

**САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ  
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
PhD.03/30.12.2019.К.02.05 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ҚАРШИ МУҲАНДИСЛИК-ИҚТИСОДИЁТ ИНСТИТУТИ**

**ДЖУРАЕВА ШОХИСТА ДИЛМУРАДОВНА**

**Cu (II), Au (III) VA Hg (II) ИОНЛАРИНИ КАРБАМАТ ВА КАРБАЗОН  
ҲОСИЛАЛИ РЕАГЕНТЛАР БИЛАН АМПЕРОМЕТРИК АНИҚЛАШ**

**02.00.02 - Аналитик кимё**

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Самарқанд-2021**

**Кимё фанлари бўйича фалсафа (PhD) доктори диссертацияси  
автореферати мундарижаси**  
**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по  
химическим наукам**  
**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on  
chemical sciences**

<b>Джураева Шохиста Дилмурадовна</b> Cu (II), Au (III) va Hg (II) ионларини карбамат ва карбазон ҳосилали реагентлар билан амперометрик аниқлаш.....	3
<b>Джураева Шохиста Дилмурадовна</b> Амперометрическое определение ионов Cu (II), Au (III) и Hg (II) реагентами производных карбамата и карбазона.....	21
<b>Djurayeva Shokhista Dilmuradovna</b> Amperometric determination of Cu (II), Au (III) and Hg (II) ions with reagents of carbamate and carbazone derivatives.....	39
<b>Эълон қилинган ишлар рўйхати</b> Список опубликованных работ List of published works.....	42

**САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ  
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
PhD.03/30.12.2019.К.02.05 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ҚАРШИ МУҲАНДИСЛИК- ИҚТИСОДИЁТ ИНСТИТУТИ**

**ДЖУРАЕВА ШОХИСТА ДИЛМУРАДОВНА**

**Cu(II), Au(III) VA Hg(II) ИОНЛАРИНИ КАРБАМАТ ВА КАРБАЗОН  
ҲОСИЛАЛИ РЕАГЕНТЛАР БИЛАН АМПЕРОМЕТРИК АНИҚЛАШ**

**02.00.02 - Аналитик кимё**

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Самарқанд-2021**

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2019.4.PhD/K255 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Қарши муҳандислик-иқтисодиёт институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгашнинг веб-саҳифасида ([www.samdu.uz](http://www.samdu.uz)) ва "Ziynet" Ахборот таълим порталида ([www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz)) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Яхшиева Зухра Зиятовна  
кимё фанлари доктори, доцент

Расмий оппонентлар:

Султонов Марат Мирзаевич  
кимё фанлари доктори, доцент

Рўзиев Эркин Абдиражабович  
кимё фанлари номзоди, доцент

Етакчи ташкилот:

Ўзбекистон Миллий университети

Диссертация химояси Самарқанд давлат университети ҳузуридаги PhD.03/30.12.2019.K.02.05 рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил «13» 06 соат 10<sup>00</sup> даги мажлисида бўлиб ўтди. (Манзил: 140104, Самарқанд ш., Университет хиёбони, 15-уй, физика-кимё биноси, 3-қават, 305 хона. Тел.: (+99866) 239-11-40; факс: (+99866) 239-11-40; e-mail: [devonxona@samdu.uz](mailto:devonxona@samdu.uz)).

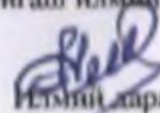
Диссертация билан Самарқанд давлат университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (22 рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 140104, Самарқанд ш., Университет хиёбони, 15-уй. Тел.: (+99866) 239-11-40; факс: (+99866) 239-11-40.

Диссертация автореферати 2021 йил «12» 06 кун тарқатилди.  
(2021 йил «12» 06 даги 10 - рақамли реестр баённомаси)



  
А.М.Насимов  
Илмий даражалар берувчи илмий  
кенгаш раиси, т.ф.д., профессор

  
Ш.М.Сайиткулов  
Илмий даражалар берувчи илмий  
кенгаш илмий котиби, к.ф.н., доцент

  
Э.А.Абдурахмонов  
Илмий даражалар берувчи илмий  
кенгаш қошидаги илмий семинар  
раиси, к.ф.д., профессор

## КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Бугунги кунда дунёда саноат ишлаб чиқаришининг жадаллашуви билан амалиётга тадбиқ этилаётган технологик жараёнларнинг атроф-муҳитга антропоген таъсирини аниқлаш ҳамда назорат қилиш муҳим ҳисобланади. Шунинг учун кимё саноати, тиббиёт, электроэнергетика, қолаверса иқтисодиётнинг барча тармоқларида рангли ва нодир металллардан фойдаланиш самарадорлигини оширишда уларнинг микроиқдорларини аниқлашнинг тезкор, қулай ҳамда танлаб таъсир этувчан усулларини ишлаб чиқиш катта амалий аҳамиятга эга.

Жаҳон илм-фанида рангли ва нодир металллар ионларини аниқлашнинг электрохимёвий усулларини ишлаб чиқиш бўйича кенг кўламли тадқиқотлар олиб борилмоқда. Хусусан, табиий ва техноген объектлар, ишлаб чиқариш корхоналари оқова сувлари таркибидаги турли металллар ионларини аниқлаш ҳамда ажратиб олишнинг ишончлилиги даражаси юқори, тезкор, арзон усулларини ишлаб чиқиш, уларни минерал хомашёлардан тўлиқ ва комплекс ажратиб олиш, саноат корхоналари оқова сувларидаги рангли ва нодир металллар ионларининг микроиқдорларини назорат қилишга оид илмий изланишлар муҳим аҳамият касб этмоқда. Шунга кўра рангли ва нодир металллар ионларини органик реагентлар ёрдамида аниқлашнинг электрохимёвий услубларини ишлаб чиқиш ва уларни такомиллаштириш бугунги кунда долзарб муаммолардан ҳисобланади.

Мамлакатимизда кимё саноатида янги турдаги материаллар ишлаб чиқариш йўналишида маълум натижаларга эришилди, жумладан маҳаллий бозорни импорт ўрнини босувчи кимёвий реагентлар билан таъминлаш соҳасида кенг кўламли тадбирлар амалга оширилди. Таъкидлаш жоизки, Республикаимизда, инновацион технологияларни тадбиқ этиш орқали саноат объектларини юритишнинг илмий асосланган тизими ва атроф-муҳитни муҳофаза қилишнинг чора-тадбирларини амалга оширишга катта эътибор қаратилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «Маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида, юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни янада жадаллаштириш, сифат жиҳатдан янги маҳсулот ва технология турларини ўзгартиришга» қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу вазифаларни бажаришда республикаимиз кимё саноати, халқ хўжалигида олтин, мис, симоб каби металлларнинг кенг ишлатилиши сабабли, уларни саноат чиқиндилари ва оқова сувлари таркибидан аниқлашнинг танловчан, тезкор ва арзон «гибрид» услубларини яратиш муҳим аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги, 2020 йил 2 мартдаги ПФ-5953-сонли «2017 — 2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича

---

<sup>1</sup> Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони.

Ҳаракатлар стратегиясини «Илм, маърифат ва рақамли иқтисодиётни ривожлантириш йили»да амалга оширишга оид давлат дастури тўғрисида»ги Фармонлари ва 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сонли «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибадорлигини ошириш чоратадбирлари тўғрисида»ги Қарори ижросини таъминлашда ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

**Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги.** Мазкур тадқиқот Республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. Кимё, кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Бугунги кунда дунёда мис, симоб, олтин ва бошқа металлларни мураккаб аралашмалардан аниқлаш учун бир қатор электрокимёвий усуллар ишлаб чиқилган бўлсада, бу усулларнинг сезгирлиги  $10^{-5}$  мкгни ташкил этади. Табиий ва техноген объектлар, ишлаб чиқариш корхоналари оқова сувлари таркибида металллар миқдорининг  $10^{-6}$  -  $10^{-9}$  мкг оралиқда бўлиши сабабли, дастлаб уларни танлаб таъсир этувчан органик реагентлар ёрдамида ажратиш, концентрлаш ва тезкор, сезгир, электрокимёвий усуллар ёрдамида аниқлаш талаб этилади.

Бу йўналишда M.F.Guerra, B.H. Stuart, S.Kiss, H.L.Kies., G.S.Deshmukh, R.Freddi, G.G.Bombi, D.Singh, G.Facsko, B.C.Bera, K.Kalcher, B.K. Puri, L Bark., R.V. Krishna, Rao A.L, Ю.А. Золотов, Л.П., Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б., Цизин Г. И., Моросанова Е.И., Темердашев З. Житейко, S.Z Shoursheini., V. Sajadлар томонидан нодир металллар миқдорини аниқлашда электрокимёвий усуллар қўлланилган, А.Н. Смагунова, А.М. Демкин, В.И. Широкова, A.S. Fisher, P.S. Goodall, P Jalas томонидан эса аналитик лабораторияларда ишлатиладиган рентгеноспектрал анализ усуллари ишлаб чиқилган ва нодир металлларнинг қотишмаларини экспресс- анализ қилишда қўлланилган.

Республикамызда Ш.Т.Талипов, В.А.Хадеев, Т.Қ.Хамроқулов ва А.М.Геворгянлар олиб борган илмий изланишлари электрокимёвий анализ усулларига, жумладан, металлларнинг концентрацияларини кенг диапазонда аниқлаш имконини берадиган анодли инверсион вольтамперометрия усули ёрдамида металл ионларини индикаторли электродда электрокимёвий концентрлашга бағишланган. Х.Т.Шарипов ва З.Ч.Қодировалар томонидан қимматбаҳо, нодир ва йўлдош металлларни сорбцион концентрлаш технологияси ишлаб чиқилган. А.К.Жданов, Р.Х.Джиянбоева, Н.Т.Туробов, З.А.Сманова, Э.Абдурахманов, А.М.Насимов, О.Ф.Файзуллаев, Д.М.Аронбаев, С.Д.Аронбаев, Х.Х.Тураев ва Х.Б.Раҳматовларнинг илмий ишлари металл ионларини универсал, арзон, тез таъсир қиладиган селектив азот ва олтингургут тутган титрантлардан фойдаланган ҳолда электрокимёвий аниқлаш услубларини ривожлантиришга қаратилган. Буларнинг барчаси рангли ва нодир металллар ионларини электрокимёвий усуллар билан аниқлашда уларни экологик ва аналитик мақсадда қўллаш учун амалий тадқиқотлар олиб бориш жуда муҳим эканлигини кўрсатади.

**Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот режалари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Қарши муҳандислик-иқтисодиёт институти ва Термиз давлат университети илмий-тадқиқот ишлари режасига мувофиқ ОТ-Ф7-34-рақамли «Комплекс ҳосил қилувчи полифункционал ионитлар синтези ва улар ёрдамида баъзи d-металларни ажратишнинг назарий асослари» (2017-2020) ва Ф-7-28-рақамли «Тўртламчи азот ва фосфор бирикмалари асосида бинар экстрагентлар синтези ва уларнинг нодир металллар билан координацион бирикмалари» (2012-2016) мавзуларидаги фундаментал лойиҳалар доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** табиий ва техноген объектлардаги мис (II), олтин (III) ва симоб (II) ионларининг миқдорини аниқлашда таркибида азот, олтингугурт бўлган карбамат ва карбазон ҳосиллаш реактентларни қўллаш ҳамда улар асосида амперометрик титрлаш услубларини ишлаб чиқишдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

азот ва олтингугурт тутган органик реактентларнинг мис (II), олтин (III) ва симоб (II) ионлари билан ҳосил қилган комплекс бирикмаларини вольтамперометрик усулда аниқлаш;

синтез қилинган органик реактентлар анодли тоқларининг табиатини платина диски микроанодда аниқлаш;

мис (II), олтин (III) ва симоб (II) ионларини азот ва олтингугурт тутган карбамат ва карбазон ҳосиллаш реактентлар эритмалари билан амперометрик титрлаш натижаларига турли омилларнинг таъсирини аниқлаш;

мис (II), олтин (III) ва симоб (II) ионларини азот ва олтингугурт тутган реактентлар билан ҳосил қилган комплекс бирикмаларини аниқлашнинг юқори сезгир, қайта такрорланувчан ва ҳалақит берувчи сигналларни бартараф этадиган амперометрик услубларини ишлаб чиқиш;

ишлаб чиқилган услубларни табиати турлича бўлган индивидуал, бинар, учламчи ва мураккаб модели аралашмалар, оқова сувлар, руда, шлам, қотишма, ювелир маҳсулотларининг анализидида қўллаш.

**Тадқиқотнинг объекти** сифатида рудалар, саноат корхоналарининг қайта ишлаш чиқиндилари, оқова сувлар таркибидаги мис (II), симоб (II) ионлари, ювелир маҳсулотлари таркибидаги олтин (III) ионлари, карбамат ва карбазон ҳосиллаш реактентлар танланган.

**Тадқиқотнинг предмети** мис (II), олтин (III) ва симоб (II) ионларининг таркибида азот, олтингугурт бўлган карбамат ва карбазон ҳосиллаш реактентлар билан комплекс бирикма ҳосил қилиши ҳамда уларни турли эритмалар таркибидан ишлаб чиқилган амперометрик титрлаш услублари ёрдамида аниқлаш жараёнларидан иборат.

