



UDK: 543.552 546.562

**Ro'za KARIMOVA,**  
UrDU o'qituvchisi  
E-mail: karimovar300@gmail.com  
**Nigora QUTLIMUROTOVA,**  
O'zMU, Analitik kimyo kafedrasini professori, k.f.d  
**Davron KURONBOYEV,**  
O'zMU Kimyo fakulteti katta o'qituvchisi, PhD  
**Ruhiya KUTLIMUROTOVA,**  
Toshkentdagi kimyo xalqaro universiteti

Toshkent farmasevtika instituti Analitik kimyo kafedrasini mudiri M. Fatxullayeva taqrizi asosida

### DETERMINATION OF CE(III) IONS USING A RUTIN-MODIFIED ELECTRODE BY CYCLIC VOLTAMMETRIC METHOD

Annotation

This article proposes a new efficient approach for the electrochemical determination of cerium (III) ions. A new electrochemical method has been elaborated for the rapid, inexpensive and sensitive detection of Ce(III) ions using a rutin-modified graphite electrode. According to the obtained results, the optimal background electrolyte is 0.1 M hydrochloric acid solution. At cyclic voltammetry, the anodic peak of the Ce(III) ions appears at approximately  $E_p \approx +0.175$  V, the anodic peak of the rutin molecule at approximately  $E_p \approx +0.350$  V, and after the formation of their complex new peak appears at  $E_p \approx +0.240$  V, what has indicated about formation of the Ce-rutin complex and the change in redox processes on the electrode surface. The proposed method demonstrates high selectivity, reversibility a low detection limit, and can be successfully applied for the determination of Ce(III) ions in real water samples.

**Key words:** cerium (III) ion, rutin, modified graphite electrode, cyclic voltammetry, electrochemical detection.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ СЕ(III) С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО РУТИНОМ, МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Аннотация

В данной статье предложен новый эффективный подход к электрохимическому определению ионов церия (III). Разработан новый электрохимический метод быстрого, недорогого и чувствительного определения ионов Ce(III) с использованием графитового электрода, модифицированного рутином. Согласно полученным результатам, оптимальным фоновым электролитом является раствор соляной кислоты концентрацией 0,1 М. При циклической вольтамперометрии анодный пик иона Ce(III) наблюдается при  $E_p \approx +0,175$  В, анодный пик молекулы рутина - при  $E_p \approx +0,350$  В, а после образования их комплекса появляется новый пик при  $E_p \approx +0,240$  В. Это свидетельствует о формировании комплекса Се-рутин и изменении процессов окисления-восстановления на поверхности электрода. Предложенный метод обладает высокой селективностью, воспроизводимостью и низким пределом обнаружения, что позволяет успешно применять его для определения ионов Се(III) в реальных образцах воды.

**Ключевые слова:** ион церия (III), рутин, модифицированный графитовый электрод, циклическая вольтамперометрия, электрохимическое определение.

### CE (III) IONINI RUTIN BILAN MODIFIKATSIYALANGAN ELEKTROD YORDAMIDA SIKLIK VOLTAMPEROMETRIK USULDA ANIQLASH

Annotatsiya

Ushbu maqolada seriy (III) ionlarini elektrokimyoviy usulda aniqlash bo'yicha yangi samarali yondashuv taklif etilgan. Rutin bilan modifikatsiyalangan grafit elektrodi asosida Ce(III) ionlarini tezkor, arzon va sezgir usulda aniqlashning yangi elektrokimyoviy usuli ishlab chiqildi. Olingan natijalarga ko'ra, optimal fon elektrolit 0,1 M xlorid kislota eritmasi ekanligi aniqlanib siklik voltamperometrik usulda Ce(III) ionining anod cho'qqisi  $E_p \approx +0,175$  V da, rutin molekulasi anod cho'qqisi  $E_p \approx +0,350$  V da, ularning kompleks hosil qilgach esa yangi cho'qqi  $E_p \approx +0,240$  V da qayd etildi. Bu esa Ce-ruutin kompleksining hosil bo'lishini va elektrod yuzasidagi redoks jarayonlarning o'zgarishini ko'rsatadi. Taklif etilgan usul yuqori selektivlik, qaytariluvchanlik va past aniqlash chegarasiga ega bo'lib, real suv namunalari Ce(III) ionlarini aniqlash uchun muvaffaqiyatli qo'llanilishi mumkin.

