

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.03/30.12.2019.К/Т.04.02
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ АСОСИДАГИ БИР МАРТАЛИК
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ

ОТАКУЗИЕВА ВАЗИРА УСМОНЖОНОВНА

**ОЛТИННИ АСОСЛИ БУЁҚЛАР БИЛАН ТАНЛОВЧАН
ЭКСТРАКЦИОН АЖРАТИШ ВА АНИҚЛАШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ
ЯРАТИШ**

02.00.02 - Аналитик кимё

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

Тошкент - 2021

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферета диссертации доктора философии (PhD)
Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Отакузиева Вазира Усмонжоновна

Олтинни асосли бўёқлар билан танловчан экстракцион ажратиш
ва аниқлаш технологиясини яратиш 3

Отакузиева Вазира Усмонжоновна

Разработка технологии селективного экстракционного извлечения
золота и определение его с основными красителями 19

Otakuzieva Vazira

The development of selective extractive separation technology of gold and
the determination of it with the basic dyes..... 37

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works..... 41

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.03/30.12.2019.К/Т.04.02
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ АСОСИДАГИ БИР МАРТАЛИК
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ

ОТАКУЗИЕВА ВАЗИРА УСМОНЖОНОВНА

**ОЛТИННИ АСОСЛИ БУЁҚЛАР БИЛАН ТАНЛОВЧАН
ЭКСТРАКЦИОН АЖРАТИШ ВА АНИҚЛАШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ
ЯРАТИШ**

02.00.02 - Аналитик кимё

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

Тошкент - 2021

Фалсафа доктори (PhD) даражаси диссертация навуён Ҷубекистон Республикаси Президент Мақомакка комиссия Олий иттиҳотини комиссияда ВД021.1.РМД/1773 рақам билан рўйхатга киргизилган

Диссертация Тошент Далаг Техника университетини бамақилан.

Диссертация авторфери уч тилда (рус, уз, инглиз (русча)) Илмий кенгашич веб-сайтда www.dcu.uz манзилга ҳамда zlyubkov@aborder-tashkent.normal.edu (www.dcu.uz) жойлаштирилган

Илмий раҳбар:

Турбақазон Садритдин Мақамгаддинович
техника фанлари доктори, профессор

Расмий оponentлар:

Сянова Зулайхо Асаналова
киме фанлари доктори, профессор

Эмметова Илгар Дусмадилова
техника фанлари доктори, профессор

Етаничи таъкилот

Ҷубекистон кииме-фармацевтика ва кииме-
таъкилот институти

Диссертация хитомеги Тошент кииме-технология институтини нуғуридан
ДС: 03/20.12.2019. К/Т. 04.02 рақамини бир мартали Илмий кенгашич «6» а «8» 2021 йил
соат «10» а даги мажлисда бундай унда (Манзил: 100011, Тошент шаҳар, А.Навоий кўчаси, 32
Тел: (+99871) 244-79-20, факс (+99871) 244-79-17, е-мэйл: info@dcu.uz)

Диссертация билан Тошент кииме-технология институтининг Ахборот-ресурс марказида
ташиш маркази (№109) рақамин билан рўйхатга олишти) Манзил: 100011, Тошент шаҳар,
А.Навоий кўчаси, 32. Тел: (+99871) 244-79-20/1.

Диссертация авторфери «24» а «02» 2021 йилда тарқатилган.
(2021 йил «24» а «02» даги №5 рақамли ресурси бейноммеги)



Х.Д.Цуланова
Илмий дарсхоналар берувчи Илмий
кенгаши асосидаги бир мартали
Илмий кенгаши рақис, к.ф.д.,
профессор

Ф.Б.Ниязова
Илмий дарсхоналар берувчи Илмий
кенгаши асосидаги бир мартали
Илмий кенгаши рақис, к.ф.д.,
доцент

Р.С.Саифутдинов
Илмий дарсхоналар берувчи бир
мартали Илмий кенгаши комиссияни
аъзоси рақис, к.ф.д.,
профессор

КИРИШИ (Фалсафа доктори диссертациясининг аннотацияси)

Диссертация навуосининг долзарбани ва зарурати. Бугунги кунда рулда ва консентратларни қайта ишлаш, олтин нолларини ортаник реактивлар иштирокида аниқлаш, экстракция ажратиш усулларини яратиш гидрометаллургия саноятининг услувор вазиқларидан хитособланади. Шу билан бирга рулда ва консентратларни қайта ишлашдан хитосил бўлган мураккаб таркибли минерал қислоталардан олтин нолларини инерт ортаник эритувчилар ёрдамида талловчан экстракция ажратиш ва тоза холда реактивларни олиш, ортаник фазлада асосли бўёқлар билан хитосил қилган комплексларини сезувчи спектрофотометрик усулларини яратиш муҳим аҳамиятта эга.

Жаҳонда олтиннинг миқдори камайиб бориши билан суноқ экстракция - айфаниж услудини таъомиллаштириш, экстрагент таллашда, экстракция ажратиш ва олтин нолларини ортаник реактивлар иштирокида аниқлаш, гидрометаллургия ва бошқа турдош тармоқларни ривожлантириш бўйича илмий изланишлар олиб боришмоқда. Бу борада, аниқ элементлар учун юкори талловчан эритувчилар таркибин таллаш, кучли оқсидиланиш муҳитини қилдири, сувли фазлада кам эрувчан, таркиби мураккаб бўлган кучли қислотали эритмалардан олтинни талловчан ажратиш ва тоза холда олишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикада гидрометаллургия ва кииме саноти корхоналарни модернизация қилиниб, миқдори оз бўлган мураккаб таркибли эритмалардан олтинни ажратиш, мажмуа юкори сезгир реактивлардан фойдаланиб, янги аниқлаш усулларини яратишга алоҳида эътибор берилиб, муайян натижаларга эришилмоқда. Ҷубекистон Республикасини янда ривожлантириш бўйича 2017 - 2021 йилгига мўъалланган Харажатлар стратегиясида, жумладан «санотини сифат жаххатдан янги бооқмага кўтариш, махаллий хитосаиб манбаларини чуқур қайта ишлаш, тайер маҳсулотлар ишлаб чиқаришни жадаллаштириш, янги турдаги маҳсулотлар ва технологияларни ўзлаштириш» каби муҳим назиқлар белгилаб берилган. Бу борада рулда ва консентратларни қайта ишлашдан хитосил бўлган мураккаб таркибли минерал қислоталардан олтин нолларини талловчан комплекс инерт ортаник эритувчиларда талловчан экстракцияда ва асосли бўёқлар билан ортаник фазлада аниқлашнинг спектрофотометрик усулларини яратиш муҳим аҳамиятта эга хитособланади.

Ҷубекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ҷубекистон Республикасини янда ривожлантириш бўйича харажатлар стратегияни тўғриқилишти», 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сон «Ҷубекистон Республикасида кииме санотини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида», 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сон «Кииме санотини янда ислох қилиш ва унинг инвестициявий жойлашларини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги фармон ва қарорлари ҳамда маъмур фойдалитта тегишли бўлган бошқа маъмур-ҳуқуқий ҳужжатларда белгилашган назиқларни бажаришга ушбу диссертация таъкиоти муайян даражада хитизат қилди.

19-Ҷубекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ҷубекистон Республикасини янда ривожлантириш бўйича Харажатлар стратегияни тўғриқилишти» ги фармони.

бажаришга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологияларини ривожланишининг устивор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг V. «Қишлоқ хўжалиги, биотехнология, экология ва атроф муҳит муҳофазаси» устивор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

Муаммони ўрганилганлик даражаси. Олтин ионларини экстракцион ажратиш ва органик реагентлар билан спектроскопик ва атом-абсорцион аниқлаш усулларини яратишга оид Золотов Ю.А., Саввин С.Б., Мясоедов Г.М., Бракина Г.Д., Гавриленко Н.К., Лосев В.Н., Амелин В.Г., Моросанова Е.Н., Дмитренко С.Г., Рахматуллаев К.З., Закиров Б.Г., Геворгян А.М., Насимов М.А., Абдурахманов Э., Джиянбаева Р.Х., Кабулов Б.Д., Шестерова И.П., Гиясов А.Ш. ва бошқалар илмий тадқиқотлар олиб боришган.

Улар томонидан нодир металлларни ажратиш ва танловчан аниқлаш усулларини яратиш, аниқ элемент учун юқори танловчан, кучли оксидланиш муҳитига чидамли, сувли фазада кам эрувчан, таркиби мураккаб бўлган кучли кислотали эритмалардан олтинни танловчан ажратиш ва тоза ҳолда олиш усуллари ишлаб чиқилган.

Шу билан бирга, руда ва концентратларни қайта ишлашдан ҳосил бўлган мураккаб таркибли минерал кислоталардан олтин (III) ионларини галогенидли комплекс инерт органик эритувчиларда танловчан экстракциялаш ва асосли бўёқлар билан органик фазада аниқлашнинг спектрофотометрик усулларини яратишга оид илмий тадқиқотлар олиб борилмоқда.

