



UDK: 543.552.054.1.546.732

Gulnora KARABAYEVA,
*Jizzax davlat pedagogika universiteti
tabiiy fanlar va o'qitish metodikasi fakulteti kimyo kafedrası*
Email: teacherkimyo@mail.ru
Zuhra YAXSHIYEVA,
*Jizzax Davlat pedagogika universiteti tabiiy fanlar va o'qitish metodikasi
fakulteti kimyo kafedrası*
Nigora QUTLIMUROTOVA,
O'zbekiston Milliy Universiteti, Kimyo fakulteti, Analitik kimyo kafedrası

Co (II) IONINI TROPEOLIN BILAN MODIFIKATSIYALANGAN ELEKTROD YORDAMIDA INVERSION - VOLTAMPEROMETRIK ANIQLASH USULINI ISHLAB CHIQUISH

Annotatsiya

Kobalt(II) ionini inversion -voltamperometrik usul bilan aniqlashda tropeolin bilan modifikatsiyalangan ko'mir pastali elektrod qo'llanilgan. Modifikatsiyalangan elektrod yaratishning optimal sharoitlari topilgan, unga ko'ra parafin, grafit, tropeolin nisbati 1:1:0,025 bo'lgan. 4-(4-anilinofenilazo)-benzosulfokislolaning natriyli tuzi (Tropeolin00) bilan kobaltning kompleks hosil bo'lishi siklik voltmetriyadan (SV) usulida aniqlandi. Co (II) ionining kompleks hosil bo'lishi uchun optimal muhit sifatida universal bufering pH 2,58 li eritmasidan foydalanildi. Natijalar platina elektrodi asosida olingan natijalar bilan taqqoslandi.

РАЗРАБОТКА ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНА СО (II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ТРОПЕОЛИНОМ

Аннотация

Ион кобальта(II) определяли инверсионно-вольтамперометрическим методом с использованием электрода из угольной пасты, модифицированного тропеолином. Найденные оптимальные условия создания модифицированного электрода, согласно которым соотношение парафина, графита, тропеолина составляло 1:1:0,025. Комплексообразование кобальта с натриевой солью 4-(4-анилинофенилазо)-бензосульфокислоты (Тропеолин00) определяли методом циклической вольтамперометрии (ЦВ). В качестве оптимальной среды для образования комплекса иона Co(II) использовали универсальный буферный раствор pH 2,58. Результаты сравнивали с результатами, полученными на основе платинового электрода.

DEVELOPMENT OF INVERSION-VOLTAMPEROMETRIC DETERMINATION METHOD OF CO (II) ION USING TROPEOLINE MODIFIED ELECTRODE

Annotation

Cobalt(II) ion was determined by inversion-voltammetric method using a carbon paste electrode modified with tropeolin. Optimum conditions for creating a modified electrode were found, according to which the ratio of paraffin, graphite, tropeolin was 1:1:0.025. Complex formation of cobalt with sodium salt of 4-(4-anilinophenylazo)-benzosulfonic acid (Tropeolin00) was determined by cyclic voltammetry (SV) method. A universal buffer pH 2.58 solution was used as the optimal environment for the formation of a complex of Co (II) ion. The results were compared with those obtained based on a platinum electrode.

Kirish. Kobalt (II) ionini og'ir zaharli elementlardan biri hisoblanib, uni atrof-muhit ob'ektlari tarkibidan monitoring qilish dolzarb muammolardan biri hisoblanadi [1]. Bugungi kunda sanoat va qishloq xo'jaligi faoliyatining rivojlanishi bilan atrof-muhitdagi ko'plab mikroelementlarning kontsentratsiyasi doimiy ravishda oshib bormoqda. Kobalt yeri qobig'ining tabiiy elementi hisoblanib, u tirik mavjudotlar uchun B₁₂ vitaminiga bog'liq bo'lgan fermentlarning muhim kofaktori va bir qator fermentlarning ajralmas komponenti sifatida juda muhimdir [2,3]. Turli xil biologik jarayonlarga ta'siri mavjud. Kobaltning eng yuqori ruxsat etilgan chegarasi 10 ppm tashkil etadi [4]. Ammo, ortiqcha qabul qilingan kobalt diareya, oshqozon-ichak traktining tinash xususiyati, qusish, astma, kontakt dermatit, miyokardiopatiya kabi jiddiy toksik ta'sirga olib kelishi mumkin [5,6]. Shuningdek, mazkur element miqdorining ortishi yoki kamayishi flora va faunaning rivojlanishiga ham salbiy ta'sir ko'rsatadi.

