



UDK: 543.251:541.25:541.13:541.8

Maxsuda NAZAROVA,
Toshkent davlat texnika universiteti tayanch doktoranti
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, k.f.d
Gulnora IXTIYAROVA,
Toshkent davlat texnika universiteti professori, k.f.d

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

DETERMINATION OF LEAD WITH A CARBON PASTE ELECTRODE MODIFIED WITH CHITOSAN

Annotation

In our country, extreme cold weather during the winter season causes bees to die and are discarded into the environment. Chitosan (*AmCS*) derived from dead *Apis mellifera* bees is an environmentally sound solution because this process helps recycle waste. This article presents the preparation and electrochemical application of a carbon paste sensor modified with *AmCS*, a local raw material, for the determination of Pb(II) ions in water by inversion voltammetric method. Experimental parameters, the effect of background electrolyte, pH effect, and time of accumulation on the electrode surface were studied. The best results were observed with an electrode composed of 60% (m/m) graphite powder, 20% (m/m) chitosan, and 20% (m/m) mineral oil, at pH 6.5, 0.1 mol/l NaNO₃ background electrolyte, Pb(II) concentration potential of -430 mV, and time of 120 seconds. A water sample was analyzed using the proposed sensor and compared with neutral methods.

Key words: inversion voltammetry, microelement, Pb(II), chitosan, *Apis Mellifera*, modified carbon paste electrode.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА С ПОМОЩЬЮ УГОЛЬНО-ПАСТОВОГО ЭЛЕКТРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ХИТОЗАНОМ

Аннотация

В нашей стране экстремально холодная погода зимой становится причиной гибели пчел и их выбрасывают в окружающую среду. Хитозан (*AmCS*), полученный на основе безжизненных пчел *Apis mellifera*, является экологически безопасным решением, поскольку этот процесс способствует переработке отходов. В этой статье описывается подготовка и электрохимическое применение ионов Pb(II) в воде инверсионно-вольтамперометрическим методом датчика модифицированной углеродной пасты с использованием отечественного гомашина *AmCS*. Изучались экспериментальные параметры, влияние фонового электролита, влияние pH, время накопления на поверхности электрода. Лучший результат-составной электрод, состоящий из 60% (м/м) графитового порошка, 20% (м/м) хитозана и 20% (м/м) минерального масла при pH 6,5, фоновый электролит 0,1 моль/л NaNO₃, потенциал концентрации Pb(II) -430 мВ, время 120 секунд наблюдалось. С помощью предложенного датчика был проанализирован образец воды, который сравнивали нейтральными методами.

Ключевые слова: инверсионная вольтамперометрия, микроэлемент, Pb(II), хитозан, *Apis Mellifera*, модифицированный угольно-пастовой электрод.

XITOZAN BILAN MODIFIKATSIYALANGAN UGLEROD PASTALI ELEKTROD BILAN QO'RG'OSHIN MIQDORINI ANIQLASH

Annotatsiya

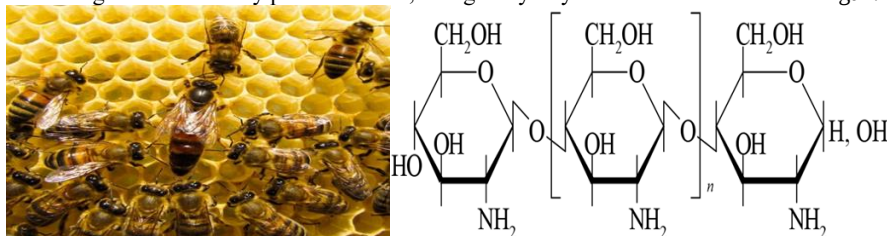
Yurtimizda qish faslida o'ta sovuq ob-havo asalarilar nobud bo'lishiga sabab bo'ladi va atrof-muhitga tashlab yuboriladi. *Apis mellifera* jonsiz asalari asosida olingan xitozan (*AmCS*) ekologik jihatdan oqilona yechim hisoblanadi, chunki bu jarayon chiqindilarni qayta ishlashga yordam beradi. Ushbu maqolada suvda Pb(II) ionlarini inversion-voltamperometrik usulda mahalliy xomashyo hisoblangan *AmCS* bilan modifikatsiyalangan uglerod pastali sensor tayyorlash va elektrokimyoviy qo'llash keltirilgan. Eksperimental parametrlar, fon elektrolitining ta'siri, pH ta'sir, elektrod yuzasiga to'planish vaqti o'rganildi. Eng yaxshi natija 60% (m/m) grafit kukuni, 20% (m/m) xitozan va 20% (m/m) mineral moydan iborat tarkibli elektrod, pH 6,5 da, 0,1 mol/l NaNO₃ fon elektroliti, Pb(II) konsentratsiya potentsiali -430 mV, vaqt 120 sekund bilan kuzatildi. Taklif qilingan sensor orqali suv namunasi tahlil qilindi betaraf usullar bilan solishtirildi.

