

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.К.01.03 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ЗИЯЕВ ДИЛШОД АБДУЛЛАЕВИЧ

**КАДМИЙ, ИНДИЙ ВА СУРЬМАНИ АНИҚЛАШДА
ЭЛЕКТРОКИМЁВИЙ СЕНСОРЛАРНИ ИШЛАБ
ЧИҚИШ ВА ҚЎЛЛАШ**

02.00.02-Аналитик кимё

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

Тошкент -2017

**Кимё фанлари бўйича фалсафа (PhD) доктори диссертацияси
автореферати мундарижаси**

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

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

Зияев Дилшод Абдуллаевич

Кадмий, индий ва сурмани аниқлашда электрохимёвий сенсорларни
ишлабчиқишвақўллаш.....
3

Зияев Дилшод Абдуллаевич

Разработка электрохимических сенсоров и их применение
при анализе кадмия, индия и сурьмы.....21

Ziyaev Dilshod Abdullayevich

Elaboration of electrochemical sensors and their using at
analysis of cadmium, indium and surmium.....39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works.....42

2

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.К.01.03 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ЗИЯЕВ ДИЛШОД АБДУЛЛАЕВИЧ

**КАДМИЙ, ИНДИЙ ВА СУРЬМАНИ АНИҚЛАШДА
ЭЛЕКТРОКИМЁВИЙ СЕНСОРЛАРНИ ИШЛАБ
ЧИҚИШ ВА ҚЎЛЛАШ**

02.00.02-Аналитик кимё

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

Тошкент -2017

3

Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2017.1.PHD/K3. рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати икки уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (ik-kimyo.nuu.uz) ва «ZiyoNet» Ахборот таълим порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар: Сманова Зулайхо Асаналиевна кимё фанлари
доктори, профессор

Расмий оппонентлар: Насимов Абдулла Муродович
техника фанлари доктори, профессор

Султонов Марат Мирзаевич
кимё фанлари номзоди, доцент

Етакчи ташкилот: Тошкент фармацевтика институти

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университет ҳузуридаги
DSc.27.06.2017.K.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг «___»_____2017 йил
соат___даги мажлисида бўлиб ўтади. (манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Университет
қўчаси, 4-уй. Тел.: (+99871) 246-07-88; 227-12-24 факс: (+99871) 246-02-24, e-mail:
chem0102@mail.ru)

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетнинг ахборот-ресурс марказида

танишиш мумкин (___ рақами билан рўйхатга олинган). (манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (+99871) 246-07-88; 227-12-24 факс: (+99871) 246-02-24).

Диссертация автореферати 2017 йил «___» _____ куни тарқатилди.
(2017 йил «___» _____ даги _____ рақамли реестр
баённомаси).

Х. Т. Шарипов

Илмий даражалар берувчи Илмий
кенгаш раиси, к.ф.д., профессор

Д. А. Гафурова

Илмий даражалар берувчи
Илмий кенгаш котиби, к.ф.д.

А. М. Насимов

Илмий даражалар берувчи Илмий
кенгаш қошидаги илмий семинар
раиси муовини, к.ф.д., профессор.

4

Кириш (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда бутун дунёда атроф-муҳитнинг турли газлар, суюқ ва қаттиқ моддалар, саноат чиқиндилари билан ифлосланиши ижтимоий-иқтисодий аҳамиятга эга бўлган жиддий экологик муаммоларга олиб келади, ҳамда бу муаммоларнинг келиб чиқишини олдини олиш асосий вазифалардан бири ҳисобланади.¹ Саноатда ярим ўтказгичлар, шунингдек ўта тоза моддалар олишда асосий материаллар сифатида кадмий, сурьма ва индийга бўлган талабнинг, ушбу материалларни аналитик назорат қилиш, сезгир усулларини яратиш ҳам назарий, ҳам амалий нуқтаи назардан долзарб ҳисобланади.

Республикамызда «ЎЗКИМЁСАНОАТ» АЖ корхоналарида электрокимёвий усулларда замонавий технологияларидан фойдаланадиган ҳолда бир қатор металлларни ажратиб олишга ва уларни анализ қилишга катта аҳамият берилмоқда. Жумладан, кадмий, сурьма, индий ва бошқа оғир, канцероген, захарли металлларни электрокимёвий усулларда аниқлашда ишчи электрод сифатида электрокимёвий сенсорлардан фойдаланиш катта аҳамият касб этади. Мамлакатимизни жадал ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида ресурсларни тежайдиган замонавий технологияларни жорий этишга қаратилган чора-тадбирлар доирасида замонавий электрокимёвий усуллар ёрдамида ишлаб чиқарилаётган маҳсулотларнинг таннархини

қисқартириш ҳамда рақобатбардошлигини оширишга алоҳида эътибор қаратилмоқда.

Бугунги кунда дунёда оғир, захарли металлларнинг ультрамикромикдорини аниқлаш имконини берадиган кўплаб физикавий ва физик кимёвий тадқиқот усуллари мавжуд, бироқ улар ҳам рухсат этилган микдор ва ундан кам даражада керакли сезгирликни таъминлаб бера олмайди. Дунёда миқёсида оғир, канцероген металллар атроф муҳитни асосий ифлослантирувчилар бўлиб, уларнинг мониторингини олиб бориш юзасидан мақсадли тадқиқотларни амалга ошириш муҳим бўлиб, бу борада, жумладан, қуйидаги масалаларга алоҳида эътибор қаратилмоқда: кимматбаҳо, захарли симоб ишчи электродини ўрнини боса оладиган янги сенсорларни яратиш; экологик тоза, маҳаллий хомашёлардан тайёрланган сенсорларни ишлаб чиқиш; модификацияланган электрокимёвий сенсорлар орқали оғир канцероген ва захарли металлларни аниқлаш.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2008 йил 15 июлдаги ПҚ-916-сон «Инновацион лойиҳалар ва технологияларни ишлаб чиқаришга қўллашни рағбатлантириш бўйича қўшимча чора-тадбирлар тўғрисида»ги Қарори, 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони, Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамасининг 1992 йил 9 декабрдаги «Табиатни муҳофаза қилиш тўғрисида»ги, 2016 йил 23

¹Р 2.1.10.1920-4. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ,загрязняющих окружающую среду. М. : Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. 143 с.

августдаги «2016-2020 йилларда Ўзбекистон Республикасида атроф табиий муҳит мониторинги дастурини» тасдиқлаш тўғрисидаги Қарори ижросини таъминлашда ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимё технологиялари ва нанотехнологиялари» устувор йўналишга мувофиқ бажарилган.

Муаммони ўрганилганлик даражаси. Кадмий, индий ва сурьмани электрокимёвий усуллар ёрдамида аниқлашнинг турли сенсорлар ва чиплар яратиш бўйича илмий-тадқиқот ишлари жадал ривожланмоқда. Бу соҳада илмий тадқиқотлар олиб борган Pradeep Sh. R., Bais M. T., Muhammad O. F., Aqeel Ahmad T., Saad Al-Shahrani, Dumitru B., Sami U. R. OlgaDomínguez Renedo, M. JesúsG. G., M. JuliaArcos-Martínez, G. VanDyck, F.Verbeek каби олимларнинг илмий ишлари энг кўп ихтибослик даражасига эга. МДХ давлатларининг бир қатор олимлари ҳам кадмий, сурьма ва индийни

аниқланишнинг шу соҳасига ўз ҳиссаларини қўшишган: Шермет А.А., Ермаков С.С., Москвин Л.Н.. Уларнинг тадқиқотлари кадмийнинг бошқа металллар билан интерметалл бирикмалар ҳосил қилишига таъсирини ўранишга қаратилган. Модификацияланган янги электродлар яратиш устида Максимчук И.О., Тишкина Ю.Н., Болкова А.К., Соколовский А.Е., Радион Е.В., Брайнина Х.З., Т.П., Иванова Е.Е., Шпигун Л.К., Лунина В.К. ишлаганлар. Наркозиева Г. А., Царева С. А., Краснова В.П., Грязнова М.В – уларнинг тадқиқотларининг мақсади ўсимликдан олинадиган озиқ овқат маҳсулотларида оғир металллар миқдорини аниқлаш бўлган. Боровков Г.А., Демин В.А., Каменев А.И., Абовская Н.В., Иванов П.С., Казак М.Д., Свинцова Л.Д., Чернышова Н.Н., Каменев А.И., Демин В.А., Витер И.П., Мишукова Е.В., Березовская Т.Н., Зверев А.В., Рябчук Г.Н., Грамотина Ю.А., Брайкова А.М. Матвейко Н.П. – порфюмер-косметик маҳсулотларда кадмий ва сурьмани аниқлашга йўналган эди.

Ўзбекистонда ушбу йўналишнинг ривожланиши бевосита Толипов Ш.Т., Хадеев А.В., Геворгян А.М., Абдурахманов Э., Насимов А.М., Файзуллаев О., Туробов Н.Т. номлари билан боғлиқ.

Диссертация мавзусини диссертация иши бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий Университети фундаментал ва амалий лойиҳаларининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг Ф-7-22 «Региоселектив органик реагентлар синтези» (2012-2016 й.й.) ва А.12-53 «Полимер ташувчиларга имобилланган реагентлар билан атроф муҳит объектларидан экотоксикантларни фотометрик ва сорбцион-фотометрик аниқлаш усуллари ишлаб чиқиш» (2015-2017 й.й.) мавзусидаги фундаментал ва амалий лойиҳалар доирасида бажарилган.

6

Тадқиқотнинг мақсади электрохимий сенсорларни (ЭС) ишлаб чиқиш ва уларни кадмий, индий ва сурьмани аниқлашда қўллашдан иборат. Мақсадга эришиш учун қуйидаги вазифалар белгиланди:

буфер аралашмалари ва фон электролитларнинг оптимал таркибини ва ингредиентларнинг концентрацияларини аниқлаш;

тадқиқ қилинган металлларни уларнинг индивидуал эритмаларида, реал табиий объектларни ва саноат материалларини имитация қилувчи модел бинар, учтали ва ундан мураккаб аралашмаларда аниқлашнинг янги инверсион вольтамперометрик усуллари яратиш;

Cd, In ва Sb ионларининг микро- ва из миқдорларини инверсион вольтамперометрик аниқлаш бўйича ишлаб чиқилган усуллари рудалар, кавшарлар, протез тишлар ва концентратлар анализида, яхшиланган метрологик тавсифларга эга (аниқлик, ишлаб чиқариш мумкин бўлган, селектив, аниқланувчи концентрациялари диапазони кенг бўлган) табиатан турли мураккаб объектлар ва материаллар анализининг рационал ечимларини излашда қўллаш мумкин.

Тадқиқот объекти. Турли хил қотишмалар, кавшарлар, сурков мойлари, рудалар, минераллар, турли хил табиатли сувлар ва стандарт намуналар қўлланилган.

Тадқиқот предмети. Индий, сурьма ва кадмий ионлари, турли хил органик реагентлар билан модификацияланган электрохимевий сенсорлар ҳамда атроф муҳитни ифлослантирувчи мутаген бирикмалар.

Тадқиқот усуллари. Диссертация ишида инверсион вольтамперометрия, полярография, потенциометрия, амперометрия ва кондуктометрия каби замонавий электрохимевий тадқиқот усуллари қўлланилди.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйдагилардан иборат:

илк бор турли органик реагентлар билан модификацияланган электрохимевий сенсорлар ёрдамида In, Sb ва Cd ионлари инверсион вольтамперометрик аниқлаш усули ишлаб чиқилган;

буфер аралашмалар ва фон электролитларнинг оптимал таркиби ва компонентларнинг нисбати, потенциалнинг таъсири, сенсорларда деполяризаторнинг тўпланиш вақти, аниқланаётган эритманинг температураси ва ток диапазонини фойдали аналитик сигнал катталигига таъсири кўрсатилган;

тадқиқ қилинган металлларни реал табиий объектларда ва саноат материалларида селектив инверсион вольтамперометрик аниқлаш натижаларига бегона катионларнинг, комплекс ҳосил қилувчи бирикмаларнинг ва анионларнинг таъсири аниқланган;

аниқланаётган металлларни гибрид экстракцион инверсион вольтамперометрик усуллари ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйдагилардан иборат: оғир металлларнинг қуйи миқдорларини инверсион-вольтамперометрик аниқлаш усули ва электрохимевий сенсор таклиф қилинган.

