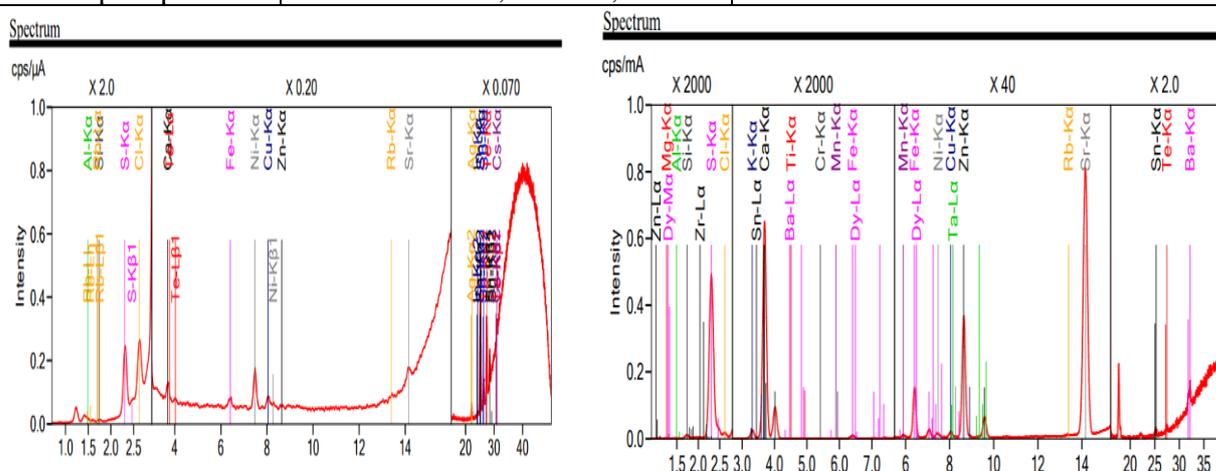
Согласно данным таблицы, результаты проверки методом «введено-найденно» доказывают воспроизводимость и корректность разработанного метода, относительное стандартное отклонение которого не превышает 0,097.

Разработанный метод сопоставлен с методами спектрофотометрии, рентгенофлуоресценции и ГОСТ 54276-2010. Для каждого образца результаты параллельных определений осуществляли путем расчета двумя независимыми методами-факторами Стьюдента и Фишера. Полученные результаты представлены в табл. 8-9 и на рис. 16.

Таблица 8

Сравнение результатов АИВ и рентгенофлуоресцентный (РФ) методов определения ионов меди в техногенных водах (n=12, f1= 11, P = 0,95)

Объект для анализа	АИВ метод		РФ метод	
	Образец х, мкг/л	Sr	Образец х, мкг/л	Sr
ЭС+R+Cu(II)	0,41	0,011	0,40	0,012
t-критерий	t _{экс} =1.09; t _{таб} =2,83		t _{экс} <t _{таб}	
F-критерий	F _{экс} =2.52; F _{таб} =4,47		F _{экс} <F _{таб}	



Рентгенофлуоресцентный спектр техногенной воды г.Навои

Рентгенофлуоресцентный спектр подземных вод г.Навои

Рис.16. 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 9

Результаты оценки конкурентоспособности разработанного метода определения ионов Cu(II) и Zn с АИВ методом и методами ГОСТ