**Kalit so'zlar:** seriy (III) ionlari, rutin, modifikatsiyalangan grafit elektrodi, siklik voltamperometriya, elektrokimyoviy aniqlash.

**Kirish.** Sanoat va texnologiyaning rivojlanishi bilan siyrak yer metallariga bo'lgan talab oshib bormoqda, ular radioaktivlik xossasiga egaligi tufayli turli xil salbiy oqibatlariga olib kelmoqda. Shulardan seriy metalli organizmga biokimyoviy ta'sir qilib, oksidlash qobiliyati yuqoriligi tufayli ionlar bilan tez ta'sirlashishi natijasida toksikologik xavf keltiradi [1]. Zamonaviy ma'lumotlar asosida kamyob yer metallari, xususan seriyning sog'liq uchun xavfi tahlil qilingan. Bu manba seriyning biotizimlarda to'planishi, hujayra membranalariga ta'siri, va neyrodegenerativ kasalliklar bilan aloqasi haqida ilmiy asoslangan. Shuning uchu uni aniqlashning tezkor va arzon, selektiv usullarini ishlab chiqish dolzarb muammolardan biridir. Shu maqsadda elektrokimyoviy usullar, ayniqsa voltamperometrik usullar arzonligi, tezkorligi va sezgirligi jihatdan muqobil usullardan sanaladi. Siklik

voltamperometriya (SV) usuli past konsentratsiyadagi moddalarni aniqlashni moddalarning oksidlanish va qaytarilish potentsiali, kinetik va diffuziya jarayonlari haqida ma'lumotlarni olish mumkin. Adabiyotlarda [2] voltamperometrik usulda grafit pastali elektrodning modifikatsiyalash orqali seriy ionini aniqlashning sezgirligi oshirish imkoniyati yaratilgan. Bundan tashqari [3] oziq ovqat mahsulotlari tarkibidan seriy ionini polikatexol bilan ion-imprintlangan Ce(III)-IIM/PC/GCE membranali modifikatsiyalangan elektrod ishlab chiqilgan va differensial impulsli adsorbtsion stripping voltammetriya (DPASV) aniqlashga qo'llanilgan. Seriy ionini aniqlashning optimal sharoitlari topilgan: analitik signalning to'g'ri chiziqli bog'liqligi  $i$   $3,0 \cdot 10^{-12}$ – $1,0 \cdot 10^{-11}$  mol/l konsentratsiya oralig'ida va quyi aniqlash chegarasi (LOD)  $1,0 \cdot 10^{-12}$  mol/l ni tashkil etgan. Ammo,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  va  $Ni^{2+}$  ionlari Ce(III) dan 50 baravar yuqori konsentratsiyada mavjud bo'lsa, to'g'ridan-to'g'ri aniqlashda ba'zi xatoliklarga olib kelishi mumkin. Shu sababli, oziq-ovqatdagi aniqlashda ekstraksiya usuli qo'llanilgan [4,5] ishda Grafit pastali elektrod (CPE) vinilpiridin va metakril kislotasi bilan elektropolimerizatsiya qilish usuli bilan imprintlangan va suv namunalarda Ce(III) ionlarini voltaamperometrik aniqlash usuli ishlab chiqilgan. Elektrodning Ag/AgCl ga nisbatan seriy ionini aniqlash formal potentsiali 1,05 V ga tengligi, hamda 1,0  $\mu$ M dan 25 pM gacha bo'lgan konsentratsiya oralig'ida Ce(III) ionini aniqlashning analitik signal to'g'ri chiziqli bog'lanishda ekanligi, quyi aniqlash chegarasi (LOD) 10 pM ni tashkil qilgan. Bu metod ichimlik suvi va dengiz suvi namunalari Ce(III) ionlarini qo'shib aniqlashda muvaffaqiyatli qo'llanilganlikini ko'rishimiz mumkin. [6] ishda esa  $Ce^{3+}$  ionlari inversion voltamperometriya usulida indiy-qalay oksidi (ITO) elektrodni qo'llab musbat potentsialda aniqlash usuli ishlab chiqilgan.  $Ce^{3+}$  ionlarining konsentratsiyasining 100 nM dan 700 nM gacha bo'lgan oralig'ida analitik signal va konsentratsiya orasida tugri chiziqli bog'lanish sodir bo'lgan. Ishlab chiqilgan usul Mg–Ce qotishmalarining biodegradatsiyasi natijasida eritmaga ajralayotgan  $Ce^{3+}$  ionlarini nazorat qilish uchun qo'llanilgan [7] Ushbu ishda organik moddalarga boy tabiiy suv namunalarda Seriy (III) ionlari kichik miqdorda aniqlash uchun oddiy, arzon va vaqtni tejovchi adsorbtsion inversion voltamperometriya (AdSV) usuli va [8] potensiometrlik sensor ishlab chiqilgan. Sensor Ce(III) ionlari  $2,00 \times 10^{-8}$  dan  $1,00 \times 10^{-1}$  mol/L gacha aniqlash imkonini bergan [8]. Yuqoridagi adabiyotlar sharhiga asoslanib, seriy ionini aniqlovchi yuqori sezuvchan usullar dolzarb muammolardan biri hisoblanadi, shuning uchun seriy(III) ionini aniqlashda grafit elektrodini rutin bilan modifikatsiyalab, siklik voltamperometrik usul yaratish maqsad qilindi.