7

электроднинг аналитик ва эксплуатацион тавсифлари оширадиган модификациялаш йўллари кўрсатилган;

оғир металлларни аниқлашнинг стационар ва динамик вариантларида модификацияланган сенсорларни ишлатишнинг техник ечимлари келтирилган, улар асосида бир қанча анъанавий электрохимевий усуллари қайта кўриб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончилиги олинган натижалар умумий критериялар асосида математик статистик усулида таҳлил қилинган. Бу критерийлар қўшимчалар усули, «киритилди-топилди» ва бошқа усуллар билан реал объектларда, табиий сувларнинг ва стандарт намуналари асосида солиштирган ҳолда тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шундан иборатки, In, Sb ва Cd ионларини уларнинг индивидуал эритмаларида, модел бинар, учламчи ва реал табиий

объектлар ва саноат материалларини имитирловчи мураккаб системаларда аниқлашнинг инверсион вольтамперометрия усуллари ишлаб чиқилди. Ушбу усул металллар, қотишмалар, сурковчи моддалар, рудалар, минераллар, турли табиатли сувлар ва бошқа мураккаб материалларни анализига қўлланилди.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти ишлаб чиқилган инверсион вольтамперометрик усуллар ва ЭДТА, 8-оксихинолин ва органик комплекс ҳосил қилувчи бошқа модификаторлар билан модифицирлаб олинган электрохимевий сенсорлар In, Sb ва Cd ларни атроф муҳит объектларида микроконцентрация даражасидаги қуйи концентрацияларда аниқлаш мумкин, бу эса бу экотоксикантларни турли табиий объектларда ва материаллардаги аниқ миқдорини топиш имконини беради.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Индий, кадмий ва сурьма ионларини микро миқдорларда реал объектлар таркибидан аниқлашда органик реагентлар ёрдамида модификацияланган электрохимевий сенсорларларни ишлаб чиқиш ва амалиётга жорий этиш асосида:

Индий, кадмий ва сурьма ионларини аниқлашнинг инверсион вольтамперометрик усуллари «Дехқонобод калий заводи» ҚКАЖ да амалиётга татбиқ қилинган («Дехқонобод калий завод» нинг 2017 йил 11 сентябрь 782/09-3 сон маълумотномаси). Илмий натижаларни амалиётга жорий қилиш натижасида органик реагентлар ёрдамида модификацияланган электрохимевий сенсорлар билан ўғитлар таркибида оғир металлларни самарали аниқлашда фойдаланилган;

индий, кадмий ва сурьмани ионларини аниқлашнинг инверсион вольтамперометрия усуллари санитар эпидимиологик назорати марказлари томонидан амалиётга татбиқ этилган (Республика давлат санитария - эпидемиология назорати марказининг 2017 йил 15 сентябрь 16-8/6790-сон маълумотномаси). Илмий натижаларни амалиётга жорий қилиш натижасида ишлаб чиқилган модификацияланган электрохимевий сенсорлар ёрдамида индий, кадмий ва сурьма ионларини аниқлашда

8

ишлатилган усулларнинг имкониятлари ҳамда сезгирлигини оширишга ёрдам берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари, жумладан 2 та халқаро ва 4 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 16 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари (PhD) асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 9 та мақола республика ва 1 та мақола хорижий журналларда нашр этилган

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан

иборат. Диссертациянинг ҳажми 120 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект ва предметлари тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг биринчи **«Кадмий, индий ва сурьмани электрохимевий аниқлаш»** бобида оғир металлларни, хусусан кадмий, индий ва сурьмани турли модификацияланган сенсорлар ёрдамида электрохимевий аниқлаш соҳасида дунё олимлари томонидан олиб борилган тадқиқотларни таҳлилига бағишланган адабиётлар шарҳи келтириб ўтилган. Электрохимевий ва бошқа усуллар ҳамда жараёнларни ўрганишда қўлланиладиган инструментал ва математик усуллар қўлланилган. Оғир металлларни аниқлашдаги турли усуллар таққосланиб, уларнинг танқидий шарҳи келтирилган. Алоҳида таъкидлаб ўтиш жоизки, қотишмалар, кавшарлар ва бошқа саноат материалларида модификацияланган электродларнинг қўлланилиши тегишлича баҳоланмаган, уларни аналитик мақсадларда токсикантларни аввалдан концентрлаш учун сенсор сифатида ишлатилиши умуман кўриб чиқилмаган. Адабиётлар манбаларининг таҳлили хулосасидан келиб чиқиб, тадқиқотнинг мавзуси ва дастури тузиб чиқилган.

Диссертациянинг **«Тадқиқот ўтказишда ишлатилган асбоб ускуналар ва материаллар»** деб номланган иккинчи бобида тадқиқот олиб бориш учун керакли материаллар, асбоб ускуналар, фойдаланиладиган эритмаларга қўйиладиган талаблар, намуна олиш ва уни таҳлилга тайёрлаш.

Диссертациянинг учинчи боб **«Турли органик реагентлар билан модифицирланган электрохимевий сенсор ишлаб чиқиш»**. Бу бобда қаттиқ ЭС тайёрлашда оптимал шароит, кўмир пастаси аралашмасининг

9

компонентлари ва уларнинг нисбатлари кўриб чиқилган. Маълумки, қаттиқ модификацияланган ЭС хоссалари биринчи навбатда кўмир пастаси таркибидаги компонентларнинг нисбатига боғлиқ, шунинг учун аввал турли пропорцияда олинган графит кукуни, мум ва модификатордан (масса бўйича) ташкил топган аралашмалар тайёрланган. Аралашмадаги графит миқдори ортгани сари унинг электр ўтказувчанлиги ортганлиги аниқланди, шунинг учун кўмир пастаси компонентларини оптимал нисбатига эришиш зарур эди.

Кўмир пастасига киритиладиган модификаторнинг оптимал миқдори ўтказилган тажриба маълумотлари асосида танланди. Оптималлаштирилган шароитларда 0,1-0,8 г модификатор тутувчи ЭС тайёрланди. Олинган маълумотларга кўра, пастадаги модификаторнинг оптимал миқдори 0,2-0,4 г,

чунки кўмир пастаси ва мум аралашмасида унинг миқдори ортиши билан тегишли равишда бутун системанинг (сенсорнинг) электрўтказувчанлиги, шунингдек унинг сезгирлиги камаяди, бу модификаторнинг хусусий электрўтказувчанлиги йўқлиги туфайли пайдо бўлади, демак унинг паста таркибига киритилиши бутун системани электрўтказувчанлик билан таминлайди. 1-жадвалда модифицирланган ЭС нинг турли намуналари ёрдамида олинган In, Sb ва Cd ионларининг вольтампер эгрилари келтирилган.

1-жадвал

ЭС тайёрлашда модификаторнинг табиатига боғлиқ равишда In, Sb, ва Cd ионларини таққосий аниқланиш натижалари ($\pm\Delta X$; $P = 0,95$)

Киритилган металл, мкг (анализ шароитлари)	h, м	Модификатор табиати	Топилган металл, мкг	n	S	S _r
In(III) 5,0 мкг/мл (фон 0,1 М HNO ₃ ; д.т. = 1,0 мкА; E _н = -0,55 В; t _н = 60 с)	65	ЭДТА	4,9 ± 0,25	5	0,14	0,028
	30	8-оксихинолин	4,5 ± 0,31	5	0,25	0,055
	25	Арсеназо I	5,4 ± 0,23	5	0,19	0,035
	15	Морин	4,8 ± 0,26	5	0,21	0,043
	10	Дитизон	3,9 ± 0,18	5	0,15	0,038
Cd(II) 16,0 мкг/мл (фон 0,3 М H ₂ SO ₄ ; д.т. = 0,5 мкА; E _н = -0,69 В; t _н = 60 с)	50	ЭДТА	15,9 ± 0,25	5	0,20	0,012
	55	8-Тосиламин о хинолин	15,1 ± 0,34	5	0,28	0,018
	-	Тиомочевина	-	-	-	-
	20	Сульфарсазен	16,4 ± 0,35	4	0,22	0,013
	25	Каддион С	15,3 ± 0,40	4	0,25	0,016
Sb(III) 3,0 мкг/мл (фон 6,0 М HCl; д.т. = 0,5 мкА; E _н = -0,16 В; t _н = 60 с)	45	ЭДТА	2,7 ± 0,13	5	0,11	0,040
	65	8-оксихинолин	2,9 ± 0,09	4	0,06	0,020
	38	Пирогаллол	3,3 ± 0,14	4	0,09	0,027
	23	Фенилфлуорон	2,2 ± 0,15	5	0,12	0,054

	18	Тиомочевина	$2,6 \pm 0,17$	5	0,14	0,053
--	----	-------------	----------------	---	------	-------

10

Жадвалдан кўриниб турибдики, In ва Cd учун ЭДТА; Sb - учун эса 8-оксихинолин ёрдамида модификацияланган, ҳамда тайёрланган ЭС ёрдамида энг яхши натижалар олинган.

Тўртинчи «Натижалар ва уларнинг тахлили» боби таклиф қилинган фон электролити ва буфер аралашмасининг табиати билан концентрациясини In, Sb ва Cd ионларини инверсион-вольтамперометрик аниқлашга таъсирини ўрганишга бағишланган. Маълумки, ўрганилган металлларнинг АС ҳосил бўлишига таъсир қилувчи асосий омил бўлиб фон электролитларнинг (буфер аралашмалари) табиати ва концентрациялари хизмат қилади, чунки ишнинг оптимал режимини танлаш учун In, Cd ва Sb ионларининг турли кислота асосли муҳитларда электрокимёвий табиати ўрганилган.

Фон электролити ва буфер аралашмасининг етарли даражада юқори бўлмаган концентрациясида ўрганилаётган эритманинг ом қаршилиги жуда катта бўлиб кетади, бу эса ўрганилаётган системада кучланишнинг катта харажатига сабаб бўлади, In, Sb ва Cd ионларини ИВ аниқланишига салбий таъсир кўрсатади.

2 жадвал

Турли табиатли ва концентрацияли фон электролитларида In, Sb ва Cd ларни инверсион-вольтамперометрик аниқлаш натижалари ($P=0,95$; $x \pm \Delta X$)

Металл табиати	Фон электролитининг табиати ва концентрацияси	h, мм	Топилган Me, мкг	n	S	S _r
In	0,10 M HCl	40	$0,56 \pm 0,08$	5	0,06	0,082
	0,1 M HCl + 0,1 M H ₂ SO ₄	45	$0,54 \pm 0,07$	4	0,04	0,080
	0,20 HNO ₃	48	$0,48 \pm 0,02$	5	0,02	0,040
	0.1 M KOH	47	$0,47 \pm 0,03$	5	0,03	0,060
	0,1 M HBr	48	$0,51 \pm 0,01$	5	0,01	0,020
Cd	0,2 M HNO ₃	42	$0,48 \pm 0,09$	5	0,07	0,145
	0,20 M HCl	52	$0,53 \pm 0,06$	5	0,05	0,094
	0,20 M H ₂ SO ₄	57	$0,51 \pm 0,04$	5	0,03	0,059
	0,3 M KI	46	$0,55 \pm 0,14$	4	0,09	0,164
	0,3 M H ₃ PO ₄	40	$0,46 \pm 0,04$	4	0,06	0,131
Sb	0,1 M H ₃ PO ₄	8	$4,91 \pm 0,13$	4	0,08	0,016

	0,2 М NH ₄ F	10	5,04 ± 0,11	5	0,09	0,018
	0,2 М HCl	20	4,98 ± 0,06	5	0,05	0,010
	0,2 М H ₂ C ₂ O ₄	13	5,09 ± 0,19	4	0,12	0,024
	Ац.Б.Р.	11	5,11 ± 0,17	4	0,11	0,022

Бошқа томондан, уларнинг ҳаддан ортиқ юқори концентрацияси ҳам яхши эмас, сабаби ўрганилаётган эритманинг катта ион кучи таъсирида фон электролитларнинг ва буфер аралашмаларнинг диссоциация константалари сезиларли камаяди ва натижада вольтамперо-граммалар шакли ёмонлашади ва тегишли равишда In, Cd ва Sb ларнинг ИВ аниқланишининг аниқлиги камаяди. Шундай қилиб, аниқланаётган металлнинг вольтамперограммалари

11

(чўққилари) ҳар қандай нисбатларда энг яхши натижа бериши учун фон электролитнинг (буфер аралашмаларнинг) оптимал ва мумкин бўлган концентрациялари танланиши керак.

Оптимал ва мумкин бўлган энг катта концентрацияларини топиш учун тадқиқ қилинаётган металлларни турли табиатли ва концентрацияли фон электролитларида ва буфер эритмаларида концентрациялари ортиб бориши билан ИВ аниқланиши амалга оширилган. Бунда электрохимий назорат учун бутун электролиз давомида, аниқ бир чегараларда муҳитнинг протонодонор фаоллиги сақланиб қолиши талаб қилинади, бунда асосий ва аниқловчи ролни фон электролит (буфер аралашмаси) ўйнайди.

In, Sb ва Cd ларнинг вольтамперометрик табиатини ўрганиш, уларни аниқлаш ЭДТА, 8-оксихинолин, дитизон, купферон ва бошқа танловчи органик комплекс ҳосил қилувчи реагентлар билан турли табиатли фон электролитларида ва буфер аралашмаларида модифицирланган ЭС да амалга оширилган. Тадқиқ қилинаётган металлларни турли кислота-асос хоссали муҳитларда ИВ аниқланиши бўйича баъзи маълумотлар 2 жадвалда келтирилган.

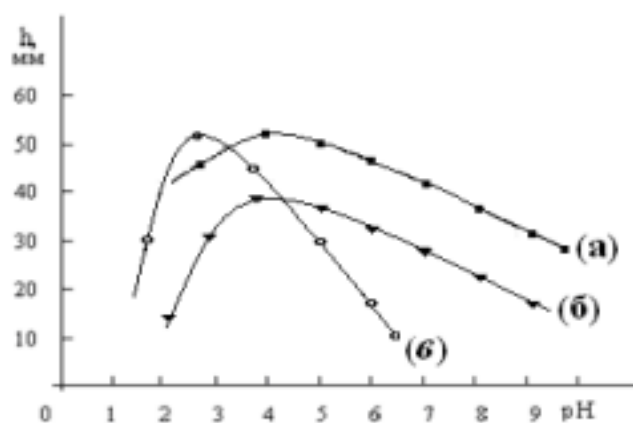
Жадвал маълумотларидан кўриниб турибдики, Cd ни (0,20 М H₂SO₄), In – (0,10 М HBr), Sb – (0,2 М HCl) фонида аниқлашда энг яхши натижалар кузатилган ва шунинг учун қолган барча тадқиқотлар ушбу фон электролитларида ва буфер аралашмаларида, ўрнатилган оптимал концентрацияларига тегишли равишда, амалга оширилган.

