

SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
PhD.03/30.12.2019.K.02.05 RAQAMLI ILMIY KENGASH

SHAROF RASHIDOV NOMIDAGI SAMARQAND DAVLAT
UNIVERSITETI

RUZIYEV JAMSHID ERKINOVICH

ISHQORIY YER METALLARINING TEZKOR NAZORATI UCHUN
FOSFORNOMOLIBDENLI IONOFORLAR ASOSIDA ION SELEKTIV
ELEKTRODLAR ISHLAB CHIQISH VA ULARNI O'RGANISH

02.00.02 – Analitik kimyo

KIMYO FANLARI BO'YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD) DISSERTATSIYASI
AVTOREFERATI

**Kimyo fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD)
dissertatsiyasi avtoreferati mundarijasi**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
по химическим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)
on chemical sciences**

Ruziyev Jamshid Erkinovich

Ishqoriy yer metallarining tezkor nazorati uchun fosfornomolibdenli ionoforlar asosida ion selektiv elektrodlar ishlab chiqish va ularni o‘rganish..... 3

Рузиев Жамшид Эркинович

Разработка и исследование ионоселективных электродов на основе фосфоромолибденных ионофоров для оперативного мониторинга щелочноземельных металлов 19

Ruziev Jamshid Erkinovich

Development and research of ion-selective electrodes and basic phosphomolybdate ionophores for operational monitoring of alkaline earth metals 39

E‘lon qilingan ishlar ro‘yxati

Список опубликованных работ
List of published works 43

SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
PhD.03/30.12.2019.K.02.05 RAQAMLI ILMIY KENGASH

SHAROF RASHIDOV NOMIDAGI SAMARQAND DAVLAT
UNIVERSITETI

RUZIYEV JAMSHID ERKINOVICH

ISHQORIY YER METALLARINING TEZKOR NAZORATI UCHUN
FOSFORNOMOLIBDENLI IONOFORLAR ASOSIDA ION SELEKTIV
ELEKTRODLAR ISHLAB CHIQISH VA ULARNI O'RGANISH

02.00.02 – Analitik kimyo

KIMYO FANLARI BO'YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD) DISSERTATSIYASI
AVTOREFERATI

Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2023.3.PHD/K663 raqam bilan ro'yxatga olingan.

Dissertatsiya Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universitetida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezюме) Ilmiy kengash veb-sahifasida (www.samdu.uz) va «ZiyoNET» axborot-ta'lim portalida (www.ziynet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar:

Abduraxmanov Ilhom Ergashboyevich
kimyo fanlari doktori, dotsent

Rasmiy opponentlar:

Sultonov Marat Mirzayevich
kimyo fanlari doktori, professor

Smanova Zulayxo Asanaliyevna
kimyo fanlari doktori, professor

Yetakchi tashkilot:

O'zRFA Umumiy va noorganik kimyo instituti

Dissertatsiya himoyasi Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti huzuridagi ilmiy darajalar beruvchi PhD.03/30.12.2019.K.02.05 ilmiy kengashning 2024-yil «29» fevral soat 13⁰⁰ dagi majlisida bo'lib o'tadi. (Manzil: 140104, Samarqand shahri, Universitet xiyoboni, 15-uy. Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti, Biokimyo instituti, Kimyo binosi 220-xona. Tel.: (+99866) 239-11-40, faks: (+99866) 239-11-51, e-mail: devonxona@samdu.uz).

Dissertatsiya bilan Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universitetining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (3- raqami bilan ro'yxatga olingan). (Manzil:140104, Samarqand shahri, Universitet xiyoboni 15-uy. Tel.: (+99866) 239-11-51).

Dissertatsiya avtoreferati 2024-yil «21» fevral kuni tarqatildi.
(2024-yil « » dagi № raqamli reyestr bayonnomasi.)



A.M. Nasimov
Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash raisi, t.f.d., professor

J.R. Uzoqov
Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash ilmiy kotibi, k.f.n., (PhD)

E. Abduraxmanov
Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash qoshidagi ilmiy seminar raisi, k.f.d., professor

KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasining annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Dunyo miqyosida bugungi kun sanoat va qishloq xo'jaligi hamda ularning jadal rivojlanayotgan, nazorat-tahlil bo'linmalariga ega bo'lgan mamlakatlarda metall ionlarini kuzatishning tezkor, aniqlik darajasi yuqori, nisbattan sodda hamda iqtisodiy jihatdan arzon bo'lgan usullarni ishlab chiqishni talab etmoqda. Fosfornomolibdenli kislotalar asosida olingan elektrod faol birikmalarning (EFB) yetarli darajada barqarorligi tufayli ular funksiyalarining keng doiradagi chiziqiligi va kationlarni past konsentratsiyada aniqlash chegarasi ta'minlanadi. Bu jihatdan geteropoli kislotalar asosida yuqori samarali ion selektiv elektrodlar (ISE) olish jarayonining qonuniyatlarini o'rganish va optimal sharoitlarini aniqlash katta ahamiyatga ega. Shu jihatdan, sanoat hamda farmatsevtika mahsulotlari, tuproq, yer osti va yer usti suvlari tarkibidan ISE lar yordamida Ca^{+2} , Mg^{+2} , Sr^{+2} va Ba^{+2} kabi ionlarni aniqlash usullari katta ilmiy va amaliy ahamiyatga ega.

Jahonda noorganik ionlarning ISE uchun yuqori samarali EFB lar yaratish bo'yicha ko'plab tadqiqotlar olib borilmoqda. Bu borada, kompleks hosil qiluvchi ionoforlar asosida tabiiy va texnik obyektlar, ichimlik va oqova suvlari tarkibidagi turli metall ionlarining nazoratida foydalaniladigan elektrod faol birikmalarni sintezi jarayoni qonuniyatlarini tekshirish, shuningdek, olingan birikmalar asosida selektiv plyonkalar ishlab chiqish va turli metall ionlarini aniqlovchi sezgir elektrodlar yaratishga alohida e'tibor berilmoqda.

Respublikamizda kimyo sanoatning turli sohalarini rivojlantirish maqsadida zamonaviy talablarga javob beradigan yangi turdagi nazorat usullari va asboblarini ishlab chiqarish va ularni xalq xo'jaligining turli tarmoqlariga joriy etishga katta e'tibor qaratilgan va innovatsion texnologiyalarni tatbiq etish orqali ichki bozorni import o'rnini bosuvchi usul va asboblar bilan ta'minlash sohasida keng ko'lamli qator tadbirlar amalga oshirilmoqda. O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo'yicha Harakatlar strategiyasida "Mahalliy xomashyoni chuqur qayta ishlash asosida yuqori qo'shimcha qiymatga ega mahsulotlar ishlab chiqarish, shu asosda yangi turdagi mahsulotlar va texnologiyalarni o'zlashtirish, korxonalarining raqobatbardoshligini ta'minlash" kabi muhim vazifalar belgilab berilgan. Bu vazifalarni bajarishda suyuq texnologik chiqindilar, oziq-ovqat mahsulotlari, farmatsevtik preparatlar hamda yer osti va yer usti suvlari tarkibidagi metall ionlarini nazorat qilish uchun zamonaviy, ishonchli, sezgirligi yuqori, iqtisodiy jihatdan arzon va selektiv ISE lar yaratish hamda amaliyotga joriy etish muhim ahamiyatga ega.

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017 yil 7 fevraldagi "O'zbekiston¹ Respublikasini yanada rivojlantirish bo'yicha Harakatlar strategiyasi to'g'risida"gi 4947-son qarorida belgilangan vazifalarni bajarishga mazkur dissertatsiya tadqiqoti ma'lum darajada xizmat qiladi hamda O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2020 yil 12 avgustdagi "Kimyo va biologiya yo'nalishlari bo'yicha uzluksiz ta'lim

¹O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017 yil 7 fevraldagi PF-4947-son "O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo'yicha harakatlar strategiyasi to'g'risida" gi farmoni.

sifatini va fan samaradorligini oshirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”gi PQ-4805-son, 2019 yil 3 apreldagi PQ-4265-son qarorlari, kimyo sanoatini yanada isloh qilish va investitsion jozibadorligini oshirish chora-tadbirlari”, 2018 yil 25 oktabrdagi “O‘zbekiston Respublikasining kimyo sanoatini jadal rivojlantirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”gi PQ-3983-sonli qarori, shuningdek, boshqa normativ-huquqiy hujjatlarda nazarda tutilgan vazifalarni bajarishga muayyan darajada xizmat qiladi.

Tadqiqotning respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo‘nalishlariga mosligi. Mazkur dissertatsiya ishi respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining VII “Kimyo, kimyoviy texnologiyalar va nanotexnologiyalar” ustuvor yo‘nalishlariga muvofiq bajarilgan.

Muammoning o‘rganilganlik darajasi. Atrof-muhit obyektlari (tuproq, suv, o‘simliklar) va suyuq texnologik chiqindilar tarkibini analiz qilish usullarini ishlab chiqish va takomillashtirish bo‘yicha ilmiy tadqiqotlar dunyoda alohida e‘tiborga molikdir. Suyuq va qattiq chiqindilar hamda oqova suvlar tarkibidan ionlarni aniqlashning xromatografik, elektrokimyoviy va spektrofotometrik usullari jahonning yetakchi olimlari S.I. Merenbloom, L. Satyanarayana, Y. Zhao, N. Abramova, S. Levichev, A.A. Sathyapalan, F. Mizani, F. Rajabi, E.M. Raxmanko, Y.V. Matveychuk, V.V. Yegorov, V.A. Nazarov va E.B. Okayevlar tomonidan taklif etilgan. Respublikamiz olimlari T.Q.Xamroqulov, Sh.T.Talipov, A.M.Nasimov, A.M.Gevorgyan, Z.A.Smanova va boshqalar suyuq gazsimon sanoat chiqindilari tarkibiy qismlarining monitoringi uchun datchiklar yaratish va analiz usullari ishlab chiqish bo‘yicha ilmiy tadqiqotlar olib borishgan.

Adabiyot manbalarining tahlili shuni ko‘rsatdiki, suyuq muhitdan Ca^{+2} , Mg^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} va boshqalarni aniqlash maqsadida ISE lar uchun yuqori sezgir, selektiv va iqtisodiy jihatdan arzon EFB lar ishlab chiqish sohasidagi ilmiy tadqiqotlar soni cheklangan hamda Ca^{+2} , Mg^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} kabi kationlar uchun ISE lar yaratish muammosi kam o‘rganilgan. Shuning uchun asosida Ca^{+2} , Mg^{+2} , Sr^{+2} va Ba^{+2} ionlarini aniqlashda qo‘llaniladigan yuqori sezgir va selektiv bo‘lgan ISE larni yuqori ish resursiga ega bo‘lgan holda ishlab chiqish nazariy va amaliy ahamiyatga ega.

Dissertatsiya tadqiqotining dissertatsiya bajarilgan oliy ta’lim muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlari bilan bog‘liqligi. Dissertatsiya tadqiqoti Samarqand davlat universitetining ilmiy-tadqiqot ishlari rejasining OT-F7-84 “Kimyoviy sensorlarning yangi avlodi uchun gazsezgir materiallarni yaratishning nazariy asoslarini tadqiq qilish” mavzusidagi (2016-2020 yy) fundamental loyiha doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi. Ishqoriy yer metallarining tezkor nazorati uchun fosfornomolibdenli ionoforlar asosida ionselektiv elektrodlar ishlab chiqish va ularning xossalari aniqlashdan iborat.

Tadqiqotning vazifasi:

fosfornomolibden kislota va gidroksidi, ishqoriy yer metallar ionlari asosida yuqori samarali EFB komponentlarining tarkibi va nisbatlarini aniqlash;

ion selektiv elektrodlar uchun nanokompozit elektrofaol plyonkalarining sintezi qonuniyatlarini o‘rganish; ion selektiv materiallarning sirt yuza tuzilishini hamda g‘ovaklik darajasini o‘rganish;

ion selektiv materiallarning sirt yuza tuzilishini hamda g'ovaklik darajasini o'rganish;

ishqoriy va ishqoriy yer metallar ionlarini keng pH oralig'ida aniqlaydigan yuqori unumdorlik, sezgirlik, selektivlikka ega ISE larni yaratish;

yaratilgan ISE lar yordamida Mg^{+2} , Ca^{2+} , Ba^{2+} va Sr^{2+} ionlarini yer osti suvlari tarkibidan aniqlashning metodikasini ishlab chiqish va statistik baholash.

Tadqiqot obyekti sifatida yer osti va yer usti suvlari, suyuq holdagi sanoat va qishloq xo'jaligi chiqindilari, metall ionlarining standart aralashmalari tanlab olingan.

Tadqiqot predmetini geteropoliatsetatlar va metall ionlaridan iborat elektrod faol materiallar va ular asosida ishlab chiqilgan ion selektiv elektrodlar tashkil etadi.

Tadqiqot usullari. Dissertatsiya ishini bajarishda potensimetriya (ionometriya), differensial termal tahlil, XRF spektrometr, IQ-spektroskopiya va skanerlovchi elektron mikroskopiya (SEM) kabi fizik-kimyoviy tadqiqot usullar majmuasidan hamda statistik usullardan foydalanilgan

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

geteropolikislotalar (dodekamolibdenofosfat, dodekavolframofosfat) asosida ishqoriy yer metallari ionlarining selektiv elektrodleri uchun yuqori sezgir membranalar sintezining optimal sharoitlari aniqlangan;

sintez qilingan Ca^{2+} -FMK, Ba^{2+} - FMK Sr^{2+} -FMK va Mg^{2+} -FMK tarkibli kompozitlarning ionofor sifatida yuqori elektroanalitik xususiyatlarga ega ekanligini isbotlagan;

elektrod foal birikmalarning tarkibi va xossalari tekshirilgan, ularning yalpi formulasi va molekulyar og'irligi aniqlangan;

ishqoriy yer metall ionlarini aniqlashda ISE larning tarkibi 32% PVX, 5% ionofor va 63% plastifikatordan iborat hamda qalinligi 0,4-0,6 mm membranalariga mos kelganda yuqori sezgirlik va selektivlikka ega bo'lishi isbotlangan;

ishlab chiqilgan ISE larning aniqlash diapazoni, qiyalik funksiyasi, javob vaqti, xizmat muddati, aniqlash chegarasi tekshirilgan va ionlarni ekspress nazorat qilish imkoniyatlari aniqlangan;

ilk bor noorganik ionlar ishtirokida Ca^{+2} , Mg^{+2} , Sr^{+2} va Ba^{+2} ionlariga nisbatan FMK asosidagi ISE larning selektivligi baholangan. Elektroaktiv birikmalar tarkibi va ular membranalarining selektivligi o'rtasidagi bog'liqlik isbotlangan;

ISE lar yordamida oqova, yer osti va yer usti suvlari tarkibida Ca^{+2} , Mg^{+2} , Sr^{+2} va Ba^{+2} ionlarini aniqlash usullari ishlab chiqilgan hamda Samarqand viloyatidagi Qo'shrabot, Pstdarg'om, Nurobod va Payariq tumanlaridagi ichimlik suvi tarkibidagi ingrediyentlar aniqlangan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

ishqoriy va ishqoriy yer metallarining FMK va kationlar asosida EFB sintezining metodikasi ishlab chiqilgan;

ISE tomonidan oqova, yer osti va yer usti suvlari tarkibidagi Ca^{+2} , Mg^{+2} , Sr^{+2} va Ba^{+2} ionlarini aniqlash uchun ISE lar taklif qilingan. Bunda aniqlash xatosi 5% dan oshmasligi isbotlangan;

tabiiy va sanoat suvlarida ishqoriy va ishqoriy yer metallar ionlarini aniqlashning o'ziga xos analitik usullari ishlab chiqilgan;

ichimlik suvi tarkibidagi ishqoriy va ishqoriy yer metallar ionlari tahlili uchun ion selektiv elektrodlar yaratilgan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi IQ-spektroskopiya, rentgenofluoressent analiz, potensimetriya, spektrofotometriya kabi tahlilning zamonaviy usullari yordamida eksperimental natijalar olinganligi bilan, shuningdek, umumiy qabul qilingan standartlar asosida o'tkazilgan, "Kiritildi-topildi" usuli bilan asoslangan. Olingan natijalar matematik statistika usullari – Student va Fisher mezonlari bilan qayta ishlab chiqilgan.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati.

Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati geteropolikislotalar asosida elektrod faol birikmalar sintezi qonuniyatlarini aniqlanishi, ishqoriy va ishqoriy yer metallar ionlari hamda FMK asosida selektiv membranalar hosil qilish uchun optimal sharoitlarni tanlanganligi, yuqori sezuvchanlik, selektivlikka ega ISE larni ishlab chiqilganligi hamda ilmiy asoslanganligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati shundan iboratki, yaratilgan ion-selektiv elektrodni o'z ichiga olgan ishlab chiqilgan usullardan Mg^{+2} hamda II analitik guruh kationlari (Ca^{+2} , Sr^{+2} va Ba^{+2}) miqdorini turli sanoat, qishloq xo'jaligi va maishiy obyektlar, ichimlik va oqova suvlari tarkibidan samarali aniqlashga xizmat qiladi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi. Ishqoriy yer metallarining tezkor nazorati uchun fosfornomolibdenli ionoforlar yordamida ion selektiv elektrodlar ishlab chiqish bo'yicha olingan natijalar asosida:

kalsiy, stronsiy va magniy selektiv elektrodlar "Muborak gazni qayta ishlash zavodi" AJ ning ekologik laboratoriyasida amaliyotiga joriy qilingan (Gazni qayta ishlash zavodi AJ ning 2023 yil 20 sentyabrdagi 819-GK-09-sonli ma'lumotnomasi). Natijada, yuqori selektivlik va sezgirlik bilan Mg^{+2} , Ca^{+2} va Sr^{+2} ionlarini aniqlash imkoniyat yaratilgan.

Ion selektiv elektrodlar "GISSARNEFTGAZ" O'zbekiston–Shveysariya qo'shma korxonasida tarkibida kalsiy, stronsiy, magniy ionlari bo'lgan obyektlar analizida amaliyotga joriy etildi ("GISSARNEFTGAZ" QKning 2023 yil 19 sentyabrdagi 755-02GNG-09-sonli ma'lumotnomasi). Natijada, suvni isitish qozonxonalariga berilayotgan suvning qattiqligini yuqori sezgirlik va ekspresslikda aniqlash imkonini bergan.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Tadqiqot natijalari 7 ta ilmiy-amaliy anjumanlarda, jumladan, 1 ta xalqaro va 6 ta milliy konferensiyalarda ma'ruza qilindi va muhokamadan o'tgan.

Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi. Dissertatsiya ishi materiallari asosida 3 ta ilmiy maqola, shu jumladan falsafa doktori (PhD) dissertatsiyalarining asosiy ilmiy natijalarini chop etish uchun O'zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasi tomonidan tavsiya etilgan 2 ta maqola respublika va 1 ta xalqaro jurnallarda chop etilgan

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya tarkibi kirish, to‘rt bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxati va ilovalardan iborat. Dissertatsiya hajmi 120 betni tashkil etgan².

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida o‘tkazilgan tadqiqotlarning dolzarbligi va zarurati haqida ma’lumot berilgan, maqsad va vazifalari shakllantirilgan, tadqiqot obyekti va predmeti aniqlangan, tadqiqotni O‘zbekiston Respublikasi fan va texnologiyalar taraqqiyotining ustuvor yo‘nalishlariga mosligi, ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon etilgan, olingan natijalarning ilmiy va amaliy ahamiyati, ularning amaliyotga tatbiq qilinishi ochib berilgan va chop etilgan ishlar hamda dissertatsiya tuzilishi bo‘yicha ma’lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning “Ion selektiv suyuq membranali elektrodlar: zamonaviy holati, tendensiyalari, istiqbollari” deb nomlangan birinchi bobi adabiyotlar sharhiga bag‘ishlangan bo‘lib, unda ISE lar yordamida kationlar va anionlarni aniqlash. Anion-selektiv elektrodlar. Kation - selektiv elektrodlar. Ion-selektiv elektrodlarning selektivligini boshqarish yo‘llari, ion selektiv elektrodlarning membranalarini o‘zgartirish uchun ionli suyuqliklarni qo‘llash bo‘yicha ma’lumotlar tahlil qilingan. Adabiyotlarning tahlili asosida tadqiqotning maqsadi, vazifalari va obyekti tanlangan.

Dissertatsiyaning “Ishqoriy yer metallarining tezkor nazorati uchun fosfornomolibdenli ionoforlar tarkibini ishlab chiqish va tadqiq etish” deb nomlangan ikkinchi bobida ishni bajarishda foydalanilgan ishda qo‘llaniladigan reagentlar va asboblarni to‘g‘risidagi ma’lumotlar keltirilgan, fosfornomolibden kislotaning (FMK) sintezi va tadqiqi FMK asosida EFB (ionoforlar) olish usullari va tadqiq qilish natijalari tavsiflangan. Tajribalardagi FMK ning uch asosligini hisobga olgan holda uning suvli eritmasiga metall xloridning suvli eritmasini 1:3 nisbati eritmadagi tuzining bir oz ortiqcha miqdori bilan qo‘shildi.

Tajribalar davomida FMK va metall tuzlarining 0,1 M standart eritmalaridan foydalanildi. 1-jadvalda ishqoriy yer metallari va FMK asosida o‘tkazilgan EFB sintezi natijalari keltirilgan.

1-jadval.

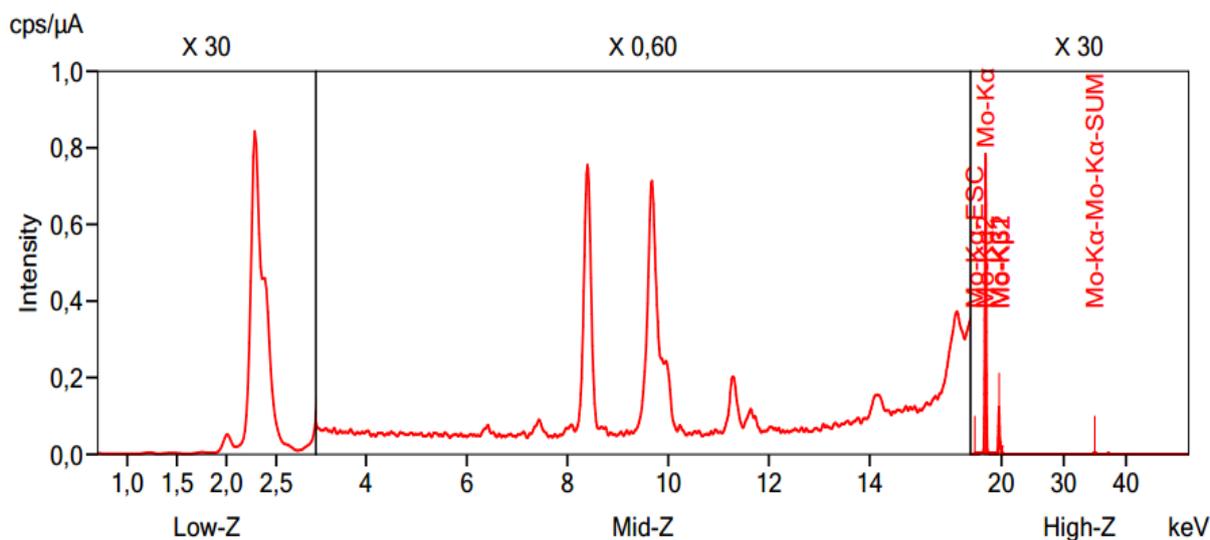
Ishqoriy yer metall tuzlari va FMK asosida EFB sintezi natijalari

EFB tarkibi	0,1M H ₃ PMO ₁₂ O ₄₀ ning hajmi	0,1 M tuz eritmasi		EFB ning unumi	
		tarkibi	hajmi	g	%
Ca ₃ ([PMO ₁₂ O ₄₀]) ₂	53,1	CaCl ₂		9,8496	98,5
Mg ₃ ([PMO ₁₂ O ₄₀]) ₂	53,8	MgCl ₂	80,7	9,7781	97,8
Sr ₃ ([PMO ₁₂ O ₄₀]) ₂	52,8	SrCl ₂	76,3	9,8097	98,1
Ba ₃ ([PMO ₁₂ O ₄₀]) ₂	51,6	BaCl ₂	154,7	9,9211	99,2

² Kimyo fanlari doktori, prof. E.Abduraxmanovga dissertatsiya ishi bajarilishi davomida bergan ilmiy maslahatlari uchun minnatdorlik bildirdi.

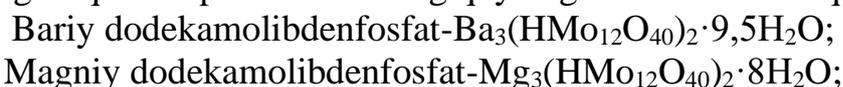
Fosfornomolibden kislota va metall tuzlari asosida ISE uchun EFB sintezi dissertatsiyaning 2-bobida keltirilgan usulda amalga oshirildi. Sintez qilingan elektrod aktiv birikmalarning element tarkibini aniqlash uchun rentgen-flyuoesent, fotokolorimetrik va gravimetrik analiz usullaridan foydalanildi. Bunda olingan natijalar nazariy hisoblash natijalariga to‘liq mos keladi. EFB ning rentgen-flyuoesent analizi Rigaku NEX-DE spektrometrida o‘tkazildi va bunda namuna tarkibidan molibden, fosfor va ba’zi katta atom massasiga ega metallar aniqlangan. Olingan $\text{Ca}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$ tarkibli EFB ning spektri 1-rasmda keltirilgan.

Olingan EFB dagi metall ionlarining miqdori gravimetrik, fotokolorimetrik va kompleksometrik usullar bilan aniqlandi.



1-rasm. Energiya dispersli rentgen-flyuoesent spektrometr yordamida olingan $\text{Ca}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$ tarkibga ega EFB spektri.

Sintez qilingan dodekamolibdafosfatlar tarkibidagi adsorbsiyalangan namlik va kristallogidrat miqdorini aniqlashda termogravimetrik va namunalarni turli haroratlarda doimiy massagacha qizdirish usulidan foydalanildi. Barcha sintez qilingan namunalarni termogravimetrik analizida asosan 2 ta sakrash kuzatilgan bo‘lib ulardan birinchisi 95-105°C ga ikkinchisi esa 110-125°C ga to‘g‘ri keladi. Tajribalarda barcha namunalar 105 va 125°C haroratlarda doimiy vaznga kelguncha qiqdirildi. Tekshirish uchun ≈ 1 gramm namuna analitik tarozida 0,0001 g aniqlikda tortib olindi. Sintez qilingan metall dodekamolibdenfosfatlari namunalari og‘irligining 105°C haroratda doimiy og‘irlik qiymatigacha kamayishi boshlang‘ich namuna og‘irligining 2,5-3,5 % ini tashkil etdi. Termogravimetrik analizda ikkinchi sakrash (massaning o‘zgarishi) 10-125°C oralig‘ida kuzatildi. Sintez qilingan dodekamolibdenfosfatlarini 125°C da issiqlik bilan ishlov berishda olingan natijalardan sintez qilingan elektrod faol birikmaning bir moliga mos keladigan suvning miqdori topildi va ularning quyidagi formulari aniqlandi:

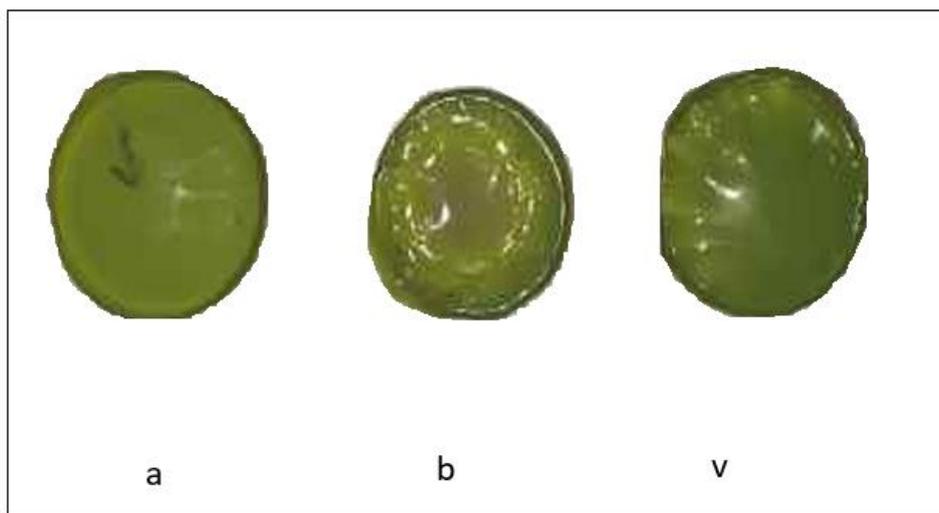


Kalsiy dodekamolibdenfosfat $\text{Ca}_3(\text{HMo}_{12}\text{O}_{40})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;

Stronsiy dodekamolibdenfosfat $\text{Sr}_3(\text{HMo}_{12}\text{O}_{40})_2 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$.

Ca, Sr, Mg va Ba ionlarining ion selektiv elektrodi uchun membrana kompozitsiyalarini ishlab chiqish va o'rganish. Ishda sintez qilib olingan ISE ning membranasi plastifitsirlangan polimer plyonka (matritsa) bo'lib, unga tegishli ionofor birikma kiritilgan. Ionofor sifatida EFB va metall xloridi asosida sintez qilingan elektrod faol birikmalardan foydalanilgan. Polimer matritsasi polivinilxlorid (PVX) va plastifikator dioktilftalat (DOF) ni tetragidrofuran (TGF) da eritib tayyorlangan. Olingan plyonka tarkibidagi EFB membrana massasining 5 % ini tashkil etadi. PVX-plastifikatorning nisbati og'irligi bo'yicha 1:2 ga teng.

Membranani olish uchun 20 ml hajmli byuksda tarkibi 32 % PVX kukuni, 5 % ionofor va 63 % plastifikator aralashmasi tetragidrofuranda eritildi. Eritma diametri 10 sm bo'lgan Petri kosachasiga yoki balandligi taxminan 2 sm va diametri 4-4,5 sm bo'lgan dumaloq teflon silindrlarga quyiladi va TGF to'liq bug'lanib ketguncha (24 soatga) qoldirildi. Natijada 0,3-0,5 mm qalinlikdagi elastik shaffof membrana hosil bo'ldi. Keyin kerakli o'lchamdagi disklar elastik plyonkadan (membranadan) kesilib, PVX naylarining uchlariga TGF dagi PVX ning yopishqoq eritmasi bo'lgan yelim bilan yopishtirildi. Olingan: $\text{Sr}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2$, $\text{Mg}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2$, $\text{Ba}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2$ tarkibli plyonkalarining ko'rinishi 2-rasmda keltirilgan.



2-rasm. Mg (a), Sr (b) va Ba (v) selektiv elektrod uchun membranalarning ko'rinishi.