№	Аналитические параметры	Cu ²⁺		Zn ²⁺	
		Разработанный метод	ГОСТ 54276-2010 (AAS)	Разработанный метод	Фотометрический метод
1	pH среды	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 вышеприведенных данных, разработанным АИВ методом можно определять ионы Cu(II) и Zn в промышленных отходах и технологических водах. Определяемые количества изученных металлов не выходят за пределы доверительного интервала, что в свою очередь еще раз доказывает достоверность и правильность полученных результатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен качественный и количественный анализ состава цинкового электролита, в результате которого установлено, что ионы селена, теллура, сурьмы, кадмия и меди являются ионами, мешающими процессу электролиза цинка. Для уменьшения их воздействия предложено очистить электролит путем соосаждения этих ионов в виде осадка с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в аммиачном растворе.
2. Для определения нанокolicеств ионов селена, теллура, сурьмы, кадмия, цинка и меди в составе цинкового электролита предложена разработка новых модифицированных электрохимических сенсоров на основе графита, модифицированных селективными органическими реагентами, такими как кадион, ализариновый красный С, пирокатехин фиолетовый, малахитовый зеленый, аминобензидин, серноокислый гидразин, с применением методов *ex situ* и *in situ*.
3. Модифицированные электрохимические сенсоры предложены для определения ионов меди, цинка, кадмия, селена, теллура и сурьмы методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии при оптимальных условиях: для ионов кадмия в слабощелочной среде, для остальных ионов в слабокислой среде, время накопления на электродной поверхности должно составлять 150–200 сек., а разница между обратными потенциалами не менее 200 мВ. Предложен анализ всех ионов в одном растворе с использованием выбранных модификаторов в технологических объектах.
4. В ИК спектрах органических реагентов, таких как пирокатехин фиолетовый, ализарин красный С и кадион, появляются пики в области $3054\text{--}3353\text{ см}^{-1}$ и 1733 см^{-1} , а также в области 543 см^{-1} , 600 см^{-1} , 543 см^{-1} , характерные для колебательных частот групп $-\text{OH}$ и $-\text{C}=\text{O}$, что свидетельствует о связи ионов металлов с поверхностью электрохимического сенсора. Одновременное окислительно-восстановительное поведение металлических ионов на поверхности электрохимического сенсора объясняется равномерным распределением металлических ионов на поверхности, что подтверждается методом сканирующей электронной микроскопии.
5. В методе адсорбционной инверсионной-вольтамперометрии с использованием модифицированного электрохимического сенсора $\text{Pb}/\text{Hg}/\text{ЭС}$ и $\text{Cd}/\text{Hg}/\text{ЭС}$ для определения ионов селена и теллура установлено, что количество электронов, участвующих в электрохимической реакции, составляет 4 для селена и 2 для теллура. Потенциал полуволны для селена равен -600 мВ , а для теллура -400 мВ . Сдвиг потенциала полуволны в более

положительную область объясняется тем, что избирательная чувствительность сенсора увеличилась до 10 раз.

6. Механизм модифицированных электрохимических сенсоров с использованием методов *ex-situ* и *in-situ* основан на адсорбции и химической связи ионов металлов с органическими реагентами, что происходит через образование связанных пар согласно протонной теории буферных растворов. Использование фоновых электролитов способствует снижению сопротивления раствора за счет уменьшения сопротивления заряженных частиц, что соответствует законам переноса металлических ионов на поверхность электрохимического сенсора. Это подтверждает, что при модификации электрохимического сенсора методом *ex situ* с органическими реагентами рекомендуется использовать буферные растворы.
7. Разработанный метод адсорбционной инверсионной вольтамперометрии для определения ионов меди, цинка, кадмия, селена, теллура и сурьмы имеет нижнюю границу обнаружения: 0,4 мкг/л для Cu^{2+} , 10 мкг/л для Zn^{2+} , 3,0 мкг/л для Cd^{2+} , 7,0 мкг/л для Se^{4+} , 5,0 мкг/л для Te^{2+} и 2,0 мкг/л для Sb^{5+} . Это подтверждает, что чувствительность и селективность метода увеличилась в 10 раз, которая объясняется высокой корреляцией полученных результатов (коэффициент корреляции близок к 1).
8. Разработанный метод адсорбционной инверсионной вольтамперометрии внедрен в практику лабораторий Центрального и Цинкового заводов акционерного общества "Алмалыкский горно-металлургический комбинат" (АГМК) и в лаборатории акционерного общества "Электрохимзавод".

**SCIENTIFIC COUNCIL DSc.27.06.2017. K.01.03
ON THE AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREES
AT NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

ZIYAEV DILSHOD

**DEVELOPMENT OF MODIFIED ELECTROCHEMICAL SENSORS FOR
DETERMINING INTERFERING IONS IN ZINC METAL EXTRACTION**

02.00.02 – Analytical chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT
FOR THE DOCTOR OF CHEMICAL SCIENCES (DSc)**

Tashkent - 2025

The title of Doctor (DSc) 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 B2023.2.DSc/K120.

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 and on the website of "ZiyoNet" information-educational portal www.ziynet.uz.

Scientific supervisor:	Smanova Zulaykho Doctor of Chemical Sciences, professor
Official opponents:	Sadikov Ilhom Doctor of Technical Sciences, professor, academic Abduraxmonov Ergashboy Doctor of Chemical Sciences, professor Usmonova Xilola Doctor of Chemical Sciences, professor
Leading organization:	Institute of General and Inorganic chemistry

The defense of the dissertation will take place on «15» 02. 2025 in «10⁰⁰» 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).

The dissertation has been registreded at the Informational Resource Centre of National university of Uzbekistan (registration number 10) (Address: 100174, Tashkent, university str, 4. Ph: (+99871) 227-12-24), fax(+99871246-02-24).