**Тадқиқотнинг усуллари** сифатида амперометрия (бир ва икки индикатор электродли), полярография, вольтамперометрия, кулонометрия, потенциометрия, кондуктометрия каби замонавий электрохимик усуллар, шунингдек, олинган натижаларни статистик ва квант-химик хисоблаш усулларида фойдаланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

илк бор мис (II), олтин (III) ва симоб (II) ионларининг микромиқдорларини махсус аналитик титрантлар сифатида N-(4-метоксифенилкарбоксиметил)-дифенилтиокарбазон ва 4-метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбаматдан фойдаланиб аниқлашнинг амперометрик титрлаш услублари ишлаб чиқилган;

амперометрик титрлашда янги қўлланилган органик реагентлар электрооксидланишининг вольтамперометрик хоссалари аниқланган;

мис (II), олтин (III) ва симоб (II) ионларининг бинар, учламчи ва мураккаб аралашмаларини азот ва олтингугурт тутган карбамат ва карбазон ҳосилали реагентлар билан амперометрик титрлашнинг мақбул шароитлари аниқланган;

табiiй ва техноген объектлар, оқова сувлардан таркибида азот, олтингугурт бўлган карбамат ҳамда карбазон ҳосилали реагентлар ёрдамида аниқлашнинг энг кичик миқдори мис (II) - 2,8, олтин (III) - 0,6, симоб (II) - 1,6 мкг/мл бўлган электрокимёвий услублар ишлаб чиқилган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

мис (II), олтин (III) ва симоб (II) ионларини мураккаб аралашмалар таркибидаги микромиқдорларини сувли эритмалардан 0,02-0,04 чегарасидаги нисбий стандарт четланиш қиймати билан аниқлашнинг амперометрик услублари ишлаб чиқилган;

мис (II), олтин (III) ва симоб (II) ионларининг бинар, учламчи ва мураккаб аралашмаларини азот ва олтингугурт тутган карбамат ва карбазон ҳосилали реагентлар билан амперометрик титрлаш қуйи чегарасининг бир тартибга камайганлиги аниқланган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончилиги.** Олинган натижалар, «киритилди-топилди», «стандарт намуналар», «қўшимчалар қўшиш» каби классик аналитик усуллар, вольтамперометрик, кондуктометрик, потенциометрик ва бошқа замонавий физик-кимёвий усуллар билан тасдиқланган, шунингдек, табiiй ва техноген объектларнинг реал намуналари давлат стандарт намуналари билан солиштирилган, математик, статистик ҳамда квант-механик усулларда қайта ишланган, ишлаб чиқилган услублар саноат корхоналарининг аналитик лабораторияларида синовдан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.**

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти илк бор азот ва олтингугурт тутган карбамат ва карбазон ҳосилали реагентлар N-(4-метоксифенилкарбоксиметил)-дифенилтиокарбазон ҳамда 4-метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбаматдан аналитик титрантлар сифатида фойдаланиб нодир ва рангли металллар ионларини аниқлашнинг амперометрик услуби ишлаб чиқилгани, шунингдек, кислота-асосли хоссалари бўйича турлича бўлган фон электролитлари ҳамда буфер аралашмалардаги мис (II), олтин (III), симоб (II) ионларини аниқлашнинг аналитик ва метрологик параметрлари яхшилангани билан изоҳланади.



Тадқиқотнинг амалий аҳамияти ишлаб чиқилган услублар мис (II), олтин (III), симоб (II) ионларини амперометрик аниқлашни ноорганик материаллар, жумладан рудалар, қотишмалар, шламлар, руда чиқиндилари, заргарлик буюмлари, стандарт намуналар, саноат чиқиндилари ва оқова сувлар мониторингида қўллаш имконини беради, шунингдек, ишлаб чиқилган аниқлаш усули келажакда атроф-муҳит мониторингида қўлланиладиган амперометрик усулларни такомиллаштиришга хизмат қилади.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** Табиий ва техноген объектлар таркибидаги мис (II), симоб (II) ионларини сувсиз ва аралаш муҳитларда азот, олтингугурт тутган карбамат ҳамда карбазон ҳосилаларини қўллаб амперометрик аниқлаш услубларини ишлаб чиқиш бўйича илмий тадқиқотлар натижаларига асосан:

ишлаб чиқилган сувсиз ва аралаш муҳитлардаги рангли ва нодир металллар ионларини 4-метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбамат ёрдамида амперометрик аниқлаш услуги «Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖ да оқова сувлар таркибидаги симоб (II) миқдорини аниқлашда амалиётга жорий этилган («Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖ нинг 2020 йил 27 июндаги 475/GK-06-сонли маълумотномаси). Натижада аналитик реагентларнинг корхона оқова сувлари таркибидаги симоб (II) ионларини аниқлашда қўлланилиши аниқлашнинг қуйи чегарасини бир тартибга камайтириш имконини берган;

сувсиз муҳитда мис (II) ва кумуш (I) ионларини амперометрик аниқлаш услублари билан валидация ёрдамида олинган натижалар «Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖ да амалиётга жорий этилган («Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖ нинг 2020 йил 27 июндаги 477/GK-06-сонли маълумотномаси). Натижада ишлаб чиқилган рангли ва нодир металллар ионларини сувсиз муҳитда амперометрик аниқлаш услублари табиий ва техноген объектлардаги мис (II) ва кумуш (I) ионларининг микромиқдорини аниқлаш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Тадқиқот натижалари 7 та илмий-амалий конференцияларда маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган, шулардан, 2 та халқаро ва 5 та Республика илмий-амалий конференцияларидир.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши.** Диссертация мавзуси бўйича жами 13 та илмий иш чоп этилган, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган нашрларида 3 та, жумладан 1 та мақола Республикада ва 2 та илмий мақола халқаро журналларда нашр этилган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 118 бетни ташкил қилади.

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

**Кириш қисмида** диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти асосланган, тадқиқот мақсади ва вазифалари ҳамда объект ва предметлари тавсифланган, Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияси тараққиётининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг назарий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини жорий қилиш рўйхати, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **“Металларни электрохимёвий аниқлашнинг замонавий усуллари”** деб номланган биринчи бобда мис, олтин ва симобни фаол аналитик гуруҳ тутган реагентлар ёрдамида сувли, сувсиз ва аралаш муҳитларда электрохимёвий аниқлашнинг илмий тадқиқот ишларининг шарҳи келтирилган.

Аналитик кимёда таркибида азот ва олтингугурт атомларини тутган карбомат ва карбазон хосилалари органик реагентларининг қўлланиши тобора кўпайиб бормоқда. Улар сезиларли кимёвий фаоллиги билан ажралиб туради ва турли кўплаб ионлар билан таъсирлашиб рангли ёки рангсиз бирикмалар ҳосил қилади. Улар учун хослик белги бўлиб, маълум кислоталик оралиғида айрим элементлар группалари билан реакцияга киришиш хусусиятига эгаллиги ҳисобланади.

Реакцияларнинг юқори сезувчанлиги ҳисобига етарли даражада аниқлик билан кичик миқдордаги металл ионларини аниқлаш имконини беради, бунинг устига баъзи ҳолларда бир элементни бошқаларининг мавжудлигида дастлабки тарзда ажратишларсиз танланган ҳолда аниқлаш имкони мавжуддир. Адабиётларга оид маълумотлар, карбомат ва карбазон хосилалари реагентлар, нодир ва захарли металллар билан мустаҳкам комплекслар ҳосил қилишини тасдиқлайдилар.

Диссертациянинг **“Органик реагентлар металлокомплексларини электрохимёвий аниқлашда ишлатиладиган асбоб-ускуна ва ёрдамчи қурилмалар”** номли иккинчи бобда тадқиқотни ўтказишда қўлланилувчи материаллар, ускуналар ва усуллар баён этилган. Ўз таркибида азот, олтингугурт ва бошқа ФАГлар тутувчи ЎЗМУ аналитик ва органик кимё кафедраларида синтез қилинган органик бирикмалардан фойдаланиш, уларнинг электрохимёвий, физик-кимёвий ва бошқа хоссаларини ўрганиш, ишлатиладиган реактивларни тозалаш усуллари, уларнинг тозалик даражаси, стандарт ва ишчи эритмаларини тайёрлаш усуллари, уларни сақлаш муддатлари, намунани танлаб олиш ва уларни тайёрлаш усуллари келтирилган.

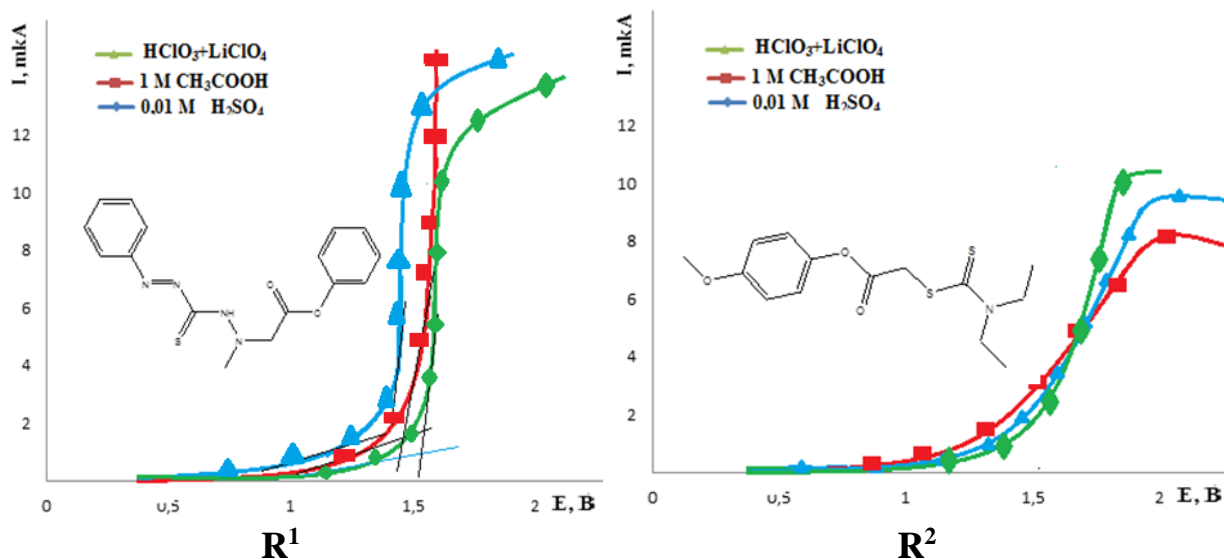
Олинган тажриба материалларининг математик ишланмаларини адабиётларда келтирилган асосий усуллар, аниқланаётган металл ионлари миқдорини қуйи чегарасини топиш, ишлаб чиқиладиган усулларнинг сифат баҳосини тавсифловчи сезгирлик даражаси келтирилган.

Диссертациянинг “Платина диски микронода органик реагентларнинг электрохимий тадқиқоти” номли учинчи бобида платина диски микронода N-(4-метоксифенилкарбоксиметил)-дифенилтиокарбазон ( $R^1$ ) ва 4-метоксифенилкарбоксиметил-диэтилдитиокарбамат ( $R^2$ ) электрохимий ҳаракатланиши, ўрганилган реагентларни мис, олтин ва симоб ионлари билан комплекс ҳосил қилиш оптимал шарт-шароитларини танланиши келтирилган, платинали диски микронода азот ва олтингугурт тутган карбамат ва карбазон ҳосилдали органик реагентларининг электрооксидланиш эгри чизиқлари келтирилган.

Ўрганилаётган эритманинг ҳарорати ва платина диски микронод айланишлари сони турлича бўлган шароитларда, барча ўрганилган буфер аралашмалар ва фон электролитларда олинган реагентларни оксидланиш эгрлари, реагентларнинг электрооксидланиши ва титрланадиган металллар ионларининг катодли қайтарилиш тоқининг диффузион табиати аниқланган, логарифмик анализ усулида унинг қайтмас хусусияти кўрсатилган.

$R^1$  ва  $R^2$  реагентларнинг бир молекуласини платина диски микронода электрооксидланиш жараёни барча ўрганилган муҳитларда қайтмас характерга эга эканлиги ва битта электрон бериш билан бориши квантохимий ҳисоблашлар ёрдамида исботланган.

Олиб борилган тадқиқотлар асосида  $R^1$  ва  $R^2$  реагентларни платина микродиски анодда электрооксидланиши вақтида, буфер аралашмалар ва фон электролитларнинг кислотали ва асослилигига қараб, реагент оксидланишининг яримтўлқинли потенциали ( $E_{1/2}$ ) кучсиз кислотали соҳадан кучли кислотали соҳага ўтганда мусбат потенциаллар соҳасига қараб силжиб бориши аниқланган (1-расм).



1 - расм. Платина диски микронода реагентлар электрооксидланишини вольтампер эгрлари.

1-расмда кислота-асосли хоссалари турлича бўлган фон электролитларда реагентларнинг вольтамперометрик оксидланиши эгрлари келтирилган. Хлорид кислота билан литий перхлорат аралашмаси металл ионларини

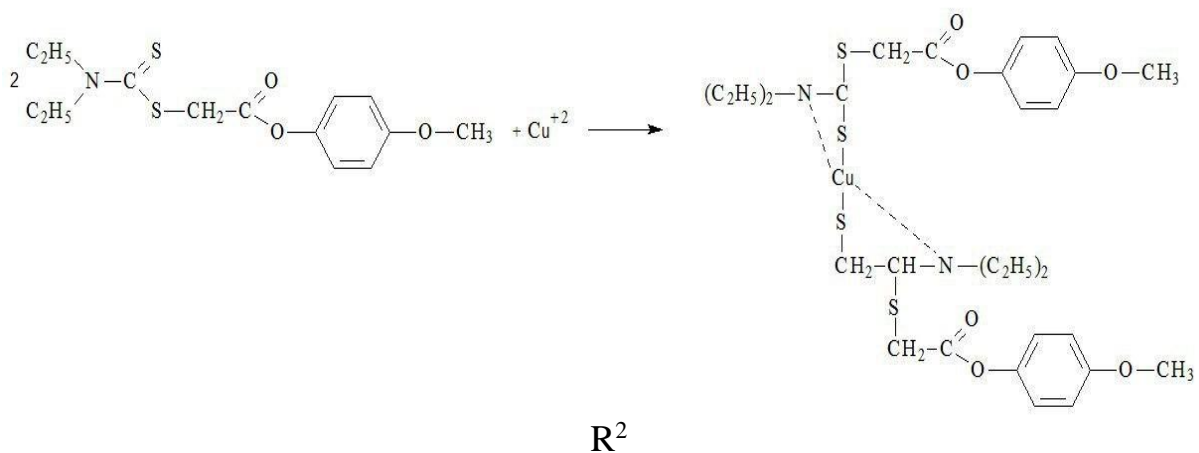
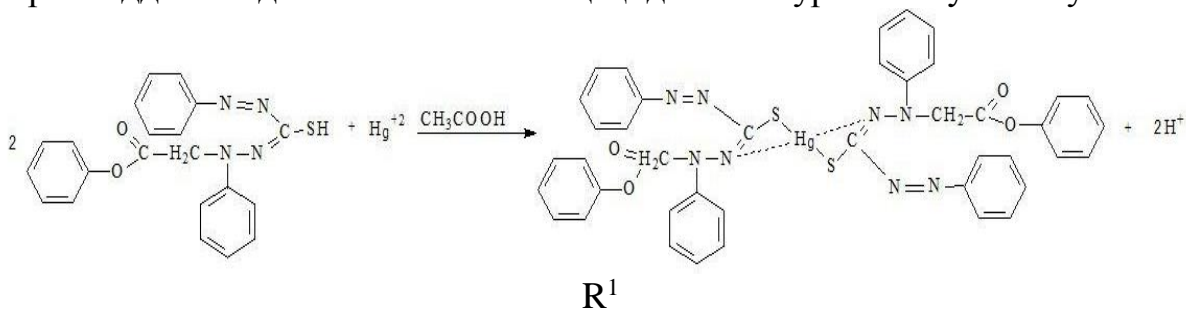
титрлашнинг ишлаб чиқилган усуллари танловчанлигини баҳолаш учун фон электролит сифатида ишлатилди.