Муҳитнинг кислота ва асослилигининг фойдали АС In, Sb ва Cd ларга таъсири бўйича кўпроқ маълумот олиш учун турли кислота-асос хоссали фон электролитларда ва буфер аралашмаларида аниқланаётган металлларнинг чўққилари шакли, ҳамда баландлигига муҳитнинг рН таъсири характери ўрганилган. Тадқиқ қилинаётган металлларнинг ИВ аниқланиши бўйича ўрнатилган эгритлардан баъзилари расмда келтирилган.

Расмдан кўриниб турибдики, Бриттон - Робинсон (pH 4,5) буферда Cd нинг энг яхши АС олинган, универсал буферда (pH 2,70) Sb, In эса – ацетат буферда (pH 4,0).

Маълумки, ИВ да электродда электрофаол модданинг (аниқланаётган металл) тўпланиш вақти ҳам анод ва катод чўққиларининг баландлигига сезиларли таъсир кўрсатадиган омиллардан биридир.

Тадқиқ қилинган металлларнинг ИВ аниқланиши сезгирлигини ошириш учун бир қанча усуллар мавжуд: ток диапазони камайтириш, қўлланилаётган асбобнинг ўзи-ёзувчиси масштабини ўзгартириш, электродда аниқланувчи металл тўпланадиган вақтни ошириш, анализ қилинаётган эритманинг ҳароратини ошириш ёки камайтириш ва бошқа омиллар орқали. Бошидаги икки характеристикани ишлатишнинг самараси ишда қўлланиладиган асбоб тузилишига боғлиқ бўлса, АС қийматига деполяризаторнинг тўпланиш вақтининг таъсири эса аниқланаётган металлнинг табиати ва концентрациясига боғлиқ бўлади.



Расм. In, Cd ва Sb ларнинг АС катталигининг муҳит рН га боғлиқлиги:

In - ацетат буферда (а);

Cd - Бриттон- Робинсон буферда (б);

Sb - универсал буферда (в).

Электродда аниқланаётган металл миқдори билан ИВ даги электролиз вақти орасидаги тўғри пропорционаллик (чизиқли) жуда муҳим ҳисобланади. Градуировка графиги (ГГ) ва стандарт қўшимчалар (СК) усулида ишчи электродда деполяризаторнинг тўпланиш вақти ва электрофаол моддани унинг юзасидан анализ эритмасига эриши, шунингдек, барча ўлчашларда ва шароитларда бир хил бўлиши керак бўлган электролиз режими муҳим ҳисобланади.

3-жадвалда тадқиқ қилинаётган металлларнинг чўққилари баландлигини ЭДТА ва 8-оксихинолин билан модифицирланган ЭСда тўпланиш вақтига боғлиқлиги келтирилган.

3-жадвал

Модифицирланган (In ва Cd учун модификатор ЭДТА, Sb – учун эса 8-оксихинолин) кўмир пастали ЭСларда In, Cd ва Sb ионлари лар чўққилари баландлигининг улар тўпланиш вақтига боғлиқлиги

Пик баланд лиги, тўплан иш вақти	In(III) фон – 0,1 М HBr; д.т. = 1,0 мкА; E _н = -0,56 В; C _{In} = 0,5 мкг/мл					Cd(II) фон – 0,3 М H ₂ SO ₄ ; д.т. = 0,5 мкА; E _н = -0,63 В; C _{Cd} = 1,0 мкг/мл					Sb(III) фон – 0,2 М HCl; д.т. = 1,5 мкА; E _н = -0,18 В; C _{Sb} = 1,0 мкг/мл						
h, мм	5	1 0	1 5			3	6	3 1	2 2	7 6	7						
t _н , с	0 0		3 4	6 0		9 0 2 0 3 0		5 0	7 0	9 0	11 0	5	0 0	4 0		6 0 7 0 8 0	9 0

Жадвалдан кўриниб турибдики, In(III) оптимал тўпланиш вақти 60 с., Cd(II)-90 с., Sb(III) эса -80 с., чунки электролиз вақти яна оширилса чўққилар баландлиги, уларнинг тўпланиши функцияси бўлмай қолади ва доимий катталikka айланади, шунинг учун уни янада оширишнинг маъноси йўқ. Таҳлил намуналаридаги компонентларни аниқлашнинг ИВ усуллари яратишда фойдали АС билан ток диапозони (т.д.) ўртасидаги боғлиқлик асосий шароитлардан биридир. In(III) учун энг оптимал соҳа 0,75 - 2,5 мкА, Cd(II)- 0,25 – 1,0 мкА, Sb(III) учун эса – 1,0 - 5,0 мкА эканлиги аниқланди.

Cd, In ва Sb ионларни муваффақиятли ИВ аниқлаш учун анализ қилинаётган эритманинг температурасини тадқиқ қилинаётган металллар

13

АСига таъсирини ўрганиш керак. Тажрибалар шуни кўрсатдики, ҳароратнинг 25-35 °С оралиғида вольтамперометрик эгриларнинг (чўққиларнинг) энг яхши натижалари кузатилган, сабаби унинг кичик қийматларида тадқиқ қилинаётган эритманинг ток ўтказувчанлиги In, Cd ва Sb ионларини аниқлаш учун етарли бўлмайди, юқориларида эса – ЭС сезиларсиз эриши кузатилади ва тегишли равишда унинг ишчи юзаси ёмонлашади ҳамда эгриларнинг (чўққиларнинг) шакли ўзгаради, шунингдек ИВ аниқланиш ҳам ёмонлашади.

Тажриба маълумотлари асосида шундай хулосага келиш мумкинки, ЭДТА билан модифицирланган ЭС ёрдамида In, Sb ва Cd ионлари ИВ аниқлашнинг тўғри ва қайта такрорланувчанликка эга натижалари олинган, бунда нисбий стандарт четланиш 0,33 дан ошмаган.

In, Sb ва Cd ларни табиатда бирга учрайдиган бегона катионлар билан бирга аниқлаш натижаларидан кўриниб турибдики, мумкин бўлган энг катта

концентрацияларига улар аниқлашга ҳалақит бермайди. Олинган тажриба маълумотлари шуни кўрсатдики, In, Sb ва Cd ионларини турли табиатли ва концентрацияли бегона катионлар билан аниқлаш имкони мавжуд, улар аниқлашга ҳалақит бермайди ва улар кўпинча табиий объектларда ва саноат материалларида бирга учрайди.

Модель аралашмалар яратишга асос бўлиб In(III), Cd ва Sb(III)ларни аниқлашда бегона катионларнинг таъсири бўйича натижалар хизмат қилди. Модель бинар, учлик ва унданда мураккаброқ аралашмаларнинг анализ натижалари 4 жадвалда келтирилган.

4 жадвал

Модель аралашмаларда In, Cd ва Sb ионларини аниқлаш натижалари

($P=0,95$; $\bar{x} \pm \Delta X$)

Ме табиат и	Наъмунадаги компонентлар концентрацияси ва аралашма таркиби, мкг	Топилган Ме, мкг	n	S	S _r
In	In(0,35)+Cd(95,0);	$0,36 \pm 0,11$	5	0,09	0,02 5
	In(0,70)+Sn(1,96)+Pb(2,35);	$0,68 \pm 0,04$	5	0,03	0,04 4
	In(1,40)+Bi(0,52)+Sn(2,20)+Cd(3,25);	$1,43 \pm 0,10$	5	0,08	0,05 6
	In(2,80)+Bi(0,19)+Pb(2,30)+Sn(2,0)+Cd(2,55);	$2,76 \pm 0,33$	4	0,21	0,07 7
	In(5,60)+Sn(0,31)+Zn(5,19)+Ag(1,21)+Se(1,41))+ +Mn(2,37);	$5,67 \pm 0,84$	4		3
Sb	Cd(0,38)+Pb(41,40);	$0,37 \pm 0,02$	5	0,02	0,05 4
	Cd(0,50)+Ti(15,00) + Zr(15,00);	$0,49 \pm 0,05$	4	0,03	0,06 1
	Cd(0,75)+Hg(3,00) + Pb(41,40) + Zn(100);	$0,76 \pm 0,08$	5	0,07	0,08 3
	Cd(1,50)+Ba(200)+Cd(10,00)+Pb(4,14)+Ti(15,00);	$1,54 \pm 0,23$	4	0,15	0,09 7
	Cd(2,50)+Hg(3,00)+Zn(50,00)+Cd(10,00))+ +Pb(41,14) + Zr(11,00).	$2,51 \pm 0,31$	5	0,26	0,10 3
Cd	Sb(1,34)+Cu(1,0);	$1,39 \pm 0,20$	6	0,08	0,05 7
	Sb(3,00)+Sn(2,37)+Tl(1,21);	$3,09 \pm 0,31$	4	0,20	0,06 4

	Sb(6,00) + Bi(1,48) + Se(2,39) + Cd(2,39);	$5,91 \pm 0,74$	4	0,47	0,07 9
	Sb(7,83) + Bi(5,94) + Ni(78,9) + Cr(0,54) + Cu(0,24).	$7,92 \pm 0,97$	5	0,79	0,09 9

14

Олинган натижалардан кўриниб турибдики, реал табиат объектлари ва саноат материалларини тақлид қилувчи мураккаб модель аралашмаларда In, Cd ва Sb ионларини ИВ усулида қийинчиликсиз аниқлаш мумкин, айниқса барча ҳолатларда нисбий стандарт четланиш (S_r) In(III) учун 0,083 дан, Cd(II)-учун эса 0,162 ва Sb(III) учун эса – 0,129 дан ошмайди, бундан кўриниб турибдики, ишлаб чиқилган усуллар юқори аниқликка эга .

Модель бинар, учлик ва ундан мураккаброқ аралашмаларда, ишлаб чиқилган модифицирланган ЭС ёрдамида, In, Cd ва Sb ионларини ИВ аниқлаш бўйича натижалардан шундай хулоса келиб чиқадики, ишлаб чиқилган усуллар ёрдамида турли табиатли ва концентрацияли реал табиий объектларда ва саноат материалларида (қолдиқлар, концентратлар, рудалар, минераллар ва б.) тадқиқ қилинган металлларнинг миқдорини юқори метрологик характеристикалар ва аналитик параметрлар билан қийинчиликсиз таҳлил қилиш мумкин.

Диссертация тадқиқотининг бешинчи боби «**Индий, сурьма ва кадмийни инверсион-вольтамперометрик аниқлаш бўйича ишлаб чиқилган усулларнинг аналитик қўлланилишига**» бағишланган.

Реаль табиий объектларда ва саноат материалларида (қалай ва алюминий металларида, ҳамда қотишма, кавшар сурков мой) индийни ИВ аниқлаш учун энг аввало анализ қилинадиган намунани, намуна ва объект табиатига мос келадиган тегишли кислоталар, асосларда парчалаш керак, кейин эса дунё адабиётида мавжуд бўлган усуллар билан намуна анализини ўтказиш керак.

5 жадвал

Қалай ва алюминий металларида, ҳамда қотишма, кавшар ва сурков мойи таркибидан индийнинг инверсион-вольтамперометрик аниқлаш натижалари

Анализ қилинаётган материаллар таркиби ва улардаги компонентлар миқдори, %	Топилган In, % ($P=0,95$, $x \pm \Delta x$)	n	S	S_r
Қалай: In(0,0094) + Cu(0,0009) + Pb(0,0029) + Zn(0,0008) + Fe(0,006) + As(0,0001) + Sb(0,015) + Sn(98,07) + Cd(1,8949).	$0,0093 \pm 0,0011$	6	0,16	0,07 8
Алюминий: In(1,50) + Cd(11,0) + Pb(44,0) + Cu(54,0) + Bi(2,59) + Ni(6,98) + Co(7,58).	$1,48 \pm 0,09$	6	0,08	0,051

Осон сууюкланадиган қотишма: In(1,50)+Ga(1,20)+Sn(1,10)+Bi(0,60)+ +Cd(5,98)+Ni(27,5)+Co(67,12);	1,59 ± 0,06	5	0,0 6	0,039
Кавшар: In(1,21)+Sn(1,7)+Ag(0,01)+Cu(2,62)+ +Bi(37,5)+Pb(24,6)+Cd(32,36);	1,13 ± 0,14	4	0,0 8	0,07 1
Сурков мойи: In(0,50)+Ag(2,1)+Se(1,54)+Bi(2,34)+ +Te(17,54)+Cd(5,94)+Tl(37,59)+Sn(32,45).	0,57 ± 0,09	4	0,0 5	0,09 1

Таркибида индий иони сақловчи тахлил қилинаётган эритмадан аликуот (қисм) олинади, табиатига мос равишда керакли фон электролити ёки буфер

15

аралашма киритилади, муҳитнинг керакли рН га ва бошқа муҳим электрохимевий параметрларга (сезгирлик, ток диапазони, электролиз вақти ва б.) етказилади ва индийни ИВ аниқланиши ўтказилади.