Диссертация тадқиқотининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент давлат техника университетининг илмий-тадқиқот режасига мувофиқ №ЁОТ-Фтех-2018-208 «Олтинни тоғ саноати эритмаларидан инерт органик эритувчилар ёрдамида ажратиш ва уни органик фазада тўғридан-тўғри бўёқлар билан аниқлаш усулини яратиш» (2018-2019 йй.) ва №ПЗ-20170927346 «Оқова сувларни тозалаш учун поликонденсацион туридаги ион алмашувчи янги полемер олиш технологиясини яратиш» (2018-2020 йй.) мавзусидаги фундаментал ва амалий лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади олтин (III) ионларини минерал кислотали эритмалардан танловчан экстракцион ажратиш технологиясини ишлаб чиқиш ва уни тўғридан-тўғри органик фазада аниқлаш усулини яратишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

олтин (III) ионларини инерт органик эритувчиларда танловчан экстракциялашнинг мақбул шароитларини аниқлаш;

олтин (III) ионларини қайтарувчилар билан танловчан реэкстракциялаш шароитини излаш ва аниқлаш;

олтинни танловчан экстракцион ажратиш ва тоза ҳолда реэкстракцион олиш янги технологиясини ишлаб чиқиш;

олтин (III) ионларини асосли бўёқлар билан тўғридан-тўғри органик фазада танловчан комплекс ҳосил қилиш шароитини излаш ва аниқлаш;

олтин (III) ионларини аниқлашда ташқи ионларнинг таъсирини ўрганиш;
олтин (III) ионларини яратилган янги экстракцион-спектрофотометрик аниқлаш усулини таркиби мураккаб бўлган намуналарда синаб кўриш ва амалиётда қўллаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида кучли кислотали, таркиби кимёвий мураккаб бўлган олтин (III) таркибли эритмалар ва концентратлар олинган.

Тадқиқотнинг предмети олтин (III) ионини кучли-кислотали эритмалардан танловчан экстрагентлар ёрдамида ажратиш ва уни органик фазада тўғридан-тўғри спектрофотометрик аниқлаш усулини яратиш ташкил этган.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишини бажаришда оптик (экстракцион-спектрофотометрик, атом-абсорбцион), электркимёвий, статик хисоблаш усуллари, ИК-спектроскопик усуллари билан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилigi қуйидагилардан иборат:

руда ва концентратларни қайта ишлашдан ҳосил бўлган мураккаб таркибли минерал кислоталардан, инерт органик эритувчилар ёрдамида танловчан экстракцион ажратиш ва реэкстракцион усули билан олтин тоза ҳолда олинган;

тўғридан-тўғри органик фазада олтин (III) ионларини танловчан экстракцион - спектрофотометрик усули билан аниқлаш усули асосланган;

олтин (III) ионларининг органик фазада асосли буёқлар (метилфиолет, бриллиант яшил ва метилен кўки) билан ҳосил қилган комплексларининг спектрофотометрик тавсифлари аниқланган;

олтин (III) ионларини инерт органик эритувчиларга экстракцияланиш ва кучли қайтарувчилар билан реэкстракциялаш механизмлари аниқланган;

олтин (III) ионларини ажратиш ва танлаб аниқлаш, соф элементни мураккаб таркибдаги кучли кислотали эритмадан танлаб ажратиб олиш ва тоза ҳолда экстракция қилиш усули ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

аниқ элементларни органик фазада тўғридан-тўғри сезгир реагентлар таъсирида аниқлаш усули ишлаб чиқилган;

олтин (III) ионларини танловчан экстракцион ажратишнинг янги технологияси ишлаб чиқилган;

олтин (III) ионларининг галогенидли комплексини инерт органик эритувчиларга танловчан экстракциялаш мақбул шароити аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги олинган натижалар узок йиллар давомидаги лаборатория ва саноат тажрибалари ўтказилганлиги, қўшиш усули “киритилди-топилди” билан тасдиқланган, илмий-амалий анжуманларда маърузалар билан иштирок этилганлиги ҳамда халқаро маълумотлар базасига киритилган нашриётлардаги журналларда тақризлангандан сўнг чоп этилгани билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти: Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти руда ва концентратларни қайта ишлашдан ҳосил бўлган мураккаб таркибли минерал кислоталардан олтин (III) ионларини инерт органик эритувчилар ёрдамида танловчан экстракцион ажратиш ва тоза

ҳолда реэкстракцион олиш, органик фазада асосли буюқлар билан ҳосил қилган комплексларини сезувчи спектрофотометриянинг илмий асоси яратилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти флотоконцентрат ва рудалар таркибидаги олтин (III) ионларини ажратиш ва танловчан аниқлаш усулларини яратиш, аниқ элемент учун юқори танловчан, кучли оксидланиш муҳитига чидамли, сувли фазада кам эрувчан, таркиби мураккаб бўлган кучли кислотали эритмалардан танловчан ажратиш ва тоза ҳолда олиш усуллари яратилганлиги билан асосланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Мураккаб таркибли минерал кислоталардан олтин (III) ионларини галогенидли комплекс инерт органик эритувчиларга танловчан экстракциялаш ва асосли буюқлар билан органик фазада аниқлашнинг спектрофотометрик усулларини ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

олтин (III) ионларини тўғридан-тўғри органик фазада экстракцион - спектрофотометрик аниқлаш усули «Олмалиқ кон металлургия комбинати» АЖнинг «Амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати»га киритилган («Олмалиқ кон металлургия комбинати» АЖнинг 2020 йил 9 ноябрдаги 63-396-сон маълумотномаси). Натижада, флотоконцентрат ва рудалар таркибидаги олтин (III) ионларини тиндириш, ажратиш ва органик фазада метил фиолети, бриллиант яшили, метилен кўки асосли органик буюқлар кўшиш тартибида аниқлаш имконини берган;

олтин (III) ионларини ажратиш технологияси «Олмалиқ кон металлургия комбинати» АЖнинг «Амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати»га киритилган («Олмалиқ кон металлургия комбинати» АЖнинг 2020 йил 9 ноябрдаги 63-396-сон маълумотномаси). Натижада, флотоконцентрат ва рудалар таркибидаги олтин (III) ионларини тоза ҳолда экстракцион ва реэкстракцион эритмалардан ажратиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларини апробацияси. Ушбу тадқиқот натижалари 4 та илмий мақолалар шулардан 2 халқаро 2 та республика ва 7 тезислар республика илмий-амалий анжуманларда муҳокама қилинган, 2 та патентга буюртма берилган.

Тадқиқот натижаларини нашр қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 13 та илмий иши чоп этилган, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссияси томонидан чоп этиш тавсия этилган журналларда 4 та мақола, жумладан, 2 таси республика ва 2 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 105 бетни ташкил этган бўлиб, 26 та жадвал, 18 та расм ва 104 адабиётлардан иборат.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзаблиги, мақсади ва вазифаларининг заруратлари, синов объектлари ва предмети тавсифланган.

Диссертация мавзуси Ўзбекистон Республикасида фан ва технология бўйича ривожланишининг устивор йўналишига мослиги кўрсатилган, илмий янгиликлар ва изланишларнинг амалий натижалари келтирилган, олинган натижаларнинг назарий ва амалий аҳамиятлари ёритиб берилган, синов натижаларининг амалиётда тадбиқ қилинганлиги, ишнинг чоп этилганлиги ва диссертациянинг таркиби келтирилган.

Диссертациянинг «Таркиби мураккаб кучли кислотали эритмалардан олтинни танловчан ажратиш ва тозалашнинг ҳозирги ҳолати ва ривожланиш истикболлари» деб номланган **биринчи бобида** олтин (III) ионини ажратиш ва аниқлаш бўйича адабиётларнинг таҳлили, олтин (III) ионини аниқлаш бўйича маълумотлар, асосий органик реагентларининг аналитик тавсифлари келтирилган. Олтин (III) ионининг экстракцион ажратиш ва аниқлашда экстрагент ва асосий бўёқларнинг спектрофотометрик тавсифлари келтирилган. Олтин (III) ионини асосли бўёқлар билан комплекс ҳосил қилиш шароитлари асосан органик фазаларда ўрганилган. Бу изланиш объектларни ўрганишга ёрдам берган.

Диссертациянинг «Олтин (III) ионини экстракцион ажратиб олиш ва органик реагентлар билан тўғридан-тўғри органик фазада комплекс ҳосил қилишнинг спектрофотометрик тадқиқи» деб номланган **иккинчи бобида** олтин (III) ионини экстракцион ажратиш ва аниқлаш ҳамда уни тўғридан-тўғри органик фазада асосли бўёқлар билан комплекс ҳосил қилиш бўйича спектрофотометрик изланишлар олиб борилганлиги келтирилган. Олтин ионини инерт органик эритувчиларга яъни кутбланмаган ва кам кутбланган органик эритувчиларга танловчан экстракцияланиш шароитини ўрганиш учун олтин (III) ионининг галогенидли комплекс ионларини экстракцияланиш шароитини ва олтин (III) ионининг галогенидли комплекс ионларини экстракциялаш шароитлари ўрганилган. Олтин (III) иони эритмаларида галогенводородли кислоталар MeX^{3-} ҳосил қилиб, ($X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$ 0 дан 6 гача ўзгаради) актив органик эритувчилар (спирт, эфир, кетон) яхши экстракцияланадилар.