The abstract of the dissertation has been distributed on «04» 02. 2025 year (protocol at the register №1 dated «03» 02. 2025 year)


Sh. Daminova
Deputy Chairman of the Scientific Council for awarding academic degrees, Doctor of Chemical Sciences, professor
N. Qutlimurotova
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 doctoral (DSc) dissertation)

The aim of the research work is development of modified electrochemical sensors (MES) for the detection of cadmium, copper, antimony, selenium, and tellurium ions in zinc electrolytes and natural objects.

The objects of the research work are development of sensitive and selective electrochemical stripping-voltammetric methods for determining cadmium, antimony, selenium, and tellurium ions in various environmental objects and industrial materials, as well as copper electrolytes.

The scientific novelty of the research work is as follows:

selective precipitation of selenium and tellurium ions in zinc electrolyte using $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in ammonia medium has been achieved;

electrochemical sensor based on graphite by ex situ method using 1-(2-sulfo-4-nitrophenyl-6 hydroxy)-3-[4-(4sulfophenylazo)phenyl]triazene disubstituted sodium salt (cation), alizarin red S, pyrocatechol violet with cadmium, zinc, copper, malachite green in situ method, aminobenzidine, hydrazine sulfate for the purpose of determining antimony, selenium and tellurium ions;

for the first time a method for anodic stripping voltammetric determination of selenium(IV) ions was developed using an electrochemical sensor based on graphite modified with an intermetallic layer of lead and mercury (Pb/Hg/ES), as well as determination of tellurium(II) ions using a sensor modified with a layer of cadmium and mercury (Cd/Hg/ES);

the conditions of the ASV method for determining Cu, Zn, Cd, Se, Te and Sb ions using a modified electrochemical sensor (MES) were optimized and found as follows: for Cu(II) a Britton Robinson buffer solution with $\text{pH}=5.0-5.5$, supporting electrolyte 1.4 M KNO_3 , accumulation time on the electrode surface - 190 seconds; for Zn a Britton Robinson buffer solution with $\text{pH}=4.0-5.0$, supporting electrolyte 1.0 M KCl , accumulation time on the electrode surface - 160 seconds; for Cd $\text{pH}=10-11$, supporting electrolyte 1.0 M NH_4Cl , accumulation time on the electrode surface is 160 seconds. In addition, it was found that, compared to the unmodified sensor, the detection limit increased by 5 times;

conditions were established for determining Se(IV) and Te(II) ions by forming an intermetallic layer: for the Se(IV) ion, a Britton Robinson buffer solution with $\text{pH}=4.0-5.0$, supporting electrolyte 0.7 M CH_3COONa , accumulation time on the electrode surface is 150 seconds; for the Te(II) ion, a Britton Robinson buffer solution with $\text{pH}=5.0-6.0$, supporting electrolyte 0.8 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, accumulation time on the electrode surface is 180 seconds. The level of total zinc ion content was reduced due to the shift in the potential of Se(IV) and Te(II) ions to a more positive region, which increased the selectivity of the determination;

the formation of Cd(II), Cu(II) and Zn complexes was established by cyclic voltammetry using an electrochemical sensor (ES) based on graphite, modified reagents cation, pyrocatechol violet and alizarin red C. Formal potentials for the complexes: for the Zn complex with alizarin red C -220 mV, for the Cd(II) complex with cation 140 mV, for Cu(II) with pyrocatechol violet 70 mV. The formation of a stable compound of metal ions on the sensor surface made it possible to shift the

half-wave potential to the positive region; the half-wave potentials for determining Se(IV) and Te(II) ions on the sensor surface with an intermetallic layer are -600 mV and -400 mV, respectively. The number of electrons generated in the state on the electrode for the selenium ion is 4, and for the tellurium ion - 2. These data were obtained by the Lingey method, on the graph depending on the logarithmic values of the diffusion current from the current;

use of adsorption modification of sensors based on Pb/Hg/ES and Cd/Hg/ES, and organic reagents, the use of supporting electrolytes and buffer solutions in ex situ and in situ modes for determining selenium and tellurium ions, made it possible to improve the resistance of solvents and enhance the intermetallic properties of metals, which corresponds to the Shemyakin selection rules;

the developed ASV method for determining copper, zinc, selenium, tellurium, cadmium, antimony and zinc ions with modified cation, alizarin red C, pyrocatechol violet, malachite green, aminobenzidine, hydrazine sulfate made it possible to improve the metrological characteristics of the ASV method by reducing C_{\min} by two orders of magnitude, increasing sensitivity by four times, and expressivity by 2 times.