Kalit so'zlar: inversion-voltamperometriya, mikroelement, Pb(II), xitozan, *Apis Mellifera*, modifikatsiyalangan uglerod pastali elektrod.

Kirish. Elektrodslarning kimyoviy modifikatsiyasi analitik kimyoga qiziqish ortib borayotgan sohasidir. Shunday ekan modifikatsiyalangan sensorlarni qo'llash asosan elektrokimyoviy sezgirli va selektivligini oshirishga katta e'tibor qaratilmoqda. Hozirda uglerod pastali sensorlar tezkor rivojlanish davriga yetib keldi [1]. Elektrokimyoviy sensorlar atrof-muhit obyektlari

tarkibida zaharli birikmalar mavjudligini o'rganishda katta istiqbolga ega [2]. Modifikatsiyalangan uglerod pastalarining asosi ko'pincha kukunli grafit, organik moyli elektrolitik bo'lmagan bog'lovchi va o'zgartiruvchi vosita aralashmasidan iboratdir. Ikkinchisi odatda bitta modda bo'lib, ammo pastalar ikki yoki undan ko'p komponentlar bilan ham o'zgartirilishi mumkin, ya'ni organik reagent (yoki uning tashuvchisi) ni o'z ichiga olgan uglerod pastasiga asoslangan sensorlar tegishli vositachi yoki ikkita modifikator aralashmasi bilan to'ldiriladi. Inversion-voltamperometrik usul yordamida elektrokimyoviy sensorlarni moslashtirish orqali namunalarni innovatsion tarzda ishlab chiqilgan [3].

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Xitin va xitozan biopolimerlarini yangi manba - *Apis mellifera* asalarisini quritilgan holda olingan namunalardan foydalanilgan [4]. Xitin N-asetil-2-amino-2-deoksi-oglikopiranoza birliklaridan iborat chiziqli aminopolisaxarid hosil qiladi [5]. Xitozan kriogen sharoitda xitinni deatsetillash orqali sintez qilingan [6]. Xitinning N-deatsetillangan hosilasi bo'lgan xitozan tabiiy polimer bo'lib, uning kimyoviy tuzilishi 1-rasmda ko'rsatilgan.



1-rasm. AmCS formulasi

Amin guruhleri va gidroksil guruhleri mavjudligi uchun yuqori metall xelatlash qobiliyatiga ega. U kimyoviy jihatdan barqaror va tibbiyot, og'ir va zaharli metallar tahlili, qishloq xo'jaligi, kanalizatsiyalarni tozalash va tola ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi. Adabiyotlarda xitozan modifikator sifatida, asosan sensorlar haqidagi maqolalarda ko'plab ma'lumotlar mavjud. Masalan, elektrokimyoviy o'lchovlar uchun qo'llash mumkin. Xitozan va uglerod nanotrubalarining nanokompozitsiya elektroddepozitga solinishi, biosensorlar va sensorlarni tayyorlash hamda qo'llash uchun samaralidir.

Og'ir metallar bilan ifloslanish ekologik (oqova suvlar) muammolarning eng jiddiylaridan biridir [7]. Og'ir metallar yuqori atom og'irligi va zichligi suvnikidan kamida 5 baravar ko'p bo'lgan tabiiy elementlardir [8]. Suv sifati iste'molchilar uchun eng muhim omil hisoblanadi, chunki u ularning sog'lig'iga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Shunday qilib, suv sifatini kuzatish va nazorat qilish alohida ahamiyatga ega [9].