Тажрибалар натижасида металл ионларнинг титрлаш тезлиги қуйидаги каторда ортиб бориши аниқланган: сув < диметилформаид < н-пропанол < толуол < сирка кислота.

Ўрганилган муҳитларда танланган реагентлар барча фон электролитларда етарли даражада намоён бўладиган анод тўлқинларни беради. R<sup>1</sup> реагентининг электрооксидланиш натижаларидан кўринадики, оксидланишининг анод тўлқинлари кислоталик қийматлари юқори бўлганда аниқ намоён бўлади, R<sup>2</sup> реагентининг оксидланиш анод тўлқинлари эса сувсиз сирка кислотали барча фон электролитларда яхши намоён бўладиган анод тўлқинлар ҳосил қилади.

Cu(II), Au(III) ва Hg(II) ионларни амперометрик аниқлашларнинг қайта такрорланувчанлиги ва тўғрилиги бўйича оптимал натижа сирка кислотада олинди.

Токнинг энг катта қиймати билан реагентлар концентрациялари ўртасидаги пропорционал боғлиқлик, барча сувсиз протолитик эритувчилар (CH<sub>3</sub>COOH) ва инерт эритувчилар (CH<sub>3</sub>COOK) билан аралашмалари, фон электролитлар (LiNO<sub>3</sub>, LiClO<sub>4</sub>) учун концентрациянинг 1 · 10<sup>-3</sup> - 2 · 10<sup>-5</sup> моль/л қийматларида яхши натижа беради. Реагентларнинг электрооксидланиш жараёни натижаларига қараб уларни 0,75-1,00 В потенциалда диски микроанодда оксидланиш механизми ҳақида тасаввурга эга бўлиш мумкин.



Органик реагентларни кислота-асосли хоссалари ҳар хил бўлган фон электролитларда, платина диски микроаноднинг кутбланишини анод соҳасида протолитик эритувчиларда оксидланишининг вольтампер эгрларини ўрганиш бўйича хулоса қилиб айтиш мумкинки,

вольтамперограммалар поликарбон реагентларнинг ва баъзи азот ва олтингугурт тутган бирикмаларнинг вольтампер эгрлари билан ўхшаш, фақат R<sup>1</sup> ва R<sup>2</sup> реагентларнинг анод тўлқинларининг потенциаллари мусбат соҳасида жойлашган. Бундан ташқари ўрганилган муҳитларда R<sup>1</sup> ва R<sup>2</sup> реагентлар учун тўлқин баландлиги фон электролитнинг кислоталилиги ортиши билан ўсиб боради, лекин максимумдан ўтмайди. Олиб борилган тадқиқотларнинг натижаларини солиштириб, барча ўрганилган муҳитларда R<sup>1</sup> ва R<sup>2</sup> реагентлари амперометрик титрлашда Cu(II), Au(III) ва Hg(II) ионларига экспресс ва танлаб таъсирчан деган хулоса қилиш мумкин.

Барча ўрганилган муҳитларда олиб борилган тадқиқотларнинг натижаларини қуйидаги қатор келтириш мумкин:

- титрлаш тезлиги бўйича эритувчилар қуйидаги қаторни ташкил қилади: H<sub>2</sub>O < ДМСО (ДМФА) < C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН < CH<sub>3</sub>COОН;

-индекция титрлаш охириги нуктаси бўйича:



Диссертациянинг «Cu (II), Au (III) ва Hg (II) ионларини турли муҳитда органик реагентлар ёрдамида амперометрик аниқлаш» номли тўртинчи бобида турли муҳитларда титрлашнинг оптимал шароитларини танлаш натижалари ва ишлаб чиқилган услублар келтирилган.

Сирка кислота муҳитида Cu(II), Au(III) ва Hg(II) ионларнинг комплексонатларини ҳосил бўлиш даражаси лионий (водороднинг сольватланган ионлари) ионларининг концентрацияси ортиши билан камайиб боради. Бу омил металл ионларини комплексометрик титрлашнинг танловчанлигини, эритманинг кислоталилигини бошқариш йўли билан бошқариш имконини беради.

Сувсиз сирка кислотали эритмаларда лионий ионларининг концентрациясини (CH<sub>3</sub>COОН) бўйича фон электролитларни танлаш орқали бошқариш мумкин. Мисол учун, сирка кислотали муҳитда калий ва натрий ацетатлари кучли асос хоссаларини намоён қилади ва лионий ионларини қуйидаги реакциягача нейтраллайди:



Шунинг учун ацетатли фонда комплексонатларининг мустаҳкамлиги юқори бўлмаган катионларни ҳам титрлаш мумкин. Аксинча, бундай муҳитларда литий перхлорати кислотали хоссалар намоён қилади ва қуйидаги реакция бўйича лионий ионларини концентрациясини оширади:



Бу жараёнда мувозанат маҳсулот ҳосил бўлиш томонга силжийди. Шунинг учун литий перхлорат фониде фақат лигандлар билан мустаҳкам комплекс ҳосил қиладиган металлларнинг катионларини вольтамперометрик титрлаш мумкин. Нодир металлларнинг ионлари олтингугурт ва азот тутган реагентлар билан барқарор комплекс бирикмалар ҳосил қилади, шу сабабли уларни сувсиз сирка кислотаси муҳитида титрлаш имконияти синовдан ўтказилди. Кучланиш таъсири сирка кислотада турли фон электролитлар иштирокида платинали диск микроанодда R<sup>1</sup> ва R<sup>2</sup> реагентлари олинган вольтампер хусусиятлари асосида ўрганилди. Иккита индикатор электродли

турли металларни титрлашнинг сўнгги нуқтаси ионларининг амперометрик кўрсаткичи мос равишда титрлашда 0,50-0,65 В; 0,90-1,25 В ва 0,50-0,95 В кучланишда ишлатилаётган фон электролитнинг табиатига қараб потенциаллар диапазонида ўтказиш керак.

Ионлар эритмаларининг муҳити кислоталилиги юқори бўлса, уларни титрлаш вақтида индикаторли электродга бериладиган потенциални 0.1-0.2Вга кўтариш лозим.

Олинган маълумотлар асосида, металл ионларини сирка кислотада титрлаш вақтида Cu(II) ва Hg(II) учун - Me:R=2:1, Ag(III) учун - Me:R=3:1 таркибли комплекслар ҳосил бўлади, бунда реагент монодентатли комплекс ҳосил қилувчи ҳисобланади (1-жадвал).

1- жадвал.

**15,34 мкг Cu(II), 19,18 мкг Au(III) ва 21,73 мкг Hg(II) ларни R<sup>1</sup> ва R<sup>2</sup> эритмалари билан сирка кислотасида турли фонларда амперометрик титрлаш натижаларига фон электролити табиати ва концентрациясининг таъсири (P=0,95; n=5)**

Фон микдори моль/л	Топилди Me, мкг					
	Литий перхлорат			Калий ацетат		
	R <sup>1</sup>			R <sup>2</sup>		
	Cu(II)	S	S <sub>r</sub>	Cu(II)	S	S <sub>r</sub>
0,025	15,52 ± 0,47	0,47	0,025	15,45 ± 0,46	0,42	0,026
0,050	15,46 ± 0,53	0,46	0,029	15,35 ± 0,39	0,33	0,024
<b>0,100</b>	<b>15,38 ± 0,30</b>	<b>0,26</b>	<b>0,018</b>	15,37 ± 0,41	0,35	0,022
0,150	15,41 ± 0,51	0,44	0,030	<b>15,38 ± 0,42</b>	<b>0,34</b>	<b>0,021</b>
	Au(III)	S	S <sub>r</sub>	Au(III)	S	S <sub>r</sub>
0,025	18,84 ± 1,47	1,29	0,067	18,94 ± 1,34	1,16	0,060
<b>0,050</b>	19,08 ± 1,18	0,94	0,047	19,95 ± 1,16	0,83	0,040
<b>0,100</b>	19,87 ± 1,42	0,82	0,039	20,10 ± 0,84	0,59	0,028
0,150	<b>19,72 ± 0,80</b>	<b>0,58</b>	<b>0,030</b>	<b>19,69 ± 0,63</b>	<b>0,46</b>	<b>0,022</b>
	Hg(II)	S	S <sub>r</sub>	Hg(II)	S	S <sub>r</sub>
0,025	21,52 ± 0,40	0,57	0,031	21,66 ± 0,37	0,32	0,024
0,050	<b>22,30 ± 0,18</b>	<b>0,13</b>	<b>0,006</b>	22,04 ± 0,52	0,36	0,026
<b>0,100</b>	21,95 ± 0,51	0,46	0,020	21,57 ± 1,32	0,97	0,044
0,150	21,89 ± 0,57	0,42	0,018	<b>21,80 ± 0,42</b>	<b>0,37</b>	<b>0,018</b>

Карбонил ва карбоксил тутган ҳосилали бирикмаларнинг таъсирини ўрганиш учун кислотали эритмаларда литий перхлорат ва хлорат кислота билан аралашмасида ( $2 \times 10^{-3}$  М гача) Cu(II), Hg(II), Ag(III) ионлари R<sup>1</sup> ва R<sup>2</sup> реагентлар билан титрланган.

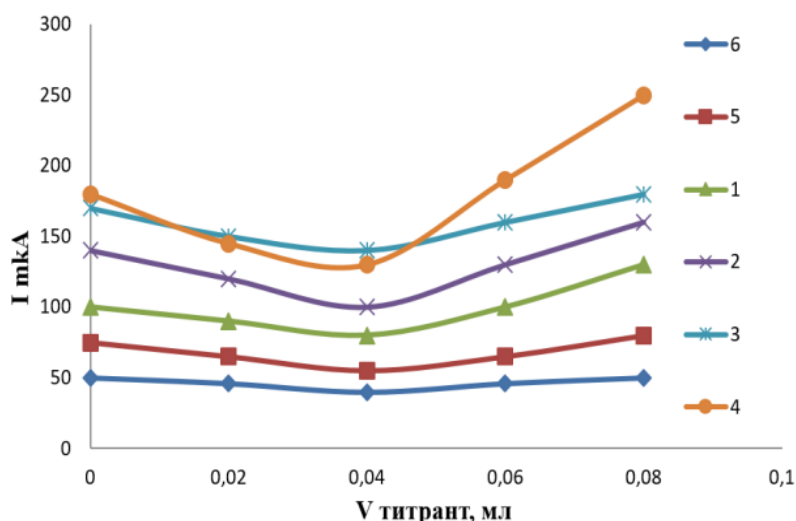
1-жадвалдан кўришиб турибдики, металл ионларини амперометрик титрлаган вақтда фоннинг эритмадаги оптимал концентрацияси 0,05 дан 0,15 М гача бўлади.

Cu(II), Hg(II), Ag(III) ионларни аниқлаш учун ишлаб чиқилган амперометрик услубни қўллаш имкониятлари тўғрисидаги масалани ҳал

этиш учун қўшилаётган инерт эритувчининг табиати ва концентрациясини таъсирини ўрганиш лозим. Титрланадиган эритмага хлороформ, углерод тўрт хлориди, бензол, гексан, метилэтилкетон ва бошқа инерт эритувчиларнинг қўшилаётган миқдорларини таъсири шуни кўрсатадики, эквивалент нуктасидан кейин титрлаш эгрисининг қия оғиши барча ҳолатларда инерт эритувчиларнинг концентрацияси ортиши билан ортиб боради, буни титрлашда ҳосил бўладиган комплекснинг барқарорлик константа эффектининг ортишидан кўриш мумкин.

Олинган натижалардан маълумки, сирка кислотага инерт эритувчи қўшилган вақтда аввал титрлаш эгрисининг шакли ўзгармайди, кейинчалик эса унинг қиялиги пасайиб боради. Шундай бўлса-да, 30 ва хаттоки 40-50 ҳажм % эритувчи бўлган вақтда эгри чизик аниқ кўринишга эга бўлади, эритувчи ҳажми 50%дан ошганда титрлаш эгрисининг ўнг томондаги эгри шоха қисми текисланиб, тўғри чизикли бўлакка эга бўлиб қолади.

2-расмда мисол тариқасида  $\text{Cu(II)}$  ни турли инерт эритувчилар иштирокида сирка кислотада титрлаш эгрилари келтирилган. Титрантнинг э.н.даги ўртача сарфи инерт эритувчиларнинг 40-50 х.% ҳажмида (хлороформ ва бензолдан ташқари) анча кўтарилганлигини кузатиш мумкин.



**2-расм.  $\text{Cu(II)}$  ни  $R^2$  эритмаси билан хлороформ иштирокида 0,2 М литий нитратни сирка кислотадаги эритмаси иштирокида амперометрик титрлаш эгриси. Инерт эритувчининг миқдори, ҳажм %: 1- 0,0; 2-10,0; 3-20,0; 4-30,0; 5-40,0; 6- 60,0.**

Бефарқ эритувчилар иштирокида қолган металл ионларини АТда  $R^2$  дан фойдаланилганда калий ацетат 0,25М эритмаси фониди, 0,60-0,75В потенциалда, ўрганилаётган эритманинг ҳажми 10,0мл билан олиб борилди.

Бефарқ эритувчиларнинг миқдори ортиб бориши билан (жоиз миқдордан юқори) титрланадиган эритмаларда э.н. кейин эгри чизик ўзининг тўғрилигини ва аниқлигини йўқотиб боради; бу эса титрлаш эгриларини тўғри чизикли бўлақларини экстраполяция қилиб э.н. аниқлашни қийинлаштиради. Бунга сабаб титрланадиган эритманинг электрўтказувчанлигини камайиб кетиши билан тушунтирилади, бу эса ток

катталиги ва титрант концентрацияси ўртасидаги пропорционал боғлиқликни бузилишига олиб келади.

Au (III) ва Hg (II) – R<sup>2</sup>, Cu (II) – R<sup>1</sup> эритмаси билан сирка кислотасида аниқлашнинг ишлаб чиқилган амперометрик услубларини аниқлиги, тўғрилиги ва қайта тикланувчанлигини баҳолаш учун бу металллар ионларининг турли миқдорлари аниқланди, титрлаш бир неча марта такрорланди, уларнинг статистик қайта ишланган натижалари 2- жадвалда келтирилган.