Бу актив эритувчилар бошқа элементларнинг комплексларини ҳам экстракциялаш қобилиятига эгадирлар. Олтин (III) ионининг галогенидли комплекс бирикмалари инерт органик эритувчиларга экстракцияланмайди. Уларнинг ана шу қобилияти элементларнинг танловчан экстракцияланишини таъминлайди. Олтин (III) ионини танловчан экстракцион ажратиш мақсадида биз уни галогенид-иони ва диметилформамид (ДМФА) иштрокида экстракцияланиш шароитини ўргандик. ДМФА - актив кутбланган, апротон эритувчи бўлиб, юқори диэлектрик ўтказувчанлик (ДП-36,7) қобилиятига эгадир, сувда ва органик эритувчиларда яхши эриб, сольватланади. ДМФАнинг бензол ва хлороформли эритмасини сув билан аралаштирилганда ДМФА органик фазада тез ва амалий жиҳатдан тўлиқ сув фазага ўтиб олади.

Олтин(III) иони таркиби H_2SO_4 , галогенид-иони (хлор, бром ионлари) ва ДМФАдан ташкил топган эритмалардан хлороформ ва бензолга яхши экстракцияланади. Эритмада ДМФА йўқ бўлганида олтин (III) иони инерт органик эритувчиларга экстракцияланмайди. Йод иони оксидловчилар

иштрокида оксидланиб, органик фазага эркин йод ажралиб чиқади.

Олтин (III) ионининг инерт органик эритувчиларга экстракцияланишини эритмадаги H_2SO_4 , галогенид иони (хлор, бром ионлари) ва ДМФАнинг концентрацияга боғлиқлигини ўргандик. Бунинг учун олтин (III) ионинг концентрациясини ўзгармас қилиб олдик. Сув ва органик фазанинг ҳажмини 10 мл, фазаларни аралаштириш вақтини 1 минутдан ўзгармас қилиб олдик. Олтин (III) ионини экстрактдаги концентракциясини фотометрик усул билан метилен кўки (МГ) реагенти ёрдамида аниқлаб бордик. Бунинг учун экстрактга 1 мл дан МГ реагентининг 0,01%ли сувли эритмасини қўшиб, 20-30 секунд давомида чайқатдик. Органик фазада ҳосил бўлган рангли комплекс бирикма эритмасини солиштирувчи эритмага нисбатан фотометрладик.

Бензолга олтин (III) ионини оптимал экстракцияланиш шароити: 0,75-1,5М H_2SO_4 , 2,0-2,5М NaCl, 10-25% ДМФА бўйича (ёки 3,6М юқори H_2SO_4 , 0,1М KBr, 6-20% ДМФА), 5-10 секунд чайқатилади.

Хлороформга олтин (III) ионини оптимал экстракцияланиш шароити: 0,25-3,0М H_2SO_4 , 0,06-2,5М NaCl (ёки KBr) ва 17-23% ДМФА бўйича 5-10 секунд чайқатилади. Фазаларнинг ҳажми тенг бўлганида олтин (III) ионининг хлоридли комплекси хлороформга бир марта экстракцияланганда 99,99%ни ташкил этган ва фазаларнинг нисбатлари 50:1 гача ўзгармаган. Оптимал шароитда бензолга экстракцияланиши фазалар нисбати 1:1 бўлганда 85%ни ташкил этган, фаза нисбатлари 1:2,5 бўлганда 91%ни ташкил этган. Фазалар нисбати 1:1 бўлганда олтин(III) ионини бромидли комплексининг бензолга экстракцияланиши 99,9 % ни ташкил этган, фазаларни нисбати 2:1 гача ўзгармаган.

Олтин (III) ионинг хлоридли (бромидли) комплексларининг хлороформли ва бензолли экстрактларда барқарорлиги 6 соатни ташкил этган. Олтин (III) ионининг топилган оптимал шароитда бошқа органик эритувчиларнинг (толуол, углерод тўртхлорид, амилацетат, бутилацетат, изоамил спирт, изобутил спирт) экстракциялаш даражалари ўрганилди ва хлороформ ва бензол энг яхши экстрагент деб топилди. Олтин (III) ионининг хлороформ ва бензолга экстракцияланиш оптимал шароитида бошқа аминларнинг экстракциялаш қобилияти ўрганилди.

1-жадвал

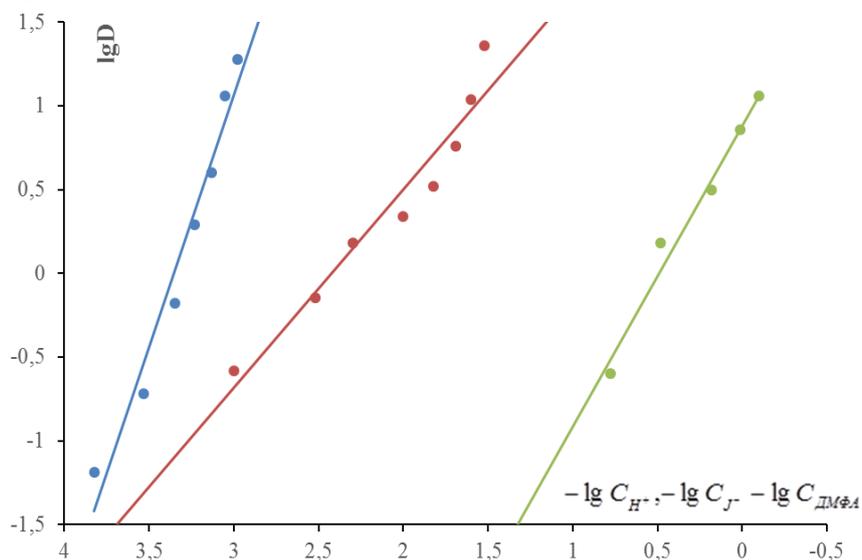
Олтин(III) ионининг экстракцияланишига аминларнинг таъсири

| Аминлар | Аминларни концентрацияси, % ҳажм бўйича | Олтин (III) ионининг экстракция даражаси, % |
|---------------------------------------|---|---|
| 1. ДМФА (сув фазада) | 10 | 99,9 |
| 2. Дифениламин | 10 | 85,0 |
| 3. Аллиламин | 10 | 42,0 |
| 4. Диметиланилин | 10 | 42,0 |
| 5. Циклогексиламин | 10 | 33,0 |
| 6. Диметиламин (сув фазада) | 5* | 20,0 |
| 7. α -аминопиридин(сув фазада) | 5* | 15,0 |
| 8. Диметиламин | 5* | 0,0 |

* - аминларнинг юқори даражада эриган миқдори.

Бунда дифениламин, диэтиламин, аллиламин, диметиланилин, циклогексиламинлар органик эритувчиларга қўшилди, α -аминопиридин, диметиламин ва ДМФА сув фазага қўшилди. Жадвалдан шу нарса кўринадики, олтин (III) иони ДМФА иштрокида тўлиқ экстракцияланар экан. Олтин (III) ионини бошқа аминлар билан ҳосил қилган комплекси сув-органик фазаларнинг чегарасида чўкма ҳосил қилиб, тўлиқ экстракцияланмаганлиги аниқланди. ДМФА-донор акцептор эритувчи бўлгани учун фазаларнинг чегарасида чўкма ҳосил қилмасдан агент вазифасини бажариб, олтин (III) ионини тўлиқ экстракцияланишини таъминлаган. Шундай қилиб, изланишлар натижасида олтин (III) ионини экстракциялашда энг яхши экстрагент – хлороформ ва бензол деб қабул қилинди, экстракцияловчи агент деб – ДМФА қабул қилинди.

Экстракциядаги олтин (III) ионининг хлоридли комплексини моляр нисбатлари мувозанатни силжитиш усули билан аниқланган (расм 1).



