O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI DSc.03/2025.27.12.K.01.13.M RAQAMLI ILMIY KENGASH

O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI

BOQIYEV QUDRAT SIROJIDDIN O‘G‘LI

MISHYAK VA SIMOB IONLARINI ANIQLASH UCHUN MODIFIKATSIYALANGAN GRAFIT ASOSIDAGI ELEKTROKIMYOVIY SENSORLAR ISHLAB CHIQISH

02.00.02 – Analitik kimyo

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

Toshkent – 2026

UO‘T. 543.251:541.25:541.13:541.8

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

Содержание автореферата диссертации на соискание ученой степени доктора философии (PhD) по химии

Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on Chemical Sciences

Boqiyev Qudrat Sirojiddin o‘g‘li
Mishyak va simob ionlarini aniqlash uchun modifikatsiyalangan grafit asosidagi elektrokimyoviy sensorlar ishlab chiqish……..... 3

Бокиев Кудрат Сирожиддин угли
Разработка электрохимических сенсоров на основе модифицированного графита для определения ионов мышьяка и ртути…….. 21

Bokiev Kudrat Sirojiddin ugli
Development of modified-graphite-based electrochemical sensors for the determination of arsenic and mercury ions..…….…..... 41

E’lon qilingan ishlar ro‘yxati
Список опубликованных работ
List of published works…….……..... 45

O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
DSc.03/2025.27.12.K.01.13.M RAQAMLI ILMIY KENGASH

O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI

BOQIYEV QUDRAT SIROJIDDIN O‘G‘LI

MISHYAK VA SIMOB IONLARINI ANIQLASH UCHUN MODIFIKATSIYALANGAN GRAFIT ASOSIDAGI ELEKTROKIMYOVIY SENSORLAR ISHLAB CHIQISH

02.00.02 – Analitik kimyo

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

Toshkent - 2026

Kimyo fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O‘zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2026.1.PhD/K1116 raqam bilan ro‘yxatga olingan.

Dissertatsiya O‘zbekiston Milliy universitetida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o‘zbek, rus va ingliz (rezyume)) Ilmiy kengashning veb-sahifasida (ik-kimyo.nuu.uz) va “ZiyoNET” Axborot-ta’lim portalida (www.ziyonet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar:	**Ziyayev Dilshod Abdullayevich** kimyo fanlari doktori, dotsent
Rasmiy opponentlar:	**Abduraxmonov Ergashboy** kimyo fanlari doktori, professor
	Yaxshiyeva Zuxra Ziyatovna kimyo fanlari doktori, professor
Yetakchi tashkilot:	Umumiy va noorganik kimyo instituti

Dissertatsiya himoyasi O‘zbekiston Milliy universiteti huzuridagi DSc.03/2025.27.12.K.01.13.M raqamli Ilmiy kengashning 2026-yil “01” 12 soat 14^{00} dagi majlisida bo‘lib o‘tadi. (Manzil: 100174, Toshkent sh, Universitet ko‘chasi, 4-uy. Tel.: (+99871) 246-07-88; (+99871) 227-12-24, faks: (+99871) 246-53-21; (+99871) 246-02-24 e-mail: ilmiy_kengash@nuu.uz).

Dissertatsiya bilan O‘zbekiston Milliy universitetining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (299 raqami bilan ro‘yxatga olingan). Tel.: (+99871) 246-07-88; (+99871) 227-12-24, faks: (+99871) 246-53-21, e-mail: nauka@nuu.uz.

Dissertatsiyaning avtoreferati 2026-yil “20” 11 da tarqatildi
(2026-yil “18” 11 dagi 37 raqamli reestr bayonnomasi).

T.S.Xoliqov
Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy kengash raisi, k.f.d., professor

U.O‘.Ro‘zmetov
Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy kengash kotibi k.f.d., professor v.b.

Z.A.Smanova
Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy kengash qoshidagi ilmiy seminar raisi, k.f.d., professor

KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Hozirgi kunda dunyoda sanoatning jadal rivojlanishi, tog‘-kon va metallurgiya korxonalari faoliyati, yoqilg‘i resurslarining qazib olinishi va qayta ishlanishi natijasida atrof-muhit obyektlarining mishyak va simob birikmalari bilan ifloslanishi ortib bormoqda. Ushbu elementlarning yuqori zaharliligi, tirik organizmlarda bioakkumulyatsiyalanishi hamda juda past konsentratsiyalarda ham inson salomatligiga salbiy ta’sir ko‘rsatishi ularni tezkor va ishonchli aniqlash zaruratini yuzaga keltiradi. Shuning uchun As(III) va Hg(II) ionlarini aniqlash yuqori sezgirlik va selektivlikka ega, iqtisodiy jihatdan samarali, tayyorlanishi sodda bo‘lgan modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlarni ishlab chiqish hamda ularni tabiiy va texnogen suv obyektlari tahlilida qo‘llash muhim amaliy ahamiyatga ega hisoblanadi.

Jahon ilmiy manbalarida og‘ir va zaharli metall ionlarini aniqlash uchun turli nanomateriallar, organik reagentlar va funksional guruhlar bilan modifikatsiyalangan elektrodlarni ishlab chiqish bo‘yicha ko‘plab ma’lumotlar mavjud. Xususan, grafen oksidi, oltingugurt va azot saqlovchi organik birikmalar asosida tayyorlangan elektrodlarning elektrokimyoviy faolligi, sorbsion xususiyatlari hamda metall ionlariga nisbatan selektivligi modifikatorning tabiati, tarkibi va miqdori, elektrod yuzasining tuzilishi, fon elektrolit tarkibi, eritma pH qiymati, to‘planish potensiali va vaqtiga bog‘liqligi aniqlangan. Shuni inobatga olgan holda, grafen oksidi/tiomochevina modifikatorining optimal tarkibini tanlash, uning grafit elektrod yuzasidagi faol markazlarini aniqlash, As(III) va Hg(II) ionlarining to‘planish hamda elektrokimyoviy oksidlanish qonuniyatlarini o‘rganish, shuningdek, elektrodning tuzilishi va analitik xususiyatlari o‘rtasidagi bog‘liqlikni nazariy hamda amaliy jihatdan asoslash muhim ilmiy ahamiyat kasb etadi.

Respublikamizda tog‘-kon, metallurgiya, kimyo sanoati tarmoqlarining rivojlanishi va global iqlim o‘zgarishlari tabiiy hamda texnogen suv obyektlarining mishyak va simob kabi zaharli elementlar bilan ifloslanishiga olib kelmoqda, ushbu elementlarni aniqlash uchun sezgir, selektiv va kam xarajatli modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlarni ishlab chiqish hamda ular asosida tadqiqotlar olib borilmoqda. Shuningdek, O‘zbekiston Respublikasining “yashil” iqtisodiyotga o‘tish strategiyasida “suv resurslarini tejash, ulardan oqilona foydalanish va ifloslanishining oldini olish”ga qaratilgan ustuvor vazifalar belgilab berilgan. Shunga asoslanib, so‘nggi yillarda O‘zbekiston hukumati suv resurslarini muhofaza qilish, ularning sifatini nazorat qilish va ekologik monitoring tizimini xalqaro standartlar darajasida takomillashtirishga jiddiy e’tibor qaratmoqda. Jumladan, bu vazifalar 2020-yildagi “O‘zbekiston Respublikasi suv xo‘jaligini rivojlantirishning 2020-2030-yillarga mo‘ljallangan konsepsiyasini tasdiqlash to‘g‘risida”gi Prezident Farmoni (PF-6024) va 2022-yildagi “2030-yilgacha O‘zbekiston Respublikasining “yashil” iqtisodiyotga o‘tishiga qaratilgan islohotlar samaradorligini oshirish bo‘yicha chora-tadbirlar to‘g‘risida”gi Prezident qarori (PQ-436)da o‘z ifodasini topgan.

Ushbu dissertatsiya ishining tadqiqot natijalari O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2023-yil 11-sentabrdagi PF-158-son “O‘zbekiston – 2030”

strategiyasi to‘g‘risida”gi, 2026-yil 16-fevraldagi PF-21-son “Mamlakat taraqqiyotining 2030-yilgacha mo‘ljallangan ustuvor yo‘nalishlarini amalga oshirish bo‘yicha qo‘shimcha chora-tadbirlar to‘g‘risida”gi, 2019-yil 30-oktyabrdagi PF-5863-son “2030-yilgacha bo‘lgan davrda O‘zbekiston Respublikasining Atrof muhitni muhofaza qilish konsepsiyasini tasdiqlash to‘g‘risida”gi farmonlari, 2020-yil 12-avgustdagi PQ-4805-son “Kimyo va biologiya yo‘nalishlarida uzluksiz ta’lim sifatini va ilm-fan natijadorligini oshirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”gi qarori hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me’yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni bajarishga 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‘nalishiga muvofiq bajarilgan.

Muammoning o‘rganilganlik darajasi. Tabiiy va texnogen suvlar tarkibidagi mishyak(III) va simob(II) ionlarini aniqlash so‘nggi yillarda ko‘plab ilmiy tadqiqotlar obyekti bo‘lib kelmoqda. Ushbu elementlar bilan ifloslanishni nazorat qilishda ularning kichik konsentratsiyalarini ishonchli aniqlash muhim ahamiyatga ega. Shu bois, suv namunalari tarkibidagi As(III) va Hg(II) ionlarini aniqlashning sezgir, selektiv va takrorlanuvchan elektrokimyoviy usullarini ishlab chiqishga alohida e’tibor qaratilmoqda.

Dunyo bo‘yicha mishyak va simob ionlarini elektrokimyoviy aniqlashga doir tadqiqotlarda turli elektrod materiallari hamda modifikatorlardan foydalanishga asoslangan yondashuvlar taklif qilingan. Ushbu ishlarda aniqlanuvchi komponentlarni elektrod yuzasida oldindan to‘plash, begona ionlarning xalaqit beruvchi ta’sirini kamaytirish va analitik signalning barqarorligini ta’minlash masalalari o‘rganilgan. Bu yo‘nalishda jahon olimlaridan A.A.Sheremet, S.S.Ermakov, L.N.Moskvin, B.P.Shipunov, I.E.Stas, T.A.Pel’ganchuk, N.P.Matveyko, A.I.Kulak, C.Garnier, L.Lesven, G.Billon, A.Magnier, O.Mikkelsen, M.Chao, C.Ma, G.M.Zagorovskiy, I.G.Sydorenko, S.N.Limaye, D.A.Dedkova, S.V.Lukashov, Dongpeng Mao, Penghu Duan, Yunxian Piao, G.K.Budnikov, G.A.Yevtyugin, V.N.Maystrenko va boshqa olimlar tomonidan ko‘plab tadqiqotlar olib borilgan.

O‘zbekistonda ham ushbu yo‘nalishda A.M.Gevorgyan, D.A.Ziyayev, Z.Z.Yaxshiyeva, A.S.Asrorov, M.M.Sultonov, S.Tillayev, E.Abduraxmonov, S.D.Aranbayev, N.T.Turabov, N.H.Qutlimurotova, Z.A.Smanova va boshqa olimlar tomonidan elektrokimyoviy aniqlash usullari ishlab chiqilgan. Mazkur tadqiqotlarda elektrodlarni modifikatsiyalash va aniqlash sharoitlarini boshqarish uchun turli organik hamda noorganik birikmalardan foydalanilgan. Ushbu tadqiqotlarni davom ettirishda grafen oksidi/tiomochevina kompozitsiyasi bilan modifikatsiyalangan grafit elektrodning sirt tuzilishi, elektrokimyoviy xususiyatlari va As(III) hamda Hg(II) ionlariga nisbatan analitik samaradorligini o‘zaro bog‘liq holda o‘rganish muhimdir. Shu bois, mazkur kompozitsiya asosida modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensor ishlab chiqish, ionlarni inversion-voltamperometrik aniqlashning optimal sharoitlarini belgilash hamda uslubning tabiiy va texnogen

suvlar tahlilidagi ishonchliligini baholash dolzarb ilmiy vazifa hisoblanadi.

Dissertatsiya mavzusi dissertatsiya bajarilgan oliy ta'lim muassasining ilmiy-tadqiqot ishlari bilan bog'liqligi. Dissertatsiya tadqiqoti O'zbekiston Milliy universiteti ilmiy-tadqiqot ishlari rejasining PZ-20171024319 "Og'ir va zaharli element ionlarini aniqlashda elektrokimyoviy sensorlarni ishlab chiqish" mavzusidagi fundamental va amaliy loyiha doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi: mishyak va simob ionlarini aniqlash uchun modifikatsiyalangan grafit asosidagi elektrokimyoviy sensorlar ishlab chiqishdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

mishyak(III) va simob(II) ionlarini inversion voltamperometrik usulda aniqlash uchun grafit asosidagi modifikatsiyalangan elektrod ishlab chiqishning ilmiy asoslarini belgilash;

grafit asosidagi ishchi elektrod uchun mos modifikatorlarni tanlash va ularning As(III) hamda Hg(II) ionlariga nisbatan analitik samaradorligini qiyosiy baholash;

modifikatsiyalangan elektrod tarkibi va tayyorlash sharoitlarini optimallashtirish hamda elektrodning morfologik, tarkibiy va elektrokimyoviy xossalarini aniqlash;

As(III) va Hg(II) ionlarini aniqlashda fon elektrolitining turi, eritmaning pH qiymati, to'planish potensiali va vaqtining analitik signalga ta'sirini aniqlash;

taklif etilgan elektrod yordamida As(III) va Hg(II) ionlari uchun chiziqli aniqlash oralig'i, aniqlash chegarasi va miqdoriy aniqlash chegarasini baholash;

ishlab chiqilgan modifikatsiyalangan elektrodning metrologik ko'rsatkichlarini baholash hamda mishyak(III) va simob(II) ionlarini mikro miqdorlarda aniqlashdagi analitik imkoniyatlarini asoslash.

Tadqiqotning obyekti sifatida As(III) va Hg(II) ionlari, grafen oksidi, tiomochevina, grafen oksidi/tiomochevina bilan modifikatsiyalangan grafit elektrod, model eritmalar hamda tabiiy va texnogen suv namunalari olingan.

Tadqiqotning predmeti grafen oksidi/tiomochevina bilan modifikatsiyalangan grafit elektrodning sirt tuzilishi va elektrokimyoviy xususiyatlari, As(III) va Hg(II) ionlarining elektrod yuzasida to'planish hamda oksidlanish jarayonlari, ularni inversion-voltamperometrik aniqlashning optimal sharoitlari va analitik-metrologik tavsiflash hisoblanadi.

