



UDK: 54.04.543.55.546.815

Laylo SAGDULLAYEVA,
O'zMU tayanch doktoranti
E-mail: laylosagdullayeva9@gmail.com

Nigora KUTLIMUROTOVA,
O'zMU proffessori, k.f.d
E-mail: n.kutlimurotova@nuu.uz

Dilnoza ISMAILOVA,
O'zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi kimyo fanlari nomzodi, PhD
E-mail: d.jalilova@mail.ru

O'zRFA O'MKI Sintetik preparatlar texnologiyasi laboratoriyasi mudiri k.f.n. A.SH.Abdurazakov taqrizi asosida

4-AMINO-5-(2-AMINOPHENYL)-2,4-DIHYDRO-3N-1,2,4-TRIAZOLO-3-THIONIC REAGENT ELECTROCHEMICAL PROPERTIES AND APPLICATIONS IN LEAD(II) ION DETECTION

Annotation

In the article, electrochemical changes in 4-amino-5-(2-aminophenyl)-2,4-dihydro-3N-1,2,4-triazolo-3-thione were studied by amperometric, chronoamperometric, cyclic voltammetric methods. The standard redox potential of the reagent on the surface of a platinum electrode was found and the factors influencing it were studied. The possibility of using 4-amino-5-(2-aminophenyl)-2,4-dihydro-3N-1,2,4-triazolo-3-thione as an analytical reagent for the lead ion is shown. The possibilities of lead complexation with the reagent 4-Amino-5-(2-aminophenyl)-2,4-dihydro-3N-1,2,4-triazolo-3-thione are presented.

Keywords: Cyclic voltammetry, chronoamperometry, 4-amino-5-(2-aminophenyl)-2,4-dihydro-3N-1,2,4-triazolo-3-thione, half-wave potential, background electrolytes.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ РЕАГЕНТА 4-АМИНО-5 - (2-АМИНОФЕНИЛ) - 2,4-ДИГИДРО-3N-1,2,4-ТРИАЗОЛО-3-ТИОН ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНОВ СВИНЦА (II)

Аннотация

В статье амперометрическим, хроноамперометрическим, цикловольтамперометрическими методами изучены электрохимические изменения 4-амино-5-(2-аминофенил)-2,4-дигидро-3N-1,2,4-триазоло-3-тиона. Найден стандартный окислительно-восстановительный потенциал реагента на поверхности платинового электрода и изучены факторы, влияющие на него. Показана возможность использования 4-амино-5-(2-аминофенил)-2,4-дигидро-3N-1,2,4-триазоло-3-тиона в качестве аналитического реагента на ион свинца. Представлены возможности комплексообразования свинца с реагентом 4-Амино-5-(2-аминофенил)-2,4-дигидро-3N-1,2,4-триазоло-3-тиона.

Ключевые слова: Циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия, 4-амино-5-(2-аминофенил)-2,4-дигидро-3N-1,2,4-триазоло-3-тион, полуволновой потенциал, фоновые электролиты.

4-AMINO-5-(2-AMINOFENIL)-2,4-DIGIDRO-3N-1,2,4-TRIAZOLO-3-TION REAGENTINING ELEKTROKIMYOVIY XOSSALARI VA QO'RG'OSHIN(II) IONINI ANIQLASHDA QO'LLANILISHI

Annotatsiya

Maqolada 4-Amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagentining elektrokimyoviy o'zgarishlari amperometrik, xronoamperometrik, siklik voltamperometrik usullarida o'rganildi. Reagentning platina elektrod yuzasida oksidlanish-qaytarilish standart potentsiali topildi va unga ta'sir etuvchi omillar o'rganildi. 4-Amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagentini qo'rg'oshin ionini uchun analitik reagent sifatida qo'llash imkoniyatlari keltirildi. Qo'rg'oshinni 4-Amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagenti bilan kompleks hosil bo'lish imkoniyatlari keltirildi.

Kalit so'zlar: Siklikvoltamperometriya, xronoamperometriya, 4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion, yarim to'liq potentsiali, fon elektrolitlar.