Kobalt tabiiy suvlarda quyidagi normal holatlarda mavjuddir. Chuchuk suvlarda kobalt uchun o'rtacha qiymat 10 mg/kg, dengiz suvlarida esa 5 mg/kg ni tashkil qiladi. Daryo suvlarida kobaltning mavjud miqdori 0,1–0,7 mg/kg, dengiz va okean suvlarida 0,002–0,06 mg/kg qiymatlar oralig'ida o'zgarib turadi [7]. Kobalt ionining odam qoni tarkibidagi o'rtacha miqdori 0,238 mg/kg ni tashkil qiladi. Inson tanasida oziq-ovqat bilan kobaltning o'rtacha bir kunlik iste'moli taxminan 0,03–0,3 mg ni tashkil etsa, eng past qiymati ya'ni 0,03 mg miqdori normal metabolizm uchun yetarlidir. Shuningdek Xalqaro sog'liqni saqlash tashkiloti saraton kasalligi bo'yicha tadqiqot agentligi tomonidan kobaltni o'sma hujayralarining rivojlanishiga sabab bo'luvchi kanserogen modda sifatida ro'yxatga kiritilgan [8]. Hozirgi vaqtda kobalt ionlari juda xilma-xil usullar bilan aniqlangan, masalan: alangali atom absorbsion spektrometriyasi (FAAS) [9], elektrotremik atom absorbsion spektrometriyasi (ET-AAS) [10], induktiv bog'langan plazmali mass spektrometriyasi (ICP-MS) [11], atom floresent spektrometriyasi (AFS) [12] gravimetrik [13], titrimetrik [14], fotometrik [15], polarografik [16, 17, 18], voltamperometrik [19, 20, 21] va boshqalar. Kobaltni aniqlashning inversion voltamperometriya (IV) usulida kobalt ionini aniqlashda elektrodlarining har xil turlari keng qo'llanilgan. Simobsiz elektrodlar hozirgi kunga qadar ma'lum bo'lgan tabiiy suvlarning tarkibidagi Co (II) ionini bo'yicha sezgir, selektiv va ekspress tahlilini bera

olmaydi [22, 23]. Vismut plyonkasi mikroelektrodi (BiFME) uglerod tolası substrati bilan bitta mikroelektrodda oldindan yotqizilgan vismutning ex situ plyonkasidan iborat bo'lib, bir vaqtning o'zida Co (II) va Ni (II) ning iz miqdorini aniqlash uchun mo'ljallangan. Kompleks hosil qiluvchi vosita sifatida dimetilglioksim (DMG) bilan adsorbsion katodli voltametriyadan (AdCSV) foydalangan holda inson tanasi suyuqlik na'munalarda Co (II) va Ni (II) ionlarini aniqlangan [24]. 2,3,4:9,10,11-dipiridin-1,3,5,8,10,12-geksaazasiklotetradeka-2,9-dien (L₁) va 2,3,4:9,10,11-dipiridin-1,5,8,12-tetrametilakrilat-1,3,5,8,10,12-geksaazasiklotetradeka-2,9-dien (L₂) makrotsikllarning poli(vinilxlorid) (PVX) membranaları bilan modifikatsiyalanib, Co²⁺ ionini aniqlash uchun selektiv elektrolari sifatida tavsiya etilgan va farmatsevtik na'munalarda Co²⁺ ni aniqlash uchun qo'llanilgan [25].

Ushbu adabiyotlarda keltirilgan tadqiqotlar yuqori sezuvchanlikka va takrorlanuvchanlikka ega bo'lsada, asboblarning qimmatbaholigi, analizni bajarish murakkabligi bu usullarni qo'llanilishini cheklaydi. Shuning uchun Co (II) ni aniqlashning sezgir, arzon va tezkor, soddə usulini ishlab chiqish dolzarb masaladir. Ushbu an'anaviy anlitik usullardan farqli o'laroq, elektroanalitik usullar katta diapozonga yuqori sezuvchanlik, aniqligi, asbobning arzonligi bilan yuqori natijalar olishga imkon beradi.