Tadqiqotning usullari. Inversion voltamperometriya, siklik voltamperometriya, elektrokimyoviy impedans spektroskopiyasi, SEM, EDS, IQ-spektral tahlil, induktiv bog'langan plazmali spektrometriya (ICP) va rentgen-fluoressent analiz.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

ilk bor grafen oksidi tiomochevina bilan funksionallashtirilib, As(III) va Hg(II) ionlarini inversion voltamperometrik aniqlashga mo'ljallangan grafen oksidi/tiomochevina bilan modifikatsiyalangan grafit elektrod ishlab chiqilgan;

SEM–EDS va IQ usullari yordamida ishlab chiqilgan elektrod sirtining qatlamli-g'ovak tuzilishi, element tarkibi hamda grafen oksidi va tiomochevina

o‘rtasida hosil bo‘lgan funksional bog‘lar aniqlanib, modifikator tarkibidagi kislorod, azot va oltingugurt tutuvchi faol markazlarning As(III) va Hg(II) ionlarini to‘plashdagi o‘rni asoslangan;

grafen oksidi, ditizon, L-sistein, natriy dietilditiokarbamat va grafen oksidi/tiomochevina modifikatorlarining elektrokimyoviy xususiyatlari qiyosiy o‘rganilib, As(III) va Hg(II) ionlariga nisbatan eng yuqori analitik signal grafen oksidi/tiomochevina bilan modifikatsiyalangan elektrodda kuzatilishi isbotlangan;

siklik voltamperometriya va elektrokimyoviy impedans spektroskopiyasi yordamida modifikatsiyalangan elektrodning elektrofaol sirt yuzasi 0,1686 sm^2 ekanligi, uning modifikatsiyalanmagan elektrod yuzasiga nisbatan qariyb 2 marta kattaligi hamda modifikatsiya natijasida elektrod yuzasida elektron almashinish va massa ko‘chirish jarayonlari yaxshilanishi aniqlangan;

ilk bor As(III) va Hg(II) ionlarini grafen oksidi/tiomochevina bilan modifikatsiyalangan grafit elektrodda aniqlashning optimal sharoitlari belgilanib, Britton–Robinson bufer eritmasida pH 5,0–6,0, to‘planish potensiali –0,8 V va to‘planish vaqti 140 sekund ekanligi asoslangan;

As(III) ionlari uchun 1,0–100 μg/l, Hg(II) ionlari uchun 0,5–80 μg/l konsentratsiya oralig‘ida chiziqli bog‘lanish mavjudligi aniqlanib, ularning aniqlash chegaralari mos ravishda 0,18 va 0,07 μg/l hamda miqdoriy aniqlash chegaralari 0,55 va 0,22 μg/l ekanligi isbotlangan;

ishlab chiqilgan modifikatsiyalangan elektrodning selektivligi, takrorlanuvchanligi va barqarorligi aniqlanib, As(III) uchun 36 kun, Hg(II) uchun 38 kun davomida analitik faolligini saqlashi hamda ishlab chiqilgan uslub tabiiy, oqova va sanoat suv namunalaridagi As(III) va Hg(II) ionlarini aniqlashga tavsiya etilgan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

As(III) va Hg(II) ionlarini aniqlash uchun grafen oksidi/tiomochevina bilan modifikatsiyalangan grafit elektrodni tayyorlash hamda undan inversion-voltamperometrik tahlilda foydalanishning qulay sharoitlari aniqlangan;

ishlab chiqilgan elektrod yordamida As(III) va Hg(II) ionlarini oldindan elektrod yuzasida to‘plash va miqdoriy aniqlash uslubi ishlab chiqilgan, bunda aniqlash chegaralari mos ravishda 0,18 va 0,07 μg/l ni tashkil etishi, analitik signalning konsentratsiyaga chiziqli bog‘lanishi esa 1,0–100 va 0,5–80 μg/l oraliqlarida kuzatilishi aniqlangan;

ishlab chiqilgan uslub daryo, yerosti, oqova va sanoat zonasi suvi namunalaridagi As(III) va Hg(II) ionlarini aniqlashda qo‘llanilgan hamda model eritmalar va real namunalar tahlili asosida uning amaliy qo‘llanish imkoniyati baholangan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi umumiy qabul qilingan standartlar asosida o‘tkazilgan qiyosiy tahlil, qo‘shimchalar qo‘shish, “kiritildi-topildi” usuli hamda standart namunalar bilan taqqoslash orqali asoslangan. Olingan natijalar matematik statistika usullari bilan qayta ishlab chiqilgan va rentgen-fluoressent, ICP tahlil usullari bilan tasdiqlangan.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati grafen oksidi/tiomochevina bilan modifikatsiyalangan grafit elektrodning sirt tuzilishi, funksional guruhlari va elektrokimyoviy xususiyatlari o‘rganilgani, turli modifikatorlarning As(III) va Hg(II) ionlari analitik signaliga ta’siri qiyosiy baholangani, shuningdek, ushbu ionlarni inversion-voltamperometrik aniqlashda fon elektrolit tarkibi, eritma muhiti, to‘planish potensiali va vaqtining ta’siri aniqlangani hamda olingan natijalar zamonaviy fizik-kimyoviy va elektrokimyoviy tahlil usullari asosida izohlangani bilan belgilanadi. Ushbu natijalar grafit elektrodlarni modifikatsiyalash orqali ularning analitik xususiyatlarini boshqarish haqidagi ilmiy tasavvurlarni kengaytirishi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati As(III) va Hg(II) ionlarini aniqlash uchun grafen oksidi/tiomochevina bilan modifikatsiyalangan grafit elektrod hamda undan foydalanishga asoslangan inversion-voltamperometrik uslub ishlab chiqilgani, uning analitik-metrologik tavsiflari baholangani hamda tabiiy hamda texnogen suv namunalari tahlilida qo‘llangani bilan belgilanadi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi. Turli xil suv namunalari tarkibidan As(III) va Hg(II) ionlarini aniqlashning yangi modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlarni qo‘llash orqali inversion-voltamperometrik uslubini ishlab chiqish bo‘yicha olib borilgan tadqiqot natijalari asosida: As(III) va Hg(II) ionlarini modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlar yordamida inversion-voltamperometrik aniqlash usuli O‘zbekiston Respublikasi Sog‘liqni saqlash vazirligi huzuridagi Sanitariya-epidemiologik osoyishtalik va jamoat salomatligi qo‘mitasining Milliy referens laboratoriyasida qo‘llab ko‘rilgan (O‘zbekiston Respublikasi Sog‘liqni saqlash vazirligi huzuridagi Sanitariya-epidemiologik osoyishtalik va jamoat salomatligi qo‘mitasining 2026-yil 21-fevraldagi 03-21/1969-sonli ma’lumotnomasi). Natijada, ishlab chiqilgan usul turli begona ionlar mavjud bo‘lgan murakkab tarkibli real suv namunalarida As(III) va Hg(II) ionlarini yuqori sezgirlik hamda selektivlik bilan aniqlash imkonini bergan.

As(III) va Hg(II) ionlarini aniqlash usuli O‘zbekiston Respublikasi “Muborak gazni qayta ishlash zavodi” korxonasining “Markaziy zavod laboratoriyasida” (O‘zbekiston Respublikasi “O‘zbekneftgaz” AJ “Muborak gazni qayta ishlash zavodi” korxonasining 2026-yil 01-iyun 06-1720-sonli ma’lumotnomasi). Natijada, texnologik suv tarkibida bir qancha element ionlari tutgan eritma tarkibidan As(III) va Hg(II) ionlarini yuqori sezgirlikda aniqlash imkonini bergan.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Mazkur tadqiqot natijalari 11 ta, jumladan 4 ta Xalqaro va 7 ta Respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida ma’ruza qilingan hamda muhokamadan o‘tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e’lon qilinganligi. Dissertatsiya mavzusi bo‘yicha jami 20 ta ilmiy ish chop etilgan, shulardan O‘zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining falsafa doktori (PhD) dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 9 ta ilmiy maqola, jumladan, 5 ta Respublika va 4 ta xorijiy jurnallarda chop etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya kirish, adabiyotlar sharhi, tajriba qismi, tahlil va muhokamalar, xulosa hamda foydalanilgan adabiyotlardan

iborat. Dissertatsiya hajmi 120 betni tashkil etadi.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati ko‘rsatilgan, tadqiqot maqsadi va vazifalari aniqlangan, tadqiqotning obyekti va predmeti keltirilgan, tadqiqotning O‘zbekiston Respublikasi fan va texnologiyalarini rivojlantirishning ustuvor yo‘nalishlariga mosligi ko‘rsatildi. Shuningdek, tadqiqotning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon qilinib, olingan natijalarning ishonchliligi asoslangan, erishilgan natijalarning nazariy va amaliy ahamiyati ko‘rsatilgan. Dissertatsiya natijalarini joriy qilish ro‘yxati, nashr etilgan ishlar va dissertatsiya tuzilishi bo‘yicha ma’lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning birinchi bobida **“Mishyak va simob ionlarini fizik-kimyoviy usullar yordamida aniqlash (adabiyotlar sharhi)”** deb nomlangan birinchi bobida mishyak va simob ionlarini turli modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlar yordamida aniqlash, shuningdek, og‘ir va zaharli ionlarni turli obyektlar tarkibidan voltamperometrik aniqlash bo‘yicha mavjud usul va natijalar umumlashtirilgan. Bu bob tadqiqot obyektini ya’ni tabiati turlicha bo‘lgan fon elektrolitlarni, anodli inversion-voltamperometriya, vizual-test usullarini, shuningdek optik va elektrokimyoviy sensorlarni qo‘llash bo‘yicha mavjud bilimlarni tizimlashtiradi. Bundan tashqari, tabiiy va turli hududlarning oqova suvlaridan mishyak va simob ionlarini aniqlashning optik, elektrokimyoviy va boshqa zamonaviy fizik-kimyoviy usullari tahlil qilindi.

Turli obyektlarda og‘ir va zaharli ionlarni aniqlash natijalari tizimlashtirildi. Qayd etildiki, grafen oksidi/tiomochevina asosidagi modifikator bilan modifikatsiyalangan elektrodda mishyak va simob ionlarini inversion-voltamperometrik aniqlash bo‘yicha adabiyotlarda yetarlicha ma’lumotlar mavjud emas.

Dissertatsiyaning **“Mishyak va simob ionlarini aniqlashda ishlatiladigan asboblar va reaktivlar hamda eritmalarni tayyorlash usullari”** nomli ikkinchi bobida kerakli asbob-uskunalar, jihozlar, mishyak va simob ionlarining, shuningdek organik reagentlarning standart va ishchi eritmalarini tayyorlash, ishchi elektrodlarni modifikatsiyalash bosqichlari, ionlarni aniqlash va olingan natijalarning aniqligini baholashda qo‘llanilgan usullar bayon qilindi. Ma’lumki, modifikatsiyalangan qattiq elektrokimyoviy sensorning xossalari avvalo ko‘mir pastasini tashkil etuvchi komponentlar nisbatiga bog‘liq. Shu sababli, grafit kukuni, mum va modifikatorning turli nisbatlaridan (og‘irligi bo‘yicha) iborat aralashmalar tayyorlandi. Aralashmadagi grafit miqdorining ortishi bilan elektrokimyoviy sensorning elektr o‘tkazuvchanligi oshadi va optimal nisbatlarni aniqlash zarurati yuzaga keldi.

Tadqiqot davomida mishyak(III) va simob(II) ionlarini aniqlash uchun grafen oksidi/tiomochevina (GO/TM) modifikatsiyalangan grafit elektrod ishlab chiqildi. Ishchi elektrod tarkibi va modifikator miqdori optimallashtirilib, uning analitik signalga ta’siri, selektivlik va barqarorligi o‘rganildi.

Elektrod asosiy materiali sifatida grafit tanlandi. Grafit delokallashgan π-elektronlar tizimi orqali elektron almashinish jarayonlarini tezlashtiradi va

oksidlanish-qaytarilish signallarining barqaror shakllanishini ta’minlaydi. Grafitning yuqori elektr o‘tkazuvchanligi, kimyoviy inertligi va rivojlangan sirt yuzasi analit ionlarining adsorbsiyasi va oldindan konsentratsiyalanishini kuchaytiradi. Shu sababli u As(III) va Hg(II) ionlarini aniqlash uchun ideal asos sifatida ishlatiladi.

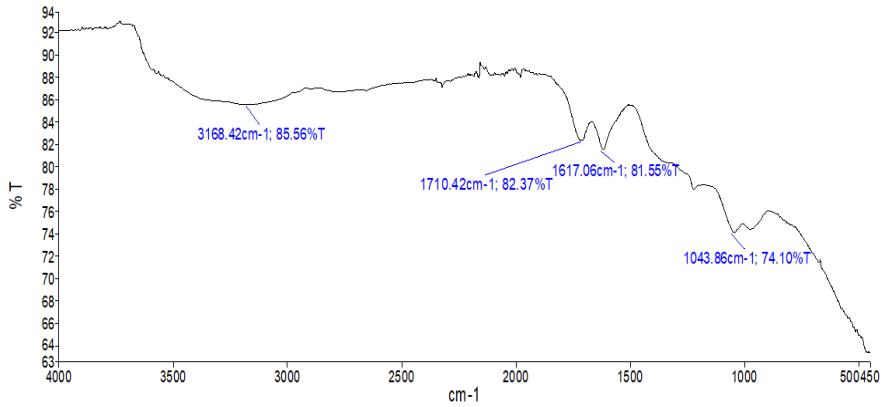
Elektrod tarkibiga As(III) va Hg(II) ionlari bilan selektiv ta’sirlashuvchi modifikator kiritildi. Buning uchun tiomochevina bilan funksional modifikatsiya qilingan grafen oksidi ishlatildi. Ushbu modifikator donor atomlari (N, S, O) orqali As(III) va Hg(II) ionlarini elektrod yuzasida selektiv ushlab qoladi va oldindan konsentratsiyalash imkonini beradi. Turli modifikatorlar (ditizon, L-sistein, natriydietilditiokarbamat, grafen oksidi, grafen oksidi/tiomochevina) qiyosiy baholandi. Natijalar shuni ko‘rsatdiki, grafen oksidi/tiomochevina modifikatori As(III) va Hg(II) ionlari uchun eng yuqori signal intensivligi, selektivlik va barqarorlikni ta’minladi (1-jadval).

1-jadval

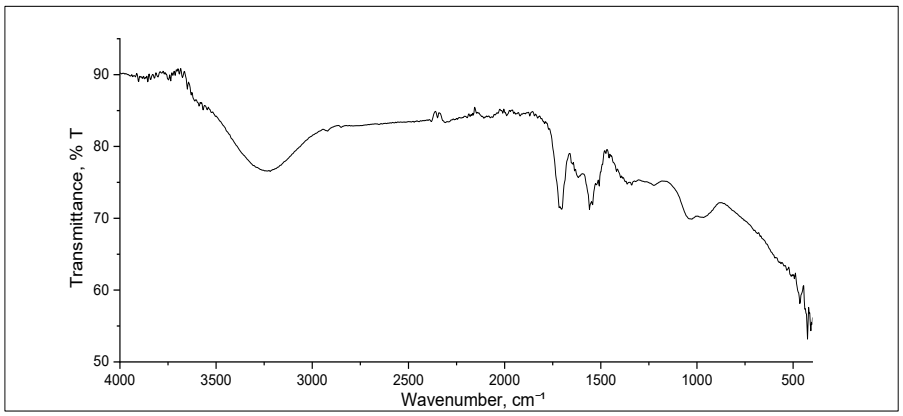
Modifikatorlarning umumiy taqqoslanishi

Modifikator	As(III), µA	Hg(II), µA	O‘rtacha S%	O‘rtacha B%
Ditizon	5,9	6,4	86,5	81,5
L-sistein	6,8	7,5	91,3	85,3
Natriydietilditiokarbamat	7,6	8,2	89,3	88,0
Grafen oksidi	9,3	9,8	93,7	95,5
Grafen oksidi/tiomochevina	12,4	13,1	97,5	98,3

Modifikatsiya jarayoni Hummers usuli asosida grafen oksidini sintez qilishdan boshlanib, uni tiomochevina bilan funksional modifikatsiyalash orqali yakunlandi (3.1–3.2-rasmlar). Ushbu jarayon natijasida hosil bo‘lgan modifikator elektroaktiv yuzaga biriktirilib, As(III) va Hg(II) ionlarini selektiv ushlab qolish xususiyatiga ega bo‘ldi. IQ-spektral tahlil natijalari modifikatsiyaning muvaffaqiyatli amalga oshganini tasdiqladi va modifikator tarkibida –OH, C=O, –NH, C–N, amidga xos bog‘lar va N–C=S fragmentlari mavjudligini ko‘rsatdi. Shu bilan birga, bu funksional guruhlar As(III) va Hg(II) ionlarini elektrod yuzasida samarali kompleks hosil qilishi va analitik signalni oshirishga xizmat qilishi aniqlangan.



1-rasm. Grafen oksidining IQ-spektri



2-rasm. Grafen oksidi/tiomochevina modifikatorining IQ-spektri

Ishchi elektrod grafit, GO/TM modifikatori va tritolilfosfat tarkibida tayyorlandi.

2-jadval

Grafen oksidi/tiomochevina modifikatori miqdorining ishchi elektrod xossalariga ta’siri

Modifikator miqdori, %	Ip As(III), µA	Ip Hg(II), µA	Selektivlik, %	Barqarorlik, %
5	5,76	6,28	83,7	78,9
10	8,43	9,12	89,1	85,6
15	10,86	11,74	93,8	92,4
20	12,37	13,16	96,7	97,3
25	11,58	12,21	94,6	93,9
30	9,94	10,68	90,8	88,2

Modifikator miqdori As(III) va Hg(II) ionlari pik tokiga, selektivlik va barqarorlikka bevosita ta’sir ko‘rsatdi. Optimal miqdor 20% grafen oksidi/tiomochevina bo‘lib, u As(III) uchun 12,37 µA, Hg(II) uchun 13,16 µA pik toki va 96,7–97,3% darajasida selektivlik va barqarorlik ko‘rsatkichlarini ta’minladi.

