

САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМӢ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
PhD.03/30.12.2019.К.02.05 РАҚАМЛИ ИЛМӢ КЕНГАШ

САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

НАРМАЕВА ГАВҲАР ЗАРИФОВНА

МОДИФИКАЦИЯЛАНГАН УГЛЕРОДЛИ ЭЛЕКТРОДЛАР
ЁРДАМИДА АНОРГАНИК ВА ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИК АНАЛИЗИ

02.00.02 - Аналитик кимё

КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Самарқанд - 2021

Фалсафа (PhD) доктори диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Нармаева Гавхар Зарифовна

Модификацияланган углеродли электродлар ёрдамида анорганик ва органик бирикмаларнинг вольтамперометрик анализи 3

Нармаева Гавхар Зарифовна

Вольтамперометрический анализ неорганических и органических соединений с использованием модифицированных углеродсодержащих электродов 21

Narmaeva Gavkhar Zarifovna

Voltammetric analysis of inorganic and organic compounds using modified carbon-containing electrodes..... 39

Элон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works 42

**САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
PhD.03/30.12.2019.К.02.05 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

НАРМАЕВА ГАВҲАР ЗАРИФОВНА

**МОДИФИКАЦИЯЛАНГАН УГЛЕРОДЛИ ЭЛЕКТРОДЛАР
ЁРДАМИДА АНОРГАНИК ВА ОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИК АНАЛИЗИ**

02.00.02 - Аналитик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси хузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2020.4.PhD/К327 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Самарқанд давлат университетиди бажарилган.
Диссертация автореферати уч тилда (Ўзбек, рус, инглиз (резюме)) илмий кенгаш веб – саҳифа-сида (www.samdu.uz) ва «Ziyounet» ахборот- таълим порталида (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар: Аронбаев Сергей Дмитриевич
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар: Султонов Марат Мирзаевич
кимё фанлари доктори, доцент
Қутлимуратова Нигора Ҳокимовна
кимё фанлари доктори, доцент

Етакчи ташкилот: ЎЗР ФА Умумий ва ноорганик кимё институти

Диссертация ҳимояси Самарқанд давлат университети хузуридаги PhD.03/30.12.2019.К.02.05 рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил « 07 » 07 соат 10⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 140104, Самарқанд ш., Университет хиебони, 15 уй, физика-кимё биноси, 3-қават, 305-хона Тел.: (+99866)239-11-40, факс: (+99866) 239-11-40; E-mail: devonxona@samdu.uz).

Диссертация билан Самарқанд давлат университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (35 рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 140104, Самарқанд ш., Университет хиебони, 15 уй. Ахборот-ресурс маркази. Тел.: (+99866) 239-11-51, E-mail: m_nasrullaeva@mail.ru).

Диссертация автореферати 2021 йил « 23 » 07 да тарқатилди.
(2021 йил « 23 » 07 даги 12 рақамли реестр баённомаси).



А.М. Насимов
Илмий даражалар берувчи
Илмий кенгаш раиси,
т.ф.д., профессор

Ш.М. Сайиткулов
Илмий даражалар берувчи
Илмий кенгаш котиби,
к.ф.и., доцент

Э.А. Абдурахманов
Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш қошидаги аналитик
кимё бўйича илмий семинар раиси,
к.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда вольтамперометрия (ВА) таҳлил усули сифатида, юқори сезувчанлиги, селективлиги, асбобларининг оддийлиги туфайли ушбу усул озик-овқат маҳсулотлари, биологик намуналар, фармацевтика препаратлар ҳамда атроф-муҳитнинг табиий ва техноген ифлосланишини анализ қилишда кенг қўлланиланилиши муҳим аҳамиятга эга ҳисобланади.

Жаҳонда ВА пайдо бўлганидан буён, усулни назарий ҳамда экспериментал манбалар билан бойитиш, ноорганик моддаларни таҳлил қилиш, оғир токсик металлларнинг ионларини аниқлаш бўйича илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада кимёвий ишлаб чиқаришнинг интенсивлашиши туфайли, доимий равишда ортиб бораётган бир қатор ифлослантирувчи ва органик моддаларни аниқлаш, хусусиятлари симобли электродга яқин бўлган янги, экологик тоза электродларни ишлаб чиқариш, органик ва ноорганик моддаларни вольтамперометрик аниқлаш усуллари яратиш, шунингдек, модификациялаш асосида ишчи электродларнинг хусусиятларини ўзгартириш натижасида ВА нинг имкониятларини сезиларли даражада кенгайтиришга алоҳида эътибор берилмоқда.

Мамлакатимизда кимё саноатида янги турдаги материаллар ишлаб чиқариш, жумладан янги электрод материалларини қидириш ва қўллаш, ўрганилаётган модификатор-реагентлар доирасини кенгайтириш ҳамда янги электрокимёвий сенсорлар яратиш соҳасида кенг қўламли илмий натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «Маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида, юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни янада жадаллаштириш, сифат жиҳатдан янги маҳсулот ва технологиятурларини ўзгартиришга»¹ қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу вазифаларни бажаришда вольтамперометриянинг аналитик имкониятларини кенгайтирадиган углерод-графит электродларининг сирт ёки ҳажмий модификациясига асосланган янги сенсорларни яратиш ва такомиллаштириш муҳим илмий аҳамиятга эга ҳисобланади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси” тўғрисидаги Фармони, 2018 йил 17 январдаги ПҚ-3479-сон “Мамлакат иқтисодиёт тармоқларини талаб қилинадиган маҳсулотлар ва хомашё турлари билан барқарор таъминлаш тўғрисида” ва 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сон “Ўзбекистон Республикаси кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни бажаришга ушбу диссертация муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикаси фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони

Республика фан ва технология ривожланишининг VII. “Кимёвий технология ва нанотехнологиялар” устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.

Вольтамперометрияда электродлар модификацияси ва уларни қўллаш тўғрисидаги илмий адабиётлар таҳлили кўрсатишича, маълумотларнинг тобора ошиб бориши, вольтамперометрик тадқиқот усулларининг имкониятлари доирасини кенгайтириш зарурати билан боғлиқдир. Деярли ҳар йили жаҳон нашриётида модификацияланган электродларни қўллаш тажрибалари ҳамда муаммоларига оид рус ва инглиз тилида катта ҳажмдаги нашрлар чоп қилинади.

Вольтамперометрия учун модификацияланган углеродли электродларни олиш ва улар асосида электрод сенсорлар яратиш бўйича тадқиқотлар Edwards G.A., Bergen A.J., Solak A.O., Eichorst L.R., Clark W.J., McCreery R.L. (все США), Goyal R., Bishnoi S., Shankar S. (Индия), Shahrokhian S., Karimi M., Khajehsharifi H., Somanibikai S., Kadir M., Kumar A. S. (Пакистан), Yao H., Sun Y., Lin X., Tang Y., Huang L., Song Y.R., Wu H., Chen X.X., Shao H.B (Китай), Badawy W.A., Ismail K.M., Medany S.S., Rezaei-Zarchi S. (Иран) томонидан амалга оширилган. Шу билан бир қаторда Х.З. Брайнина, А.Н. Козицина Н.Ю. Стожко. (УрФУ, Екатеринбург), Г.К. Будников, А.Г. Евтюгин, В.Н. Майстренко, Л.Г. Шайдарова (Приволжский ФУ, Казань), Ю.И. Карбаинов, Е.И. Короткова, Г. Н. Носкова (Томск техника университети), С.С. Ермаков (СПб университети), А.А. Карякин, А.И. Каменев (МДУ, Москва) каби рус олимлари томонидан амалга оширилган тадқиқотлар, ушбу соҳанинг ривожланишига ҳисса қўшган.

Уларнинг тадқиқотларида сирти ёки ҳажми модификацияланган углерод пастали электрод (СРЕ) яратилган ва органик ва биологик актив моддаларни аниқлаш учун қўлланилган бўлиб, электронларни юқори тезлик ва катта бўлмаган кучланишда ўтказилишини таъминлайдиган индикатор углеродли электродлар хусусиятлари ўзгартирилган.

Электроаналитик усулларнинг ривожланишига ўзбек олимлари ҳам катта ҳисса қўшдилар. Жумладан, органик токсикантлар, газлар ҳамда металлларни кулонометрик усулда аниқлашни ривожлантирган профессор Т.К. Хамракулов (СамДУ), ва асосий тадқиқот йўналиши анодли вольтамперометрия ва амперометрик титрлашни ривожига ўз ҳиссасини қўшган профессор А.М. Геворгян (ЎзМУ) ишларини тилга олиш лозим. Ушбу олимларнинг издошлари ва шогирдлари сифатида профессор А.М. Насимов, доцентлар З.Н. Нормуродов ва С.М. Васина, профессорлар З.А. Сманова ва З.З. Яхшиева каби тадқиқотчиларни келтиришимиз мумкин. Шу билан бир қаторда, инверсион вольтамперометрия ва коррозиянинг электрокимёвий жараёнларини ўрганиш бўйича профессор В.П. Гуронинг ишлари ҳам диққатга сазовордир.

Ўшбу ишларнинг барчаси, бир томондан, янги электрод материалларини ишлаб чиқариш, бошқа томондан эса, органик ва ноорганик моддаларни вольтамперометрик аниқлаш усулларини яратиш бўйича кенг ҳажмдаги манбалар мавжудлигидан далолат беради.

Диссертация тадқиқотининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги.

Диссертация тадқиқотлари Самарқанд Давлат Университетининг илмий-тадқиқотлар ишлари режасига мувофиқ ОТ-Ф6-02 “Табиий ва синтетик биопрепаратларнинг умумий антиоксидант фаоллигини аниқлаш учун вольтамперометрик усулларнинг амалий қўлланилиши ва назарий асосларини ишлаб чиқиш” мавзусидаги фундаментал лойиҳа доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади вольтамперометрия учун ҳажмий ёки сирт модификация усуллари орқали янги углеродли электродлар яратиш ва уларни органик ва анорганик моддалар анализига қўллашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

углеродли электродлар сирт юзасини висмут, симоб каби металл қопламалари ва ўтиш металлларнинг гексоцианоферратлари билан модификациялаш усулларини яратиш;

В гуруҳ витаминларига тегишли органик моддаларни аниқлаш учун углеродли электродларни металл оксиди, хусусан MnO_2 ва хингидрон билан ҳажмий модификациялаб, композит электродлар олиш шароитларини мақбуллаштириш;

вольтамперометрик анализ учун электродларнинг янги авлодини яратиш мақсадида углеродли композит электрод модификатори сифатида марганец (IV) оксид нанозаррачаларини олиш усулларини яратиш;

модификацияланган электродлар асосида оғир металл ионлари, водород пероксид ҳамда В гуруҳ витаминлари ва аскорбин кислотасини вольтамперометрия усули ёрдамида микродорий аниқлаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида модификацияланган углеродли электродлар, атроф-муҳит объектлари, озиқ-овқат маҳсулотлари, оқова сувлардаги оғир металл ионлари ҳамда фармацевтик препаратлар таркибидаги водород пероксид, B_2 , B_6 ва С витаминлари олинган.

Тадқиқотнинг предметини углеродли электродларни ҳар томонлама қулай (эргономик) модификациялаш имкониятларини яратиш ва уларни оғир металл ионлари ҳамда органик моддаларни вольтамперометрик аниқлашда апробация қилиш ташкил этган.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишини бажаришда вольтамперометрия, потенциометрия, ультрабинафша ва кўзга кўринувчи спектрофотометрия, сканерловчи электрон микроскопия, рентгенофазавий анализ, кимёвий ва статистик усулларидан фойдаланилган.

Ишнинг илмий янгиллиги қуйидагилардан иборат:

ҳар томонлама қулай (эргономик) кўмир-графитли электроднинг конструкцияси яратилган;

симоб, висмут, гексацианоферратлар ёрдамида сирт модификация ва марганец (IV) оксид, хингидрон иштирокида ҳажмий модификациялаш асосида яратилган углеродли электродлар сиртида борадиган оксидланиш- қайтарилиш жараёнларининг механизмлари аниқланган;

кўмир-графит кукуни сиртини оксидланиш-қайтарилиш реакциясидан олинган марганец (IV) оксиди нанозаррачалари билан модификациялаш имкониятлари аниқланган;

электродлар ёрдамида оғир металл ионлари ва бошқа ноорганик ва органик моддаларни вольтамперометрик аниқлаш услублари яратилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

вольтамперометрик анализ учун реагент-модификаторни тежаш орқали электрод сирти ёки ҳажмини турли реагентлар билан модификациясини амалга оширишга имкон берадиган, ҳар томонлама қулай бўлган янги электрод ишлаб чиқилган;

атроф - муҳит объектлари, озик-овқат маҳсулотлари таркибидаги кадмий, қўрғошин, мис ионлари, шунингдек, фармацевтик препаратларидаги водород пероксид, В гуруҳ витаминлари ва аскорбин кислотани вольтамперометрик аниқлаш методикаси ишлаб чиқилган;

фармацевтик препаратлар таркибидан рибофлавинни (витамин В₂) вольтамперометрик аниқлашнинг валидацияси амалга оширилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Олинган натижаларнинг ишончлилиги кимёвий, физик-кимёвий (вольтамперометрия, оптик ва флуоресцент спектроскопия, потенциометрия) ва физик (сканерловчи электрон микроскопия, рентген дисперсион анализ) усулларда асосланган. Шунингдек, $P \geq 0,95$ да статистик анализ ёрдамида тегишли математик моделлар тузиш орқали (модель, эталон ва реал наъмуналарда, “қўшимчалар усули”, “киритилди-топилди”, t-Стьюдент ва F-Фишер меъзонлари) натижаларнинг тўғрилиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шундан иборатки, углеграфит электродларни модификациялаш методологияси ривожлантирилганлиги, ноорганик ва органик моддаларнинг микро ва нано миқдорини аниқлашда вольтамперометрик усулларнинг аналитик имкониятларининг кенгайтирилганлиги, шунингдек, электродларнинг аналитик сигнални ҳосил қилиш шароитлари ва механизмларининг аниқланганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти модификацияланган углеграфит электродларни атроф-муҳит объектларини тадқиқ қилиш, озик-овқат ва фармацевтик маҳсулотлар сифатини аналитик назорат қилишда кенг қўлланилишидан иборат.

Тадқиқот натижаларини амалиётга жорий этилиши. Модификацияланган углеродли электродлар ёрдамида аноорганик ва органик бирикмаларнинг вольтамперометрик таҳлили буйича олинган илмий натижалар асосида:

вольтамперометрик анализ учун электрод конструкциясига Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг фойдали моделга патенти олинган (№FAP 01505, 2020 й.). Натижада, ушбу электрод кейинги модификациялаш жараёнларида қўлланилганда реагент-модификаторни тежаш имконини берган;

висмутли электроддан фойдаланиб, оқова ва технологик эритмалардаги кадмий ва қўрғошин ионларининг паст концентрацияларини инверсион-вольтамперометрик аниқлаш усули «Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖда амалиётга жорий этилган («Муборак газни қайта ишлаш заводи»

МЧЖнинг 2020 йил 23 ноябрдаги 1672/GK-11-сон маълумотномаси). Натижада, Cd(II) ва Pb(II) ионларининг аниқлаш чегарасини 10 мкг/л га етказиш, нисбий хатолик эса ~5% бўлиш имконини берган;

электродлар ва вольтамперометрик анализ усуллари «Химпродукт» МЧЖда (Пенза ш.) ишлаб чиқариш жараёнларига жорий этилган («Химпродукт» МЧЖнинг 2020 йил 24 августдаги 20-06-29/ХП-сон маълумотномаси). Натижада, анализнинг барча метрологик хусусиятларини сақлаган ҳолда текшириш жараёнини соддалаштириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари 10 та, жумладан 7 та халқаро ва 3 та республика илмий анжуманлар ва форумларда тақдим этилди.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 32 та илмий иш чоп этилган, Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация Комиссиясининг диссертациялар асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 18 та, жумладан 14 та мақола хорижий журналларда нашр этилган. Шунингдек, “Вольтамперометрик анализ учун электрод” ЎЗР № FAP 01505 патенти олинди.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулосалар, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг асосий матни 115 та саҳифада келтирилган бўлиб, 50 та расм, 17 жадвал, рус ва инглиз тилларидаги 236 та библиографик манбалардан иборат.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Диссертациянинг кириш қисмида ишнинг долзарблиги, мақсади, вазифалари асосланган ҳамда тадқиқотнинг объекти, предмети ва усуллари берилган. Шунингдек, олинган натижаларнинг илмий ва амалий янгилиги, ишончлилигини, уларни амалиётда қўллаш, диссертация тузилиши ва нашр этилган ишлар тўғрисида маълумотлар баён этилган бўлиб, диссертация мавзусининг Ўзбекистон Республикаси фан ва технологиясини ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган.

