



UDK: 543.251:541.25:541.13:541.8

**Maxsuda NAZAROVA,**

*Toshkent davlat texnika universiteti tayanch doktoranti, Toshkent davlat tibbiyot universiteti o'qituvchisi*

*E-mail: maxsudaqaxramonovna@gmail.com*

**Qudrat BOQIYEV,**

*O'zbekiston Milliy universiteti tayanch doktoranti*

**Maqsud SAYFIYEV,**

*O'zbekiston Milliy universiteti o'qituvchisi, PhD*

**Dilshod ZIYAYEV,**

*O'zbekiston Milliy universiteti dotsenti, DSc*

*Toshkent farmatsevtika instituti dotsenti, f.f.n. B.Muxamedova taqrizi asosida*

### DETERMINATION OF Co(II) IONS BY INVERSION VOLTAMMETRY USING A MODIFIED GRAPHITE-BASED ELECTRODE

Annotation

In this study, an inversion-voltammetric (IV) method for the determination of Co(II) ions was developed using a graphite-based working electrode modified with diphenylcarbazone (DFK). Silver wire was used as the electrical conductor, ensuring high conductivity. An acetate buffer solution with a pH of 4.4–4.6, a current of 2.5  $\mu\text{A}$ , and an accumulation time of 90 s were selected as the background electrolyte. The method demonstrated high sensitivity ( $R^2 = 0.998$ ), accuracy, and reproducibility, with a linear relationship for Co(II) ions in the concentration range of 1.0–50.0  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  (detection limit 0.30  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ). Experiments with foreign cations showed high selectivity, and the reliability of the method was confirmed by comparing results obtained with XRF and ICP for cosmetic product samples. The proposed sensor is recommended as a promising and effective analytical approach for monitoring Co(II) ions in cosmetic products.

**Keywords:** inversion voltammetry, modified graphite electrode, Co(II), diphenylcarbazone.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ Co(II) МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Аннотация

В данном исследовании была разработана методика инверсионной вольтамперометрии (IV) для определения ионов Co(II) с использованием рабочего электрода на основе графита, модифицированного дифенилкарбазоном (DFK). В качестве проводника использована серебряная проволока, обеспечивающая высокую проводимость. В качестве фонового электролита выбран ацетатный буферный раствор с pH 4,4–4,6, ток силы 2,5  $\mu\text{A}$  и временем накопления 90 с. Метод показал высокую чувствительность ( $R^2 = 0,998$ ), точность и воспроизводимость, а также линейную зависимость для ионов Co(II) в концентрационном диапазоне от 1,0 до 50,0  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  (предел обнаружения 0,30  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ). Эксперименты с участием посторонних катионов показали высокую селективность, а результаты, полученные с помощью XRF и ICP для образцов косметических продуктов, подтвердили надежность метода. Предложенный сенсор рекомендуется как перспективный и эффективный аналитический подход для контроля ионов Co(II) в косметических продуктах.

**Ключевые слова:** инверсионная вольтамперометрия, модифицированный графитовый электрод, Co(II), дифенилкарбазон.

### MODIFIKATSIYALANGAN GRAFIT ASOSIDAGI ELEKTROD BILAN Co(II) IONINI INVERSION-VOLTAMPEROMETRIK ANIQLASH

Annotatsiya

Ushbu tadqiqotda, Co(II) ionini aniqlash uchun difenilkarbazon (DFK) bilan modifikatsiyalangan grafit asosidagi ishchi elektrod yordamida inversion-voltamperometrik (IV) usul ishlab chiqildi. Ishchi elektrodda elektr o'tkazuvchi sifatida kumush sim qo'llanilib, bu yuqori elektr o'tkazuvchanlikni ta'minlaydi. Fon elektrolit sifatida 4,4–4,6 pH li atsetatli bufer eritmasi, 2,5  $\mu\text{A}$  tok kuchi va 90 s to'planish vaqti tanlandi. Usul yuqori sezgirlik ( $R^2 = 0,998$ ), aniqlik va takrorlanuvchanlikka ega bo'lib, 1,0–50,0  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  Co(II) ionlari uchun chiziqli bog'lanish kuzatildi (aniqlash chegarasi 0,30  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ). Begona kationlar ishtirokida yuqori selektivlik va kosmetik mahsulotlar namunasida XRF va ICP usullari yordamida olingan natijalar ishonchligi tasdiqlandi. Taklif etilgan sensor, Co(II) ionlarini samarali nazorat qilish uchun istiqbolli va samarali analitik yondashuv sifatida tavsiya etiladi.