## 2. Kimyoviy moddalar va texnik vositalar

### 2.1. Kimyoviy moddalar; Tadqiqot metodologiyasi

Ushbu tadqiqotda faqat analitik darajadagi tozalikka ega bo'lgan kimyoviy moddalar va zamonaviy elektrokimyoviy qurilmalardan foydalanildi.

Kimyoviy moddalar va texnik qurilmalar: rutin ( $\geq 99\%$ ),  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  ( $\geq 99.95\%$ ), natriy atsetat ( $CH_3COONa$ ,  $\geq 99\%$ ) va sirka kislotasi ( $CH_3COOH$ ,  $\geq 99\%$ ) azot ( $N_2$ ) gazi. Potensiomat-galvanostat, ishchi elektrod (WE): rutin reagenti bilan modifikatsiyalangan grafit elektrod, taqqoslash elektrod (RE): Ag/AgCl elektrod (to'yingan KCl eritmasida), yordamchi elektrod (CE): platina sim elektrod, pH-metr, kvarts oynali 30 ml elektrokimyoviy yacheyka, magnitli aralashtirgich.

$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  ( $\geq 99.95\%$ ) tuzidan 1,0 gramm analitik tarozida tortib olindi va bidistillangan suvda eritildi va EDTA eritmasi bilan standartlandi.

**Modifikatsiyalangan grafit elektrodni tayyorlash:** Elektrod organik reagent - rutin yordamida modifikatsiya qilingan holda tayyorlandi. Elektrodning diametri 6 mm, yuzasi 2,827 mm<sup>2</sup>, uzunligi esa 60 mm ni tashkil etdi. Komponentlar turli massaviy nisbatlarda aralashtirilib, sinovdan o'tkazildi. Eng yaxshi o'tkazuvchanlikni 0,5 : 1,5 : 0,1 g (polistirol : grafit : rutin) nisbatida tayyorlangan elektrod ko'rsatdi. Uni tayyorlash uchun 0,5 g polistirol (GOST 20282–86 bo'yicha) atsetonda eritildi, so'ngra 1,5 g spektral tozalikka ega grafit va 0,1 g organik reagent qo'shildi. Hosil bo'lgan massa oldindan konsentratsiyalangan azot kislotasi ( $HNO_3$ ) bilan ishlov berilgan mis sim joylashtirilgan maxsus naychaga solindi. Elektrod Biobase UC-30A ultratovushli vannada tozalandi, quritildi va ishlatishga tayyorlandi.

Voltamperometrik o'lchovlar uch elektrodli yacheykada olib borildi: ishchi elektrod - grafit pastali elektrod, taqqoslash elektrod - Ag/AgCl (to'yingan KCl), yordamchi - platina sim. O'lchovlar IPS-15-1 potensiomat-galvanostatda 30 ml hajmli kvarts yacheykada, 400 ayl/min tezlikda magnitli aralashtirgich yordamida o'tkazildi. Eritmalar o'lchovdan oldin 10–15 daqiqa azot bilan degazatsiya qilindi. Nitrozafenol bilan modifikatsiyalangan elektrod yuzasida Ce(III) ionining adsorbtsiyalanish potentsiallari 0.1 M atsetat buferida (pH 1.81),  $-1000$  mV dan  $+1200$  mV gacha, 12–30 mV/s skan tezligida baholandi.