Co (II) ionini elektrokimyoviy aniqlash usullarini yanada takomillashtirish uchun qulay, arzon, selektivlikka asoslangan mikroelektrodlar yaratishda tropeolin00 asosida modifikatsiyalangan elektrod yaratish amalga oshirildi.

Eksperimental qism. Ushbu tadqiqot ishida kobalt (II) nitrat kristallogidrat tuzining standart eritmasi, bidistillangan suv, Tropeolin00 (4-(4-anilinofenilazo)-benzosulfokislotaning natriyli(kaliyli) tuzi, Apelsin rangli IV C6H5NHC6H4N=NC6H4SO3K 90%GOST 6-09-4121-75), mis sim, parafin, potensiostat, fon elektrolitlardan foydalanilgan. Ishlatilgan barcha kimyoviy moddalar va reagentlar analitik darajada bo'lgan va qo'shimcha tozalashsiz ishlatilgan.

Kobaltning standart eritmasi sifatida uning eruvchan tuzi kobalt (II) nitrat kristallogidrat tuzidan foydalanildi (Co(NO₃)₂·6H₂O) (MERCK, Sigma-Aldrich.GAS Number10026-22-9 Mr-291,03g). Co(NO₃)₂·6H₂O 0.01 M 250 ml eritmasini tayyorlash uchun standart namunasidan analitik tarozida 0,7275 gramm aniqlikda tortib olindi va 250 ml o'lchov kolbasiga solindi. Kolbaning belgisigacha bidistillangan suv solib yaxshilab aralashtirildi.

Tropeolin00 (CuAF-BSKNaME) elektrodini tayyorlash. Tajriba jarayonida analitik tarozida 0,4g parafin va 0.4 g grafit talqoni, 0,01g Tropeolin00 qo'shib qizdirildi, suyuqlangan holatida naychaga solindi, mis sim qo'yildi, gidrolitik vannada yuvildi, 1 haftaga sovutishga qo'yildi va elektrolar tayyorlandi.

Fon elektrolitning tayyorlanishi. Universal bufer eritmalar pH (1–12), bufer aralashmasiga 0,04 M li (H₃BO₃, H₃PO₄, CH₃COOH) 0,2 M NaOH eritmasidan qo'shib tayyorlandi.

Natijalar MANUAL C 350 markali potensiostatda olindi.

Natijalar va muhokamar. Tropeolin bilan modifikatsiyalangan grafit asosida yaratilgan elektrod yordamida kobalt (II) ionini inversion-voltamperometrik usulda aniqlashga vaqtning ta'siri.

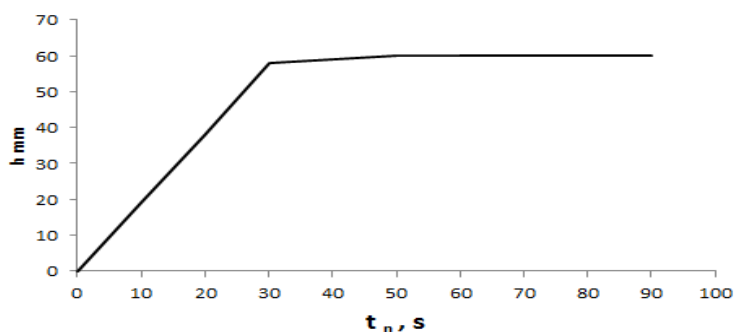
Kobalt(II) ionini inversion-voltamperometrik aniqlashda elektroliz vaqtiga ionning elektrod yuzasiga yutilishi muhim rol o'ynaydi, AS qiymatiga ta'siri aniqlanayotgan elementning tabiati va konsentratsiyasiga bog'liq. Inversion tahlilda elektrodagi tahlil qiluvchi moddaning miqdori va elektroliz davomiyligi o'rtasidagi to'g'ridan-to'g'ri proporsional (chiziqli) bog'liqlik muhim va alohida rol o'ynaydi. Kalibrlash egri chizig'i va standart qo'shimchalar usullarida zarur mezonlar depolarizatorning ishchi elektrodga to'planish davomiyligi va elektroaktiv moddaning uning yuzasidan tahlil qilinadigan eritmada erishi, shuningdek, elektroliz rejimlari bo'lib, ular: boshqa narsalar teng bo'lsa, barcha o'lchovlarda bir xil bo'lishi kerak.