Расм 1. Хлороформдаги олтин(III) ионининг водород-ион(1), хлорид-ион(2) ва ДМФА(3) ларга бўлган моляр нисбатларини мувозанатни силжитиш усули билан аниқлаш.

$$C_{Au} = 9,1 \cdot 10^{-6} \text{ М}; V_o = V_v = 10 \text{ мл}; l = 1 \text{ см.}$$

Бунинг учун олтин (III) ионининг хлороформ ва бензолга экстракцияланишида:

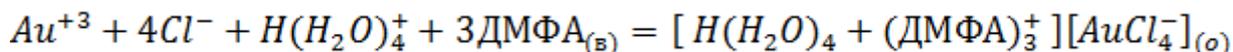
1) Сульфат кислотани концентрациясини ўзгартириб (0,015дан 1,5Мгача), ДМФА (20%) ва хлорид-ионлари (2,5М)нинг концентрацияларини ўзгармас қилиб олинган;

2) Хлорид-ионларининг концентрацияларини 0,015дан 3,0М гача ўзгартириб, сульфат кислота (0,5М) ва ДМФА (20%)ларнинг концентрацияларини ўзгармас қилиб олинган;

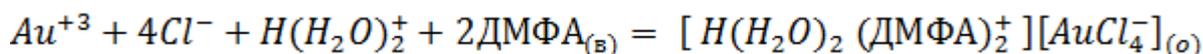
3) ДМФАнинг концентрациясини 0,3дан 2,5М гача ўзгартириб, сульфат кислота (0,5М) ва хлорид-ионлари (2,5М) нинг концентрациялари ўзгармас қилиб олинган. Олтиннинг экстрактдаги концентрацияси МГ реagentи ёрдамида фотометрик аниқлаб борилган. Бунинг учун экстрактга МГ нинг

0,01%ли сувли эритмасидан 1мл олиб, сув-органик фазалар 10-15 секунд чайқатилган экстрактдаги олтин (III) ионини МГ билан ҳосил қилинган рангли комплекс эритмаси солиштирувчи эритмага нисбатан фотометрланган. Шундай қилиб, олтин (III) ионининг хлоридли комплексини ДМФА иштрокида экстракцияланишини қуйидаги реакция тенгламаси билан ифодалаш мумкин:

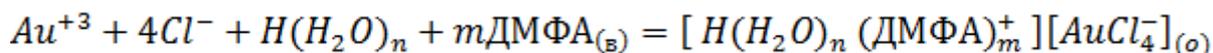
Хлороформли экстрактда:



Бензолли экстрактда:



Олтин (III) ионининг экстракцияланишида сув молекулаларининг ҳам гидратланиб, экстракцияланиши Фишер усули билан аниқланган. Хлороформда сувнинг молекула сони 4га, бензолда 2га тенглиги топилган. Шундай қилиб, олтин (III) ионининг экстракцияланиш механизмини қуйидаги тенглама билан кўрсатиш мумкин:



бу ерда: n=2; m=3 хлороформ билан экстракциялашда: n=2; m=3 бензол билан экстракциялаш.

Олтиннинг экстракция константаси қўйидаги тенглама билан ҳисобланган:

$$K_3 = \frac{[H(H_2O)_n (DMFA)_m^{+}][AuCl_4^{-}]}{[Au^{+3}][Cl^{-}]^4[H(H_2O)_n][H(H_2O)_n][DMFA]^m}$$

хлороформ ва бензолда тақсимланиш коэффициенти (D) қўйидаги тенглама билан ҳисобланади.

$$D = \frac{[H(H_2O)_n (DMFA)_m^{+}][AuCl_4^{-}]_{(O)}}{[Au^{+3}]}$$

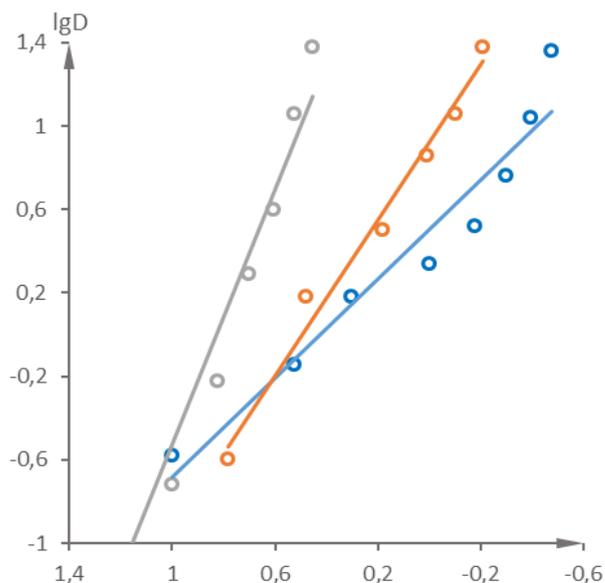
бунда

$$K_3 = \frac{D}{[Cl^{-}]^4[H(H_2O)_n^{+}][DMFA]^m}$$

бу ерда: m – HAuCl₄ нинг хлороформ ва бензолли экстрактдаги сольват сони;

Хлороформ ва бензол экстрактдаги HAuCl₄ комплекс кислотанинг сольват сони-m; n-хлороформ ва бензол экстрактдаги HAuCl₄ комплекс кислотанинг гидрат сони. Олтиннинг хлороформ ва бензол бўйича ўртача экстракция константаларининг қиймати K₃=406,76 ва 0,107га тенг, тақсимланиш коэффициенти 10,4 ва 26,00га тенг. Олтинни хлороформга экстракцияланишида сув-органик фазаларнинг нисбатлари 50:1га тенглигини ҳисобга олсак, у ҳолда шунга тенглиги аниқланди:

$$D = 10,40 \square \frac{V_B}{V_O} = 520$$



Расм 2. Бензолдаги олтин(III) ионининг водород-иони (1), хлорид-иони (2) ва ДМФА (3)ларга бўлган моляр нисбатларини мувозанатни силжитиш усули билан аниқланган. $C_{Au} = 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $V_o = V_v = 10 \text{ мл}$; $l = 1 \text{ см}$.

Олтин (III) ионига нисбатан экстрагентнинг сифимини аниқлашда экстрагент сифатида хлороформдан фойдаландик. Олтин (III) ионининг экстрактдаги концентрациясини аниқлашда олтин (III) ионининг ўзининг табиий ранги бўйича спектрофотометрик аниқланди. Бунинг учун олтин (III) ионининг концентрациясини секин-аста ўсиб бориши тартибида ўлчов цилиндрига солиб, устига 1мл HCl ($n=1,19$) солиб, дистирланган сув билан 8мл гача суюлтирамик, устига 2мл ДМФА, 10мл хлороформ кўшиб, 5-10 секунд чайқатамик. Экстрактни сув фазадан ажратиб, фильтр қоғозидан ўтказиб, кюветага ($e=1\text{см}$), қуямиз ва 310нм да солиштирувчи эритмага нисбатан эритманинг оптик зичлигини ўлчаймик. Олинган натижалар шунни кўрсатадики, 10мл дан иборат бўлган экстрагентнинг олтин(III) ионига бўлган тўйиниши 17мг ни ташкил этди. Олинган натижадан шунни хулоса қилиш мумкинки, экстрагентнинг олтинга бўлган массавий юкламаси яъни сифими 1,7 мг/мл ёки 1,7г/л тенг.

Адабиёт маълумотларидан бизга маълумки, олтин (III) иони кучли қайтарувчилар (натрий сульфит, натрий нитрат, тиомочавина, натрий тиосульфат, гидразин, аскарбин кислотаси ва бошқалар) иштирокида қайтарилиб чўкмага тушадилар. Шу маълумотлардан келиб чиқиб, ҳар-хил реэкстрагентларнинг реэкстракция даражалари ўрганилди. Реэкстрагент сифатида натрий сульфит эритмаси олинди. Реэкстрагентларнинг реэкстракция даражаларини аниқлашда олтин (III) ионининг концентрацияси ўзгармас қилиб олинди. Органик фазанинг ҳажми 10мл, натрий сульфит эритмасининг ҳажмининг 10 мл қилиб олинди, фазаларнинг чайқаш вақти 1 минут. Реэкстрактдаги олтин (III) ионининг концентрацияси фотометрик усул билан аниқлаб борилди. Органик реагент сифатида метилен кўки олинди. Бунинг учун реэкстрактни чўкмадан фильтр қоғози ёрдамида ажратиб, реэкстрактга 1,5мл

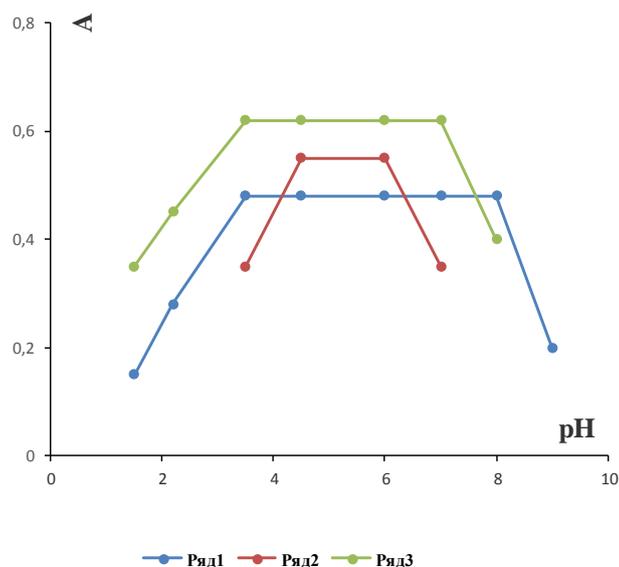
НСl (d=1,19), 3мл ДМФА, 10мл хлороформ кўшиб, фазаларни 5-10секунд чайқатдик. Экстрактни сув фазадан ажратиб, экстрактга 1мл 0,01%ли МГ нинг сувли эритмасидан кўшиб, 20-30 секунд чайқатдик. Олтин (III) ионининг МГ билан ҳосил қилган рангли комплексини солиштирувчи эритмага нисбатан фотометрладик. Олинган натижалар шуни кўрсатадики, Na_2SO_3 реэкстрагентининг минимал концентрацияси 0,75М максимал концентрацияси 2,0М дан иборат бўлди. Сув-органик фазаларнинг нисбатлари 1:1 бўлган экстрактдаги олтин (III) ионини хлоридли (бромидли) комплексининг реэкстракция даражаси 99,9%ни ташкил этди ва фазаларнинг нисбатлари 10:1гача ўзгармади. Шундан сўнг бошқа реэкстрагентларнинг реэкстракция даражалари ўрганилди. Натрий сульфит ва натрий нитритларнинг реэкстракция даражалари энг юқори деб топилди (жадвал 2).