Olingan natijalar va ularning tahlili: Seriy(III) ionini va rutin bilan modifikatsiyalangan elektrod bilan siklik voltamperometrik o'zgarishlarni tahlil qilish.

Seriy (III) ionini grafit pastali elektrod yordamida siklik voltamperometrik (SV) usulda aniqlashda rutin bilan modifikatsiyalangan elektrod yordamida SV usullarining optimal sharoitlari tanlandi. Bunda Ce(III) ionini aniqlashga turli fon elektrolitlarning ta'siri o'rganildi. Fon elektrolit sifatida 0,1 M sulfat kislotasi, ammoniy xlorid, litiy gidroksid, litiy xlorid, ammoniy gidroksid, sirka kislotasi va pH = 1,81 bo'lgan universal bufer eritmalari ishlatildi. Shularga asoslanib, optimal sharoit tanlab olindi.

30,0 ml yacheykaga 1,0 ml 0,0001 M Ce standart eritmasidan, turli tabiiy fon elektrolitlardan 1,0 ml va 10,00 ml gacha bidistillangan suv solindi. So'ngra uchta elektrod (rutin bilan modifikatsiyalangan uglerodli, platina va kumush xlorid elektrodlar) tushirilib, 400 ayl/min tezlikda aralashtirildi va 30 mV/s kuchlanishda aniqlash amalga oshirildi. Olingan natijalar 1-jadvalda keltirilgan.

Jadval 1

14 mkg/ml M Ce (III) ionini CV usulda aniqlashga fon elektrolitning ta'siri  
(30 mV/s; n = 5)

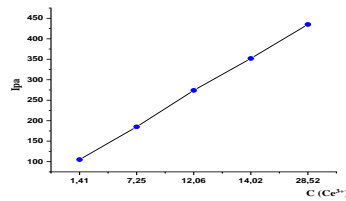
№	Fon elektrolit	Topildi Ce, mkg (P = 0,95)	S	Sr
1	0,2 M atsetat kislotasi + 0,2 M natriy atsetat ( $CH_3COOH + CH_3COONa$ )	14,01 ± 0,35	0,303	0,022
2	0,1 M sulfat kislotasi	14,05 ± 0,35	0,308	0,023
3	0,25 M ammoniy atsetat ( $CH_3COONH_4$ )	14,03 ± 0,28	0,241	0,017
4	0,1 M xlorid kislotasi (HCl)	14,05 ± 0,19	0,164	0,012
5	0,1 M kaliy yodid (KI)	13,99 ± 0,33	0,289	0,021

Yuqoridagi natijalarga asoslanib, optimal fon sifatida 0,1 M li xlorid kislotasi eritmasi tanlandi. Keyingi izlanishlar aynan shu fon asosida olib borildi. Modifikatsiyalangan elektrod yuzasiga mos keluvchi analitik miqdorini va konsentratsiya bilan analitik signal orasidagi to'g'ri chiziqli bog'liqlikni aniqlash orqali usulning to'g'riligi baholandi. Olingan natijalar 2-jadvalda keltirildi.

Jadval 2

$Ce^{3+}$  ionining aniqlash usulining to'g'riligini baholash ( $CCe^{3+}=14,0$  mkg; P=95;n=5)

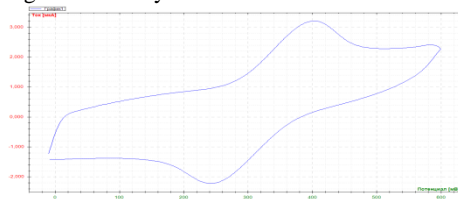
Kiritildi, mkg Ce	Ip (mV)	Topildi Me, mkg $\bar{x} \pm \Delta X$	n	S	S <sub>r</sub>
1,41	75	1,40±0,13	5	0,111	0,079
7,25	185	7,24±0,22	5	0,189	0,026
12,06	214	12,04±0,26	5	0,222	0,018
14,02	362	14,01 ±0,06	5	0,053	0,004
28,52	435	28,52±0,33	5	0,285	0,010



### 1-rasm. Seriy 3+ ionlarini konsratsiyasi va kuchlanish orasida bog'liqliki

Olingan natijalarga asoslangan holda Ce<sup>3+</sup> ionlarni konsratsiya 1,41 dan 28,52mkg ga oshgan sari berilgan kuchlanishda potentsiallar ham oshib, parametrlar orasida chiziqli bo'g'liqlik kuzatildi.