Диссертациянинг **“Вольтамперометрик анализда углеродли электродлар модификациясининг замонавий муаммолари ва ютуқлари”** деб номланган биринчи бобида углеродли электродларни ишлаб чиқариш ва уларни ноорганик ва органик моддалар анализда қўллаш, шунингдек уларнинг ривожланиш тенденциялари бўйича дунё миқёсидаги тадқиқотларнинг илмий адабиётлар шарҳи тақдим этилган. Адабиётлар шарҳи бўйича хулоса сифатида, ечилиши лозим бўлган қуйидаги вазифалар белгиланган:

1-металл қопламалари (Hg, Bi) ва ўтувчан металлларнинг гексацианоферратлари билан модификацияланган шунингдек, каталитик таъсирга эга бўлган углерод-графит электродларни яратиш.

2 - углерод-графит электродларни металл оксидлари ва хингидрон микрозаррачалари билан ҳажмий модификациясини амалга ошириш.

3 - оксидланиш-қайтарилиш реакциясидан олинган марганец (IV) оксид нанозаррачалари билан ҳажмий модификациялаш.

4 - ишлаб чиқилган электродларни В ва С витаминлари сақлаган атроф-мухит объектлари, озиқ-овқат маҳсулотлари ва фармацевтика воситаларининг вольтамперометрик анализиди синовдан ўтказиш.

Диссертациянинг **“Материаллар, асбоб-ускуналар ва тадқиқот усуллари”** деб номланган иккинчи бобида тадқиқот ўтказиш усуллари, жиҳозлари, реактивлари ва материаллари баён қилинган. Ушбу бобда вольтамперометрия учун РУз FAP 01505 патентига биноан кўмир-графит электрод тайёрлаш бўйича батафсил кўрсатмалар берилган. Ушбу электроднинг ўзига хослиги, ташқи томони термик қисқарувчи изоляцион қобик билан қопланганлиги ва учки қисмидаги ковакчага электроактив углеродли композит тўлдирилган графит стерженли корпусдан ташкил топганлигидадир. Бунда дастлаб ковакнинг ички юзасида металл қоплама ҳосил қилинади. Бунинг натижасида, электроднинг электр ўтказувчанлиги ошади ва электрод корпусига электроактив композит адгезияси яхшиланади.

Ушбу ишда ПУ-1 (Белоруссия) базасида компьютерлаштирилган ВА комплексида фойдаланилди. Циклик вольтамперометрия (ЦВА) юқори потенциали сканерлаш тезлигида, вольтампер эгри чизиқларини олиш имкониятига эга бўлган “ЭЛИНС” (РФ) компаниясининг Р-40Х потенциостат - гальваностат қурилмаси ёрдамида амалга оширилди. Ишда модификацияланган электродларнинг тузилишини ўрганиш мақсадида, Тошкент шаҳридаги илғор технологиялар маркази ускуналарининг аналитик имкониятларидан фойдаланган ҳолда углеродли композитларнинг сканерловчи электрон микроскоп ва рентген фазали тадқиқи ҳам қўлланилди. Тажрибада шунингдек, умумий лаборатория асбобларидан ҳам фойдаланилди.

Ушбу бобда электрохимёвий тадқиқот жараёнларининг асосий методологик усули бўлган чизиқли ўзгарадиган циклик вольтамперометриянинг (ЦВА) асосий назарий принциплари ҳам берилган.

Диссертациянинг **”Углеродли электродлар сиртини электрохимёвий актив плёнкалар асосида модификациялаш ва уларнинг қўлланилиши”** деб номланган учинчи бобида углеродли электродлар сиртини симоб ва висмут плёнкалари билан in- ва ex-situ усулларида модификациялаш бўйича тажриба натижалари муҳокама қилинади.

Ушбу электродларнинг электрохимёвий хусусиятлари ва аналитик сигналнинг пайдо бўлиш механизми ўрганилди. Қаттиқ симоб плёнкали графит электроди (СПГЭ) электроанализнинг жаҳон амалиётида кўп йиллар давомида қўлланилганлигини ҳисобга олган ҳолда, ушбу электрод висмут билан модификацияланган электрод билан таққосланди.

СПГЭ нинг тайёрлигини етарли даражада баҳолаш учун I/Q (Hg), параметр сифатида ифодаланган мезон қўлланилди. Бу ерда: I - аналитик сигнал даражаси, мкА ларда, Q - электролиздан олдин электроддан ўтган электр микдорининг ҳисобланган қиймати (Н.Ю. Стожко). Графит микро заррачалари ўлчамларининг вольтамперограмма шакли ва такрорланувчанлигига таъсири ўрганилди. Графит заррачасининг мақбул ўлчами 0,08 – 0,3 мм ни ташкил этди.

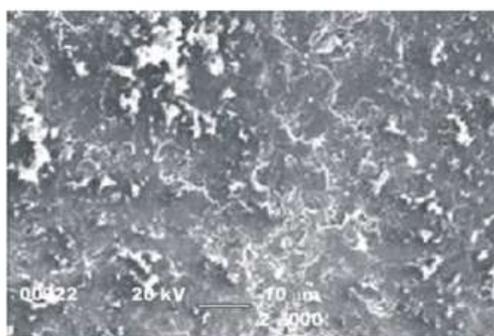
In-situ усулида, симоб иштирокида модификацияланган электрод турли объектларда Cd^{+2} , Pb^{+2} ва Cu^{+2} ионларини вольтамперометрик (ВА) аниқлашда қўлланилди. Ушбу аниқлаш натижалари 1-жадвалда келтирилган.

1-жадвал

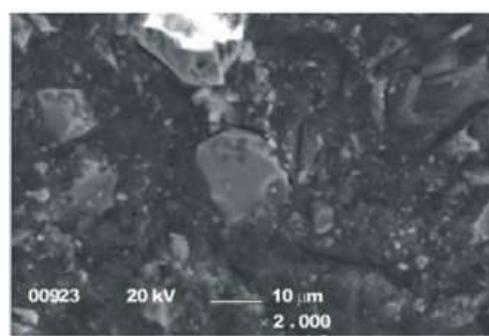
Таъбий сув, тупроқ ва озик - овқат маҳсулотларидаги Cd^{+2} , Pb^{+2} ва Cu^{+2} ионларини инверсион вольтамперометрия усулида аниқлаш натижалари ($n=3$; $P=0,95$; Фон $0,2 \text{ M HCl} + 10^{-4} \text{ M Hg}^{+2}$, $E_{\text{эл}} -1,1\text{В}$; $\tau = 20 \text{ сек}$, $\nu = 50 \text{ мВ/сек}$)

Анализ объектлари	Топилган Ме, мг/кг								
	РЭМК	Cd	S _r	РЭМК	Pb	S _r	РЭМК	Cu	S _r
Ичимлик суви	0,001	-	-	0,03	-	-	1	0,08	0,01
Пиво «Пульсар»	0,003	0,002	0,001	0,03	0,006	0,001	1	0,41	0,007
Олма соки	0,003	0,027	0,008	0,25	0,17	0,003	5	0,97	0,007
Ўсимлик мойи	0,04	-	-	0,08	0,07	0,01	0,5	0,41	0,03
Ловия	0,02	0,11	0,008	0,5	0,73	0,04	5	2,12	0,04
Жавдар нони	0,02	-	-	0,03	-	-	5	0,49	0,03
Бугдой нони	0,02	-	-	0,03	<0,02	-	5	2,18	0,04
Зарафшон д. суви	0,02	0,002	0,001	0,06	0,035	0,009	0,1	0,06	0,008
Тупроқ(Ургут ш.)	0,20	к. м.	-	0,5	0,21	0,03	0,5	0,18	0,014
Тупроқ «Геофизика маскани»	0,20	-	-	0,5	0,32	0,03	0,5	0,11	0,010
Тупроқ «Геология маскани»	0,20	-	-	0,5	0,49	0,04	0,5	0,14	0,011
Тупроқ «Аэропорт маскани»	0,20	0,16	0,021	0,5	0,62	0,05	0,5	0,18	0,009

Вольтамперометрия усули учун экологик тоза электрод яратиш мақсадида Vi - электрод модификацияси, $10^{-3} \text{ M Vi}^{3+}$ иони сақлаган $0,2 \text{ M}$ хлорид кислота эритмасида ex-situ усулида олиб борилди. Модификацияловчи эритманинг рН қиймати 1 дан кичик (маълум манбаларда рН=4,5) бўлиб, бу Vi(III) тузларининг гидролизини истисно қилади. Hg ва Vi қопламалари билан модификация қилинган электрод юзалари сканерловчи микроскоп усули орқали солиштирилди (1-расм).



А

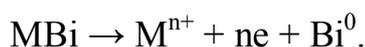


В

1-расм. Модификацияланмаган (А) ва висмут билан модификацияланган (В) углеродли электродларнинг электрон микрофотографияси.

Vi – модификацияланган электроднинг хусусиятлари Cd^{2+} ва Pb^{2+} ионлари иштирокида ўрганилди (2-расм).

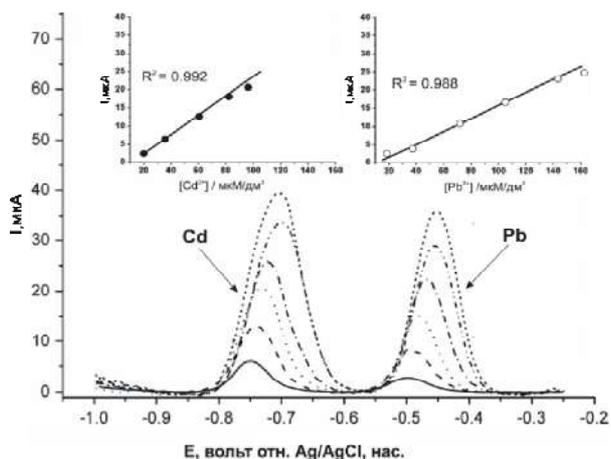
Электрод сиртида висмутнинг бегона оғир металл ионлари иштирокида биргаликда чўкиш механизми таклиф қилинди. Ушбу жараён симоб плёнкали электрод олишга жуда ўхшашдир:



2-жадвал

Модель эритмаларда Cd^{2+} ва Pb^{2+} ионларининг аниқлаш концентрациярининг тўғрилигини баҳолаш

Ион	киритилди, мкг/дм ³	топилди, мкг/дм ³	R%
Cd^{2+}	25,0	21,3±1,6	5,2±6,4
	50,0	44,1±1,4	88,2±2,8
	100,0	105,4±5,2	105,4±5,2
Pb^{2+}	20,0	18,2±1,8	91,0±9,0
	40,0	36,1±1,6	90,3±4,0
	80,0	86,8±5,4	108,5±6,8



2-расм. Cd^{2+} ва Pb^{2+} нинг 25, 50, 75, 100, 125 ва 150 мкг/дм³ концентрацияли модель эритмаларида, аналитик сигналнинг ионлар миқдорига боғлиқлигини кўрсатувчи вольтамперограмма. **Тажриба шароити:** $E_{\text{электр}} = -1,2\text{В}$; тўпланиш вақти 60 сек.; потенциални сканерлаш тезлиги $v=50\text{мВ/сек}$.

Cd^{2+} иони учун 10 - 110 мкг/дм³, Pb^{2+} иони учун 10 - 160 мкг/дм³ концентрация оралиғида R^2 билан даражалаш графигининг чизиқлилиги 0,98 қийматдан кичик бўлмайди.

Анализ натижаларининг тўғрилиги модель эритмадаги ҳар бир ион учун R % (очирилиш фоизи) топилган ва жадвалда кўрсатилган (2-жадв.).

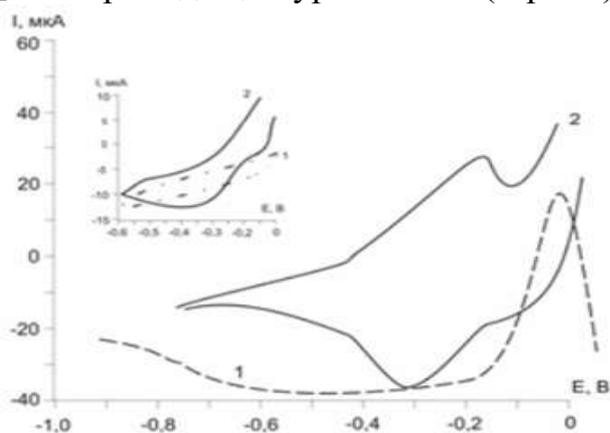
Ўтказилган тадқиқотлар реал объектлар анализиди Ви-модификацияланган электродларни қўллаш мумкинлигини кўрсатди. 3-жадвалда турли сувларда Cd^{2+} ва Pb^{2+} ионларини аниқлашнинг баъзи натижалари келтирилган.

3 - жадвал

Сувда Cd^{2+} ва Pb^{2+} ионларини инверсион-вольтамперометрик аниқлаш натижалари ($n=5$; $P=0,95$; $F_{\text{жадв.}}=6,4$; $t_{\text{жадв.}}=2,31$)

Аниқланадиган ионлар	Киритилди мкг/дм ³	Ви - электрод билан ИВА усулида аниқл.		ААС усули билан аниқланган		$F_{\text{тажр.}}$ ($F=6,4$)	$t_{\text{тажр.}}$ ($t=2,31$)
		Топилди, мкг/дм ³	S_r	Топилди, мкг/дм ³	S_r		
Галваник цехлардаги оқова сувлар							
Cd^{2+}	-	7,80±0,44	0,05	7,20±0,25	0,04	1,6	0,4
	10	17,30±0,68	0,04	17,30±0,36	0,04		
	20	28,10±0,82	0,04	27,50±0,70	0,03		
Pb^{2+}	-	-	-	0,92±0,06	0,04	2,2	0,56
	10	10,30±0,07	0,01	11,03±0,07	0,01		
	20	18,90±0,06	0,01	20,20±0,06	0,01		
Сунъий сув хавзаларидан олинган ер усти сувлари							
Cd^{2+}	-	-	-	1,60±0,05	0,02	2,1	0,62
	10	12,02±0,08	0,02	11,90±0,07	0,03		
	20	22,02±0,09	0,02	21,80±0,07	0,03		
Pb^{2+}	-	30,47±0,48	0,01	29,80±0,32	0,01	2,6	0,32
	10	40,28±0,41	0,03	40,1±0,33	0,01		
	20	50,45±0,70	0,01	51,20±0,60	0,01		
Водопровод тармоғидаги ичимлик суви							
Cd^{2+}	-	-	-	0,52±0,05	0,04	2,0	0,90
	10	10,72±0,06	0,04	9,78±0,07	0,05		
	20	20,56±0,07	0,05	19,32±0,05	0,05		
Pb^{2+}	-	9,19±0,46	0,04	8,98±0,28	0,03	2,4	0,69
	10	19,32±0,30	0,01	19,22±0,24	0,01		
	20	29,68±0,70	0,02	28,92±0,24	0,06		

Ві-модификацияланган электроднинг хусусиятлари рибофлафин – витамин В₂ иштирокида ҳам ўрганилган (3-расм).



3-расм. Ві- модификацияланган электрод учун циклик вольтамперограммалар (ЦВА) 1- фон электролит ва 2 - 0,1 ммол/л рибофлавин (витамин В₂) иштирокида. **Юқорида:** модификацияланмаган электрод иштирокида олинган вольтамперограммалар.

Катод ва анод пик тоқларининг потенциални сканерлаш тезлигига боғлиқлигини ўрганиш қуйидагича ҳулоса қилишга имкон беради:

рибофлавин иштирокида Ві - модификацияланган электрод юзасида электронларнинг ташилиши квази - қайтар адсорбцияга бўйсунди;

демак, Red-Ох жараёни диффузия билан эмас фазалараро ҳодиса билан назорат қилинади.

Циклик ва дифференциал-импульс усулида вольтамперограмма олиш шароитлари оптималлаштирилди.

Яратилган электрод фармацевтик препаратларда витамин В₂ ни вольтамперометрик усулда аниқлашда қўлланилди. Аниқлаш натижалари флуориметрик усул натижалари билан солиштирилганда яхши мосликни кўрсатди (4-жадв.).

4-жадвал.