**Kalit so'zlar:** inversion-voltamperometriya, modifikatsiyalangan grafit elektrod, Co(II) ionlari, difenilkarbazon.

**Kirish.** So'nggi yillarda og'ir metall ionlarining atrof-muhit va inson salomatligiga ta'siri bilan bog'liq muammolar tobora dolzarb bo'lib bormoqda. Ushbu metallardan biri bo'lgan kobalt(II) ionlari sanoat, farmatsevtika va kosmetik mahsulotlar tarkibida uchirishi mumkin. Co(II) ionlari organizm uchun kichik miqdorlarda muhim, chunki u vitamin B<sub>12</sub> (kobalamin) tarkibiy qismi bo'lib, qon hosil bo'lishi va asab tizimi faoliyatida muhim rol o'ynaydi. Biroq Co(II) ning ortiqcha miqdorda organizmga tushishi allergik reaksiyalar, teri kasalliklari, nafas yo'llari va yurak-qon tomir tizimi buzilishlariga olib kelishi mumkin. Uzoq muddatli va yuqori darajadagi ta'siri esa toksik va potensial kanserogen ta'sir ko'rsatadi. Xususan, kosmetik vositalar, jumladan ayollar uchun mo'ljallangan yuz upalarida Co(II) ionlarining nazoratsiz mavjudligi iste'molchilar salomatligi uchun xavf tug'diradi. Co(II) yuz

upalariga asosan rang beruvchi pigmentlar (masalan, kobalt oksidlari yoki aralash metall pigmentlari) tarkibida texnologik qo'shimcha sifatida qo'shildi. Shu sababli kosmetik mahsulotlarda Co(II) ionini aniqlash uchun sezgir, ishonchli va nisbatan oddiy analitik usullarni ishlab chiqish muhim ahamiyat kasb etadi.

An'anaviy analitik usullar, masalan, atom-absorbsiya spektrometriyasi yoki induktiv bog'langan plazmalı spektrometriya yuqori aniqlikka ega bo'lsa-da, murakkab asbob-uskunalar va uzoq tayyorlash bosqichlarini talab qiladi. Shu bilan birga, elektrokimyoviy usullar, ayniqsa inversion-voltamperometriya, Co(II) ionlarini aniqlashda yuqori sezgirlik, past aniqlash chegarasi, tezkorlik va arzon apparat ta'minoti bilan ajralib turadi. DFK Co(II) ionlari bilan barqaror kompleks hosil qilib, elektrodda adsorbktiv to'planishni ta'minlab, sezgirlikni oshiradi. Kumush simdan foydalanish esa elektrokimyoviy jarayonlarning kinetikasini yaxshilashga yordam beradi.

**Mavzuga oid adabiyotlar tahlili.** So'nggi yillarda og'ir metall ionlarini, xususan Co(II) ionini aniqlashda elektrokimyoviy usullarga bo'lgan qiziqish sezilarli darajada oshdi. Bu holat spektroskopik usullarning murakkab namunani tayyorlash bosqichlari va qimmat uskunalarini talab etishi bilan izohlanadi. Ayniqsa, inversion-voltamperometriya yuqori sezgirlik va past aniqlash chegarasi bilan ajralib turadi [1].

O'rganilgan tadqiqot ishlarida Co(II) ionini aniqlashda inversion-voltamperometriya va siklik voltamperometriya usullarining samaradorligi ko'rsatib berilgan. Olimlar Co(II) va Ni(II) ionlarini suv muhitida voltamperometrik usullar yordamida aniqlab, pH va skanerlash tezligining analitik signalga sezilarli ta'sir ko'rsatishini aniqlaganlar [2].