2-жадвал

Олтинни ажратиб олишда хар-хил реэкстрагентларнинг реэкстракция даражалари

| Реэкстрагент | Концентрация, % | Реэкстракция даражаси, % |
|-------------------|-----------------|--------------------------|
| Натрий сульфит | 10 | 99,9 |
| Натрий нитрит | 10 | 99,9 |
| Натрий тиосульфат | 10 | 95,7 |
| Гидразин | 10 | 93,6 |
| Аскорбин кислота | 10 | 91,5 |
| Формальдегид | 10 | 85,2 |

Олтин (III) ионининг органик фазада асосли бўёқлар билан комплекс ҳосил қилиш шароитини ўрганиш учун мавжуд бўлган сезгир бўёқлардан метилфиолети (МФ), бриллиант яшили (БЗ), метилен кўки (МГ) бўёқларидан фойдаландик. Бу бўёқлар сувли эритмада кислотали шароитда хлорид (бромид) ионлари иштрокида олтин (III) ионлари билан ион ассоциати $\text{K}^+\text{Au}\Gamma_4^-$ (K^+ – бу ерда K^+ - асосли бўёқларнинг катиони) кўринишда рангли комплекс бирикма ҳосил қилиб, органик эритувчиларга экстрацияланади. Сув фазадаги ташқи ионлар ҳам комплекс бирикма ҳосил қилиб, олтин (III) ионлари билан бирга экстракцияланади ва олтинни аниқлашга ҳалакит этади. Олтин (III) ионини асосли бўёқлар билан комплекс бирикма ҳосил қилиш шароитини органик фазада ўргандик. Бунинг учун оптимал шароитда олтин (III) ионининг хлоридли (бромидли) комплексини ДМФА иштрокида хлороформ (ёки бензол)га экстракциялаб, сув фазани ажратиб, экстрактга буфер эритмада эритилган 0,01%ли асосли бўёқдан 1мл кўшиб, 20-30секунд чайқатдик. Органик фазада олтин (III) ионининг хлоридли (бромидли) комплекс иони асосли бўёқлар билан ҳосил қилган ранги комплексни сув фазадан ажратиб, экстрактни фильтр қоғозидан ўтказиб, солиштирувчи эритмага нисбатан фотометрладик. Олинган натижалар шуни кўрсатадики, олтин (III) ионининг асосли бўёқлар билан маълум рН оралағида тўлиқ компелекс ҳосил қилар экан (расм 3).



Расм 3. Олтин (III) ионининг хлороформда МФ(1), БЗ(2) ва МГ(3) билан ҳосил қилган комплексининг рН муҳитга боғлиқлиги.

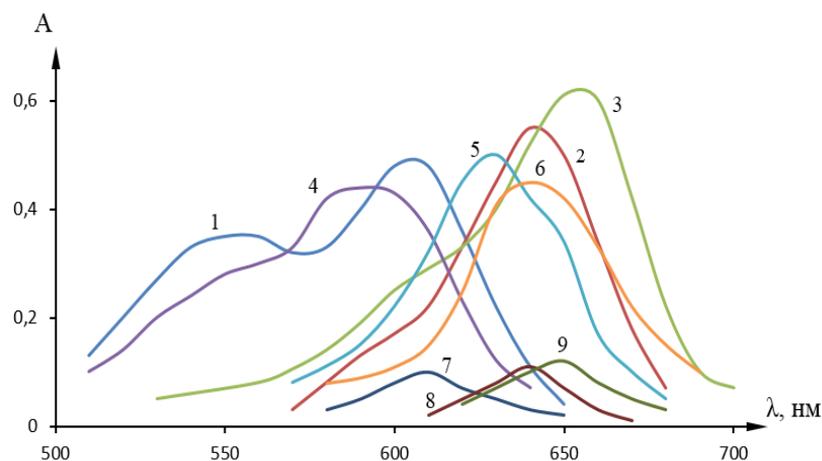
$$C_{Au} = 9,1 \cdot 10^{-6} \text{ M}, V_o = V_v = 10 \text{ мл}, l = 1 \text{ см.}$$

Олинган натижалар олтинни асосли бўёқлар билан комплекс ҳосил қилишда эритманинг куйидаги рН қиймати оптимал шароит эканлигини кўрсатди.

| Реагент | МФ | БЗ | МГ |
|-----------------------|---------|---------|---------|
| Оптимал рН оралиғи | 2,4-9,2 | 2,3-9,3 | 2,1-9,5 |

Олтин (III) ионининг асосли буёқлар билан органик фазада тўлиқ комплекс ҳосил қилиш учун куйида кўрсатилган ортиқча мол миқдорда реагентдан олиш керак бўлади:

Хлороформда – МФ – 5, БЗ – 6, МГ – 20,
Бензолда – МФ – 2, БЗ – 3, МГ – 7.



Расм 4. Олтин (III) ионининг МФ (1,4), БЗ(2,5),МГ(3,6) билан хлороформда (1,2,3) ва бензолда (4,5,6); МФ(7), БЗ(8), /МГ(9) реагентларнинг хлороформда нурнинг ютилиши спекторлари.

$$C_{Au} = 5,1 \cdot 10^{-6} \text{ M}, V_o = 10 \text{ мл}, l = 1 \text{ см.}$$

Экстракта олтинни асосли буёқлар билан ҳосил қилган комплексининг барқарорлиги 3 суткадан ортиқ МФ, БЗ, МГ реагентлари ва уларнинг олтин билан ҳосил қилган комплексларида максимал нур ютилиш тўлқин узунликлари бензол ва хлороформда 605нм, 640нм ва 650нм дан иборат (расм 4.)

Диссертациянинг «Олтин (III)ни ажратиб олиш ва аниқлаш бўйича ишлаб чиқилган усуллар» деб номланган **учинчи бобида** олтин (III) ионини эритмалардан ажратиб олиш ва органик фазада аниқлаш бўйича усуллар келтирилган.

Олтин (III) ионини тоза эритмалардан хлороформ билан экстракциялаб аниқлаш усули. Олтин (III) ионини тоза эритмалардан МГ буёғи билан аниқлаш учун ҳажми 25мл га тенг бўлган ўлчов цилиндрга текширилаётган эритмалардан, таркибида 1-150 мкг олтин (III) ионидан 1-2 мл олиб қўямиз, устига 5М ли натрий хлор эритмасидан 0,5мл қўшамиз ва 7мл гача дистирланган сув билан суюлтирамиз ва 5М ли сульфат кислота эритмасидан 1 мл, 2мл ДМФА, 10 мл хлороформ қўшиб, фазаларни 5-10 секунд чайқатамиз. Аралашмани ажратгич воронкадан ўтказиб, экстрактни таркибида 0,5М сульфат кислота, 0,25М натрий хлорид (ёки натрий бромид) ва 20% ДМФА (ҳажм бўйича) лардан иборат бўлган 10 мл ювгич эритма билан 10-15 секунд давомида чайқатиб ювамиз. Сўнгра экстрактга 1мл 0,02%ли МГнинг сувли эритмасидан қўшиб, фазаларни 10-15 секунд давомида чайқатамиз. Органик фазада олтин (III) ионининг МГ реагенти билан ҳосил бўлган комплексини филтер қоғозидан ўтказиб, кюветага қуямиз ва солиштирувчи эритмага нисбатан оптик зичлигини ўлчаймиз. Олтин (III) ионининг МФ ва БЗ реагентлари билан тоза эритмадан аниқлаш учун 25мл ли ўлчов цилиндрига концентрацияси 1-150мкг олтин (III) иони бўлган эритмадан 1-2мл олиб, устига 0,5мл натрий хлориднинг 5Мли эритмасидан қўшиб, 7мл гача дистирланган сув билан суюлтирамиз ва устига яна 1мл 5М ли сульфат кислота, 2мл ДМФА, 5мл хлороформ қўшиб, 5-10 секунд чайқатамиз. Аралашмани ажратгич варонкага ўтказиб, экстрактни бошқа варонкага қуямиз. 10мл ювгич эритмаси (таркибида 0,5М сульфат кислота, 0,25М натрий хлорид ва 20% ДМФАлардан ташкил топган) билан 10-15 секунд давомида чайқатиб ювамиз. Экстрактга 15мл бензол эритмаси ва 1мл 0,02%ли МФ (ёки БЗ) сувли эритмасидан қўшиб, 10-15 секунд чайқатамиз. Экстракта олтин (III) ионининг МФ ва БЗ билан ҳосил қилган комплексини қоғозли филтердан кюветага ўтказиб, солиштирувчи эритмага нисбатан фотометрлаймиз.