3-jadval

Modifikatsiya haroratining ishchi elektrod xossalariga ta’siri

Harorat, °C	Ip As(III), µA	Ip Hg(II), µA	Selektivlik, %	Barqarorlik, %
25	7,48	8,03	86,8	83,4
30	8,12	8,69	87,6	84,7
35	8,76	9,38	89,2	86,5
40	9,57	10,24	90,7	88,6
45	10,34	10,96	92,5	90,8
50	11,02	11,82	94,1	92,7
55	11,76	12,48	95,8	95,6
60	12,39	13,14	96,9	97,4
65	12,03	12,72	95,7	96,1
70	11,46	12,08	94,2	93,6
75	10,72	11,41	91,8	90,9
80	9,86	10,57	89,6	88,4

Modifikatsiya harorati ham elektrodning analitik xossalariga sezilarli ta’sir ko‘rsatdi. 25–60 °C oralig‘ida signal ortdi va maksimal qiymat 60 °C da kuzatildi. Bunda As(III) 12,39 µA, Hg(II) 13,14 µA; selektivlik 96,9%, barqarorlik 97,4% ga

teng bo‘ldi.

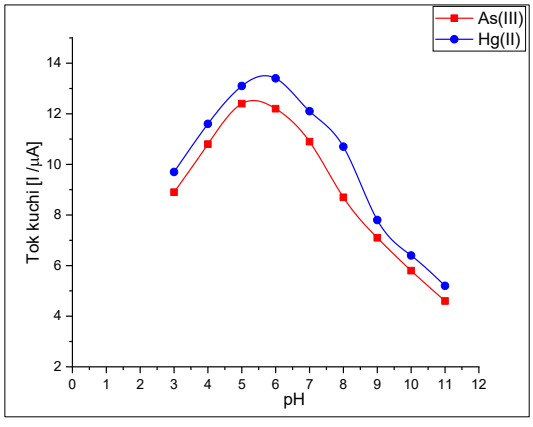
Yuqori haroratlarda signal pasaydi, bu elektrod yuzasining qisman agregatsiyalanishi va donor guruhlarning faolligining kamayishi bilan izohlanadi.

Optimallashtirilgan o‘lchov sharoitlari sifatida Britton-Robinson bufer fon elektrolit sifatida tanlandi, pH qiymati 5-6 oralig‘ida, to‘planish potensiali -0,8 V, to‘planish vaqti As(III) – 120 s, Hg(II) – 140 s bo‘ldi. Ushbu parametrlar tanlanganida elektrod yuzasida As(III) va Hg(II) ionlarining adsorbsiyasi va elektroanalitik signal hosil bo‘lish jarayoni maksimal darajada amalga oshdi. O‘lchovlar davomida analitik signallar maksimal va barqaror bo‘lib, elektrodning sezgirligi, takrorlanuvchanligi va aniqlik darajasi optimal bo‘ldi. Shu bilan birga, ushbu sharoitlar turli suv namunalarida modifikatsiyalangan elektrodning samarali ishlashini ta’minlab, As(III) va Hg(II) ionlarini aniqlashda yuqori sezgirlik va selektivlikni kafolatladi.

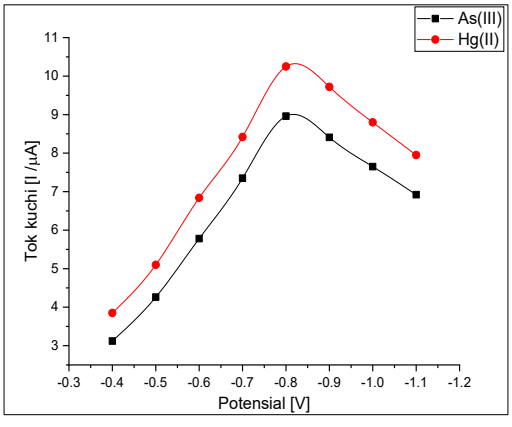
4-jadval

Fon elektrolit tarkibining analitik signalga ta’siri

№	Fon elektroliti	O‘rganilgan konsentratsiya yoki pH oralig‘i	Optimal konsentratsiya va pH	I_p (As), µA	I_p (Hg), µA
1	HCl	0,010–0,100 mol/l	0,050 mol/l	8,6	9,2
2	HNO_3	0,010–0,100 mol/l	0,050 mol/l	8,1	8,8
3	H_2SO_4	0,005–0,050 mol/l	0,020 mol/l	7,8	8,4
4	NaCl	0,050–0,200 mol/l	0,100 mol/l	9,0	9,6
5	KCl	0,050–0,200 mol/l	0,100 mol/l	9,3	9,9
6	$NaNO_3$	0,050–0,200 mol/l	0,100 mol/l	8,9	9,5
7	KNO_3	0,050–0,200 mol/l	0,100 mol/l	9,1	9,7
8	Atsetat buferi	pH 3,6–5,6	pH 4,5–5,0	10,8	11,6
9	Fosfat buferi	pH 5,8–8,0	pH 6,0	10,1	10,9
10	Britton–Robinson	pH 3,0–11,0	pH 5,0–6,0	12,4	13,1



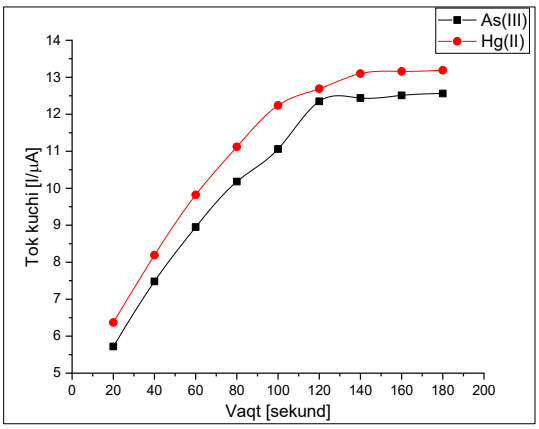
3-rasm. Eritma muhiti pH qiymatining analitik signalga ta’siri



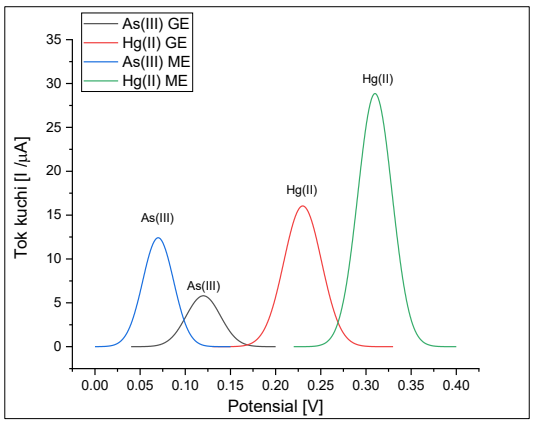
4-rasm. As(III) va Hg(II) ionlarining inversion pik tokiga to‘planish potensialining ta’siri

Olingan voltamperogrammalar tahlilida pik toki As(III) 6,1 µA dan 13,2 µA, Hg(II) 16,7 µA dan 30,3 µA ga oshdi. Piklar orasidagi ajralish ΔE 0,11 V dan 0,24

V ga yetdi, bu ikki ionni bir tizimda aniqlash imkonini kuchaytirdi.

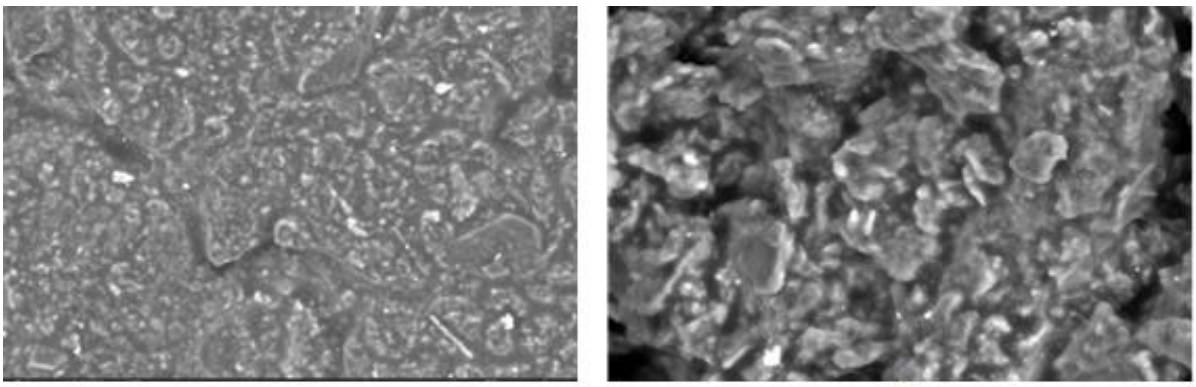


5-rasm. To‘planish vaqtining As(III) va Hg(II) ionlari analitik signaliga ta’siri



6-rasm. Oddiy grafit elektrod va grafen oksidi/tiomochevina bilan modifikatsiyalangan elektrodda As(III) hamda Hg(II) ionlarining inversion voltamperogrammalari

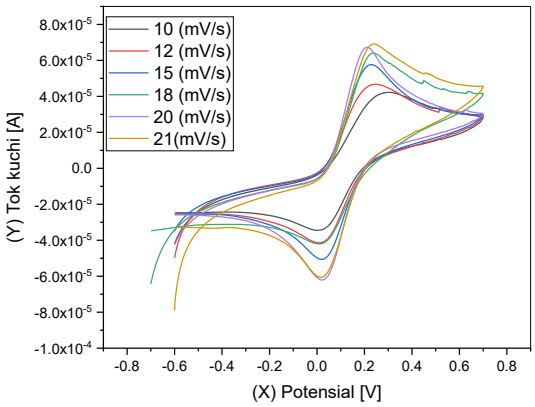
Elektrod yuzasining morfologik va element tarkibi SEM va EDS yordamida batafsil baholandi. Modifikator qo‘llangan elektrodda sirt qatlamli, g‘ovak va notekis tuzilma kuzatildi, bu esa faol markazlar sonining ortganligini ko‘rsatadi. EDS tahlili esa C, O, N, P va S elementlarining mavjudligini tasdiqladi, bu modifikatorning elektrod yuzasiga samarali biriktirilganini va As(III) hamda Hg(II) ionlarini selektiv ushlab qolishini ko‘rsatadi. Shu bilan birga, morfologik xususiyatlar elektrodning sezgirligi va analitik samaradorligini oshirishga xizmat qiladi.



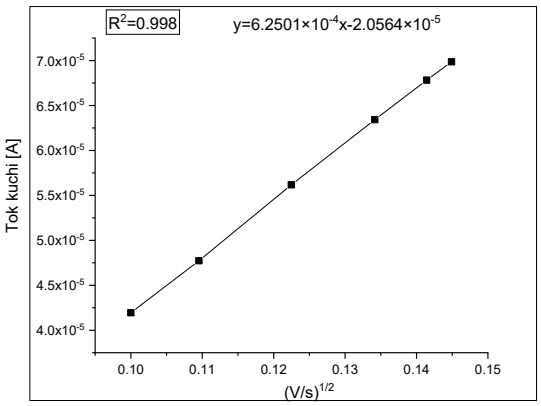
7-rasm. A–Oddiy grafit elektrod yuzasining SEM tasviri va B–GO/TM bilan modifikatsiyalangan elektrod yuzasining SEM tasviri

Modifikatsiyalangan elektrodning elektroaktiv yuzasi siklik voltamperometriya yordamida $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ redoks tizimida aniqlanib, uning elektron almashinish jarayonlaridagi faol hududi baholandi. Rendles–Shevchik tenglamasi asosida hisoblash natijalari ko‘rsatdiki, elektrodning elektroaktiv yuzasi A = 0,1686 sm^2 ga teng bo‘lib, bu modifikatsiyalanmagan grafit elektrodga nisbatan sezilarli darajada yuqori. Ushbu natija elektrod yuzasining samarali kengaytirilgan mikroporoz tuzilishini aks ettiradi va elektron transfer jarayonini tezlashtiradi. Shu bilan birga, modifikatsiyalangan elektrod As(III) va Hg(II) ionlarini yuqori sezgirlik

va aniqlik bilan aniqlash imkonini beradi, bu esa uning real suv namunalaridagi qo‘llanilishi va analitik barqarorligini mustahkamlaydi. Bu tahlil natijalari elektrodning morfologik va elektrokimyoviy xususiyatlarini baholashda muhim parametr sifatida xizmat qiladi.

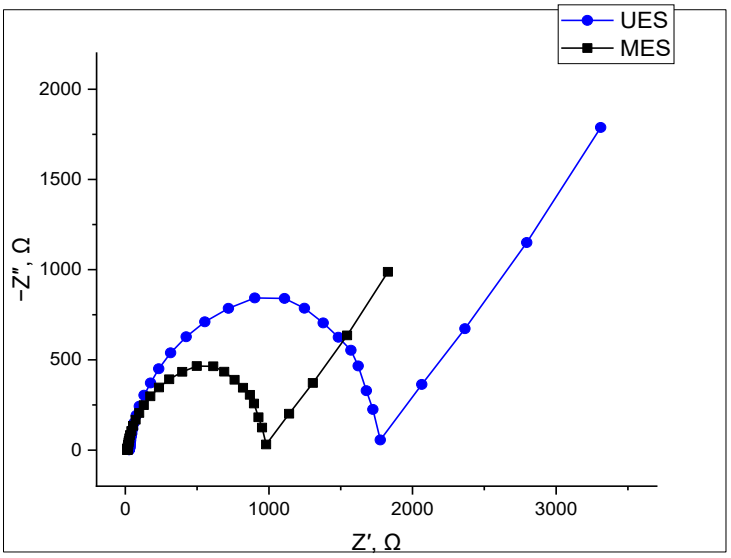


8-rasm. Modifikatsiyalangan elektroddagi $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ redoks sistemasining turli skanerlash tezliklaridagi siklik voltammogrammalari



9-rasm. Anod pik tokining skanerlash tezligining kvadrat ildiziga bog‘liqlik grafigi

Elektrokimyoviy impedans spektroskopiyasi (EIS) yordamida Nyquist diagrammalari tahlil qilindi. Yarim aylana shaklidagi ko‘rinish zaryad uzatilish jarayonining mavjudligini ko‘rsatdi, past chastotadagi chiziq esa diffuzion jarayonlar ishtirokini bildiradi. Eritma qarshiligi $R_E = 61\ \Omega$, zaryad uzatish qarshiligi $R_{ct} = 925\ \Omega$ sifatida aniqlangan.



10-rasm. Grafit asosidagi modifikatsiyalangan elektrodning Nyquist diagrammasi

Ishlab chiqilgan modifikatsiyalangan grafit elektrodning selektivligi As(III) va Hg(II) ionlarini aniqlashda turli begona ionlar ishtirokida sinovdan o‘tkazildi.

5-jadval

Hg(II) ionini aniqlashda xalaqit beruvchi ionlar ta’siri

($C_{Hg(II)}$=15 µg/l, Fon: Britton–Robinson bufer, pH = 5,0–6,0, 2,5 µA, $E_{to‘p}$=−0,8 V, $t_{to‘p}$=140 s.)

[Hg]:[X]	Topilgan Hg, µg/l	N	S	S_r
Hg:Cu(II) 1:20	13,92 ± 3,17	5	2,55	0,183
Hg:Cd(II) 1:50	14,90 ± 0,47	5	0,38	0,026
Hg:Pb(II) 1:25	14,79 ± 0,59	5	0,47	0,032
Hg:Zn(II) 1:100	14,96 ± 0,42	5	0,34	0,023
Hg:Fe(III) 1:10	14,87 ± 0,54	5	0,44	0,029
Hg:Ni(II) 1:30	14,88 ± 0,53	5	0,42	0,028
Hg:Co(II) 1:30	14,84 ± 0,57	5	0,46	0,031
Hg:Mn(II) 1:80	14,91 ± 0,61	5	0,49	0,033
Hg:Cr(III) 1:20	14,73 ± 0,69	5	0,56	0,038
Hg:Cl^- 1:300	14,76 ± 0,66	5	0,53	0,036

Hg(II) ionlari uchun eng sezilarli xalaqit Cu(II) ionlari ishtirokida kuzatildi; boshqa ionlar (Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Cl^-) ta’siri minimal bo‘ldi. Topilgan Hg(II) qiymatlari 13,92–14,96 µg/l oralig‘ida bo‘ldi.

6-jadval

As(III) ionini aniqlashda xalaqit beruvchi ionlar ta’siri

($C_{As(III)}$=20 µg/l, Fon: Britton–Robinson bufer, pH = 5,0–6,0, 2,5 µA, $E_{to‘p}$=−0,8 V, $t_{to‘p}$=120 s.)