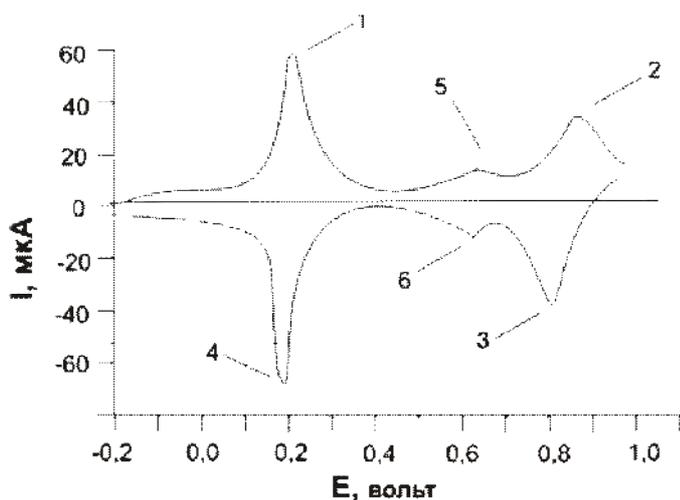
Фармацевтика препаратлардаги витамин В₂ ни флуориметрик усулда ва Ві – модификация-ланган электрод билан вольтамперометрик усулда аниқлаш натижалари (n=5; P=0,95)

Намуна	Қадоқда кўрсатилган, мг	Ві – модификацияланган электрод билан вольтамперометрик усулда аниқланган					Флуориметрия усулида аниқланган					
		Х _{ўрт.} ,мг	S	s _r %	*t _[2,78]	R%	Х _{ўрт.} ,мг	S	s _r %	*t _[2,78]	R%	*F _[661]
A	1	1,02±0,07	0,055	5,4	0,85	101,8	1,01±0,06	0,046	4,6	0,41	100,8	1,20
B	10	9,95±0,22	0,147	1,5	0,79	99,5	10,01±0,16	0,129	1,3	0,18	100,0	1,35
C	100	99,4±0,88	0,707	0,7	1,98	99,7	99,80±0,84	0,678	0,7	0,69	100,2	1,04

*- қавсларда параметрларнинг кiritик қийматлари келтирилган.

В₆ витамини (пиридоксин) иштирокида каталитик таъсирни намоён қиладиган электродни олиш учун, шиша-углеродли электрод сиртини гекса-циано-феррат (III) хром плёнакаси билан модификация қилиш жараёни илқбор амалга оширилди.

Циклик вольтамперограмма (4-расм) мураккаб шаклга эга бўлиб, анод соҳасида 0,22 В ва 0,88 В да оксидланиш пикларини тавсифлайди. Бу K₂Cr^{II}[Fe^{II}(CN)₆] комплекснинг оксидланиш пиклари билан мос тушади. Катод соҳасида қайтариланган пиклари 0,82 В ва 0,19 В да намоён бўлади. Умуман олганда, Ред-Ох системасини [Cr^{III}-CN-Fe^{II}] / [Cr^{II}-CN-Fe^{II}] ва [Cr^{III}-CN-Fe^{II}] / [Cr^{III}-CN-Fe^{III}] кўринишида ифодалаш мумкин.



4-расм. Модификацияланган шиша углеродли электроддан фойдаланиб, 0,10 мол/л KCl эритмасида олинган ЦВА (50мВ/с).



Даражалаш графиги пиридоксиннинг $1,2 \cdot 10^{-6} - 14,0 \cdot 10^{-6}$ мол/л концентрация оралиғида чизиқли кўринишга эга бўлади. Аниқлаш чегараси $\sim 0,4 \cdot 10^{-6}$ мол/л ни ташкил қилади.

Натрий цитрат, натрий бензоат ва В₂ витаминининг тенг миқдордаги концентрациялари, маннит концентрациясининг икки баравар ошиши; витамин В₁₂, L-лизин ва витамин В₁ лар концентрациялари ўн марта, шунингдек фруктоза концентрациясининг 50 мартагача ошиши, анализнинг мақбул метрологик хусусиятлари ($s_r \leq 0,05$) ёрдамида пиридоксинни анализ қилишга халақит қилмайди. Пиридоксин паст концентрацияда бўлганда фақатгина витамин С ва кофеиннинг халақит қилувчи таъсири намоён бўлади. Бу эса, ишлаб чиқилган вольтаметр метрик усул витамин В₆ ни аниқлашда яхши селективликка эга эканлигини ва модификацияланган шиша-углеродли электродни витамин сақлайдиган доривор препаратлар анализидида қўллаш мумкинлигини кўрсатади (5- жадв.).

5- жадвал.

Фармацевтик препаратларда витамин В₆ ни аниқлаш натижалари

Фармпрепарат	Пиридоксиннинг талаб қилинган миқдори, мг / дона	Пиридоксиннинг топилган миқдори, мг / дона	s	s _r	Очилиш фоизи, %
Магне [®] таблетки	5	4,97±0,05	0,04	0,76	99,4
Магне В ₆ [®] форте (таб.)	10	9,93±0,20	0,16	1,90	99,3
Драмин В ₆ [□] таблеткаси	10	10,06±0,35	0,28	2,83	100,6
Пиридоксин Буфус (таб.)	80	79,84±0,45	0,36	0,46	99,8
Пиридоксин Виал (таб.)	5	4,98±0,05	0,04	0,73	99,6
Витамин В ₆ ампула, 1 мл	5	4,96±0,10	0,08	1,58	99,2
Витамин В ₆ ампула 1 мл	10	9,97±0,20	0,16	1,61	99,7

Диссертациянинг “Углеродли электродларнинг ҳажмий модификацияси” деб номланган тўртинчи боби усулнинг бир қанча афзалликларини очиб

беради. Углеграфит матрицаси ҳажмига модификаторни киритиш - модификацияланган электродни олишнинг энг оддий жараёнидир. Модификацияловчи модданинг табиатига боғлиқ равишда, аниқланадиган модда, жумладан органик модда иштирокида каталитик таъсир кўрсатадиган электродларни олиш мумкин. Камёб бўлмаган марганец (IV) оксиддан металл оксиди модификатори сифатида фойдаланиш, MnO_2 нинг каталитик хусусиятлари туфайли электроднинг аналитик сигнал ҳосил қилишида ижобий натижага эришишни таъминлайди. Бундай ҳолда, углерод сақлаган электроактив матрицага 10 % (масса) майда дисперсланган MnO_2 ни киритиш етарлидир.

Тайёрланган электрод хусусиятлари рибофлавин (витамин B_2) иштирокида, циклик вольтамперометрия (ЦВА) усули ёрдамида $-0,5 \div +0,5$ В оралиғида ўрганилди. Витамин B_2 нинг оксидланиш анод пики -150 ± 10 мВ потенциал оралиғида кузатилди. Фон электролити рН қийматининг ва сканерлаш тезлигининг аналитик сигналга таъсири ўрганилди. Мақбул шароит сифатида рН=2, сканерлаш тезлиги 50-100 мВ/с деб олинди. Витамин B_2 нинг аниқланган концентрациясининг чизикли боғланиши 0,01 – 0,2 мМол/л (3,76 – 75,2 мг/л) оралиғида қайд этилди ва аниқлаш чегараси 0,0006 мМ/л (0,22 мг/л) ни ташкил этди.

6-жадвал

Фармацевтика препаратлари таркибидаги B_2 витаминини, “киритилган – топилган” усул орқали вольтамперометрик аниқлаш натижалари ($P = 0,95$; $n=3$)

Ишлаб чиқарувчи, Номланиши	Қадоқда курсатилган таркиб мг (мМ)	ВА усулида аниқланган, мМ			КФМЦ ёрдамида флуориметрик усулда аниқланган, мМ	
		Кири- тилган	Топилган	R%	КФМЦ	R%
Витамин B_2 Тева, Польша	3 мг 0,008 мМ	-	$0,009 \pm 0,002$	112	0,008	100
		0,010	$0,019 \pm 0,004$	105		
		0,020	$0,028 \pm 0,003$	100		
Витамин B_2 Natural Factors, АҚШ.	100 мг 0,266 мМ	-	$0,257 \pm 0,018$	97	0,260	98
		0,020	$0,285 \pm 0,020$	99		
		0,050	$0,310 \pm 0,032$	96		
Центури 2000 "Natura Vigor" АҚШ (витамин комплекси)	2,6 мг 0,007 мМ	-	$0,006 \pm 0,002$	86	0,007	100
		0,010	$0,017 \pm 0,004$	100		
		0,020	$0,026 \pm 0,004$	96		
Stress Formula Plus E (Стресс формула). Произв. Gen.Vit. Согр. (витамин комплекси)	12 мг 0,032 мМ	-	$0,028 \pm 0,003$	88	0,030	94
		0,010	$0,040 \pm 0,003$	95		
		0,020	$0,050 \pm 0,002$	96		
Рибофлавин-мононуклеотид инъекция учун эритма 1% 1мл Фармстандарт-Уфа Вита, РФ	2,7 мМ	-	$2,60 \pm 0,22$	96	2,68	99
		0,05	$2,63 \pm 0,20$	97		
		0,1	$2,74 \pm 0,21$	98		
Рибофлавин мононуклеотид инъекция учун эритма 10мг/мл 1мл №10 Фармстан- дарт-Уфа Вита, РФ	26,5 мМ	-	$26,0 \pm 0,42$	96	26,0	98
		1,0	$27,2 \pm 0,44$	102		
Бентавит Валента фармацев- тика МЧЖ, РФ	100 мг 0,266 мМ	-	$0,260 \pm 0,024$	98	0,27	101
		0,05	$0,300 \pm 0,026$	95		
		0,10	$0,340 \pm 0,030$	93		

Витамин В₂ дан ташқари, глюкоза ҳамда В₁, В₆, В₁₂ витаминлари каби бошқа қўшимчалар сақлаган кўп компонентли аралашмаларда витамин В₂ ни аниқлаш имкониятлари ўрганилди. Аналитда ушбу моддаларнинг эквиволяр нисбатларда бўлиши аналитик сигнал қийматига жуда кам таъсир қилганлиги сабабли, ушбу электродни, кўп компонентли фармацевтик препаратлардаги В₂ витаминини “қўшимча қўшиш усули” ёрдамида вольтамперометрик аниқлашда қўллаш мумкин (6-жадвал).

Олинган натижалар флуориметрик усул натижалари билан таққосланди ва $t - \text{Стьюдент}$, $F - \text{Фишер}$ меъзонлари бўйича баҳоланди. Бу эса, қўлланилган усулнинг юқори ишончилиги ва статистик ўзига хослигини кўрсатади.

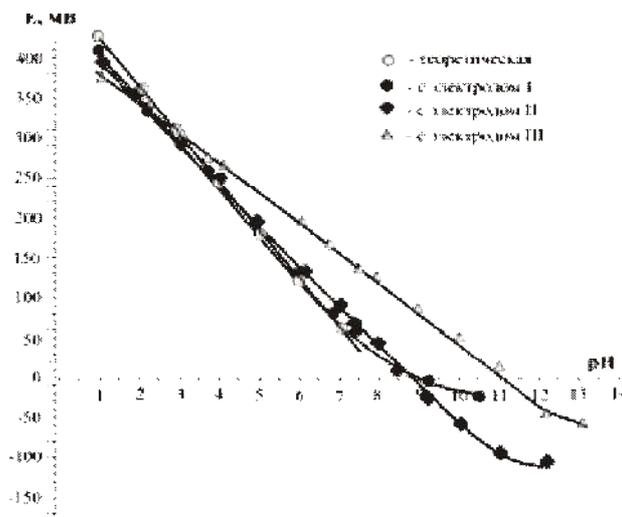
Ушбу бобда, хингидрон билан модификацияланган углеграфит электродлар ишлаб чиқиш бўйича инновацион ёндашув таклиф этилган ва модификация усулига боғлиқ равишда уларнинг рН-функцияси бажарилиш шартлари аниқланган.

Графит стерженни вакуум остида тўйинган хингидрон эритмасига шимдириш натижасида, хоссалари классик хингидрон электроди (аналитга Pt контакт ва хингидрон кукуни туширилган) га яқин бўлган қаттиқ хингидрон электрод олинди.

Қиялиги $-55,8 \pm 1,4$ мВ/рН бўлган бундай электроднинг рН функцияси амалда рН=8 гача сақланади.

Углерод пастали электродларнинг бошқа кўринишлари учун рН=11-12 га қадар, яъни ўлчашнинг кўпроқ ишқорий соҳасида суб-нернст функцияси (-36 дан -48 мВ/рН гача қиялик билан) кузатилади (5-расм).

Ушбу ҳолатда бундай рН электродни кўп марта ишлатиш мумкин бўлиб, рН боғлиқлик бир неча сутка давомида сақланади.



5-расм. Хингидрон ёрдамида модификацияланган углеграфитли электрод сигналнинг рН қийматига боғлиқлиги.

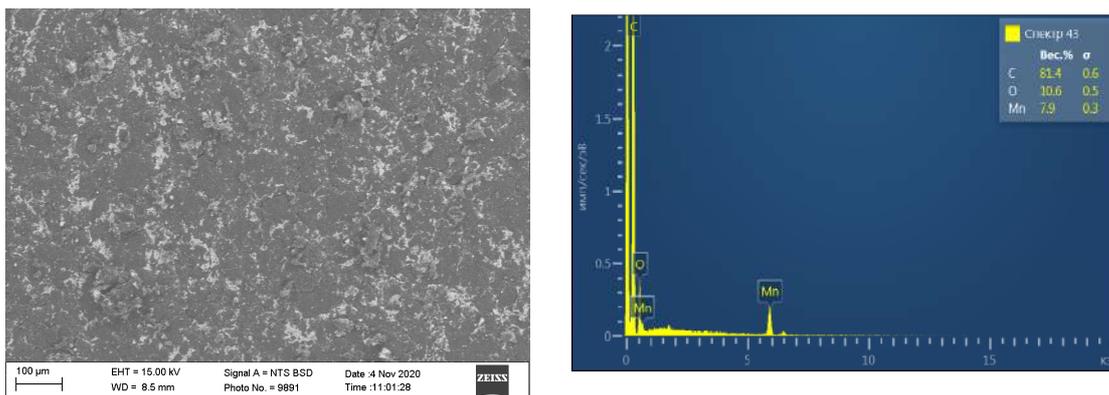
Диссертациянинг “Марганец (IV) оксид нанозаррачаси билан модификацияланган углеграфитли электродлар ва уларнинг аналитик қўлланилиши. Наноаналитика” деб номланган бешинчи бобида ушбу реакция



бўйича марганец (IV) оксид нанозаррачасини графит кукуни юзасида чўктириш натижасида, модификация қилинган углеграфитли композит электрод тасвирланган.

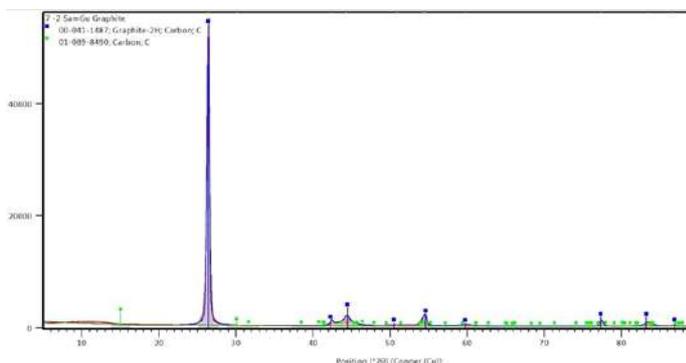
Бундай модификация усули адабиётларда аввал баён қилинмаган бўлиб, модификация жараёнининг муваффақиятли ўтганлиги сканерловчи электрон микроскопия ва рентген-дисперсион таҳлил усули билан тасдиқланди. 6 ва 7-расмларда ушбу натижалар баён қилинган.

Ўлчами 20 дан 150 нм гача бўлган марганец (IV) оксид нанозаррачалари кўмир юзаси устида тўпланди. Элемент анализ шуни кўрсатадики, MnO_2 / C нанокөмпозитининг таркиби ҳисобланган маълумотларга яқин бўлиб, 81,4% C, 7,9% Mn и 10,6% O дан ташкил топган. Ўрганилаётган наъмунадаги марганец ва кислороднинг масса нисбатлари, синтезланган марганец (IV) оксид таркиби (δMnO_2 – бирнессит тузилиши) стехиометрик эмаслигини кўрсатиши мумкин.