Олтин(III) ионини бензол билан экстракциялаб, органик фазада асосли буёқлар билан аниқлаш усули. 25мл ли ўлчов цилиндрига концентрацияси 1-150 мкг бўлган олтиннинг тоза эритмасидан 1-2мл олиб, устига 5-6 мл 5М ли натрий хлорид, 1,5мл 5М ли сульфат кислота, 1,8 мл ДМФА, 10 мл бензолга қўшиб, 5-10 секунд чайқатамиз. Аралашмани ажратгич варонкага ўтказиб, сув фазани тўкиб ташлаймиз ва экстрактни 10 мл ювиш эритмаси (таркибида 0,75 М сульфат кислота, 2,5 М натрий хлорид ва 15% ДМФА дан ташкил топган) билан 10-15 секунд давомида чайқатиб ювиб ташлаймиз. Сўнгра экстрактга 1мл 0,02%ли МФ (БЗ,МГ)нинг сувли эритмасидан қўшиб, 10-15 секунд чайқатамиз.

Экстрактни сув фазадан ажратиб, фильтр қоғозидан ўтказамиз ва оптик зичлигини ўлчаймиз.

Диссертациянинг «Олтин (III)ни экстракцион ажратиш ва объектларда асосий бўёқлар билан спектрофотометрик аниқлаш бўйича яратилган янги технологиялар» деб номланган **тўртинчи бобида** олтин (III) ионини табиий ва саноат объектларининг эритмаларидан танловчан ажратиш ва органик фазада асосли бўёқлар билан танловчан, сезгир ва экспресс аниқлашнинг усуллари келтирилган. Бунинг учун яратилган янги экстракцион-спектрофотометрик аниқлаш усулларимиз ишлаб-чиқариш эритмаларида, олтин таркибли тоғ жинслари ва рудаларда олтинни ташқи элементлардан ажратмасдан аниқлаб таҳлил қилинди.

Олтин (III) ионини ишлаб чиқариш эритмаларида аниқлашда Олмалик кон металлургия комбинатининг (ОКМК) гидроцехида ҳосил бўлган эритмадан 1-2 мл алиқвот қисм олиб, устига 5мл шох ароғидан қўшиб, эритмадан NO₂ газининг ажралиб чиқиши тугагунча парлатдик, сўнгра эритмани совитиб 50мл ли ўлчов колбасига декантация усули билан ўтказиб, сув билан 50 мл гача суюлтирдик. Сўнгра эритманинг алиқвот қисмидан олтин (III) ионини бромидли комплекс кўринишда бензол билан экстракциялаб, МФ бўёғи билан органик фазада аниқладик.

Тоғ жинслари, руда ва концентратларининг таҳлилида (3-жадвал) олдиндан 800-850⁰С ҳароратда куйдирилган намуналардан (10-20г) олиб, 250 мл ли конуссимон колбага соламиз, устига 20-30 мл аралашмадан (HCl: HNO₃=3:1) қўйиб, кумли хаммом устида нам туз ҳолига келгунча парлатамиз. Устига 10-15мл аралашмадан қўшиб, яна нам туз ҳолига келгунча парлатамиз, сўнгра устига 30-60мл дистирланган сув қўйиб, 5-10 минут қайнатамиз. Сўнгра эритмани совитиб, 50-100 мл ли ўлчов колбасига филтрлаб ўтказамиз. Сўнгра филтратни ўлчов белгисигача сув билан суюлтирамиз. Эритманинг алиқвот қисмидан олтиннинг миқдорини тоза эритмаларидан аниқлаш усули билан аниқлаймиз.

3-жадвал

Олтин (III) ионини руда ва концентратларда хлороформ билан экстракциялаб, органик фазада МФ бўёғи билан аниқлаш натижалари (n = 4; p = 0,95)

| Намунанинг номи ва рақами | Паспорт бўйича Au нинг таркиби, г/т | $(\bar{x} \pm \Delta\bar{x}), \text{ г/т}$ | $S_r \cdot 10^2$ | $\pm \frac{\Delta\bar{x}}{\bar{x}} \cdot 100$ |
|---------------------------|-------------------------------------|--|------------------|---|
| Руда: | | | | |
| 8100 – 18 | 7,00 | 7,11 ± 0,28 | 2,48 | ± 3,93 |
| 8105 – 18 | 4,61 | 4,33 ± 0,20 | 2,71 | ± 4,62 |
| 8109 – 18 | 0,80 | 0,86 ± 0,07 | 5,12 | ± 8,13 |
| Концентрат: | | | | |
| 2196 – 17 | 9,20 | 9,45 ± 0,37 | 2,55 | ± 3,92 |
| 2192 – 17 | 4,02 | 4,22 ± 0,17 | 2,63 | ± 4,02 |
| 2205 – 17 | 0,90 | 0,81 ± 0,07 | 5,00 | ± 6,64 |

Шундай қилиб, олтинни таҳлилида объектлардан олинган натижалардан шуни хулоса қилиш мумкинки, таркиби мураккаб бўлган объектлардан олтинни органик фазада МФ, БЗ ва МГ бўёқлари билан аниқлашнинг янги яратилган усули мавжуд бўлган усуллардан ўзининг юқори танловчанлиги сезгирлиги содда ва тезкорлиги, ишончлилиги ва аниқлиги билан устунлигини кўрсатади.

ХУЛОСА

1. Гидрометаллургия корхоналарда руда ва концентратларни қайта ишлашдан ҳосил бўлган мураккаб таркибли минерал кислоталардан олтин (III) ионини инерт органик эритувчилар ёрдамида танловчан экстракцион ажратиш ва тоза ҳолда реэкстракцион олиш усули яратилди;

2. Олтин (III) ионининг галогенидли комплексини инерт органик эритувчиларга танловчан экстракциялаш оптимал шароити топилди;

3. Органик фазада экстракцияланган олтинни галогенидли комплексининг таркиби аниқланди;

4. Асосли бўёқлар билан (МФ, БЗ ва МГ) билан олтин (III) ионининг органик фазада комплекс ҳосил қилиш шароити топилди;

5. Олтин (III) ионининг органик фазада асосли бўёқлар (МФ, БЗ ва МГ) билан ҳосил қилган комплексларининг спектрофотометрик тавсифлари аниқланди;

6. Олтинни асосли бўёқлар билан аниқлашда ташқи ионларнинг таъсири ўрганилди ва олтинни таъсири ўрганилди;

7. Мавжуд усуллардан ўзининг юқори танловчанлиги, сезгирлиги, тезкорлиги ва соддалиги, ишончлиги ва аниқлиги билан устун турувчи олтиннинг асосли бўёқлар (метилфиолет, бриллиант яшил ва метилен кўки) билан аниқловчи янги экстракцион-спектрофотометрик усуллар яратилди;

8. Яратилган усулларнинг ишончлилиги ва аниқлиги ишлаб чиқариш эритмалари, концентратлар, шунингдек тоғ жинслари ва рудаларда ташқи элементлардан ажратмасдан олтин аниқлашда «киритилди-топилди» усуллари билан текшириб кўрилди;

9. Олтиннинг аниқлаш усули Олмалик тоғ-металлургия комбинатининг марказий лабораториясида тадбиқ этилди. Шунингдек олтинни аниқлаш усуллари «Экология ва атроф муҳит муҳофазаси» кафедрасининг ўқув амалиётида ишлаб чиқариш эритмалари ва оқова сувларни таҳлил қилишда қўлланиб келмоқда.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПРИ НАУЧНОМ СОВЕТЕ
DSc.03/30.12.2019.К/Т.04.02 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ПРИ ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ
ИНСТИТУТЕ**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

ОТАКУЗИЕВА ВАЗИРА УСМОНЖОНОВНА

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СЕЛЕКТИВНОГО
ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА (III) И
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕГО С ОСНОВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ**

02.00.02 – Аналитическая химия

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

Ташкент – 2021

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2021.1.PhD/11773

Диссертация выполнена в Ташкентском государственном техническом университете. Авторреферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещён на веб-странице Научного совета (www.ikti.uz) и Информационно-образовательном портале «Ziyoueto» по адресу (www.ziyoueto.uz).