Qo'rg'oshin zaharli metall bo'lib, inson salomatligiga bir qancha salbiy ta'sir ko'rsatishi mumkin va juda past konsentratsiyalarda ham ko'pchilik tirik organizmlar uchun juda zararli. Shuning uchun qo'rg'oshinni, ayniqsa iz darajasida aniqlash zarur. Hozirgi vaqtda og'ir metallarni tahlil qilish uchun keng tarqalgan usullar atomik absorbsion spektrometriya (AAS), induktiv bog'langan atom-emissiya spektrometriyasi (ICPAES) va ICP-MS kabi bir qancha tahlil usullari mavjud. Yuqorida aytib o'tilgan usullar bilan solishtirganda elektrokimyoviy usullar arzonligi va soddaligi bilan bog'liq bir qator afzalliklarga ega. Kimyoviy tahlilda mikromiqdordagi konsentratsiyalarni aniqlash uchun sezgirli va selektivligi yuqori bo'lgan analiz usullaridan foydalanish maqsadga muvofiq bo'ladi [10].

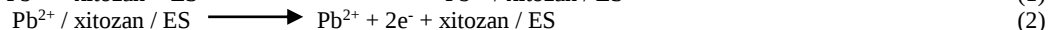
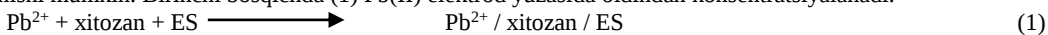
Tadqiqot metodologiyasi. AmCS bilan modifikatsiyalangan elektrod yordamida Pb(II) ionini aniqlash. Inversion-voltamperometrik tahlili konsentratsiyani aniqlashga ko'ra alohida elektroanalitik usul, bunda iz metall ishchi elektrod yuzasida to'planadi, inversiyalanadi va bu usul zaharli metallarni aniqlash uchun juda mos keladi. Pb(II) ni aniqlash turli xil modifikatsiyalangan uglerod pastasi elektrodleri bilan o'rganildi. Xitozan bilan modifikatsiyalangan uglerod elektrodni tezkorligi, o'tgan davri chegarasi, arzon narx, tayyorlash qulayligi va amaliy natijalar ijobiyliги kabi bir qator afzalliklarga ega. Ushbu ishning maqsadi xitozan bilan modifikatsiyalangan uglerod elektrodidan foydalangan holda inversion-voltamperometrik usulda Pb(II) ionini aniqlash sezgirligini oshirish.

Ekspperimental jihozlar. pH o'lchovlari Shvetsariyada ishlab chiqarilgan pH metr pH/Mv/TEMP m FiveEasy F20 va aralashtirgich MS-H280-Pro qurilmalari tomonidan amalga oshirildi. Bu tadqiqot ishida analitik tarozi: ACZET PVT LTD CY 224C; Voltamperometrik o'lchovlar xitozan bilan modifikatsiyalangan grafit asosidagi elektrokimyoviy sensor, to'yingan kaliy xloridli solishtirma elektrod, hamda katta yuza sathiga ega grafit elektrodidan o'z ichiga olgan uch elektrodli elektrolizyor, xamda kompyuter bilan ta'minlangan ABC-1.1 qurilmasi tomonidan amalga oshirildi [10].

Reaktivlar. Barcha tadqiqotlar Germaniyada ishlab chiqarish GFL D-30938 bidistilyator bilan tozalangan suv, barcha tajribalar uchun fon elektrolit 0,10 mol/l NaNO₃ (pH 6,5) dan foydalanildi. Pb(II) standarti Pb(NO₃)₂ ning tegishli miqdorini eritib tayyorlandi.

AmCS bilan modifikatsiyalangan uglerod pastali elektrodini tayyorlash. Kimyoviy modifikatsiyalangan uglerod pastali elektrodni 200 mg xitozan, 600 mg grafit kukuni va 200 mg mineral moyini aralashtirish orqali tayyorlandi. Keyin aralashmani qo'lda bir hil holga keltirildi va sirti toza qog'ozga tekislandi.

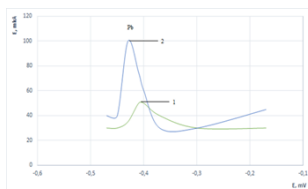
Analitik jarayon. 0,1 mol/l NaNO₃ ning ma'lum hajmi (pH 6,5) elektrokimyoviy yacheykaga solindi. Pb(II) standarti qo'shildi va aralashganda 120 s, -450 mV potentsialda to'plandi. Eritma 5 soniya harakatsiz turdi va voltamperometrik signallar olindi. Modifikatsiyalangan uglerod pastali elektrodni uchun voltamperometrik javob mexanizmi 1-sxemada ko'rsatilganidek ifodalinishi mumkin. Birinchi bosqichda (1) Pb(II) elektrod yuzasida oldindan konsentratsiyalanadi.