6-расм. MnO_2/C көмпозитининг СЭМ тасвири

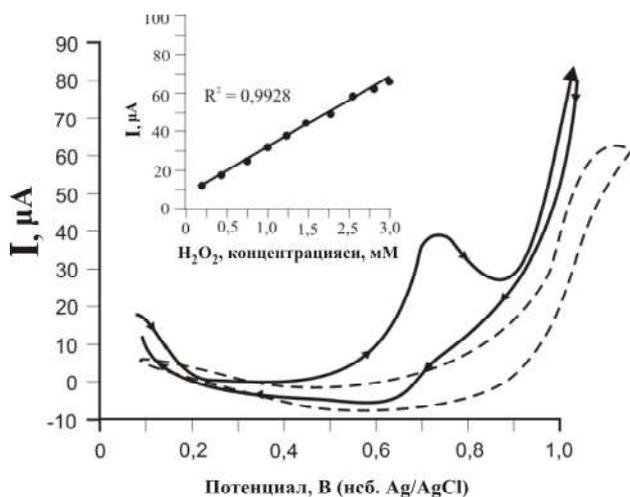
Рентгенограммадан (7-расм) кўринадикки, MnO_2/C көмпозитининг пики спектрал кўмирникдан фарқ қилади. Ушбу пикларнинг $2\theta = 42,5; 44,8; 54,5$ да намоён бўлиш – $\delta-MnO_2$ модификацияланганлигини кўрсатади (бирнессит).



7-расм. MnO_2/C - көмпозит ва кўмир кукунининг рентген дифрактограммаси.

Тайёрланган MnO_2/C көмпозит электроднинг электрокимёвий хусусиятлари водород пероксид иштирокида ўрганилди. Турли хил рН қийматли буфер эритмаларда, турли потенциал сканерлаш тезлигида ва $-0,1 \div +1,0$ В оралиғида циклик вольтамперограммалар олинди.

8-расмда рН=6,86 бўлган фосфатли буферда, көмпозит электродда олинган циклик вольтамперограммалар келтирилган. Водород пероксид учун циклик вольтамперограмманинг анод тармоғидаги пик, таққослаш электродига – $Ag/AgCl$ нисбатан +0,72 В да намоён бўлади. Катод пикини эса +0,68 В да кўриш мумкин. Бу жараёнда рўй берадиган электрокаталитик механизмни куйидаги босқичлар орқали тасвирлаш мумкин: - водород пероксиднинг көмпозит электродга адсорбцияси; MnO_2 юзасида водород пероксиднинг каталитик парчаланиши; марганецнинг оксидланиш даражасининг Mn (IV) дан Mn(II) ёки Mn(III) га камайиши; Mn(II) ёки Mn(III) нинг Mn(IV) гача оксидланиши:



8-расм. рН 6,86 бўлган фосфатли буферда (пунктир чизиқ) ва 0,5 мМ водород пероксид эритмасида олинган ЦВА. Сканерлаш тезлиги 50мВ/сек

Юқоридаги мулоҳазаларга асосланиб, MnO (Mn_2O_3) нинг анод поляризациясида, электрод юзасида MnO_2 нинг янги қатлами қайта қопланиши сабабли, электроднинг ишчи қатлами зичлашади ва бунинг натижасида модификацияланган электроднинг қаршилиги ошади деб хулоса қилиш мумкин. Ушбу хулосалар тажриба жараёнида тасдиқланди. Композит электрод – MnO_2/C нинг қаршилиги потенциал ўзгаришининг (сканерлаш) 1000-1200 цикли давомида 0,670 кОм дан 0,960 кОм гача ошади. Микроскопик текширишларнинг кўрсатишича, бу вақтда электрод сиртида силлиқланиш содир бўлади.

Бундан ташқари, оксидланиш пикининг токи сканерлаш тезлигининг квадрат илдизига $10 - 100 \text{ мВ с}^{-1}$ оралиғида пропорционал бўлиши аниқланди. Ушбу боғлиқлик $I = 5,406 + 5,102v^{1/2}$ чизиқли тенглама орқали тасвифланади. Бу эса, жараён диффузия орқали бошқарилишини кўрсатади. Бунда анод вольтамперограммаси, потенциал ўзгариш тезлигининг 50 мВ/с дан юқори қийматларида яхши кузатилади. MnO_2/C электроди турли хил электролитларда (рН 4,01 - 9,18) каталитик фаолликни намоён қилди, лекин энг юқори пикнинг токи рН нинг 7,2 – 7,4 қийматларида кузатилди. рН қиймати ўзгариши билан пикнинг ток ва потенциал қиймати ҳам ўзгаради. рН қиймати камайиши билан пик потенциали қиймати потенциалнинг мусбат соҳаси томонга силжийди. MnO_2/C – электроди рН нинг 7,0~8,0 бўлган, деярли физиологик қийматларида водород пероксиднинг нисбатан паст концентрацияси учун бир хил сигнал кўрсатганлиги сабабли ушбу электродни бир қатор ферментатив реакцияларнинг субстрати ёки маҳсулоти бўлган -водород пероксидни аниқлашда қўллаш мумкин. Шунинг учун, кейинги тадқиқотларда рН 7,4 бўлган 0,25 М фосфатли буфердан фойдаланилди.

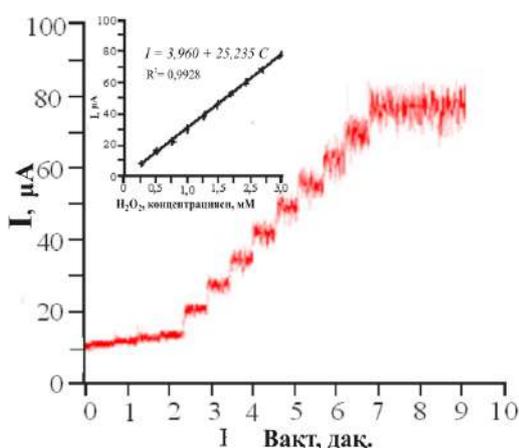
Композит MnO_2/C электрод, тўйинган Ag/AgCl электродга нисбатан +0,72 В поенциалда водород пероксидни хроноамперометрик усулда аниқлаш учун қўлланилди (9-расм). Водород пероксиднинг 0,1 – 3,0 мМ концентрация оралиғида электрод сигналининг чизиқли ўзгариши намоён бўлади. Топилиш



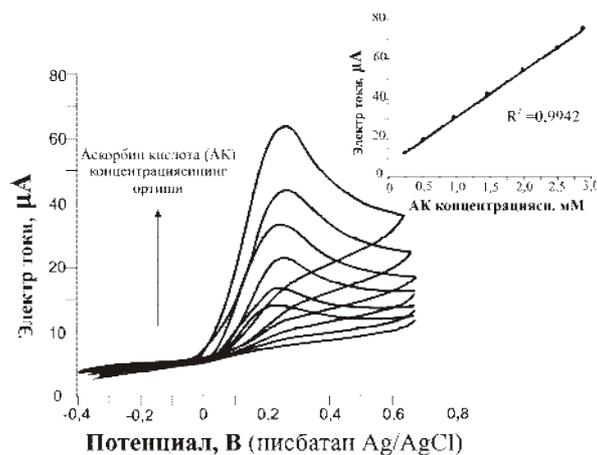
Юқоридаги реакциялар жуда тез борганлиги сабабли, H_2O_2 иштирокисиз электрод юзасида MnO (Mn_2O_3) нинг оксидланиш токига нисбатан параллел ток қиймати анча юқори бўлади.

Шунинг учун MnO_2 нанозаррачалари H_2O_2 ва ишчи электрод ўртасида электрон узатилишида воситачи (медиатор) вазифасини бажаради.

чегараси график қиялигини ҳисобга олиб 3σ – усул бўйича ҳисобланганда, 0,03 мМ ни ташкил этади.



9-расм. 0,25 мМ водород пероксид кетмакет қўшилганда, электроднинг амперометрик сигнали боғлиқлиги.



10-расм. АК концентрацияси оширилиши билан MnO_2/C -композит электроди ва фосфат буфер рН 7,4 иштирокида олинган CVA. Сканерлаш тезлиги 50 мВ/с. **Юқорисидаги:** электрод аналитик сигналининг АК концентрациясига даражалаш боғлиқлиги.

Ушбу электроднинг электрохимёвий хусусиятлари аскорбин кислота иштирокида ҳам ўрганилди. рН қиймати 7,4 бўлган фосфатли буферда иштирокида ва 50 мВ/с сканерлаш тезлигида аскорбин кислотанинг (АК) оксидланиш анод пики, +0,255 В да аниқ кўринади (10-расм). Аналитик сигналнинг эритмадаги АК концентрациясига чизиқли боғлиқлиги 0,25 - 3,0 мМ оралиғида кузатилади, бу бошқа муаллифларнинг тадқиқотлари билан таққосланди.

Дорихоналарда мавжуд бўлган ва фармацевтик препаратларга тегишли бўлган водород пероксиднинг 3% ли сувли эртмасида водород пероксиднинг ҳақиқий миқдорини аниқлаш учун ушбу MnO_2 / C -композит электрод синовдан ўтказилди (7-жадвал).

7-жадвал.

Фармацевтика намуналарида, перманганометрик титрлаш ва вольтамперометрик усуллар ёрдамида водород пероксидни аниқлаш натижаларини таққослаш ($n = 5$; $P = 0,95$).

Наъмуна	Перманганометрик усул			Вольтамперометрик усул			F-Фишер меъзони $F_{\text{жадв.}} = 6,61$
	$C \pm \Delta C, \%$	s	$S_r, \%$	$C \pm \Delta C, \%$	s	$S_r, \%$	
1.	$2,94 \pm 0,04$	0,038	1,30	$2,91 \pm 0,03$	0,024	0,83	1,58
2.	$2,90 \pm 0,03$	0,027	0,99	$2,89 \pm 0,03$	0,023	0,79	1,17
3.	$3,00 \pm 0,01$	0,015	0,49	$2,99 \pm 0,02$	0,019	0,65	1,27
4.	$2,82 \pm 0,03$	0,029	1,02	$2,84 \pm 0,05$	0,043	1,53	1,48
5.	$3,12 \pm 0,07$	0,057	1,85	$3,10 \pm 0,05$	0,043	1,40	1,33

ФС.2.2.0005.15 фармацевтика мақоласига мувофиқ, дорихона тармоқлари орқали сотиладиган H_2O_2 концентрацияси $2,7 \div 3,3\%$ оралиғида бўлиши керак. Синовдан ўтказилган намуналардан олинган барча тажриба натижалари, ёрликда кўрсатилган (3% H_2O_2) таркибга мувофиқликни кўрсатди.

ХУЛОСАЛАР

Диссертация ишини бажариш давомида электрохимёвий, хусусан вольтамперометрик анализ усулларида қўлланиладиган экологик тоза, симобсиз электродларни яратиш учун мўлжалланган, углеродли материалларни модификациялаш бўйича услубий ёндашувлар ишлаб чиқилди ва шу билан бирга қўйидаги хулосаларга келинди:

1. ВА учун углерод-графит электродининг янги конструкцияси (тежамкор ва қулай) таклиф қилинди ва унинг сиртини симоб, висмут, гексацианоферрат плёнкалари билан ҳажмини эса, хингидрон ва марганец (IV) оксидининг микро/нанозаррачалари ёрдамида модификация қилиш усуллари ишлаб чиқилди.

2. Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} каби оғир металл ионлари, B_2 , B_6 , C витаминлари ва водород пероксид иштирокида ушбу электродларнинг электрохимёвий хусусиятлари ўрганилди ва электрод - анализ чегарасида содир бўладиган оксидланиш-қайтарилиш жараёнларининг механизмлари таклиф қилинди.

3. Хингидрон билан модификацияланган углерод-графит электродларни ишлаб чиқишга инновацион ёндашув таклиф қилинди ва модификация усулига боғлиқ равишда уларнинг рН-функцияси бажарилиш шартлари аниқланди. Графит стерженни хингидроннинг тўйинган эритмаси билан вакуум остида шимдириш натижасида, рН қиймати 8 гача ва қиялиги $-55,8 \pm 1,4$ мВ / рН бўлган қаттиқ хингидрон электродини олиш имкониятлари кўрсатилди. Модификациянинг бошқа турлари учун субнернст функцияси, кўпроқ ишқорий соҳада (рН 11-12 гача) кузатилади. Бундай ҳолда, ушбу рН электродларни қайта ишлатиш мумкин бўлади ва рН функцияси бир неча кун давомида сақланиб қолади. Кучли ва кучсиз кислоталарни, шу жумладан плавик кислотани потенциометрик титрлашда, ишлаб чиқилган рН сезгир электродлардан фойдаланиш имконияти кўрсатилган.

4. Углерод-графит кукуни сирти, сувли муҳитда MnO_4^- ни Mn^{2+} иони билан қайтариш натижасида олинган марганец (IV) оксиди (20-150 нм) нанозаррачалари билан модификациялаш имконияти кўрсатилди ва баҳоланди. Модификация жараёнининг амалга оширилганлиги СЕМ ва рентген-дисперсион анализ усуллари билан тасдиқланди. H_2O_2 ва аскорбин кислота иштирокида MnO_2/C композит электродининг хусусиятлари ўрганилди. Каталитик таъсирнинг (жавобнинг) пайдо бўлиши механизми таклиф этилди.

5. Тавсия этилган усуллар ёрдамида модификацияланган электродлар иштирокида, чиқинди ва ер усти сувларидаги кадмий (10-110 мкг / л), қўрғошин (10-160 мкг / л) каби ионларнинг паст концентрацияларини ҳамда фармацевтик препаратларда водород пероксид (0,05-3,5 мМ), B_6 (Т.Ч $\sim 0,4 \cdot 10^{-6}$ мол/л), B_2 (3,7 - 75,0 мг / л) ва C витаминларини вольтамперометрик аниқлаш усуллари ишлаб чиқилди. Фармацевтика препаратларидаги рибофлавинни (B_2 витамин) вольтамперометрик аниқлаш валидацияси ўтказилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.03/30.12.2019.K.02.05
ПО ПРИСВОЕНИЮ УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ
САМАРКАНДСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

НАРМАЕВА ГАВХАР ЗАРИФОВНА

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДОВ**

02.00.02 - Аналитическая химия

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

Самарканд - 2021

Тема диссертации на соискание ученой степени доктора философии (PhD) по химическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2020.4.PhD/К327.

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

Научный руководитель: Аронбаев Сергей Дмитриевич
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: Султонов Марат Мирзаевич
доктор химических наук, доцент

Кутлимуратова Нигора Хокимовна
доктор химических наук, доцент

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии АН РУз

Защита диссертации состоится «07» 08 2021 г., в 10⁰⁰ часов на заседании Научного совета PhD.03/30.12.2019.К.02.05 при Самаркандском государственном университете (адрес: 140104, г. Самарканд, Бульвар, "Университет", 15, Физико-химический корпус, 3 этаж, аудитория № 305. Тел.: (+99866)239-11-40, факс: (+99866) 239-11-40; E-mail: devonxona@samdu.uz).

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Самаркандского государственного университета за № 35, с которой можно ознакомиться в ИРЦ СамГУ (Фундаментальная библиотека СамГУ). Тел.: (+99866) 239-11-51, E-mail: m_nasrullaeva@mail.ru.

Автореферат диссертации разослан «23» 07 2021 года.
(реестр протокол рассылки № 12 от «23» 07 2021 г.)



А.М. Насимов
Председатель ученого совета по
присуждению ученой степени доктора
философии по химическим наукам,
д.т.н., профессор

Ш.М. Сайиткулов
Секретарь ученого совета по
присуждению ученой степени доктора
философии по химическим наукам,
к.х.н., доцент

Э.А. Абдурахманов
Председатель научного семинара по
аналитической химии при ученом совете
по присуждению ученой степени доктора
философии по химическим наукам, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации (PhD) доктора философии)

Актуальность и востребованность тематики исследования. Вольтамперометрия (ВА) как метод анализа, имеет большое значение во всем мире, благодаря своей высокой чувствительности, селективности, простоте инструментов, и широко применяется при анализе природных и техногенных загрязнителей окружающей среды, продуктов питания, биологических образцов, фармацевтических препаратов.

С момента появления ВА в мире проводятся научные исследования по обогащению метода теоретическими и экспериментальными источниками, анализом неорганических веществ, обнаружением ионов тяжелых токсичных металлов. В связи с этим, интенсификацией химического производства, обнаружением постоянно увеличивающегося количества загрязняющих веществ и органических веществ, производством новых экологически чистых электродов со свойствами, близкими к ртутному электроду, развитием вольтамперометрических методов для органических и неорганических веществ, а также модификации рабочих электродов в результате этого особое внимание уделяется значительному расширению возможностей ВА.

В нашей стране в химической промышленности достигаются значительные научные результаты при производстве новых видов материалов, включая поиск и применение новых электродных материалов, расширение ассортимента исследуемых модификаторов и реагентов и создание новых электрохимических сенсоров. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан¹ определены важные задачи, направленные на «дальнейшее ускорение производства готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на основе глубокой переработки местного сырья, качественно новых продуктов и технологий». При выполнении этих задач большое научное значение имеет создание и совершенствование новых сенсоров на основе поверхностной или объемной модификации углеграфитовых электродов, расширяющих аналитические возможности вольтамперометрии.