Implementation of research results. Based on the results of the method developed by ASV for the separation and concentration of cadmium, copper, antimony, zinc, selenium and tellurium ions:

determination of copper, antimony, selenium and tellurium ions in zinc electrolyte by the method developed by ASV has been introduced into the practice of Almalyk Mining and Metallurgical Plant JSC (reference of Almalyk Mining and Metallurgical Plant JSC dated March 4, 2022, No. 0089). As a result of the selective separation of selenium and tellurium ions, it became possible to obtain pure metallic zinc;

the ASV method for detecting copper, antimony, selenium and tellurium ions using a modified electrode has been introduced into the practice of Almalyk Mining and Metallurgical Plant JSC (reference No. 243 dated February 18, 2022 of the Almalyk Mining and Metallurgical Plant). As a result, it was possible to determine copper, antimony, selenium and tellurium ions with high sensitivity;

the developed ASV method for determining copper, cadmium, antimony, selenium and tellurium ions has been introduced in the Central Laboratory of the Electrochemical Plant Joint Venture of the Republic of Uzbekistan (Electrochemical Plant JSC of the Republic of Uzbekistan). Uzbekistan dated September 22, 2024 (reference No. 24/01-02-10/0240). As a result, it was possible to detect with high sensitivity ions of copper, cadmium, antimony, selenium and tellurium in drinking water, wastewater, industrial water and industrial raw materials.

The structure and volume of the dissertation. The structure of the dissertation consists of an introduction, five chapters, a conclusion, a list of used references, and supplement. The volume of the dissertation is 200 pages.

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

I bo'lim (I часть; part I)

1. Зияев Д.А., Ахмаджонов У.Г., Сайфиев М.Н., Атакулова Н. Модифицированные угольно-пастовые электроды для определения ионов сурьмы // Узб. Хим. журн. –2021. № 2. –С. 77-84 (02.00.00. №6).
2. Зияев Д.А., Сайфиев М.Н., Дониева К., Каримов А.А. Разработка методов инверсионно-вольтамперометрического определения селена и теллура // Universum: Химия и биология. -2022. –№ 12 (102). –С. 23-25 (02.00.00. №2).
3. Сманова З.А., Зияев Д.А., Рахимов С.Б. Кадмий ва индийни аниқлашда электрохимий сенсорларни ишлаб чиқиш ва қўллаш. //Самарқанд илмий ахборотнома. -2020. -№5. -С.45-50. (02.00.00. №9).
4. Gevorgyan A. M., Ziyaev D.A., Kireev G. V. Analytical abilities of the inversion voltammetry in determination of antimony in industrial materials. Russian Journal of Applied Chemistry. -2010. -Vol. 83. -№ 12, -P. 2254–2257. (Scopus)
5. Зияев Д.А., Сайфиев М.Н., Хўжакулов Д., Назарова М. Разработка инверсионно-вольтамперометрических определение меди с использованием графитсодержащим модифицированными электродами //Вестник НУУз. -2021. –№3/2/1. –С. 252-255 (02.00.00. №12).
6. 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. 2021. –№ 10 (88). –С. 62-65 (02.00.00. №2).
7. 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 Material and Chemistry. –2024. -Vol.14. -№2. –P. 19-23.
8. Зияев Д.А., Сайфиев М.Н., Атакулова Н., Ахмаджонов У.Г. Инверсионное вольтамперометрическое определение меди(II) и цинка с применением графитсодержащих электродов, модифицированных ЭДТА// Узб. Хим. журн. –2021. № 5. –С. 71-76 (02.00.00. №6).
9. Сайфиев М.Н., Зияев Д.А., Атакулова Н., Хўжакулов Д., Дониева К. Рух ва мис(II) ионларини инверсион вольтамперометрик усулда тупрок таркибидан аниқлаш //УзМУ хабарлари. -2021. –№3/2/. –Б. 310-313 (02.00.00.№12).
10. Зияев Д.А., Сайфиев М.Н., Атакулова Н., Боқиев Қ.С. Оптимизация режимов инверсионно-вольтамперометрического определения меди и цинка на графитсодержащих модифицированных электродах // Научный Вестник СамГУ. -2021. –№ 5. –С. 26-30 (02.00.00. №9).
11. 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'zMU xabarлари. –2022. № 3/2/1. –В. 418-421 (02.00.00., №12).