Ishlab chiqiladigan ISE lar aniqlanayotgan ionlarga nisbatan yuqori sezgirlik va selektivlik, elektrod funksiyalarining keng oralig'i, minimal javob vaqti va maksimal ishlash muddati kabi ko'rsatkichlarga ega bo'lishi kerak. Elektrodning sezgirligi ionni aniqlashning minimal chegarasi deb ataladigan qiymat bilan tavsiflanadi, selektivligi esa elektrod kamroq sezgir bo'lgan boshqa ionlar ishtirokida ionlarni aniqlash imkoniyati mavjudligini anglatadi. Tajribalar davomida ishlab chiqiladigan ISE larning ko'rsatkichlarini aniqlash uchun ularning 5 tadan tajribaviy namunalari tayyorlandi. Ishlab chiqilgan ion selektiv elektrodning ko'rinishi 3-rasmda keltirilgan.



3-rasm. Kalsiy (1), stronsiy (2) va magniy (3) selektiv elektrodning tashqi ko‘rinishi.

“Ishqoriy yer metall ionlarini aniqlovchi ISE larni ishlab chiqish va ularning elektrokimyoviy ko‘rsatkichlarini aniqlash” deb nomlangan uchinchi bobda ISE larning ko‘rsatkichlarini tekshirish 25°C da konsentratsiyasi 10^{-2} mol/l bo‘lgan eritmalarda olib borildi.

Dastlabki tekshirish natijasida aniqlangan elektrod potentsiali qiymatlari 2 jadvalda ko‘rsatilgan.

2-jadval.

Turli ionoforli ISE larning 10^{-2} mol/l konsentratsiyali ishqoriy yer metall ioniga mos signal qiymatlari ($n=5$, $P=0,95$, $C_{\text{ion}}=10^{-2}$ mol/l)

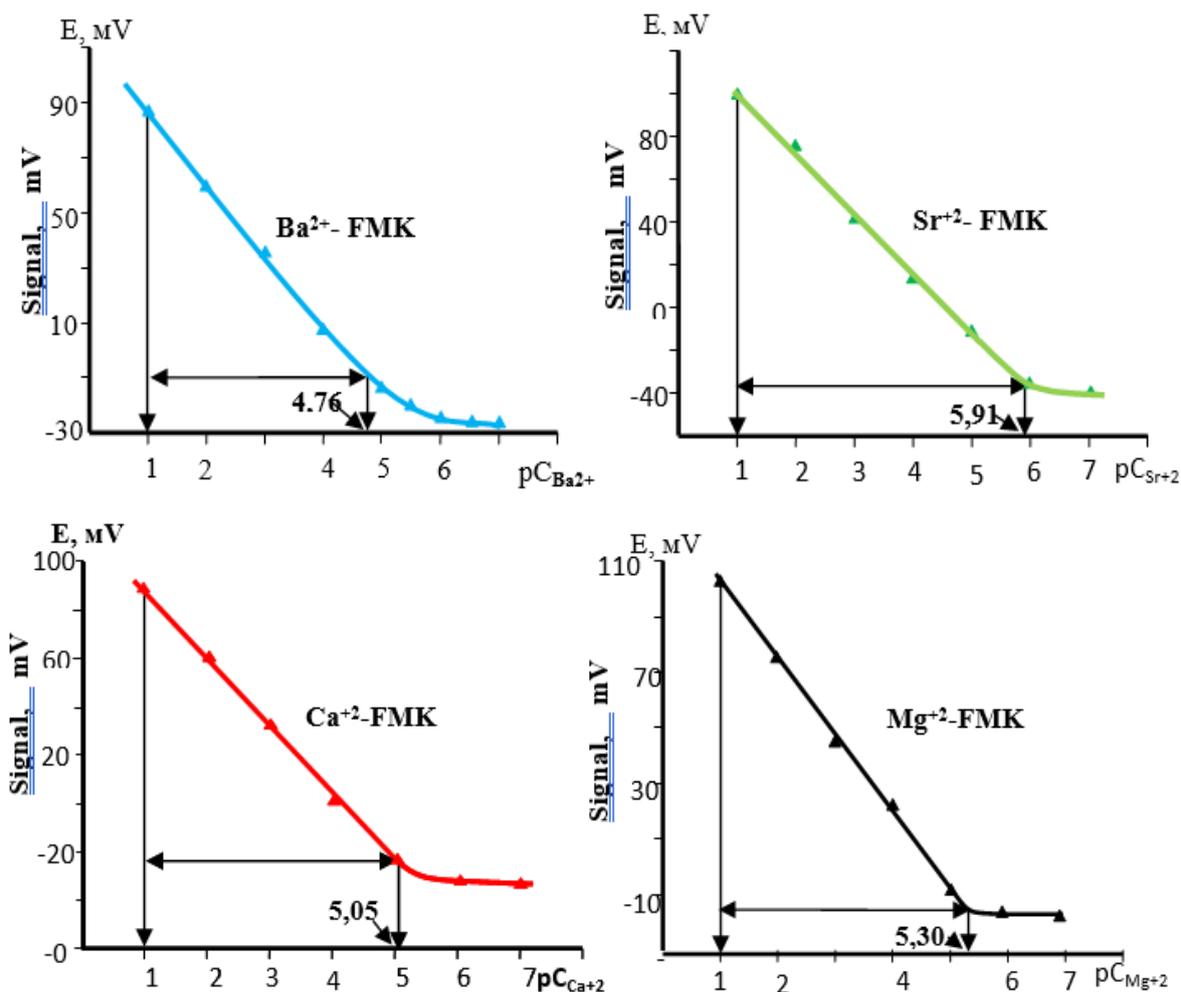
T/r	ISM tarkibi	Aniqlanadigan ion	Aniqlanadigan ionga mos elektrodning signali, E, mV		
			$x \pm \Delta x$	S	$Sr10^2$
1	Ca^{2+} -FMK	Ca^{2+}	$60,4 \pm 0,2$	0,2	0,33
2	Ba^{2+} -FMK	Ba^{2+}	$60,8 \pm 0,5$	0,5	0,83
3	Sr^{2+} -FMK	Sr^{2+}	$71,3 \pm 0,6$	0,6	0,85
4	Mg^{2+} -FMK	Mg^{2+}	$73,1 \pm 0,7$	0,7	0,96

2-jadvaldan ishlab chiqilgan ISE larning tegishli metall ionlarining 10^{-2} mol/l konsentratsiyalariga mos signal qiymatlari 60-73 mV ga teng bo‘lib, bir xil konsentratsiyali ionlarga mos keluvchi signalning eng katta qiymati Mg^{2+} -FMK tarkibli ISE ga xos ekanligini ko‘rishimiz mumkin. Ishni bajarish davomida turli ishqoriy-yer metall ionlari uchun yuqori sezgir va selektiv elektrodlar ishlab chiqarish maqsadida TFB, TBA, FMK, FMK asosida olingan ionoforlarning xossalari Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} va Mg^{2+} ionlarning 10^{-1} – 10^{-3} mol/l konsentratsiyali eritmalarida o‘rganildi.

Ushbu tadqiqot natijalari ishqoriy yer metall ionlari uchun sezgirligi eng yuqori bo‘lgan elektrod Ca^{2+} - FMK, Ba^{2+} - FMK, Sr^{2+} - FMK va Mg^{2+} -FMK tarkibli ionoforlar asosida ishlab chiqilgan elektrodga mos kelishini ko‘rsatdi. Shu sababli ishqoriy yer metallar ionlarini aniqlash bo‘yicha o‘tkazilgan keyingi

barcha tajribalarda Ca^{2+} - FMK, Ba^{2+} - FMK, Sr^{2+} - FMK va Mg^{2+} - FMK asosida ishlab chiqilgan ISE larning xossalari o'rganildi.

Elektrod funksiyasining bajarilish intervali (Nernst mintaqasi) tekshiriladigan ionning ishlab chiqilgan elektrodi yordamida aniqlash diapazonida signalning konsentratsiyaga bog'liqligini to'g'ri chiziqli oralig'idan iborat. Ishlab chiqilgan ISE lar signalining eritmada aniqlanuvchi ion konsentratsiyasiga bog'liqligi 4-rasmlarda keltirilgan bo'lib, undan ishlab chiqilgan elektrodlar ionofor tarkibiga mos ravishda ishqoriy yer metall ionlarini konsentratsiyaning 10^{-1} mol/l dan quyidagi qiymatlargacha aniqlash imkoniyatlariga ega ekanligini ko'ramiz.

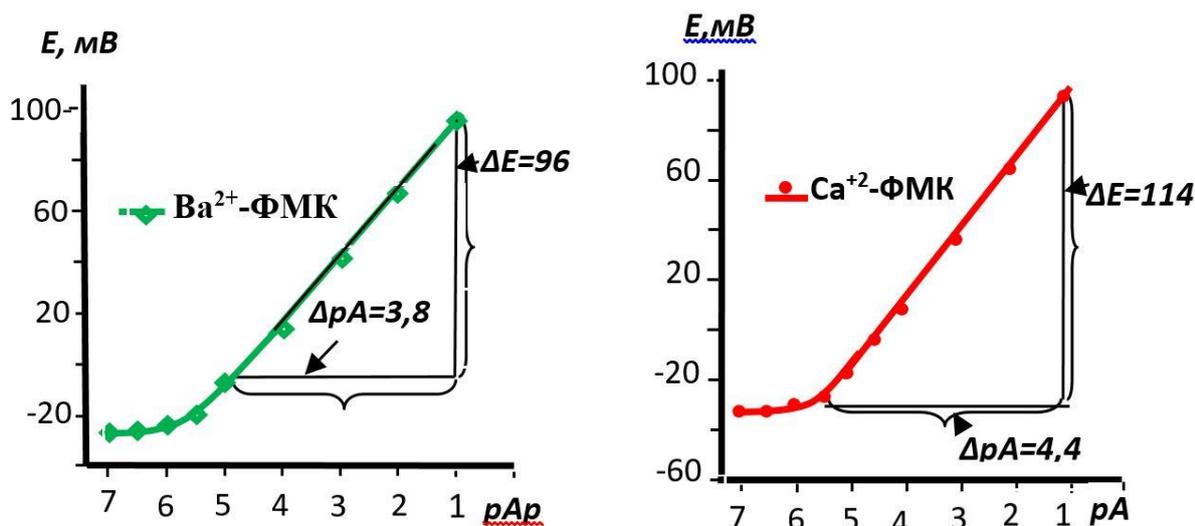


4-rasm. Ishqoriy yer metallari ionlarini aniqlovchi metall ion va FMK asosida ishlab chiqilgan ISE ning elektrod funksiyasini bajarilish intervali.

4-rasmda keltirilgan natijalardan FMK asosida ishlab chiqilgan ISE ning elektrod funksiyasining bajarilish intervali pC_A ning qiymati mos ravishda: Ba^{2+} -FMK uchun 4,76 mol/l; Sr^{2+} -FMK uchun 5,91 mol/l; Ba^{2+} -FMK uchun 5,05 mol/l va Mg^{2+} -FMK uchun 5,30 mol/l. ga mos kelishini ko'ramiz. Bunda elektrod funksiyasining to'g'ri chiziqli diapazonining eng past qiymati (5,91 mol/l) Sr^{2+} -FMK tarkibli membrana asosida ishlab chiqilgan ISE ga mos kelishi kuzatildi. ISE ning xarakterlovchi asosiy ko'rsatkichlaridan yana biri bu uning elektrod funksiyasining tikligi (qiyaligi)dir.

Elektrod funksiyasining tikligi (qiyaligi). Ishqoriy yer metall ionlariga selektiv elektrod funksiyasidan ($\Delta E=X$)ga, ($\Delta pA=U$) ga teng ekanligini bilgan holda uning qiyaligini: $K=X/U$, (3.11) bo'yicha hisoblab topamiz. Nernst koeffitsiyentiga ko'ra ikki valentli ionlarda nazariy hisoblangan qiyalik qiymati 29 mV ga teng. Elektrod funksiyasining qiyalik foizi: $A\% = K/29 \cdot 100$ (3.12) tenglama bo'yicha aniqlanadi.

Bariy va kalsiy saqlagan memranalar asosida ishlab chiqilgan elektrodlar uchun elektrod funksiyasining qiyaligini o'rganish natijalari 5-rasmda keltirilgan.



5-rasm. Ba^{2+} -FMK va Ca^{2+} -FMK tarkibli ISE lar uchun elektrod funksiyasining qiyaligi.

Ba^{2+} -FMK uchun $\Delta E/\Delta pA = 96/3,8 = 25,3$. Qiyalik foizi $(25,3/29)100 = 87,2$ va Ca^{2+} -FMK uchun $114/4,4 = 25,9$. Qiyalik foizi $(25,9/29)100 = 89,3$

ISE lar uchun elektrod funksiyasining qiyaligini konsentratsiyasi 10^{-2} mol/l bo'lgan eritma misolida aniqlash natijalar 3-jadvalda keltirilgan.

3-jadval.

Ishlab chiqilgan ISE larni tegishli ionlarga mos keluvchi elektrod funksiyasining qiyalik kattaligi qiymatlari ($n=5, P=0,95$)

T/r	Ionofor tarkibi	Aniqlanuvchi ion	Elektrod funksiyasining qiyalik kattaligi qiymati ($x \pm \Delta x$), mV	Elektrod funksiyasining qiyalik foizi qiymati ($x \pm \Delta x$), %
1.	Ba^{2+} -FMK	Ba^{2+}	$25,0 \pm 0,1$	$87,2 \pm 0,3$
2.	Ca^{2+} -FMK	Ca^{2+}	$25,9 \pm 0,3$	$89,3 \pm 0,6$
3.	Sr^{2+} -FMK	Sr^{2+}	$27,4 \pm 0,2$	$94,4 \pm 0,5$
4.	Mg^{2+} -FMK	Mg^{2+}	$26,2 \pm 0,3$	$90,3 \pm 0,7$

Jadvaldan elektrod funksiyasining qiyalik kattaligi qiymatining 90,3% ga teng eng yuqori ko'rsatkichi Mg^{2+} -FMK ga va shu funksiyaning eng past 87,2 % ga teng qiymati Ba^{2+} -FMK ga mos kelishini ko'ramiz.

Potensial aniqlovchi ionni aniqlash chegarasi ($C_{min,p}$) - berilgan ISE yordamida berilgan ishonchlilik bilan aniqlangan ionning minimal konsentratsiyasi. $C_{min,p}$ ni aniqlash uchun E-pA bog'liqlikning chiziqli kesimlari ekstrapolyatsiya qilinadi. Olingan kesishish nuqtasi absissa o'qi bo'yicha $-\lg C_{min,p}$ qiymatiga mos keladi. ISE lar yordamida tegishli ionlarni aniqlashning quyi chegarasini aniqlash natijalari 4-jadvalda keltirilgan.

4-jadval.

Ishlab chiqilgan ionoforlar asosida tayyorlangan ISE-lar ishqoriy yer metall ionlarini aniqlashining quyi chegarasi

t/r	Ionofor tarkibi	Aniqlanadigan ion	Aniqlanadigan ionning eng past chegarasi	
			$x \pm \Delta x$	$Sr10^2$
1	Ca^{2+} -FMK	Ca^{2+}	$5,6 \pm 0,2$	2,87
2	Ba^{2+} -FMK	Ba^{2+}	$5,7 \pm 0,1$	1,41
3	Sr^{2+} -FMK	Sr^{2+}	$5,5 \pm 0,3$	2,39
4	Mg^{2+} -FMK	Mg^{2+}	$5,0 \pm 0,1$	1,61

Selektivlik koeffitsiyenti (K_A, B) elektrodning begona ionlar ishtirokida ishlash imkoniyatini ko'rsatauvchi kattalik. Ishda qo'llanilgan xalaqit qiluvchi ionning doimiy konsentratsiyasi usuliga ko'ra selektivlik koeffitsiyentini aniqlash uchun asosiy ionning konsentratsiyasi 10^{-6} dan 10^{-1} mol/l gacha o'zgaradigan qator eritmalari tayyorlanadi. Bunda xalaqit qiluvchi ionning barcha holatda o'zgaras - 10^{-3} mol/l holida saqlandi.