10,0 ml yacheykaga 2,0 mkg/ml Co(II) eritmasidan 1,0 ml solib, ustiga 0,2 M H₂SO₄ fon elektrolitidan 2,0 ml va belgisicha bidistillangan suv bilan keltrilib, modifikatsiyalangan elektrod va solishtirma hamda qo'shimcha elektrod tushirilib inversion voltamperometrda malum bir o'zgarmas potentsialda analitik signallar olindi va 1 –jadval va 1 –rasmda keltirildi.

1-jadval

Kobal't(II)ning sensorga to'planish vaqtini aniqlash

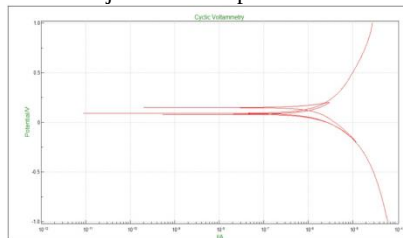
Tepalik balandligi to'planish vaqti	fon - 0,2 M H ₂ SO ₄ ; d.t. = 1,0 mka; E _{1/2} = 0,2 V; C _{Co} = 2,0 mkg/ml					
h, mm	19	38	58	59	60	60
t _n , s	10	20	30	40	60	90



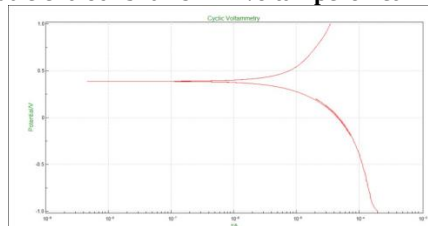
1-Rasm. Kobalt (II) ionini elektrod yuzasiga to'liq qoplashiga vaqtning ta'siri

1-rasm va 1- jadvaldan ko'rinib turibdiki, kobalt(II)ionining optimal to'planish vaqti 30 s. chunki elektroliz vaqtining yanada ortishi bilan cho'qqilarning balandliklari ularning to'planishi funksiyasi bo'lishni to'xtatadi va doimiy qiymatlarga aylanadi. Demak, kobalt(II) ioni 30 sekund ichida 0,2 volt kuchlanishda elektrod yuzasiga to'liq to'planadi va kobalt(II) ioninig to'liq aniqlanishiga yordam beradi.

Tropeolin00 bilan modifikatsiyalangan grafit asosida yaratilgan elektrod potensial va yarim to'liqlarni aniqlash uchun elektrod jarayonlarining mexanizmi o'rganildi. Yarim to'liqin potentsiali va kobalt(II) ioningning elektronlari soni biz tomonidan o'zgartirilgan sensorlar bilan optimallashtirilgan sharoitlarda aniqlandi. Buning uchun 10,0 ml yacheykaga 2,0 mkg/ml Co(II) eritmasidan 1,0 ml solib, ustiga 0,2 M H₂SO₄ fon elektrolitidan 2,0 ml va belgisicha bidistillangan suv bilan keltrilib, modifikatsiyalangan elektrod va solishtirma hamda qo'shimcha elektrod tushirilib siklik voltamperometrda analitik signal o'lchandi va olingan natijalar 2- rasmda keltirildi. Natijalar standart platina elektrod bilan solishtirildi natijalar 3-rasmda keltirildi.



2- Rasm. Kobalt (II) ioninig Tropeolin00 elektrod bilan siklik voltamperometrik usulda aniqlash voltamperogrammasi.



3-Rasm. Kobalt (II) ioninig platina elektrod bilan siklik voltamperometrik usulda aniqlash voltamperogrammasi

2-rasmdan ko'rinib turibdiki, topilgan yarim to'liqlik elektrokimyoviy potentsiallar: kobalt(II) 0,4 Volt ekanligi isbotlandi. Bu orqali kompleks birikmaning barqarorlik konstantasini va elektrodda ishtirok etayotgan elektronlar sonini topish mumkin. Kobalt (II) ionini inversion voltamperometrik usul bilan aniqlashning selektivligini baholashda tabiatda kobalt (II) hamroh bo'lgan begona ionlarni tahlil qilinayotgan eritmaga kiritish yo'li bilan bir qator tajribalar o'tkazildi.