Модель бинар, учлик ва ундан мураккаброқ аралашмаларда Cd ни аниқлаш бўйича қўлга киритилган натижалар шуни кўрсатадики, уни реал табиат объектларида ва саноат материалларида, рудаларда ва концентратларда ИВ аниқлаш имконияти мавжуд. Намунани олиш ва намунани тайёрлаш дунё адабиётларида мавжуд бўлган усуллар ёрдамида амалга оширилган. Кадмоселит, монтепонит ва ксантохроит Cd(II)га аниқлаш бўйича биз томондан қўлга киритилган баъзи маълумотлар 6 жадвалда келтирилган.

6-жадвал

Кадмоселит, монтепонит ва ксантохроитда кадмийни инверсион
вольтамперометрик аниқланиши натижалари

Анализ қилинаётган объект номи ва ундаги компонентлар миқдори, %	Топилган Cd, % (P=0,95, $x \pm \Delta x$)	n	S	S _r
Кадмоселит – Cd(47,00)+Se(34,00)+Cu(2,5)+ Zn(16,50);	46,30±1,49	5	1,124	0,02 8
Монтепонит – Cd (87,5)+ Al(9,28)+ Si(9,28);	87,10 ± 0,63	5	0,548	0,00 6
Ксантохроит: Cd(77,2)+S(16,20)+Zn(6,60).	76,90 ±0,85	5	0,742	0,01 0

Жадвалдан хулоса қилиш мумкинки, Cd(II) микрограмм миқдорларини ИВ аниқлаш бўйича ишлаб чиқилган усуллар юқори аниқлик характеристикалари, нисбий стандарт хатолиги 0,028; 0,006 ва 0,010 дан

ошмайдиган, анализни амалга оширишнинг экспресслиги билан фарқланади.

Мисда, ферромарганецда ва иссиққа чидамли никел қотишмада сурьманинг микро миқдорини аниқлаш асосий матрицадан Sb ни аввалдан ажратишга, метақалайли кислота ва аммиакли муҳитда (pH 9) темир гидроксид билан чўкишига, кейин уни 0,5-2,5 М HCl фонида 8-оксихинолин билан модификациялаб, биз яратган ЭС ёрдамида ИВ аниқлашга асосланган. Sb билан бир вақтнинг ўзида Bi ҳам ажралиши мумкин. Бу ҳолатда лимон кислотани 0,2 М концентрациягача қўшган ҳолда 1 М HCl фонида аниқлаш амалга оширилади.

7-жадвал

Мисда, ферромарганецда ва иссиққа чидамли никель қотишмасида сурьмани аниқлашнинг натижалари ($P=0,95$, $x \pm \Delta x$)

Анализ қилинаётган объект таркиби ва компонентлар концентрацияси, мкг	Топилган Sb, мкг	n	S	S _r
Мис: Sb(2,34)+Ag(3,71)+Bi(0,78)+Ca(2,85)+Cd(1,0)+ +Cr(2,5)+Fe(1,5)+Mg(1,2)+Mo(3,5)+Ni(5,5)+ +Pb(2,3)+Zn(2,0)+Al(1,7);	2,30 ± 0,30	6	0,12	0,051
Ферромарганец: Sb(1,34)+In(3,71)+Pt(0,78)+Bi(2,85)+Cu(1,0)+ +Fe(39,53)+Cd(2,67)+Co(11,34)+Ni(5,21);	1,39 ± 0,18	6	0,18	0,129
Иссиққа чидамли никель қотишмаси: Sb(7,83)+Bi(5,94)+Ni(78,9)+Cr(0,54)+ +Cu(0,24)+Pb(27,54)+Sn(2,37)+Cd(1,92).	7,92 ± 0,29	5	0,27	0,035

16

Намуна анализи: эритмадан аликвот қисм олинади (2-5 мл) ва электролизерга солинади, фон электролити (0,2 М HCl) ва симоб (II) нинг 0,003 М эритмасидан 3-4 томчи қўшилади ҳамда умумий хажм 20 мл гача етказилади ва тўхтовсиз аралаштириб турилади, кейин оптималлаштирилган шароитларда ва сенсорлар ҳамда ускуналарнинг ўрнатилган иш режимида (ток диапазони 0,75-1,25 мкА, потенциал ўзгаришининг амплитуда соҳаси 1,0 ± +1,0 В, электродда Sb нинг тўпланиш вақти 100 с., унинг анализ қилинаётган намунадаги миқдорига боғлиқ равишда), -0,16 В потенциаллар диапазонида Sb(III) нинг чўққиси қайд қилинади.

Ферромарганец, иссиққа чидамли никел қотишмаси ва мисни анализда сурьмани ИВ аниқлаш бўйича айрим маълумотлар 7 жадвалда келтирилган. Жадвалдан кўришиб турибдики, сурьма ионини аниқлашда етарли даражада тўғри ва такрор амалга ошириш мумкин бўлган, нисбий хатолиги (Sr) 0,051; 0,129 ва 0,035 лардан ортмайдиган натижалар олинади, бу эса яна бир бор уни саноат материаллари ва табиий объектларида ИВ аниқлаш имкони

мавжудлигини кўрсатиб беради.

8-жадвал.

Модификацияланган ЭСдан фойдаланиб ИВ усули билан
табiiй сувларни анализи натижалари
($n=5$; $\bar{x} \pm \Delta x$; $P=0,95$)

Металлар табиати	Анализ объекти	киритилг ан Ме, мкг	Топилган Ме, мкг	S	S _г
Индий	Скважинадан сув	0 0,36	$0,52 \pm 0,05$ $0,89 \pm 0,09$	0,04 0,08	0,076 0,089
	Салардан сув	0 0,20	$0,09 \pm 0,01$ $0,28 \pm 0,07$	0,01 0,06	0,111 0,114
	Булоқдан сув	0 0,03	$0,07 \pm 0,01$ $0,10 \pm 0,02$	0,01 0,02	0,042 0,120
Кадмий	Сирдарё суви	0 0,47	$0,52 \pm 0,06$ $0,98 \pm 0,12$	0,05 0,10	0,096 0,102
	Амударё суви	0 0,52	$0,44 \pm 0,06$ $0,96 \pm 0,11$	0,05 0,09	0,070 0,093
	Қорасу суви	0 0,46	$0,44 \pm 0,04$ $0,99 \pm 0,11$	0,03 0,09	0,068 0,090
Сурма	Чирчиқ суви	0 0,27	$0,68 \pm 0,07$ $0,96 \pm 0,11$	0,06 0,09	0,088 0,093
	Жўмракдан сув	0 0,32	$0,37 \pm 0,03$ $0,69 \pm 0,08$	0,03 0,07	0,081 0,101
	Зарафшон суви	0 0,39	$0,54 \pm 0,02$ $0,92 \pm 0,09$	0,02 0,08	0,037 0,086

Турли микроэлементларнинг сувли муҳитлардаги миқдорини ва гидросферага уларнинг тушувчи манбааларини назорат қилиш, микроэлементларнинг айрим физик-кимёвий шакллари миграцияси

17

динамикасини прогнозлаштириш усуллари атроф-муҳит муҳофазаси ва экология соҳасида муҳим аҳамиятиги эга.

Табиат сувлари намуналарининг анализини амалга ошириш алгоритми металлларни рапларда (тузли эритмаларда) ИВ аниқланиши билан бир хил. Фарқи шундаки, рапларни анализида намунадаги фон электролитларининг миқдори иложи борица минимумга етказилади, чунки рапларнинг таркибида индифферент фон электролит-тузлар мавжуд. Табиий ва оқава сувларнинг (дарё, кўл ва б.) анализида металлларнинг аниқланиши бўйича энг яхши

натижаларга эришилган, чунки фақат фон электролитининг оз миқдордагиси киритилиши талаб этилади.

Бундай объектларда тадқиқ қилинган металллар миқдорининг қуйи аниқланиш чегараси 10^{-6} – 10^{-9} % да эди. Табиий сувлар анализида ИВ усул билан турли металлларнинг миқдорини аниқланиши бўйича айрим натижалар 8-жадвалда келтирилган.

Тажрибалар шуни кўрсатадики, таклиф қилинган электрохимевий усулларни нафақат табиий сувларнинг реал намуналари анализида қўллаш мумкин, балки ишлаб чиқаришнинг турли технологик суюқликлари ва саноат чиқиндиларидан оғир захарли металлларни аниқлашларда қўллаш мумкин. Ўтказилган тажрибалар турли таркибли табиий сувларни ИВ аниқлаш мумкинлигини тасдиқлади.

Тадқиқ қилинаётган реал объектлар таркибидан In, Cd ва Sb ионларини экстракциялаб ИВ аниқлашда фон электролитлар сифатида HCl, HClO₄, CH₃COOH, KCl, KBr, KI, этилендиамин ва турли pH муҳитга эга бўлган универсал буфер эритмалардан фойдаланилди.

Индий иони эритмадан диэтил эфир ёрдамида HBr га унинг бромиди шаклида экстракцияланади, бунда оптимал концентрация 4,5 моль/л. In(III)нинг миқдорий анализи учун икки карра экстракция талаб қилинади.

Сурьманинг эритмадаги айрим шакллари ўртасидаги мувозанат жуда секинлик билан ўрнатилади, шу сабабдан экстракция учун, айниқса Sb(V), нафақат HCl ва металл хлоридларининг концентрацияси муҳим ва зарур, балки эритманинг тайёрланиш шароитлари ҳам керакдир. HCl ёрдамида Sb(III) ва Sb(V) ларни экстракция қилиш учун кўпгина сувсиз эритмалар ва уларнинг аралашмалари қўлланилади.

Водородхлорид эритмаларидан Sb ни экстракция қилиш учун спиртлардан асосан изоамил спирт қўлланилади. Sb(V) нинг турли шакллари орасида гидролитик мувозанат қарор топган эритмалардан экстракция қилишда $\text{HCl} \geq 9 \text{ M}$ концентрациясидагина экстракцион мувозанат қарор топади; унинг концентрацияси кам бўлган эритмаларда эса у бир неча соат ва кунлар давомида қарор топади.

LiCl нинг концентрланган эритмаларидан, хатто HCl нинг қуйи концентрацияларида ҳам, Sb(V) изоамил спирт ёрдамида, экстракциядан аввал эритмалар қанча вақт давомида ушлаб турилишидан қатъи назар, 100% экстракцияланади.

ИВ усулида индит, рокезит, скуранит, истеманит ва глаукопирит таркибидаги In ва Sb ионларини аниқлашда фон электролитларига (буфер

18

аралашмага) озгина миқдорда Hg(II) нитрат тузидан қўшиш орқали, яратилган ЭДТА билан модифицирланган ЭСнинг ва шу билан бир қаторда ишлаб чиқилган усулларимизнинг сезгирлигини ортишига сабаб бўлди. Тадқиқ қилинган металлларнинг гибрид-экстракциялаб аниқланиши бўйича айрим маълумотлар 9 жадвалда келтирилган.

Рудаларда In ва Sb ни экстракциялаб ИВ аниқлаш натижалари

Анализ қилинаётган объект номи ва ундаги компонентлар миқдори, мкг	Топилган Me, мкг $P=0,95, x \pm \Delta x$	n	S	S_r
Индит: In(1,5)+Fe(34,06)+ Pb(1,026) +S(25,68);	$1,51 \pm 0,05$	7	0,06	0,117
Рокезит: In(2,7)+Pb(0,12)+Cu(45,14)+S(15,18);	$2,69 \pm 0,04$	6	0,05	0,102
Сакуранит: In(3,5)+Fe(13,08)+Zn(12,9)+Cu(25,78)+Sn(0,12);	$3,52 \pm 0,03$	6	0,03	0,057
Истеманит: Sb(1,224)+Mn(25,60)+Al(30,74)+Fe(12,36)+ +Si(10,45)+Ni(19,62);	$1,18 \pm 0,01$			0,008
Глаукопирит: Sb (1,67)+Co(3,232)+As(49,73)+ +As(2,33)+Sn(19,34)+S(26,67).	$1,64 \pm 0,1$		0,09	0,055

Жадвалдан кўришиб турибдики, экстракциянинг барча ҳолатларида тўғри ва такрор амалга ошириш мумкин бўлган, нисбий стандарт хатолиги 0,117 дан юқори бўлмаган натижалар олинди. Тадқиқ қилинган металлларнинг топилган миқдори ишончли интервал чегарасидан чиқмайди, бу эса яна бир бор олинган натижаларнинг ишончилиги ва аниқ манбаага асосланганини кўрсатади.

ХУЛОСА

1. Каттик модифицирланган сенсорлар яратишда импорт ўрнини босувчи, қиммат бўлмаган органик реагентлар асосида танланган. Ҳосил қилинган сенсорлар ёрдамида тадқиқ қилинган металлларни турли табиатли ва концентрацияли фон электролитларда, буфер аралашмаларда инверсион вольтамперометрик аниқлаш усуллари ишлаб чиқилган ва Cd, In ва Sb ионларининг электролиз шароитлари оптималлаштирилган. 2. In, Cd ва Sb ионларининг аналитик сигналлари, уларнинг катодда қайтарилиш потенциаллари, ток диапазони, сенсорда деполяризаторнинг тўпланиш вақти, фон электролитларининг табиати ва концентрациялари

хамда буфер аралашмаларининг рН лари орасидаги ўзаро боғлиқлик кўрсатилган.