Kirish. Hozirgi kunda regioselektiv organik reagentlarni sintez qilishda elektrokimyoviy usullardan foydalanish erituvchilar sarflash, reaksiya tezligini oshirishda muhim o'rin tutadi. Shu qatorida 4-Amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagentining elektrokimyoviy o'zgarishlarini elektrokimyoviy usullar yordamida o'rganish, uni metall ionlarini aniqlashda analitik reagent sifatida qo'llash mumkinligi, undan yangi organik moddalarni sintez qilish va reaksiya mexanizmlarini oldindan aniqlash imkoniyatlarini yaratadi. 4-Amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagenti tibbiyotda, xalq xo'jaligida, sanoatda, turli ishlab chiqarish sohaslaridada keng qo'llaniladi. Qolaversa, 4-Amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagenti tarkibida geteroatomlarning soni ko'pligi uning metall atomlari bilan kompleks hosil qilish imkoniyatlarini yaratadi. Ularning elektrokimyoviy o'zgarishlarini aniqlash kompleks hosil qilish imkoniyatlarini aniqlashga yordam beradi.

Shuning uchun 4-Amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagentining elektrokimyoviy o'zgarishlarini aniqlash va shu asosida qo'rg'oshin ionini aniqlashda analitik reagent sifatida tavsiya qilish muhim ahamiyat kasb etadi.

Adabiyotlarda 1-(Pr-aril)-3,3-dimetiltiazinening platina elektrodi yuzasida atsetonitrilli sharoitda oksidlanishi va triazenlar hosil bo'lishi keltirilgan [1]. 3-aril-2N-1,4-benzotiazin hosilasini ftorlashda atsetonitrilli muhitda elektrokimyoviy sintezi olib borilgan [2].

Ma'lumki qo'rg'oshin ioni og'ir va zaharli metallar qatoriga kiradi va uni miqdorini nazorat qilish dolzarb muammolardan biridir. Qo'rg'oshin ionini aniqlash bo'yicha bir qancha ilmiy izlanishlar olib borilgan. Masalan, qo'rg'oshin ionini LIBC usuli yordamida suvli eritmalarida 0.01 mg/l dan 0.6 mg/l konsentratsiya oralig'ida aniqlangan [2]. Tadqiqot ishida oziq-ovqat mahsulotlar analizi sezgir elektrokimyoviy usulda aniqlangan. modifikatsiyalangan shishasimon uglerod elektrodi orqali oziq-ovqat na'munalarida Hg(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II) va Zn(II) ionlarini ultra yuqi darjasidagi mikro miqdorini voltammetrik usulda aniqlash usuli taklif etilgan [3,4]. Ichimlik suvi namunalaridan qo'rg'oshinni aniqlashning spektrofotometrik analiz usuli [5], elektrokimyoviy analiz usullari ishlab chiqilgan [6,7]. Atrof muhitning og'ir va zaharli metallar bilan ifloslanishi global muammoga aylanib, inson salomatligiga jiddiy xavf tug'dirmoqda. Bunday metallarni yetarli aniqlikka ega bo'lgan tezkor va arzon usullar yordamida atrof muhit ifloslanishini yaqindan kuzatib borish orqali ushbu muammolarni hal qilish tadqiqot ishida bayon qilingan [8]. Suvli muhitda qo'rg'oshin ionlarini selektiv kolorimetrik aniqlash uchun impulsli lazer texnikasi orqali funksionallashtirilgan oltin nanozarrachalarini lignin ishtirokida amalga oshirgan [9]. Ushbu ishda gaz xromatografiyasi usuli yordamida qo'rg'oshin dioksidini ultramikromiqtodini oddiy va tezkor usulda aniqlash ko'rsatilgan [10].

Adabiyotlar sharxidan ma'lumki qo'rg'oshin ionining ruxsat etilgan chegarasidan past miqdorigacha aniqlash dolzarb muammolardan biri hisoblanadi. Elektrokimyoviy analiz usullari aniqligi, ekspresligi yuqori bo'lgan fizik-kimyoviy usullar qatoriga kiradi. Undan tashqari uni aniqlashda 4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion kabi reagentning elektrokimyoviy o'zgarishlarini aniqlash va sezgir usul ishlab chiqishga tavsiya qilish usulning sezgirligi va tanlab ta'sir etuvchanligini oshirishga sabab bo'ladi.