[As]:[X]	Topilgan As, µg/l	n	S	S_r
As:Cu(II) 1:5	18,64 ± 3,61	5	2,91	0,156
As:Pb(II) 1:30	19,84 ± 0,70	5	0,56	0,028
As:Hg(II) 1:10	19,58 ± 0,91	5	0,73	0,037
As:Cd(II) 1:50	19,92 ± 0,63	5	0,51	0,026
As:Zn(II) 1:80	19,88 ± 0,74	5	0,60	0,030
As:Fe(III) 1:20	18,42 ± 3,74	5	3,01	0,163
As:Ni(II) 1:30	19,82 ± 0,72	5	0,58	0,029
As:Co(II) 1:30	19,76 ± 0,78	5	0,63	0,032
As:Mn(II) 1:70	19,94 ± 0,81	5	0,65	0,033
As:Cl^- 1:250	19,48 ± 1,02	5	0,82	0,042

As(III) ionlari uchun eng sezilarli xalaqit Cu(II) va Fe(III) ionlari birgalikda mavjud bo‘lgan sharoitlarda kuzatildi, boshqa ionlarning ta’siri esa nisbatan kam. Topilgan As(III) qiymatlari 18,42-19,94 µg/l oralig‘ida bo‘ldi.

Ishlab chiqilgan modifikatsiyalangan elektrod model aralashmalar tahlilida qo‘llandi. Bunda turli begona ionlar ishtirokida As(III) va Hg(II) ionlarini aniqlash imkoniyati baholandi. Tahlil natijalari elektrod yordamida ushbu ionlarni bir nechta begona ionlar ishtirokidagi murakkab tarkibli muhitlarda ham aniq va barqaror aniqlash mumkinligini ko‘rsatdi. Begona ionlarning birgalikdagi ta’siri baholanganda, eng katta xalaqit Cu(II), Fe(III), Pb(II), Hg(II) va Cl^- ionlari mavjud bo‘lgan aralashmalarda kuzatildi. Shunga qaramay, aniqlangan miqdorlar kiritilgan mishyak va simob uchun mos ravishda 20 µg/l va 15 µg/l konsentratsiyadan sezilarli farq qilmadi. Kiritilgan va topilgan miqdorlarning o‘zaro muvofiqligi tekshirilgan aralashmalar tarkibidagi begona ionlar ta’siri aniqlash natijalarini keskin o‘zgartirmaganini ko‘rsatdi. Olingan natijalar modifikatsiyalangan elektrodning tekshirilgan sharoitlarda yetarli selektivlikka ega ekanligini hamda ko‘p komponentli eritmalarda As(III) va Hg(II) ionlarini aniqlash uchun qo‘llanish

imkoniyatini tasdiqladi.

7-jadval

Model aralashmalarda As(III) ionini aniqlash natijalari

($C_{As(III)}$=20 µg/l, Fon: Britton–Robinson bufer, pH = 5,0–6,0, 2,5 µA, $E_{to'p}$=−0,8 V, $t_{to'p}$=120 s.)

Ion	Namunadagi komponentlar konsentratsiyasi va aralashma tarkibi, µg/l	Topilgan ion, µg/l	n	S	Sr
As(III)	As(20) + Cd(20) + Pb(100)	19,57 ± 0,42	5	0,368	0,019
	As(20) + Ni(10) + Co(5)	19,56 ± 0,26	5	0,224	0,011
	As(20) + Ni(15) + Co(20)	19,54 ± 0,30	5	0,262	0,013
	As(20) + Zn(150) + Pb(30)	19,60 ± 0,37	5	0,325	0,017
	As(20) + Zn(200) + Pb(100)	19,53 ± 0,41	5	0,356	0,018
	As(20) + Pb(150) + Zn(50) + Ni(20)	19,52 ± 0,47	5	0,408	0,021
	As(20) + Ni(50) + Zn(40) + Cu(30)	19,49 ± 0,49	5	0,426	0,022
	As(20) + Zn(80) + Pb(120)	19,59 ± 0,41	5	0,352	0,018
	As(20) + Cu(30) + Pb(50)	19,50 ± 0,49	5	0,423	0,022
	As(20) + Cu(30) + Hg(20) + Fe(50)	19,58 ± 0,55	5	0,480	0,024

8-jadval

Model aralashmalarda Hg(II) ionini aniqlash natijalari

($C_{Hg(II)}$=15 µg/l, Fon: Britton–Robinson bufer, pH = 5,0–6,0, 2,5 µA, $E_{to'p}$=−0,8 V, $t_{to'p}$=140 s.)

Ion	Namunadagi komponentlar konsentratsiyasi va aralashma tarkibi, µg/l	Topilgan ion, µg/l	n	S	S_r
Hg(II)	Hg(15) + Cr(40) + Cu(20)	14,57 ± 0,42	5	0,367	0,025
	Hg(15) + Cr(40) + Cd(10)	14,58 ± 0,38	5	0,332	0,023
	Hg(15) + Cr(20) + Pb(150)	14,57 ± 0,44	5	0,389	0,027
	Hg(15) + Cr(20) + Cd(20) + Cu(100)	14,56 ± 0,47	5	0,412	0,028
	Hg(15) + Cr(50) + Fe(150) + + Mn(100)	14,57 ± 0,46	5	0,399	0,027
	Hg(15) + Cr(30) + Cd(20) + Cu(100) + Fe(300)	14,51 ± 0,54	5	0,470	0,032
	Hg(15) + Cu(50) + Pb(50) + Zn(100)	14,52 ± 0,47	5	0,407	0,028
	Hg(15) + Ni(40) + Co(40) + Mn(80)	14,48 ± 0,52	5	0,452	0,031
	Hg(15) + Fe(100) + Cl^-(5000)	14,51 ± 0,49	5	0,426	0,029
	Hg(15) + Cu(50) + Fe(150) + + Pb(100)	14,45 ± 0,57	5	0,493	0,034

Chiziqli aniqlash oralig'i, kalibrlash va sezgirlik ko'rsatkichlari tahlil qilindi. As(III) ionlari uchun chiziqli aniqlash oralig'i 1,0–100 µg/l, Hg(II) ionlari uchun esa 0,5–80 µg/l ni tashkil etdi. Kalibrlash tenglamalari quyidagicha aniqlangan: As(III) uchun Ip = 0,084C + 0,012, Hg(II) uchun esa Ip = 0,126C + 0,009. Determinatsiya koeffitsiyenti (R^2) As(III) uchun 0,9986, Hg(II) uchun 0,9991 bo'lib, uslubning chiziqliligi va ishonchliligini tasdiqlaydi. Aniqlashning past chegaralari (LOD) va aniqlash chegaralari (LOQ) As(III) uchun mos ravishda 0,18 µg/l va 0,55 µg/l, Hg(II) uchun esa 0,07 µg/l va 0,22 µg/l qiymatlarini tashkil etdi.

Olingan natijalar shuni ko'rsatadiki, ishlab chiqilgan modifikatsiyalangan grafit elektrod past konsentratsiyadagi As(III) va Hg(II) ionlarini aniqlashda yuqori sezgirlikka ega bo'lib, kalibrlash grafiklarining chiziqliligi va R^2 qiymatlari esa uslubning ishonchliligini tasdiqlaydi.

Ishlab chiqilgan elektrod yordamida daryo suvi, yer osti suvi, oqova suv va sanoat zonasi suvlaridan namuna olingan va tahlil qilingan. Suv namunalarini membrana filtrdan o‘tkazish, zarur hollarda nitrat kislota bilan barqarorlashtirish va pH 5–6 oralig‘iga keltirish orqali tayyorlash amalga oshirildi. Voltamperometrik o‘lchashlar optimallashtirilgan sharoitlarda bajarildi.

Real suv namunalarida ishlab chiqilgan elektrod yordamida As(III) va Hg(II) ionlarini aniqlash amalga oshirildi. Natijalar shuni ko‘rsatdiki: daryo suvida As(III) va Hg(II) miqdori LOD dan past, yer osti suvida As(III) 0,96 µg/l, Hg(II) <LOD, oqova suvda As(III) 1,52 µg/l, Hg(II) 0,28 µg/l, sanoat zonasi suvlarida esa As(III) 2,85 µg/l, Hg(II) 0,48 µg/l miqdorida aniqlangan.

9-jadval

Real suv namunalarida As(III) va Hg(II) ionlarini voltamperometrik usulda aniqlash natijalari

№	Namuna	As(III), µg/l	Hg(II), µg/l
1	Daryo suvi	<LOD	<LOD
2	Yer osti suvi	0,96	<LOD
3	Oqova suv	1,52	0,28
4	Sanoat zonasi suvi	2,85	0,48

Kiritildi–topildi usuli yordamida suv namunalarining qayta topilish darajasi baholanib, As(III) 98,0–102,8%, Hg(II) 97,6–102,4%; nisbiy standart chetlanish Sr <0,05 ekanligi aniqlandi (10-jadval).

10-jadval

Real suv namunalarida As(III) va Hg(II) ionlarini kiritildi–topildi usuli yordamida aniqlash natijalari

Namuna	Ion	Dastlab topilgan miqdor, µg/l	Kiritildi, µg/l	Topildi, µg/l	Recovery, %	n	S	S_r
Daryo suvi	As(III)	<LOD	20,0	19,6	98,0	5	0,43	0,022
	Hg(II)	<LOD	5,00	4,90	98,0	5	0,09	0,018
Yer osti suvi	As(III)	0,96	20,0	20,9	99,7	5	0,56	0,027
	Hg(II)	<LOD	5,00	4,95	99,0	5	0,11	0,022
Oqova suv	As(III)	1,52	20,0	21,3	98,9	5	0,49	0,023
	Hg(II)	0,28	5,00	5,16	97,6	5	0,16	0,031
Sanoat zonasi suvi	As(III)	2,85	20,0	23,4	102,8	5	0,67	0,029
	Hg(II)	0,48	5,00	5,60	102,4	5	0,14	0,025

ICP va RFA/XRF usullari yordamida olingan natijalar bilan solishtirish amalga oshirildi. Voltamperometrik usul As(III) va Hg(II) ionlarini aniqlashda ICP natijalari bilan yaxshi moslikni ko‘rsatdi, RFA esa yordamchi tasdiqlovchi usul sifatida ishlatildi (11-jadval).

11-jadval

Real suv namunalarida mishyak va simob ionlarini aniqlash natijalarining ICP va RFA/XRF natijalari bilan solishtirilishi

Namuna	Ion	Voltamperometrik usul, µg/l	ICP, µg/l	RFA, µg/l	ICP ga nisbatan farq, %	RFA ga nisbatan farq, %
Daryo suvi	As(III)	<LOD	<LOD	<LOD	–	–
	Hg(II)	<LOD	<LOD	<LOD	–	–
Yer osti suvi	As(III)	0,96	1,02	1,08	5,88	11,11
	Hg(II)	<LOD	<LOD	<LOD	–	–
Oqova suv	As(III)	1,52	1,57	1,64	3,18	7,32
	Hg(II)	0,28	0,29	0,31	3,45	9,68
Sanoat zonasi suvi	As(III)	2,85	2,92	3,04	2,40	6,25
	Hg(II)	0,48	0,50	0,52	4,00	7,69

Shu bilan real suv namunalarida olingan natijalar ishlab chiqilgan elektrod va voltamperometrik usulning amaliy qo‘llanishi uchun yetarli sezgirlik, takrorlanuvchanlik va ishonchliligini ko‘rsatdi. As(III) va Hg(II) ionlari miqdori daryo suvlari < yer osti suvlari < oqova suvlari < sanoat zonasi suvlari ketma-ketligida kuzatildi, eng yuqori miqdor sanoat zonalaridan olingan suv namunalarida qayd etildi.

XULOSALAR

1. Mishyak(III) va simob(II) ionlarini inversion voltamperometrik usulda aniqlash uchun grafit asosidagi modifikatsiyalangan elektrod ishlab chiqishning ilmiy asoslari belgilandi. Grafit asosning elektr o‘tkazuvchanligi, kimyoviy barqarorligi va elektrokimyoviy jarayonlar uchun qulayligi uni ishchi elektrod modifikatori sifatida tanlashga asos bo‘ldi.
2. Grafit asosidagi ishchi elektrod uchun turli modifikatorlarning analitik samaradorligi qiyosiy baholandi. Olingan natijalar grafen oksidi/tiomochevina kompozitsiyasi As(III) va Hg(II) ionlarini aniqlashda eng yuqori tok kuchi, selektivlik va barqarorlik ta’minlashini ko‘rsatdi. Shu sababli, grafen oksidi/tiomochevina kompozitsion modifikatori maqbul faol komponent sifatida tanlandi.
3. Modifikatsiyalangan elektrod tarkibi va tayyorlash sharoitlari optimallashtirildi. Eng maqbul tarkib sifatida 65% grafit kukuni, 20% grafen oksidi/tiomochevina modifikatori va 15% tritolilfosfat tanlandi. Modifikatsiya jarayoni uchun optimal harorat 60 °C deb belgilandi. IQ-spektral, SEM va EDS tahlillari modifikatorning hosil bo‘lgani hamda elektrod yuzasida muvaffaqiyatli shakllangani tasdiqlandi. Siklik voltamperometriya asosida Rendles–Shevchik tenglamasi yordamida elektroaktiv yuza baholandi, elektrokimyoviy impedans spektroskopiyasida esa Nyquist diagrammalari orqali zaryad ko‘chish qarshiligi kamaygani aniqlandi.
4. As(III) va Hg(II) ionlarini aniqlashda fon elektrolit turi, eritma pH qiymati, to‘planish potensiali va to‘planish vaqtining analitik signalga ta’siri o‘rganildi. Eng maqbul sharoit sifatida Britton-Robinson bufer eritmasi, pH 5,0–6,0,

to‘planish potensiali –0,8 V, to‘planish vaqti mishyak uchun 120 sekund va simob uchun140 sekund tanlandi. Ushbu sharoitlarda analitik signal yuqori, barqaror va takrorlanuvchan bo‘lishi aniqlandi.

5. Ishlab chiqilgan modifikatsiyalangan elektrod yordamida As(III) va Hg(II) ionlari uchun chiziqli aniqlash oralig‘i, aniqlash chegarasi va miqdoriy aniqlash chegarasi baholandi. As(III) ionlari uchun chiziqli aniqlash oralig‘i 1,0–100 µg/l, Hg(II) ionlari uchun esa 0,5–80 µg/l ni tashkil etdi. Aniqlash chegarasi As(III) uchun 0,18 µg/l, Hg(II) uchun 0,07 µg/l, miqdoriy aniqlash chegarasi esa mos ravishda 0,55 µg/l va 0,22 µg/l bo‘ldi.

6. Ishlab chiqilgan modifikatsiyalangan elektrodning metrologik ko‘rsatkichlari va analitik imkoniyatlari baholandi. “Kiritildi–topildi” usuli bo‘yicha qayta topilish darajasi As(III) uchun 98,0–102,8%, Hg(II) uchun 97,6–102,4% oralig‘ida bo‘ldi, nisbiy standart chetlanish qiymatlari esa barcha holatlarda Sr < 0,05 ni tashkil etdi. Real suv namunalarida daryo suvida As(III) va Hg(II) aniqlash chegarasidan past bo‘ldi, yer osti suvida As(III) 0,96 µg/l, oqova suvda As(III) 1,52 µg/l va Hg(II) 0,28 µg/l, sanoat zonasi suvida esa As(III) 2,85 µg/l va Hg(II) 0,48 µg/l miqdorda aniqlandi. Voltamperometrik natijalarning ICP va rentgen-fluoressent analiz natijalari bilan mos kelganligi ishlab chiqilgan usulning real suv obyektlarida As(III) va Hg(II) ionlarini sezgir, tanlovchan hamda ishonchli aniqlash uchun qo‘llash mumkinligini tasdiqladi.

НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.03/2025.27.12.К.01.13.М ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

БОКИЕВ КУДРАТ СИРОЖИДДИН УГЛИ

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГРАФИТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЫШЬЯКА И РТУТИ

02.00.02-Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD) ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ

Ташкент – 2026

Тема диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Академии наук Республики Узбекистан под номером B2026.1.PhD/K1116.

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский и английский (резюме)) размещён на веб-странице Научного совета (ik-kimyo.nuu.uz) и информационно-образовательном портале "ZiyoNET" (www.ziyonet.uz).