Диссертационная работа в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», в Постановлениях Президента Республики Узбекистан ПП-3479 от 17 января 2018 года «О мерах по стабильному обеспечению отраслей экономики страны востребованными видами продукции и сырья» и ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», а также других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Связь исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики Узбекистан. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и

¹ Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

технологий Республики Узбекистан, нашедших свое отражение в разделе VII «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Анализ научной литературы, в которой приводятся методы модификации электродов для ВА и их аналитическое приложение, показывает, что информация носит все возрастающий характер, что можно связать с необходимостью расширения спектра возможностей вольтамперометрии. Практически ежегодно в мировой печати появляются объемные обзоры на английском и русском языках, касающиеся проблем и опыта применения модифицированных электродов.

Исследования по получению модифицированных углеродсодержащих материалов для вольтамперометрии и электродные сенсоры на их основе разрабатывают Edwards G.A., Bergen A.J., Solak A.O., Eichorst L.R., Clark W.J., McCreery R.L. (все США), Goyal R., Bishnoi S., Shankar S. (Индия), Shahrokhan S., Karimi M., Khajehsharifi H., Somanibikai S., Kadir M., Kumar A. S. (Пакистан), Yao H., Sun Y., Lin X., Tang Y., Huang L., Song Y.R., Wu H., Chen X.X., Shao H.B. (Китай), Badawy W.A., Ismail K.M., Medany S.S., Rezaei-Zarchi S. (Иран). Этот список существенно дополняется исследованиями Российских ученых: Х.З. Брайниной, А.Н. Козициной, Н.Ю. Стожко. (УрФУ, Екатеринбург), Г.К. Будниковым, А.Г. Евтюгиным, В.Н. Майстренко, Л.Г. Шайдаровой (Приволжский ФУ, Казань), Ю.И. Карбаиновым, Е.И. Коротковой, Г. Н. Носковой (Томский технический университет), С.С. Ермаковым (СПб университет), А.А. Карякиным, А.И. Каменевым (МГУ, Москва).

Все эти исследования объединяет то, что они направлены на создание модифицированной поверхности или объема, угольного пастового электрода (СРЕ) и его применения для определения ряда органических и биологически активных веществ. Основная цель, которую преследуют исследователи – изменение характеристик индикаторного углеродсодержащего электрода, чтобы обеспечить перенос электрона с высокой скоростью и с небольшим перенапряжением.

Узбекскими учеными также внесен большой вклад в развитие электроаналитических методов. Это, в первую очередь, касается работ профессора Т.К. Хамракулова (СамГУ), развивающих кулонометрические методы определения металлов, газов, органических токсикантов, и профессора А.М. Геворгяна (НУУз), основным научным направлением которого были анодная вольтамперометрия и амперометрическое титрование. Эти ученые оставили после себя немало учеников и последователей, среди которых профессор А.М. Насимов, доценты З.Н. Нормурадов и С.М. Васина, профессор З.А. Сманова, д.х.н. З.З. Яхшиева. На электрохимических методах анализа в изучении процессов коррозии основываются работы профессора В.П. Гуро.

Все это свидетельствует о широком поле для научных исследований, связанных с одной стороны, с получением новых электродных материалов, а с другой – созданием методик вольтамперометрического определения веществ неорганического и органического происхождения.

Связь исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения. Диссертационное исследование выполнено по плану

научно-исследовательских работ Самаркандского государственного университета и фундаментального гранта ОТ-Ф6-02 «Разработка теоретических основ и практического применения вольтамперометрического способа определения суммарной антиоксидантной активности природных и синтетических биопрепаратов».

Цель работы заключается в создании новых углеродсодержащих электродов для вольтамперометрии, подвергнутых различной модификации поверхности или объема, и их апробация в определении ряда неорганических и органических соединений.

Задачи исследования:

- разработать методики модификации поверхности углеродсодержащих электродов металлической пленкой ртути, висмута, гексацианоферратами переходных металлов;

- оптимизировать условия объемной модификации углеродсодержащих электродов металлооксидами, в частности диоксидом марганца, и хингидроном с целью получения композитного электрода для определения органических веществ, относящихся к классу витаминов группы В;

- разработать методы получения наночастиц диоксида марганца для использования их в качестве модификатора углеродсодержащих композитов с целью создания нового поколения электродов для ВА;

- на основе изготовленных модифицированных электродов разработать способы количественного определения неорганических ионов тяжелых металлов, перекиси водорода, витаминов групп В и С с использованием методов циклической и дифференциально-импульсной вольтамперометрии.

Объектом исследования являлись: модифицированные углеродсодержащие электроды, ионы тяжелых металлов в объектах окружающей среды, продуктах питания, сточных и поверхностных водах, перекись водорода, витамины В₂, В₆ и С групп, входящие в фармпрепараты.

Предмет исследования: возможность создания эргономичных модифицированных углеродсодержащих электродов и их апробация в ВА определении ионов тяжелых металлов и органических веществ.

Методы исследования включают вольтамперометрию, потенциометрические методы. Использовались ультрафиолетовая и видимая спектрофотометрия, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, статистической обработки и химических методов.

Научная новизна исследования:

создана конструкция эргономичного угольно-графитового электрода;

определены механизмы окислительно-восстановительных процессов, протекающих на поверхности электродов, подвергнутых поверхностной модификации ртутной, висмутовой, гексацианоферратной пленкой и объемной - с помощью диоксида марганца и хингидрона;

определена возможность модификации поверхности угольно-графитового порошка наночастицами диоксида марганца, получаемых в ходе окислительно-восстановительных реакций;

разработаны методы вольтамперометрического определения ионов тяжелых металлов, и других веществ неорганического и органического происхождения с использованием экологически чистых электродов.

Практические результаты исследования следующие:

изготовлен новый эргономичный электрод для ВА, конструкция которого позволяет проводить модификацию поверхности или объема различными реагентами с экономным расходом реагента-модификатора.

разработаны методики ВА определения ионов кадмия, свинца, меди в объектах окружающей среды, в сточных и поверхностных водах, продуктах питания; перекиси водорода, витаминов группы В и аскорбиновой кислоты в фармацевтических препаратах.

проведена валидация ВА определения рибофлавина (витамина В₂) в фарм-препаратах.

Достоверность полученных результатов. Достоверность полученных результатов основана на применении современных химических, физико-химических (вольтамперометрия, оптическая и флуоресцентная спектроскопия, потенциометрия) и физических (сканирующая электронная микроскопия, рентгенодисперсионный анализ) методов анализа. Точность результатов также обусловлена построением соответствующих математических моделей с использованием статистического анализа при $P > 0,95$ (модельные, эталонные и реальные образцы с применением принятых в аналитической практике методов: «стандартных добавок», «введено-найдено», критериев оценки t-Стьюдента и F-Фишера).

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в развитии методологии модификации углеродистых электродов, расширяющей аналитические возможности ВА микро- и следовых концентраций неорганических и органических веществ; выявлении механизмов и условий возникновения аналитического сигнала электродов.

Практическая значимость исследований заключается в широком использовании модифицированных углеродсодержащих электродов для изучения объектов окружающей среды и аналитическом контроле качества пищевых и фармацевтических продуктов.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных результатов научного исследования по вольтамперометрическому анализу неорганических и органических соединений с использованием модифицированных углеродсодержащих электродов:

на конструкцию электрода для вольтамперометрического анализа получен патент Республики Узбекистан на полезную модель FAP 01505. В результате достигнута экономия реагента-модификатора при использовании электрода в процессах модификации;

методика инверсионно-вольтамперометрического определения низких концентраций ионов кадмия и свинца в сточных водах и технологических растворах с использованием висмутового электрода внедрена в практику лаборатории ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» (Справка ООО «Му-

барекский газоперерабатывающий завод» № 1672/GK-11 от 23 ноября 2020 г.). В результате достигнут предел обнаружения ионов Cd (II) и Pb (II), который составил 10 мкг / л с относительной погрешностью ~ 5%;

электроды и методы вольтамперометрического анализа внедрены в производственные процессы ООО «Химпродукт» (Пенза) (справка ООО «Химпродукт» от 24 августа 2020 г. № 20-06-29 / ХП). В результате это позволило упростить процесс поверки при сохранении всех метрологических особенностей анализа.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были представлены на 10 научных конференциях, съездах, форумах, включая 7 Международных и 3 Республиканских.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 32 научные работы, 18 из которых в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов исследования, в том числе 14 в зарубежных изданиях. Получен патент РУз № FAP 01505 «Электрод для вольтамперометрического анализа».

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы, приложения. Основной текст диссертации изложен на 115 страницах, содержит 50 рисунков, 17 таблиц, 236 библиографических источников на русском и английском языках.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

В **первой** главе диссертации «Современные достижения и проблемы модификации углеродсодержащих электродов для вольтамперометрического анализа» представлен аналитический обзор научной литературы мировых исследований в области изготовления углеродсодержащих электродов и их применения в анализе неорганических и органических веществ, а также тенденции их развития. В заключении по аналитическому обзору конкретизируются задачи, которые предстояло решить, а именно:

1 – создание углеграфитовых электродов, подвергнутых модификации поверхности пленкой металла (Hg, Bi) и гексацианоферратами переходных металлов, дающих каталитический отклик;

2 – осуществление объемной модификации углеграфитовых электродов микрочастицами металлооксидов и хингидрона;

3- объемная модификация наночастицами диоксида марганца, получаемых в ходе окислительно-восстановительной реакции;

4 – апробация разработанных электродов в вольтамперометрическом анализе объектов окружающей среды, продуктов питания и фармпрепаратов, содержащих витамины группы В и С.

Во **второй** главе «**Материалы, оборудование и методы исследования**» описаны материалы, реагенты, оборудование, методы проведения исследования. В этой же главе приводится подробная инструкция по изготовлению углеродного электрода для вольтамперометрии по патенту РУз FAP 01505. Особенностью такого электрода является то, что его корпус выполнен из углеродного стержня, покрытого изоляционной оболочкой из термоусадочной трубки и имеет на одном из концов полость, заполненную электроактивным углеродсодержащим композитом. При этом внутренняя поверхность полости покрыта электролитически металлической пленкой, улучшающей электропроводность электрода и адгезию композита с углеродным корпусом электрода.

В работе был задействован компьютеризированный ВА комплекс на базе ПУ-1(Беларусь); циклическую вольтамперометрию (CVA) осуществляли с использованием потенциостата-гальваностата Р-40Х фирмы «ЭЛИНС» (РФ), с возможностью снятия вольтамперных кривых при высоких скоростях сканирования потенциалов.

В работе были применены сканирующая электронная микроскопия и рентгенофазовые исследования углеродсодержащих композитов с целью визуализации структуры модифицированных электродов с использованием аналитических возможностей соответствующей аппаратуры Центра передовых технологий г. Ташкента.

В эксперименте также использовалось оборудование общелабораторного назначения.

В этой же главе приводятся основные положения теории циклической вольтамперометрии (CVA) с линейно разверткой, как основного методического приема исследования электрохимических процессов,

В **третьей** главе «**Модификация поверхности углеродсодержащих электродов электрохимически активной пленкой и их аналитическое применение**» обсуждаются результаты эксперимента по модификации поверхности углеродсодержащих электродов ртутной и висмутовой пленками методами *in-* и *ex-situ*. Изучено электрохимическое поведение этих электродов и установлен механизм появления аналитического отклика. Учитывая факт многолетнего использования в мировой практике электроанализа твердого ртутно-пленочного графитового электрода (РПГЭ), проведено сравнение с ним электродов, поверхность которых была модифицирована висмутовой пленкой. Для адекватной оценки готовности РПГЭ был применен критерий, выражающийся как параметр I/Q (Hg), где I – уровень аналитического сигнала в мкА, а Q – расчетное значение количества электричества, прошедшее через электрод за время предъэлектролиза (Н.Ю. Стожко). Было также изучено влияние размеров микрочастиц графита на форму и воспроизводимость вольтамперограмм. Оптимальными являлись частицы графита с размерами 0,08 - 0,3 мм. Разработанный электрод, модифицированный пленкой ртути методом *in-situ* применен в ВА определении ионов Cd^{+2} , Pb^{+2} и Cu^{+2} в различных объектах.

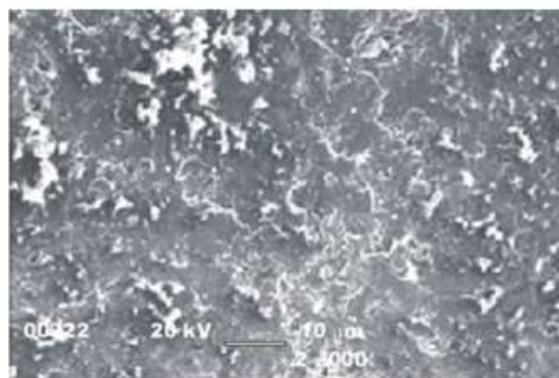
В таблице 1 приводятся результаты этих определений.

Таблица 1

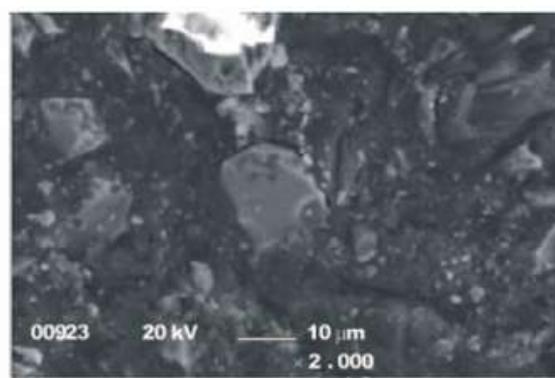
Результаты определения Cd, Pb, Cu в продуктах питания, почве и природных водах методом инверсионной вольтамперометрии
($n=3$; $P=0,95$; Фон $0,2 \text{ M HCl} + 10^{-4} \text{ M Hg}^{+2}$, $E_{\text{эл.}} -1,1 \text{ В}$, $\tau = 20 \text{ сек}$, $v = 50 \text{ мВ/сек}$)

Анализируемый объект	Найдено Me, мг/кг								
	ПДК	Cd	S _r	ПДК	Pb	S _r	ПДК	Cu	S _r
Вода питьевая	0,001	-	-	0,03	-	-	1	0,08	0,01
Пиво «Пульсар» 12%	0,003	0,002	0,001	0,03	0,006	0,001	1	0,41	0,007
Сок яблочный	0,003	0,027	0,008	0,25	0,17	0,003	5	0,97	0,007
Масло растительное	0,04	-	-	0,08	0,07	0,01	0,5	0,41	0,03
Фасоль	0,02	0,11	0,008	0,5	0,73	0,04	5	2,12	0,04
Хлеб ржаной	0,02	-	-	0,03	-	-	5	0,49	0,03
Хлеб из муки в/с	0,02	-	-	0,03	<0,02	-	5	2,18	0,04
Вода р.Зеравшан	0,02	0,002	0,001	0,06	0,035	0,009	0,1	0,06	0,008
Почва (г.Ургут)	0,20	следы	-	0,5	0,21	0,03	0,5	0,18	0,014
Почва п. «Геофизика»	0,20	-	-	0,5	0,32	0,03	0,5	0,11	0,010
Почва п. «Геология»	0,20	-	-	0,5	0,49	0,04	0,5	0,14	0,011
Почва «Аэропорт»	0,20	0,16	0,021	0,5	0,62	0,05	0,5	0,18	0,009

Стремлением создать экологически чистые электроды для ВА обусловлена модификация электрода Вi, которую проводили методом ex-situ из 0,2 М раствора соляной кислоты, содержащий 10^{-3} М Вi(III). рН модифицирующего раствора был <1 (в известных источниках рН 4,5), что исключало гидролиз солей Вi(III). Методом сканирующей микроскопии проведено сравнение поверхности электродов модифицированной Hg и Вi пленками (Рис.1).



A



B

Рис. 1. Электронные микрофотографии немодифицированного (А) и модифицированного висмутом (В) углерод содержащих электродов.

Изучено поведение Вi-модифицированного электрода в присутствии ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} (Рис. 2). Предложен механизм совместного осаждения висмута на электроде в присутствии постороннего иона тяжелого металла, весьма схожий с таковым для пленочного ртутного электрода: $\text{MVi} \rightarrow \text{M}^{n+} + ne + \text{Vi}^0$.

Линейность калибровочного графика с R^2 не менее 0,98 - для ионов Cd^{2+} - в диапазоне 10 – 110 мкг/дм³ и для ионов Pb^{2+} - 10 – 160 мкг/дм³.