Sxema 1. Voltamperometrik javob mexanizmi

Xitozan amin guruhleri bilan kompleks hosil qiladi. Keyingi bosqichda Pb(II) elektrod yuzasida adsorbsiyalanadi va -430 mV potentsialida Pb(0) ga kamayadi. Nihoyat, anodli aniqlashda Pb(0) Pb(II) ga oksidlanadi va elektrod yuzasidan tozalanadi, bu esa sezgir anodli tepalikni hosil qiladi (2). Modifikatsiya qilinmagan va modifikatsiyalangan uglerod pastali elektrodning Pb(II) ioni voltamperogrammalari 2-rasmda keltirilgan.

- 1- modifikatsiya qilinmagan elektrod bilan olingan analitik signal;
- 2-xitozan bilan modifikatsiyalangan elektrod bilan olingan analitik signal.



2-rasm. Pb(II) ionining inversion-voltamperometrik tahlili.
(t.k.=2,5 mkA; t= 120 s; C_{Pb}= 10 mkg/dm³)

AmCS bilan modifikatsiyalanganda yuqori darajada yaxshilangan. Modifikatsiya qilinmagan elektrod bilan solishtirganda -430 mV potensialda signal balandlashgani kuzatildi. Shuning uchun modifikatsiyalangan uglerod pastali elektrodidan foydalanish analitik signalini sezilarli darajada yaxshilash imkonini berdi.

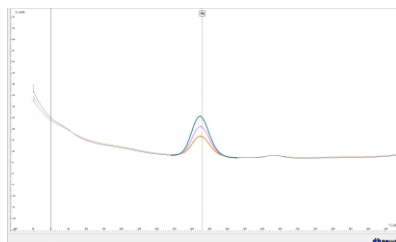
Uglerod pastasidagi AmCS miqdorining ta'siri. Uglerod pastasidagi xitozan miqdorining Pb(II) elektrod to'planishiga ta'siri uglerod pastasidagi xitozanlash grafit kukuni massa nisbatini orqali o'rganildi. Pb(II) uchun cho'qqi darajasi xitozan massasining 20% (m/m) gacha ortishi bilan ortdi. Xitozan maksimal 20% dan yuqori bo'lganda (m/m) cho'qqisi kengayib, cho'qqi sifati yomonlashdi. Bu pasta tarkibidagi grafit miqdorining pasayishi va natijada elektrod yuzasida elektron o'tkazilishiga to'sqinlik qiladigan o'tkazuvchan elektrod maydonining qisqarishi va yo'qotishlarni oshirish bilan bog'liq bo'lishi mumkin. Eng yaxshi uglerod pastasi tarkibi 20% (m/m) xitozan, 60% (m/m) grafit va 20% (m/m) mineral moydan iborat elektrod tarkibi bilan topildi.

Fon elektrolitlar va pH ta'siri. Fon elektrolitlar va pH sensori voltamperometrik javobiga katta ta'sir ko'rsatishi mumkin. KCl, NaCl, NaNO₃ va KNO₃ fonlarida (har biri 0,1 mol/l) Pb(II) voltamperometrik xossalari o'rganildi. Eng yaxshi voltamperometrik natijalar 0,1 mol/l NaNO₃ fon elektrolitida olingan. Ishlab chiqilgan usul uchun Pb(II) ionini aniqlashda sensorning pH bog'liqligi pH 2,0-8,0 (suyultirilgan HNO₃ va NaOH bilan tayyorlangan) oralig'ida tekshirildi. Biroq, kislotali eritmalarida xitozan o'zini katyonik polielektrolit sifatida tutadi va eritmada deyarli erimaydi, bu esa pastaning mexanik yaxlitligini buzilmasligiga olib keladi. Yuqori pH da amin guruhlarining deprotonatsiyasi tufayli xitozan odatda pH da flokulyatsiya qilishi mumkin. Ko'rinib turibdiki, sensorning yaxshi javob va mexanik yaxlitligini olish uchun mo'tadil kislotali muhit (pH 6,0-6,9) kerak. Shunday qilib, keyingi tajribalar uchun pH 6,5 da 0,1 mol/l NaNO₃ eritmasidan foydalanildi.