12. Sayfiyev M.N., Boqiyev Q.S., Rustamov E., Ziyayev D.A. Rux ionini inversion voltamperometrik usulda oqava suvlar tarkibidan elektrokimyoviy sensor yordamida aniqlash//O‘zMU xabarlar. –2023. № 3/1. –B.414-417 (02.00.00. №12).

13. Smanova Z., Ziyaev D.A., Sayfiyev M., Rasulev B., Zhuravskiy Y., Iduoku K., Erickson M., Karuth A., Usmanov D., Casanola-Martin G. Quantitative structure—permittivity relationship study of a series. //American Chemical Society -2024. -Vol.4. -№2. -P. 195-203. (Scopus).

14. Сманова З.А., Зияев Д.А., Ахмаджонов У.Г., Набиев А.А., Гаджиева С.Р., Алиева Т.И. Изучение условий определения свинца в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии //Вестник Бакинского университета// -2023. -№1. -С. 122-151.

15. Ziyayev D.A., Sayfiyev M.N., Boqiyev Q.S., Axmadjonov U.G., Abduqahhorova M.M. Inversion-voltamperometrics in determination of copper ions from soil importance of the method //AIP Conference Proceedings 2432, 050044 (2022) 16 June. 2022. –P. 1012-1015 (Scopus).

16. Зияев Д.А., Атакулова Н.А. Сайфиев М.Н. Ахмаджонов У.Г. Метрологические характеристики определения селена и теллура в цинковом электролите с применением атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой//Universum: Химия и биология. -2022. -№ 94(4). С.48-54. (02.00.00. №2).

II bo‘lim (II часть; part II)

17. 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.

18. 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.

19. Зияев Д.А., Зарипова З.Д., Мамажанов М.М.. Влияние различных факторов на инверсионно-вольтамперометрическое определение сурьмы//International scientific conference of students and young scientists «Farabi alemi» Almaty, Kazakhstan, April 4-6, 2024 –P. 80.

20. Sayfiyev M.N., Boqiyev Q.S., Rustamov E.M., Nazarova M., Ziyayev D.A. Kadmiy ionini inversion voltamperometrik usulda oqava suvlar tarkibidan elektrokimyoviy sensor yordamida aniqlash //Funksional polimerlarning fundamental va amaliy jihatlari: Xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya. – Toshkent, 2023. 17-18 mart. –B. 937-940.

21. 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 ilmiy-amaliy anjuman ilmiy ishlari to‘plami. Samarqand. -2023. 13-14-oktyabr. –B. 270-272.

22. Зияев Д.А., Ахмаджонов У.Г., Файзуллаева С., Сайфиев М.Н., Хаитова М. Инверсионно-вольтамперометрические возможности определение индия в присутствии кадмия и цинка // Республиканская научно-практическая конференция на тему «Актуальные проблемы химии» 24–25 мая. Ташкент. 2019. -С. 82-83.

23. Зияев Д.А., Сайфиев М.Н., Мамажонов М.М., Матмуротов Ш.А. Инверсионно-вольтамперометрическое определение индия в присутствии кадмия и цинка// Республиканская научно-практическая конференция на тему «Актуальные проблемы химии». Ташкент. – 2021. – С. 478–479.

24. 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. –Тошкент, -2022. 22-23 сентябрь. –Б. 534-535.

25. Ziyayev D.A., Sayfiyev M.N., Boqiyev Q.S., Rustamov E.S. 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. Nukus. -2023.13-mart. –B. 70-72.

26. 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 ахамияти// «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.

27. 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.

27. Зияев Д.А., Сайфиев М.Н. Атакулова Н. А., Каххарова М.А. Метрологические характеристики метода ICP-ARCOS при определении селена и теллура в цинковом электролите//Инновационные подходы в современной науке. Сборник статей по материалам CXVI международной научно-практической конференции. Москва. 2022. Апрель. С.45-49.

28. Boqiyev Q.S., Sayfiyev M.N., Nazarova M.Q., Ziyayev D.A., Ruzmetov U.U.. Determination of arsenic by anodic stripping voltammetry with edible mushroom-nafion-modified glassy carbon electrode // The 4th International Conference- Earth-Environment. Uzbek-Japan Innovation Center of Youth Tashkent. December 12, -2024. -P.78.

29. 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, 22-23 sentyabr, -2023. -B.196.

Avtoreferat O'zbekiston Milliy universitetining
“O'zMU xabarlar” jurnali tahririyatida tahrirdan o'tkazildi

Бичими 84x60¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитураси рақамли босма усулда
босилди.

Шартли босма табағи 3. Адади 100. Буюртма № ____.