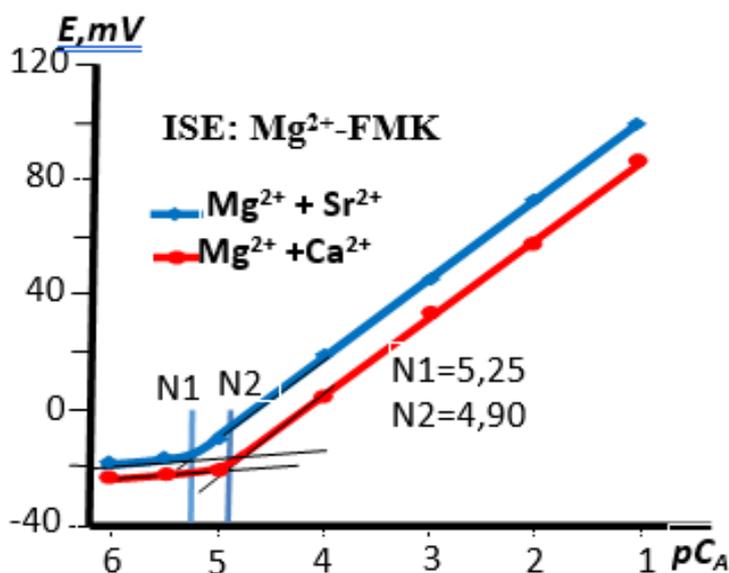
ISE ning xalaqit qiluvchi ionga nisbatan selektivlik koeffitsiyenti EYuK xalaqit qiluvchi ionning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmasdan qolgan nuqtada (rasm 5) aniqlanadigan ionning minimal konsentratsiyasini xalaqit qiluvchi ion konsentratsiyasiga nisbati sifatida aniqlanadi:

$$K_{A/B} = C_A / C_B \quad (1)$$

bu yerda C_A -aniqlanadigan ionni N nuqtadagi konsentratsiyasi, mol/l; C_B -xalaqit qiluvchi ionning konsentratsiyasi (10^{-3} mol/l). Mg^{2+} -FMK membranali ISE signalining aniqlanadigan ion bilan mavjud bo'luvchi bo'lgan xalaqit qiluvchi qo'shimchalar Sr^{2+} va Ca^{2+} ishtirokida eritmadagi Mg^{2+} miqdoriga bog'liqligini o'rganish natijalari 6-rasmda keltirilgan.

Keltirilgan natijalardan ishlab chiqilgan elektrodlar xalaqit qiluvchi komponentlar ishtirokida asosiy komponentni yuqori selektivlikda aniqlashini ko'ramiz.

Ishlab chiqilgan barcha ISE larning selektivlik koeffitsiyentlarini aniqlash natijalari ularni xalaqit qiluvchi komponentlar ishtirokida asosiy komponentga nisbatan yuqori selektivlikni ta'minlashini ko'rsatdi. Shunday qilib, ishlab chiqilgan elektrodlar ishqoriy yer metallarini suvli eritmalaridan aniqlash jarayonida yuqori sezgirli va selektivligi bilan xarakterlanadi.



6-rasm. Mg²⁺-FMK membranali ISE signalining Sr²⁺ va Ca²⁺ ionlari ishtirokida eritmadagi Mg²⁺ ioni konsentratsiyasiga bog'liqligi.

Ionselektiv elektrod sezgirligiga haroratning ta'siri. ISE ning sezgirligi va ekspressligi tajriba haroratiga bog'liq. Ion selektiv materialning optimal harorati elektrodning aniqlanadigan ionga nisbatan maksimal sezgirligi bilan belgilanadi. ISE sezgirligini haroratga bog'liqligini o'rganish 5,0°C dan 50,0°C gacha oralig'ida 5,0°C farq bilan amalga oshirildi. Barcha tajribalar ($C_{Mg^{2+}}=10^{-3}$ mol/l da) 5 martadan takrorlandi va o'tkazilgan tadqiqot natijalari 5-jadvalda keltirilgan.

5-jadval.

Mg²⁺-FMK elektrodi signalining haroratga bog'liqligi

Tajriba harorati, °C	Signal, mV		
	$x \pm \Delta x$,	S	Sr · 10 ²
5	43,2 ± 0,5	0,42	0,98
10	44,2 ± 1,0	0,85	1,92
20	44,6 ± 0,5	0,42	0,95
30	44,4 ± 0,4	0,34	0,77
40	44,3 ± 0,8	0,68	1,52
45	45,9 ± 1,0	0,85	1,88

Signalni haroratga bog'liqligini o'rganish natijalaridan 10,0-40,0°C diapazonida ISE lar yordamida ionlarni aniqlashda signalning barqarorligini ta'minlanishi kuzatildi. Mg²⁺ ni aniqlovchi ISE ning signalini haroratga bog'liqligi 5-jadvalda keltirilgan. Demak haroratning 10,0 -40,0°C oralig'ida ishlab chiqilgan ISE ruxsat etilgan xato diapazonida tegishli ionlarni aniqlashga imkon beradi.

Ionselektiv elektrodning dinamik kattaliklarini aniqlash. Elektrodning dinamik xususiyatlarini tekshirish uning o'tish vaqtlarini (tayyorlik, signalning maksimal qiymatiga erishish va boshlang'ich-nol nuqtaga qaytish) o'rganishni o'z ichiga oladi.

Tarkibida 10⁻² mol/l aniqlanadigan ion bo'lgan eritmalarda parallel ravishda

beshta ISE larda olib borildi. Tajribalar ishlab chiqilgan elektrodlar uchun signalning boshlanish vaqti ($t_{0,1}$) 9-12 s, doimiy vaqt ($t_{0,65}$) 32-53 s dan oshmaydi va ko'rsatkichlarni belgilash vaqti ($t_{0,9}$) 42-70 s, jami o'lchash vaqti (t_p) 53-88 s ga yetishini ko'rsatdi. Ushbu ma'lumot ishlab chiqilgan elektrod yordamida ionni ekspress aniqlash imkoniyati mavjudligini tasdiqlaydi.

Elektrodning ishlash muddati. ISE ning ishlash muddatini aniqlash Ca^{2+} selektiv elektrod misolida ko'rib chiqildi. Buning uchun turli konsentratsiyali $CaCl_2$ eritmalaridagi potentsiallar uzoq vaqt davomida (taxminan 1,5 oy) qayd etib borildi. Bu vaqt ichida funksiyaning qiyaligi Ca^{2+} uchun 25,1 mV/pC dan 23,8 mV/pS gacha kamaydi.

Ionselektiv elektrodlar signalining takrorlanuvchanligi va barqarorligi. Takrorlanuvchanlik va barqarorlik elektrod sezgir elementi sifatida qo'llaniladigan materialni baholovchi asosiy ko'rsatkichlardan biridir. Bizning ishimizda PVX+(metall ioni-FMK) asosidagi elektrod signalining takrorlanuvchanligi tarkibida 10^{-2} mol/l kalsiy ioni bo'lgan eritmalarda o'rganildi. O'tkazilgan ikki oylik tajribalarda ishlab chiqilgan ISE larning signali sezilarli darajada o'zgarishga uchramadi. Masalan, tajriba boshida Ba^{+2} -FMK ning signalini 60,8 dan 59,9 mV gacha pasayishi kuzatildi va qolgan vaqt davomida signal yo'l qo'yilishi mumkin bo'lgan xato chegarasida barqaror saqlandi. O'rganilgan vaqt oralig'i uchun elektrod signalining maksimal chetlanishi (Δt_g) 0,9 ga teng (6-jadval).

6-jadval

Ba^{+2} -FMK asosidagi elektrod signalining maksimal chetlanishi.

Elektrod	$U_{max,}$ mV	$U_{min,}$ mV	Δt_g	GOST bo'yicha
$S_{Ba^{+2}} = 10^{-2}$ mol/l	60,8	59,9	0,9	5,0

Shunday qilib, o'tkazilgan tajribalar ishlab chiqilgan elektrod signalining barqaror va takrorlanuvchanligini ko'rsatadi. Demak, ushbu elektrod xona haroratida Ba^{+2} konsentratsiyasini takroriy aniqlash uchun uzoq vaqt davomida ishlatilishi mumkin.

Ishlab chiqilgan ion selektiv elektrodning tabiiy suvlar va boshqa analiz obyektlari tarkibidagi ishqoriy yer metallari ionlarini aniqlashda qo'llanilishi deb nomlangan to'rtinchi bobda daryo va ko'l suvlarida kalsiy miqdori ko'p hollarda 10 dan 100 mg/dm³ gacha o'zgaradi. Baliqchilik suv havzalari suvida kalsiyning ruxsat etilgan maksimal konsentratsiyasi (REM) 180 mg/dm³ ni tashkil qiladi, ichimlik suvi havzalari uchun REM o'rnatilmagan.

Yer osti va yer usti suvlari tarkibidan kalsiy va magniy ionlarining miqdorini aniqlashda kimyoviy (trilon-B bilan titrlash), potentsiometrik va alanga fotometrik usullari qo'llaniladi.

Obyektlar tarkibidagi kalsiy, magniy, bariy va stronsiy ionlarining miqdorini ionometrik va kimyoviy usullarda aniqlash uchun analitik namunalar Samarqand viloyatining Nurobod, Qo'shrabot, Pastdarg'om, Urgut va Payariq tumanlari hududlarida joylashgan qishloqlarning yer osti quduq va artezian suvlari hamda ariq suvlaridan olindi. Yer osti suvlarining chuqurliklari 20 metrdan 750 metrgacha bo'lib, ulardan analitik namunalar yilning turli fasllarida olingan. Yer osti va yer usti suvlari tarkibidan ishqoriy yer metallari miqdorini ISE yordamida aniqlash

natijalari kimyoviy usullarda olingan natijalarga xato chegarasida mos keladi. 7-jadvalda Qo'shrabot tumani Changal qishlog'i quduq suvidan ishqoriy yer metallarini aniqlash natijalari keltirilgan.

7-jadval

Qo'shrabot tumani quduq suvi tarkibini tekshirish natijalari.

ISE membranasi tarkibi	ion	Ionning aniqlangan miqdori, mg/l		
		$x \pm \Delta x$	S	Sr10 ²
Ca ²⁺ -FMK	Ca ²⁺	37,21±0,05	0,041	0,11
Mg ²⁺ -MK	Mg ²⁺	16,30±0,02	0,016	0,10
Ba ²⁺ -FMK	Ba ²⁺	0,03±0,01	0,008	6,82
Sr ²⁺ -FMK	Sr ²⁺	0,22±0,01	0,008	3,66

Jadvaldan quduq suvi tarkibidagi kalsiy ionlarining miqdori boshqa ishqoriy yer metall ionlari miqdoridan ancha yuqori bo'lib 37,21 mg/l ni tashkil etishini ko'rishimiz mumkin. Xuddi shunday FMK asosida ishlab chiqilgan Mg²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ selektiv elektrodlardan foydalanib olingan tajriba natijalari. Shu ionlarning quduq suvidagi miqdori REM qiymatlaridan yuqori emasligini ko'rsatdi.

8-jadvaldagi Samarqand viloyati Qo'shrabot, Payariq, Nurobod, Pastdarg'om tumanlari aholi punktlaridan olingan ichimlik suvlari tarkibidagi kalsiy va magniy ionlarini aniqlash natijalaridan kalsiyning eng yuqori miqdori (41,36 mg/l) Nurobod suvida, magniyning eng yuqori miqdori (24,21mg/l) Qorayantoq suvida mavjudligini ko'ramiz.

8-jadval.

Samarqand viloyatining turli aholi punktlaridan olingan ichimlik suvlari tarkibidan kalsiy va magniy ionlarini aniqlash natijalari (n=5, P=0.95).

Tekshirilgan suv manbasi manzili	Suvdagi ionning aniqlangan miqdori, mg/l					
	Kalsiy			Magniy		
	$x \pm \Delta x$	S	Sr10 ²	$x \pm \Delta x$	S	Sr 10 ²
Qo'tirbuloq	27,90±0,03	0,024	0,09	13,00±0,01	0,008	0,06
Oqqo'rg'on	31,15±0,05	0,041	0,13	8,90±0,01	0,008	0,09
Chimboyobod	40,89±0,03	0,024	0,06	19,70±0,02	0,016	0,08
Nurobod	41,36±0,04	0,032	0,08	19,20±0,02	0,016	0,08
Qorayantoq-1	39,21±0,05	0,041	0,11	23,16±0,03	0,022	0,09
Qorayantoq-2	37,13±0,05	0,041	0,11	24,21±0,01	0,009	0,03
Mirzadagal	40,81±0,06	0,048	0,12	22,31±0,02	0,016	0,07

Ishlab chiqilgan elektrodlarni analizning keng qo'llaniladigan usullari bilan solishtirish maqsadida vodaprovod suvi tarkibidan kalsiy va magniy ionlarining miqdori kimyoviy (kompleksonometrik titrlash), elektrokimyoviy (ishlab chiqilgan ISE yordamida) va alanga fotometrik usullarida o'tkazildi. 9- jadvalda vodaprovod suvi tarkibidan kalsiy va magniy ionlari miqdorini turli usullarda aniqlash natijalari keltirilgan.

9-jadval.

Vodaprovod suvi tarkibidan kalsiy va magniy ionlarini turli usullarda aniqlash natijalari (n=5, P= 0,95)

Aniqlanadigan ion	Aniqlanadigan ionning miqdori, mg/l								
	Kimyoviy usul			Elektrokimyoviy usul – ISE			Alanga fotometrik usul		
	x±Δx	S	Sr10 ²	x±Δx	S	Sr10 ²	x±Δx	S	Sr10 ²
Ca ²⁺	34,97±0,3	0,241	0,69	34,18±0,3	0,161	0,46	35,23±0,3	0,241	0,69
Mg ²⁺	16,23±0,1	0,085	0,49	16,02±0,2	0,081	0,49	16,63±0,1	0,089	0,50

Jadvaldan ishlab chiqilgan elektrodni o‘z ko‘rsatkichlari bo‘yicha zamonaviy optik va titrimetrik usullardan qolishmasligini ko‘ramiz. Jadvalda keltirilgan miqdoriy aniqlash natijalari har 3 ta usulda ham bir-biriga mos keladi. Natijalarning ishonchlilik oralig‘i va nisbiy standart chetlanish qiymatlari ham ruxsat etilgan me‘yor darajasiga mos keladi.

Quyidagi 10-jadvalda esa ba‘zi sabzavot mahsulotlari tarkibidagi kalsiy va magniy ionlari miqdorini FMK asosidagi kalsiy va magniy selektiv elektrodlar yordamida ionometrik aniqlash natijalari keltirilgan.

10-jadval.