Grafit va uglerod asosidagi elektrodlar Co(II) aniqlashda eng keng qo'llanilayotgan ishchi elektrodlar hisoblanadi. Olib borilgan tadqiqotlarda grafit elektrodleri vismut plyonka bilan modifikatsiyalanib, Co(II) va Ni(II) ionlari inversion-voltamperometriya yordamida muvaffaqiyatli aniqlangan [3]. Ushbu ishda elektrod sirtining modifikatsiyasi Co(II) signali intensivligini sezilarli oshirishi ko'rsatilgan.

Uglerod pasta elektrodleri ham Co(II) ionini aniqlashda istiqbolli material sifatida qaralmoqda. Bir qator tadqiqotlarda uglerod pasta elektrodleri turli kompleks hosil qiluvchi reagentlar yoki nanokompozitlar bilan modifikatsiyalanib, Co(II) ionining elektrodda samarali oldindan to'planishi ta'minlangan [4,5].

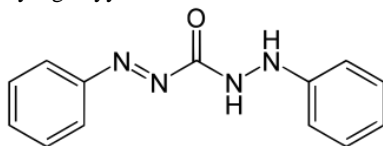
Kumush va vismut asosidagi modifikatsiyalar elektrokimyoviy jarayonlarning kinetikasini yaxshilash orqali Co(II) aniqlashda muhim rol o'ynaydi. Kumush/simob plyonkali elektrod yordamida Co(II) ionini siklik voltamperometriya asosida aniqlab, metall plyonkalar elektron almashinuvi tezligini oshirishini ko'rsatilgan [6]. Shu bilan birga, vismut plyonkali uglerod elektrodlar ekologik xavfsizligi bilan ajralib turadi [3].

Adabiyotlar tahlili shuni ko'rsatadiki, Co(II) ionini aniqlashda kompleks hosil qiluvchi organik reagentlar muhim ahamiyatga ega. Biroq, ilmiy ishlarning aksariyatida dimetilglioksim yoki nitrozo-birikmalar qo'llanilgan bo'lib, DFK asosidagi voltamperometrik aniqlash bo'yicha ma'lumotlar juda kam [4,5]. Bundan tashqari, Co(II) ionining kosmetik mahsulotlar, xususan ayollar yuz upasi kabi murakkab matritsali obyektlarda elektrokimyoviy aniqlanishi deyarli o'rganilmagan. Shu sababli, modifikatsiyalangan grafit asosidagi elektrod va DFK ishtirokida Co(II) ionini inversion-voltamperometrik aniqlash dolzarb va ilmiy yangilikka ega yo'nalish hisoblanadi.

**Tadqiqot metodologiyasi.** Tadqiqot ishimizda Shvetsariyada ishlab chiqarilgan pH metr pH/Mv/TEMP m FiveEasy F20, magnitli aralashtirgich MS-H280-Pro va Germaniyada ishlab chiqarilgan Nabertherm rusumli mufel pech qurilmalaridan foydalanib o'rganildi. Tahlil natijalari grafit asosidagi elektrokimyoviy sensor, to'yingan kaliy xloridli solishtirma elektrod, hamda katta yuza sathiga ega yordamchi grafit elektrod, kompyuter bilan ta'minlangan ABC-1.1 qurilmasi yordamida olindi [7].

**Tahlil va natijalar. Difenilkarbazon (DFK) bilan modifikatsiyalangan grafit elektrodni tayyorlash.** Tajribalarda DFK bilan modifikatsiyalangan grafit elektrod tayyorlash quyidagi bosqichlarda amalga oshirildi:

1. DFK eritmasini tayyorlash. 0,1 g miqdordagi difenilkarbazon etanol (yoki etanol-suv, 1:1) aralashmasida eritildi va magnit aralashtirgichda to'liq eriguncha aralastirildi. Olingan eritma DFK ning grafit yuzasiga bir tekis adsorbtsiyalanishini ta'minlash uchun yangi tayyorlandi.