Ишлаб чиқилган услубларда қайтарилиувчанлигини ошириш учун фон электролитнинг табиати ва концентрацияси таъсири ўрганилди, бунда сирка кислотада, н-пропанолда яхши эрийдиган ва кислота-асосли хоссага эга тузлардан фойдаланилди. Бу тузлар кислотали хоссалари ортиб бориш тартибида жойлаштирилди:



Cu(II), Hg(II), Au(III) ионларини R<sup>1</sup> ва R<sup>2</sup> эритмаларининг селективлик нуқтаи назаридан амперометрик аниқлаш услубларининг метрологик тавсифларини топиш учун ўрганилаётган металлларнинг ионларини титрлаш натижалари ва эгрларининг шаклига турли комплексловчи бирикмаларнинг ва ҳалақит берадиган анионларнинг таъсири ўрганилди.

2-жадвал.

**Cu(II), Au(III) ва Hg(II) турли миқдорларини R<sup>1</sup> ва R<sup>2</sup> эритмалари билан 0,25M фонда калий ацетат бўйича сирка кислотасида титрлаш натижалари (E = 0,60 В) (P=0,95; n=5)**

Титрланадиган катионнинг табиати ва миқдори, мкг	Топилди Me, мкг (P = 0,95; $\bar{x} \pm \Delta X$ )	s	Sr	
<b>R<sup>1</sup></b>				
Cu(II)	15,71	15,43± 0,61	0,34	0,021
	323,75	321,39±3,92	2,12	0,008
Au(III)	26,22	26,21± 0,08	0,04	0,003
	37, 64	37,63±0,11	0,08	0,002
<b>R<sup>2</sup></b>				
Cu(II)	16,72	16,70± 0,11	0,07	0,005
	82,20	82,41±0,96	0,53	0,007
<b>R<sup>1</sup></b>				
Hg(II)	15,70	15,47± 0,61	0,34	0,021
	74,75	74,71±0,11	0,07	0,001
<b>R<sup>2</sup></b>				
Au(III)	46,42	46,39± 0,10	0,07	0,001
	97, 64	97,62±0,12	0,06	0,001
Hg(II)	10,72	10,75± 0,23	0,09	0,008
	82,40	82,41±0,96	0,06	0,006



Cu(II), Hg(II), Au(III) ионларига нисбатан анионларнинг таъсирини ўрганиш учун ўрганилаётган эритмаларга ишқорий металллар ва аммоний тузлари киритилди. Комплексловчи анионларнинг ва бошқа бирикмаларнинг таъсирини ўрганиш учун танланган титрлаш шароитлари худди бегона ионлар бўлмаган шароитлар каби бўлди.

Турли бегона анионлар ва баъзи комплекс ҳосил қилувчи бирикмаларнинг эгри чизик шаклига таъсирини ва Cu(II), Hg(II), Au(III) ионларни аралаш муҳитларда амперометрик титрлаш натижаларини ўрганиш вақтида олинган маълумотлар асосида бегона катионларни ниқоблашда Cu(II) учун сульфит кислота аниони, Au(III) учун тартрат - анионидан, Hg(II) учун фталат - аниони фойдланиш мақсадга мувофиқ.

Ишлаб чиқиляётган услубларнинг селективлик даражасини аниқлаш мақсадида бегона катионларнинг таъсири ўрганилди. Cu(II), Hg(II), Au(III) ионларни R<sup>2</sup> эритмаси билан амперометрик аниқлашда калий ацетати фонида исталган миқдорларда (нисбий стандарт четланиш 0.035) бегона катионни титрланаётган металл катионига максимал моляр нисбатида ҳалақит бермайди: Fe(III), Zn(II) ва Cd(II) – 1-5; Al(III), Th(IV), Sc(III) ва PЗЭ -40-50; Cr(IV), Co(II) ва Ni(II) -5-10; Ag(I), Au(III) ва Pt(IV)- дан кам 1-2, Cu(II) ҳар қандай миқдорда ҳалақит беради.

**3- жадвал.**

**Амперометрик аниқлашларнинг натижаларига турли ҳалақит берадиган анионларнинг таъсири 5 мкг Cu(II), 10 мкг Hg(II), 15 мкг Au(III) ( $\Delta E = 0,75$  В;  $P = 0,95$ ;  $\bar{x} \pm \Delta X$ )**

Металл табиати	Бегона анион; [x]	$\frac{[x]}{[Me]}$	Топилган металл; мкг	n	S	S <sub>r</sub>
Cu(II)	сульфат-	10,0	5,06 ± 0,20	4	0,121	0,012
	фосфат-	5,6	4,57 ± 0,30	4	0,192	0,018
	сульфит-	10,5	5,03 ± 0,11	5	0,103	0,011
	фторид-	10,0	5,01 ± 0,31	5	0,291	0,027
	тартрат-	5,8	4,59 ± 0,33	4	0,213	0,023
	фталат-	8,0	5,10 ± 0,22	5	0,202	0,021
Hg(II)	сульфат-	10,0	10,05 ± 0,25	5	0,243	0,024
	фосфат-	5,7	9,94 ± 0,16	5	0,162	0,016
	сульфит-	10,2	10,13 ± 0,21	5	0,201	0,020
	фторид-	10,0	10,10 ± 0,32	4	0,211	0,021
	тартрат-	10,0	9,92 ± 0,31	4	0,192	0,019
	фталат-	6,5	10,03 ± 0,12	5	0,122	0,012
Au(III)	сульфат-	10,0	15,05 ± 0,15	5	0,141	0,014
	фосфат-	5,5	15,08 ± 0,25	4	0,162	0,019
	сульфит-	7,3	14,90 ± 0,32	4	0,233	0,020
	фторид-	10,0	15,03 ± 0,30	4	0,194	0,019
	тартрат-	10,0	15,16 ± 0,32	4	0,132	0,013
	фталат-	2,8	14,95 ± 0,18	5	0,181	0,018

Бегона ионларни таъсирини ўрганиш вақтида нодир металлларнинг ионлари - кобальт, никель, висмут ва табиатда кенг тарқалган руда ва

қотишмаларда, ишлаб чиқариш материалларда Cu(II), Hg(II) ва Au(III) билан бирга учрайдиган элементларнинг ионлари танлаб олинди.

Маълумки, R<sup>1</sup> ва R<sup>2</sup> билан комплекс бирикмалар ҳосил қилмайдиган ёки у билан беқарор комплекслар ҳосил қиладиган катионларнинг катта миқдорлари ўрганилган катионларни титрлашга ҳалақит бермайди.

#### 4- жадвал.

#### Амперометрик аниқлашларнинг натижаларига турли ҳалақит берадиган катионларнинг таъсири 10 мкг Cu(II), Hg(II), Au(III)

( $\Delta E = 0,75 \text{ В}$ ;  $P = 0,95$ ;  $\bar{x} \pm \Delta X$ )

Металл табиати	Бегона катион; [x]	$\frac{[x]}{[Me]}$	Топилган металл; мкг	n	S	S <sub>r</sub>
Cu(II)	Rh (II)	10,0	10,07 ± 0,21	4	0,121	0,012
	Os (II)	5,6	9,99 ± 0,28	4	0,192	0,019
	Co (II)	10,5	10,05 ± 0,13	5	0,103	0,010
	Ni (II)	10,0	10,03 ± 0,32	5	0,296	0,029
	Fe (III)	5,8	9,97 ± 0,27	4	0,215	0,021
	Ir (II)	8,0	10,12 ± 0,23	5	0,204	0,020
	Tl (III)	1,7	9,91 ± 0,21	4	0,123	0,012
Au(III)	Zn (II)	10,0	10,05 ± 0,25	5	0,241	0,024
	Cd (II)	5,7	9,94 ± 0,16	5	0,164	0,016
	Co (II)	10,2	10,15 ± 0,21	5	0,203	0,020
	Ni (II)	10,0	10,06 ± 0,32	4	0,212	0,021
	Fe (III)	10,0	9,93 ± 0,31	4	0,191	0,019
	Mn (II)	6,5	10,24 ± 0,14	5	0,122	0,012
	Re (II)	4,0	9,96 ± 0,28	4	0,173	0,018
Hg(II)	Ni (II)	10,0	10,06 ± 0,10	5	0,144	0,014
	Cd (II)	5,5	10,07 ± 0,21	4	0,162	0,019
	Mn (II)	7,3	9,99 ± 0,22	4	0,230	0,020
	Co (II)	10,0	10,04 ± 0,26	4	0,193	0,019
	Fe (III)	10,0	10,14 ± 0,28	4	0,131	0,013
	Re (II)	2,8	9,98 ± 0,17	5	0,180	0,018
	Tl (III)	1,0	9,96 ± 0,14	5	0,152	0,015

Нодир металлларни R<sup>1</sup> ва R<sup>2</sup> эритмалари билан таклиф этилаётган амперометрик титрлаш услубларининг аниқлигини исботлаш учун ва олинган натижаларни ишончлилигини баҳолаш мақсадида уларнинг метрологик тавсифлари ва аналитик параметрлари бошқа усуллар билан солиштирилди (5-жадвал).

Cu(II), Hg(II), Au(III) ионларини индивидуал ҳолатида титрлаш шароитларини оптималлаштириш бўйича ва уларни бинар, учламчи, мураккаб аралашмаларда титрлашнинг селективлигини баҳолаш учун олиб борилган тажрибалар асосида, металл ионларини R<sup>1</sup> ва R<sup>2</sup> эритмалари билан турли саноат материалларида ва табиий объектларда амперометрик титрлаш усуллари ишлаб чиқилди.

Олиб борилган тажрибалар натижасида хулоса қилиш мумкинки, Cu(II), Hg(II), Au(III) ионларни амперометрик усулда аниқлаш ва уларни рудалар,

котишмалар, шламлар ва бошқа материаллар таркибидан титрлаб ажратиб олиш мумкин.

Барча ҳолатларда нисбий стандарт чекланиш 0,33 дан ортиқ эмас, бу эса ишлаб чиқилган амперометрик усулнинг тўғрилиги ва қайтарилувчанлигидан далолат беради.

5- жадвал.

**Cu(II), Au(III) ва Hg(II) ионларини турли усуллар билан аниқлашнинг метрологик тавсифларини қиёсий маълумотлари**

Аниқлаш усули	Таҳлил объекти	Ме	Фон	С <sub>n</sub> , мкг	S <sub>r</sub>	Мин
Атом абсорбция	Олтин туган рудалар	Au	-	0,05	0,128	120
Спектрофотометрик	Рудалар, модель аралашмалар	Hg	-	0,01	0,117	300
		Cu	Ацет. Буфер	0,20	0,248	20
		Au	0,06 М НСl	0,48		
Сорбцион концентрлаш	Минерал	Au	-	0,02	0,301	60
	Хом ашё	Cu	-	0,03	0,309	60
		Hg	-	0,03	0,246	60
Сорбцион фотометрия	Модель аралашмалар	Cu	-	0,04	0,290	90
		Hg	-	0,02	0,283	90
		Au	-	0,02	0,239	90
Амперометрик	Концентрат Катализаторлар Шламлар	Cu	CH <sub>3</sub> COOK	5	0,092	5
		Hg	CH <sub>3</sub> COOK	10	0,042	5
		Au	CH <sub>3</sub> COOK	25	0,134	5
Сорбцион люминесценция	Ювелир қотишмалар	Cu	0,2 М Н <sub>3</sub> ВO <sub>3</sub>	5	0,100	30
		Hg	0,2 М Н <sub>3</sub> ВO <sub>3</sub>	30	0,085	30
		Au	НСl+НВr	80	0,002	30
Полярографик	Модель аралашмалар	Au	LiClO <sub>4</sub>	60	0,003	35
АЭС -ИСП	Сульфидли рудалар	Au	LiClO <sub>4</sub> +KI	150	0,015	25
Инверсион-вольтамперометрик	Модель аралашмалар	Cu	-	0,8	0,063	18
		Hg	-	0,6	0,097	20
		Au	0,2 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,30	0,052	7
Вольтамперометрия	Модель аралашмалар	Hg	НСl	0,89	0,089	60
		Au	2 М НСl + 0,1 М KCNS	0,21	0,025	45
Кулонометрик	Cu-Ag қотишмалар	Cu	1,0 М NaCl	0,04	0,258	60
Гравиметрик	Нодир металл қотишмалари	Cu	Zn	9	0,25	180
		Hg	ДМГО	29	0,30	180
		Au	NANO <sub>2</sub>	59	0,25	180
Потенциометрик титрлаш	Иккиламчи чиқиндилар	Cu	ДДТКNa	10	0,02	30

Тавсия этилган амперометрик услублар, тезкорлиги, сезгирлиги, аниқлиги ва такрорланувчанлиги, шунингдек, аниқланган таркибнинг пастки чегаралари жиҳатидан Cu(II), Hg(II), Au(III) ларни R<sup>1</sup> ва R<sup>2</sup> эритмалари билан аниқлаш учун ҳеч қандай тарзда мавжуд ва кенг қўлланиладиган усуллардан

кам эмас ва баъзи метрологик параметрларда ҳатто амалда кенг қўлланиладиганлардан ҳам устундир.

## ХУЛОСА

1. Илк бор N-(4-метоксифенилкарбоксиметил)-дифенилтиокарбазон ( $R^1$ ) ва 4-метоксифенилкарбоксиметил-диэтилдитиокарбамат ( $R^2$ ) нинг мис (II), олтин (III) ва симоб (II) ионлари билан ҳосил қилган комплекс бирикмаларининг электрохимёвий табиати баҳоланди ҳамда махсус аналитик титрантлар сифатида тавсия этилди.

2. Илк мартаба мис (II), олтин (III) ва симоб (II) ионларини  $R^1$  ва  $R^2$  реагентлар эритмалари билан ҳосил бўлган комплекс бирикмалари учун реакцияларнинг механизми таклиф этилди.

3. Кислота-асосли хоссалари бўйича турлича бўлган муҳитларда  $R^1$  ва  $R^2$  реагентлари стандарт эритмалари билан аниқлашнинг амперометрик услублари ишлаб чиқилди ҳамда фон электролитларининг табиати ва концентрациялари, буфер аралашмаларнинг индикатор электродларга берилувчи кучланишини эгри чизиклар шаклига шарт-шароитлар, фойдали аналитик сигналнинг титрлаш натижаларига бўлган таъсири аниқланди.

4. Мис (II), олтин (III) ва симоб (II) ионларини  $R^1$  ва  $R^2$  реагентлар эритмалари билан уларнинг хусусий эритмаларида, реал табиий объектлар ва саноат материалларига айнан ўхшатиш билан, учламчи ва янада мураккаб модели аралашмаларда  $Cu(II)$ -2,8,  $Au(III)$ -0,6 ва  $Hg(II)$ -1,6 мкг/мл миқдорларда таҳлил қилишга имкон берувчи амперометрик титрлаш услублари ишлаб чиқилди ҳамда мураккаб аралашмалар анализига қўллашга тавсия этилди.