3. Турли табиатли ва концентрацияли бегона катионларнинг, анионларнинг ва комплекс ҳосил қилувчи бирикмаларнинг вольтамперограммлар (чўққилар) шаклига ва аниқланаётган металлар натижаларига таъсири ўрганилган. Тадқиқ қилинаётган металларнинг корреляция коэффицентлари топилган.
4. In, Cd ва Sb ионларининг индивидуал эритмаларда, микро- ва қолдиқ (из) миқдорлари даражасида аниқлайдиган қуйи чегарали реал табиат объектлари, саноат материалларига тақлид қилинган модель бинар, учлик ва ундан мураккаброқ аралашмаларда инверсион-вольтамперометрик аниқланиш усуллари ишлаб чиқилди, бунинг натижасида металлар, қотишмалар, кавшарлар, сурков мойлари, рудалар, минераллар, турли табиатли сувлар ва бошқа реал табиат объектлари ҳамда саноат материалларини анализ қилиш имконияти яратилди.
5. In, Cd ва Sb ионларини аниқлашнинг гибрид экстракцияли инверсион вольтамперометрик усуллари ишлаб чиқилди. Тошкент шаҳри ҳамда Ўзбекистон Республикасининг бошқа шаҳарларидаги турли саноат ташкилотларининг ишлаб чиқариш материаллари анализи бўйича янги йўллари ва схемалари тақлиф қилинди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ DSc.14.07.2016.К.01.03 ПРИ
НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА
НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА**

ЗИЯЕВ ДИЛШОД АБДУЛЛАЕВИЧ

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ АНАЛИЗЕ КАДМИЯ, ИНДИЯ И СУРЬМЫ

02.00.02 – Аналитическая химия

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

Ташкент - 2017

21

**Тема диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам
зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров
Республики Узбекистан за номером B2017.1.PhD/K5**

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

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

**Научный руководитель Сманова Зулайхо Асаналиевна, доктор
химических наук**

**Официальные оппоненты: Насимов Абдулла Мурадович доктор технических
наук, профессор**

Султонов Марат Мирзаевич

кандидат химических наук, доцент

Ведущая организация Ташкентский фармацевтический институт

Защита диссертации состоится «____» _____ 2017 г. в ____ часов на заседании Научного совета DSc.27.06.2017.K.01.03. при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская, 4, НУУз, химический факультет. Тел.: (99871)246-07-88, (99871)277-12-24; факс: (99871) 246-53-21. E-mail: chem0102@mail.ru)

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана за № _____, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (100174, Ташкент, ВУЗгородок, Фундаментальная библиотека НУУз. Тел: (99871)246-67-71).

Автореферат диссертации разослан «____» _____ 2017 г.
(протокол рассылки № ____ от _____ 2017 г.)

Х.Т.Шарипов

Председатель Научного совета
по присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор

Д.А.Гафурова

Ученый секретарь Научного совета по
присуждению ученых степеней, д.х.н.

Насимов А.М.

Заместитель председателя научного семинара
при научном совете по присуждению учёных
степеней д.т.н., профессор

22

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день во всем мире загрязнение природной среды газообразными, жидкими и твердыми веществами и отходами производства, приводит к острой экологической проблеме, имеющей приоритетное социально-экономическое значение, а устранение причин возникновения этих проблем является одной из основных задач¹. Возрастающая потребность промышленности в кадмии, сурьме и индии, как основных материалов при изготовлении полупроводников и особо чистых веществ, несмотря на их токсичность, одновременно требует разработки методов аналитического контроля этих материалов, требующих разработки чувствительных методов

являются актуальной как с практической, так и теоретической точки зрения.

В республике АО «УЗКИМЁСАНОАТ» уделяет большое внимание разделению и определению некоторых металлов с использованием современных технологий электрохимических методов. В частности, особое значение имеет определение индия, кадмия, сурьмы, токсичных и других канцерогенных, тяжелых металлов электрохимическими методами, где в качестве рабочего электрода применяются электрохимические сенсоры. Для стремительного развития Республики стратегии действия в рамках мероприятий по внедрению новых технологии уделяется особое внимание современным электрохимическим методам, повышающим конкурентно способность и сокращающих себестоимость производимой продукции.

На сегодняшний день проведение целевых исследований по повышению определения ультромикроколичеств токсичных металлов в объектах окружающей среды и эффективному их использованию является важным в мире, где особое внимание уделяется следующим задачам: в частности, разработке новых сенсоров, экологически чистых, заменяющих дорогостоящий, токсичный ртутный рабочий электрод; изготовленных из местного сырья; определению тяжелых, канцерогенных и токсичных металлов посредством модифицированных электрохимических датчиков.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в постановлениях и указах Президента Республики Узбекистан ПП-1071 от 11 марта 2009 года «О программе мер по ускорению строительства и освоению производства новых видов химической продукции», УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», Постановлением №142 Кабинета министров Республики Узбекистан от 27 мая 2013 года «О Программе действий по охране окружающей среды Республики Узбекистан на 2013-2017 годы», от 21 января 2014 года «О порядке разработки и согласования проектов экологических нормативов», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

¹Р 2.1.10.1920-4. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. М. : Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. 143 с.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики VII «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. В настоящее время наиболее бурно развиваются научно-исследовательские работы, проводимые в области электро-химических методов определения кадмия, индия и сурьмы.

Можно установить наиболее часто цитируемых авторов работ PradeepSh. R., BaisM. T., Muhammad O. F., Aqeel Ahmad T., Saad Al-Shahrani,

DumitruB., Sami U. R., Olga Domínguez-Renedo, M. JesúsG. G., M. Julia Arcos Martínez, G. Van Dyck, F.Verbeek и многие другие.

Ряд ученых стран СНГ также внесли весомый вклад в инверсионную вольтамперометрию при определении ионов кадмия, индия и сурьмы: Шермет А.А., Ермаков С.С., Москвин Л.Н. исследования которых направлены на изучение влияния образования интерметаллических соединений кадмия различными металлами; Максимчук И.О., Тишкина Ю.Н., Болкова А.К., Соколовский А.Е., Радион Е.В., Брайнина Х.З., Иванова Е.Е., Шпигун Л.К., Лунина В.К. работали над созданием новых модифицированных электродов. Наркозиева Г. А., Царева С. А., Краснова В.П., Грязнова М.В. исследовали содержание тяжелых металлов в пищевых продуктах растительного происхождения; Матвейко Н. П., Брайкова А. М., Садовский В. В., Глызина Т.С., Захарова Э. А., Колпакова Н.А., Горчаков Э.В. определяли исследованные металлы в почвах; Боровков Г.А., Демин В.А., Каменев А.И., Абовская Н.В., Иванов П.С., Казак Т.А., Свинцова Л.Д., Чернышова Н.Н., Каменев А.И., Демин В.А., Витер И.П., Мишукова Е.В., Березовская Т.Н., Зверев А.В., Рябчук Г.Н., Грамотина Ю.А. Брайкова А.М., Матвейко Н.П. исследовали ионы кадмия и сурьмы в парфюмерно-косметической продукции.

Развитие данного направления в Узбекистане непосредственно связано с именами Толипова Ш.Т., Хадеева А.В., Геворгяна А.М., Абдурахманова Э., Насимова А.М., Файзуллаева О.Ф., Туробова Н.Т.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ фундаментальных и прикладных проектов Национального университета Узбекистана и отражена в Фундаментальном гранте Комитета по координации развития науки и технологий при Кабинете министров Республики Узбекистан Ф. 22-7 «Синтез региоселективных органических реагентов» и А.12-53 «Разработка методик фотометрического и сорбционно-фотометрического определения экотоксикантов в объектах окружающей среды иммобилизованными на полимерные носители органическими реагентами».

Целью исследования является разработка электрохимических сенсоров и их применение при анализе кадмия, индия и сурьмы.

24

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи исследования:

подбор оптимального состава и концентрации ингредиентов буферных смесей и фоновых электролитов;

разработка новых инверсионно-вольтамперометрических (ИВ) методик определения исследованных металлов в их индивидуальных растворах, модельных бинарных, тройных и более сложных смесях, имитирующих

реальные природные объекты и промышленные материалы;

применение разработанных инверсионно-вольтамперометрических методик определения Cd(II) и In(III), Sb(III) на уровне их микро- и следовых количеств применены к анализу руд, хвостов, припоев, зубопротезных изделий и концентратов с лучшими метрологическими характеристиками (правильность, воспроизводимость, селективность, широкий диапазон их определяемых концентраций и др.) и эксплуатационными параметрами, с целью изыскания и нахождения рационального пути анализа различных по природе сложных объектов и материалов.

Объекты исследования. Различные металлы, сплавы, припой, смазки, руды, минералы, воды различной природы и стандартные образцы. **Предмет исследования.** Ионы In(III), Sb(III), Cd(II) и электрохимические сенсоры, модифицированные различными органическими реагентами, а также соединения, являющиеся мутагенами и загрязнителями окружающей среды.

Методы исследования. В качестве методов исследования были выбраны инверсионная вольтамперометрия, полярография, потенциометрия, амперометрия, кондуктометрия методы электроаналитической химии.

Научная новизна исследования:

разработана методика инверсионного вольтамперометрического определения In(III), Sb(III) и Cd(II) с помощью электрохимического сенсора модифицированного различными органическими реагентами;

установлен оптимальный состав и соотношение компонентов буферных смесей и фоновых электролитов; изучено влияние потенциала, времени накопления деполяризатора на электродах, температуры исследуемого раствора и диапазона тока на величину полезного аналитического сигнала;

определено влияние посторонних сопутствующих катионов, комплексообразующих соединений и мешающих анионов. Разработана ИВ методика определения исследованных металлов в реальных природных объектах и промышленных материалах.

разработана гибридная, экстракционная инверсионно вольтамперометрическая методика определения исследуемых металлов.

Практические результаты исследования заключаются в следующем: предложен способ и электрохимический сенсор для инверсионно вольтамперометрического определения низких содержаний ионов тяжелых металлов;

показаны пути модификации электрода, повышающие его аналитические и эксплуатационные характеристики;

представлены технические решения использования модифицированного сенсора в стационарном и динамическом вариантах при определении тяжелых металлов, которые способны пересмотреть ряд традиционных электрохимических методик.

Достоверность полученных результатов. Полученные результаты обосновываются тем, что проведена математическая обработка полученных результатов на основе общепринятых критериев, подтвержденных методами добавок, «введено-найдено» и др. на реальных образцах объектов окружающей среды и сравнением со стандартными образцами природных вод и бронз согласно ГОСТам. Обработка полученных результатов проведена с использованием методов математической статистики.

Научная и практическая значимость результатов исследования. ИВ методики определения In(III), Sb(III) и Cd(II) в их индивидуальных растворах, модельных бинарных, тройных и более сложных системах, имитирующих реальные природные объекты и промышленные материалы. Разработанные методики применены анализ металлов, сплавов, припоев, смазок, руд, минералов, вод различной природы и других сложных по природе материалов.

Разработаны инверсионные вольтамперометрические методики и созданные электрохимические сенсоры, модифицированные ЭДТА, 8-оксихинолином и другими модификаторами на основе органических комплексообразующих реагентов, позволят практически реализовать определение In(III), Sb(III) и Cd(II) в объектах окружающей среды с нижней границей их измеряемых концентраций на уровне предельно допустимых количеств и значительно ниже, что в полной мере обеспечит установление точного содержания этих экотоксикантов в различных по природе объектах и материалах.

Внедрение результатов исследования.

Разработанные инверсионно-вольтамперометрические методики определения исследованных металлов рекомендованы для испытания и последующего внедрения в практику анализа:

инверсионно-вольтамперометрические методики определения микроколичеств индия, кадмия и сурьмы внедрены в практику химико-аналитических лабораторий «Дехқонобод калий завод» ХПАО (справка от 11 сентября 2017 года №782/09-3 «Дехқонобод калий завод»). В результате внедрения в практику модифицированных органическими реагентами электрохимических сенсоров получены положительные результаты по определению тяжелых металлов в составе удобрений;

инверсионной вольтамперометрии при определении ионов индия, кадмия и сурьмы в центре санитарно-эпидемиологического контроля Республики Узбекистан (справка от 15 сентября 2017 года №16-8/6790 Республиканского Государственного центра санитарно-эпидемиологического контроля). В результате внедрения в практику разработанных методик

26

определения индия, кадмия и сурьмы разработанными модифицированными электрохимическими сенсорами повысили чувствительность и улучшили возможности методики.

Апробация результатов исследования. Результаты данного

исследования были обсуждены на 2 международных и 4 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 16 научных работ, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций (PhD), в том числе 9 в республиканских и 1 в зарубежном журналах.

Структура и объем диссертации. Структура диссертации состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы, приложения. Объем диссертации составляет 120 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуются объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации **«Электрохимическое определение кадмия индия и сурьмы»** представлен литературный обзор по анализу мировых исследований в области электрохимического определения ионов ТМ, в частности ионов кадмия, индия и сурьмы с использованием различных модифицированных реагентов. Определены инструментальные и математические методы, применяемые в изучении электрохимических и других методов и процессов. Проведена сравнительная характеристика различных методов при определении ТМ и их критический обзор. Отмечается, что применение модифицированных ЭС в сточных и поверхностных водах, а также в других промышленных материалах недооценены, а их применение в качестве сенсора для предконцентрирования токсикантов в аналитических целях не рассматривалось вовсе. Это заключение по анализу литературных источников позволило предопределить тему и составить программу проведения исследований.