Научный руководитель:

Турабжанов Садритдин Махаммадвич
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Сманова Зулайхо Асаналиевна
доктор химических наук, профессор
Эшметов Илнат Дусамбаевич
доктор технических наук, профессор

Ведущая организация:

Узбекский научно-исследовательский институт
химии и фармацевтики

Защита диссертации состоится « 6 » 08 2021 г. в « 10⁰⁰ » часов на заседании
разового Научного Совета DSc-03/30.12.2019.К/Т.04.02 при Ташкентском химико-
технологическом институте (адрес: 100011, г. Ташкент, ул. А.Навои, 32. Тел. (+99871) 244-79-20,
факс: (+99871) 244-79-17, e-mail: info@ikti.uz)

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-
технологического института за №/09, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (адрес: 100011,
г. Ташкент, ул. А.Навои, 32. Тел.: (99871) 244-79-20)

Авторреферат диссертации размещён « 24 » 07 2021 г.
(Регистр за № 5 от « 24 » 07 2021 г.)



Х.Л.Пулатов
Продседатель разового Научного совета при
Научном совете по присуждению учебных
степеней, д.т.н., профессор

Ф.Б.Игитов
Учредитель разового Научного совета
при Научном совете по присуждению учебных
степеней, канд. доцент

Р.С.Самфуратов
Председатель научного семинара при разовом
Научном совете по присуждению учебных
степеней, д.т.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (Аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность диссертации. В настоящее время переработка руд и концентратов, разработка методов экстракционного извлечения и определения ионов золота в присутствии органических реагентов являются приоритетными задачами гидрометаллургической промышленности. В то же время разработка способов селективного экстракционного извлечения золота с помощью инертных органических растворителей из растворов сложных составов минеральных кислот и режестрационного получения его в чистом виде из руд и промышленных концентратов, а также разработка методов чувствительного спектрофотометрического определения комплексов с основными красителями в органической фазе имеют важное значение.

По мере того, как количество золота в мире уменьшается, проводятся научные исследования, в том числе в гидрометаллургии и других смежных отраслях, по совершенствованию метода жидкостной экстракции-аффинажа, выбору экстрагентов, экстракционного разделения и определения ионов золота в присутствии органических реагентов. В этом плане особое внимание уделяется подбору высокоселективного органического растворителя для конкретных элементов, чтобы быть стабильным в сильнокислых и окислительных средах, минимально растворяться в водной фазе, для селективного извлечения золота и получения его в чистом виде из минеральных кислот, сложных по составу.

В республике особое внимание уделяется модернизации гидрометаллургических и химических предприятий, по выделению золота из сложных растворов с низкой концентрацией, созданию новых методов определения с использованием существующих высокочувствительных реагентов. В этом направлении достигаются определенные результаты. Стратегия действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017-2021 годы ставит важные задачи, среди которых: «повышение уровня качества промышленности, глубокая переработка местного сырья, ускорение производства готовой продукции, разработка новых продуктов и технологий». В связи с этим важно селективно извлекать ионы золота из сложных минеральных кислот, образующихся при переработке руд и концентратов, выделять галогенированные комплексные соединения инертными органическими растворителями и разрабатывать спектрофотометрические методы определения их с помощью основных красителей в органической фазе.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, поставленных в Указе Президента Республики Узбекистан ПФ-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», в Постановлении ПП-3983

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

от 25 октября 2018 года «О мерах по ускорению развития химической промышленности Республики Узбекистан» и ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию химической отрасли и ее увеличению. инвестиционная привлекательность »и других нормативных актов, связанных с этой деятельностью.

Соответствие исследования основным приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Данное исследование проводилось в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики Узбекистан V. «Сельское хозяйство, биотехнология, экология и охрана окружающей среды».

Степень изученности проблемы. Разработкой методов и проведением научных исследований по экстракционному извлечению ионов золота, спектроскопическому и атомно-абсорбционному определению его с использованием основных красителей, занимались такие известные ученые, как Золотов Ю.А., Саввин С.Б., Мясоедова Г.М., Брыкина Г.Д., Гавриленко Н.А., Лосев В.Н., Амелин В.Г., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г., Рахматуллаев К.З., Закиров Б.Г., Геворгян А.М., Насимов М.А., Абдурахманов Э., Джиянбаева Р.Х., Кабулов Б.Д., Шестерова И.П., Гиясов А.Ш. и др.

Ими разработаны методы по извлечению и определению благородных металлов с высокой селективностью по отношению к конкретному элементу, устойчивости к сильным окислительным средам, менее растворимым в водной фазе, а также селективное извлечение золота из сильноокислых растворов сложного состава и получение его в чистом виде реэкстракцией.

Одновременно ведутся исследования по селективному извлечению ионов золота (III) из сложных минеральных кислот, образующихся при переработке руд и концентратов в галогенированных комплексах инертными органическими растворителями, а также по разработке спектрофотометрических методов определения его с помощью основных красителей в органической фазе.

Связь темы диссертации с научно-исследовательской работой высшего учебного заведения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках фундаментальных и практических проектов плана научно-исследовательских работ Ташкентского государственного технического университета: ЁОТФтех-2018-208 «Создание метода избирательной экстракции золота из горнопромышленных отходов с помощью инертных органических растворителей и его экспрессное определение с применением красителей непосредственно в органической фазе» (2018-2019 гг.) и ПЗ 20170927346 «Разработка технологии получения новых ионообменных полимеров поликонденсационного типа для очистки сточных вод» (2018-2020 гг.).

Целью исследования является разработка технологии селективного экстракционного извлечения золота (III) из растворов минеральных кислот и определение его экстракционно-фотометрическим методом непосредственно

в органической фазе.

Задачи исследования:

определение оптимальных условий селективной экстракции ионов золота (III) инертными органическими растворителями;

поиск и определение условий селективной реэкстракции ионов золота (III) восстановителями;

разработка новой технологии экстракционного извлечения золота (III) и получение его в чистом виде реэкстракцией;

исследование и определение условий комплексообразования золота (III) с основными красителями непосредственно в органической фазе;

изучение влияния посторонних ионов на результаты определения золота (III);

испытание и практическое применение разработанного нового экстракционно-спектрофотометрического метода определения золота (III) в сложных образцах.

В качестве объектов исследования являются сильноокислотные растворы и концентраты, содержащие ионы золота (III), сложные по химическому составу.

Предметом исследования являются извлечение золота (III) из сильноокислых растворов селективными экстрагентами и определение его методом спектрофотометрии непосредственно в органической фазе.

Методы исследования. При выполнении диссертационной работы использованы оптические (фотометрические, экстракционно-спектрофотометрические, атомно-абсорбционные), электрохимические, статические методы расчета и ИК-спектроскопические методы анализа.

Научная новизна исследования состоит в следующем:

получено золото в чистом виде из сложных минеральных кислот, образующихся при переработке руд и концентратов путем селективного экстракционного извлечения и реэкстракцией с использованием инертных органических растворителей;

обоснован метод селективного экстракционно-спектрофотометрического определения золота (III) с органическими реагентами непосредственно в органической фазе;

определены спектрофотометрические характеристики комплексов золота (III) с основными красителями (метилловый фиолет, бриллиантовый зеленый, метилоновый голубой) непосредственно в органической фазе;

выявлены механизмы экстракции ионов золота (III) в инертные органические растворители и реэкстракции сильными восстановителями;

разработан метод разделения и селективного обнаружения ионов золота (III), селективного выделения чистого элемента из сильноокислого раствора сложного состава и экстракции в чистом виде.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработан метод определения конкретных элементов с помощью чувствительных реагентов непосредственно в органической фазе;

разработана новая технология селективного экстракционного извлечения ионов золота (III);

определены оптимальные условия селективной экстракции галогенидных комплексных ионов золота (III) инертными органическими растворителями.

Достоверность полученных результатов обосновывается тем, что полученные результаты длительных лабораторных и промышленных экспериментов подтверждены методами добавок, «введено-найдено» и др. Полученные результаты обработаны методами математических статистических формул, апробацией на научно-практических конференциях, а также публикацией на рецензируемых изданиях, входящих в международную базу данных.

Научная и практическая значимость исследования. Научная значимость исследования обосновывается избирательной экстракцией золота (III) инертными органическими растворителями и получением его реэкстракцией из сложных минеральных кислот, образующихся при переработке руд и концентратов, а также разработке научных основ спектрофотометрии комплексов чувствительными основными красителями в органической фазе.

Практические результаты исследования обосновываются разработкой методов избирательного извлечения и определения ионов золота (III) в флотационном концентрате и рудах, высокой селективностью по отношению к конкретному элементу, устойчивости к сильным окислительным средам, менее растворимому в водной фазе, селективному извлечению его из сильноокислых растворов сложного состава и получение его в чистом виде.

Внедрение результатов исследования. На основании научных результатов по разработке методов селективного экстракционного извлечения галогенидных комплексных ионов золота (III) из сложных минеральных кислот инертными органическими растворителями и спектрофотометрическое определение его с основными красителями в органической фазе:

метод экстракционно-спектрофотометрического обнаружения ионов золота (III) непосредственно в органической фазе было включено в «Список перспективных разработок для внедрения» АО Алмалыкский горно-металлургический комбинат (Справка АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат», № 63/396 от 9 ноября 2020 г.) В результате удалось определить порядок осаждения, разделения ионов золота (III) во флотационном концентрате и рудах и добавления органических красителей на основе метиленового фиолетового, алмазного зеленого, метиленового синего в органическую фазу;

технология разделения ионов золота (III) было включено в «Список перспективных разработок для внедрения» АО Алмалыкский горно-металлургический комбинат (Справка АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат», № 63/396 от 9 ноября 2020 г.) В результате

стало возможным отделить ионы золота (III) во флотационном концентрате и рудах от чистых экстракционных и реэкстракционных растворов.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования обсуждались на 7 международных и республиканских научно-практических конференциях и получены 2 заявки на патент.