Optimal sharoitda dastlab rutinining elektrod yuzasidagi 0.1 M xlorid kislotada SV analizi amalga oshirildi. Keyin seriy(III) ioni, rutin va ularning birgalikdagi eritmalarining elektrokimyoviy o'zgarishlari tahlil qilindi va solishtirildi. Natijada: Ce(III) ionining redoks signali Ep ≈ +0.175 V da joylashgan bo'lib, bu ionning elektrod yuzasida nisbatan zaif, lekin aniqlanuvchi anod jarayoni bilan bog'liqdir. rutin eritmasida esa, aniq ifodalangan anod cho'qqi Ep ≈ +0.350 V da qayd etildi, bu signal molekulaning- OH guruhi ishtirokida yuzaga keluvchi oksidlanish reaksiyasi bilan bog'liq. 2 a -rasmida rutin ionining birgalikdagi ishtirokida voltamperogrammada yangi, ancha siljigan anod cho'qqi Ep ≈ +0.406 V da kuzatildi. Bu signal ligand-metal kompleks hosil bo'lishi natijasida yuzaga kelgan elektrofaol turga tegishli bo'lib, rutin molekulasining Ce(III) ioni bilan koordinatsiyalanishi redoks jarayonining termodinamik shartlarini o'zgartirganini ko'rsatadi. Kompleks hosil bo'lishi natijasida: redoks potentsialining yuqoriga siljishi (ΔEp ≈ +240 mV), signal intensivligining oshishi yoki yangi cho'qqining paydo bo'lishi kuzatilib, bu hodisa metall-ligand o'zaro ta'sirining yuzaga kelganini isbotlaydi.



2-rasm. a) Ce(III) ionining rutin bilan modifikatsiyalangan elektrod bilan siklik voltamperogrammasi

Shu bilan birga, qayd etilgan bu o'zgarishlar elektrod yuzasida sodir bo'layotgan faradey jarayonlar dinamikasining o'zgariganini va kompleks shakllanishining redoks faollikka sezilarli ta'sir ko'rsatishini tasdiqlaydi.

### Jadval 3

Skanerlash tezligi 50 mv/sek dagi Ce(III) ionining rutin bilan modifikatsiyalangan elektrod yordamida SVusulda aniqlash natijalari

Modda	Ep, a v	Ep, c v	Ep · 10 <sup>3</sup> , V	E <sub>1/2</sub> , v	Ip, a, A	Ip, c, A
HCl	0.406	0.240	0.05 *10 <sup>3</sup>	0.323	2.2 *10 <sup>-3</sup>	0.4 *10 <sup>-3</sup>

rutin bilan Ce(III) ioni optimal sharoitlarda elektrodga skanerlash tezligi 50 mv/sek kuchlanish berilib, olingan siklik voltamperogrammalari natijalaridan, Ce:R<sub>1</sub> kompleksining formal potentsiali 0,32 voltga tengligi aniqlandi.

seriy (III) ionining rutin ishtirokida 0.1 M xlorid buferida SV usuli bilan aniqlanishi o'rganildi. O'lchovlar 0.010–0.150 μM oralig'ida, optimal yig'ilish sharoitlari (E<sub>dep</sub> = 50 mV, t<sub>dep</sub> = 90 s) da bajarildi.

Seriy ionini aniqlashga halaqit beruvchi ionlar ta'siri aniqlandi va olingan natijalar 4- jadvalda keltirildi.