Научный руководитель:	**Зияев Дилшод Абдуллаевич** доктор химических наук, доцент
Официальные оппоненты:	**Абдурахмонов Эргашбой** доктор химических наук, профессор
	Яхшиева Зухра Зиятовна доктор химических наук, профессор
Ведущая организация:	Институт общей и неорганической химии

Защита диссертации состоится "01" 12. 2026 г. в 14^{00} часов на заседании Научного совета DSc.03/2025.27.12.K.01.13.M при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская, дом 4, Тел.: (+99871) 246-07-88, 277-12-24; факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24, e-mail: ilmiy_kengash@nuu.uz

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за №299). Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, дом 4. Тел.: (+99871) 246-07-88, 227-12-24; факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24, e-mail: nauka@nuu.uz

Автореферат диссертации разослан "20" 11. 2026 г.
(протокол рассылки №37 от "18" 11. 2026 г.)

Т.С.Холиков
Председатель научного совета
по присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор

У.У.Рузметов
Ученый секретарь научного совета
по присуждению ученых
степеней, д.х.н., и.о. профессор

З.А.Сманова
Председатель научного семинара при
научном совете по присуждению учёных
степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время в мире вследствие интенсивного развития промышленности, деятельности горнодобывающих и металлургических предприятий, добычи и переработки топливных ресурсов возрастает загрязнение объектов окружающей среды соединениями мышьяка и ртути. Высокая токсичность этих элементов, их биоаккумуляция в живых организмах и негативное воздействие на здоровье человека даже при очень низких концентрациях обусловливают необходимость их оперативного и достоверного определения. Поэтому разработка модифицированных электрохимических сенсоров для определения ионов As(III) и Hg(II), обладающих высокой чувствительностью и селективностью, экономической эффективностью и простотой изготовления, а также их применение при анализе природных и техногенных водных объектов имеют важное практическое значение.

В мировой научной литературе представлены многочисленные исследования, посвящённые разработке электродов, модифицированных различными наноматериалами, органическими реагентами и функциональными группами, для определения ионов тяжёлых и токсичных металлов. В частности, установлено, что электрохимическая активность, сорбционные свойства и селективность электродов, изготовленных на основе оксида графена, серо- и азотсодержащих органических соединений, по отношению к ионам металлов зависят от природы, состава и количества модификатора, структуры поверхности электрода, состава фонового электролита, значения pH раствора, потенциала и времени накопления. С учётом этого важное научное значение имеют выбор оптимального состава модификатора оксид графена/тиомочевина, определение его активных центров на поверхности графитового электрода, изучение закономерностей накопления и электрохимического окисления ионов As(III) и Hg(II), а также теоретическое и экспериментальное обоснование взаимосвязи между структурой электрода и его аналитическими характеристиками.

В нашей республике развитие горнодобывающей, металлургической и химической промышленности, а также глобальные климатические изменения приводят к загрязнению природных и техногенных вод такими токсичными элементами, как мышьяк и ртуть. Для определения этих элементов проводятся исследования по разработке чувствительных, селективных и малозатратных модифицированных электрохимических сенсоров. Кроме того, в Стратегии перехода Республики Узбекистан к “зелёной” экономике определены приоритетные задачи, направленные на “сбережение водных ресурсов, их рациональное использование и предотвращение загрязнения”. В этой связи в последние годы Правительство Узбекистана уделяет особое внимание охране водных ресурсов, контролю их качества и совершенствованию системы экологического мониторинга в соответствии с международными стандартами. В частности, указанные задачи нашли отражение в Указе Президента Республики Узбекистан №УП-6024 от 2020 года “Об утверждении Концепции

развития водного хозяйства Республики Узбекистан на 2020-2030 годы” и постановлении Президента Республики Узбекистан №ПП-436 от 2022 года “О мерах по повышению эффективности реформ, направленных на переход Республики Узбекистан на “зелёную” экономику до 2030 года”.

Результаты настоящего диссертационного исследования в определённой степени служат выполнению задач, предусмотренных указами Президента Республики Узбекистан от 11 сентября 2023 года №УП-158 О Стратегии “Узбекистан – 2030”, от 16 февраля 2026 года №УП-21 “О дополнительных мерах по реализации приоритетных направлений развития страны до 2030 года”, от 30 октября 2019 года №УП-5863 “Об утверждении Концепции охраны окружающей среды Республики Узбекистан на период до 2030 года”, постановлением Президента Республики Узбекистан от 12 августа 2020 года №ПП-4805 “О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки по направлениям Химия и Биология”, а также другими нормативно-правовыми актами, относящимися к данной сфере деятельности.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики. Настоящее исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий республики VII. “Химия, химические технологии и нанотехнологии”.

Степень изученности проблемы. Определение ионов мышьяка(III) и ртути(II) в природных и техногенных водах в последние годы является предметом многочисленных научных исследований. При контроле загрязнения указанными элементами важное значение имеет достоверное определение их низких концентраций. В связи с этим особое внимание уделяется разработке чувствительных, селективных электрохимических методов определения ионов As(III) и Hg(II) в пробах воды, обеспечивающих повторяемость результатов.

В мировой практике исследований по электрохимическому определению ионов мышьяка и ртути предложены различные подходы, основанные на использовании разнообразных электродных материалов и модификаторов. В этих работах изучены вопросы предварительного накопления определяемых компонентов на поверхности электрода, снижения мешающего влияния посторонних ионов и обеспечения стабильности аналитического сигнала. Многочисленные исследования в данном направлении проведены зарубежными учёными А.А.Шеремет, С.С.Ермаков, Л.Н.Москвин, Б.П.Шипунов, И.Э.Стась, Т.А.Пельганчук, Н.П.Матвейко, А.И.Кулак, C.Garnier, L.Lesven, G.Billon, A.Magnier, O.Mikkelsen, M.Chao, C.Ma, Г.М.Загоровский, И.Г.Сидоренко, S.N.Limaye, Д.А.Дедкова, С.В.Лукашов, Dongpeng Mao, Penghu Duan, Yunxian Piao, Г.К.Будников, Г.А.Евтюгин, В.Н.Майстренко и другими.

В Узбекистане электрохимические методы определения в данном направлении разработаны такими учёными, как А.М.Геворгян, Д.А.Зияев,

З.З.Яхшиева, А.С.Асроров, М.М.Султонов, С.Тиллаев, Э.Абдурахмонов, С.Д.Аранбаев, Н.Т.Турабов, Н.Х.Кутлимуротова, З.А.Сманова и другими. В указанных исследованиях для модифицирования электродов и регулирования условий определения использованы различные органические и неорганические соединения. Дальнейшее развитие этих исследований предполагает комплексное изучение взаимосвязи между структурой поверхности, электрохимическими свойствами графитового электрода, модифицированного композицией оксид графена/тиомочевина, и его аналитической эффективностью при определении ионов As(III) и Hg(II). В связи с этим разработка модифицированного электрохимического сенсора на основе данной композиции, установление оптимальных условий инверсионно-вольтамперометрического определения указанных ионов и оценка достоверности результатов применения методики при анализе природных и техногенных вод являются актуальной научной задачей.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация.

Диссертационное исследование выполнено в рамках фундаментального и прикладного проекта ПЗ-20171024319 “Разработка электрохимических сенсоров для определения ионов тяжёлых и токсичных элементов”, включённого в план научно-исследовательских работ Национального университета Узбекистана.

Цель исследования заключается в разработке модифицированных электрохимических сенсоров на основе графита для определения ионов мышьяка и ртути.

Задачи исследования:

установить научные основы разработки модифицированного электрода на основе графита для инверсионно-вольтамперометрического определения ионов мышьяка(III) и ртути(II);

подобрать подходящие модификаторы для рабочего электрода на основе графита и провести сравнительную оценку их аналитической эффективности по отношению к ионам As(III) и Hg(II);

оптимизировать состав и условия изготовления модифицированного электрода, установить его морфологические характеристики, состав и электрохимические свойства;

установить влияние типа фонового электролита, pH раствора, потенциала и продолжительности накопления на аналитический сигнал при определении ионов As(III) и Hg(II);

оценить диапазон линейности, предел обнаружения и предел количественного определения ионов As(III) и Hg(II) с использованием разработанного электрода;

оценить метрологические характеристики разработанного модифицированного электрода и обосновать его аналитические возможности при определении микроколичеств ионов мышьяка(III) и ртути(II).

Объектами исследования являются ионы As(III) и Hg(II), оксид графена, тиомочевина, графитовый электрод, модифицированный оксидом графена/тиомочевиной, модельные растворы, а также образцы природных и техногенных вод.

Предметами исследования являются структура поверхности и электрохимические свойства графитового электрода, модифицированного оксидом графена/тиомочевиной, процессы накопления и окисления ионов As(III) и Hg(II) на поверхности электрода, оптимальные условия их инверсионно-вольтамперометрического определения и аналитико-метрологические характеристики метода.

Методы исследования. Инверсионная вольтамперометрия, циклическая вольтамперометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия (SEM), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDS), ИК-спектральный анализ, спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP) и рентгенофлуоресцентный анализ.

Научная новизна результатов исследования:

впервые проведена функционализация оксида графена тиомочевиной и разработан графитовый электрод, модифицированный оксидом графена/тиомочевиной, предназначенный для инверсионно-вольтамперометрического определения ионов As(III) и Hg(II);

методами SEM–EDS и ИК-спектроскопии установлены слоисто-пористая структура поверхности разработанного электрода, его элементный состав и химические связи, образующиеся между функциональными группами оксида графена и тиомочевины, обоснована роль кислород-, азот- и серосодержащих активных центров модификатора в накоплении ионов As(III) и Hg(II);

проведено сравнительное изучение электрохимических свойств модификаторов на основе оксида графена, дитизона, L-цистеина, диэтилдитиокарбамата натрия и оксида графена/тиомочевины, доказано, что наиболее высокий аналитический сигнал ионов As(III) и Hg(II) наблюдается на электроде, модифицированном оксидом графена/тиомочевиной;

с использованием циклической вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии установлено, что площадь электроактивной поверхности модифицированного электрода составляет 0,1686 $см^2$ и почти в 2 раза превышает площадь поверхности немодифицированного электрода, а модификация способствует улучшению процессов переноса электронов и массопереноса на поверхности электрода;

впервые установлены оптимальные условия определения ионов As(III) и Hg(II) на графитовом электроде, модифицированном оксидом графена/тиомочевиной: буферный раствор Бриттона–Робинсона с pH 5,0–6,0, потенциал накопления –0,8 В и продолжительность накопления 140 секунд;

установлена линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации ионов As(III) в диапазоне 1,0–100 μг/л и ионов Hg(II) в

диапазоне 0,5–80 μг/л; доказано, что пределы их обнаружения составляют соответственно 0,18 и 0,07 μг/л, а пределы количественного определения – 0,55 и 0,22 μг/л;

установлены селективность, повторяемость результатов и стабильность разработанного модифицированного электрода, показано сохранение его аналитической активности в течение 36 дней при определении As(III) и 38 дней при определении Hg(II), разработанная методика рекомендована для определения ионов As(III) и Hg(II) в образцах природных, сточных и промышленных вод.

Ниже приведены практические результаты исследования:

установлены рациональные условия изготовления графитового электрода, модифицированного оксидом графена/тиомочевиной, для определения ионов As(III) и Hg(II), а также его применения в инверсионно-вольтамперометрическом анализе;

разработана методика предварительного накопления и количественного определения ионов As(III) и Hg(II) на поверхности разработанного электрода; установлено, что пределы обнаружения составляют соответственно 0,18 и 0,07 μг/л, а линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации наблюдается в диапазонах 1,0–100 и 0,5–80 μг/л;

разработанная методика применена для определения ионов As(III) и Hg(II) в пробах речных, подземных и сточных вод, а также вод промышленных зон; возможность её практического применения оценена на основании результатов анализа модельных растворов и реальных проб.

Достоверность результатов исследований обоснована сравнительным анализом, проведённым в соответствии с общепринятыми стандартами, применением метода добавок и метода “введено–найдено”, а также сопоставлением со стандартными образцами. Полученные результаты обработаны методами математической статистики и подтверждены рентгенофлуоресцентным анализом и спектрометрией с индуктивно связанной плазмой.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования определяется изучением структуры поверхности, функциональных групп и электрохимических свойств графитового электрода, модифицированного оксидом графена/тиомочевиной, сравнительной оценкой влияния различных модификаторов на аналитический сигнал ионов As(III) и Hg(II), установлением влияния состава фонового электролита, среды раствора, потенциала и продолжительности накопления при их инверсионно-вольтамперометрическом определении, а также интерпретацией полученных результатов на основе современных физико-химических и электрохимических методов анализа. Полученные результаты расширяют научные представления об управлении аналитическими характеристиками графитовых электродов посредством их модификации.

Практическая значимость результатов исследования определяется разработкой графитового электрода, модифицированного композицией оксид

графена/тиомочевина, для определения ионов As(III) и Hg(II), а также инверсионно-вольтамперометрической методики, основанной на его применении, оценкой её аналитико-метрологических характеристик и использованием при анализе проб природных и техногенных вод.

Внедрения результатов исследования.

На основе результатов исследований по разработке инверсионно-вольтамперометрической методики определения ионов As(III) и Hg(II) в различных образцах воды с применением новых модифицированных электрохимических сенсоров:

метод инверсионно-вольтамперометрического определения ионов As(III) и Hg(II) с использованием модифицированных электрохимических сенсоров апробирован в Национальной референс-лаборатории Комитета санитарно-эпидемиологического благополучия и общественного здоровья при Министерстве здравоохранения Республики Узбекистан (справка Комитета санитарно-эпидемиологического благополучия и общественного здоровья при Министерстве здравоохранения Республики Узбекистан от 21 февраля 2026 года №03-21/1969). В результате разработанный метод позволил определять ионы As(III) и Hg(II) с высокой чувствительностью и селективностью в реальных образцах воды сложного состава в присутствии различных посторонних ионов;

метод определения ионов As(III) и Hg(II) применён в Центральной заводской лаборатории предприятия “Мубарекский газоперерабатывающий завод” АО “Узбекнефтегаз” Республики Узбекистан (справка предприятия “Мубарекский газоперерабатывающий завод” АО “Узбекнефтегаз” Республики Узбекистан от 1 июня 2026 года №06-1720). В результате обеспечена возможность высокочувствительного определения ионов As(III) и Hg(II) в технологической воде, содержащей ионы различных элементов.

Апробация результатов исследования. Результаты настоящего исследования доложены и обсуждены на 11 научно-практических конференциях, в том числе на 4 международных и 7 республиканских конференциях.

Объявление результатов исследования.

По теме диссертации опубликовано 20 научных работ, из них 9 научных статей в изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций доктора философии (PhD), в том числе 5 статей в республиканских и 4 статьи в зарубежных журналах.

Размер и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, анализа и обсуждения результатов, заключения и списка использованной литературы. Объём диссертации составляет 120 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснованы актуальность и необходимость темы

диссертации, определены цель и задачи исследования, представлены объект и предмет исследования, показано соответствие работы приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан. Кроме того, изложены научная новизна и практические результаты исследования, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыта их теоретическая и практическая значимость. Приведены сведения о внедрении результатов исследования, опубликованных работах и структуре диссертации.

В первой главе диссертации **«Определение ионов мышьяка и ртути физико-химическими методами (обзор литературы)»** обобщены существующие методы и результаты определения ионов мышьяка и ртути с использованием различных модифицированных электрохимических сенсоров, а также вольтамперометрического определения ионов тяжёлых и токсичных металлов в различных объектах. В данной главе систематизированы сведения о фоновых электролитах различной природы, анодной инверсионной вольтамперометрии, визуально-тестовых методах, а также о применении оптических и электрохимических сенсоров. Кроме того, проведён анализ оптических, электрохимических и других современных физико-химических методов определения ионов мышьяка и ртути в природных и сточных водах различных регионов.

Систематизированы результаты определения ионов тяжёлых и токсичных металлов в различных объектах. Отмечено, что в научной литературе недостаточно представлены сведения об инверсионно-вольтамперометрическом определении ионов мышьяка и ртути на электроде, модифицированном композицией на основе оксида графена и тиомочевины.

Во второй главе диссертации **«Приборы и реактивы, используемые для определения ионов мышьяка и ртути, а также методы приготовления растворов»** описаны применяемые приборы и оборудование, методики приготовления стандартных и рабочих растворов ионов мышьяка и ртути, а также органических реагентов, этапы модифицирования рабочих электродов, методы определения ионов и оценки точности полученных результатов.