Ba'zi begona ionlarning aniqlashga halaqit berishini kamaytirish uchun eritmaga kuchli komplekslashtiruvchi va niqoblovchi reagentlarni kiritish orqali sezilarli darajada kamayishi va xatto minimal darajaga tushirilishi mumkin.

Metodning to'g'riligini va qayta tiklanuvchanligini tekshirish uchun "kiritildi-topildi" usuli qo'llanildi.

Aniqlash uslubi: 10,00 ml yacheykaga 2,0 mkg/ml kobalt (II) ionni tutgan eritmada 1,0 ml, ustiga begona metal ionlarining standart eritmalaridan 1,0 ml va 2,0 ml 0,2 M H₂SO₄ eritmasidan va belgisigacha bidistillangan suv bilan keltirildi va yod bilan modifikatsiyalangan elektrod, solishtirma va qo'shimcha tushirilib, maksimal tok qiymati inversion-voltamperometrda o'lchandi. Olingan natijalar 3.7 jadvalda keltilgan

3.7- jadval

Begona kationlarning kobalt(II) ionini voltametrik aniqlashning to'g'riligi va takrorlanishiga ta'siri (C_{Co} = 2,0mkg /10,0 ml; $\tau_n = 30$ s; E_{1/2} = 0,4V)

Begona kation; [x]	Kiritilgan [x], mkg	[x]/Co	Topilgan Co, mkg; — ($\bar{X} \pm \Delta X$; P=0,95)	n	S	Sr
Tellur (IV)	20,0	10,0	2,02 ±0,04	5	0,03	0,015
Temir (II)	24,0	12,0	2,04 ±0,05	5	0,04	0,020
Talliy (III)	82,0	41,0	2,07 ±0,10	5	0,08	0,039
Vismut (III)	22,0	11,0	2,03 ±0,09	5	0,07	0,034
Bariy (II)	36,0	18,0	1,98 ±0,05	5	0,04	0,020
Temir (III)	31,0	15,5	2,05 ±0,07	5	0,06	0,029
Qo'rg'oshin (III)	51,0	25,5	1,95 ±0,06	5	0,05	0,026
Marganets (II)	56,0	28,0	1,99 ±0,02	5	0,02	0,010
Kadmiy (II)	25,0	12,5	2,01 ±0,04	5	0,03	0,015

Olingan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, haqiqiy tabiiy ob'ektlar va sanoat materiallariga taqlid qiluvchi binar, uchlamchi va undan murakkabroq aralashmalarda kobalt (II) ionini inversion-voltamperometrik aniqlash usulining nisbiy standart chetlanishlari 0,33 dan oshmaydi, bu esa ishlab chiqilgan usulni atrof-muhit ob'ektlari, turli xil tabiatdagi materiallar (tabiiy va chiqindi suvlar, konsentratlar, rudalar, minerallar va boshqa ob'ektlar) analiziga qo'llash mumkinligini isbotlaydi.

ADABIYOTLAR

- Инжеватова О. В. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия кобальта и железа в анализе природных вод. – 2007.
- Giridhar C. et al. The polarographic study of Cobalt (II)-dithiocarbamate complexes at DME //International journal of chemical and analytical science. – 2014.
- Giridhar C. et al. The polarographic study of Cobalt (II)-dithiocarbamate complexes at DME //International journal of chemical and analytical science. – 2014.
- Memon S., Yilmaz M. A complimentary study of caliharene based bifunctional receptors for alkali or transition metal cations and Cr2O7²⁻ anions //Journal of Molecular Structure. – 2001. – T. 595. – №. 1-3. – C. 101-109.
- Hartung M., Schaller K. H., Brand E. On the question of the pathogenetic importance of cobalt for hard metal fibrosis of the lung //International Archives of Occupational and Environmental Health. – 1982. – T. 50. – C. 53-57.
- Rhoads K., Sanders C. L. Lung clearance, translocation, and acute toxicity of arsenic, beryllium, cadmium, cobalt, lead,