5. Ишлаб чиқилган амперометрик титрлаш услублари стандарт намуналар, рудалар, саноат оқова сувлари таркибидан мис (II), олтин (III) ва симоб (II) ионлари микромиқдорларини аниқлашнинг қуйи чегарасини бир тартибга камайтиришга эришилди ва Муборак газни қайта ишлаш заводи МЧЖ лабораториясида амалиётга жорий қилинди ва реал объектлар анализига қўллаш таклиф этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.03/30.12.2019.К.02.05  
ПО ПРИСВОЕНИЮ УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ  
САМАРКАНДСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**  

---

**КАРШИНСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

**ДЖУРАЕВА ШОХИСТА ДИЛМУРАДОВНА**

**АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ Cu(II), Au(III) И  
Hg(II) РЕАГЕНТАМИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАМАТА И КАРБАЗОНА**

**02.00.02 - Аналитическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам**

**Самарканд-2021**

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2019.4.PhD/K255.

Диссертация выполнена в Каршинском инженерно-экономическом институте.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекском, русском, английском (резюме)) размещен на веб-странице ученого совета по адресу ([www.samdu.uz](http://www.samdu.uz)) и информационно-образовательном портале «ZiyoNet» ([www.ziyo.net](http://www.ziyo.net)).

Научный руководитель

Яхшиева Зухра Зиятовна  
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Султонов Марат Мирзаевич  
доктор химических наук, доцент  
Рўзиев Эркин Абдиражабович  
кандидат химических наук, доцент

Ведущая организация

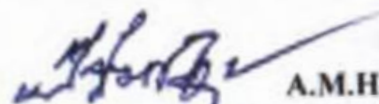
Национальный университет Узбекистана


Защита диссертации состоится «25» 06 2021 года в 10<sup>00</sup> часов на заседании Научного совета PhD.03/30.12.2019.K.02.05 при Самаркандском государственном университете (адрес: 140104, г. Самарканд, Университетский бульвар, 15, физико-химический корпус, 3 этаж, 305 аудитория. Тел.: (99866)239-11-40; Факс: (99866)239-11-40. E-mail: [devonxonon@samdu.uz](mailto:devonxonon@samdu.uz)).


Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Самаркандского государственного университета за № 22. С диссертацией можно ознакомиться в ИРЦ (адрес: 140104, г. Самарканд, Университетский бульвар, 15, ИРЦ. Тел.: (+99866) 239-11-51).

Автореферат диссертации разослан «12» 06 2021 года.  
(реестр протокола рассылки № 10 от «12» 06 2021 г)



  
А.М.Насимов  
Председатель научного совета по  
присуждению ученых степеней  
д.т.н., профессор

  
Ш.М.Сайиткулов  
Ученый секретарь научного совета  
по присуждению ученых степеней,  
к.х.н., доцент

  
Э.А. Абдурахмонов  
Председатель научного семинара при  
научном совете по присуждению учёных  
степеней д.х.н., профессор

## **ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации (PhD) доктора философии)**

**Актуальность и востребованность темы исследования.** На сегодняшний день по мере интенсификации в мировом масштабе процессов промышленного производства возрастает важность определения и контроля антропогенного воздействия внедряемых технологических процессов на окружающую среду. Поэтому огромное практическое значение приобретает разработка быстрых, удобных, избирательных методов определения микроколичеств цветных и редких металлов для повышения эффективности их использования в химической промышленности, медицине, электроэнергетике, и в целом в отраслях экономики.

В мировой науке проводится масштабные исследования по разработке электрохимических методов определения ионов цветных и редких металлов. В частности, научные исследования в области разработать достоверные, быстрые, недорогие методы определения и выделения ионов различных металлов в природных и техногенных объектах, стоков промышленных предприятий, их полного и комплексного выделения из минерального сырья, контролировать микроколичества ионов цветных и редких металлов в стоках промышленных предприятий приобретают все большее значение. В этой связи разработка и совершенствование электрохимических методов определения ионов цветных и редких металлов с помощью органических реагентов считаются одним из актуальных проблем современности.

В нашей стране достигнуты определенные результаты в производстве новых видов материалов в химической промышленности, в том числе проведены масштабные меры по обеспечению внутреннего рынка импортозамещающими химическими реагентами. Следует отметить, что особое внимание в нашей Республике уделяется мерам по формированию научно обоснованной системе функционирования промышленных объектов и внедрения инновационных технологий к охране окружающей среды. В стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан обозначены важные задачи, направленные на «развитие высокотехнологичных обрабатывающих отраслей, прежде всего по производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов». При выполнении этих задач важное значение приобретает разработка избирательных, быстрых и недорогих «гибридных» методов определения в промышленных отходах и сточных водах таких широко используемых в народном хозяйстве Республики металлов, как золото, медь и ртуть.

Настоящее диссертационное исследование в определенной степени служит реализации задач, обозначенных в Указах Президента Республики Узбекистан №УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» и №УП-5953 от 02 марта 2020 года «О государственной программе по реализации стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития республики узбекистан в 2017 — 2021 годах в «год развития науки, просвещения и цифровой экономики»,

Постановлении Президента Республики Узбекистан №ПП-3983 25.10.2018 г. «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан» и Постановлении Президента Республики Узбекистан №ПП-4265 03 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», а также других нормативно-правовых актах, касающихся соответствующей деятельности.

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии в Республике.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии VII «Химическая технология и нанотехнология».

**Степень изученности проблемы.** Несмотря на разработанность на сегодняшний день в мире целого ряда электрохимических методов определения меди, ртути, золота и других металлов в сложных соединениях, их чувствительность составляет всего  $10^{-5}$  мкг. Поскольку содержание металлов в составе природных и техногенных объектов, стоков промышленных предприятий находится в пределах  $10^{-6}$  -  $10^{-9}$  мкг, в первую очередь требуется отсортировать их и выделить их с помощью действенных органических реагентов, сконцентрировать и определить посредством быстрых, чувствительных электрохимических методов.

В данном направлении M.F.Guerra, B.H. Stuart, S.Kiss, H.L.Kies., G.S.Deshmukh, R.Freddi, G.G.Bombi, D.Singh, G.Facsko, B.C.Bera, K.Kalcher, B.K. Puri, L Bark, R.V. Krishna, Rao A.L, Ю.А. Золотов, Л.П. Гурьева, Р.Ф. Саввин, С.Б. Цизин, Г. И. Моросановой, Е.И. Темердашев, З.Житейко, S.Z Shoursheini., В. Sajadом были применены электрохимические методы определения количества редких металлов, тогда как А.Н. Смагунова, А.М. Демкин, В.И. Широкова, A.S. Fisher, P.S. Goodall, P. Jalas разработали методы рентгеноспектрального анализа, используемые в аналитических лабораториях и применили их при экспресс-анализе сплавов редких металлов.

Научные исследования отечественных ученых Ш.Т.Талипова, В.А.Хадеева, Т.Қ.Хамрокулова и А.М.Геворгяна посвящены методам электрохимического анализа, в частности, электрохимической концентрации на индикаторном электроде ионов металлов методом анодной инверсионной вольтамперометрии, позволяющей определить концентрации металлов в широком диапазоне. Х.Т.Шариповым и З.Ч.Қодировой была разработана технология сорбционной концентрации драгоценных, редких и сопутствующих металлов. Научные работы А.К.Жданова, Р.Х.Джиянбоевой, Н.Т.Турובה, З.А.Смановой, Э.Абдурахманова, А.М.Насимова, О.Ф.Файзуллаева, Д.М.Аронбаева, С.Д.Аронбаева, Х.Х.Тураева и Х.Б.Рахматова были нацелены на разработку универсальных, недорогих, быстродействующих методов электрохимического определения ионов металлов с использованием титрантов, избирательно улавливаемых азотом и серой. Вышеизложенное указывает на чрезвычайную важность проведения прикладных исследований для применения в экологических и аналитических



целях определения ионов цветных и редких металлов электрохимическими методами.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-производительных работ научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация.** Диссертационное исследование выполнено в рамках фундаментальных проектов ОТ-Ф7-34 «Теоретические основы синтеза комплексобразующих полифункциональных ионитов и выделения с их помощью некоторых d-металлов» (2017-2020 гг.) и Ф-7-28 «Синтез бинарных экстрагентов на основе четвертичных соединений азота и фосфора и их координационные соединения с редкими металлами» (2012-2016 гг.), включенных в план научно-исследовательских работ Каршинского инженерно-экономического института и Термезского государственного университета.

**Целью исследования** является применение азот и серосодержащих производных реагентов карбамата и карбазона, при определении количества ионов меди (II), золота (III) и ртути (II) в составе природных и техногенных объектов, а также разработка методики амперометрического титрования на их основе.

**Задачи исследования:**

определение вольтамперометрическим методом комплексных соединений, образованных азот и серосодержащими органическими реагентами с ионами меди (II), золота (III) и ртути (II);

определение природы анодных токов синтезированных органических реагентов на микроаноде с платиновым диском;

определение влияния различных факторов на результаты амперометрического титрования ионов меди (II), золота (III) и ртути (II) посредством растворов азот и серосодержащими реагентами с производными карбамата и карбазона;

разработка высокочувствительных, повторяющихся и устраняющих мешающие ионы амперометрических методов комплексных соединений, образуемых ионами меди (II), золота (III) и ртути (II) с азот и серосодержащими реагентами;

применение разработанных методов в анализе различных по природе индивидуальных, бинарных, третичных и сложносоставных смесях, сточных водах, рудах, шламах, сплавах и ювелирных изделиях.

**Объектом исследования** определены ионы меди (II), ртути (II) в составе руд, переработанных отходов промышленных предприятий, сточных вод, ионы золота (III) в ювелирных изделиях, реагенты с производными карбамата и карбазона.

**Предмет исследования** состоит в образовании комплексных соединений ионов меди (II), золота (III) и ртути (II) и азот и серосодержащими реагентами с производными карбамата и карбазона, а также процессов их определения в составе различных растворов посредством разработанных методов амперометрического титрования.

**Методы исследований.** В качестве методов исследования были использованы такие современные электрохимические методы, как амперометрия (с одно- и двухиндикаторным электродом), полярография, вольтамперометрия, кулонометрия, потенциометрия, кондуктометрия, а также методы статистического и квантово-химического подсчета полученных результатов.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

впервые разработаны методы амперометрического титрования для определений микроколичеств ионов меди (II), золота (III) и ртути (II) с использованием N-(4-метоксифенилкарбоксиметил) -дифенилтиокарбазона и 4-метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбамата в качестве специальных аналитических титрантов;

определены вольтамперометрические свойства электроокисления использованных при титровании новых органических реагентов;

определены оптимальные условия амперометрического титрования бинарных, третичных и сложных соединений ионов меди (II), золота (III) и ртути (II) азот и серосодержащими реагентами с производными карбамата и карбазона;

разработаны электрохимические методы определения минимального количества меди (II) - 2,8, золота (III) - 0,6, ртути (II) - 1,6 мкг/мл в составе природных и техногенных объектов, сточных вод с помощью азот и серосодержащими реагентами с производными карбамата и карбазона.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

разработаны амперометрические методы определения посредством значений относительного стандартного отклонения от водных растворов микроколичеств ионов меди (II), золота (III) и ртути (II) в составе сложных смесей в пределах 0,02-0,04;

Выявлено уменьшение на один порядок нижней границы амперометрического титрования бинарных, взвешенных и сложных смесей ионов меди (II), золота (III) и ртути (II) посредством азота и серосодержащими реагентами с использованием производных карбамата и карбазона.

**Достоверность результатов исследования.** Полученные результаты подтверждены такими классическими методами анализа, как «введено-определено», «стандартные образцы», «внесение дополнений», вольтамперометрическим, кондуктометрическим, потенциометрическим и другими современными физико-химическими методами, а также реальные образцы природных и техногенных объектов были сопоставлены с образцами государственного стандарта, а также обработаны методами математической статистики и квантовой механики, разработанные методы прошли испытанию в аналитические лаборатории промышленного предприятия.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.** Научная значимость результатов исследования заключается в разработке впервые амперометрического метода определения ионов редких и цветных металлов с использованием в качестве аналитических титрантов азот и

серосодержащими реагентами с производными карбамата и карбазона N-(4-метоксифенилкарбоксиметил)-дифенилтиокарбазона и 4-метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбамата, а также улучшением аналитических и метрологических параметров определения ионов меди (II), золота (III), ртути (II) в фоновых электролитах с различными кислотно-основными свойствами и буферных смесей.

Практическая значимость исследования дает возможность применения разработанного амперометрического определения ионов меди (II), золота (III), ртути (II) в мониторинге неорганических материалов, в том числе руд, сплавов, шлама, рудных хвостов, ювелирных изделий, стандартных образцов, промышленных отходов и сточных вод, а также, наряду с этим, разработанные методы определения послужат в будущем совершенствованию амперометрических методов, применяемых при мониторинге состояния окружающей среды.

**Внедрение результатов исследования.** На основе результатов научного исследования по разработке методов амперометрического определения содержания в природных и техногенных объектах ионов меди (II), ртути (II) в безводных и смешанных средах, с азот и серосодержащими производных карбамата и карбазона:

Разработанный метод амперометрического определения ионов цветных и редких металлов в безводных и смешанных средах с помощью 4-метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбамата был внедрен в практику ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» при определении содержания в сточных водах количества ртути (II) (справка № 475/GK-06 ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» от 27 июня 2020 г.). В результате применения аналитических реагентов при определении ионов ртути (II) в составе сточных вод компании стало возможным снизить на порядок нижнюю границу определения;

Результаты, полученные при помощи валидации методов амперометрического определения ионов меди (II) и серебра (I) в безводных средах, внедрены в практику ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» (справка № 477/GK-06 ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» от 27 июня 2020 г.). В результате разработанных методов амперометрического определения ионов цветных и редких металлов в безводных средах стало возможным определение микроколичеств ионов меди (II) и серебра (I) в природных и техногенных объектах.