Analitik signalga potensialning ta'siri. To'planish potensialining Pb(II) ning eng yuqori oqimiga ta'siri -300 dan -500 mV gacha bo'lgan diapazonda o'rganildi. Ko'proq salbiy to'planish potensiallarida Pb(II) to'liqroq kamayadi, shuning uchun maksimal oqim kuchayadi. To'planish potentsiali -400 mV ga qadar manfiy bo'lishi bilan tepalik oqimi oshdi. To'planish potentsiali manfiy yo'nalishda siljiganida, tepalik oqimi juda oz yaxshilandi va orqa oqimi oshdi. Eng yaxshi maksimal tepalik oqimi -430 mV potentsialida, maksimal analitik signalga va Pb(II) ionini aniqlashning selektivligiga erishildi.

AmCS bilan modifikatsiyalangan elektrod bilan qo'rg'oshin (II) ionini aniqlashda analitik signalga vaqtning ta'siri. Pb(II) konsentratsiyasi uchun asosiy ahamiyatga ega bo'lishi kutilayotgan yakuniy parametr aniqlanayotgan ionning elektrod yuzasiga to'planish vaqtidir. To'planish vaqti - voltamperometrik tahlilda aniqlash chegarasini aniqlash uchun eng muhim omil hisoblanadi. Xuddi shu to'planish potentsialida uzoqroq to'planish vaqti Pb(II) ning to'liq pasayishiga olib keladi va natijada yuqori cho'qqi oqimiga olib keladi. Biroq, to'planish vaqti juda uzun bo'lsa, pasaytirilgan Pb(0) butun samarali elektrod yuzasini qoplaydi va yig'ilish vaqtining oshishi bilan eng yuqori oqim o'zgar olmaydi. Tajribalar 20-200 s dan turli xil to'planish vaqtlari bilan o'tkazildi. Cho'qqi balandligi dastlab konsentratsiyadan oldingi davrning ortishi bilan tez o'sdi va 130 s da tekislashni boshladi. Shunday qilib, oldindan konsentratsiya bosqichi uchun -430 mV to'planish potentsiali va 120 s to'planish vaqti tanlandi.

Miqdoriy tahlillar. Optimallashtirilgan sharoitda analitik signallar va Pb(II) konsentratsiyasi o'ziga tegishli bog'liqlik o'rganildi. 120 s vaqti va -430 mV da cho'qqilar kuzatildi. Turli konsentratsiyalarda Pb(II) ionining analitik signallari 3-rasmda keltirilgan.



3-rasm. Pb(II) ionining inversion-voltamperometrik usulda Pb(II)ning miqdorini oshirib borilishining analitik signalga ta'siri.

(fon 0,1 mol/l NaNO₃; t.k.=2,5 mkA; t= 120 s.)

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

1-jadval

Pb(II) ionini inversion-voltamperometrik aniqlashda yondosh va begona kationlarning ta'siri. (P=0,95; n=5; fon 0,1 mol/l NaNO₃; t.k. 2,5 mkA; t=120 s.)

Aniqlanayotgan ion	[Me]:[X]	Nisbat	Topilgan Me, mkg/dm ³	S _r
Pb(II)=1,0 mkg/dm ³	Pb:Cu(II)	1:100	0,95±0,12	0,106
	Pb:Cd(II)	1:100	0,98±0,02	0,017
	Pb:Zn(II)	1:100	1,03±0,02	0,014
	Pb:Mn(II)	1:100	1,00±0,03	0,028
	Pb:Fe(II)	1:100	1,01±0,05	0,041

Olingan natijalardan ko'rinib turibdiki tabiati va konsentratsiyasi bo'yicha begona kationlar ishtirokida aniqlash mumkin, bular o'z navbatida qo'rg'oshinni aniqlashga, analitik signaliga xalaqit bermaydi va tabiiy ob'ektlarda tarkibidagi Pb(II), Cu(II), Cd(II) va Zn(II) ionlari birga uchraganda ham aniqlash mumkin.

Tahlil va natijalar. AmCS bilan modifikatsiyalangan elektrod yordamida Pb(II) ionini namunalar tarkibidan aniqlash. Uning amaliy qo'llanilishini sinab ko'rish uchun suv namunalarida Pb(II) ionining konsentratsiyasi aniqlandi. Olingan natijalar 2-jadvalda keltirilgan. Ushbu ishlab chiqilgan uslub orqali Pb(II) ni aniqlash uchun foydalanish mumkin.