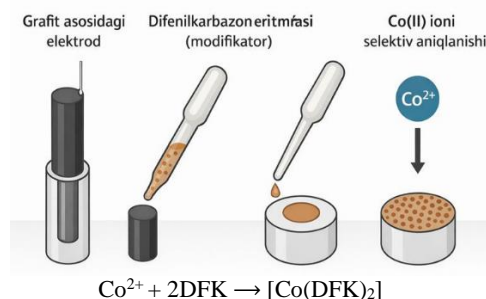


Difenilkarbazon (DFK)

2. Grafitni DFK bilan modifikatsiyalash. Tayyorlangan grafit kukuni DFK eritmasiga qo'shildi va 20–30 daqiqa davomida mexanik aralashtirish orqali bir xil suspenziya hosil qilindi. Ushbu jarayonda DFK molekularining grafit sirtiga adsorbtsiyasi amalga oshdi. So'ng aralashma xona haroratida quritildi.

3. Elektrodni tayyorlash. DFK bilan modifikatsiyalangan grafit kukuni elektrod

korpusiga (polietilen naycha) joylashtirildi va mexanik siqish orqali zich holatga keltirildi. Elektrodning orqa qismiga kumush sim o'rnatilib, elektr o'tkazuvchanlik ta'minlandi. Ishchi sirt silliq bo'lishi uchun yumshoq filtr qog'ozda tekislandi.



1-rasm. DFK bilan modifikatsiyalangan grafit elektrodni tayyorlash

**Ayollar yuz upasi namunasini tayyorlash.** Tadqiqotda mahalliy bozordan tasodifiy tanlab olingan 1 xil turdagi yuz upasi (pudra) namunasi tahlil qilindi. Ayollar yuz upasi namunasi analizdan oldin maydalanib, bir xil kukun holiga keltirildi. Gomogenlangan namunadan 0.2 g tortilib, va ustiga 5.0 ml konsentrlangan nitrat kislotasi (HNO<sub>3</sub>, 65%) hamda 1.0 ml vodorod peroksidi (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%) qo'shildi. Aralashma 80–95 °C da mufel pechga to'liq tiniqlashguncha qoldirildi. 2 soatdan so'ng 400-450

°C da mufel pechga to'liq oq kul hosil bo'lguncha qizdirildi. Tayyorlangan namuna Co(II) ionini modifikatsiyalangan grafit asosidagi elektrod yordamida inversion-voltamperometrik aniqlash uchun ishlatildi.

**Fon elektrolit tanlash.** Elektrokimyoviy o'lchovlarda signalning aniqligi va elektrod yuzasidagi reaksiyaning samaradorligi fon elektrolit tanloviga bevosita bog'liq. Ushbu tadqiqotda Co(II) ionlarini aniqlash uchun turli bufer eritmalarning ta'siri tahlil qilindi va optimal sharoit aniqlandi.

1-jadval

**Co(II) ionini aniqlashda fon elektroliti bufer aralashmaining pH ta'siri**  
(t.k.=2,5 mK; t= 120 s; C<sub>Co</sub>= 10 mkg/dm<sup>3</sup>)

Fon elektrolit	pH oralig'i	Id, mK
Atsetatli bufer eritmasi (CH <sub>3</sub> COOH/CH <sub>3</sub> COONa)	3,6	4
	3,8	4,5
	4,0	5
	4,2	5,5
	4,4	6
	4,6	6,5
	4,8	5
	5,0	4,5
	5,2	4
	5,4	3,5
	5,6	3

Ushbu tadqiqotda fon elektrolit sifatida atsetat bufer eritmasi (CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONa) tanlandi. Atsetat bufer eritmasi Co(II) ionining gidrolizlanishini cheklaydi, DFK bilan kompleks hosil bo'lishi uchun qulay muhit yaratadi hamda voltamperometrik signalning aniqligi va intensivligini oshiradi. pH=3,6–5,6 oralig'ida analitik signal maksimal bo'ladigan oraliqda tanlanib, eritmaning ion kuchi va elektrokimyoviy barqarorligi o'rganildi. Optimal pH qiymati 4,4-4,6 gacha oraliqda aniqlandi. Atsetat buferning afzalligi shundaki, u kuchli kompleks hosil qiluvchi yoki interferent ta'sir ko'rsatuvchi ionlarni o'z ichiga olmaydi va kosmetik obyektlar kabi murakkab matritsali namunalarni tahlil qilishda fon elektrolitlardagi halaqit qiluvchi cho'qqilarni (voltamperogrammalarni) minimal darajaga tushiradi. Shu sababli atsetatli bufer eritma Co(II) ionini modifikatsiyalangan grafit elektrodda inversion-voltamperometrik aniqlash uchun maqbul fon elektrolit sifatida tanlandi.