Известно, что свойства модифицированного твердотельного электрохимического сенсора прежде всего зависят от соотношения компонентов, входящих в состав углеродной пасты. В связи с этим были приготовлены смеси с различными массовыми соотношениями графитового порошка, воска и модификатора. Установлено, что с увеличением содержания графита в смеси повышается электропроводность электрохимического сенсора, что обусловило необходимость определения оптимального соотношения компонентов.

В ходе исследования для определения ионов мышьяка(III) и ртути(II) разработан графитовый электрод, модифицированный композицией оксид графена/тиомочевина (GO/TM). Оптимизированы состав рабочего электрода и содержание модификатора, изучены их влияние на аналитический сигнал, а также селективность и стабильность электрода.

В качестве основного материала электрода был выбран графит. Графит

за счёт системы делокализованных π-электронов ускоряет процессы электронного обмена и обеспечивает стабильное формирование окислительно-восстановительных сигналов. Высокая электропроводность, химическая инертность и развитая поверхность графита усиливают адсорбцию и предварительное концентрирование ионов аналитов. Поэтому графит используется в качестве оптимальной основы для определения ионов As(III) и Hg(II).

В состав электрода был введён модификатор, селективно взаимодействующий с ионами As(III) и Hg(II). Для этой цели использовали оксид графена, функционально модифицированный тиомочевиной. Данный модификатор за счёт донорных атомов N, S и O селективно удерживает ионы As(III) и Hg(II) на поверхности электрода и обеспечивает возможность их предварительного концентрирования. Проведена сравнительная оценка различных модификаторов: дитизона, L-цистеина, диэтилдитиокарбамата натрия, оксида графена и оксида графена/тиомочевины. Результаты показали, что модификатор оксид графена/тиомочевина обеспечивает наиболее высокую интенсивность сигнала, селективность и стабильность по отношению к ионам As(III) и Hg(II) (таблица 1).

Таблица 1

Общее сравнение модификаторов

Модификатор	As(III), μA	Hg(II), μA	Среднее S, %	Среднее B, %
Дитизон	5,9	6,4	86,5	81,5
L-цистеин	6,8	7,5	91,3	85,3
Диэтилдитиокарбамат натрия	7,6	8,2	89,3	88,0
Оксид графена	9,3	9,8	93,7	95,5
Оксид графена/тиомочевина	12,4	13,1	97,5	98,3

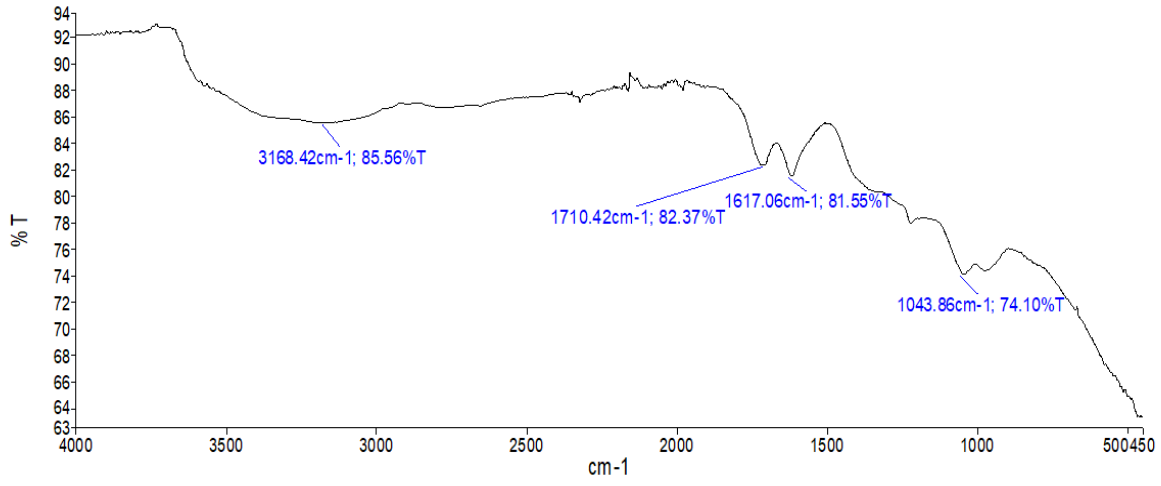


Рисунок 1. ИК-спектр оксида графена

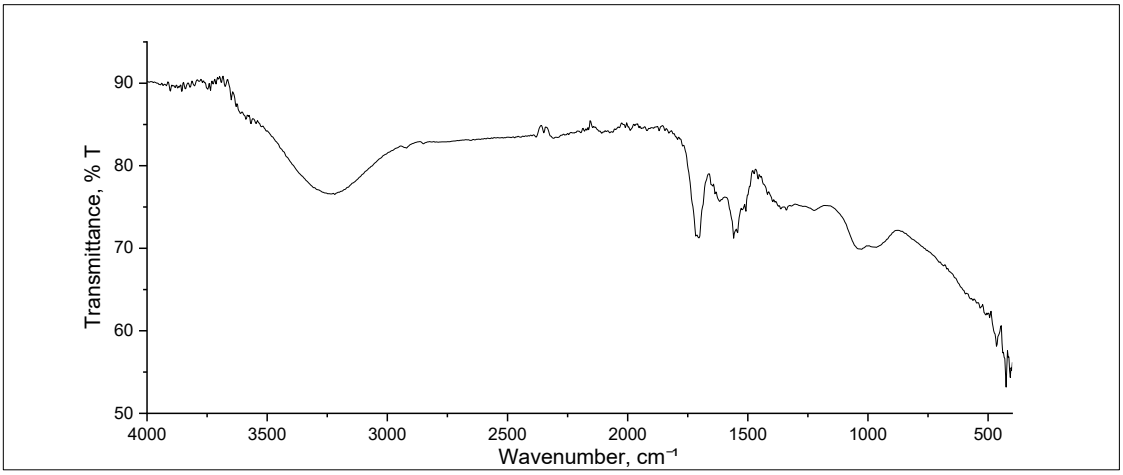


Рисунок 2. ИК-спектр модификатора оксид графена/тиомочевина

Процесс модифицирования начинался с синтеза оксида графена по методу Хаммерса и завершался его функционализацией тиомочевиной (рис. 3.1–3.2). Полученный модификатор закрепляли на электроактивной поверхности электрода, что обеспечивало селективное связывание ионов As(III) и Hg(II). Результаты ИК-спектроскопического анализа подтвердили успешное проведение модифицирования и наличие в составе модификатора функциональных групп –OH, C=O, –NH, C–N, связей, характерных для амидных групп, а также фрагментов N–C=S. Установлено, что указанные функциональные группы способствуют эффективному комплексообразованию с ионами As(III) и Hg(II) на поверхности электрода и повышению аналитического сигнала.

Содержание модификатора оказывало непосредственное влияние на величину пикового тока ионов As(III) и Hg(II), а также на селективность и стабильность электрода. Оптимальное содержание модификатора оксид графена/тиомочевина составило 20%, обеспечивая пиковые токи 12,37 мкА для As(III) и 13,16 мкА для Hg(II), а также показатели селективности и стабильности на уровне 96,7–97,3%.

Таблица 2

Влияние содержания модификатора оксид графена/тиомочевина на свойства рабочего электрода

Содержание модификатора, %	Ip As(III), мкА	Ip Hg(II), мкА	Селективность, %	Стабильность, %
5	5,76	6,28	83,7	78,9
10	8,43	9,12	89,1	85,6
15	10,86	11,74	93,8	92,4
20	12,37	13,16	96,7	97,3
25	11,58	12,21	94,6	93,9
30	9,94	10,68	90,8	88,2

Температура модифицирования также оказала существенное влияние на аналитические свойства электрода. В интервале 25–60 °C наблюдалось увеличение аналитического сигнала, при этом максимальное значение было

достигнуто при 60 °C: для As(III) – 12,39 мкА, для Hg(II) – 13,14 мкА; селективность составила 96,9%, стабильность – 97,4%.

Таблица 3

Влияние температуры модифицирования на аналитические свойства рабочего электрода

Температура, °C	Ip As(III), мкА	Ip Hg(II), мкА	Селективность, %	Стабильность, %
25	7,48	8,03	86,8	83,4
30	8,12	8,69	87,6	84,7
35	8,76	9,38	89,2	86,5
40	9,57	10,24	90,7	88,6
45	10,34	10,96	92,5	90,8
50	11,02	11,82	94,1	92,7
55	11,76	12,48	95,8	95,6
60	12,39	13,14	96,9	97,4
65	12,03	12,72	95,7	96,1
70	11,46	12,08	94,2	93,6
75	10,72	11,41	91,8	90,9
80	9,86	10,57	89,6	88,4

При более высоких температурах наблюдалось снижение сигнала, что объясняется частичной агрегацией поверхности электрода и уменьшением активности донорных групп.

Таблица 4

Влияние состава фонового электролита на аналитический сигнал

№	Фоновый электролит	Изученный диапазон концентраций или pH	Оптимальная концентрация и pH	I_p (As), μA	I_p (Hg), μA
1	HCl	0,010–0,100 моль/л	0,050 моль/л	8,6	9,2
2	HNO_3	0,010–0,100 моль/л	0,050 моль/л	8,1	8,8
3	H_2SO_4	0,005–0,050 моль/л	0,020 моль/л	7,8	8,4
4	NaCl	0,050–0,200 моль/л	0,100 моль/л	9,0	9,6
5	KCl	0,050–0,200 моль/л	0,100 моль/л	9,3	9,9
6	$NaNO_3$	0,050–0,200 моль/л	0,100 моль/л	8,9	9,5
7	KNO_3	0,050–0,200 моль/л	0,100 моль/л	9,1	9,7
8	Ацетатный буфер	pH 3,6–5,6	pH 4,5–5,0	10,8	11,6
9	Фосфатный буфер	pH 5,8–8,0	pH 6,0	10,1	10,9
10	Британ–Робинсоновский буфер	pH 3,0–11,0	pH 5,0–6,0	12,4	13,1

При анализе полученных вольтамперограмм установлено, что пиковый ток увеличивался для As(III) с 6,1 мкА до 13,2 мкА, а для Hg(II) – с 16,7 мкА до 30,3 мкА. Разделение между пиками ΔE увеличилось с 0,11 В до 0,24 В, что

повышает возможность одновременного определения двух ионов в одной системе.

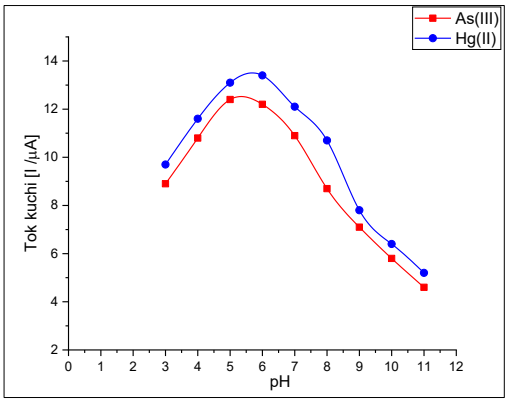


Рисунок 3. Влияние pH раствора на аналитический сигнал

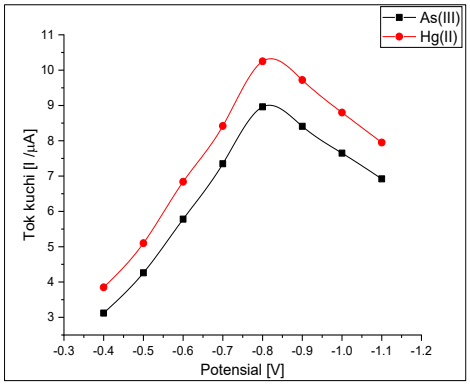


Рисунок 4. Влияние потенциала накопления на ток инверсионного пика ионов As(III) и Hg(II)

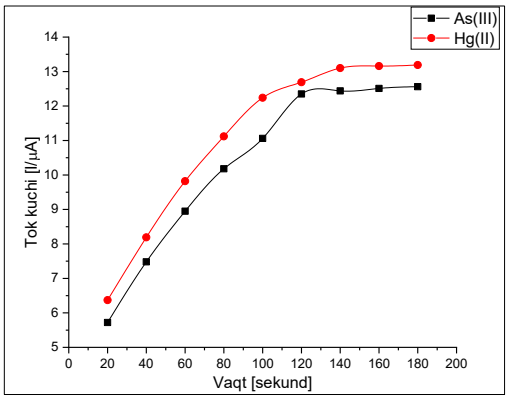


Рисунок 5. Влияние времени накопления на аналитический сигнал ионов As(III) и Hg(II)

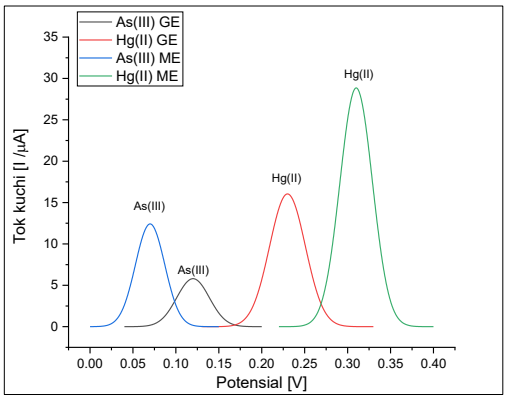


Рисунок 6. Инверсионные вольтамперограммы ионов As(III) и Hg(II) на обычном графитовом электроде и электроде, модифицированном оксидом графена/тиомочевиной

В качестве фонового электролита при оптимизированных условиях измерения выбран буферный раствор Бриттона–Робинсона с pH 5–6. Потенциал накопления составил −0,8 В, продолжительность накопления – 120 с для As(III) и 140 с для Hg(II). При выбранных параметрах обеспечивались максимальная адсорбция ионов As(III) и Hg(II) на поверхности электрода и формирование максимального электроаналитического сигнала. В ходе измерений аналитические сигналы характеризовались максимальной интенсивностью и стабильностью, а чувствительность электрода, повторяемость и точность результатов достигали оптимальных значений. Вместе с тем указанные условия обеспечивали эффективную работу модифицированного электрода при анализе различных образцов воды, высокую чувствительность и селективность определения ионов As(III) и Hg(II).

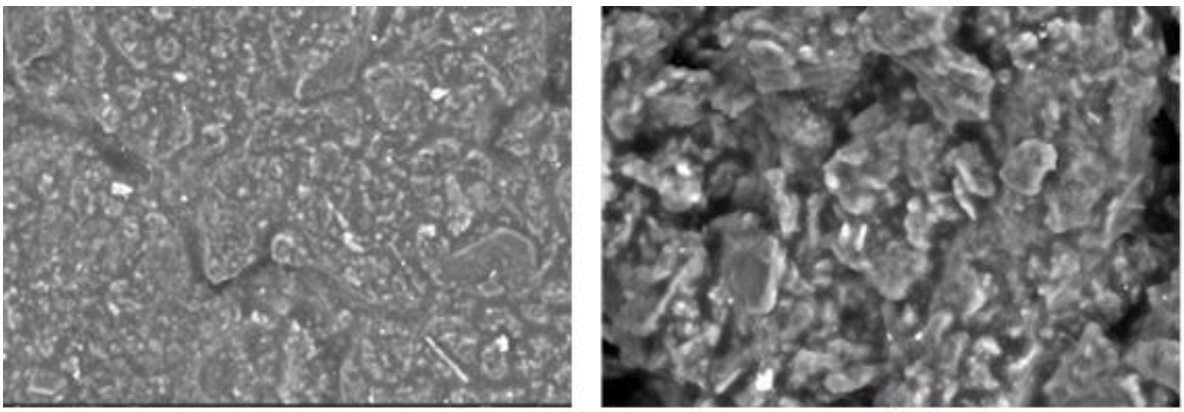


Рисунок 7. А – СЭМ-изображение поверхности обычного графитового электрода; Б – СЭМ-изображение поверхности электрода, модифицированного GO/TM

Морфология поверхности электрода и его элементный состав были подробно оценены методами СЭМ и ЭДС. На электроде с нанесённым модификатором наблюдалась слоистая, пористая и неоднородная структура поверхности, что свидетельствует об увеличении числа активных центров. ЭДС-анализ подтвердил наличие элементов C, O, N, P и S, что указывает на эффективное закрепление модификатора на поверхности электрода и его способность селективно удерживать ионы As(III) и Hg(II). Вместе с тем морфологические особенности способствуют повышению чувствительности и аналитической эффективности электрода.