- selenium, vanadium, and ytterbium oxides following deposition in rat lung //Environmental research. – 1985. – T. 36. – №. 2. – C. 359-378.
7. Nagpal N. K. et al. Technical report, water quality guidelines for cobalt. – Victoria, BC, Canada : Water Protection Section, Water, Air and Climate Change Branch, Ministry of Water, Land and Air Protection, 2004. – C. 59.
8. Моргулис И. и др. Ранняя реакция организма млекопитающего на воздействие хлоридом кобальта : дис. – Красноярский государственный университет, 2006.
9. Lemos V. A., da França R. S., Moreira B. O. Cloud point extraction for Co and Ni determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry //Separation and Purification Technology. – 2007. – T. 54. – №. 3. – C. 349-354.
10. González M., Gallego M., Valcárcel M. Determination of nickel, chromium and cobalt in wheat flour using slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry //Talanta. – 1999. – T. 48. – №. 5. – C. 1051-1060.
11. Camino-Sanchez F. J. et al. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) determination of metals and metalloids in marine sediments. Evaluation of the contamination levels in Tenerife Island //Analytical Letters. – 2013. – T. 46. – №. 3. – C. 539-556.
12. Zeng C. et al. Ultrasensitive determination of cobalt and nickel by atomic fluorescence spectrometry using APDC enhanced chemical vapor generation //Microchemical Journal. – 2012. – T. 104. – C. 33-37.
13. Willard H. H., Hall D. The separation and determination of cobalt. II. gravimetric determination of cobalt //Journal of the American Chemical Society. – 1922. – T. 44. – №. 10. – C. 2226-2231.,
14. Kratochvil B., Diehl H. The determination of cobalt by oxidation with potassium molybdicyanide //Talanta. – 1960. – T. 3. – №. 4. – C. 346-350.
15. Claassen A., Daamen A. The photometric determination of cobalt by extraction with b-nitroso-a-naphthol //Analytica chimica Acta. – 1955. – T. 12. – C. 547-553.
16. Lingane J. J., Kerlinger H. Polarographic determination of nickel and cobalt //Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition. – 1941. – T. 13. – №. 2. – C. 77-80.
17. Nagaosa Y. Extraction-polarographic determination of cobalt (II) and nickel (II) as 2, 2'-bipyridine complexes in acetonitrile //Analytica Chimica Acta. – 1980. – T. 115. – C. 81-88.
18. Bobrowski A. Polarographic methods for ultratrace cobalt determination based on adsorption-catalytic effects in cobalt (II)-dioxime-nitrite systems //Analytical Chemistry. – 1989. – T. 61. – №. 19. – C. 2178-2184.
19. Bobrowski A. et al. A novel screen-printed electrode modified with lead film for adsorptive stripping voltammetric determination of cobalt and nickel //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2014. – T. 191. – C. 291-297.
20. Stoica A. I. et al. Determination of cobalt in pharmaceutical products //Journal of pharmaceutical and biomedical analysis. – 2004. – T. 36. – №. 3. – C. 653-656.
21. Kapturski P., Bobrowski A. The silver amalgam film electrode in catalytic adsorptive stripping voltammetric determination of cobalt and nickel //Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2008. – T. 617. – №. 1. – C. 1-6.
22. Alves G. M. S., Rocha L. S., Soares H. M. V. M. Multi-element determination of metals and metalloids in waters and wastewaters, at trace concentration level, using electroanalytical stripping methods with environmentally friendly mercury free-electrodes: A review //Talanta. – 2017. – T. 175. – C. 53-68.
23. Stozhko N. Y., Inzhevatova O. V. A mercury-free thick-film graphite electrode for determining cobalt in natural and potable waters by stripping voltammetry //Journal of Analytical Chemistry. – 2004. – T. 59. – C. 854-860.
24. Hutton E. A. et al. Bismuth film microelectrode for direct voltammetric measurement of trace cobalt and nickel in some simulated and real body fluid samples //Analytica chimica acta. – 2006. – T. 557. – №. 1-2. – C. 57-63.
25. Singh A. K., Singh P., Bhattacharjee G. Determination of cobalt ions at nano-level based on newly synthesized pendant armed macrocycle by polymeric membrane and coated graphite electrode //Talanta. – 2009. – T. 80. – №. 2. – C. 685-693.