Во второй главе диссертации **«Материалы и приборы, использованные при проведении экспериментов»** описаны материалы, оборудование и методы проведения исследования: пробоотбор и пробоподготовка анализируемых образцов.

Третья глава диссертации **«Создание электрохимических сенсоров, модифицированных различными органическими реагентами»** посвящена

подбору оптимальных условий, компонентов смеси угольной пасты и их соотношений при изготовлении твердых ЭС. Известно, что свойства твердых модифицированных ЭС, в первую очередь, зависят от соотношения компонентов входящих в состав угольной пасты, поэтому сначала были приготовлены смеси, состоящие из различных пропорций графитового порошка, воска и модификатора (по массе). Установлено, что с увеличением содержания графита в смеси повышается электропроводность ЭС, поэтому необходимо было достичь оптимальных соотношений компонентов угольной пасты.

Оптимальное количество вводимого в угольную пасту модификатора было подобрано на основе полученных экспериментальных данных. При оптимизированных условиях изготовлены электроды, содержащие 0,1-0,8 г модификатора. Из полученных данных установлено, что оптимальное количество модификатора в пасте находится на уровне 0,2-0,4 г, так как при увеличении его содержания в смеси угольной пасты и воска уменьшается соответственно и электропроводность всей системы (электрода), а также и его чувствительность, что связано с отсутствием собственной электропроводности модификатора, а следовательно, введение его в состав пасты обуславливает электропроводность всей системы.

Таблица 1

Результаты сравнительного определения In(III), Sb(II) и Cd(II) в зависимости от природы модификаторов при изготовлении ЭС $\pm \Delta X$; $P = 0,95$)

Введено металла, мкг (условия анализа)	I _{ди} ф.	Природа модификатора	Найдено металла, мкг	n	S	S _r
In(III) 5,0 мкг/мл (фон 0,1 М HNO ₃ ; д.т. = 1,0 мкА; E _н = -0,35 В; t _н =60 с)	65	ЭДТА	4,9±0,25	5	0,14	0,028
	30	8-оксихинолин	4,5±0,31	5	0,25	0,055
	35	Арсеназо I	5,4±0,23	5	0,19	0,035
	25	Морин	4,8±0,26	5	0,21	0,043
	10	Дитизон	3,9±0,18	5	0,15	0,038
Cd(II) 16,0 мкг/мл (фон 0,2 М H ₂ SO ₄ ; д.т. = 0,5 мкА; E _н = -0,63 В; t _н =60 с)	50	ЭДТА	15,9±0,25	5	0,20	0,012
	55	8-Тосилами но хинолин	15,1±0,34	5	0,28	0,018
	20	Сульфарсазен	16,4±0,35	4	0,22	0,013
	25	Кадиион С	15,3±0,40	4	0,25	0,016
Sb(III) 3,0 мкг/мл	45	ЭДТА	2,7±0,13	5	0,11	0,040

(фон 6,0 М НСІ; д.т. = 0,5 мкА; E _н = +0,65 В; t _н = 60 с)	65	8-оксихинолин	2,9±0,09	4	0,06	0,020
	38	Пирогаллол	3,3±0,14	4	0,09	0,027
	23	Фенилфлуорон	2,2±0,15	5	0,12	0,054
	18	Тиомочевина	2,6±0,17	5	0,14	0,053

28

В табл. 1 приведены вольтамперные данные по определению ионов In, Sb и Cd различными типами модифицированных ЭС.

Из таблицы видно, что наилучшие результаты получены с помощью ЭС, модифицированных и изготовленных с помощью ЭДТА для In(III) и Cd(II) и 8-оксихинолином для Sb(III).

Четвертая глава диссертации «**Результаты и их обсуждение**» посвящена изучению влияния природы и концентрации фонового электролита и буферной смеси на ИВ определения In(III), Sb(III) и Cd(II). Как известно, основными факторами, влияющими на формирование АС исследованных металлов, являются природа и концентрация фоновых электролитов (буферных смесей) и поэтому для выбора оптимального режима работы было изучено электрохимическое поведение In(III), Cd(II) и Sb(III) на различных по кислотно-основным свойствам средах.

Можно было ожидать, что при недостаточно высокой концентрации фонового электролита и буферной смеси омическое сопротивление исследуемого раствора становится слишком велико, что вызывает большую потерю напряжения в исследуемой системе и отрицательно сказывается на ИВ определение In(III), Sb(III) и Cd(II). С другой стороны, чрезмерно высокая их концентрация также нежелательна, поскольку под влиянием высокой ионной силы исследуемого раствора константа диссоциации фоновых электролитов и буферных смесей может существенно уменьшаться, что повлечёт за собой ухудшение формы вольтамперограмм (пиков) и соответственно снижение точности ИВ определения In(III), Cd(II) и Sb(III). Таким образом, необходимо подобрать оптимальные и предельно допустимые концентрации фонового электролита (буферной смеси), при которых вольтамперограмма определяемого металла будет иметь наилучшую во всех отношениях форму.

Для нахождения такой оптимальной и предельно допустимой концентрации были проведены ИВ определения исследуемых ионов металлов в присутствии различных по природе фоновых электролитов и буферных смесей при их возрастающей концентрации. В то же время контроль за электрохимической реакцией требует, чтобы протонодонорная активность среды сохранялась в строго определённых пределах в течение всего электролиза, где главенствующую и определяющую роль играет фоновый электролит (буферная смесь).

Изучение вольтамперометрического поведения In(III), Sb(III) и Cd(II) а последующее их определение проводили на созданных ЭС, модифицированных ЭДТА, 8-оксихинолином, дитизоном, морином и другими избирательными органическими комплексообразующими реагентами на различных по природе фоновых электролитах и буферных смесях. Некоторые из полученных данных ИВ определения исследованных металлов на различных по кислотно-основным свойствам средах приведены в табл. 2.

Как видно из данных таблицы, наилучшие результаты наблюдаются при ИВ определении Cd на фоне (0,20 М H₂SO₄), In – (0,1 М HBr), Sb – (0,2 М HCl) и поэтому все последующие исследования были проведены на этих

29

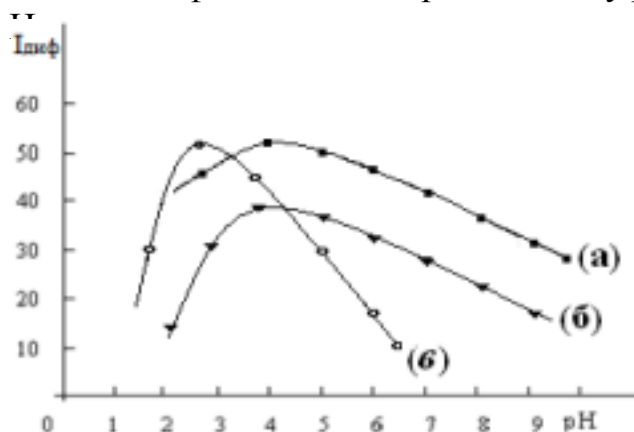
фоновых электролитах и буферных смесях в соответствии с установленными их оптимальными концентрациями.

Таблица 2

Результаты инверсионно–вольтамперометрического определения In(III), Sb(III) и Cd(II) на различных по природе и концентрации фоновых электролитах (P=0,95; $\bar{x} \pm \Delta X$)

Природа металла	Природа и концентрация фонового электролита	I _{диф.}	Найдено Me, мкг	n	S	S _r
In	0,10 М HCl	40	0,56 ± 0,08	5	0,06	0,082
	0,20 HNO ₃	45	0,54 ± 0,07	4	0,04	0,080
	0,1 М HCl + 0,1 М H ₂ SO ₄	48	0,48 ± 0,02	5	0,02	0,040
	0.1 М KOH	47	0,47 ± 0,03	5	0,03	0,060
	0,1 М HBr	48	0,51 ± 0,01	5	0,01	0,020
Cd	0,2 М HNO ₃	42	0,48 ± 0,09	5	0,07	0,145
	0,20 М HCl	52	0,53 ± 0,06	5	0,05	0,094
	0,20 М H ₂ SO ₄	57	0,51 ± 0,04	5	0,03	0,059
	0,3 М KI	46	0,55 ± 0,14	4	0,09	0,164
	0,3 М H ₃ PO ₄	40	0,46 ± 0,04	4	0,06	0,131
Sb	0,1 М H ₃ PO ₄	8	4,91 ± 0,13	4	0,08	0,016
	0,2 М NH ₄ F	10	5,04 ± 0,11	5	0,09	0,018
	0,2 М HCl	20	4,98 ± 0,06	5	0,05	0,010
	0,2 М H ₂ C ₂ O ₄	13	5,09 ± 0,19	4	0,12	0,024

Для получения более полной информации о влиянии кислотности и основности среды на полезный АС ионов In, Sb и Cd были проведены исследования по выяснению характера и степени влияния pH среды на форму и высоту пика определяемых металлов на различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитах и буферных смесях.



и, установленных при ИВ
приведены на рисунке.

Рис. Зависимость величины $I_{\text{диф}}$ In, Cd и Sb от pH среды:
In - на ацетатном буфере (а);
Cd - на ацетатном буфере (б);
Sb - на универсальном буфере (в).

Из рисунка видно, что наилучшие АС для Cd(II) и In(III) получаются на ацетатном буфере, а для Sb(III) - на универсальном буфере. Как известно, время накопления электроактивного вещества (определяемого металла) на электроде в ИВ также является одним из

30

основных параметров, оказывающих существенное влияние на высоту анодного и катодного пиков.

Для повышения чувствительности ИВ определения исследованных элементов существует несколько приемов: уменьшение диапазона тока, изменение масштаба на самописце используемого прибора, увеличение времени накопления определяемого металла на электроде, повышение температуры анализируемого раствора и другие параметры. Эффект от использования первых двух характеристик зависит от конструкции применяемого в работе прибора, влияние же времени накопления деполяризатора на величину АС зависит от природы и концентрации определяемого элемента. Прямопропорциональная (линейная) зависимость между количеством определяемого вещества на электроде и продолжительностью электролиза в ИВ играет важную и особую роль. В методах градуировочного графика (ГГ) и стандартных добавок (СД) необходимыми критериями являются продолжительность накопления деполяризатора на рабочем электроде и растворение электроактивного вещества с его поверхности в анализируемый раствор, а также режимы проведения электролиза, которые должны быть при прочих равных условиях одинаковыми во всех измерениях.

В табл. 3 приведены зависимости высот пиков исследуемых металлов от времени их накопления на ЭС, модифицированных ЭДТА и 8-

Зависимости высот пиков In(III), Cd(II) и Sb(III) от времени их накопления на модифицированных угольно-пастовых электродах (для In и Cd модификатор ЭДТА; для Sb - 8-оксихинолин)

Высота пика, время накоп- ления	In(III) 5,0 мкг/мл (фон 0,1 М HBr; д.т. = 1,0 мкА; E _н = -0,35 В.)						Cd(II) 16,0 мкг/мл (фон 0,2 М H ₂ SO ₄ ; д.т. = 0,5 мкА; E _н = -0,63 В.)						Sb(III) 3,0 мкг/мл (фон 0,2 М HCl; д.т. = 0,5 мкА; E _н = +0,65 В.)						
	5	1	1	3	5	5	3	6	3	4	6	7	7	1	2	4	5	6	7
I _{диф.}	0	5	2	1	7			1	2	2	1		3	5	5	5	7	2	
t _н , с	0	3	4						7	9	11	5	1	2	4	6	7	8	90
	0	0	0						0	0	0		0	0	0	0	0	0	

Как видно из таблицы оптимальное время накопления In равно 60 с., Cd – 90 с., а Sb – 80 с., поскольку при дальнейшем повышении времени электролиза высоты пиков перестают быть функциями их накопления и становятся постоянными величинами, поэтому не имеет смысла его дальнейшее повышение. Не менее важным условием разработки ИВ методик определения компонентов анализируемой пробы является зависимость полезного АС от диапазона тока. Было установлено, что наиболее оптимальной областью для In, является 0,75 - 2,5 мкА, Cd- 0,25 – 1,0 мкА, а Sb – 1,0 - 5,0 мкА.

31

Для успешного проведения ИВ определения Cd(II), In(III) и Sb(III) необходимо было изучить влияние температуры анализируемого раствора на их АС.

Эксперименты показали, что наилучшие по форме вольтамперные кривые (пики) наблюдаются при температуре в диапазоне 25-30 °С поскольку при низких ее значениях электропроводность исследуемого раствора становится недостаточной для точного определения In(III), Cd(II) и Sb(III), а при высоких – наблюдается незначительное растворение смеси угольной пасты электрода и соответственно ухудшение его рабочей поверхности, приводящее к искажению формы кривых (пиков), а также и результатов их ИВ определения.

На основе полученных экспериментальных данных можно заключить, что с помощью ЭС, модифицированного ЭДТА, были получены правильные и воспроизводимые результаты ИВ определения In(III), Sb(III) и Cd(II) с относительным стандартным отклонением (Sr), не превышающим 0,33.