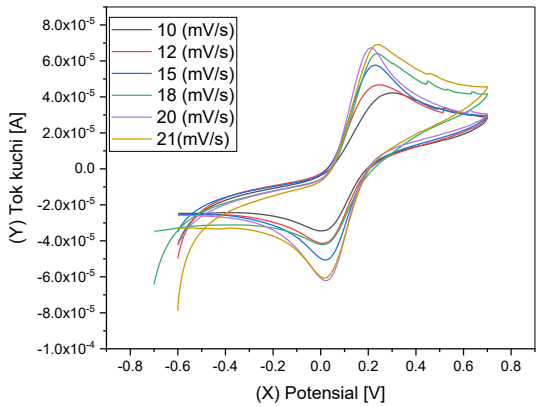


Рисунок 8. Циклические вольтамперограммы редокс-системы $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ на модифицированном электроде при различных скоростях сканирования

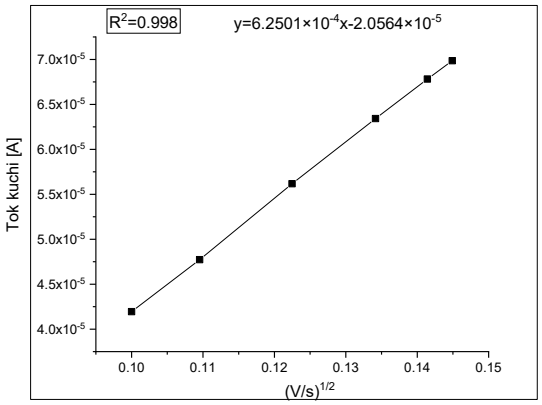


Рисунок 9. График зависимости анодного пикового тока от квадратного корня скорости сканирования

Электроактивная поверхность модифицированного электрода была определена методом циклической вольтамперометрии в редокс-системе $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$, что позволило оценить активную область электрода, участвующую в процессах электронного переноса. Расчёты, выполненные на основе уравнения Рэндлса–Шевчика, показали, что электроактивная площадь электрода составляет A = 0,1686 см^2, что значительно выше по сравнению с

немодифицированным графитовым электродом. Данный результат отражает эффективно расширенную микропористую структуру поверхности электрода и ускорение процесса переноса электронов. Кроме того, модифицированный электрод обеспечивает возможность высокочувствительного и точного определения ионов As(III) и Hg(II), что подтверждает его применимость при анализе реальных проб воды и аналитическую стабильность. Полученные данные служат важным параметром при оценке морфологических и электрохимических свойств электрода.

С помощью электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) были проанализированы диаграммы Найквиста для оценки процессов переноса заряда на границе раздела электрод–раствор. Сопоставление полученных данных позволило оценить влияние модификации поверхности графитового электрода на сопротивление переносу заряда и охарактеризовать изменения его электрохимических свойств.

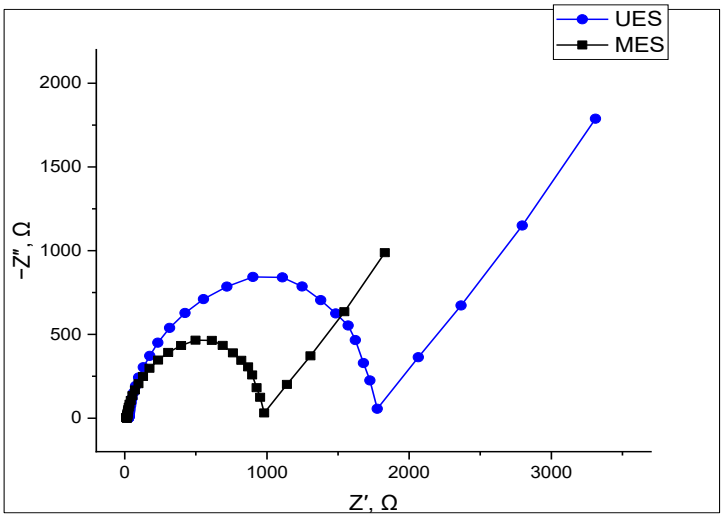


Рисунок 10. Диаграмма Найквиста модифицированного электрода на основе графита

Наличие полукруга указывает на протекание процесса переноса заряда, а линейный участок в области низких частот свидетельствует об участии диффузионных процессов. Сопротивление раствора было определено как Rs = 61 Ω, а сопротивление переноса заряда – как R_{ct} = 925 Ω.

Разработанный модифицированный графитовый электрод был испытан на селективность при определении ионов As(III) и Hg(II) в присутствии различных посторонних ионов.

Эксперименты показали, что для ионов Hg(II) наиболее выраженное мешающее влияние наблюдалось в присутствии ионов Cu(II); влияние других ионов Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{2+}, Cl^{-} – было минимальным. Найденные значения Hg(II) находились в пределах 13,92–14,96 μг/л.

Для ионов As(III) наиболее выраженное мешающее влияние наблюдалось в условиях присутствия ионов Cu(II) и Fe(III); влияние других ионов было относительно незначительным. Найденные значения As(III) находились в пределах 18,42–19,94 μг/л.

Таблица 5

Влияние мешающих ионов при определении иона Hg(II)

($C_{Hg(II)}$=15 μг/л, фон: буфер Бриттона–Робинсона, pH=5,0–6,0, 2,5 μA, $E_{нак}$=−0,8 В, $t_{нак}$=140 с.)

[Hg]:[X]	Найдено Hg, μg/l	n	S	Sr
Hg:Cu(II) 1:20	13,92 ± 3,17	5	2,55	0,183
Hg:Cd(II) 1:50	14,90 ± 0,47	5	0,38	0,026
Hg:Pb(II) 1:25	14,79 ± 0,59	5	0,47	0,032
Hg:Zn(II) 1:100	14,96 ± 0,42	5	0,34	0,023
Hg:Fe(III) 1:10	14,87 ± 0,54	5	0,44	0,029
Hg:Ni(II) 1:30	14,88 ± 0,53	5	0,42	0,028
Hg:Co(II) 1:30	14,84 ± 0,57	5	0,46	0,031
Hg:Mn(II) 1:80	14,91 ± 0,61	5	0,49	0,033
Hg:Cr(III) 1:20	14,73 ± 0,69	5	0,56	0,038
Hg:Cl^- 1:300	14,76 ± 0,66	5	0,53	0,036

Таблица 6

Влияние мешающих ионов при определении иона As(III)

($C_{As(III)}$=20 μг/л, фон: буфер Бриттона–Робинсона, pH=5,0–6,0, 2,5 μA, $E_{нак}$=−0,8 В, $t_{нак}$=120 с.)

[As]:[X]	Найдено As, μg/l	n	S	Sr
As:Cu(II) 1:5	18,64 ± 3,61	5	2,91	0,156
As:Pb(II) 1:30	19,84 ± 0,70	5	0,56	0,028
As:Hg(II) 1:10	19,58 ± 0,91	5	0,73	0,037
As:Cd(II) 1:50	19,92 ± 0,63	5	0,51	0,026
As:Zn(II) 1:80	19,88 ± 0,74	5	0,60	0,030
As:Fe(III) 1:20	18,42 ± 3,74	5	3,01	0,163
As:Ni(II) 1:30	19,82 ± 0,72	5	0,58	0,029
As:Co(II) 1:30	19,76 ± 0,78	5	0,63	0,032
As:Mn(II) 1:70	19,94 ± 0,81	5	0,65	0,033
As:Cl^- 1:250	19,48 ± 1,02	5	0,82	0,042

Разработанный модифицированный электрод был применён для анализа модельных смесей с целью оценки влияния посторонних ионов на результаты определения As(III) и Hg(II). При этом сопоставляли внесённые и найденные концентрации определяемых компонентов, что позволило оценить аналитические возможности электрода в многокомпонентных растворах. Анализ показал, что электрод позволяет точно и стабильно определять исследуемые ионы даже в средах сложного состава, содержащих несколько сопутствующих компонентов. При оценке совместного влияния посторонних ионов наибольшее мешающее воздействие наблюдалось в смесях, содержащих ионы Cu(II), Fe(III), Pb(II), Hg(II) и Cl^-. Тем не менее найденные концентрации мышьяка и ртути существенно не отличались от внесённых значений, составлявших соответственно 20 и 15 μг/л.

Испытания на модельных смесях позволили оценить применимость разработанной методики при усложнении состава анализируемой среды и

послужили основой для её последующего использования при анализе реальных образцов воды. Полученные результаты подтвердили достаточную селективность модифицированного электрода и возможность его применения для определения ионов As(III) и Hg(II) в многокомпонентных растворах.

Таблица 7

Результаты определения иона As(III) в модельных смесях

($C_{As(III)}$=20 μг/л, фон: буфер Бриттона–Робинсона, pH=5,0–6,0, 2,5 μA, $E_{нак}$=−0,8 В, $t_{нак}$=120 с.)

Ион	Концентрация компонентов в пробе и состав смеси, μg/l	Найдено иона, μg/l	n	S	Sr
As(III)	As(20) + Cd(20) + Pb(100)	19,57 ± 0,42	5	0,368	0,019
	As(20) + Ni(10) + Co(5)	19,56 ± 0,26	5	0,224	0,011
	As(20) + Ni(15) + Co(20)	19,54 ± 0,30	5	0,262	0,013
	As(20) + Zn(150) + Pb(30)	19,60 ± 0,37	5	0,325	0,017
	As(20) + Zn(200) + Pb(100)	19,53 ± 0,41	5	0,356	0,018
	As(20) + Pb(150) + Zn(50) + Ni(20)	19,52 ± 0,47	5	0,408	0,021
	As(20) + Ni(50) + Zn(40) + Cu(30)	19,49 ± 0,49	5	0,426	0,022
	As(20) + Zn(80) + Pb(120)	19,59 ± 0,41	5	0,352	0,018
	As(20) + Cu(30) + Pb(50)	19,50 ± 0,49	5	0,423	0,022
	As(20) + Cu(30) + Hg(20) + Fe(50)	19,58 ± 0,55	5	0,480	0,024

Таблица 8

Результаты определения иона Hg(II) в модельных смесях

($C_{Hg(II)}$=15 μг/л, фон: буфер Бриттона–Робинсона, pH=5,0–6,0, 2,5 μA, $E_{нак}$=−0,8 В, $t_{нак}$=140 с.)

Ион	Концентрация компонентов в пробе и состав смеси, μg/l	Найдено иона, μg/l	n	S	S_r
Hg(II)	Hg(15) + Cr(40) + Cu(20)	14,57 ± 0,42	5	0,367	0,025
	Hg(15) + Cr(40) + Cd(10)	14,58 ± 0,38	5	0,332	0,023
	Hg(15) + Cr(20) + Pb(150)	14,57 ± 0,44	5	0,389	0,027
	Hg(15) + Cr(20) + Cd(20) + Cu(100)	14,56 ± 0,47	5	0,412	0,028
	Hg(15) + Cr(50) + Fe(150) + Mn(100)	14,57 ± 0,46	5	0,399	0,027
	Hg(15) + Cr(30) + Cd(20) + Cu(100) + Fe(300)	14,51 ± 0,54	5	0,470	0,032
	Hg(15) + Cu(50) + Pb(50) + Zn(100)	14,52 ± 0,47	5	0,407	0,028
	Hg(15) + Ni(40) + Co(40) + Mn(80)	14,48 ± 0,52	5	0,452	0,031
	Hg(15) + Fe(100) + Cl^-(5000)	14,51 ± 0,49	5	0,426	0,029
	Hg(15) + Cu(50) + Fe(150) + + Pb(100)	14,45 ± 0,57	5	0,493	0,034

Оценены линейные диапазоны, калибровочные зависимости и чувствительность методики. Для As(III) линейный диапазон составил 1,0–100, μг/л, калибровочное уравнение – Ip = 0,084C + 0,012, R^2 = 0,9986; для Hg(II) 0,5–80 μг/л, Ip = 0,126C + 0,009, R^2 = 0,9991. Пределы обнаружения (LOD) и количественного определения (LOQ) составили соответственно 0,18 и 0,55

μг/л для As(III), 0,07 и 0,22 μг/л для Hg(II). Полученные показатели свидетельствуют о высокой чувствительности модифицированного графитового электрода и линейности калибровочных зависимостей.

Для анализа отобраны пробы речной, подземной, сточной воды и воды промышленной зоны. Пробоподготовка включала мембранное фильтрование, при необходимости стабилизацию азотной кислотой и доведение pH до 5–6. Вольтамперометрические измерения проводили разработанным электродом в оптимизированных условиях.

В речной воде содержание обоих ионов было ниже LOD; в подземной воде концентрация As(III) составила 0,96 μг/л, Hg(II) – <LOD; в сточной воде – 1,52 и 0,28 μг/л, в воде промышленной зоны – 2,85 и 0,48 μг/л соответственно.

Таблица 9

Результаты определения ионов As(III) и Hg(II) в реальных пробах воды вольтамперометрическим методом

№	Проба	As(III), μг/л	Hg(II), μг/л
1	Речная вода	<LOD	<LOD
2	Подземная вода	0,96	<LOD
3	Сточная вода	1,52	0,28
4	Вода промышленной зоны	2,85	0,48

Методом «введено–найдено» оценена степень извлечения As(III) и Hg(II) в пробах воды, составившая соответственно 98,0–102,8% и 97,6–102,4% при $S_r < 0,05$ во всех случаях (таблица 10). Близость степени извлечения к 100% и низкие значения S_r свидетельствуют об удовлетворительной правильности и повторяемости результатов, подтверждая применимость разработанной методики для количественного определения As(III) и Hg(II) в исследованных пробах воды.

Таблица 10

Результаты определения ионов As(III) и Hg(II) в реальных пробах воды методом «введено–найдено»

Проба	Ион	Первонаначально найден, μg/l	Введено, μг/л	Найдено, μг/л	Recovery, %	n	S	Sr
Речная вода	As(III)	<LOD	20,0	19,6	98,0	5	0,43	0,022
	Hg(II)	<LOD	5,00	4,90	98,0	5	0,09	0,018
Подземная вода	As(III)	0,96	20,0	20,9	99,7	5	0,56	0,027
	Hg(II)	<LOD	5,00	4,95	99,0	5	0,11	0,022
Сточная вода	As(III)	1,52	20,0	21,3	98,9	5	0,49	0,023
	Hg(II)	0,28	5,00	5,16	97,6	5	0,16	0,031
Вода промышленной зоны	As(III)	2,85	20,0	23,4	102,8	5	0,67	0,029
	Hg(II)	0,48	5,00	5,60	102,4	5	0,14	0,025

Было выполнено сопоставление полученных результатов с данными методов ICP и РФА. Вольтамперометрический метод показал хорошее соответствие результатам ICP при определении ионов As(III) и Hg(II), тогда

как РФА использовался в качестве вспомогательного подтверждающего метода (таблица 11).

Таблица 11

Сопоставление результатов определения ионов мышьяка и ртути в реальных пробах воды с результатами ICP и РФА

Проба	Ион	Вольтамперометрический метод, μг/л	ICP, μг/л	РФА, μг/л	Разница относительно ICP, %	Разница относительно РФА, %
Речная вода	As(III)	<LOD	<LOD	<LOD	–	–
	Hg(II)	<LOD	<LOD	<LOD	–	–
Подземная вода	As(III)	0,96	1,02	1,08	5,88	11,11
	Hg(II)	<LOD	<LOD	<LOD	–	–
Сточная вода	As(III)	1,52	1,57	1,64	3,18	7,32
	Hg(II)	0,28	0,29	0,31	3,45	9,68
Вода промышленной зоны	As(III)	2,85	2,92	3,04	2,40	6,25
	Hg(II)	0,48	0,50	0,52	4,00	7,69

Таким образом, результаты, полученные при анализе реальных проб воды, показали достаточную чувствительность, воспроизводимость и достоверность разработанного электрода и вольтамперометрического метода для практического применения. Содержание ионов As(III) и Hg(II) возрастало в последовательности: речная вода < подземная вода < сточная вода < вода промышленной зоны, при этом наибольшие значения были зарегистрированы в водах промышленной зоны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены научные основы разработки модифицированного электрода на основе графита для инверсионно-вольтамперометрического определения ионов мышьяка(III) и ртути(II). Электропроводность, химическая стабильность и пригодность графитовой основы для протекания электрохимических процессов послужили основанием для её выбора в качестве основы модифицированного рабочего электрода.