Sabzavotlar va poliz ekinlari tarkibidagi Ca²⁺ va Mg²⁺ miqdorini Ca²⁺-FMK va Mg²⁺-FMK tarkibli ISE lar yordamida aniqlash natijalari (n=3, P=0.95)

T/r	Aniqlanadigan ion	Ionning aniqlangan miqdori, mg/l					
		Kalsiy			Magniy		
		x±Δx	S	Sr10 ²	x±Δx	S	Sr10 ²
1	Karam	50.06±0,06	0,048	0,10	16.24±0,02	0,016	0,11
2	Kartoshka	11.7±0,01	0,008	0,07	22.6±0,02	0,016	0,07
3	Sabzi(sariq)	49.2±0,05	0,040	0,08	35.4±0,04	0,032	0,09
4	Sabzi(qizil)	52,4±0,04	0,032	0,06	37,6±0,05	0,04	0,11
5	Bodring	23.7±0,03	0,024	0,1	19.9±0,03	0,024	0,12
6	Piyoz	34,97±0,05	0,04	0,11	16.23±0,01	0,008	0,05
7	Qovun	17.7±0,03	0,024	0,14	13.6±0,02	0,016	0,12
8	Tarvuz	21.2±0,04	0,032	0,15	28.4±0,03	0,024	0,08
9	Lavlagi	38.7±0,03	0,024	0,06	29.9±0,02	0,016	0,05
10	Pomidor	16.7±0,01	0,008	0,05	23.9±0,02	0,016	0,07

10-jadvalda keltirilgan natijalardan Ca²⁺-FMK va Mg²⁺-FMK tarkibli ISE larni qishloq xo‘jaligi mahsulotlari tarkibining nazoratida qo‘llab, ularning tarkibidan kalsiy va magniy ionlarini yuqori aniqlikda ekspress aniqlashda ishlatish imkoniyatlarini ko‘rsatadi.

Shunday qilib, ishlab chiqilgan ISE lar turli obyektlar tarkibidan ishqoriy yer metallari ionlari miqdorini analitik nazoratida keng qo‘llanilishi mumkin.

XULOSALAR

1. Plastifitsirlangan ISE membranalarida ionofor sifatida qo'llaniladigan bir qator geteropolibirikmalarining elektrokimyoviy xususiyatlari o'rganildi va ularning suvli muhitdagi ishqoriy yer metall ionlariga selektivligi va sezgirligi aniqlandi.

2. Ishqoriy yer metallari va fosfornomolibden kislotasi asosida kalsiy, bariy, stronsiy va magniy ionlari uchun ionoforlar sintez qilindi va ularning elektrokimyoviy tavsiflari o'rganildi.

3. Ionoforlardagi komponentlarning optimal nisbati tanlangan. Ishqoriy yer metallari uchun ionoforlarning tarkibi, sirt yuza tuzilishini hamda g'ovaklik darajasi termogravimetriya, element tahlili, IQ spektroskopiyasi, rentgen flyuoessent usullari bilan tahlil qilingan.

4. O'tkazilgan tadqiqotlar natijasida aniqlangan qonuniyatlar eng yaxshi elektroanalitik xususiyatlarga ega membrana kompozitsiyalarini tanlash va ular asosida ishqoriy yer metallari ionlarini miqdoriy aniqlash uchun ISE ishlab chiqish imkonini berdi.

5. Ishqoriy yer metallarini aniqlash uchun ishlab chiqilgan ISE Samarqand viloyati tumanlari yer osti suvlari tarkibidan Mg^{+2} , Ca^{2+} , Ba^{2+} va Sr^{2+} ionlarini aniqlashda qo'llanilgan va natijada shu ionlarini aniqlash chegarasi bir tartibga pasaygan va aniqlashdagi potensial qiymatining takrorlanuvchanligi yaxshilangan.

6. Ishlab chiqilgan elektrodlarning elektroanalitik va ekspluatatsion xususiyatlari aniqlandi: potensialning chiziqli bog'liqligi intervallari. konsentratsiyalar, elektrodning qiyalik funksiyalari javob vaqti 20-60 sek, xizmat muddati, aniqlash chegaralari topildi.

7. Ishqoriy yer metallari va fosfornomolibden kislota asosidagi ISE ning Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} va Mg^{2+} ionlariga sezgir, matritsaning kristallik xususiyatlari tufayli keltirilgan ionlarga nisbatan yuqori selektivlikka ega va ISE larning adabiyotlarda keltirilgan va tijoratda mavjud ko'pchiligiga nisbatan afzalliklarga ega.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.03/30.12.2019.K.02.05 ПО
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ САМАРКАНДСКОМ
ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

**САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
ШАРОФА РАШИДОВА**

РУЗИЕВ ЖАМШИД ЭРКИНОВИЧ

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ
ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОРНОМОЛИБДАТНЫХ
ИОНОФОРОВ ДЛЯ ОПЕРАТИВНОГО МОНИТОРИНГА
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

02.00.02 – Аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Самарканд – 2024

Тема диссертации доктора философии по химическим наукам (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за номером B2023.3.PhD/K663.

Диссертация выполнена в Самаркандском государственном университете имени Шарофа Рашидова.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекском, русском, английском (резюме) размещен на веб-странице Научного совета ik-kimyo.nuu.uz) и Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziyo.net.uz).

Научный руководитель: Абдурахманов Илхом Эргашбоевич
доктор химических наук, доцент

Официалны оппоненты: Сманова Зулайхо Асаналиевна
доктор химических наук, профессор

Султанов Марат Мирзаевич
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии

Защита диссертации состоится «29» февраля 2024 г., в 13⁰⁰ часов на заседании Научного совета PhD.03/30.12.2019.K.02.05 при Самаркандском государственном университете имени Шарофа Рашидова по адресу: 140104, Самарканд, Университетский бульвар, 15, Институт Биохимии, Химический корпус, 220 кабинет. Тел.: (+99866)239-11-40, (факс: (+99866) 239-11-51; E-mail: devonxona@samdu.uz).

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Самаркандского государственного университета имени Шарофа Рашидова за № 8, с которой можно ознакомиться в ИРЦ. (Фундаментальная библиотека СамГУ). Тел.: (+99866) 239-11-51.

Автореферат диссертации разослан «21» февраля 2024 г.
(реестр протокола рассылки № _____ от «_____» _____ 2024 г.)



А.М.Насимов
Председатель разового научного по
присуждению ученой степени, совета,
д.т.н., профессор

Ж.Р.Узоков
Ученый секретарь разового научного
совета по присуждению ученой
степени, PhD

Э.Абдурахмонов
Заместитель председателя разового
научного семинара при научном
совете по присуждению учёных
степеней д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

На глобальном уровне сегодняшняя промышленность и сельское хозяйство и их быстро развивающиеся страны, имеющие подразделения контроля и анализа, требуют разработки быстрых, высокоточных, относительно простых и экономически недорогих методов мониторинга ионов металлов. Благодаря достаточной стабильности ЭАС, полученных на основе фосфорномолибдатовых кислот, обеспечивается широкий диапазон линейности функций и низкий предел обнаружения катионов. В связи с этим большое значение имеет изучение закономерностей процесса получения высокоэффективных ИСЭ на основе гетерополикислот и определение оптимальных условий. В связи с этим актуальны методы определения Ca^{+2} , Mg^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} и др. ионов из состава промышленной и фармацевтической продукции, почвенных, подземных и поверхностных вод с использованием ионселективных электродов (ИСЭ) имеющее важное научное и практическое значение.

В мире проводятся многочисленные исследования по созданию высокоэффективных электроактивных веществ (ЭАС) для ИСЭ неорганических ионов. При этом особое внимание уделяется определению закономерностей процессов синтеза электроактивных соединений, используемых для контроля состава природных и технических объектов, а также ионов, содержащих в питьевых и сточных вод, разработке селективных пленок на основе полученных соединений и созданию чувствительных электродов, определяющих ионы различных металлов

В целях развития различных отраслей химической промышленности в республике уделяется большое внимание производству и внедрению в различные отрасли народного хозяйства новых видов методов и инструментов контроля, отвечающих современным требованиям, и осуществляется ряд масштабных мероприятий в области обеспечения внутреннего рынка импортозамещающими методами и инструментами с внедрением инновационных технологий.

В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан решены такие важные задачи, как «Производство продукции с высокой добавленной стоимостью на основе глубокой переработки местного сырья, освоения новых видов продукции и технологий, обеспечения конкурентоспособности предприятий». При выполнении этих задач важное значение имеет создание и внедрение в практику современных, надежных, высокочувствительных, экономически доступных и селективных ионселективных электродов для контроля за ионами металлов в составе технологических отходов, продуктов питания, фармацевтических препаратов, подземных и поверхностных вод.

В определенной степени данное диссертационное исследование служит выполнению задач, определенных в Постановлении Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № 4947 «О Стратегии действий по

дальнейшему развитию Республики Узбекистан». и Узбекистана³ PQ-4805 Президента Республики от 12 августа 2020 года «О мерах по повышению качества непрерывного образования и научной эффективности в областях химии и биологии», PQ-4265 от 3 апреля 2019 года, решения, меры по дальнейшее реформирование химической промышленности и повышение ее инвестиционной привлекательности», Постановление № PQ-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по опережающему развитию химической промышленности Республики Узбекистан», а также другие нормативные акты, зафиксированные в правовых документах.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики. Республика науки и техники. Диссертационная работа выполнялась в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и техники в республике: VII Химическая технология и нанотехнологии.

Степень изученности проблемы. В мире особое значение имеют научные исследования по разработке и совершенствованию методов анализа для исследование состава объектов окружающей среды (почвы, воды, растений) и жидких технологических отходов. В прошлом С.И. Меренблум, Л. Сатьянараяна, Ю. Чжао, Н. Абрамовым, С. Левичевым А., А. Сатьяпалан, Братовым, Ф. Мизани, Ф. Раджаби, Э.М. Рахманько, Ю.В. Матвейчуком, В.В. Ясинецкой, В.В. Егоровым, В.А. Назаровым, Е.Б. Окаевым были предложены хроматографические, электрохимические и спектрофотометрические методы определения ионов в жидких и твердых отходах, а также в сточных водах. Учёные нашей республики Т.К.Хамрокулов, Ш.Т.Талипов, А.М.Насимов, А.М.Геворгян, З.А.Сманова и другие создали датчики для мониторинга компонентов жидких газообразных промышленных отходов и провели научные исследования по разработки методов анализа.

Анализ литературных источников показал, что количество научных исследований в области разработки высокочувствительных селективных ЭФБ для ИСЭ с целью определения Ca^{+2} , Mg^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} и т.д. из жидких сред и проблема создания ИСЭ для таких катионов, как Ca^{+2} , Mg^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} малоизучена. Поэтому разработка высокочувствительных и селективных ИСЭ на основе электродно-активных соединений (ЭПД) для определения Ca^{+2} , Mg^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} с высоким рабочим ресурсом имеют теоретическое и практическое значение.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения. Диссертационное исследование выполнено в рамках фундаментального проекта «Исследование теоретических основ создания газообразных материалов для нового поколения химических сенсоров» (2016-2020) в ОТ-Ф7-84 плана научно-исследовательских работ Самаркандского государственного университета.

Целью исследования. Разработка ионоселективных электродов на основе фосфорномолибденовых ионофоров для экспрессного контроля щелочноземельных металлов и определения их свойств.

¹ Указ Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № ПФ-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

Задача исследования:

определение состава и пропорций высокоэффективных компонентов EFB на основе фосфомолибденовой кислоты и гидроксидов, ионов щелочноземельных металлов;

исследование закономерностей синтеза нанокompозитных электроактивных пленок для ионоселективных электродов;

исследование структуры, пористости и состава поверхности ионоселективных материалов, полученных методами ИК-спектроскопии, рентгенофлуоресцентного и дифференциально-термического анализа;

создание ИСЭ, определяющих содержание ионов щелочных, щелочноземельных металлов в широком диапазоне pH, электрод сохраняет высокие эксплуатационные характеристики, чувствительность, селективность и низкий предел обнаружения;

разработка и статистическая оценка методики определения ионов Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и Ca^{2+} из состава подземных вод с использованием созданных ИСЭ;

Объект исследования подземные и поверхностные воды, сточные жидкие промышленные и сельскохозяйственные отходы, стандартные смеси ионов металлов.

Предметом исследования - создание электродных активных материалов, состоящих из гетерополикислот и ионов металлов, и ионоселективных электродов на их основе.

Методы исследования. В работе использован комплекс физико-химических методов: потенциометрия (ионометрия), дифференциально-термический анализ, РФА, ИК-спектроскопия и СЭМ.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

определены оптимальные условия синтеза высокочувствительных мембран для селективных электродов ионов щелочноземельных металлов на основе гетерополикислот (додекамолибденофосфат, додекавольфсофосфат);

систематическое изучение свойств синтезированных мембран показало, что лучшими электроаналитическими свойствами обладают композиты, содержащие в качестве ионофоров Ca^{2+} -ФМК, Ba^{2+} -ФМК, Sr^{2+} -ФМК и Mg^{2+} -ФМК;

проверен состав и свойства электродно-железобюджетных соединений, определена их брутто-формула и молекулярная масса;

при определении ионов щелочноземельных металлов состав ИСЭ состоит из 32% ПВХ, 5% ионофора и 63% пластификатора и доказана высокая чувствительность и селективность при использовании на мембранах толщиной 0,4-0,6 мм;

проверен диапазон обнаружения разработанных ИСЭ, функции наклона, время отклика, срок службы, границы определения и возможности экспресс-контроля ионов;

впервые оценена селективность ИСЭ на основе ФМК в отношении ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} в присутствии неорганических ионов. Доказана связь между составом электроактивных соединений и селективностью их мембран;

Разработаны методы определения ионов Ca^{+2} , Mg^{+2} , Sr^{+2} и Ba^{+2} в сточных, подземных и поверхностных водах с помощью ИСЭ, а также состав питьевой воды в Кошработе, Пастдаргоме, Нурабаде и Пайарике. Районы Самаркандской области.

Практические результаты исследования:

разработана методика синтеза ЭФБ на основе ФМК и катионов щелочных и щелочноземельных металлов;

изготовлены и испытаны на различных предприятиях новые ИСЭ для определения ионов щелочных и щелочноземельных металлов;

ИСЭ предложены для определения Ca^{+2} , Mg^{+2} , Sr^{+2} и Ba^{+2} в сточных, подземных и поверхностных водах. Ошибка обнаружения не превышает 5%;

Созданы и испытаны ионоселективные электроды для анализа ионов щелочных и щелочноземельных металлов в питьевой воде.

Достоверность полученных результатов Он основан на экспериментальных результатах, полученных с использованием современных методов анализа, таких как ИК-спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, потенциометрия, спектрофотометрия, а также на основе общепринятых стандартов метода «введено-найдено». Полученные результаты были обработаны методами математической статистики – критериями Стьюдента и Фишера.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования объясняется выявлением закономерностей синтеза электроактивных соединений на основе гетерополикислот, выбором оптимальных условий селективных мембран на основе щелочноземельных металлов и ФМК а также разработкой и научной обоснованностью высокочувствительных, селективных ИСЭ.

Практическая значимость результатов исследований заключается в том, что разработанные методы с участием созданного ионселективного электрода могут быть использованы для эффективного определения количества катионов II аналитической группы (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Sr^{+2} и Ba^{+2}) из различных промышленных, сельскохозяйственных и бытовых объектов, питьевые и сточные воды служат для определения.

Внедрение результатов исследования. На основании полученных результатов по разработке ионоселективных электродов на основе фосфоромолибденовых ионофоров для экспресс-мониторинга щелочноземельных металлов:

Кальций, стронций и магний селективные электроды прошли испытания и внедрены в практику в экологической лаборатории «Охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов» (АММ и ТРРФ) АО «Мубаракский ГПЗ» (ГПЗ сертификат АЖ 819-ГК) -09 от 20 сентября 2023 г.). В результате за счет использования высокоселективного и чувствительного материала была достигнута высокая экспрессия, чувствительность и избирательность контроля ионов Mg^{+2} , Ca^{+2} и Sr^{+2} в питьевых и промышленных сточных водах.