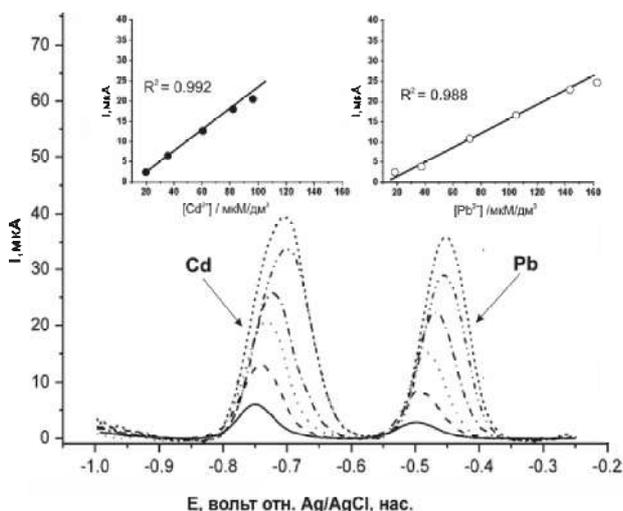


Рис. 2. Вольтамперограммы зависимости сигнала от увеличивающихся содержаний Cd^{2+} и Pb^{2+} в модельных растворах с концентрациями 25, 50, 75, 100, 125 и 150 мкг/дм^3 . Условия: $E_{\text{электр.}} = -1,2 \text{ В}$; время накопления $\tau = 60 \text{ сек.}$; $\nu = 50 \text{ мВ/сек}$

Правильность результатов анализа показана нахождением $R\%$ (процента открытия) для каждого иона в модельном растворе (табл.2).

Таблица 2

Оценка правильности определения концентрации ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} в модельных растворах

Ион	Введено, мкг/дм^3	Найдено, мкг/дм^3	$R\%$
Cd^{2+}	25,0	$21,3 \pm 1,6$	$85,2 \pm 6,4$
	50,0	$44,1 \pm 1,4$	$88,2 \pm 2,8$
	100,0	$105,4 \pm 5,2$	$105,4 \pm 5,2$
Pb^{2+}	20,0	$18,2 \pm 1,8$	$91,0 \pm 9,0$
	40,0	$36,1 \pm 1,6$	$90,3 \pm 4,0$
	80,0	$86,8 \pm 5,4$	$108,5 \pm 6,8$

Проведенные исследования показали возможность использования Vi -модифицированных электродов в анализе реальных объектов.

В таблице 3 приводятся некоторые результаты определения ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} в различных водах.

Таблица 3

Результаты инверсионно-вольтамперометрического определения ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} в воде ($n = 5$; $P = 0,95$; $F_{\text{табл.}} = 6,4$; $t_{\text{табл.}} = 2,31$)

Определяемый ион	Введено, мкг/дм^3	Определено ИВА с Vi -электродом		Определено методом ААС		$F_{\text{эксп.}}$ ($F_{\text{табл.}} 6,4$)	$t_{\text{эксп.}}$ ($t_{\text{табл.}} 2,31$)
		Найдено, мкг/дм^3	S_r	Найдено, мкг/дм^3	S_r		
Сточные воды гальванического цеха							
Cd^{2+}	0	$7,80 \pm 0,44$	0,05	$7,20 \pm 0,25$	0,04	1,6	0,4
	10	$17,30 \pm 0,68$	0,04	$17,30 \pm 0,36$	0,04		
	20	$28,10 \pm 0,82$	0,04	$27,50 \pm 0,70$	0,03		
Pb^{2+}	0	-	-	$0,92 \pm 0,06$	0,04	2,2	0,56
	10	$10,30 \pm 0,07$	0,01	$11,03 \pm 0,07$	0,01		
	20	$18,90 \pm 0,06$	0,01	$20,20 \pm 0,06$	0,01		
Поверхностные воды, отобранные из искусственных водоемов							
Cd^{2+}	0	-	-	$1,60 \pm 0,05$	0,02	2,1	0,62
	10	$12,02 \pm 0,08$	0,02	$11,90 \pm 0,07$	0,03		
	20	$22,02 \pm 0,09$	0,02	$21,80 \pm 0,07$	0,03		
Pb^{2+}	0	$30,47 \pm 0,48$	0,01	$29,80 \pm 0,32$	0,01	2,6	0,32
	10	$40,28 \pm 0,41$	0,03	$40,1 \pm 0,33$	0,01		
	20	$50,45 \pm 0,70$	0,01	$51,20 \pm 0,60$	0,01		
Питьевая вода из водопроводной сети							
Cd^{2+}	0	-	-	$0,52 \pm 0,05$	0,04	2,0	0,90
	10	$10,72 \pm 0,06$	0,04	$9,78 \pm 0,07$	0,05		
	20	$20,56 \pm 0,07$	0,05	$19,32 \pm 0,05$	0,05		
Pb^{2+}	0	$9,19 \pm 0,46$	0,04	$8,98 \pm 0,28$	0,03	2,4	0,69
	10	$19,32 \pm 0,30$	0,01	$19,22 \pm 0,24$	0,01		
	20	$29,68 \pm 0,70$	0,02	$28,92 \pm 0,24$	0,06		

Поведение Vi-модифицированного электрода также изучено в присутствии рибофлавина - витамина B₂ (Рис.3).

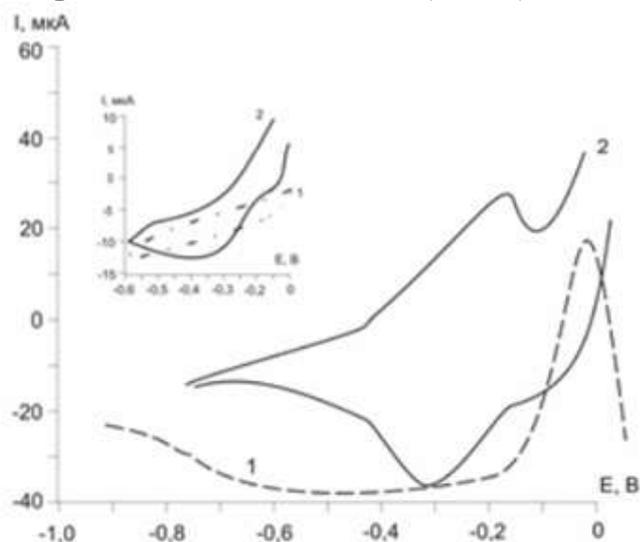


Рис. 3. CVA для Vi-модифицированного электрода: 1- в фоновом электролите и 2 - в присутствии 0,1 ммоль/л рибофлавина (витамин B₂). На вставке - то же для немодифицированного.

Исследование зависимостей токов анодного и катодного пиков от скорости сканирования потенциалов позволяет сделать вывод, что перенос электронов на поверхности Vi-модифицированного электрода в присутствии рибофлавина подчиняется квази-реверсивной адсорбции, а, значит, Red-Ox процесс контролируется не диффузией, а межфазными явлениями.

Были оптимизированы условия получения профиля циклической и дифференциально-импульсной ВА. Разработанный электрод применен в ВА определении витамина B₂ в фарм, препаратах.

Результаты определения были сравнены с результатами флуориметрического метода и показали с ним хорошую сходимость (табл.4).

Таблица 4

Результаты определения витамина B₂ в образцах фармацевтической продукции с использованием вольтамперометрического с Vi-модифицированным электродом и флуориметрического методов (n = 5; P=0,95)

Обра зец	Заяв- лено мг	Определено ВА методом с Vi-модифицированным электродом					Определено флуориметрическим методом					
		X _{средн.} ,мг	S	S _r %	*t _[2,78]	R%	X _{средн.} ,мг	S	S _r %	*t _[2,78]	R%	*F _[661]
A	1	1,02 ± 0,07	0,055	5,4	0,85	101,8	1,01 ± 0,06	0,046	4,6	0,41	100,8	1,20
B	10	9,95 ± 0,22	0,147	1,5	0,79	99,5	10,01 ± 0,16	0,129	1,3	0,18	100,0	1,35
C	100	99,4 ± 0,88	0,707	0,7	1,98	99,7	99,80 ± 0,84	0,678	0,7	0,69	100,2	1,04

*- в квадратных скобках указаны критические значения параметров

Для получения электрода с каталитическим откликом в присутствии витамина B₆ (пиридоксина) была проведена, ранее не описанная в научной литературе, модификация поверхности стеклоглеродного электрода пленкой гексациано-феррата(III)хрома.

Циклическая вольтамперограмма (Рис.4) имеет сложную форму и характеризуется пиками окисления в анодной области при 0,22 В и 0,88 В, что соответствует комплексным пикам окисления K₂Cr^{II}[Fe^{II}(CN)₆] и восстановления в катодной области при 0,82 В и 0,19 В.

В целом, ред-окс системы могут быть представлены как [Cr^{III}-CN-Fe^{II}] / [Cr^{II}-CN-Fe^{II}] и [Cr^{III}-CN-Fe^{II}] / [Cr^{III}-CN-Fe^{III}].

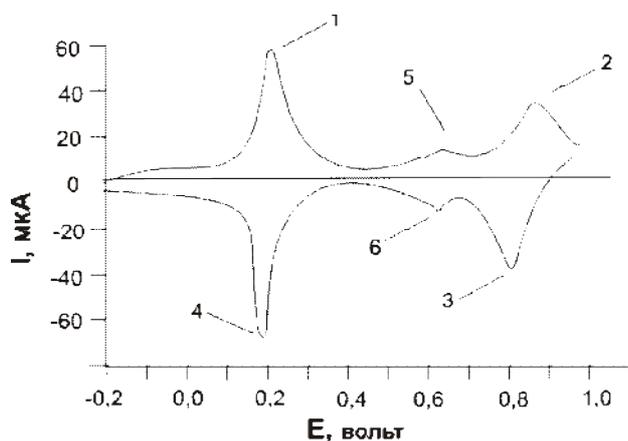
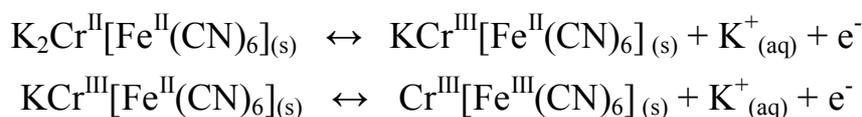


Рис.4. Циклическая вольтамперограмма, полученная с использованием модифицированного стеклоуглеродного электрода в растворе электролита, содержащем 0,10 моль/л KCl. Скорость сканирования 50 мВ/сек.



Калибровочный график был линеен в диапазоне концентраций пиридоксина $1,2 \cdot 10^{-6} - 14,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, Предел обнаружения составляет $\sim 0,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л,

На определение витамина В₆ с приемлемой метрологической характеристикой анализа ($s_r \leq 0,05$) не мешают равные концентрация цитрата натрия, бензоата натрия и витамина В₂; двукратное превышение концентрации маннита; почти десятикратное - витамина В₁₂, L-лизина и витамина В₁, а также до 50-кратной концентрации фруктозы. Только витамин С и кофеин представляли помехи при низких концентрациях пиридоксина. Это указывает на то, что разработанный вольтамперометрический метод имеет хорошую селективность для определения витамина В₆ и модифицированный стеклоуглеродный электрод может быть использован в анализе витаминсодержащих лекарственных препаратов (Табл.5).

Таблица 5

Результаты определения пиридоксина в фармпрепаратах

Фармпрепарат	Заявленное содержание пиридоксина, мг/ед, изделия	Найденное содержание пиридоксина, мг/ед, изделия	s	s _r	Процент открытия, %
Магне [®] таблетки	5	4,97 ± 0,05	0,04	0,76	99,4
Магне В6 [®] форте (таб.)	10	9,93 ± 0,20	0,16	1,90	99,3
Dramin В6 [□] таблетки	10	10,06 ± 0,35	0,28	2,83	100,6
Пиридоксин Буфус (таб.)	80	79,84 ± 0,45	0,36	0,46	99,8
Пиридоксин Виал (таб.)	5	4,98 ± 0,05	0,04	0,73	99,6
Витамин В ₆ ампула, 1 мл	5	4,96 ± 0,10	0,08	1,58	99,2
Витамин В ₆ ампула 1 мл	10	9,97 ± 0,20	0,16	1,61	99,7

Четвертая глава «Объемная модификация углеродсодержащих электродов» раскрывает некоторые преимущества такого приема. Введение модификатора в объем углеграфитовой матрицы – наиболее простая процедура получения модифицированного электрода. В зависимости от природы модифици-

рующего вещества возможно получение электродов, дающих каталитический отклик в присутствии определяемого вещества, в том числе и органического происхождения. Использование в качестве металлоксидного модификатора не-дефицитного диоксида марганца способно обеспечить достижение положительного эффекта при генерировании аналитического сигнала электродом, обусловленного каталитическими свойствами самого MnO_2 . При этом достаточно ввести в электроактивную углеродсодержащую матрицу 10 % (масс) мелкодисперсного MnO_2 .

С использованием СВА в диапазоне $-0,5 \div +0,5$ В было изучено поведение изготовленного электрода в присутствии рибофлавина (витамин B_2).

Анодный пик окисления витамина B_2 наблюдается при -150 ± 10 мВ. Установлено влияние рН фонового электролита и скорости сканирования потенциала на величину аналитического сигнала. За оптимальную величину принят рН=2; скорость сканирования 50-100 мВ/с. Установлен линейный диапазон определяемых концентраций витамина B_2 0,01 – 0,2 мМ/л (3,76 – 75,2 мг/л), Предел обнаружения 0,0006 мМ/л (0,22 мг/л).

Таблица 6

Результаты вольтамперометрического определения витамина B_2 в фармпрепаратах методом «введено - найдено» ($P = 0,95$; $n=3$)

Наименование, производитель	Заявленное содержание мг (мМ)	Определено ВА-методом, мМ			Определено флуориметрическим методом на КФМЦ, мМ	
		Введено	Найдено	R%	КФМЦ	R%
Витамин B_2 пр-вод, Тева, Польша	3 мг 0,008 мМ	-	$0,009 \pm 0,002$	112	0,008	100
		0,010	$0,019 \pm 0,004$	105		
		0,020	$0,028 \pm 0,003$	100		
Витамин B_2 от Natural Factors, США	100 мг 0,266 мМ	-	$0,257 \pm 0,018$	97	0,260	98
		0,020	$0,285 \pm 0,020$	99		
		0,050	$0,310 \pm 0,032$	96		
Центури 2000 пр. "Natura Vigor" США (комплекс витаминов)	2,6 мг 0,007 мМ	-	$0,006 \pm 0,002$	86	0,007	100
		0,010	$0,017 \pm 0,004$	100		
		0,020	$0,026 \pm 0,004$	96		
Stress Formula Plus E (Стресс формула), Произв. Gen. Vit. Corp. (комплекс витаминов)	12 мг 0,032 мМ	-	$0,028 \pm 0,003$	88	0,030	94
		0,010	$0,040 \pm 0,003$	95		
		0,020	$0,050 \pm 0,002$	96		
Рибофлавин-мононуклеотида р-р для инъекц. 1% 1мл Фарм-стандарт Уфа Вита (РФ)	2,7 мМ	-	$2,60 \pm 0,22$	96	2,68	99
		0,05	$2,63 \pm 0,20$	97		
		0,1	$2,74 \pm 0,21$	98		
То же для 10 мг/мл 1мл №10	26,5 мМ	-	$26,0 \pm 0,42$	96	26,0	98
		1,0	$27,2 \pm 0,44$	102		
Бентавит Валента фармацевтика ОАО (РФ)	100 мг 0,266 мМ	-	$0,260 \pm 0,024$	98	0,27	101
		0,05	$0,300 \pm 0,026$	95		
		0,10	$0,340 \pm 0,030$	93		

Помимо витамина B_2 изучалась возможность обнаружения витамина B_2 в многокомпонентных смесях, содержащих глюкозу и другие добавки, такие как витамины B_1, B_6, B_{12} . Поскольку присутствие этих веществ в эквимолекулярных

соотношениях в анализируемом веществе очень мало влияет на значение аналитического сигнала, этот электрод можно использовать для вольтамперометрического определения с использованием «метода добавок» в многокомпонентных фармацевтических препаратах (Таблица 6).

Полученные результаты были сравнены с результатами флуориметрического метода и оценены по t-критерию Стьюдента и F-критерию Фишера, показавшие высокую достоверность и статистическую идентичность применяемых методов.

В этой же главе предлагается инновационный подход в изготовлении углеродных электродов, модифицированных хингидроном (ХГ), и определены условия выполнения их рН-функции в зависимости от способа модификации. Показано, что пропитка графитовых стержней насыщенным раствором хингидрона под вакуумом позволяет получить твердый ХГ электрод с параметрами, близкими к классическому электроду, использующего Pt контакт и порошок хингидрона, вводимый в аналит.