Analitik signalga begona ionlar ta'sirini o'rganish. Modifikatsiyalangan elektrodning selektivligi begona ionlarning ta'siri bilan baxolandi. Aniqlashda boshqa metall ionlarining turli xil konsentratsiyalari Co(II) ionlarini aniqlashda xalaqit berish darajasi o'rganildi.

2-jadval

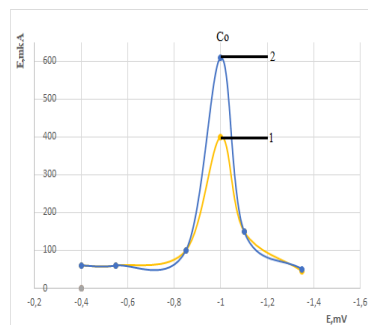
**Co(II) ionini inversion-voltamperometrik aniqlashda yondosh va begona kationlarning ta'siri**  
(P=0,95; n=3; fon 4,5 pH li atsetatli bufer eritma; t.k. 2,5 mK; t=90 s.)

Aniqlanayotgan ion	[Me]:[X]	Nisbat	Topilgan Me, mkg/dm <sup>3</sup>	S <sub>r</sub>
Co(II)=1,0 mkg/dm <sup>3</sup>	Co:Hg(II)	1:40	0,95±0,23	0,134
	Co:As(III)	1:30	0,91±0,34	0,203
	Co:Fe(III)	1:40	0,92±0,35	0,207
	Co:Al(III)	1:20	0,99±0,14	0,077
	Co:Zn(II)	1:30	0,99±0,15	0,084
	Co:Cd(II)	1:40	0,98±0,13	0,071

Olingan natijalardan ko'rinib turibdiki tabiati va konsentratsiyasi bo'yicha begona kationlar ishtirokida aniqlash mumkin, bular o'z navbatida Co(II) ionini aniqlashga, analitik signaliga xalaqit bermaydi va tabiiy obyektlar tarkibidagi Hg(II), As(III), Fe(III), Al(III), Zn(II) va Cd(II) ionlari birga uchraganda ham aniqlash mumkin.

**Modifikatsiyalangan elektrod yordamida Co(II) ionini yuz upasi namunalari tarkibidan aniqlash va betaraf usullar bilan solishtirish.** 2-rasmda inversion-voltamperometrik analiz usulida yuz upasi tarkibida Co(II) ionini aniqlash uchun bozorda hamyonbob va ko'p miqdorda sotiladigan xitoyda ishlab chiqarilgan yuz upasi mahsuloti tanlandi, namuna tayyorlab olingandan keyin diapazon -2, vaqt-90 daqiqa, -60 mV dan -140 mV potensial oralig'ida, maksimal -100 mV gacha belgilab olindi.

**2-rasm. Co(II) ionini inversion-voltamperometrik aniqlash.**



(P=0,95; n=5; fon 4,5 pH li atsetatli bufer eritma; t.k. 2,5 mK; t=90 s.)

1-namuna tarkibidagi Co(II) ionini voltamperogrammasi;

2-Co(II) standart eritmasi qo'shilgandagi voltamperogramma.

3-jadval

**Tarkibida Co(II) ionini mavjud bo'lgan yuz upasi (Xitoyda ishlab chiqarilgan) namunasi uchun, ishlab chiqilgan IV usuli va betaraf XRF hamda ICP usullari yordamida olingan tahliliy natijalarini solishtirish jadvali**

№	Aniqlanayotgan metal ion	Yuz upasi		
		XRF Miqdor (mass %)	ICP Miqdor (mass %)	IV (mass %)
1	Co(II)	0,054	0,117	0,115

IV usulda aniqlangan Co(II) miqdori ICP usuli natijalari bilan yaxshi mos kelishi ushbu elektrodning aniqligi va ishonchliligini tasdiqlaydi. XRF tahlil natijasining nisbatan past chiqishi esa usullar sezgirligi va aniqlash chegaralaridagi farqlar bilan izohlanadi. Tadqiqotda Xitoyda ishlab chiqarilgan yuz upasida Co(II) ionining miqdori 0,115 mass% deb aniqlangan, bu esa 1150 mg/kg ga teng. Bu qiymat kosmetik mahsulotlar uchun belgilangan ruxsat etilgan maksimal miqdor (1-2 ppm yoki 1-2 mg/kg) dan ancha yuqori bo'lib, mahsulotdagi Co(II) ionining miqdori kosmetik mahsulotlar uchun xavfsizlik me'yorlariga mos kelmasligi mumkin.