Из полученных результатов определения ионов In, Sb и Cd в присутствии посторонних сопутствующих им в природе катионов видно, что до их предельно допустимых концентраций их определению они не мешают. Полученные экспериментальные данные послужили основой проверки возможности определения In(III), Sb(III) и Cd(II) в присутствии различных по природе и концентрации посторонних катионов, которые в отдельности не мешают их определению и довольно часто сопутствуют им в природных объектах и промышленных материалах.

В основу составления модельных смесей были положены результаты влияния посторонних мешающих катионов на определение In(III), Cd(II) и Sb(III). Результаты анализа модельных бинарных, тройных и более сложных смесей приведены в табл. 4.

Как видно из полученных результатов ИВ определение In(III), Cd(II) и Sb(III) в сложных модельных смесях, имитирующих реальные природные объекты и промышленные материалы, вполне возможно, причём S_r во всех случаях не превышает 0,093 для In, 0,099—Cd и 0,103 для Sb что свидетельствует о точности разработанных методик.

Результаты, полученные при ИВ определении In(III), Cd(II) и Sb(III) в модельных бинарных, тройных и более сложных смесях созданными модифицированными ЭС позволили заключить, что разработанные методики вполне пригодны для анализа различных по природе и концентрации реальных природных объектов и промышленных материалов (хвостов, концентратов, руд, минералов и др.) на содержание в них исследованных ионов металлов с высокими метрологическими характеристиками и аналитическими параметрами.

Таблица 4

Результаты определения In(III), Cd(II) и Sb(III) в модельных смесях

32

При рода Me	Состав смеси и концентрация компонентов в пробе, мкг	Найдено Me, мкг $P=0,95; \bar{x} \pm \Delta X$	n	S	S_r
In	In(0,35)+Cd(95,0);	$0,36 \pm 0,11$	5	0,09	0,02 5
	In(0,70)+Sn(1,96)+Pb(2,35);	$0,68 \pm 0,04$	5	0,03	0,04 4
	In(1,40)+Bi(0,52)+Sn(2,20)+Cd(3,25);	$1,43 \pm 0,10$	5	0,08	0,05 6
	In(2,80)+Bi(0,19)+Pb(2,30)+Sn(2,0)+Cd(2,55);	$2,76 \pm 0,33$	4	0,21	0,07 7

	In(5,60)+Sn(0,31)+Zn(5,19)+Ag(1,21)+Se(1,41))+ +Mn(2,37);	$5,67 \pm 0,84$	4	0,53	0,09 3
Sb	Cd(0,38)+Pb(41,40);	$0,37 \pm 0,02$	5	0,02	0,05 4
	Cd(0,50)+Ti(15,00) + Zr(15,00);	$0,49 \pm 0,05$	4	0,03	0,06 1
	Cd(0,75)+Hg(3,00) + Pb(41,40) + Zn(100);	$0,76 \pm 0,08$	5	0,07	0,08 3
	Cd(1,50)+Ba(200)+Cd(10,00)+Pb(4,14)+Ti(15,00) ;	$1,54 \pm 0,23$	4	0,15	0,09 7
	Cd(2,50)+Hg(3,00)+Zn(50,00)+Cd(10,00))+ +Pb(41,14) + Zr(11,00).	$2,51 \pm 0,31$	5	0,26	0,10 3
Cd	Sb(1,34)+Cu(1,0);	$1,39 \pm 0,20$	6	0,08	0,05 7
	Sb(3,00)+Sn(2,37)+Tl(1,21);	$3,09 \pm 0,31$	4	0,20	0,06 4
	Sb(6,00) +Bi(1,48)+Se(2,39) +Cd(2,39);	$5,91 \pm 0,74$	4	0,47	0,07 9
	Sb(7,83)+Bi(5,94)+Ni(78,9)+Cr(0,54)+Cu(0,24).	$7,92 \pm 0,97$	5	0,79	0,09 9

Пятая глава диссертации «Аналитическое применение разработанных инверсионно-вольтамперометрических методик определения индия, сурьмы и кадмия» посвящена ИВ определению In(III), Cd(II) и Sb(III) в модельных смесях в реальных природных объектах и промышленных материалах (Sn, Al, сплав, припой и смазка). Для этого прежде всего, необходимо анализируемую пробу подвергнуть разложению в подходящих кислотах и щелочах в соответствии с природой анализируемого материала и объекта с последующим электрохимическим восстановлением, согласно катодному восстановлению потенциалов, а затем необходимо проводить анализ пробы в соответствии с существующими в мировой литературе методиками. Набирают аликвоту анализируемого раствора, содержащего In(III), вводят в него соответствующего по природе фонового электролита или буферной смеси, создают необходимую рН среду и другие важные электрохимические параметры (чувствительность, диапазон тока, разность потенциала, время электролиза и др.) и проводят ИВ определение кадмия. Некоторые из полученных нами результатов анализа приведены в табл.5.

Из данных таблицы видно, что во всех случаях при анализе различных по природе материалов; сплава, припоя и смазки были получены довольно надежные и достоверные результаты ИВ определения In(III), отличающиеся

высокими правильностью и воспроизводимостью с относительными стандартными отклонениями, не превышающими 0,078; 0,051; 0,039; 0,071 и 0,091 соответственно.

33

Таблица 5

Результаты инверсионно-вольтамперометрического
определения индия при анализе Sn, Al, сплава, припоя и смазки

Состав анализируемых материалов и концентрация компонентов в них, %	Найдено In, % ($P=0,95, x \pm \Delta x$)	n	S	S_r
Олово: In(0,0094)+Cu(0,0009)+Pb(0,0029)+Zn(0,0008)+ +Fe(0,006)+As(0,0001)+Sb(0,015)+Sn(98,07) + +Cd(1,8949).	$0,0093 \pm 0,0011$	6	0,16	0,078
Алюминий: In(1,50)+Cd(11,0)+Pb(44,0)+Cu(54,0)+Bi(2,59))+ +Ni(6,98)+Co(7,58).	$1,48 \pm 0,09$	6	0,08	0,051
Легкоплавкий сплав: In(1,50)+Ga(1,20)+Sn(1,10)+Bi(0,60)+Cd(5,98))+ +Ni(27,5)+Co(67,12);	$1,59 \pm 0,06$	5	0,06	0,039
Припой: In(1,21)+Sn(1,7)+Ag(0,01)+Cu(2,62)+Bi(37,5))+ +Pb(24,6)+Cd(32,36);	$1,13 \pm 0,14$	4	0,08	0,071
Смазка: In(0,50)+Ag(2,1)+Se(1,54)+Bi(2,34)+Te(17,54))+ +Cd(5,94)+Tl(37,59)+Sn(32,45).	$0,57 \pm 0,09$	4	0,05	0,091

Таблица 6

Результаты инверсионно-вольтамперометрического
определения кадмия в кадмоселит, монтепоните и ксантохроите

Наименование анализируемого объекта и содержание в нем компонентов, %	Найдено Cd(II), % ($P=0,95, x \pm \Delta x$)	n	S	S_r
Кадмоселит – Cd(47,00)+Se(34,00)+Cu(2,5)+ Zn(16,50);	$46,30 \pm 1,49$	5	1,124	0,028
Монтепонит – Cd (87,5)+ Al(9,28)+ Si(9,28);	$87,10 \pm 0,63$	5	0,548	0,006

Ксантохроит: Cd(77,2)+S(16,20)+Zn(6,60).	76,90 ±0,85	5	0,742	0,010
---	-------------	---	-------	-------

Результаты, достигнутые при определении Cd в модельных бинарных, тройных и более сложных смесях позволили предположить о возможности его ИВ определения в реальных природных объектах и промышленных материалах, рудах и концентратах. Пробоотбор и пробоподготовка были проведены согласно методикам, известным в мировой литературе. Некоторые из полученных данных по анализу кадмоселита, монтепонита и ксантохроита на определение иона Cd приведены в табл. 6.

Из таблицы можно заключить, что разработанные ИВ методики определения микрограммовых содержаний ионов Cd отличаются высокими точностными характеристиками и экспрессностью выполнения анализа с относительными стандартными отклонениями, не превышающими 0,028; 0,006 и 0,010.

Определение микросодержаний сурьмы в меди в ферромарганце и жаропрочном никелевом сплаве основано на предварительном отделении Sb(III) от основной матрицы осаждением метаоловянной кислотой и гидроксидом железа в аммиачной среде (pH 9) с последующим ее ИВ

34

определением созданным ЭС, модифицированного 8-оксихинолином, на фоне 0,5-2,5 М HCl. Одновременно вместе с Sb(III) также может отделяться и Bi. В этом случае определение проводят на фоне 1 М HCl с добавлением лимонной кислоты до концентрации 0,2 М.

Анализ пробы: отбирают аликвотную часть раствора (2-5 мл) и переносят в электролизер, добавляют фоновый электролит (0,5 М HCl) и 3-4 капли 0,003 М раствора ртути(II) доводят общий объем до 20 мл и непрерывно перемешивают, затем при оптимизированных условиях и установленных режимах работы электродов и прибора (диапазоне тока 0,75- 1,25 мкА, амплитуде развертки потенциала в области -1,0 +1,0 В, времени накопления Sb(III) на электроде – 60-100 с., в зависимости от ее содержания в анализируемой пробе), регистрируют пик Sb в диапазоне потенциала 0,3- 0,5В.

Некоторые из полученных данных по ИВ определению ионов Sb при анализе ферромарганца, жаропрочного никелевого сплава и меди приведены в табл. 7.

Таблица 7

Результаты определения сурьмы в меди, ферромарганце и жаропрочном никелевом сплаве ($P=0,95, x \pm \Delta x$)

Состав и концентрация компонентов анализируемого объекта, мкг	Найдено Sb(III), мкг	n	S	S _r
---	----------------------	---	---	----------------

Меди: Sb(2,34)+Ag(3,71)+Bi(0,78)+Ca(2,85)+Cd(1,0)) +Cr(2,5)+Fe(1,5)+Mg(1,2)+Mo(3,5)+Ni(5,5)+ +Pb(2,3)+Zn(2,0)+Al(1,7);	2,30 ± 0,30	6	0,12	0,051
Ферромарганец: Sb(1,34)+In(3,71)+Pt(0,78)+Bi(2,85)+Cu(1, 0)+ +Fe(39,53)+Cd(2,67)+Co(11,34)+Ni(5,21);	1,39 ± 0,18	6	0,18	0,129
Жаропрочный никелевый сплав: Sb(7,83)+Bi(5,94)+Ni(78,9)+Cr(0,54)+ +Cu(0,24)+Pb(27,54)+Sn(2,37)+Cd(1,92).	7,92 ± 0,29	5	0,27	0,03 5

Как видно из таблицы при определении Sb получаются достаточно правильные и воспроизводимые результаты с относительными стандартными отклонениями, не превышающими 0,051; 0,129 и 0,035, что еще раз подтверждает возможность проведения анализа промышленных материалов и природных объектов ИВ при ее определении.

Методы контроля содержания различных микроэлементов в водных средах и источниках их поступления в гидросферу, прогнозирования динамики миграции в них отдельных физико-химических форм микроэлементов имеют важное народнохозяйственное значение в области охраны окружающей среды и экологии.

Алгоритм проведения анализа образцов природных вод был идентичен методике проведения ИВ определения металлов в рапах (рассолах). Разница заключалась лишь в том, что при анализе рапов количество фоновых электролитов в пробе по возможности сводилось до минимума, поскольку сами рапы в своем составе содержали индифферентные соли–фоновые

35

электролиты. Наилучшие результаты определения металлов были достигнуты при анализе природных и сточных вод (рек, озер и др.), поскольку требовалось дополнительное введение лишь только небольшого количества фонового электролита.

Нижняя граница определяемых содержаний исследованных металлов в таких объектах находилась на уровне 10^{-6} – 10^{-9} %. Некоторые из полученных результатов определения количественного содержания ионов различных металлов ИВ методом при анализе природных вод приведены в табл. 8.

Таблица 8

Результаты анализа природных вод ИВ методом
с использованием модифицированных ЭС (n=5; $\pm\Delta X$; P=0,95)

Природа металлов	Объект анализа	Введено Ме, мкг	Найдено Ме, мкг	S	S _r
------------------	----------------	-----------------	-----------------	---	----------------

Индий	Вода из скважины	0 0,36	$0,52 \pm 0,05$ $0,89 \pm 0,09$	0,04 0,08	0,076 0,089
	Вода из Салара	0 0,20	$0,09 \pm 0,01$ $0,28 \pm 0,07$	0,01 0,06	0,111 0,114
	Вода из родника	0 0,03	$0,07 \pm 0,01$ $0,10 \pm 0,02$	0,01 0,02	0,042 0,120
Кадмий	Вода из Сырдарьи	0 0,47	$0,52 \pm 0,06$ $0,98 \pm 0,12$	0,05 0,10	0,096 0,102
	Вода из Амударьи	0 0,52	$0,44 \pm 0,06$ $0,96 \pm 0,11$	0,05 0,09	0,070 0,093
	Вода из Карасу	0 0,46	$0,44 \pm 0,04$ $0,99 \pm 0,11$	0,03 0,09	0,068 0,090
Сурьма	Вода из Чирчика	0 0,27	$0,68 \pm 0,07$ $0,96 \pm 0,11$	0,06 0,09	0,088 0,093
	Вода из крана	0 0,32	$0,37 \pm 0,03$ $0,69 \pm 0,08$	0,03 0,07	0,081 0,101
	Вода из Зарафшана	0 0,39	$0,54 \pm 0,02$ $0,92 \pm 0,09$	0,02 0,08	0,037 0,086

Эксперименты показали, что предложенные электрохимические методики вполне можно использовать для анализа не только реальных образцов природных вод, но также и технологических жидкостей различных производств и промышленных отходов на определение ТТМ. Проведенные исследования подтвердили предположения и ожидания о возможности применения ИВ методик при анализе природных вод различных составов.