**Апробация результатов исследования.** Результаты данного исследования докладывались и были обсуждены на семи научно-практических конференциях, в том числе двух международных и пяти республиканских научно-практических конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликовано 13 научных работ, из них 3 статей в научных изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов

диссертации доктора философии (PhD), в том числе 1 в республиканском и 2 в зарубежных журналах.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четыре главы, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертационной работы составляет 118 страниц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Во введении** обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуются объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Электрохимические методы определения ионов Cu(II), Au(III) и Hg(II)**» представлен обзор научно исследовательских работ отечественных и зарубежных авторов, посвященный электрохимическим методам определения меди, золота и ртути с помощью реагентов содержащих активные аналитические группы в водных, неводных и смешанных средах.

В аналитической химии все большее применение находят органические реагенты, относящиеся к производным карбамат и карбазонов, содержащие атомы азота и серы. Они отличаются значительной химической активностью и реагируют с большим числом ионов, образуя окрашенные или бесцветные соединения различного состава. Особенностью их является способность реагировать с отдельными группами элементов в определенном интервале кислотности.

Высокая чувствительность реакций позволяет определять малые количества ионов металлов с достаточной степенью точности, причем в некоторых случаях возможно избирательное определение одного элемента в присутствии других без предварительного разделения. Литературные данные подтверждают, что производные карбамат и карбазонов образуют прочные комплексы с благородными и токсичными металлами.

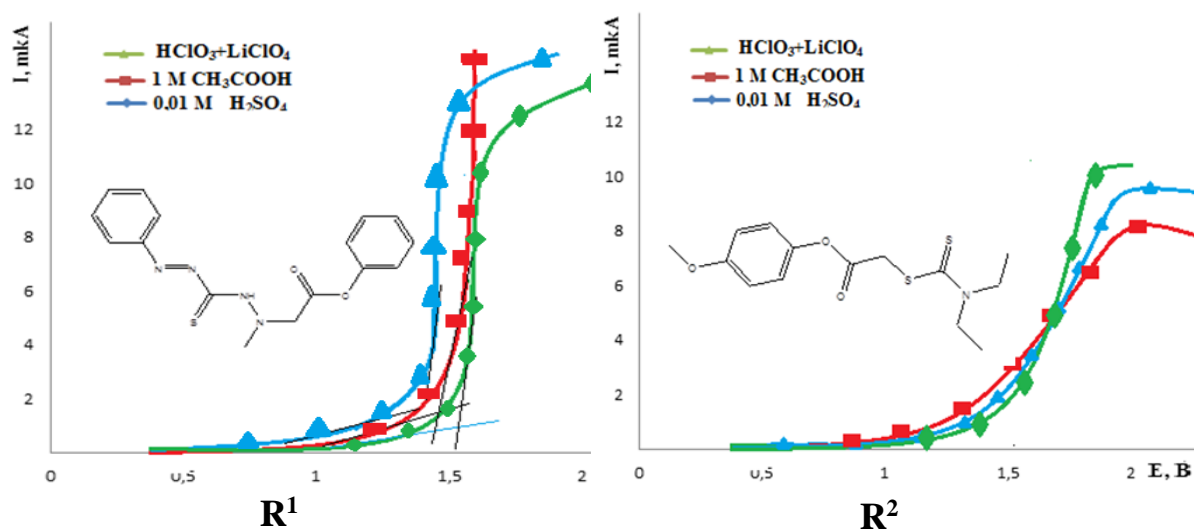
Во второй главе диссертации «**Аппаратура и вспомогательные устройства, используемые при изучении органических реагентов и их металлокомплексов**» описаны материалы, оборудование и методы проведения исследования. Приведены результаты электрохимических, физико-химических и других свойств использованных органических соединений, содержащих азот, серу и другие ФАГ, синтезированные на кафедре аналитической и органической химии НУУз, методы очистки реагентов, степень их чистоты, приготовление стандартных и рабочих растворов, сроки хранения, выбор образцов и их приготовление.

Приведены материалы, описывающие конструкции приборов, основные приемы и процедуры математической обработки экспериментальных данных, способы определения нижней границы определяемых ионов, исследуемых металлов и пределы их определения – чувствительность, характеризующие качественную оценку разрабатываемых методов.

В третьей главе диссертации «**Электрохимическое поведение органических реагентов на платиновом дисковом микроаноде**» приведены результаты электрохимического поведения, N-(4-метоксифенил-карбоксиметил)дифенилтиокарбазона ( $R^1$ ) и 4-метоксифенил-карбоксиметилдиэтилдитиокарбамата ( $R^2$ ) на платиновом дисковом микроаноде, приведены результаты выбора оптимальных условий комплексообразования исследуемых реагентов с ионами меди, золота и ртути, кривые электроокисления производных карбамата и карбазона с серо- и азотсодержащими органическими реагентами.

Показаны кривые электроокисления, снятые при различных температурах исследуемого раствора и число оборотов платинового дискового микроанода во всех изученных буферных смесях и фоновых электролитах; установлена диффузионная природа предельного тока электроокисления реагентов и катодного восстановления ионов титруемых металлов, а методом логарифмического анализа установлен их необратимый характер.

Установлено, что процесс электроокисления одной молекулы  $R^1$  и  $R^2$  на платиновом дисковом микроаноде во всех изученных средах необратим и сопровождается отдачей одного электрона, что подтверждено квантово-химическими расчетами.



**Рис.1. Вольтамперные кривые электроокисления реагентов на платиновом дисковом микроаноде**

На основании проведенных исследований установлено, что при электроокислении реагентов МОФКМДФК и МОФКМДЭТК на платиновом микродисковом аноде в зависимости от кислотности и основности буферных смесей и фоновых электролитов потенциал полуволны ( $E_{1/2}$ ) окисления

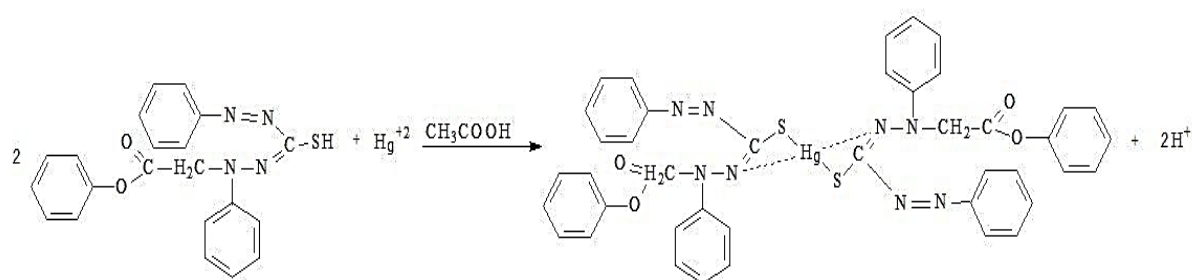
реагентов при переходе от менее к более кислым средам смещается в область более положительных значений (рис. 1).

На рис.1 приведены кривые вольтамперометрического окисления реагентов на различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитах. Смесь хлорноватой кислоты и перхлората лития была использована в качестве фонового электролита с целью оценки избирательности разработанных методик титрования ионов металлов.

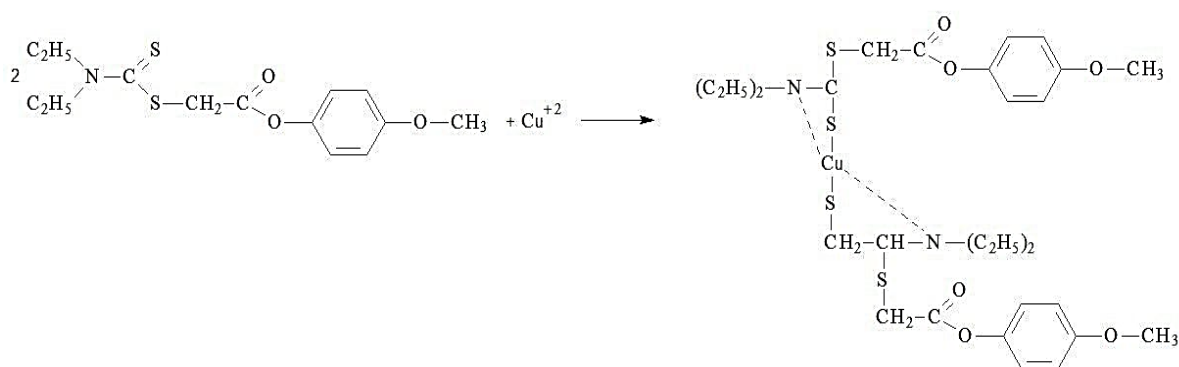
В ходе проведенных экспериментов было выявлено, что скорость проведения титрования ионов металлов возрастает в ряду: вода < диметилформамид < н-пропанол < толуол < уксусная кислота.

Изученные реагенты в исследованных средах дают достаточно хорошо выраженные анодные волны на всех используемых фоновых электролитах. Из экспериментальных данных электроокисления МОФКМДФК видно, что анодные волны окисления реагента четко выражены при более высоких значениях кислотности, электроокисление реагента МОФКМДЭТК дает достаточно хорошо выраженные анодные волны на всех фоновых электролитах в безводной уксусной кислоте.

Наилучшие результаты по воспроизводимости и правильности проведенного амперометрического определения Cu(II), Au(III) и Hg(II) получены в уксусной кислоте.



R<sup>1</sup>



R<sup>2</sup>

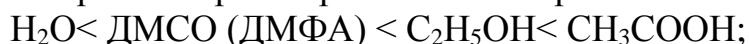
На основании проведенных исследований можно заключить, что пропорциональная зависимость между величиной предельного тока и концентрацией реагентов для всех изученных неводных протолитических растворителей (CH<sub>3</sub>COOH) и их смесей с некоторыми инертными растворителями (CH<sub>3</sub>COOK), а также фоновых электролитов (LiNO<sub>3</sub>, LiClO<sub>4</sub>) достаточно хорошо соблюдаются в области концентраций 1 · 10<sup>-3</sup> - 2 · 10<sup>-5</sup>

моль/л. Из полученных результатов процесса электроокисления реагентов можно представить механизмы их окисления на дисковом микроаноде при потенциале 0,75-1,00 В.

Подводя итог изучению вольтамперных кривых окисления органических реагентов на различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитах в анодной области поляризации платинового дискового микроанода в протолитических растворителях, можно заключить, что вольтамперограммы схожи с вольтамперными кривыми поликарбонатовых реагентов и некоторых азот и серосодержащих соединений с той лишь разницей, что анодные волны  $R^1$  и  $R^2$  располагаются значительно в более положительной области потенциалов. Кроме того, высота волн для  $R^1$  и  $R^2$  в изученных средах возрастает при повышении кислотности фонового электролита, но не проходит через выраженный максимум. Сопоставляя результаты проведенного исследования можно сделать вывод, что во всех исследованных средах реагенты  $R^1$  и  $R^2$  экспрессны и избирательны при амперометрическом титровании ионов  $Cu(II)$ ,  $Au(III)$  и  $Hg(II)$ .

По полученным результатам проведенного исследования во всех исследованных средах можно привести ряд:

- по скорости титрования растворители можно расположить в ряд:



- по индикации конечной точки титрования:



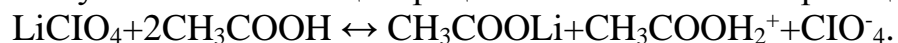
В четвертой главе диссертации «**Разработка методов определения  $Cu(II)$ ,  $Au(III)$  и  $Hg(II)$  органическими реагентами в смешанных средах**» приведены результаты выбора оптимальных условий титрования в различных средах и разработанные методики.

Как и в любой другой среде, в уксусной кислоте степень образования комплексонов исследованных ионов  $Cu(II)$ ,  $Au(III)$  и  $Hg(II)$  уменьшается с повышением концентрации ионов лиония (сольватированных ионов водорода), причем тем более резко, чем менее прочен образующийся комплексонат. Этот фактор позволяет легко регулировать избирательность комплексиметрического титрования ионов металлов варьированием кислотности раствора.

В неводных уксуснокислых растворах концентрацию ионов лиония по ( $CH_3COOH$ ) можно регулировать выбором фонового электролита. Так, например, ацетаты калия и натрия в уксуснокислой среде проявляют свойства сильного основания и нейтрализуют ионы лиония по реакции:



Поэтому на ацетатном фоне будут титроваться даже такие катионы, прочность комплексонов которых не слишком высока. Напротив, перхлорат лития в такой среде проявляет четко выраженные кислые свойства и соответственно увеличивает концентрацию ионов лиония по реакции:



В этом процессе равновесие сдвигается в сторону образования продукта. Поэтому на фоне перхлората лития могут вольтамперометрически

титроваться только прочные комплексообразующие катионы металлов с лигандами. Ионы благородных металлов образуют прочные комплексные соединения с азот и серосодержащими реагентами, по этой причине проведены испытания их титрования в неводных уксуснокислых средах. Изучали влияние напряжения на вольтамперных характеристиках  $R^1$  и  $R^2$  в уксусной кислоте. Использовали различные фоновые электролиты и в качестве анода применяли платиновый дисковый микроанод. В зависимости от природы добавляемого электролита в качестве фона, вольтамперметрическое титрование различных ионов металлов проводилось при напряжении от 0,50 до 1,25 В. Титрование ионов благородных металлов в кислых растворах потенциала индикаторного электрода необходимо увеличить на 0,2 В.

На основе полученных данных, определено, что в процессе вольтамперметрического титрования  $Cu(II)$  и  $Hg(II)$  ионов металлов в безводной уксусной кислоте, образуются комплексы состава  $Me: R=2:1$ , для  $Ag(III)$  -  $Me: R=3:1$ , здесь реагент является монодентатным комплексообразователем. (табл.1.).

Таблица 1.