### 4-jadval.

Begona aralashma kationlarining seriy ionini voltamperometrik aniqlashning aniqligi va takrorlanuvchanligiga ta'sir natijalari

(CCe=14,0 mkg; X–begona metall;P=0,95;n=5)

Aralashma tarkibi [Ce] : [X]	Topildi, Ce, mkg $\bar{x} \pm \Delta X$	S	S <sub>r</sub>
Ce : Cu; 1:10	14,02±0,24	0,209	0,015
1:20	13,99±0,21	0,181	0,013
1:40	14,04±0,20	0,174	0,012
Ce : Cd; 1:50	14,02± 0,28	0,248	0,018
1:75	13,99±0,26	0,225	0,016
Ce : Zn; 1:100	13,97±0,24	0,208	0,015
Ce : Se; 1:10	13,98±0,35	0,307	0,022
1:20	14,01±0,25	0,222	0,016
1:40	13,96±0,21	0,187	0,013
Ce : Mn; 1:100	14,03±0,19	0,166	0,012
Ce : Fe; 1:10	13,96±0,16	0,139	0,010
Ce: Ge	13,99±0,08	0,073	0,005
Ce: Ni	13,97±0,05	0,047	0,003
Ce:Tl	13,98±0,14	0,119	0,008
Ce : Sb	13,99±0,11	0,096	0,007

4-jadvalda ikki komponentli aralashmalarda seriy ionini aniqlashga halaqit beruvchi turli begona metallarning halaqit berish darajasi keltirilgan. Olingan natijalar shuni ko'rsatadiki, ishlab chiqilgan usul seiy ionini aniqlashga uchun amaliyotga tavsiya qilish imkoni beradi.

O'tkazilgan tadqiqotlar natijasida rutin bilan modifikatsiyalangan grafit elektrodi asosida Ce(III) ionlarini siklik voltamperometrik usulda aniqlashning optimal sharoitlari aniqlab olindi. Eng maqbul fon eritma sifatida 0,1 M xlorid kislota tanlandi. Rutin va seriy ionlarining birgalikdagi ishtirokida redoks potensialining +100 mV ga siljishi ularning kompleks hosil qilganligini isbotladi. Olingan ma'lumotlarga ko'ra, Ce(III) ionlarining konsentratsiyasi 1,41 dan 28,52 mkg/ml gacha oshgan sari, voltamperogrammadagi anod cho'qqisi intensivligi ham ortgan. Taklif etilgan modifikatsiyalangan elektrod yuqori sezuvchanlik, takrorlanish va selektivlik ko'rsatkichlariga ega bo'lib, atrof-muhit, ichimlik suvlari va oziq-ovqat namunalarda seriy ionlarini monitoring qilishda samarali qo'llanilishi mumkin.

#### ADABIYOTLAR

1. Mohapatra N., Sahoo M. K. Scientometric analysis of the scientometrics journal: From 2000 to 2019 using the scopus database //Journal of Library and Information Communication Technology. – 2022. – T. 11. – №. 2. – C. 42-52.
2. Švancara I. et al. Carbon paste electrodes in modern electroanalysis //Critical Reviews in Analytical Chemistry. – 2001. – T. 31. – №. 4. – C. 311-345.
3. Chen J. et al. Electrochemical sensor for detection of europium based on poly-catechol and ion-imprinted sol-gel film modified screen-printed electrode //Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2018. – T. 824. – C. 32-38.
4. Alizadeh T. et al. Voltammetric determination of ultratrace levels of cerium (III) using a carbon paste electrode modified with nano-sized cerium-imprinted polymer and multiwalled carbon nanotubes //Microchimica Acta. – 2016. – T. 183. – №. 3. – C. 1123-1130.
5. Chen J. et al. Trace detection of Ce<sup>3+</sup> by adsorption strip voltammetry at a carbon paste electrode modified with ion imprinted polymers //Journal of Rare Earths. – 2018. – T. 36. – №. 10. – C. 1121-1126.
6. Ojo K. et al. Cathodic stripping voltammetric determination of cerium using indium tin oxide (ITO) //Electroanalysis. – 2017. – T. 29. – №. 4. – C. 1124-1130.
7. Ensafi A. A. et al. Cerium (IV) oxide decorated on reduced graphene oxide, a selective and sensitive electrochemical sensor for fenitrothion determination //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2017. – T. 245. – C. 980-987.
8. Afkhami A. et al. New Schiff base-carbon nanotube–nanosilica–ionic liquid as a high performance sensing material of a potentiometric sensor for nanomolar determination of cerium (III) ions //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2012. – T. 174. – C. 237-244.