Ионоселективные электроды прошли испытания на Узбекско-Швейцарском совместном предприятии «ГИССАРНЕФТГАЗ» и внедрены в

практику при анализе объектов, содержащих ионы кальция, стронция, магния (СП «ГИССАРНЕФТГАЗ» от 19 сентября 2023 г. 755-02ГНГ-09- номер обращения). В результате удалось с высокой чувствительностью и выразительностью определить жесткость воды, подаваемой в водогрейные котлы.

Апробация результатов исследования. Результаты исследований были представлены и обсуждены на 7 научно-практических конференциях, в том числе 1 международной и 6 республиканских.

Публикация результатов исследования. По материалам диссертации опубликованы 3 научные статьи, в том числе 2 статьи, рекомендованные ВАК Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций доктора философских наук (PhD) в республиканских и 1 международных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации – 120 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении предоставляется информация об актуальности и необходимости исследования, формируются цели и задачи, определяются объект и предмет исследования, раскрывается совместимость исследования с приоритетными направлениями развития науки и техники в республике, объясняется ее научная новизна и практические результаты, освещается научная и практическая значимость полученных результатов, их применение на практике, так же дается информация об опубликованных работах и сведения о структуре диссертации.

Первая глава диссертации «Ионоселективные жидкие мембранные электроды: современное состояние, тенденции, перспективы» посвящена обзору литературы, в которой проводится определение катионов и анионов с использованием ИСЭ. Анион-селективные электроды. Катионселективные электроды. Способы управления селективностью ионоселективных электродов. Проанализированы данные по использованию ионных жидкостей для модификации мембран ионоселективных электродов. На основе анализа литературы выбраны цель, задачи и объект исследования.

Вторая глава диссертации под названием «Разработка и исследование состава фосфоромолибдатных ионофоров для оперативного контроля щелочноземельных металлов» содержит сведения о реагентах и инструментах, используемых в работе, синтезе и исследовании электроактивной фосфоромолибдатной кислоты (ФМК). Описаны способы получения соединений (ЭАС) на основе ФМК (ионофоров) и результаты исследований. Учитывая трехосновность экспериментального ФМК, в него добавляли водный раствор хлорида металла к его водному раствору в соотношении 1:3 с небольшим избытком соли в растворе.

В экспериментах использовали 0,1 М стандартные растворы ФМК и солей металлов. В таблице 1 представлены результаты синтеза ЭАС на основе щелочноземельных металлов и ФМК.

Таблица 1.

Результаты синтеза ЭАС на основе солей щелочноземельных металлов и ФМК

Состав ЭАС	0,1М Н ₃ РМо ₁₂ О ₄₀ объем	0,1 М солевой раствор		Выход ЭАС	
		состав	объем	гр	%
Са ₃ ([РМо ₁₂ О ₄₀]) ₂	53,1	СаСl ₂		9,8496	98,5
Mg ₃ ([РМо ₁₂ О ₄₀]) ₂	53,8	MgСl ₂	80,7	9,7781	97,8
Sr ₃ ([РМо ₁₂ О ₄₀]) ₂	52,8	SrСl ₂	76,3	9,8097	98,1
Ва ₃ ([РМо ₁₂ О ₄₀]) ₂	51,6	ВаСl ₂	154,7	9,9211	99,2

Синтез ЭАС для ИСЭ на основе фосфорномолибдатовой кислоты и солей металлов проводили по методу, представленному в главе 2 диссертации. Для определения элементного состава синтезированных электроактивных соединений использованы рентгенофлуоресцентный, фотоколориметрический и гравиметрический методы анализа. Полученные результаты полностью соответствуют результатам теоретических расчетов. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) проведен на спектрометре RIGAKU NEX-DE, в образце обнаружены молибден, фосфор и некоторые металлы с высокой атомной массой. Спектр ЭАС, содержащего Са₃(РМо₁₂О₄₀)₂, представлен на рис. 1.

Количество ионов металлов в полученном ЭАС определяли гравиметрическим, фотоколориметрическим и комплексонометрическим методами.

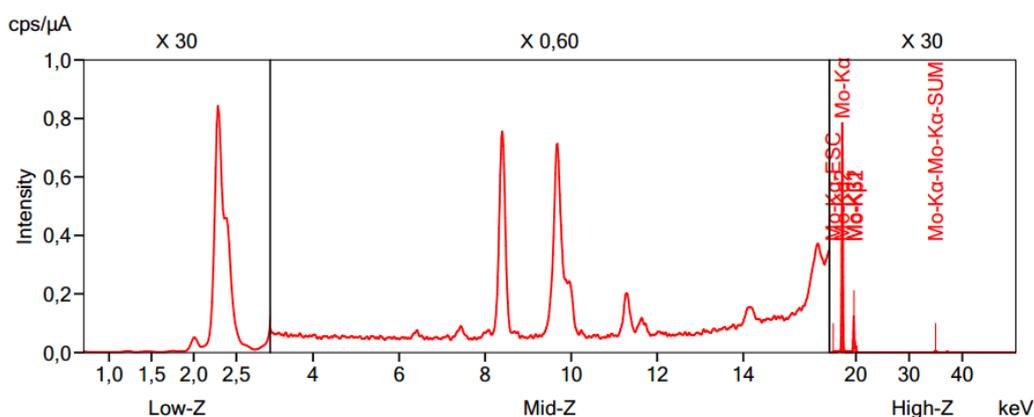


Рисунок 1. Спектр ЭАС состава Са₃(РМо₁₂О₄₀)₂, полученный с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра.

Методом термогравиметрического и нагрева образцов до постоянной массы при различных температурах определено количество адсорбированной влаги и кристаллогидратов в синтезированных додекамолибдофосфатах. При термогравиметрическом анализе всех синтезированных образцов наблюдались преимущественно 2 скачка, первый из которых соответствует 95-105°С, а второй - 110-125°С. В экспериментах все образцы нагревались при температурах 105 и 125°С до постоянного веса. Для проверки ≈ 1 грамм

образца взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Уменьшение массы образцов синтезированных фосфатов додекамолибдена металлов до постоянного значения массы при температуре 105°C составило 2,5-3,5% от массы исходного образца. При термогравиметрическом анализе второй скачок (изменение массы) наблюдался в диапазоне 10-125°C. По результатам термообработки синтезированных фосфатов додекамолибдена при 125°C нашли количество воды, соответствующее одному молю синтезированного электроактивного соединения, и определили следующие формулы:

Барий додекамолибденофосфат- $Ba_3(HMo_{12}O_{40})_2 \cdot 9,5H_2O$;

Магний додекамолибденфосфат- $Mg_3(HMo_{12}O_{40})_2 \cdot 8H_2O$;

Кальций додекамолибденфосфат $Ca_3(HMo_{12}O_{40})_2 \cdot 9H_2O$;

Стронций додекамолибденофосфат $Sr_3(HMo_{12}O_{40})_2 \cdot 8,5H_2O$

Разработка и исследование составов мембран для ионселективных электродов ионов Ca, Sr, Mg и Ba. Мембрана синтезированного в работе ИСЭ представляет собой пластифицированную полимерную пленку (матрицу), в которую введено соответствующее ионофорное соединение. В качестве ионофоров использовали электроактивные соединения, синтезированные на основе ЭАС и хлоридов металлов. Полимерную матрицу готовили растворением поливинилхлорида (ПВХ) и пластификатора диоктилфталата (ДОФ) в тетрагидрофуране (ТГФ). ЕФВ в полученной пленке составляет 5% от массы мембраны. Соотношение ПВХ-пластификатора составляет 1:2 по массе.

Для получения мембраны смесь 32% порошка ПВХ, 5% ионофора и 63% пластификатора растворяли в тетрагидрофуране в стакане емкостью 20 мл. Раствор помещали в чашку Петри диаметром 10 см или круглые тефлоновые цилиндры высотой около 2 см и диаметром 4-4,5 см и оставляли до полного испарения ТГФ (на 24 часа). В результате образовалась эластичная прозрачная мембрана толщиной 0,3-0,5 мм. Затем из эластичной пленки (мембраны) вырезались диски необходимого размера и приклеивались к концам ПВХ-трубок клеем, содержащим вязкий раствор ПВХ в ТГФ. Получено: Внешний вид пленок, содержащих $Sr_3[PMo_{12}O_{40}]_2$, $Mg_3[PMo_{12}O_{40}]_2$, $Ba_3[PMo_{12}O_{40}]_2$ представлен на рис. 2.

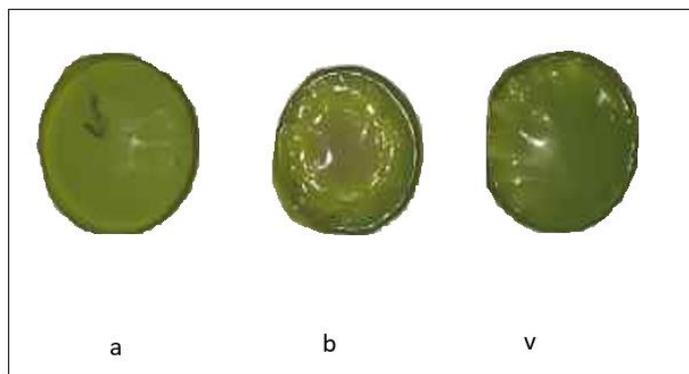


Рисунок 2. Внешний вид мембран для Mg (а), Sr (б) и Ba (v) селективных электродов.

Разрабатываемые ИСЭ обладают высокой чувствительностью и селективностью к детектируемым ионам, широким спектром электродных функций, должны иметь такие указатели, как минимальное время ответа и максимальное время выполнения. Чувствительность электродов характеризуется так называемым минимальным пределом обнаружения ионов, а селективность означает возможность обнаружения ионов в присутствии других ионов, к которым электрод менее чувствителен. Для определения указателей разработанных в ходе экспериментов ИСЭ было изготовлено 5 их экспериментальных образцов. Внешний вид разработанных ионоселективных электродов представлен на рис. 3.

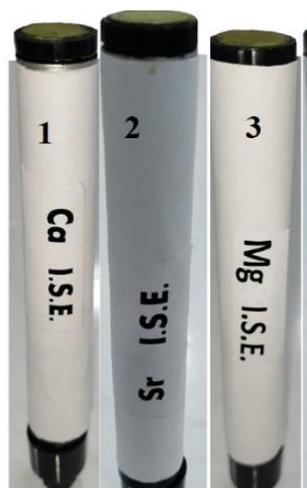


Рисунок 3. Внешний вид кальциевых (1), стронциевых (2) и магниевых (3) селективных электродов.

В третьей главе, озаглавленной «Разработка ИСЭ для обнаружения ионов щелочноземельных металлов и определения их электрохимических показателей», показатели ИСЭ проверялись при 25°С в растворах с концентрацией 10^{-2} моль/л.

Значения электродного потенциала, определенные в результате предварительного тестирования, приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Соответствующие значения сигнала ИСЭ с разными ионофорами ионам щелочноземельных металлов с концентрацией 10^{-2} моль/л ($n=5$, $P=0,95$, $C_{\text{ион}}=10^{-2}$ моль/л)

№	Состав ИСМ	Обнаруживаемый ион	Сигнал от электрода, соответствующий детектируемому иону, E, мВ		
			$x \pm \Delta x$	S	Sr 10^2
1	Ca ²⁺ -ФМК	Ca ²⁺	60,4±0,2	0,2	0,33
2	Ba ²⁺ -ФМК	Ba ²⁺	60,8±0,5	0,5	0,83
3	Sr ²⁺ -ФМК	Sr ²⁺	71,3±0,6	0,6	0,85
4	Mg ²⁺ -ФМК	Mg ²⁺	73,1±0,7	0,7	0,96

Из таблицы 2 видно, что значения сигнала, соответствующие концентрациям 10^{-2} моль/л соответствующих ионов металлов разработанных

ИСЭ, равны 60-73 мВ, а наибольшее значение сигнала, соответствующего ионам такая же концентрация характерна для ИСЭ, содержащего Mg^{2+} -ФМК. В ходе работы с целью создания высокочувствительных и селективных электродов к различным ионам щелочноземельных металлов были изучены свойства ионофоров на основе ТФБ, ТБК, ФМК, ФМК в растворах с концентрацией $10^{-1} - 10^{-3}$ моль./л ионов Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} и Mg^{2+} .

Результаты настоящего исследования показали, что электрод с наибольшей чувствительностью к ионам активноеземельных металлов соответствует электродам, разработанным на основе ионофоров, содержащих Ca^{2+} - ФМК, Ba^{2+} - ФМК, Sr^{2+} - ФМК и Mg^{2+} -ФМК. По этой причине во всех последующих экспериментах по определению ионов щелочноземельных металлов изучались свойства ИСЭ, разработанных на основе Ca^{2+} - ФМК, Ba^{2+} - ФМК, Sr^{2+} - ФМК и Mg^{2+} - ФМК.

Диапазон выполнения электродной функции (область Нернста) представляет собой прямолинейный участок концентрационной зависимости сигнала в диапазоне регистрации исследуемого иона с помощью разработанного электрода. Зависимость сигнала разработанных ИСЭ от концентрации детектируемых ионов в растворе представлена на рисунке 3.2, из которого видно, что разработанные электроды обладают способностью обнаруживать ионы щелочноземельных металлов в концентрациях от 10^{-1} моль/л. до следующих значений в зависимости от содержания ионофора.

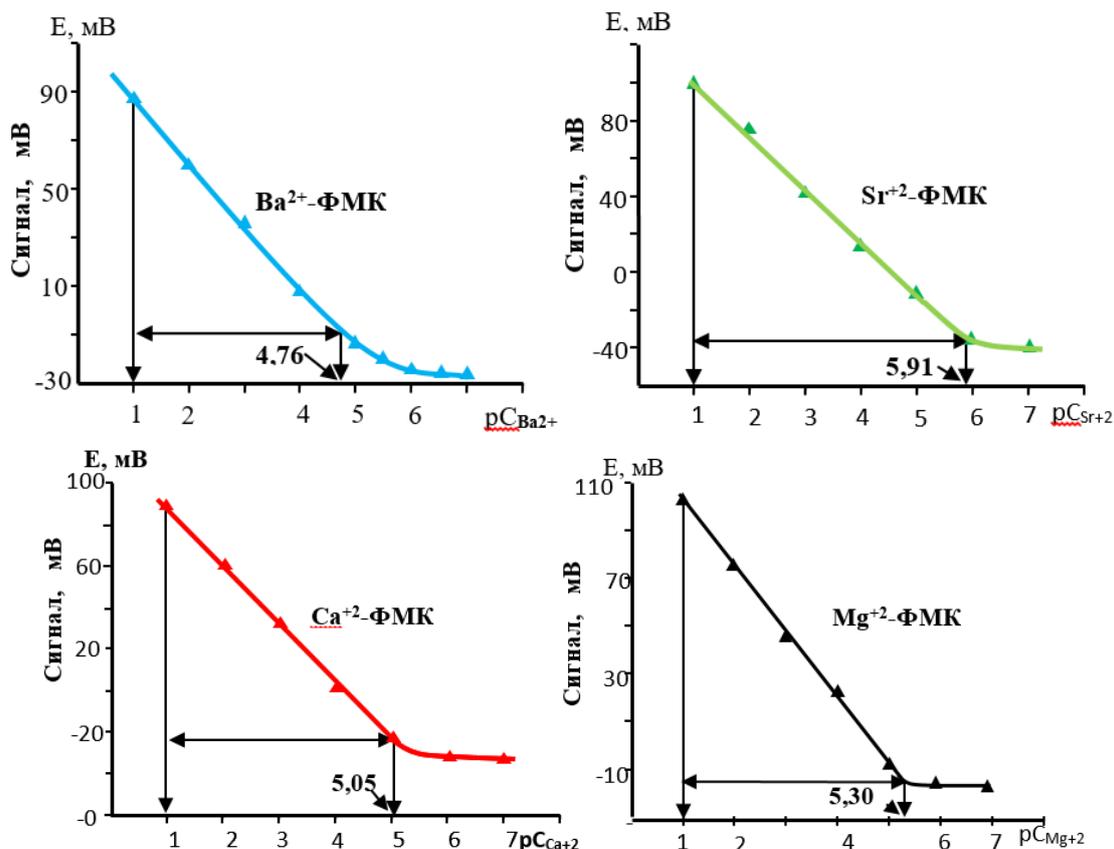


Рисунок 4. Функциональный интервал электрода ИСЭ, разработанного на основе иона металла и ФМК, детектирующего ионы щелочноземельных металлов.