В качестве фоновых электролитов при экстракционной ИВ определении ионов In, Cd и Sb в реальных объектах были использованы: HCl, HClO₄, CH₃COOH, KCl, KBr, KI, этилендиамин и универсальные буферные растворы с различными значениями pH сред.

In экстрагируется диэтиловым эфиром из раствора HBr в форме его бромида с оптимальной концентрацией, составляющей 4,5 моль/л. Для количественного отделения In необходима его двукратная экстракция.

Равновесие между отдельными формами Sb в растворах устанавливается очень медленно поэтому для экстракции, особенно Sb(V) важна и необходима не только концентрация HCl и хлоридов металлов, но также и условия приготовления самого раствора. Для экстракции Sb(III) и Sb(V) с помощью HCl используется достаточно много различных неводных растворителей и их

смесей.

Из спиртов для экстракции Sb из хлористоводородных растворов наиболее часто пользуются изо-амиловым спиртом. При экстракции из растворов, в которых наступило гидролитическое равновесие различных форм Sb(V), экстракционное равновесие устанавливается быстро лишь при концентрации $\text{HCl} \geq 9 \text{ M}$; в растворах же с меньшей ее концентрацией оно устанавливается в течение нескольких часов и даже суток.

Из концентрированных растворов LiCl даже при низких концентрациях HCl Sb(V) экстрагируется изо-амиловым спиртом на 100 %, независимо от того, сколько времени выдерживались растворы перед экстракцией.

Установлено, что введением в фоновый электролит (буферную смесь) незначительного количества $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ при определении ионов In, Cd и Sb в анализе металлических Sn и Al, индита, рокезита, скуранита, истеманита и глаукопирита ИВ методом существенно увеличивается чувствительность созданного ЭС, модифицированного ЭДТА, и соответственно разработанных методик. Некоторые из полученных данных по гибридно-экстракционному определению исследованных металлов приведены в табл.9.

Таблица 9

Результаты экстракционного ИВ определения ионов In, Cd и Sb в рудах

Наименование анализируемого объекта и содержание в нем компонентов, мкг	Найдено Me, мкг $P=0,95, x \pm \Delta x$	n	S	S_r
Индит: In(1,5)+Fe(34,06)+ Pb(1,026) +S(25,68);	$1,51 \pm 0,05$	7	0,06	0,117
Рокезит: In(2,7)+Pb(0,12)+Cu(45,14)+S(15,18);	$2,69 \pm 0,04$	6	0,05	0,102
Сакуранит: In(3,5)+Fe(13,08)+Zn(12,9)+Cu(25,78)+Sn(0,12);	$3,52 \pm 0,03$	6	0,03	0,057
Истеманит: Sb(1,224)+Mn(25,60)+Al(30,74)+Fe(12,3 6)+ +Si(10,45)+Ni(19,62);	$1,18 \pm 0,015$	4	0,01	0,008
Глаукопирит: Sb (1,67)+Co(3,232)+As(49,73)+ +As(2,33)+Sn(19,34)+S(26,67).	$1,64 \pm 0,14$	4	0,09	0,055

Из таблицы видно, что во всех случаях экстрагирования получают правильные и воспроизводимые результаты с относительными стандартными отклонениями, не превышающими 0,117. Найденные количества исследованных металлов не выходят за пределы доверительного интервала, что еще раз подтверждает надежность и достоверность полученных результатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Обоснован выбор импортзамещающих, доступных и недорогих органических реагентов для создания твёрдых модифицированных электродов и подобраны режимы их работ. На основе созданных электродов разработаны инверсионно-вольтамперометрические методики определения исследованных элементов на различных по природе и концентрации фоновых электролитах, буферных смесях и оптимизированы условия электролиза Cd(II), In(III) и Sb(III).
2. Показана линейная зависимость между аналитическими сигналами ионов In, Cd, Sb и потенциалами их восстановления на катоде, диапазоном тока, временем накопления деполяризатора на электроде, природой и концентрацией фоновых электролитов, а также pH буферных смесей.
3. Изучено влияние различных по природе и концентрации посторонних сопутствующих катионов, мешающих анионов и комплексообразующих соединений на форму вольтамперограмм и результаты определяемых металлов. Найдены коэффициенты корреляции исследуемых металлов.
4. Разработаны инверсионно-вольтамперометрические методики определения ионов In, Cd и Sb в их индивидуальных растворах, бинарных, тройных и более сложных модельных смесях, имитирующих реальные природные объекты и промышленные материалы, с нижними границами определяемых концентраций на уровне микрограммовых и следовых количеств, позволившие проводить анализ металлов, сплавов, припоев, смазок, руд, минералов, вод различной природы и других реальных объектов и промышленных материалов.
5. Разработаны гибридные экстракционные инверсионно вольтамперометрические методики определения In(III), Cd(II), Sb(III) и рекомендованы новые схемы и пути анализа промышленных материалов, природных объектов различных производств, учреждений г. Ташкента и других городов Республики Узбекистан.

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

ZIYAEV DILSHOD ABDULLAYEVICH

**ELABORATION OF ELECTROCHEMICAL SENSORS AND THEIR
USING AT ANALYSIS OF CADMIUM, INDIUM AND SURMIUM**

02.00.02 – Analitical chemistry

DISSERTATION ABSTRACT

OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD) ON CHEMICAL SCIENCES

Tashkent – 2017

39

The title of the doctoral dissertation (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2017.1.PhD/K5.

.

The dissertation has been carried out at the National University of Uzbekistan.

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

Scientific supervisor: Smanova Zulayxo Asanaliyevna Doctor of Chemical Sciences, Doctent

Official opponents: Nasimov Abdulla Murodovich Doctor of Technical Sciences, Professor

Sultonov Marat Mirzaevich
Candidate of Chemical Sciences, Doctent

Leading organization: Tashkent Pharmaceutical Institute

The defense of the dissertation will take place on «____» _____ 2017 at «____» o'clock at a meeting of Scientific council DSc.27.06.2017.K.01.03 at the National university Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, 4 Universityi str. Ph.: (99871)227-12-24; fax: (99871)246-53-21, (99871)246-02-24; e-mail: chem0102@mail.ru).

The dissertation can be reviewed at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan (registration number____) (Address: 100174, Tashkent, 4 Universityi str. Ph.: (99871)-227-12-24; fax: (99871)246-53-21, (99871)246-02-24)

The abstract of the dissertation has been distributed on «___» _____ 2017 year

Protocol at the register № _____ dated «___» _____ 2017 year

Kh. Sharipov

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

D. Gafurova

Scientific Secretary of Scientific Council
on award of scientific degrees,
Doctor of Chemical Science

A. Nasimov

Deputy Chairman of Scientific Seminar
Council for awarding the scientific degrees,
Doctor of Technical Science, Professor

40

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of research work is elaboration of electrochemical sensors and their application at analysis of cadmium, indium and antimony.

The object of the research work. Various metals, alloys, solders, lubricants, ores, minerals, waters of different nature and standard samples. **Scientific novelty of the research work** is as follows:

for the first time the optimal compositions and ratio of components of buffer mixtures and phone electrolytes have been determined;

influen of potential, time of depolyarizator accumulation on electrodes, temperature of investigated solution and diapason of current on the value of useful analytical signal was investigated;

influence of strange accompanying cations, complex-forming compounds and advisable anions on the results of selective inversion voltamperometrical determination of investigated metals in real natural objects and industrial materials has been investigated;

investigation of Hg(II) on the analytical signal of determined metals was shown and also their hybrid extraction inversion voltamperometrical determination was carried out;

Implementation of the research results.

Elaborated inversion voltamperometrical determination of investigation metals were recommended for testing and following introduction of analysis; inversion voltamperometrical methods of determination of microquantities of ions of Cd, In and Sb were introduced in practices of chemical-analytical laboratories

«Dehkanabad potash plant» (certificate from 11 september 2017 year №782/09-3) «Dehkanabad potash plant». Positive results by determination of heavy metals with using of electrochemical sensors modified by some organical reagents were obtained;

On introduction of inversion voltamperometry at determination ions of In, Cd and Sb there are certificate from center of controle of sanitarial-epidemiological service of Republic of Uzbekistan (from 15 September 2017 year №16-8/6790).

The structure and volume of the thesis. The thesis consisted from introduction, five chapters, conclusion, list of used literature and, supplement. Volume of dissertation is 120 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть; I part)

1. Геворгян А.М., Зияев Д.А., Асраров А.С, Караев Р.М. Инверсионно вольтампе-рометрическое определение индия. // Узб. хим. журн. - 2008. №1. - С.55-59. (02.00.00. №6).
2. Геворгян А М., Зияев Д.А., Нагаев Р.Р. К вопросу об инверсионно вольтамперометрическом определении индия в индивидуальных кислотах и их смесях. // Докл. АН РУз. - 2009. №6. - С.56-58. (02.00.00. №8).
3. Геворгян А.М., Зияев Д.А., Калядин В.Г., Киреев Г.В. Аналитические возможности инверсионной вольтамперометрии при определении индия. // Узб. хим. журн. - 2009. №5. - С.61-64.(02.00.00. №6).
4. Зияев Д.А., Матмуратов Ш.А., Алламбергенов Б.А. Кинетика электрохимического растворения Sb и ее использование в инверсионной вольтамперометрии. // Вестник НУУз. - 2010. №4. - С. 122-123.(02.00.00. №12).
5. Геворгян А.М., Зияев Д.А., Киреев Г.В. Аналитические возможности инверсионной вольтамперометрии при определении сурьмы в промышленных материалах. // Хим. промышленность. - 2010. - Т.87. №5. - С. 261-264.(02.00.00. №21).
6. Парпиев Н.А., Геворгян А М., Зияев Д.А., Дадоматов А.Л. Аналитические

возможности инверсионной вольтамперометрии при дифференцированном определении сурьмы и олова. // Докл. АН РУз. - 2011. №6. - С.56-58. (02.00.00. №8).

7. Зияев Д.А. Модифицированные угольно-пастовые электроды, используемые в инверсионной вольтамперометрии. // Узб. хим. журн. - 2011. - С.200-202. (02.00.00. №6).
8. Сманова З.А. Зияев Д.А., Хамдамов У.И. Инверсионно вольтамперометрическое определение индия с помощью электрохимического сенсора. // Вестник НУУз. – 2017 №3/1 2017 й. 419-422. (02.00.00. №12).
9. Геворгян А.М., Зияев Д.А., Нагаев Р.Р. Инверсионно вольтамперометрическое определение сурьмы. // Фармацевтический журнал. - 2010. №1. - С.36-37. (02.00.00. №2).
10. Зияев Д.А. Инверсионно-вольтамперометрическое определение индия в присутствии кадмия и цинка. // Химия и химическая технология. - 2011. №4. - С. 70-72. (02.00.00. №3).

II бўлим (II часть; II part)

11. Геворгян А.М., Зияев Д.А., Киреев Г. В., Асраров А.С. Промоторы канцерогенов и их определение в объектах окружающей среды. // Материалы «V-съезда онкологов и радиологов СНГ». Ташкент-2008. - С.45-46.

42

12. Геворгян А.М., Зияев Д.А. Определение индия инверсионной вольтамперометрией угольно-пастовым электродом, модифицированным ЭДТА. // Материалы III Всероссийской конф. с межд. участием «Аналитика России-2009». Краснодар. -2009. - С.277.
13. Геворгян А. М., Зияев Д.А. Иверсионно-вольтамперометрическое определение сурьмы. // Материалы научно-прак. конф. «Актуальные вопросы образования, науки и производства в фармации». Ташкент - 2009. - С. 186-187.
14. Геворгян А.М., Зияев Д.А. Гибридное экстракционное инверсионно вольтамперометрическое определение сурьмы. // Тез. докл. VI конф. молодых учен. «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». Иваново-2011. - С.63-64.
15. Геворгян А. М., Зияев Д.А., Дадоматов А.Л. Роль электрохимических методов в экологии. // Учебно-методическая разработка. Ташкент-2011. - 128 с.
16. Зияев Д.А., Сманова З.А. Модификацияланган кўмир-пастали электродлар билан индийни инверсион вольтамперометрик аниқлаш. // Академик А.Ғ.Ғаниевнинг 85 йиллигига бағишланган Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари V Республика илмий амалий анжумани. Термиз 2017 26-28 апрель. 415-416 бет.

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журналида таҳрирдан ўтказилди.

Бичими $60 \times 84^{1/16}$. Ризограф босма усули. Times гарнитураси.
Шартли босма табағи: 3. Адади 100. Буюртма № 24.

«ЎзР Фанлар Академияси Асосий кутубхонаси» босмахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: 100170, Тошкент ш., Зиёлилар кўчаси, 13-уй.