Materiallar va usullar. 4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagentning elektrokimyoviy o'zgarishlari har xil organik erituvchilarda DMFA(dimetilfarmamid) dagi manual potentiostat CS350 priborida, xronoamperometriya, siklik voltamperometriya va amperometrik usullarda amalga oshirildi.

Qo'rg'oshin(II) ning standart eritmaları Pb(NO₃)₆H₂O aniq birikmalarini parchalab tayyorlangan tuzlar (99% asosli modda tarkibi) ma'lum usullar bo'yicha (Korostylev Ya. boshq. [11-12]).

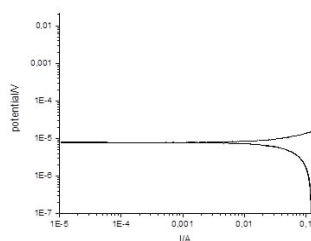
4-Amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagenti eritmaları 0,1% ga teng konsentratsiyali namunani DMFA da eritib tayyorlandi.

Tajriba uchun bidistillangan suv ishlatilgan. Bidistillangan suv Heal Force CR-RO30 disstilyatori (Xitoy) yordamida olingan. Bidistillangan suvning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi 0.475 msm/m ni tashkil etdi.

Fon elektrolitlarining eritmaları tayyorlandi (Lurye, Yu.Yu. [11]): chumoli kislota, sirka kislota, trixlorosirka kislota eritmaları (1,01 g); propanol (0,453), butanol (0,535 g); pentanol (0,8 g); 1 litr uchun o'lchov kolbasida tayyorlandi. Ular bidistillangan suv bilan belgisiga keltirildi. Tuzlarning tozaligi 99,8% ni tashkil qiladi.

Qo'rg'oshinni manual potentiostat CS350 priborida aniqlash tartibi: yacheykaga 1,0 ml 1·10⁻³ M li 4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagenti eritmasidan solinib, 5,0 ml fon elektrolit qo'shildi. So'ngra manual potentiostat CS350 priborida siklikvoltamperometrik va xronoamperometrik usullarda analitik signallar olindi.

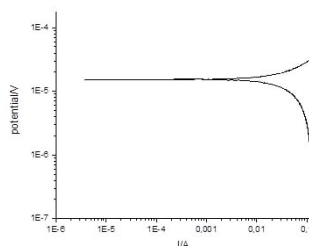
Natijalar va ularning muhokamasi. Reagentning elektrooksidlanishi: 4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagentiga har xil fon elektrolitlar ta'sirida elektrooksidlanishi siklikvoltamperometrik va xronoamperometrik usullarda o'rganildi. 4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagenti elektroaktiv organik reagentga ega bo'lib, uni kation-radikal holatigacha oksidlash mumkin, shuning uchun elektron almashinish vaqtida molekulyar tuzilishi o'zgarmagan holda bir vaqtda faqat bitta elektron o'tkaziladi. Ushbu usulda reaktivning standart oksidlovchi-qaytaruvchi potensialini topishi mumkin. 50,0 ml yacheykaga 4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagenti 0,01 % li DMFA dagi eritmasidan 1,0 ml olib ustiga); trixlor sirka kislota (0.01 M); propanol (0.01 M); butanol (0.01 M); pentanol (0.01 M) fon elektrolitlardan solindi va siklivoltamperometrik analiz qilindi. Sirka kislotasi bilan olingan natija 1 – rasmda keltirildi.



1-rasm. 4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagentining sirka kislotali muhitda oksidlanishining siklikvoltamperogrammasi.

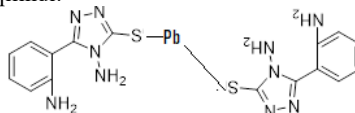
Rasmdan ko'rinadiki, 0,00001 Voltda oksidlanish-qaytarilish potensialini namoyon qiladi.

Shu sharoitda 4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagentining qo'rg'oshin bilan kompleks hosil qilishini o'rganildi. Olingan natijalar 2 - rasmda keltirildi.