рН-функция такого электрода с крутизной $-55,8 \pm 1,4$ мВ/рН соблюдается практически до рН=8.

Для других вариантов углеродных пастовых электродов, субнернстовская функция (с крутизной от -36 до -48 мВ/рН) соблюдается в более щелочной области измерения, вплоть до рН 11-12 (Рис.5.).

При этом такие рН электроды становятся многоразовыми, соблюдение рН-зависимости сохраняется в течение нескольких суток.

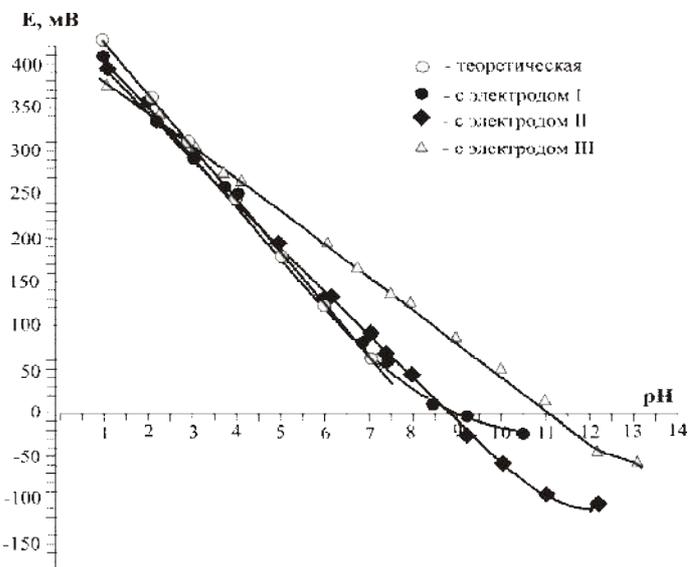


Рис. 5. Зависимость аналитического сигнала ХГЭ от рН.

Показана возможность применения разработанных рН-чувствительных электродов, модифицированных хингидроном, в потенциометрическом титровании сильных и слабых кислот, включая плавиковую.

В пятой главе диссертации «Углеродные электроды, модифицированные наночастицами диоксида марганца и их аналитическое применение. Наноаналитика» описывается композитный электрод на основе углерода, модифицированного наночастицами диоксида марганца, получаемых в ходе его осаждения на поверхность графитового порошка по реакции:



Такой метод модификации ранее в литературе не описан. Успешность проведения модификации подтверждается методами сканирующей электронной микроскопии и рентгено-дисперсионного анализа. На рисунках 6 и 7 визуализированы эти результаты.

Наночастицы диоксида марганца в широком диапазоне размеров от 20 до 150 нм концентрируются на поверхности угля.

Элементный анализ показал, что наноккомпозит MnO_2 / C состоит из 81,4% C, 7,9% Mn и 10,6% O. Соотношение масс марганца и кислорода в исследуемых образцах может указывать на нестехиометрический состав синтезированного диоксида марганца (возможно, δMnO_2 со структурой бирнессита).

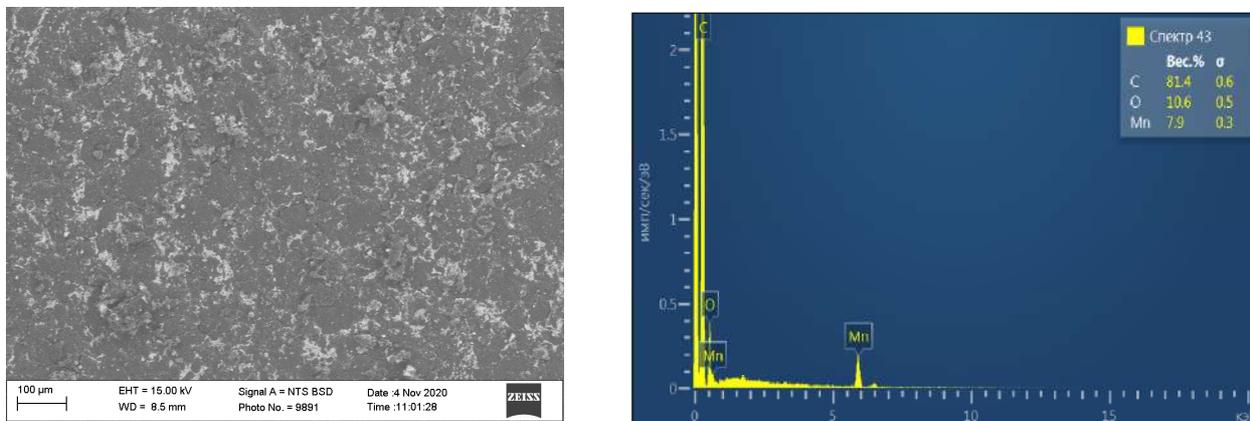


Рис. 6. СЭМ - изображение композита MnO_2 / C .

Рентгенограмма (рис.7)

показывает, что дифракцион-ные пики для композита MnO_2 / C отличаются от пиков для спектрального угля, а проявление пиков при $2\theta = 42,5; 44,8; 54,5$ – может указывать на модификацию угольного порошка диоксидом марганца $\delta-MnO_2$ (структура бирнессита)

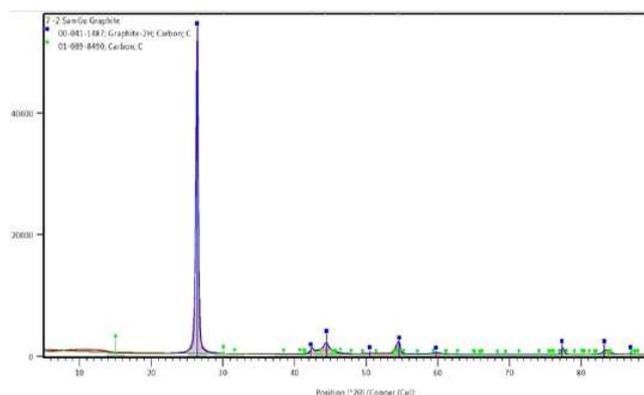


Рис.7.Рентгенограмма композита MnO_2 / C

На изготовленном MnO_2 / C композитном электроде было изучено его электрохимическое поведение в присутствии перекиси водорода. Циклические вольтамперограммы были сняты в диапазоне $-0,1 \div +1,0$ В в буферных растворах с различным рН при различных скоростях сканирования потенциала.

На рис.8 приведены циклические вольтамперограммы на композитном электроде в фосфатном буфере с рН 6,86.

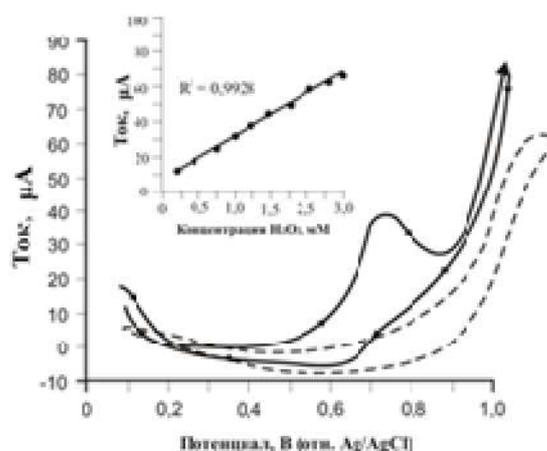
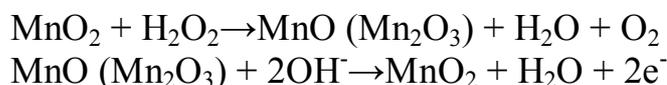


Рис. 8. CVA на композитном MnO_2 / C электроде в фосфатном буфере с рН 7,4 (пунктирная кривая) и в 0,5 растворе H_2O_2 , Скорость сканирования 50 мВ / с.

Пик на анодной ветви CVA для перекиси водорода проявлялся при $+0,72$ В отн. электрода $Ag / AgCl$. Катодный пик - при $+0,68$ В. Возможный электрока-

талитический механизм этого процесса может быть описан следующими этапами: адсорбция перекиси водорода на композитном электроде; каталитическое разложение пероксида водорода на поверхности MnO_2 , приводящее к снижению степени окисления Mn (IV) до Mn (II) или Mn (III); последующее окисление Mn (II) или Mn (III) до MnO_2 :



Поскольку вышеуказанные реакции являются быстрыми, параллельный ток намного выше, чем ток окисления $\text{MnO} (\text{Mn}_2\text{O}_3)$ на поверхности электрода в отсутствие H_2O_2 . Поэтому наночастицы MnO_2 выступают в качестве медиаторов переноса электрона между H_2O_2 и рабочим электродом.

На основании рассмотренных предположений можно допустить, что при анодной поляризации $\text{MnO} (\text{Mn}_2\text{O}_3)$ на его поверхности переосаждается новая фаза диоксида марганца, приводящее к уплотнению рабочего слоя электрода, и, как следствие, к увеличению сопротивления модифицированного электрода. Это предположение получило подтверждение в процессе эксперимента. Сопротивление MnO_2/C – композитного электрода возросло с 0,670 кОм до 0,960 кОм в течение 1000-1200 циклов развертки потенциалов. При этом, как показали микроскопические исследования, происходит сглаживание поверхности электрода.

Также было **установлено**: пиковые токи окисления пропорциональны квадратному корню из скорости сканирования в диапазоне 10 - 100 мВ с⁻¹. Эта зависимость описывается линейным уравнением $I = 5,406 + 5,102 \cdot \sqrt{v}$ ($R^2 = 0,992$), что указывает на то, что процесс контролируется диффузией. При этом лучшие формы анодных вольтамперограмм наблюдались при скорости сканирования потенциалов не ниже 50 мВ/с. Электрод MnO_2/C показал электрокаталитическую активность в различных электролитах (рН 4,01-9,18), но более высокий пиковый ток наблюдался при рН 7,2 -7,4. Значения пиковых токов и потенциалов меняются с изменением значений рН. С уменьшением рН потенциал пика сдвигался в положительную область потенциалов. Поскольку электрод MnO_2 / C показал адекватный отклик для индикации относительно низких содержаний H_2O_2 при почти физиологических значениях рН ~ 7,0 - 8,0, его можно использовать для обнаружения перекиси водорода, являющегося субстратом, или продуктом реакции ряда ферментативных реакций. Поэтому в дальнейших исследованиях был использован 0,25 М фосфатный буфер с рН 7,4.

Композитный MnO_2/C электрод применили для определения перекиси водорода хроноамперометрическим методом, когда потенциал электрода поддерживался при +0,72В относительно нас. Ag/AgCl электрода (рис.9). Линейный отклик сигнала электрода наблюдается в диапазоне концентраций перекиси водорода 0,1 – 3,0 мМ. Предел обнаружения, рассчитанный по 3 σ -методу с учетом наклона графика, составляет 0,03 мМ.

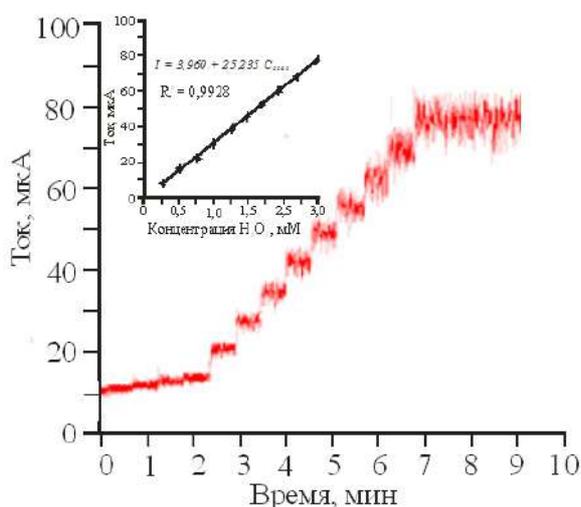


Рис.9. Зависимость амперометрического сигнала электрода при последовательном добавлении 0,25 мМ перекиси водорода.

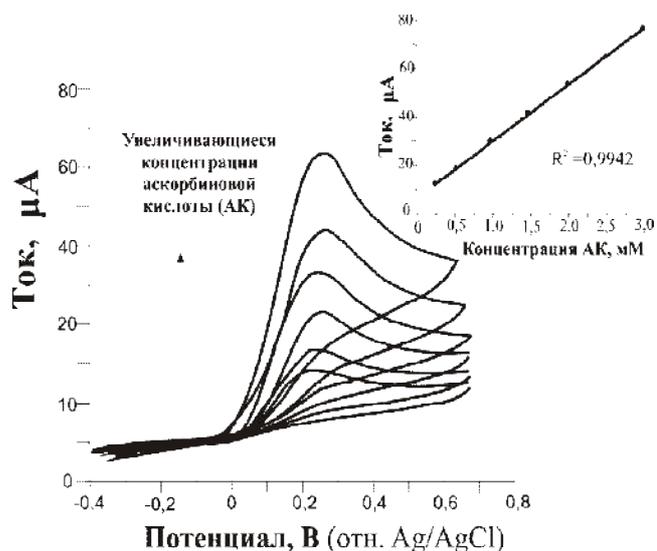


Рис. 10. CVA на MnO_2 / C - композитном электроде в фосфатном буфере с рН 7,4 с повышением концентрации АК. $v = 50$ мВ/с.

Электрохимическое поведение этого электрода также изучали в присутствии аскорбиновой кислоты (АК). Пик анодного окисления аскорбиновой кислоты в фосфатном буфере с рН 7,4 отчетливо наблюдается при потенциале + 0,255 В при скорости сканирования 50 мВ / с (Рис.10). Линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации АК в растворе наблюдается в диапазоне 0,25 - 3,0 мМ, что сопоставимо с исследованиями других авторов.

Композитный MnO_2/C электрод был апробирован в определении фактического содержания перекиси водорода в 3% водном растворе пероксида водорода, относящегося к фармпрепаратам, реализуемых населению через аптечную сеть.

В таблице 7 приведены результаты определения H_2O_2 в аптечных препаратах титриметрическим и вольтамперометрическим методами.

Таблица 7

Определение H_2O_2 в аптечных образцах с использованием перманганатометрического титрования и вольтамперометрического методов (n=5; P=0,95)

Образец	Перманганатометрический метод			Вольтамперометрический метод			F-критерий Фишера $F_{табл.}=6,61$
	$C \pm \Delta C, \%$	s	$s_r, \%$	$C \pm \Delta C, \%$	s	$s_r, \%$	
1.	$2,94 \pm 0,04$	0,038	1,30	$2,91 \pm 0,03$	0,024	0,83	1,58
2.	$2,90 \pm 0,03$	0,027	0,99	$2,89 \pm 0,03$	0,023	0,79	1,17
3.	$3,00 \pm 0,01$	0,015	0,49	$2,99 \pm 0,02$	0,019	0,65	1,27
4.	$2,82 \pm 0,03$	0,029	1,02	$2,84 \pm 0,05$	0,043	1,53	1,48
5.	$3,12 \pm 0,07$	0,057	1,85	$3,10 \pm 0,05$	0,043	1,40	1,33

В соответствии с фармстатьей ФС.2.2.0005.15 концентрация H_2O_2 , реализуемого через аптечную сеть, должна находиться в интервале $2,7 \div 3,3 \%$. Результаты экспериментальных данных для всех испытанных образцов показали соответствие содержания H_2O_2 , указанное на этикетке - 3%.

ВЫВОДЫ

В ходе выполнения диссертационной работы, в определенной степени, развиты методологические подходы к модификации углеродсодержащих материалов, предназначенных для конструирования экологически чистых, безртутных электродов, применяемых в электрохимических, в частности, вольтамперометрических методах анализа, и при этом:

1. Предложена новая конструкция эргономичного угольно-графитового электрода для ВА и разработаны способы модификации его поверхности ртутной, висмутовой, гексацианоферратной пленками и объема с помощью микро/наночастиц диоксида марганца и хингидрона.

2. Изучено электрохимическое поведение и предложены механизмы окислительно-восстановительных процессов, протекающих на границе раздела электрод - аналит, для этих электродов в присутствии ионов тяжелых Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , перекиси водорода, витаминов B_2 , B_6 , C .

3. Предложен инновационный подход в изготовлении углеграфитовых электродов, модифицированных хингидроном, и определены условия выполнения их рН-функции в зависимости от способа модификации. Показано, что пропитка графитовых стержней насыщенным раствором хингидрона под вакуумом позволяет получить твердый хингидронный электрод с крутизной $-55,8 \pm 1,4$ мВ/рН до значений рН=8. Для других вариантов модификации субнернстовская функция соблюдается в более щелочной области (до рН11-12). При этом такие рН-электроды становятся многократными. рН-функция сохраняется в течение нескольких суток. Показана возможность применения разработанных рН-чувствительных электродов в потенциометрическом титровании сильных и слабых кислот, включая плавиковую.