**Влияние природы и концентрации фонового электролита на результаты амперометрического титрования 15,34 мкг  $Cu(II)$ , 19,18 мкг  $Au(III)$  и 21,73 мкг  $Hg(II)$  растворами  $R^1$  и  $R^2$  на различных фонах в уксусной кислоте ( $P=0,95$ ;  $n=5$ )**

Содержание фона моль/л	Найдено Me, мкг					
	Перхлорат лития			Ацетат калия		
	$R^1$			$R^2$		
	$Cu(II)$	S	$S_r$	$Cu(II)$	S	$S_r$
0,025	15,52 ± 0,47	0,47	0,025	15,45 ± 0,46	0,42	0,026
0,050	15,46 ± 0,53	0,46	0,029	15,35 ± 0,39	0,33	0,024
0,100	<b>15,38 ± 0,30</b>	<b>0,26</b>	<b>0,018</b>	15,37 ± 0,41	0,35	0,022
0,150	15,41 ± 0,51	0,44	0,030	<b>15,38 ± 0,42</b>	<b>0,34</b>	<b>0,021</b>
	$Au(III)$	S	$S_r$	$Au(III)$	S	$S_r$
0,025	18,84 ± 1,47	1,29	0,067	18,94 ± 1,34	1,16	0,060
0,050	19,08 ± 1,18	0,94	0,047	19,95 ± 1,16	0,83	0,040
0,100	19,87 ± 1,42	0,82	0,039	20,10 ± 0,84	0,59	0,028
0,150	<b>19,72 ± 0,80</b>	<b>0,58</b>	<b>0,030</b>	<b>19,69 ± 0,63</b>	<b>0,46</b>	<b>0,022</b>
	$Hg(II)$	S	$S_r$	$Hg(II)$	S	$S_r$
0,025	21,52 ± 0,40	0,57	0,031	21,66 ± 0,37	0,32	0,024
0,050	<b>22,30 ± 0,18</b>	<b>0,13</b>	<b>0,006</b>	22,04 ± 0,52	0,36	0,026
0,100	21,95 ± 0,51	0,46	0,020	21,57 ± 1,32	0,97	0,044
0,150	21,89 ± 0,57	0,42	0,018	<b>21,80 ± 0,42</b>	<b>0,37</b>	<b>0,018</b>

Для изучения влияния производных карбонило- и карбокси соединений были проведены титрования ионов  $Cu(II)$ ,  $Hg(II)$ ,  $Ag(III)$  реагентами  $R^1$  и  $R^2$  в кислых растворах смеси перхлората лития с хлорной кислотой (до  $2 \times 10^{-3}$  М) (табл.1).



Из табл.1 видно, что, Из табл.1 видно, что, оптимальной концентрацией фонового электролита в амперометрически титруемом растворе концентрация ионов металлов потребуется в области 0,05 - 0,15 М. Для улучшения эффективности применения разработанного амперометрического метода определения ионов Cu(II), Hg(II), Ag(III) необходимо исследовать влияние концентрации и природы применяемого инертного растворителя.

Исследовали влияние концентрации и природу к титруемому раствору часто используемых инертных растворителей - гексана, бензола, хлороформа, четыреххлористого углерода, метилэтилкетона. С повышением концентрации применяемых инертных растворителей уменьшается эффективность константы нестойкости образующегося комплекса при титровании и в результате увеличивается резкость наклона кривых титрования.

На основе полученных данных, определено, что форма кривой титрования сначала не изменяется с добавлением инертного растворителя к уксусной кислоте, затем значительно увеличивает крутизну и после чего ее наклон снижается.

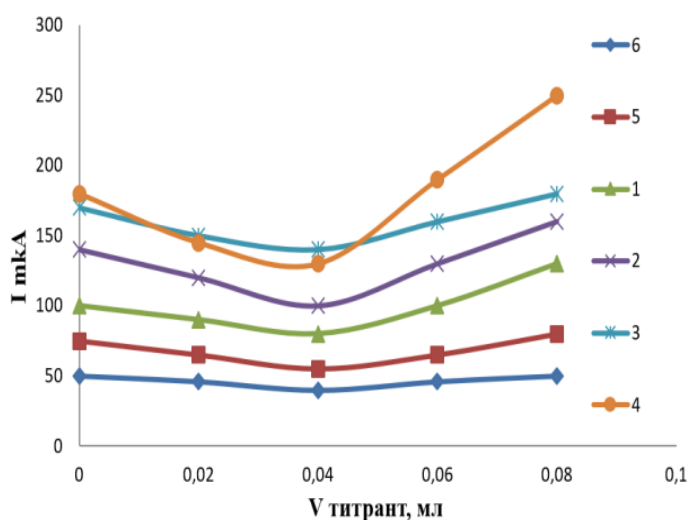
Однако в присутствии 30% и даже 40-50% растворителя кривая остается четкой, а если содержание составляет только более 50 об.%, Правый восходящий участок кривой титрования очень пологий и с почти небольшой полоской раздела.

Вместе с этим, с добавлением до 50 об % инертного растворителя амперометрическая кривая титрования остается четкой и после увеличением доли объема растворителя от 50 %, кривая титрования становится полой и практически прямолинейной.

На рис. 2 показаны кривые титрования Cu (II) в уксусной кислоте с добавлением инертных растворителей в различных концентрациях. Также, при изучения кривых титрования других катионов наблюдается аналогичная закономерность. Оптимальный расход объема титранта в точке эквивалентности при содержании применяемых количеств инертных растворителей доля объема 40-50 % и более (за исключением бензола и хлороформа) получается незначительно завышенной.

АТ остальных ионов металлов в присутствии инертных растворителей при использовании R<sup>2</sup> проводились на фоне 0,25 М по ацетату калия при потенциале 0,60-0,75 В и в объеме исследуемого раствора 10,0 мл.

По мере увеличения содержания инертных растворителей (выше предельно допустимых) в титруемых растворах, правые восходящие ветви начинают терять свою прямолинейность и четкость, что приводит к затруднению определения т.э. экстраполяцией прямолинейных участков кривой титрования. Обнаруженный факт объясняется уменьшением электропроводности титруемого раствора, приводящим к нарушению пропорциональной зависимости между величиной тока и концентрацией титранта.



**Рис.2. Кривые амперометрического титрования Cu(II) раствором R<sup>2</sup> в присутствии хлороформа на фоне 0,2 М по нитрату лития в уксусной кислоте. Содержание инертного растворителя, об. %: 1-0,0; 2-10,0; 3-20,0; 4-30,0; 5-40,0; 6- 60,0.**

Для оценки точности, правильности и воспроизводимости разработанных амперометрических методик определения Au(III) и Hg(II) – раствором R<sup>2</sup>, Cu(II) – раствором R<sup>1</sup> в уксусной кислоте были проведены определения различных количеств ионов этих металлов с многократным повторением каждого титрования, статистически обработанные результаты которых приведены в табл.2.

**Таблица 2. Результаты титрования различных количеств Cu(II), Au(III) и Hg(II) растворами R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> на фоне 0,25 М по ацетату калия в уксусной кислоте (E = 0,60 В) (P=0,95; n=5)**

Природа и содержание титруемого катиона, мкг		Найдено Me, мкг (P = 0,95; ± ΔX)		s	Sr
<b>R<sup>1</sup></b>					
Cu(II)	15,71	15,43± 0,61	0,34	0,021	
	323,75	321,39±3,92	2,12	0,008	
Au(III)	26,22	26,21± 0,08	0,04	0,003	
	37, 64	37,63±0,11	0,08	0,002	
<b>R<sup>2</sup></b>					
Cu(II)	16,72	16,70± 0,11	0,07	0,005	
	82,20	82,41±0,96	0,53	0,007	
<b>R<sup>1</sup></b>					
Hg(II)	15,70	15,47± 0,61	0,34	0,021	
	74,75	74,71±0,11	0,07	0,001	
<b>R<sup>2</sup></b>					
Au(III)	46,42	46,39± 0,10	0,07	0,001	
	97, 64	97,62±0,12	0,06	0,001	
Hg(II)	10,72	10,75± 0,23	0,09	0,008	
	82,40	82,41±0,96	0,06	0,006	

С целью повышения воспроизводимости разработанных методик были изучены влияние природы и концентрации фоновых электролитов, где были использованы соли, отвечающие кислотно-основным свойствам и хорошо растворимые в уксусной кислоте и в *n*-пропаноле. По возрастанию кислотных свойств соли были расположены в следующем порядке:



Для установления метрологических характеристик разработанных амперометрических методик определения ионов Cu (II), Hg (II), Au (III) растворами R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> с точки зрения их селективности, было изучено влияние различных комплексообразующих соединений и мешающих анионов на форму кривых и результаты титрования. Было изучено влияние избытков ряда анионов, индифферентных по отношению к ионам Cu(II), Hg(II), Au(III), которые вводились в анализируемые растворы в виде солей щелочных металлов и аммония. Условия проведения титрования при изучении влияния комплексообразующих анионов и других соединений были такими же, как и в отсутствие посторонних мешающих ионов.

**Таблица 3.**

**Влияние различных мешающих анионов на результаты амперометрического определения 5 мкг Cu(II), 10 мкг Hg(II), 15 мкг Au(III) ( $\Delta E = 0,75$  в;  $P = 0,95$ ;  $\pm \Delta X$ )**

Ионы металлов	Посторонний анион; [x]	$\frac{[x]}{[Me]}$	Найдено металла; мкг	n	S	S <sub>r</sub>
Cu(II)	сульфат-	10,0	5,06 ± 0,20	4	0,121	0,012
	фосфат-	5,6	4,57 ± 0,30	4	0,192	0,018
	сульфит-	10,5	5,03 ± 0,11	5	0,103	0,011
	фторид-	10,0	5,01 ± 0,31	5	0,291	0,027
	тарtrat-	5,8	4,59 ± 0,33	4	0,213	0,023
	фталат-	8,0	5,10 ± 0,22	5	0,202	0,021
Hg(II)	сульфат-	10,0	10,05 ± 0,25	5	0,243	0,024
	фосфат-	5,7	9,94 ± 0,16	5	0,162	0,016
	сульфит-	10,2	10,13 ± 0,21	5	0,201	0,020
	фторид-	10,0	10,10 ± 0,32	4	0,211	0,021
	тарtrat-	10,0	9,92 ± 0,31	4	0,192	0,019
	фталат-	6,5	10,03 ± 0,12	5	0,122	0,012
Au(III)	сульфат-	10,0	15,05 ± 0,15	5	0,141	0,014
	фосфат-	5,5	15,08 ± 0,25	4	0,162	0,019
	сульфит-	7,3	14,90 ± 0,32	4	0,233	0,020
	фторид-	10,0	15,03 ± 0,30	4	0,194	0,019
	тарtrat-	10,0	15,16 ± 0,32	4	0,132	0,013
	фталат-	2,8	14,95 ± 0,18	5	0,181	0,018

На основании данных, полученных при изучении влияния различных мешающих анионов и некоторых комплексообразующих соединений на форму кривой и результаты амперометрического титрования Cu(II), Hg(II), Au(III) в смешанных средах можно заключить, что для маскирования посторонних мешающих катионов целесообразно использовать сульфит - анионы для Cu(II), фталат - анионы для Hg(II), тарtrat- анионы для Au(III).

Для определения селективности разработанных методов было изучено влияние различных посторонних катионов. Установлено, что при амперометрическом титровании ионов Cu(II), Hg(II), Au(III) раствором R<sup>2</sup> на фоне ацетата калия, ряд катионов не мешают определению анализируемых ионов металлов при их следующих максимальных соотношениях: (относительное стандартное отклонение не более 0,035): Fe(III), Zn(II) и Cd(II) – 1-5; Al(III), Th(IV), Sc(III) и РЗЭ -40-50; Cr(IV), Co(II) и Ni(II) -5-10; Ag(I), Au(III) и Pt(IV)- не более 1-2, Cu(II) мешает в любых количествах.

При изучении влияния посторонних катионов были выбраны ионы благородных металлов, кобальта, никеля, висмута и некоторых других элементов, наиболее часто и широко встречающихся в природе, сплавах, рудах и производственных материалах вместе с Cu(II), Hg(II), Au(III).

Известно, что катионы, не образующие комплексные соединения с R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> или образующие с ним мало прочные комплексы, заведомо не будут мешать титрованию изученных катионов в достаточно больших содержаниях.

**Таблица 4.**

**Влияния посторонних сопутствующих и мешающих катионов на результаты амперометрического определения 10 мкг Cu(II), Hg(II), Au(III) ( $\Delta E = 0,75$  в;  $P = 0,95$ ;  $\bar{x} \pm \Delta X$ )**

Ион металла	Посторонний катион; [x]	$\frac{[x]}{[Me]}$	Найдено металла; мкг	n	S	S <sub>r</sub>
Cu(II)	Rh (II)	10,0	10,07 ± 0,21	4	0,121	0,012
	Os (II)	5,6	9,99 ± 0,28	4	0,192	0,019
	Co (II)	10,5	10,05 ± 0,13	5	0,103	0,010
	Ni (II)	10,0	10,03 ± 0,32	5	0,296	0,029
	Fe (III)	5,8	9,97 ± 0,27	4	0,215	0,021
	Ir (II)	8,0	10,12 ± 0,23	5	0,204	0,020
	Tl (III)	1,7	9,91 ± 0,21	4	0,123	0,012
Au(III)	Zn (II)	10,0	10,05 ± 0,25	5	0,241	0,024
	Cd (II)	5,7	9,94 ± 0,16	5	0,164	0,016
	Co (II)	10,2	10,15 ± 0,21	5	0,203	0,020
	Ni (II)	10,0	10,06 ± 0,32	4	0,212	0,021
	Fe (III)	10,0	9,93 ± 0,31	4	0,191	0,019
	Mn (II)	6,5	10,24 ± 0,14	5	0,122	0,012
	Re (II)	4,0	9,96 ± 0,28	4	0,173	0,018
Hg(II)	Ni (II)	10,0	10,06 ± 0,10	5	0,144	0,014
	Cd (II)	5,5	10,07 ± 0,21	4	0,162	0,019
	Mn (II)	7,3	9,99 ± 0,22	4	0,230	0,020
	Co (II)	10,0	10,04 ± 0,26	4	0,193	0,019
	Fe (III)	10,0	10,14 ± 0,28	4	0,131	0,013
	Re (II)	2,8	9,98 ± 0,17	5	0,180	0,018
	Tl (III)	1,0	9,96 ± 0,14	5	0,152	0,015

Титрованием ионов металлов растворами R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> в CH<sub>3</sub>COOH можно проводить определение исследуемых катионов, и при этом разработанные

методики, которые отличаются высокой экспрессностью, позволяют применять их для анализа различных природных объектов (табл.5).

На основании проведенных экспериментов по оптимизации условий титрования Cu(II), Hg(II) и Au(III) в их индивидуальном состоянии и для получения оптимальных оценок селективности их титрования в бинарных, тройных и более сложных смесях разработаны методики амперометрического титрования ионов этих металлов растворами R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> в различных промышленных материалах и природных объектах.