2. Проведена сравнительная оценка аналитической эффективности различных модификаторов для рабочего электрода на основе графита. Полученные результаты показали, что композиция оксид графена/тиомочевина обеспечивает наибольшую величину тока, селективность и стабильность при определении ионов As(III) и Hg(II). В связи с этим композиционный модификатор оксид графена/тиомочевина выбран в качестве оптимального активного компонента.

3. Оптимизированы состав и условия изготовления модифицированного электрода. В качестве оптимального выбран состав, включающий 65% графитового порошка, 20% модификатора оксид графена/тиомочевина и 15% тритолилфосфата. Установлено, что оптимальная температура процесса модификации составляет 60 °C. Результаты ИК-спектрального анализа, SEM и EDS подтвердили образование модификатора и

его формирование на поверхности электрода. По данным циклической вольтамперометрии с использованием уравнения Рэндлса–Шевчика оценена площадь электроактивной поверхности, а методом электрохимической импедансной спектроскопии на основании диаграмм Найквиста установлено снижение сопротивления переносу заряда.

4. Изучено влияние типа фонового электролита, pH раствора, потенциала и продолжительности накопления на аналитический сигнал при определении ионов As(III) и Hg(II). В качестве оптимальных условий выбраны универсальный буферный раствор Бриттона-Робинсона с pH 5,0–6,0, потенциал накопления –0,8 В и продолжительность накопления 120 секунд для мышьяка и 140 секунд для ртути. Установлено, что в данных условиях обеспечиваются высокая интенсивность, стабильность и повторяемость аналитического сигнала.

5. С использованием разработанного модифицированного электрода оценены диапазоны линейности, пределы обнаружения и пределы количественного определения ионов As(III) и Hg(II). Диапазон линейности для ионов As(III) составил 1,0–100 μг/л, а для ионов Hg(II) 0,5–80 μг/л. Пределы обнаружения составили 0,18 μг/л для As(III) и 0,07 μг/л для Hg(II), а пределы количественного определения - соответственно 0,55 и 0,22 μг/л.

6. Оценены метрологические характеристики и аналитические возможности разработанного модифицированного электрода. Степень извлечения, установленная методом “введено-найдено”, составила 98,0–102,8% для As(III) и 97,6–102,4% для Hg(II), при этом значения относительного стандартного отклонения во всех случаях составили S_r<0,05. При анализе реальных образцов воды содержание As(III) и Hg(II) в речной воде оказалось ниже пределов обнаружения; в подземной воде содержание As(III) составило 0,96 μг/л, в сточной воде – 1,52 μг/л As(III) и 0,28 μг/л Hg(II), а в воде промышленной зоны – 2,85 μг/л As(III) и 0,48 μг/л Hg(II). Согласованность результатов вольтамперометрического определения с результатами спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP) и рентгенофлуоресцентного анализа подтвердила возможность применения разработанного метода для чувствительного, селективного и достоверного определения ионов As(III) и Hg(II) в реальных водных объектах.

THE SCIENTIFIC COUNCIL FOR AWARDING SCIENTIFIC DEGREES DSc.03/2025.27.12.K.01.13.M AT THE NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

BOKIEV KUDRAT SIROJIDDIN UGLI

DEVELOPMENT OF MODIFIED-GRAPHITE-BASED ELECTROCHEMICAL SENSORS FOR THE DETERMINATION OF ARSENIC AND MERCURY IONS

02.00.02 – Analytical chemistry

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

Tashkent - 2026

The title of the dissertation of Doctor of Philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Ministry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan under the number B2026.1.PhD/K1116.

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

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available on the website at www.ik-kimyo.nuu.uz and on the website of the "ZiyoNET" information-educational portal (www.ziyonet.uz).

Academic Supervisor:	**Ziyayev Dilshod Abdullayevich** Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor
Official opponents:	**Abduraxmonov Ergashboy** Doctor of Chemical Sciences, Professor
	Yaxshiyeva Zuxra Ziyatovna Doctor of Chemical Sciences, Professor
Leading organization:	Institute of General and Inorganic Chemistry

The defense of the dissertation will take place on "01" 12 2026 at "14^{00}" at the meeting of Scientific Council DSc.03/2025.27.12.K.01.13.M at the National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, Universitetical street, 4. Phone: (+99871) 227-12-24, Fax: (+99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail: ilmiy_kengash@nuu.uz).

The dissertation can be reviewed at the Information and Resource Center of the National University of Uzbekistan (registration number 299). (Address: 100174, Tashkent, University str., 4. Ph.: (998 71) 227-12-24); fax: (99871) 246-53-21, (99871) 246-02-24, e-mail: nauka@nuu.uz.

The abstract of the dissertation has been distributed on "20" 11 2026
(protocol at the register № 37 dated "18" 11 2026)

T.S.Kholikov
Chairman of the Scientific Council for awarding of the scientific degrees, Doctor of Chemical Sciences, Professor

U.U.Ruzmetov
Scientific Secretary of the Scientific Council for awarding the scientific degrees, Doctor of Chemical Sciences, Acting Professor

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

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The purpose of the research is to develop modified graphite-based electrochemical sensors for the determination of arsenic and mercury ions.

The objects of the research are As(III) and Hg(II) ions, graphene oxide, thiourea, a graphite electrode modified with graphene oxide/thiourea, model solutions, and samples of natural and technogenic waters.

The scientific novelty of the research:

for the first time, graphene oxide was functionalized with thiourea, and a graphite electrode modified with graphene oxide/thiourea was developed for the determination of As(III) and Hg(II) ions by stripping voltammetry;

SEM–EDS and infrared spectroscopy were used to establish the layered, porous surface structure and elemental composition of the developed electrode, as well as the chemical bonds formed between the functional groups of graphene oxide and thiourea. The role of oxygen-, nitrogen-, and sulfur-containing active sites in the modifier in accumulating As(III) and Hg(II) ions was substantiated;

the electrochemical properties of graphene oxide, dithizone, L-cysteine, sodium diethyldithiocarbamate, and graphene oxide/thiourea modifiers were comparatively investigated. The electrode modified with graphene oxide/thiourea was demonstrated to provide the highest analytical signals for As(III) and Hg(II) ions;

cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy established that the electroactive surface area of the modified electrode was 0.1686 cm^2, approximately twice that of the unmodified electrode, and that modification improved electron transfer and mass transport at the electrode surface;

for the first time, the optimal conditions for determining As(III) and Hg(II) ions using a graphite electrode modified with graphene oxide/thiourea were established: a Britton–Robinson buffer solution at pH 5.0–6.0, an accumulation potential of −0.8 V, and an accumulation time of 140 seconds;

a linear relationship between the analytical signal and concentration was established over the ranges of 1.0–100 μg/L for As(III) and 0.5–80 μg/L for Hg(II). The respective limits of detection were 0.18 and 0.07 μg/L, and the limits of quantification were 0.55 and 0.22 μg/L;

the selectivity, repeatability, and stability of the developed modified electrode were established. The electrode retained its analytical performance for 36 days for As(III) determination and 38 days for Hg(II) determination, and the developed procedure was recommended for determining As(III) and Hg(II) ions in natural, wastewater, and industrial water samples.

Implementation of research results. Based on the research findings concerning the development of a stripping voltammetric procedure for determining As(III) and Hg(II) ions in various water samples using newly developed modified electrochemical sensors:

the method for determining As(III) and Hg(II) ions by stripping voltammetry using modified electrochemical sensors was tested at the National Reference Laboratory of the Committee for Sanitary and Epidemiological Welfare and Public

Health under the Ministry of Health of the Republic of Uzbekistan (Certificate No.03-21/1969 dated 21 February 2026, issued by the Committee for Sanitary and Epidemiological Welfare and Public Health under the Ministry of Health of the Republic of Uzbekistan). The developed method enabled highly sensitive and selective determination of As(III) and Hg(II) ions in real water samples with complex matrices containing various interfering ions.

The method for determining As(III) and Hg(II) ions was applied at the Central Plant Laboratory of the Mubarek Gas Processing Plant of Uzbekneftegaz JSC, Republic of Uzbekistan (Certificate No.06-1720 dated 1 June 2026, issued by the Mubarek Gas Processing Plant of Uzbekneftegaz JSC, Republic of Uzbekistan). This enabled highly sensitive determination of As(III) and Hg(II) ions in process water containing ions of several other elements.

Structure and scope of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, a literature review, an experimental section, analysis and discussion of the results, conclusions, and a list of references. The dissertation comprises 120 pages.

E’LON QILINGAN ISHLARI RO‘YXATI
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS
I bo‘lim (I часть; part I)

1. Boqiyev Q.S., Sayfiyev M.N., Shamsiddinova G.Sh., Ziyayev D.A., Ruzmetov U.U. Determination of Hg(II) ion by inversion voltammetric method using graphite electrode modified with anthranilic acid // Uzbek Chemical Journal, 2024. – № 3. – P. 84–90. https://doi.org/10.5281/zenodo .22812130
2. Boqiyev Q.S., Nazarova M.Q., Sayfiyev M.N., Ziyayev D.A., Ixtiyarova G.A. Xitozan bilan modifikatsiyalangan uglerod pastali elektrod bilan qo‘rg‘oshin miqdorini aniqlash // O‘zMU xabarlari. – T., 2025. – № 3/1. –B. 284-287. https://doi.org/10.69617/nuuz.v3i3.1.7531
3. Boqiyev Q.S., Nazarova M.Q., Sayfiyev M.N., Ziyayev D.A. Stripping voltammetric determinationof arsenic ions using a grephite-based modfied electrochemical sensor // Uzbek Chemical Journal, 2025. – № 5. – P.87–93. https://doi.org/10.5281/zenodo.22812379
4. Boqiyev Q.S., Nazarova M.Q., Sayfiyev M.N., Ziyayev D.A. Modifikatsiyalangan grafit asosidagi elektrod bilan Co(II) ionini inversion-voltamperometrik aniqlash // O‘zMU xabarlari. – T., 2026. – № 1. –B. 429-432. https://doi.org/10.69617/nuuz.v3i3.1.11429
5. Boqiyev Q.S., Nazarova M.Q., Sayfiyev M.N., Ziyayev D.A. Determination of arsenic(III) and mercury(II) ions by stripping voltammetric method using a graphene oxide-based chitosan/thiourea nanoparticle-modified electrode // Uzbek Chemical Journal, 2026. – № 1. – P. 96–104. https://doi.org/10.5281/zenodo.22811101
6. Boqiyev Q., Sayfiyev M., Nazarova M., Ziyaev D., Ruzmetov U., Smanova Z. Stripping voltammetric determination of copper ions using a graphite-based electrochemical sensor modified with pyrocatechol violet // Chemical Review and Letters, 2025. Vol. 8, – № 3. – P. 517–526. https://www.chemrevlett.com/article_219807.html
7. Boqiyev Q., Sayfiyev M., Nazarova M., Ziyaev D., Madatov, U., Komilova C., Boshbekova G., Tursunqulov J., Khasanov S. Stripping voltammetric determination of zinc ions using a graphite-based electrochemical sensor modified with Alizarin Red S // Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2026. Vol. 418. – № 22. – P. 7667-7679. https://doi.org/10.1007/s00216-026-06770-1
8. Boqiyev Q.S., Sayfiyev M.N., Axmadjonov U.G., Abduqahhorova M.M., Ziyayev D.A. Inversion-voltamperometrics in determination of copper ions from soil importance of the method / AIP Conference Proceedings, 2022. – № 2432. – P. 1012-1015. https://doi.org/10.1063/5.0090655
9. Боқиев Қ.С., Зияев Д.А., Атакулова Н., Сайфиев М.Н., Ахмаджонов У.Г. Угольно-пастовые электроды, модифицированные различными органическими реагентами // Universum: Химия и биология: электрон.научн. журн., 2021. − № 10 (88). − С. 62-65. https://7universum.com/ru/nature/archive/item/12320

II bo‘lim (II часть; part II)

10. Boqiyev Q. S., Sayfiyev M. N., Ziyayev D. A., Ro‘zmetov U.O‘. Hg(II) ionini antranil kislota bilan modifikatsiyalangan grafit asosidagi elektrod yordamida inversion voltamperometrik usulda aniqlash / “Zamonaviy organik kimyo: yutuqlar, muammolar, yechimlar” mavzusidagi ilmiy-amaliy anjumani materiallari to‘plami. – Toshkent, 2024. – B. 125–126. https://doi.org/10.5281/zenodo.22812781

11. Boqiyev Q. S., Nazarova M.Q., Sayfiyev M.N., Ziyayev D.A. Grafit asosidagi modifikatsiyalangan elektrodlar yordamida temir va rux saqlagan dori vositalarini tahlil qilish. / “Abu Ali ibn Sino va zamonaviy farmasevtikada innovatsiyalar” mavzusidagi VIII Xalqaro ilmiy-amaliy Anjuman. – Toshkent, 2025. – B. 129-130. https://doi.org/10.5281/zenodo.22812934

12. Boqiyev Q. S., Nazarova M.Q., Sayfiyev M.N., Ziyayev D.A. Inversion voltamperometrik usul yordamida kadmiy ionini tabiiy suvlar tarkibidan aniqlashda fon elektrolitinig ta’siri. / “Kimyo va kimyoviy texnologiya sohalarining dolzarb muammolari va istiqbollari” Xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya. – Jizzax, 2025. – B. 957-959. https://doi.org/10.5281/zenodo.22813063

13. Boqiyev Q. S., Nazarova M.Q., Sayfiyev M.N., Ziyayev D.A. Vismut oksidi bilan modifikatsiyalangan grafit asosidagi sensor yordamida simob va mishyak ionlarini inversion voltamperometrik usulda aniqlash. / “Kimyo fanining muammolari, sanoat sohalariga tatbiqi va yashil texnologiyalar” mavzusidagi Xalqaro anjuman. – Namangan, 2025. – B. 1605-1607. https://doi.org/10.5281/zenodo.22813504

14. Boqiyev Q. S., Sayfiyev M. N., Nazarova M.Q., Ziyayev D.A. Determination of arsenic and mercury ions using modified electrodes based on graphite. / “Zamonaviy farmatsiyaning dolzarb muammolari va yechimlari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy anjuman to‘plami. –Toshkent, 2025. – B. 198-199. https://doi.org/10.5281/zenodo.22813585

15. Boqiyev Q. S., Nazarova M.Q., Sayfiyev M.N., Ziyayev D.A., Ro‘zmetov U.O‘. Atrof-muhit obyektlari tarkibidagi mishyak ionini modifikatsiyalangan elektrokimyoviy sensorlar yordamida inversion voltamperometrik aniqlash. / Xalqaro ilmiy-texnik konferensiya materiallari. – Termiz, 2025. – B. 234-236. https://doi.org/10.5281/zenodo. 22813745

16. 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, 2024. – P. 78. https://doi.org/10.5281/zenodo. 22813857

17. Boqiyev Q.S., Nazarova M.Q., Sayfiyev M.N., Ziyayev D.A. Sensitive determination of Hg(II) ions using graphite-based modified electrochemical sensors via stripping voltammetry. / Materials International Scientific Conference of Students and Young Scientists “FARABI ALEMI”. – Almaty, 2025. – P.375. https://doi.org/10.5281/zenodo. 22813946

18. 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, 2024. Vol. 3, Issue 1. – P. 275-278. https://doi.org/10.5281/zenodo.22814043

19. Boqiyev Q.S., Sayfiyev M.N., 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, 2024. – P. 129-132. https://doi.org/10.5281/zenodo.22814097

20. Boqiyev Q.S., Nazarova M.Q., Sayfiyev M.N., Ziyayev D.A. Development of modified graphite-based electrochemical sensors for the detection of iron ions in cosmetics / 2nd International conference MPC-2025: Modern Problems of Theoretical and Experimental Chemistry. – Baku, 2025. – P. 99-100. https://doi.org/ 10.5281/zenodo.22814159

Avtoreferat “O‘zbek kimyo” jurnali
tahririyatida tahrirdan o‘tkazildi.

SCAN ME

Bosishga ruxsat etildi: 16.11.2026-yil.
Bichimi 60x84 1/16 , “Times New Roman”
garniturada raqamli bosma usulida bosildi.
Shartli bosma tabog‘i 2,5. Adadi: 40. Buyurtma: №68.
Tel (33) 273 44 44.
Guvohnoma reestr № 1191485
“RENOVA PRINT” MCHJ nashriyotida bosildi.
Toshkent sh., Navnihol MFY,
Ismoil ota ko‘chasi, 42, 42/1-uy