2-jadval

Tabiiy suv namunalarida Pb(II) ionini xitozan bilan modifikatsiyalangan elektrod bilan aniqlash natijalari

($P=0,95$; $n=5$; fon 0,1 mol/l NaNO_3 ; t.k. 2,5 mA; $t=120$ s.)

Namuna	Qo'shildi mkg/dm ³	Topildi mkg/dm ³
A	2,000	1,940
B	4,000	4,040
C	6,000	6,020

Xulosa va takliflar. Xitozan, tabiiy polimer modifikator sifatida ishlatilishi mumkin. O'z navbatida, Pb(II) ionini aniqlash uchun optimal sharoitlarni o'rganib chiqib, inversion-voltamperometrik uslub ishlab chiqildi. Bu uslub nisbatan arzon va oson bo'lib, iz konsentratsiyasi oralig'ida masalan, suv namunalarida Pb(II) ni aniqlash uchun oddiy va selektiv sensor ekanligini isbotladi. Tahlil natijalari uchun statistik hisob-kitoblar usulning yaxshi aniqligini ko'rsatdi.

ADABIYOTLAR

1. Luiz H. Marcolino-Junior, Bruno C. Janegitz, Bruna C. Lourencao, Orlando Fatibello-Filho. Anodic Stripping Voltammetric Determination of Mercury in Water Using a Chitosan-Modified Carbon Paste Electrode. *Analytical Letters*. -2007. -№40. -P.3119–3128. <http://dx.doi.org/10.1080/00032710701645463>
2. Zagorovskiy G.M., Sydorenko I.G., Lobanov V.V. Carbon nanotubes as electrodes of electrochemical sensors // *Химия, физика технология поверхности*. -2010. Том:1. -№:3. -С.303-307.
3. Sayfiyev M.N., Nazarova M.Q., Boqiyev Q.S., Gofurov A.A., Ziyayev D.A. Determination of Zinc Ion by Inversion Voltammetric Method from the Composition of Wastewater Using an Electrochemical Sensor. *International Journal of Materials and Chemistry*. -2024. -№:14(2). -B.19-23. Doi:10.5923/j.ijmc.20241402
4. Ихтиярова Г.А., Маматова Ш.Б., Курбанова Ф.Н. Получение хитина и хитозана из медоносного местного пчелиного подмора *Apis Mellifera* // *Universum: Технические науки: электрон. научн. журн.* -2018. -№5(50).
5. Ixtiyarova G.A., Hazratova D.A., Umarov B.N., Seytnazarova O.M. Extraction of chitosan from died honey bee *apis mellifera*. *Chemical Technology, Control and Management*. -2020. -Iss.2. -Article.3. <https://doi.org/10.34920/2020.2.15-20>
6. Isomitdinova D. S., Ikhtiyarova G.A., Sharopov J.M. (2024). Study of the physical-chemical properties of chitosan synthesized by the cryogenic method from *apis mellifera* bees. *Technical science and innovation*. -2024. -Iss.3. -Article.2.
7. Vijay L. Gurav., Rajesh A. Samant. Chitosan from Waste Marine Sources Immobilized Silica: Differential Pulse Voltammetric Determination of Heavy Metal Ions from Industrial Effluent. *Water Conservation Science and Engineering*. Springer. -2020. <https://doi.org/10.1007/s41101-019-00080-7>
8. Paul B Tchounwou, Clement G Yedjou, Anita K Patlolla, Dwayne J Sutton. Heavy Metals Toxicity and the Environment // Published in final edited form as: EXS. -2012. -№:101. -P.133–164. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
9. Zeinab Rezaei, Saeid Khanzadi, Ehsan Shamloo, Amir Salari. Assessment of Physico-Chemical Parameters and Heavy Metal of Drinking Water Samples from Some Iranian Universities and Surveyed the Efficacy of Several Water Purification Methods on Removal of Heavy Metal // *Research Square*. -2022.
10. Nazarova M.Q. Kosmetik vositalar tarkibidan qo'rg'oshin(II) va kadmii(II) ionlarini aniqlash // *Inter education & global study*. -2024. -№2. -B.53–61. doi:10.24412/2992-9024-2024-2-53-61