**Таблица 5.**

**Сравнительные данные метрологических характеристик определения Cu(II), Hg(II), Au(III) различными методами**

Метод определения	Объект анализа	Me	Фон	C <sub>n</sub> , мкг	S <sub>r</sub>	Мин
Атомная абсорбция	Золото содерж. руды	Au	-	0,05	0,128	120
Спектрофотометрические	Руды, модельные смеси	Hg	-	0,01	0,117	300
		Cu	Ацет. буфер	0,20	0,248	20
		Au	0,06 М HCl	0,48		
Сорбционное концентрирование	Минеральное сырье	Au	-	0,02	0,301	60
		Cu	-	0,03	0,309	60
		Hg	-	0,03	0,246	60
Сорбционная фотометрия	Модельные смеси	Cu	-	0,04	0,290	90
		Hg	-	0,02	0,283	90
		Au	-	0,02	0,239	90
Амперометрический	Концентраты, катализаторы, шламы	Cu	CH <sub>3</sub> COOK	5	0,092	5
		Hg	CH <sub>3</sub> COOK	10	0,042	5
		Au	CH <sub>3</sub> COOK	25	0,134	5
Сорбционно-люминесценция	Ювелирные сплавы	Cu	0.2 М H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	25	0,100	30
		Hg	0.2 М H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30	0,085	30
		Au	HCl+HBr	80	0,002	30
Полярографический	Модельные смеси	Au	LiClO <sub>4</sub>	60	0,003	35
АЭС -ИСП	Сульфидные руды	Au	LiClO <sub>4</sub> +KI	150	0,015	25
Инверсионно-вольтамперометрическая	Модельные смеси	Cu	-	0,8	0,063	18
		Hg	-	0,6	0,097	20
		Au	0,2 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,30	0,052	7
Вольтамперометрия	Модельные смеси	Hg	HCl	0,89	0,089	60
		Au	2 М HCl + 0,1М KCNS	0,21	0,025	45
Кулонометрические	Cu-Ag сплавы	Cu	1,0 М NaCl	0,04	0,258	60
Гравиметрический	Сплавы благородных металлов	Cu	Zn	9	0,25	180
		Hg	ДМГО	29	0,30	180
		Au	NaNO <sub>2</sub>	59	0,25	180
Потенциометрическое титрование	Вторичные отходы	Cu	ДДТКNa	10	0,02	30

Из результатов проведенных экспериментов можно сделать вывод, что амперометрическое определение Cu(II), Hg(II) и Au(III) практически

возможно и реально, поскольку вполне можно оттитровать исследованные благородные металлы в рудах, сплавах, хвостах, шламах, припоях и других материалах. Во всех случаях относительное стандартное отклонение ( $Sr$ ) не превышает 0,33, что свидетельствует о правильности и воспроизводимости разработанных амперометрических методик.

Предлагаемые нами амперометрические методики определения  $Cu(II)$ ,  $Hg(II)$ ,  $Au(III)$  растворами  $R^1$  и  $R^2$  по экспрессности, чувствительности, правильности и воспроизводимости, а также нижними границами определяемых содержаний несколько не уступают существующим и широко применяемым методам, а по некоторым метрологическим параметрам даже превосходят их.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые изучен электрохимический характер комплексных соединений  $N$ -(4-метоксифенилкарбоксиметил)-дифенилтиокарбазона ( $R1$ ) и 4-метоксифенилкарбоксиметил-диэтилдитиокарбамата ( $R2$ ) с ионами меди ( $II$ ), золота ( $III$ ) и ртути ( $II$ ), а также предложены специальные аналитические титранты.

2. Впервые предложен механизм реакций для комплексных соединений ионов меди ( $II$ ), золота ( $III$ ) и ртути ( $II$ ), образуемых с растворами реагентов  $R1$  и  $R2$ .

3. Разработаны амперометрические методы определения кислотно-основных свойств в различных средах посредством стандартных растворов реагентов  $R1$  и  $R2$ , а также определены природа и концентрации фоновых электролитов, условия кривых напряжения, подаваемого индикаторным электродам буферной смеси, воздействие на результаты титрования полезного аналитического сигнала.

4. Разработаны и предложены к использованию в анализе сложных смесей методы амперометрического титрования, позволяющие проводить анализ в растворах ионов меди ( $II$ ), золота ( $III$ ) и ртути ( $II$ ) с реагентами  $R1$  и  $R2$  и их собственных растворах, бинарных, взвешенных и более сложных модельных смесях реальных природных объектов с аналогичными промышленными материалами в количествах  $Cu(II)$ -2,8,  $Au(III)$ -0,6 и  $Hg(II)$ -1,6 мкг/мл.

5. Разработанные методы амперометрического титрования на порядок снизили нижнюю границу определения микроколичеств ионов меди ( $II$ ), золота ( $III$ ) и ртути ( $II$ ) в составе стандартных образцов, руд, промышленных стоков, были внедрены в практику в лаборатории ООО "Мубарекский газоперерабатывающий завод" и предложены к использованию в анализе реальных объектов.

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

---

**KARSHI ENGINEERING ECONOMIC INSTITUTE**

**DJURAEVA SHOKHISTA DILMURADOVNA**

**AMPEROMETRIC DETERMINATION OF Cu (II), Au (III) AND Hg (II)  
IONS WITH REAGENTS OF CARBAMATE AND CARBAZONE  
DERIVATIVES**

**02.00.02 - Analytical chemistry**

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

**Samarkand –2021**

The dissertation theme of doctor of philosophy (PhD) is registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with the number B2019.PhD/ K255

Doctoral dissertation research was carried out at Karshi engineering economic institute  
The abstract of dissertation is posted in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) on the scientific council website ([www.samdu.uz](http://www.samdu.uz)) and Information-educational portal «ZiyoNet» ([www.ziyo.net.uz](http://www.ziyo.net.uz)).

**Scientific supervisor:** **Yakhshieva Zukhra Ziyatovna**  
doctor of chemical sciences, associated professor

**Official opponents:** **Sultonov Marat Mirzayevich**  
Doctor of chemical sciences, associated professor  
**Ruziyev Erkin Abdurajabovich**  
Candidate of chemical sciences, associated professor

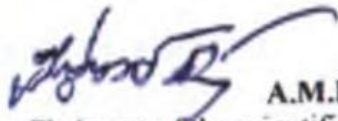
**Leading organization** **National University of Uzbekistan**


The defense will take place on "25" 06 2021 at "10<sup>00</sup>" o'clock at the meeting of the Scientific Council PhD.03/30.12.2019.K.02.05 at Samarkand State University. Address: 140104, Samarkand city, University Blvd., 15, Department of Chemistry, 3<sup>rd</sup> floor, room 305. Tel: (99866) 239-11-40, fax: (99866) 239-11-40, e-mail devonxona@samdu.uz

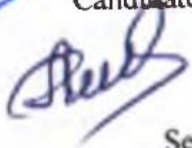
The dissertation can be reviewed at the Information Resource Centre of the Samarkand State University under № 22 Address: 140104, Samarkand city, University Blvd., 15. IRC, Ph.: (+99866) 239-11-51.

Abstract of dissertation sent out on "12" 06 2021 y.  
(Mailing report № 10 on "12" 06 2021 y).



  
**A.M. Nasimov**  
Chairman of the scientific council  
awarding scientific degrees,  
Doctor of technical sciences, professor

  
**Sh.M. Sayitkulov**  
Scientific secretary of the scientific council  
awarding scientific degrees,  
Candidate of chemical sciences, docent

  
**E.A. Abdurakhmonov**  
Chairman of the scientific  
Seminar at the scientific council  
awarding scientific degrees doctor  
of chemical sciences, professor



## INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

**The aim of the research** is to use nitrogen and sulfur-containing reagents of carbamate and carbazone derivatives for the determination of copper (II), gold (III) and mercury (II) ions in natural and man-made objects and the development of methods of amperometric determination on their basis.

**The object of research** is various types of minerals, ores, concentrates and processed waste from industrial enterprises, as well as standard samples of steels, non-ferrous metallurgy products and other materials.

**The scientific novelty of the research** is as follows:

the use of N- (4-methoxyphenylcarboxymethyl) diphenylthiocarbazone and 4-methoxyphenylcarboxymethyl-diethylthiocarbamate as special analytical titrants for the determination of the ions of copper (II), gold (III) and mercury (II) have been substantiated;

the voltammetric properties and individuality of electrooxidation of the reagents N- (4-methoxyphenyl carboxymethyl) diphenylthiocarbazone and 4-methoxyphenylcarboxymethyl-diethylthiocarbamate were studied;

the conditions for amperometric titration of the ions of copper (II), gold (III) and mercury (II) with nitrogen and sulfur-containing reagents of carbamate and carbazone derivatives in their individual, binary, ternary and more complex mixtures were optimized;

the methods for the electrochemical determination of the ions of copper (II), gold (III) and mercury (II) using the reagents N- (4-methoxyphenylcarboxymethyl) diphenylthiocarbazone and 4-methoxyphenylcarboxymethyl-diethylthiocarbamate in technogenic objects have been developed.

**Implementation of the research results.** Based on the obtained data of amperometric methods for determining ions of copper (II) and mercury (II) ions in anhydrous and mixed media, nitrogen and sulfur-containing reagents of carbamate and carbazone derivatives in natural and man-made objects:

the methods of amperometric determination of mercury by import-substituting chemical reagents in anhydrous and mixed media have been introduced into practice at Mubarek Gas Processing Plant LLC (MGPZ) (certificate of Mubarek Gas Processing Plant LLC No. 475/GK-06 dated June 27, 2020). As a result of application of analytical reagents, it made it possible to determine mercury ions in the composition of industrial waters with a detection limit of an order of magnitude higher;

the obtained results of validation by amperometric methods for the determination of copper (II) and silver (I) ions in an anhydrous medium have been introduced into practice at Mubarek Gas Processing Plant LLC (MGPZ) (certificate of Mubarek Gas Processing Plant LLC No. 477 / GK-06 dated June 27, 2020 of the year). As a result the developed methods made it possible to determine the trace amounts of copper and silver ions in natural and man-made objects.

**The structure and volume of the thesis.** The thesis consisted of introduction, four chapters, conclusion, list of used literature and appendixes. The volume of the dissertation is 118 pages.

**ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАРИ РЎЙХАТИ**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLISHED WORKS**

**I бўлим (I часть; part I)**

1. Rakhmatov Kh.B., Djurayeva Sh.D., Ubaydullaeva D.I., Khidirova Z.U., Bobilova Ch.Kh. Amperometric titration of noble metals by organic reagents solutions in non-aqueous media. //Austrian Journal of Technical and Natural Sciences: № 5–6. 2018. P. 53- 55. (02.00.00, №2).

2. Рахматов Х.Б., Джураева Ш.Д., Сафаров М.Дж., Хидирова З.У, Бобилова Ч.Х. Амперометрическое титрование благородных металлов растворами азото-серосодержащих реагентов в неводных и смешанных средах. //“Фан ва технологиялар тараққиёти” илмий- техникавий журнали. - Бухоро: 2019. №1. – С.13-18 (02.00.00, №14).

3. Yakhshieva Z.Z., Djurayeva Sh.D., Rakhmatov Kh.B., Khozhieva S.S. Amperometric titration of mercury (II) with MPCMDEDTC solution in dimethyl sulfoxide. //Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. 2019. № 9–10. - P. 58-60. (02.00.00, №2).

**II бўлим (II часть; part II)**

4. Rakhmatov Kh.B., Djurayeva Sh.D., Ismoilova H.Dj., Dustkabilov E.N., Rakhmatov E.A. Amperometric titration of mercury (II) with МРНСМДЕДТС- a nitrogen- and- sulfur- containing reagent. //European science review. –Vienna: -2019. № 3-4, P.129-132.

5. Яхшиева З.З., Джураева Ш.Д., Рахматов Х.Б. Амперометрическое титрование золота (III) растворами азотно-серосодержащих реагентов //Научный журнал. Международный академический вестник. -Уфа: 2019. №10 (42). -С.154-156.

6. Яхшиева З.З., Джураева Ш.Д. Амперометрические титрование благородных металлов растворами органических реагентов. // Научный журнал “Проблемы науки”. -Москва: 2020. №7 (52). -С.7-9.

7. Рахматов Х.Б., Джураева Ш.Д., Яхшиева З.З. Амперометрическое определение ионов палладия (II) и платины (IV) раствором 4-метоксифенилкарбоксиметилдифенилдитиокарбамата. // Замонавий инновация: ацетилен бирикмалар кимёси ва кимёвий технологияси. Нефткимё. Катализ. Халқаро конференция. –Тошкент: 2018. –С. 282-283.

8. Яхшиева З.З., Джураева Ш.Д., Рахматов Х.Б. Амперометрическое определение ионов серебра (I) и золота (III) в модельных смесях раствором 4-метоксифенилкарбоксиметилдифенилдитиокарбазонаю // Замонавий инновация: ацетилен бирикмалар кимёси ва кимёвий технологияси. Нефткимё. Катализ. Халқаро конференция. -Тошкент: 2018. –С.285-286.

9. Ш.Д.Джураева, Рахматов Х.Б., Хамидов Д.Р., Жумаева М.М. Неводные амперометрическое титрование благородных металлов раствором 4-метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбамата. // Нефт ва газ

комплексида бурғулаш, казиб олиш ва қайта ишлаш жараёнларининг замонавий технологиялари Республика илмий-техник анжумани. -Қарши.: 2018. -С.515-518.

10. Джураева Ш.Д., Хидирова З.У., Рахматов Х.Б. Электроокисление 4-метоксифенилкарбоксиметилдифенилдитиокарбамата при различных скоростях вращения микродискового электрода. //Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиш истикболлари Республика илмий-амалий анжумани. Тошкент: 2018. –С. 93-94.

11. Рахматов Х.Б., Джураева Ш.Д., Чориев А.У., Сатторов С., Аллодустов А.У. Определение ионов серебра (I) и золота (III) в модельных смесях с раствором МФКМДФТК. //Турли физик-кимёвий усуллар ёрдамида нефть ва газни аралашмалардан тозалашнинг долзарб муаммолари” Республика илмий- амалий анжумани материаллари. –Қарши. 2019.-С. 343-345

12. Рахматов Х.Б., Джураева Ш.Д., Яхшиева З.З. Амперометрическое титрование благородных металлов раствором 4-метоксифенилкарбоксиметилдифенилдитиокарбазона. //Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари VI республика илмий-амалий анжумани. –Термиз: 2020. –С. 289-292.

13. Рахматов Х.Б., Джураева Ш.Д., Яхшиева З.З. Неводные амперометрическое титрование благородных металлов растворами некоторых органических реагентов. //Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари VI республика илмий- амалий анжумани. –Термиз: 2020. -С 299-302.



Босишга 11.06.2021 йилда рухсат этилди.  
Бичими 84x60 1/16. «Times New Roman» гарнитураси.  
Рақамли босма усулда босилди. Шартли босма табағи 2,7.  
Адади 100. Буюртма № 23.

Термиз давлат университети НММ нашриёти.  
Термиз давлат университети НММ нашриёти босмахонасида чоп этилди.  
Манзил: Термиз шаҳри, Баркамол авлод кўчаси, 43-уй.