Из результатов, представленных на рисунках 4 значение p_{Ca} интервала выполнения электродной функции ИСЭ, разработанного на основе ФМК, составляет соответственно: 4,76 моль/л для Ba^{2+} -ФМК; 5,91 моль/л для Sr^{2+} -ФМК; 5,05 моль/л для Ca^{2+} -ФМК и 5,30 моль/л для Mg^{2+} -ФМК. Обнаружено, что наименьшее значение линейного диапазона электродной функции (5,91 моль/л) соответствует ИСЭ, разработанному на основе мембраны, содержащей Sr^{2+} -ФМК. Другой ключевой характеристикой ИСЭ является крутизна (наклон) его электродной функции.

Крутизна (наклон) электродной функции. Зная, что селективный электрод для ионов щелочноземельных металлов равен ($DE=X$), ($DpA=U$), можно рассчитать его наклон: $K=X/U$. По коэффициенту Нернста теоретически рассчитанная величина наклона в двухвалентных ионах равна 29 мВ. Процент наклона электродной функции определяется по уравнению: $A\% = K/29 \cdot 100$.

Результаты исследования крутизны электродной функции для электродов, разработанных на основе мембран, содержащих барий и кальций, представлены на рисунке 5.

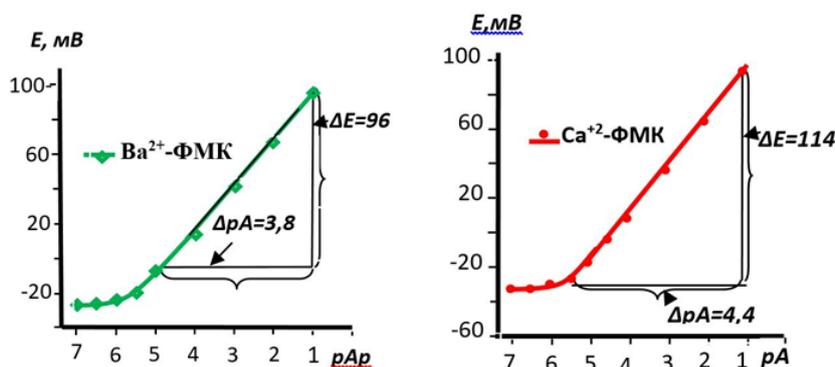


Рисунок 5. Наклон электродной функции для ИСЭ, содержащих Ba^{2+} -ФМК и Ca^{2+} -ФМК.

$\Delta E/\Delta pA = 96/3,8 = 25,3$ для Ba^{2+} -ФМК. Процент наклона $(25,3/29)100 = 87,2$ и для Ca^{2+} -ФМК $114/4,4 = 25,9$ Процент наклона $(25,9/29)100 = 89,3$

Результаты определения наклона электродной функции для ИСЭ на примере раствора концентрацией 10^{-2} моль/л представлены в таблице 3.

Таблица-3.

Значения величины наклона электродной функции, соответствующие соответствующим ионам разработанных ИСЭ ($n=5$, $P=0,95$)

№	Ионофорный состав	Обнаруживаемый ион	Значение величины наклона электродной функции ($x \pm \Delta x$), мВ	Процентное значение наклона функции электрода ($x \pm \Delta x$), %
1.	Ba^{2+} -ФМК	Ba^{2+}	$25,0 \pm 0,1$	$87,2 \pm 0,3$
2.	Ca^{2+} -ФМК	Ca^{2+}	$25,9 \pm 0,3$	$89,3 \pm 0,6$
3.	Sr^{2+} -ФМК	Sr^{2+}	$27,4 \pm 0,2$	$94,4 \pm 0,5$
4.	Mg^{2+} -ФМК	Mg^{2+}	$26,2 \pm 0,3$	$90,3 \pm 0,7$

Из таблицы видим, что наибольшее значение крутизны электродной функции, равное 90,3 %, соответствует Mg^{2+} -ФМК, а наименьшее значение этой функции, равное 87,2 %, соответствует Ba^{2+} -ФМК.

Пределом обнаружения потенциального иона ($C_{\text{мин},p}$) является минимальная концентрация иона, определяемая с заданной достоверностью с помощью заданного ИСЭ. Линейные участки зависимости E -рА экстраполируются для определения $C_{\text{мин},p}$. Полученная точка пересечения соответствует значению $-\lg C_{\text{мин},p}$ по оси абсцисс. Результаты определения постки-предела соответствующих ионов с помощью ИСЭ представлены в таблице 4.

Таблица 4.

Предел обнаружения ионов щелочных металлов ИСЭ на основе разработанных ионофоров

№	Ионофорный состав	Обнаруживаемый ион	Нижний предел обнаруживаемых ионов	
			$x \pm \Delta x$	$Sr \cdot 10^2$
1	Ca^{2+} -ФМК	Ca^{2+}	$5,6 \pm 0,2$	2,87
2	Ba^{2+} -ФМК	Ba^{2+}	$5,7 \pm 0,1$	1,41
3	Sr^{2+} -ФМК	Sr^{2+}	$5,5 \pm 0,3$	2,39
4	Mg^{2+} -ФМК	Mg^{2+}	$5,0 \pm 0,1$	1,61

Коэффициент селективности ($K_{A,V}$) – величина, указывающая на способность электрода работать в присутствии посторонних ионов. Для определения коэффициента селективности по методу постоянной концентрации мешающего иона, используемому в работе, готовят серию растворов с концентрацией основного иона, изменяющейся от 10^{-6} до 10^{-1} моль/л. При этом концентрация мешающего иона поддерживалась постоянным на уровне 10^{-3} моль/л.

Коэффициент селективности ИСЭ по отношению к мешающему иону определяется как отношение минимальной концентрации детектируемого иона к концентрации мешающего иона в точке (рис. 5), где ЭЮК не зависит от концентрации иона создания иона:

$$K_{A/V} = C_A / C_B \quad (1)$$

Где C_A – концентрация детектируемого иона в точке N, моль/л; C_B – концентрация мешающего иона (10^{-3} моль/л). Результаты исследования зависимости сигнала ИСЭ мембраны Mg^{2+} -ФМК от количества Mg^{2+} в растворе в присутствии мешающих примесей Sr^{2+} и Ca^{2+} , присутствующих вместе с детектируемым ионом показано на рисунок 6.

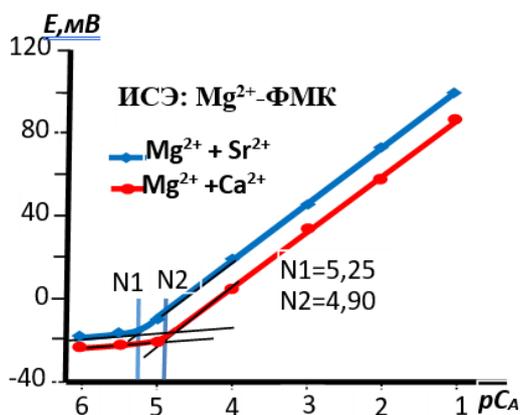


Рисунок 6. Зависимость сигнала ИСЭ мембраны Mg^{2+} -ФМК от концентрации ионов Mg^{2+} в растворе в присутствии ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} .

Из приведенных результатов видно, что разработанные электроды с высокой селективностью обнаруживают основной компонент в присутствии мешающих компонентов.

Результаты определения коэффициента селективности всех разработанных ИСЭ показали, что они обеспечивают высокую селективность по основному компоненту при наличии мешающих компонентов. Разработанные таким образом электроды характеризуются высокой чувствительностью и селективностью в процессе определения щелочных металлов из водных растворов.

Влияние температуры на чувствительность ионоселективного электрода. Чувствительность и специфичность ИСЭ зависят от температуры системы. Оптимальная температура ионоселективного материала определяется максимальной чувствительностью электрода к обнаруживаемому иону. Исследование чувствительности ИСЭ в зависимости от температуры проводилось от 5,0°С до 50,0°С с разницей в 5,0°С. Все эксперименты (при $C_{Mg^{2+}}=10^{-3}$ моль/л) повторялись 5 раз и результаты проведенных исследований представлены в таблице 5.

Таблица 5.

Электрод Mg^{2+} -ФМК температурная зависимость сигнала

Экспериментальнѣй Температура, °С	Сигнал, мВ		
	$x \pm \Delta x,$	S	Sr102
5	43,2±0,5	0,42	0,98
10	44,2±1,0	0,85	1,92
20	44,6±0,5	0,42	0,95
30	44,4±0,4	0,34	0,77
40	44,3±0,8	0,68	1,52
45	45,9±1,0	0,85	1,88

По результатам исследования температурной зависимости сигнала замечено, что стабильность сигнала обеспечивается при регистрации ионов с помощью ИСЭ в диапазоне 10,0-40,0°С. Зависимость сигнала ИСЭ детектирования Mg^{2+} от температуры 5 перечислены в таблице. Таким образом, разработанный ИСЭ в диапазоне температур 10,0-40,0°С. позволяет обнаруживать соответствующие ионы в пределах допустимой погрешности.

Исследование динамических свойств электрода включает изучение времен его перехода (подготовки, достижения максимального значения сигнала и возврата в исходно-нулевую точку).

Эксперименты проводились параллельно на пяти ИСЭ в растворах, содержащих 10^{-2} моль/л детектируемых ионов. Для разработанных электродов время появления сигнала ($t_{0,1}$) составляет 9-12 с, постоянное время ($t_{0,65}$) не превышает 32-53 с и показало, что время установки индикаторов ($t_{0,9}$) составляет 42-70 с, а общее время измерения (t_p) - 53-88 с. Эта информация

подтверждает возможность экспресс-детектирования иона с помощью разработанного электрода.

Производительность (продолжительность) работы электрода. Определение срока службы ИСЭ рассмотрено на примере Ca^{2+} селективного электрода. Для этого в течение длительного времени (около 1,5 месяцев) регистрировали потенциалы в растворах CaCl_2 различной концентрации. За это время наклон функции уменьшился с 25,1 мВ/рС до 23,8 мВ/рС для Ca^{2+} .

Воспроизводимость и стабильность сигнала ионоселективных электродов. Воспроизводимость и стабильность являются одними из основных показателей для оценки материала, используемого в качестве чувствительного элемента электрода. В нашей работе воспроизводимость сигнала электрода на основе ПВХ+(ион металла-ФМК) исследовалась в растворах, содержащих 10^{-2} моль/л ионов кальция. Сигнал разработанных ИСЭ существенно не изменился в течение двухмесячных экспериментов. Например, в начале эксперимента сигнал Ba^{+2} -ФМК снизился с 60,8 до 59,9 мВ, а в остальное время сигнал сохранялся стабильным в пределах возможной погрешности. Максимальное отклонение электродного сигнала (Δt_g) за исследуемый интервал времени равно 0,9 (табл. 6).

Таблица 6.

Максимальное отклонение сигнала электрода на основе Ba^{+2} -ФМК.

Электрод	U_{max} , мВ	U_{min} , мВ	Δt_g	По ГОСТ
$\text{C}_{\text{Ba}^{+2}} = 10^{-2}$ моль/л	60,8	59,9	0,9	5,0

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что вырабатываемый электродный сигнал стабилен и воспроизводим. Следовательно, этот электрод можно использовать для повторного определения концентрации Ba^{+2} при комнатной температуре в течение длительного времени.

В четвертой главе, названной «Применение разработанных ионоселективных электродов при определении ионов щелочноземельных металлов в природных водах и других объектах анализа», количество кальция в речных и озерных водах варьируется от 10 до 100 мг/дм³ в большинстве случаев. Предельно допустимая концентрация кальция (ПДК) в воде рыбохозяйственных прудов составляет 180 мг/дм³, для прудов с питьевой водой ПДК не установлена.

Для определения количества ионов кальция и магния в составе подземных и поверхностных вод используются химические (титрование трилоном Б), потенциометрические и пламенно-фотометрические методы.

Для определения количества ионов кальция, магния, бария и стронция в объектах ионометрическими и химическими методами были взяты аналитические пробы из подземных скважин, артезианской воды и канавы сел, расположенных в Нурабаде, Кошрабате, Пастдаргоме, Ургуте и Пайарике. районах Самаркандской области. Глубина подземных вод колеблется от 20 до 750 метров, аналитические пробы которых были взяты в разные сезоны года. Результаты определения количества щелочноземельных

металлов из подземных и поверхностных вод с помощью ИСЭ согласуются с результатами, полученными химическими методами, в пределах погрешности. В таблице 7 представлены результаты определения щелочных металлов из колодезной воды села Чангал Кушработского района.

Таблица 7.

Результаты проверки контента колодезных вод Кошработского района

ИСЭ мембранная композиция	Ион	Обнаруженное количество иона, мг/л		
		$x \pm \Delta x$	S	Sr10 ²
Ca ²⁺ -ФМК	Ca ²⁺	37,21±0,05	0,041	0,11
Mg ²⁺ -ФМК	Mg ²⁺	16,30±0,02	0,016	0,10
Ba ²⁺ -ФМК	Ba ²⁺	0,03±0,01	0,008	6,82
Sr ²⁺ -ФМК	Sr ²⁺	0,22±0,01	0,008	3,66

Из таблицы видно, что количество ионов кальция в колодезной воде значительно превышает количество ионов других щелочных металлов и составляет 37,21 мг/л. основе ФМК. Экспериментальные результаты получены с использованием селективных электродов Mg²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, разработанных на показали, что количество этих ионов в колодезной воде не превышает значений ПДК.

Таблице 8 наибольшее количество кальция (41,36 мг/л) в воде Нурабада, наибольшее количество магния (24,21 мг/л). Мы увидим, что он присутствует в воде Караянтака.

Таблица 8.

Результаты определения ионов кальция и магния в питьевой воде, взятой из разных населенных пунктов Самаркандской области. (n=5, P=0,95).

№	Адрес проверенного источника воды	Определенное количество ионов в воде, мг/л					
		Кальций			Магний		
		$x \pm \Delta x$	S	Sr10 ²	$x \pm \Delta x$	S	Sr10 ²
1	Қўтирбулоқ	27,90±0,03	0,024	0,09	13,00±0,01	0,008	0,06
2	Оққўрғон	31,15±0,05	0,041	0,13	8,90±0,01	0,008	0,09
3	Чимбоёбод	40,89±0,03	0,024	0,06	19,70±0,02	0,016	0,08
4	Нуробод	41,36±0,04	0,032	0,08	19,20±0,02	0,016	0,08
5	Қораянтоқ-1	39,21±0,05	0,041	0,11	23,16±0,03	0,022	0,09
6	Қораянтоқ-2	37,13±0,05	0,041	0,11	24,21±0,01	0,009	0,03
7	Мирзадангал	40,81±0,06	0,048	0,12	22,31±0,02	0,016	0,07

Для сравнения разработанных электродов с широко используемыми методами анализа количество ионов кальция и магния в водопроводной воде определяли химическими (комплексометрическое титрование), электрохимическими (с использованием разработанного ИСЭ) и пламенно-фотометрическими методами. В таблице 9 представлены результаты определения количества ионов кальция и магния в водопроводной воде разными методами.