**Xulosa va takliflar.** Olib borilgan tadqiqotlar natijasida difenilkarbazon bilan modifikatsiyalangan grafit asosidagi elektrod yordamida Co(II) ionini inversion-voltamperometrik aniqlash usuli ishlab chiqildi. Optimal sharoitlar sifatida pH 4,4-4,6 oraliqdagi atsetatli bufer eritma, 2,5  $\mu$ A tok kuchi va 90 s to'planish vaqti tanlandi. Taklif etilgan usul yuqori sezgirlik va yaxshi takrorlanuvchanlikka ega bo'lib, Co(II) ionlari uchun 1,0–50,0  $\mu$ g/dm<sup>3</sup> konsentratsiya oralig'ida chiziqli bog'lanish kuzatildi ( $R^2 = 0,998$ ). Aniqlash chegarasi 0,30  $\mu$ g/dm<sup>3</sup> ni tashkil etdi. Begona kationlar ishtirokida o'tkazilgan tajribalar elektrodning yuqori selektivligini ko'rsatdi. Yuz upasi namunasida Co(II) ionini aniqlash natijalari ICP usuli bilan yaxshi mos kelib, usulning ishonchliligi tasdiqlandi. Olingan natijalar taklif etilgan sensori kosmetik mahsulotlar tarkibidagi Co(II) ionlarini tezkor, arzon va samarali nazorat qilish uchun istiqbolli analitik yondashuv sifatida tavsiya etish imkonini beradi.

#### ADABIYOTLAR

1. Wang, J. Analytical Electrochemistry. 3rd ed., Wiley-VCH, New York, 2006, 1-28. <https://doi.org/10.1002/0471790303>
2. Widowati, D. A. A., Kurniawan, F., Ramadhan, S. Analysis of Cobalt(II) and Nickel(II) in Water Medium Using Voltammetry Techniques. Chemistry and Materials, 2(2), 2023, 45–52.
3. Selvolini, G., Marrazza, G. On-spot detection of nickel and cobalt from exhausted batteries by a smart electrochemical sensor. Talanta, 253, 2023, 123918.
4. Alireza Mohadesi, Elham Teimoori, Mohammad Ali Taher, Hadis Beitollah. Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Cobalt(II) on the Carbon Paste Electrode. Int. J. Electrochem. Sci., 6, 2011, 301–308.
5. Ilyas Md Isal, Siti Nur Athirah Dahlan, Norhayati Hashim, Mustaffa Ahmad, Sazelli A. Ghani. Electrochemical Sensor for Cobalt(II) by Modified Carbon Paste Electrode with ZnAl-23-ChlorophenoxyPropionate Nanocomposite. Int. J. Electrochem. Sci., 7, 2012, 7797 – 7808.
6. G. Karabayeva, N. Qutlimurotova, Z. Yakhshieva, R. Qutlimurotova, N. Atakulova, J. Tursunqulov. Development of a Cyclic Voltammetric Method for the Determination of Cobalt(II) Ions Using o-Nitrosophenol. International Journal of Analytical Chemistry, 2025, 19 pages. <https://doi.org/10.1155/ianc/6675527>
7. Nazarova M.Q., Boqiyev Q.S., Sayfiyev M.N., Ziyayev D.A., Ruzmetov U.O'., Smanova Z.A. Stripping voltammetric determination of copper ions using a graphite-based electrochemical sensor modified with pyrocatechol violet. Chemical Review and Letters, 2025, Том 8, 3(3), 517-526.
8. <https://doi.org/10.22034/CRL.2025.495115.1500>