4. Показана и оценена возможность модификации поверхности угольно-графитового порошка наночастицами (20-150 нм) диоксида марганца, получаемых в ходе восстановления MnO_4^- ионами Mn^{+2} в водной среде. Осуществление модификации подтверждено методами СЭМ и рентгено-дисперсионного анализа. Изучено поведение композитного MnO_2/C электрода в присутствии H_2O_2 и аскорбиновой кислоты. Предложен механизм появления каталитического отклика.

5. С использованием модифицированных, предложенными способами, электродов, разработаны методики вольтамперометрического определения низких содержаний ионов кадмия (10-110 мкг/л), свинца (10-160 мкг/л) в сточных и поверхностных водах, перекиси водорода (0,05-3,5 мМ), витаминов B_6 (П.О. $\sim 0,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л), B_2 (3,7 – 75,0 мг/л) и C в фармпрепаратах. Проведена валидация вольтамперометрического определения рибофлавина (витамина B_2) в фармпрепаратах.

**SCIENTIFIC COUNCIL PhD.03/30.12.2019.K.02.05 ON ACADEMICATION
OF THE ACADEMIC DEGREE OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY AT
SAMARKAND STATE UNIVERSITY**

SAMARKAND STATE UNIVERSITY

NARMAEVA GAVHAR ZARIFOVNA

**VOLTAMMETRIC ANALYSIS OF INORGANIC AND ORGANIC
COMPOUNDS USING MODIFIED CARBON-CONTAINING ELECTRODES**

02.00.02 - Analytical chemistry

**ABSTRACT OF DISSERTATION FOR THE DEGREE OF (PhD)
IN CHEMICAL SCIENCES**

Samarkand – 2021

The topic of the dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in Chemical Sciences is registered at the Higher Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under the number B2020.4.PhD/K327.

The dissertation was performed at Samarkand State University.

An abstract of the dissertation in Uzbek, Russian and English (abstract) languages is available on the web page at samdu.uz and the Ziyonet information and educational portal at www.ziyonet.uz.

Scientific adviser:

Aronbaev Sergey Dmitrievich

Doctor of Chemical Sciences, Professor, academician of the Russian Academy of Natural History

Official opponents:

Sultanov Marat Mirzaevich

Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor

Kutlimuratova Nigora Khakimovna

Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor

Leading organization:

Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of Uzbekistan

The defense of the dissertation will take place on « 07 » 08 2021 at « 10⁰⁰ » hours at a meeting of the Scientific Council on awarding scientific degrees of PhD.03 / 12.30.2019.K.02.05 at Samarkand State University (address: 140104, Samarkand city, University Blvd., 15, Building of the Faculty of Chemistry, 3rd floor, room 305. Ph: (+99866) 239-11-40, fax; (+99866) 239-11-40; E-mail: devonxona@samdu.uz).

The dissertation has been registered at the Information Resource Center of Samarkand State University under № 35 (Address; 140104 Samarkand city, University Blvd.,15, IRC, Ph.: (+99866) 239-11-51. E-mail: m_nasrullaeva@mail.ru.

An abstract of the dissertation has been distributed on « 23 » 07 2021 y.
(Protocol at the register № 12 dated « 23 » 07 2021y.



A.M. Nasimov

Chairman of the Academic Council awarding the degree of Doctor of Philosophy in Chemical Sciences, Doctor of Technical Sciences, professor

Sh.M. Sayitkulov

Scientific Secretary of the Academic Council for awarding the degree of Doctor of Philosophy in Chemical Sciences, candidate of chemical sciences, Associate professor

E.A. Abdurakhmanov

Chairman of the Scientific Seminar on Analytical Chemistry under the Academic Council awarding the degree of Doctor of Philosophy in Chemical Sciences, Doctor of Chemical Sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

The aim of the research is to create new carbon-containing electrodes for voltammetry, subjected to various modifications of the surface or volume, and their application in the determination of a number of inorganic and organic compounds.

The object of the research was modified carbon-containing electrodes, heavy metal ions in environmental objects, food, waste and surface water, hydrogen peroxide, vitamins B₂, B₆ and C groups included in pharmaceutical preparations.

The scientific novelty of the research is as follows:

the construction of an ergonomic carbon-graphite electrode has been created;

the mechanisms of redox processes occurring on the surface of electrodes subjected to surface modification by mercury, bismuth, hexacyanoferrate film and bulk - with the help of manganese dioxide and hydrogen were studied;

the possibility of modifying the surface of a carbon-graphite powder with manganese dioxide nanoparticles obtained during redox reactions has been determined;

methods of voltammetric determination of heavy metal ions and other substances of inorganic and organic origin using environmentally friendly electrodes have been developed.

Implementation of research results. Based on the results of a scientific research on the voltammetric analysis of inorganic and organic compounds using modified carbon-containing electrodes:

a patent of the Republic of Uzbekistan for the utility model FAP 01505 was obtained for the construction of an electrode for voltammetric analysis. As a result, the economy of the modifier reagent was achieved when using the electrode in the modification processes;

the method of inversion-voltammetric determination of low concentrations of cadmium and lead ions in wastewater and technological solutions using a bismuth electrode has been introduced into the practice at the laboratory of LLC "Mubarek Gas Processing Plant" (Reference of LLC "Mubarek Gas Processing Plant" dated 23.11.2020 No. 1672/GK-11). As a result, the detection limit of Cd (II) and Pb (II) ions was reached, which was 10 micrograms/l with a relative error of ~ 5%;

electrodes and methods of voltammetric analysis have been introduced into the production processes of LLC "Ximprodukt" (Penza) (reference of LLC "Ximprodukt" dated August 24, 2020 No. 20-06-29/CP). As a result, this made it possible to simplify the verification process while preserving all the metrological features of the analysis.

The publication of the research results. On the topic of the dissertation, 32 scientific papers were published, 18 of which were recommended by the Higher Attestation Commission of the Republic of Uzbekistan.

The structure and scope of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, five chapters, conclusions, a list of used literature, and an appendix. The main text of the dissertation is set out on 115 pages, contains 50 figures, 17 tables, 236 bibliographic sources in Russian and English.

ЭЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Патент РУз на полезную модель FAP 01505 / Д.М.Аронбаев, С.Д. Аронбаев, Г.З. Нармаева, С.М. Васина и др. Заявл. 8.09.2019. Оpubл. Расмий ахборотнома № 6, 2020. - С.85.

2. Аронбаев С.Д., Нармаева Г.З., Абдуллаева Н.У., Аронбаев Д.М. Вольтамперометрическое определение витамина В₆ с использованием модифицированного стеклоуглеродного электрода //Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. - 2017. -№ 11(41).- С. (02.00.00, №2).

3. Аронбаев С.Д., Нармаева Г.З., Аронбаев Д.М. Модифицированные гексацианоферратами переходных металлов электроды и их использование в вольтамперометрии //Вестник СамГУ, 2017. - №5. – С. 136-139 (02.00.00, № 9).

4. Аронбаев С.Д., Нармаева Г.З., Аронбаев Д.М. Циклическая вольтамперометрия в анализе фармпрепаратов антигипертензивного действия. Мини-обзор. //Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. 2017. № 12(42). – С. (02.00.00, №2).

5. Аронбаев С.Д., Нармаева Г.З., Аронбаев Д.М. Углеродсодержащие экологически чистые электроды, модифицированные висмутом для вольтамперометрического анализа // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. 2018. № 5(47). (02.00.00, №2).

6. Narmaeva G., Aronbaev S., Aronbaev D. Achievements and problems of electrode modification for voltammetry //International Journal of Research – Granthaalayah. - 2018.- 6(7).–P.368-381. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1345218>. (IF3.136).

7. Аронбаев С.Д., Нармаева Г.З., Аронбаев Д.М. Исследование поведения углеродного электрода, модифицированного пленкой висмута, в вольтамперометрическом определении витамина В₂ //Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. 2019. № 3(57). –С. 20-26 (02.00.00, №2).

8. Аронбаев С.Д., Норкулов У.М., Нармаева Г.З., Аронбаев Д.М. Висмут-модифицированные электроды в вольтамперометрическом анализе органических соединений и биологически активных веществ: опыт применения и перспективы развития //Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.- 2019- .№3(57).- С. 27-33. (02.00.00, №2).

9. Исакова Д., Нармаева Г.З., Аронбаев С.Д., Аронбаев Д.М. Электродные материалы в современном электроанализе // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. - 2019.- № 8 (62).- С.15-21. (02.00.00, №2).

10. Аронбаев С.Д., Нармаева Г.З., Аронбаев С.Д. Валидация метода вольтамперометрического определения Витамина В₂ с использованием углеродсодержащих электродов, модифицированных диоксидом марганца // Фармацевтический журнал Узбекистана, 2019, №3. – С.31-35. (02.00.00, №2).

11. Жураева С.Б., Нармаева Г.З., Уткиров У., Рахмонова М., Аронбаев С.Д., Аронбаев Д.М. Валидация титрометрических методов определения перекиси водорода в фармацевтической продукции //Вестник СамГУ, 2019. - №5 (117). – С.76-79. (02.00.00, №9).

12. Жураева С.Б., Нармаева Г.З., Аронбаев С.Д., Аронбаев Д.М. Сопоставительная характеристика методов определения перекиси водорода //Вестник СамГУ, 2019. - №5(117). – С. 87-91. (02.00.00, №9).

13. Аронбаев Д.М., Аронбаев С.Д., Нармаева Г.З., Исакова Д.Т. Индикаторный угольно-пастовый электрод для вольтамперометрического анализа //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2020.-№2.-С.5-14(02.00.00, №2). [Scopus].

14. Aronbaev D.M., Aronbaev S.D., Narmaeva G.Z., Isakova D.T. Synthesis and study of the nanocomposite MnO_2 / C // The Austrian Journal of Technical and Natural Sciences, 2020- №1-2. - P.40-46. (02.00.00, №2).

15. Аронбаев С. Д., Аронбаев Д. М., Холмирзаева Х.Н., Исакова Д. Т, Нармаева Г. З. Исследование рН-функции углеграфитовых электродов, модифицированных хингидроном // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. -2020. №2 (68).- С. 21-30. (02.00.00, №2).

16. Нармаева Г.З., Исакова Д.Т., Аронбаев С.Д., Аронбаев Д.М. Композитный электрод на основе спектрального угля, модифицированного наночастицами диоксида марганца и его применение в определении перекиси водорода // Universum: Химия и биология:электрон.научн.журн.2020.№7(73)(02.00.00, №2).

17. Aronbaev D., Aronbaev S., Nasimov A., Narmaeva G. Making And Evaluation Of Preparedness Of Solid Mercury-Graphite Electrodes For The Stripping Voltammetric Determination Of Trace Concentrations Of Heavy Metals // International Journal of Scientific & Technology Research IJSTR Volume 9 - Issue 6, June 2020. – P.416-420 (02.00.00, №2). [Scopus, Q3].

18. Aronbaev D., Aronbaev S., Narmaeva G., Vasina S., Isakova D., Shertaeva A. Composite Electrode on the Basis of Spectral Coal Modified by Nanoparticles of Manganese Dioxide and its Application for Determination of Hydrogen Peroxide // International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology (IJIRSET)-2020. - Volume 9, October. -P.9802 -9811 (IF 7,531).

II бۆлим (II часть; part II)

19. Аронбаев С.Д., Нармаева Г.З. Аронбаев Д.М.Модифицированные углеродные электроды: новые подходы в конструировании био-электрохимических систем//Молодой ученый. - 2018.- №3(189) вып1.- С.30-31.

20. Нармаева Г.З., Аронбаев С.Д., Аронбаев Д.М., Абилкосымова Г.М. Особенности модификации углеграфитовых электродов ртутью//Материалы межд. Научн-практ. Конф. «Наука сегодня. Реальность и перспективы. 28.02.2018. Вологда, 2018. С.13-15.

21. Аронбаев Д.М., Аронбаев С.Д., Нармаева Г.З. Метод циклической вольтамперометрии в исследовании механизма электрохимических реакций

//Тез. СамГУ май 2018 Ўзбекистоннинг иқтисодий ривожланишида кимёнинг ўрни /Самарканд. 2018. - С/43 – 44.

22. Аронбаев С.Д., Нармаева Г.З., Аронбаев Д.М. Новые сенсоры на основе твердых композитов для вольтамперометрического анализа // Тез. СамГУ май 2018 Ўзбекистоннинг иқтисодий ривожланишида кимёнинг ўрни /Самарканд, 2018. - С.42-43.

23. Аронбаев С.Д. Нармаева Г.З., Аронбаев Д.М. Инверсионно-вольтамперометрическое определение свинца и кадмия с применением Bi -модифицированных электродов //Тез.докл. Республиканской научно-технической конференции «Современные проблемы и перспективы химии и химико-металлургического производств» Навои, 2018. – С.213-215

24. Нармаева Г.З., Исакова Д.Т., Аронбаев С.Д., Аронбаев Д.М. Модифицированные углеграфитовые электроды с каталитическим откликом в вольтамперометрическом определении биологически активных веществ // Тез.докл. Республ.конф. «Актуальные проблемы химии природных соединений». – Ташкент, 2019. –С.161.

25. Aronbaev D. M., Aronbaev S.D., Narmaeva G. Z., Isakova D., Application of a composite MnO_2 / C electrode for voltampometric determination riboflavin in pharmaceutical preparations //Авиценна. – 2019. -№41. – С.4-9

26. Narmaeva G.Z., Aronbaev S. D., Aronbaev D. M. Modified carbon graphite electrode by nano particles of manganese dioxide and its analytical application // International Conference “Process Management and Scientific Developments” Birmingham, United Kingdom (Novotel Birmingham Centre, November 14, 2019). – 176-184.

27. Аронбаев С. Д., Аронбаев Д. М., Исакова Д. Т., Нармаева Г. З. Модифицированный хингидрон-графитовый электрод как рН-сенсор //V International Scientific and Practical Conference «Topical issues of the development of modern science» Sofia, Bulgaria 15-17 January 2020. – С.204-214

28. Нармаева Г.З., Аронбаев С.Д., Аронбаев Д.М., Исакова Д.Т., Исмаилов Э.Х. Инверсионно-вольтамперометрическое определение Cd(II) и Pb(II) в сточных и природных водах с использованием Bi -модифицированных электродов // Тезисы докл Межд.симпозиум «Central Asia 2020» (GSI-VIII). (Nur-Sultan, 2020

29. Aronbaev D.V., Aronbaev S.D., Narmaeva G.Z. New Modified Carbon-Graphite Electrode and Their Application for Voltammetric Determination of Biologically Active Substances // BIT's 8th Annual Conference of AnalytiX-2020. Osaka, Japan, 2020 – P.145

30. Исакова Д.Т., Нармаева Г.З., Исмаилов Э.Х., Аронбаев С.Д., Аронбаев Д.М. Разработка и апробация эргономичного углеграфитового электрода для вольтамперометрического анализа // Сб. материалов Межд. науч.-прак. конф. «Химия и химическая технология в XXI веке».-Томск, 2020.- С.260-261.

31. Исмаилов Э. Х., Аронбаев Д.М., Нармаева Г. З., Исакова Д. Т., Аронбаев С.Д. Инверсионно-вольтамперометрическое определение Cd(II) и Pb(II) в сточных и природных водах с использованием screen-printed электродов, моди-

фицированных висмутом // Сб.материалов 3-я Всероссийской конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (МИССФМ-2020) (Новосибирск, 2020). – С. 403-404.

32. Нармаева Г.З., Аронбаев С.Д., Исакова Д.Т., Аронбаев Д.М. Новый индикаторный угольно-пастовый электрод для вольтамперометрического анализа // Сб материалов VI Республ.конф. посвящ. 90-летию акад. А.Г.Ганиева “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари”- Термез: ТермГУ, 2020.- С .309-310.

Автореферат Самарқанд давлат университетининг
“СамДУ илмий тадқиқотлар ахборотномаси” журнали таҳририясида
таҳрирдан ўтказилди (15.07.2021 йил).

2021 йил 19 июлда босишга рухсат этилди:
Офсет босма қоғози. Қоғоз бичими 60×84_{1/16}.
“Times” гарнитураси. Офсет босма усули.
Ҳисоб-нашриёт т.: 3,06. Шартли б.т. 2,3.
Адади 100 нусха. Буюртма № 19/07.

СамДЧТИ нашр-матбаа марказида чоп этилди.
Манзил: Самарқанд ш, Бўстонсарой кўчаси, 93.