Таблица 9.

Результаты определения ионов кальция и магния в водопроводной воде разными методами (n=5, P=0,95).

Обнаруживаемый ион	Количество обнаруживаемых ионов, мг/л								
	Химический метод			Электрохимический метод - ИСЭ			Пламенно-фотометрический метод		
	x±Δx	S	Sr10 ²	x±Δx	S	Sr10 ²	x±Δx	S	Sr10 ²
Ca ²⁺	34,97±0,3	0,241	0,69	34,18±0,3	0,161	0,46	35,23±0,3	0,241	0,69
Mg ²⁺	16,23±0,1	0,085	0,49	16,02±0,2	0,081	0,49	16,63±0,1	0,089	0,50

Из таблицы видно, что разработанный электрод по своим показаниям не отстает от современных оптических и титрометрических методов. Результаты количественного определения, представленные в таблице, согласуются для всех трех методов. Значения доверительного интервала и относительного стандартного отклонения результатов также соответствуют приемлемому стандартному уровню.

В таблице 10 ниже представлены результаты ионометрического определения количества ионов кальция и магния в некоторых овощных продуктах с использованием кальций- и магниевых селективных электродов на основе ФМК.

Таблица 10.

Определение Ca²⁺ и Mg²⁺ в овощах с использованием ИСЭ, содержащих Ca²⁺-ФМК и Mg²⁺-ФМК (n=3, P=0,95)

№	Обнаруживаемый ион	Определение количество иона, мг/л					
		Кальций			Магний		
		x±Δx	S	Sr10 ²	x±Δx	S	Sr10 ²
1	Капуста	50.06±0,06	0,048	0,10	16.24±0,02	0,016	0,11
2	Картофель	11.7±0,01	0,008	0,07	22.6±0,02	0,016	0,07
3	Морковь (желтая)	49.2±0,05	0,040	0,08	35.4±0,04	0,032	0,09
4	Морковь (красная)	52,4±0,04	0,032	0,06	37,6±0,05	0,04	0,11
5	Огурец	23.7±0,03	0,024	0,1	19.9±0,03	0,024	0,12
6	Лук	34,97±0,05	0,04	0,11	16.23±0,01	0,008	0,05
7	Дыня	17.7±0,03	0,024	0,14	13.6±0,02	0,016	0,12
8	Арбуз	21.2±0,04	0,032	0,15	28.4±0,03	0,024	0,08
9	Свекла	38.7±0,03	0,024	0,06	29.9±0,02	0,016	0,05
10	Помидор	16.7±0,01	0,008	0,05	23.9±0,02	0,016	0,07

Судя по результатам, представленным в таблице 10, можно использовать ИСЭ, содержащие Ca²⁺-ФМК и Mg²⁺-ФМК, при контроле состава сельскохозяйственной продукции и использовать их для экспресс-определения ионов кальция и магния по их содержанию с высокой точностью.

Разработанные таким образом ИСЭ могут найти широкое применение при аналитическом контроле количества ионов щелочных металлов в составе различных объектов.

ВЫВОДЫ

1. Изучены электрохимические свойства ряда гетерополисоединений, используемых в качестве ионофоров в пластифицированных ИСЭ-мембранах, определена их селективность и чувствительность к ионам щелочноземельных металлов в водной среде.

2. Синтезированы ионофоры для ионов кальция, бария, стронция и магния на основе щелочноземельных металлов и фосфоромолибдатной кислоты и изучены их электрохимические характеристики.

3. Подобрано оптимальное соотношение компонентов в ионофорах. Состав ионофоров щелочноземельных металлов проанализирован методами термогравиметрии, элементного анализа, ИК-спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа.

4. Выявленные в результате исследований закономерности позволили подобрать мембранные композиции с лучшими электроаналитическими свойствами и разработать на их основе ИСЭ для количественного определения ионов щелочноземельных металлов.

5. На ИСЭ, разработанном для определения щелочноземельных металлов, были определены ионы Mg^{+2} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} из подземных вод Самаркандских область районов, в результате чего предел обнаружения этих ионов снизился на порядок и воспроизводимость потенциального значения при определении была улучшена.

6. Определены электроаналитические и эксплуатационные характеристики разработанных электродов: интервалы линейной зависимости потенциала. концентрации, наклонные функции электрода, время отклика 20-60 сек, срок службы, пределы обнаружения найдены.

7. ИСЭ на основе щелочноземельных металлов и фосфоромолибдатовой кислоты чувствительны к ионам Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} и Mg^{2+} , обладают высокой селективностью к введенным ионам за счет кристаллических свойств матрицы и имеют преимущества перед большинством ИСЭ, описанных в литературе.

**SCIENTIFIC COUNCIL AWARDING SCIENTIFIC DEGREES
PhD.03/30.12.2019.K.02.05 AT SAMARKAND STATE UNIVERSITY**

**SAMARKAND STATE UNIVERSITY
NAMED AFTER SHAROF RASHIDOV**

RUZIYEV JAMSHID ERKINOVICH

**DEVELOPMENT AND RESEARCH OF ION-SELECTIVE ELECTRODES
AND BASIC PHOSPHOMOLYBDATE IONOPHORES FOR
OPERATIONAL MONITORING OF ALKALINE EARTH METALS**

02.00.02 – Analytical chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT
OF DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD) IN CHEMICAL SCIENCES**

Samarkand – 2024

The topic of the Doctor of Philosophy (PhD) dissertation is at the Higher Attestation Commission under the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan with the number B2023.3.PhD/K663.

The dissertation research has been carried out at Samarkand State University named after Sharof Rashidov.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online website of the Scientific Council (www.samdu.uz) and on the website of «ZiyoNet» information-education portal (www.ziynet.uz).

Scientific supervisor: **Abdurakhmanov Ilkhom Ergashboevich**
doctor of chemical sciences, docent

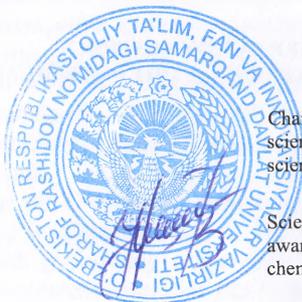
Official opponents: **Sultanov Marat Mirzayevich**
doctor of chemical sciences, professor
Smanova Zulaiho Asanaliyevna
doctor of chemical sciences, professor

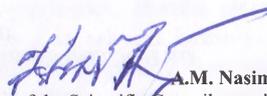
Leading organization: **UzRFA Institute of General and Inorganic Chemistry**

The defense of the dissertation will take place "29" february 2024, at 13⁰⁰ o'clock at a meeting of the Academic Council PhD.03/30.12.2019.K.02.05 at Samarkand State University named after Sharof Rashidov at the address: 140104, Samarkand, University Boulevard, 15, Institute of Biochemistry, Chemical building, room. 220. Phone: (+99866)239-11-40, fax: (+99866) 239-11-51; E-mail: devonxona@samdu.uz.

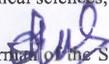
The dissertation has been registered at the Information Resource Center of Samarkand State University named after Sh. Rashidov under No. 8, (Address, 140104, Samarkand State University Blvd., 15, IRC). Phone: (+99866) 239-11-51.

The abstract of the dissertation has been distributed on "21" _____ 2024 y.
(Mailing Protocol No. _____ dated "____" _____ 2024 y.)




A.M. Nasimov
Chairman of the Scientific Council awarding scientific degrees, doctor of technical sciences, professor.

J.R. Uzoqov
Scientific secretary of the Scientific Council awarding scientific degrees, candidate of chemical sciences, docent


E. Abdurakhmanov
Chairman of the Scientific Seminar under the Scientific Council awarding scientific degrees, Doctor of chemical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

Purpose of the research. Development of ion-selective electrodes based on phosphorus-molybdenum ionophores for rapid monitoring of alkaline earth metals and research of their properties.

The objects of research underground and surface water, liquid industrial and agricultural waste, standard mixtures of metal ions were selected as

The objects of research underground and surface water, waste liquid industrial and agricultural waste, standard mixtures of metal ions.

The scientific novelty of the research is as follows:

optimal conditions for the synthesis of highly sensitive membranes for selective electrodes of alkaline earth metal ions based on heteropolyacids (dodecamolybdenophosphate, dodecatungstophosphate) were determined;

proved that synthesized Ca^{2+} -FMK, Ba^{2+} -FMK Sr^{2+} -FMK and Mg^{2+} -FMK composition composites have high electroanalytical properties as ionophores;

the composition and properties of electrode-foal compounds were checked, their gross formula and molecular weight were determined;

in the detection of alkaline earth metal ions, the composition of ion-selective electrodes consists of 32% polyvinyl chloride, 5% ionophore and 63% plasticizer, and it has been proven to have high sensitivity and selectivity when suitable for membranes with a thickness of 0.4-0.6 mm;

the detection range, slope function, response time, service life, detection limit of the developed ion-selective electrodes were checked and the possibility of express detection of ions was confirmed;

for the first time, the selectivity of ion-selective electrodes based on phosphoromolybdenum acid against Ca^{+2} , Mg^{+2} , Sr^{+2} and Ba^{+2} ions in the presence of inorganic ions was evaluated. The relationship between the composition of electroactive compounds and the selectivity of their membranes has been proven;

methods for determining Ca^{+2} , Mg^{+2} , Sr^{+2} and Ba^{+2} ions in wastewater, underground and surface water using ion selective electrodes were developed and used in water control of Samarkand region

Implementation of the research results. Based on the results obtained on the development of ion-selective electrodes using phosphoro-molybdenum ionophores for rapid monitoring of alkaline earth metals:

calcium, strontium and magnesium selective electrodes were put into practice in the environmental laboratory of "Mubarak Gas Processing Plant" JSC (gas processing plant JSC certificate 819-GK-09 dated September 20, 2023). As a result, it was possible to detect Mg^{+2} , Ca^{+2} and Sr^{+2} ions with high selectivity and sensitivity.

Ion-selective electrodes were tested at the Uzbek-Swiss joint venture "GISSARNEFTGAZ" and recommended for use in the analysis of objects containing calcium, strontium and magnesium ions. (Reference 755-02 GNG-09 of GISSARNEFTGAZ JV dated September 19, 2023). As a result, it was possible to determine the hardness of the water supplied to the water heating boilers with high sensitivity and expressivity.

The structure and scope of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references and appendices. The volume of the dissertation is 120 pages.

E'LON QILINGAN ISHLAR RO'YXATI
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I bo'lim (I часть; I part)

1. Ruziyev J.E., Abduraxmanov I.E. Ichimlik suvlari tarkibidagi kalsiy ionlarini aniqlashda ionometriyaning o'rni. // O'zMU xabarлари. Toshkent-2023. №3/2. –b. 315-318. ISSN 2181-7324 (02.00.00 №12)
2. Ruziyev J.E., Abduraxmanov I.E., Ruziyev E.A. IONOMETRIC DETERMINATION OF MAGNESIUM IONS IN NATURAL OBJECTS // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 12(114). Москва-2023. с. 30-34. <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/16394> (02.00.02 №1)
3. Ruziyev J.E., Abduraxmanov E.A., Axmedov B.B., Ruziyev E.A., Nurmurodov A.B. Sug'orishda ishlatiladigan suv manbalarining analitik va radioaktivlik xususiyatlarini baholash. // SamDU Ilmiy axborotnomasi. Samarqand–2021. №3. –b. 24-28. DOI: <https://doi.org/10.59251/2181-1296.v3.1272.728> (02.00.00 №9)

II bo'lim (II часть; II part)

4. Ruziyev J.E., Abduraxmanov I.E. Tabiiy yer osti ichimlik suvlari tarkibidagi ishqoriy yer metallari ionlari miqdorini elektrokimyoviy (ionometrik) nazorat qilish. // “Tovarlار kimyosi hamda xalq tabobati muammolari va istiqbollari” mavzusidagi X Xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya materiallari. Andijon–2023. – b. 106-108.
5. Ruziyev J.E., Abduraxmanov I.E., Ruziyev E.A., Qudratova L.S. Oziq-ovqat xavfsizligini ta'minlashda yer osti suvlari analitik monitoringining o'rni. // Oziq-ovqat xavfsizligi: global va milliy muammolari V xalqaro miqyosdagi ilmiy-amaliy anjuman ilmiy ishlari to'plami. Samarqand– 2023. – b. 534-536. ISBN 978-9943-8227-4-0
6. Рузиев Ж.Э., Салимова Ш., Абдурахманов Э. Разработка электродноактивных соединений для ионоселективных электродов некоторых металлов. // “Nodir va poyob metallar kimyosi va texnologiyasi: bugungi holati, muammolari va istiqbollari” Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi materiallari to'plami 2-qism. Termiz–2023. –b. 231-232.
7. Ruziyev J.E., Abduraxmanov I.E., Ruziyev E.A., Usmonova B.A. Oziq-ovqat mahsulotlari va yer usti suvlari tarkibidagi ishqoriy metallar ionlari miqdorini ionometrik aniqlash. // Oziq-ovqat xavfsizligi: global va milliy muammolari V xalqaro miqyosdagi ilmiy-amaliy anjuman ilmiy ishlari to'plami. Samarqand– 2023. –b. 556-557. ISBN 978-9943-8227-4-0
8. Ruziyev J.E., Ruziyeva L.E. Karimova F., Temirova G., Jabborova Sh. Analysis of groundwater and the impact of minerals on human health. // Chexiya–2022. –b. 43-47. The Perrian Journal ISSN (E): 2788-0303

9. Ruziyev E.A., Eshonqulov Z.A., Nurboyev X.I., Ruziyev J.E. Analiz usullarining yer osti va yer usti suvlarining monitoringidagi o‘rni. // “Raqamli texnologiyalar, innovasion g‘oyalar va ularni ishlab chiqarish sohasida qo‘llash istiqbollari” mavzusida Xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya materiallari to‘plami. IV sho‘ba. Aniq va tabiiy fanlar. Andijon-2021. –b.172-175.

10. Рузиев Ж.Э., Абдурахманов Э.А., Рузиев Э.А. Разработка методов для экоаналитического мониторинга некоторых анионов в подземных и поверхностных водах, а также в почвах. // Научная перспектива. научно–аналитический журнал. ISSN 2219-1437. №6/124. Россия. Уфа–2020. – с. 28-31.

11. Ruziyev E.A., Ruziyev J.E. Ionometriya (laboratoriya va amaliy mashg‘ulotlar) o‘quv qo‘llanma. // SamDU nashri. 2023. 204 b.

Avtoreferat Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universitetining
“Ilmiy axborotnoma” jurnali tahririyatida tahrirdan o‘tkazildi (15.02.2024-yil).

Bosmaxona litsenziyasi:



4268

2023-yil 16-fevralda bosishga ruxsat etildi:
Ofset bosma qog‘ozi. Qog‘oz bichimi 60x84_{1/16}.
“Times” garniturası. Ofset bosma usuli.
Hisob-nashriyot t.: 2,8. Shartli b.t. 2,1.
Adadi 100 nusxa. Buyurtma № 16/02.

SamDChTI nashr-matbaa markazida chop etildi.
Manzil: Samarqand sh., Bo‘stonsaroy ko‘chasi, 93.