2-rasm. Qo'rg'oshin(II)ionining 4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagentining sirka kislotali muhitda kompleks hosil qilishini siklik voltamperometrik usulda o'rganish.

Rasmdan ko'rinadiki, qo'rg'oshinni 4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagentining sirka kislotali muhitda kompleks hosil qilishida potentsial 0,0048 voltga siljiganligi kompleks hosil bo'lishini isbotlaydi. Quyidagi tuzilishdagi kompleks hosil bo'lishi taxmin qilindi:



Xronoamperometrik kuchlanishning ta'siri

4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagenti bilan qo'rg'oshinning kompleks hosil bo'lishini xronoamperometrik usulda har xil kuchlanish berilib o'rganildi. Bunda kuchlanish 0,2-3,0 volt oralig'ida berildi va analitik signal olindi. Yacheykaga qo'rg'oshinning standart eritmasidan 1,0 ml solib, 4-amino-5-(4-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tionning dimetilformamiddagi standart eritmasi bilan titrlandi. Olingan natijalar 1-jadvalda keltirildi.

1-jadval

20,00 mkg/ml qo'rg'oshinning standart eritmasini 4-amino-5-(4-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tionning dimetilformamiddagi eritmasi bilan xronoamperometrik titrlashga kuchlanishning ta'siri

№ t/r	kuchlanishning ta'siri, V	Topildi, mkg ($\bar{X} \pm \Delta X$; R=0,95)	n	S	Sr
1	0,20	20,56±0,25	4	0,14	0,007
2	0,50	20,42±0,16	4	0,09	0,004
3	1,00	20,44±0,19	5	0,10	0,005
4	1,50	20,52±0,36	5	0,18	0,009
5	2,00	20,11±0,12	5	0,06	0,003
6	2,50	20,92±0,36	5	0,28	0,042
7	3,00	20,49±0,22	5	0,36	0,035

Javdvaldan ko'rinadiki, 2,0 voltada qo'rg'oshinni titrlash uchun optimal sharoit ekanligi topildi.

Qo'rg'oshin (II) ning 4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tion reagenti eritmasi bilan topilgan optimal sharoitlarda titrlashga halaqit beruvchi ionlar ta'siri o'rganildi. Bunda har xil tabiatli metall ionlarining standart eritmalaridan solindi va analitik signal olindi. Natijalar 2-jadvalda keltirildi.

2 Jadval

20,00 mkg/ml qo'rg'oshinning standart eritmasini 4-amino-5-(4-aminofenil)-2,4-digidro-3N-1,2,4-triazolo-3-tionning dimetilformamiddagi eritmasi bilan xronoamperometrik titrlashga halaqit beruvchi ionlar ta'siri

Halaqit beruvchi ionlar; [x]	kiritilgan miqdori [x], mkg	$\frac{[x]}{[Pb]}$	pilgan Pb (II), mkg; ($\bar{X} \pm \Delta X$; R=0,95)	n	S	Sr
Skandiy	10,0	0,50	21,52±0,16	5	0,08	0,003
Indiy	15,0	0,75	20,57±0,22	4	0,13	0,028
Sink	50,0	2,50	20,88±0,19	4	0,11	0,005
Vismut	25,0	1,25	21,54±0,48	5	0,24	0,011
Kalsiy	100,0	5,00	20,61±0,31	5	0,15	0,008
Nikel	95,0	4,75	20,49±0,44	4	0,25	0,012
Qalay	200,0	10,00	20,52±0,34	4	0,19	0,009
Mis	60,0	3,00	20,43±0,48	4	0,27	0,013
Temir	120,0	6,00	20,57±0,70	4	0,40	0,020
Xrom	250,0	12,50	20,46±0,66	4	0,33	0,019
Selen	220,0	11,00	20,38±0,75	5	0,37	0,018
Marganes	260,0	13,00	18,96±0,73	4	0,42	0,022
Kadmiy	70,0	3,00	20,39±0,36	5	0,18	0,009
Kobalt	80,0	4,00	20,58±0,78	4	0,22	0,011
Oltin	65,0	3,25	19,69±0,41	4	0,24	0,012
Kumush	75,0	3,75	19,87±0,35	4	0,20	0,010
Platina	130,0	6,50	21,03±0,27	5	0,14	0,007
Simob	150,0	7,50	20,87±0,60	4	0,34	0,016
Talliy	30,0	1,50	19,79±0,58	4	0,33	0,017

Olingan natijalarda ko'rinadiki, qo'rg'oshinni titrlashga yuqorida keltirilgan ionlar ta'sir qilmas ekan, bu esa ishlab chiqilgan ionni tabiiy ob'ektlar analiziga qo'llash imkonini beradi.

ADABIYOTLAR

1. Kun Liu., Zhiyang Tang., Ran Zhou., Wen Zhang., Qingzhou Li., Chenwei Zhu., Chao He., Ke Liu., and Xiangyou Li. Determination of lead in aqueous solutions using resonant surface-enhanced LIBS. Journ. of analytical atomic spectrometry. 2021.

2. Mohammad Reza Jalali Sarvestani, Tayyeb Madrakian, Abbas Afkhami. Ultra-trace levels voltammetric determination of Pb²⁺ in the presence of Bi³⁺ at food samples by a Fe₃O₄@Schiff base Network1 modified glassy carbon electrode. *Talanta* **2022**, 250.
3. Souza J. P., Cerveira C., Pereira J. S. Evaluation of sample preparation methods for cereal digestion for subsequent As, Cd, Hg, and Pb determination by AAS-based techniques. *Journ. Food Chemistry* **321** (2020) 126715.
4. M.S. Di Nezio, M. E. Palomeque, and B.S. Fernandez Band, "A Sensitive Spectrophotometric Method for Lead Determination by Flow Injection Analysis with On-Line Preconcentration," *Talanta* **63** (2), 405–409 (2004).
5. Ying Li, Huan Huang, Rongli Cui, Dongmei Wang, Zi Yin, Dan Wang, Lirong Zheng, Jing Zhang, Yidong Zhao, Hui Yuan, Jinqun Dong, Xihong Guo, Baoyun Sun. Electrochemical sensor based on graphdiyne is effectively used to determine Cd²⁺ and Pb²⁺ in water. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2021**, 332, 129519. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129519>
6. Ying Li, Rongli Cui, Huan Huang, Jinqun Dong, Bing Liu, Dangui Zhao, Jiahao Wang, Dan Wang, Hui Yuan, Xihong Guo, Baoyun Sun. High performance determination of Pb²⁺ in water by 2,4-dithiobiuret-Reduced graphene oxide composite with wide linear range and low detection limit. *Analytica Chimica Acta* **2020**, 1125, 76-
7. Andrey G. Melnikov, Denis A. Bykov, Alexey S. Varezchnikov, Victor V. Sysoev, Gennady V. Melnikov. Toward a Selective Analysis of Heavy Metal Salts in Aqueous Media with a Fluorescent Probe Array. *Sensors* **2022**, 22 (4) 1465. <https://doi.org/10.3390/s22041465>
8. Yiseul Yu, Shreyanka Shankar Naik, Yewon Oh, Jayaraman Theerthagiri, Seung Jun Lee, Myong Yong Choi. Lignin-mediated green synthesis of functionalized gold nanoparticles via pulsed laser technique for selective colorimetric detection of lead ions in aqueous media. *Journal of Hazardous Materials* **2021**, 420, 126585. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126585>
9. Laylo, Sagdullaeva and Nigora, Qutlimurotova and Dilnoza, Ismailova and Kuronboyev, Davron and Elyor, Berdimurodov. New and Effective Analytical Reagent of 5-(4-Aminophenyl)-1,3,4-Oxadiazole-2-thiol in The Determination of Copper and Lead. -2022. – Vol. 14. – Iss. 12. –p. 1093-1113.
10. Xie W.Q., Gong Y.X., Yu K.X. A simple and rapid method for the determination of lead dioxide in minimum by headspace gas chromatographic technique. *Journal of Chromatography A*. 2020 Volume 1617, R. 1968-1974.
11. Lurye Yu.Yu. (2012). *Spravochnik po analiticheskoy ximii*. M.: Kniga po Treb. S. 440.
12. Geyrovskiy Ya., Kuta Ya. , (1965). *Osnovy polyarografii*. M.1965. 499 s