Публикация результатов исследования. Всего по теме диссертации опубликовано 13 научных работ, из них 4 статьи, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для издания основных научных результатов докторских диссертаций: в том числе 2 статьи в республиканском, 2 в научных международных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 105 страниц, 26 таблиц, 18 рисунков и 104 цитируемых ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении диссертационной работы обоснована актуальность и необходимость темы диссертации, цель и задачи исследования, охарактеризованы объект и предмет исследования, показано соответствие приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики Узбекистан, приведены научная новизна и практические результаты исследования, раскрыта теоретическая и практическая значимость полученных результатов, список внедрения результатов исследования, опубликованность работы и данные о структуре диссертации.

В первой главе диссертации, названной «Современное состояние и перспективы развития селективного извлечения и получения золота в чистом виде из сложных сильноокислых растворов» приведен литературный обзор по извлечению и определению ионов золота (III), данные по определению ионов золота (III), аналитические характеристики основных органических реагентов. Приведены спектрофотометрические характеристики экстрагентов и основных красителей по экстракционному извлечению и определению ионов золота (III). Условия комплексообразования ионов золота (III) с основными красителями изучены в основном в органических фазах. Это привело к изучению объектов исследования.

Во второй главе диссертации, названной «Спектрофотометрическое исследование экстракционного извлечения золота (III) и его комплексообразование с органическими реагентами непосредственно в органической фазе» приведены спектрофотометрические исследования по извлечению и определению ионов золота (III) и их комплексообразования с органическими красителями непосредственно в органической фазе. Изучены условия избирательного извлечения золота (III), экстракция их галогенидных комплексов инертными, т. е. неполярными и малополярными

растворителями. Золото (III) в растворах галогеноводородных кислот образуют галогенидные комплексы MeX^{3-i} (где X – F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻; i – меняется от 0 до 6), которые хорошо экстрагируются активными растворителями – спиртами, эфирами, кетонами.

Эти активные растворители, помимо золота (III) способны экстрагировать галогенидные комплексы ряда других элементов. Галогенидные комплексы соединений золота (III) не экстрагируются инертными органическими растворителями, именно последние обеспечивают избирательную экстракцию элементов. С целью повышения избирательности извлечения золота (III) нами изучены условия их экстракции в присутствии галогенид-ионов и диметилформамида (ДМФА), способствующего экстракции указанного элемента инертными органическими растворителями. ДМФА – активный полярный, апротонный растворитель, обладает высокой диэлектрической проницаемостью (ДП = 36,7), сольватирует протоны, хорошо растворим и в воде и в органических растворителях; при добавлении к бензольному или хлороформному раствору содержащего 20-30 об. % ДМФА, столько же воды и при перемешивании ДМФА моментально и практически полностью переходит из органической фазы в водную.

Золото (III) из раствора, содержащих серную кислоту, галогенид-ионы (хлор, бром) и ДМФА, экстрагируется хлороформом и бензолом. В отсутствие ДМФА золото не экстрагируется неполярными растворителями. Ионы йода в присутствии окислителей выделяются в виде свободного йода.

Экстракцию золота (III) в зависимости от концентрации ДМФА изучали при постоянной концентрации серной кислоты. Концентрацию золота во всех опытах оставляли постоянной, объем водной фазы составлял 10мл, бензола (или хлороформа) – 10 мл, время встряхивания – 1 мин. Концентрацию золота в экстракте определяли фотометрическим методом с применением реагента МГ. Для этого к бензольным или хлороформным экстрактам золота добавляли по 1 мл 0,01 %-ного водного раствора МГ и встряхивали 20-30 секунд. Образовавшийся окрашенный комплекс золота с МГ в экстракте фотометрировали относительно раствора холостого опыта.

Оптимальными условиями экстракции золота (III) бензолом являются 0,75 – 1,5М по H₂SO₄, 2,0 – 2,5М по NaCl, и 10 – 25 об. % по ДМФА (или 3,6М и выше по H₂SO₄, 0,1М и выше по KBr и 6 – 20 об. % по ДМФА).

Оптимальные условия экстракции золота (III) хлороформом являются: 0,25 – 3,0 М по H₂SO₄, 0,06 – 2,5 М по NaCl (или KBr), и 17 – 23 об. % по ДМФА, 5-10 секунд встряхивания фаз достаточно для извлечения хлоридного (или бромидного) комплекса золота (III) в органическую фазу. При равных объемах водной и органической фаз извлечение хлоридного (или бромидного) комплекса золота (III) хлороформом при однократной экстракции составляет 99,9 % и не изменяется до соотношения объемов фаз 50 : 1. При соотношении объемов водной и органической фаз 1 : 1 извлечение хлоридного комплекса золота (III) бензолом составляет 85 %, а в

соотношении объемов фаз 1 : 2,5 – 91 %. При равных объемах водной и органической фаз извлечение бромидного комплекса золота (III) бензолом составляет 99 % и не изменяется до соотношения объемов фаз 2 : 1.

Бензолные и хлороформные экстракты хлоридного (или бромидного) комплексов золота (III) устойчивы более 6 часов. В найденных оптимальных условиях была изучена экстракция золота в различных органических растворителях (толуол, четыреххлористый углерод, амилацетат, бутилацетат, изоамиловый спирт, изобутиловый спирт). Лучшими растворителями оказались хлороформ и бензол.

В вышеуказанных условиях была изучена экстрагируемость золота (III) хлороформом и бензолом в присутствии различных аминов (табл. 1). Дифениламин, диэтиламин, аллиламин, диметиланилин, циклогексиламин добавляли в органический растворитель, а α -аминопиридин, диметиламин и ДМФА добавляли в водную фазу.

Как видно из табл. 1, наиболее полное извлечение золота осуществляется при использовании ДМФА. При встряхивании хлоридного (или бромидного) комплекса золота (III) в сильноокислой среде в присутствии указанных аминов (кроме ДМФА) происходит уменьшение растворимости хлоридного (или бромидного) комплекса золота и на границе раздела водно-органической фаз образуется осадок, в присутствии которого экстракт плохо отделяется от водной фазы. ДМФА является донорно-акцепторным растворителем и агентом, поэтому в присутствии его происходит наряду с извлечением золота растворение образовавшегося осадка.

Таблица 1

Влияние аминов на экстрагируемость золота

| Амины | Концентрация аминов, в об. % | Степень экстракции золота |
|--|------------------------------|---------------------------|
| 1. ДМФА (в водной фазе) | 10 | 99,9 |
| 2. Дифениламин | 10 | 85,0 |
| 3. Аллиламин | 10 | 42,0 |
| 4. Диметиланилин | 10 | 42,0 |
| 5. Циклогексиламин | 10 | 33,0 |
| 6. Диметиламин (в водной фазе) | 5* | 20,0 |
| 7. α -аминопиридин(в водной фазе) | 5* | 15,0 |
| 8. Диметиламин | 5* | 0,0 |

* - взято максимально растворимое количество аминов.

Таким образом, из всех рассмотренных нами органических растворителей, используемых при экстракции золота, лучшими являются хлороформ и бензол, а экстрагирующим агентом – ДМФА.

Состав экстрагирующегося хлоридного комплекса золота (III) хлороформом и бензолом определен методом сдвига равновесия (рис. 1). Для этого изучена зависимость экстракции золота (III) хлороформом и бензолом от концентрации:

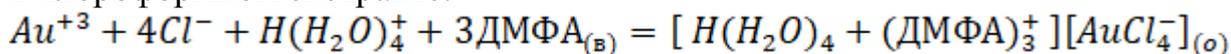
1) серной кислоты (от 0,015 до 1,5М) при постоянной концентрации ДМФА (20 об. %), хлоридионов (2,5М);

2) хлорид-ионов (от 0,015 до 3,0М) при постоянной концентрации серной кислоты (0,5М) и ДМФА (20об. %);

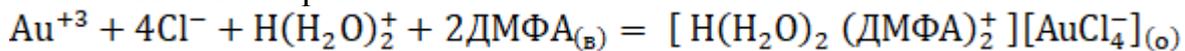
3) ДМФА (от 0,3 до 2,5М) при постоянной концентрации серной кислоты (0,5 М) и хлорида натрия (2,5М).

Концентрацию золота в экстракте определяли фотометрическим методом реагентом МГ. Для этого к экстракту добавляли 1 мл 0,01 %-ного водного раствора МГ и встряхивали 10-15 с, образовавшийся окрашенный комплекс золота с МГ в экстракте фотометрировали относительно раствора холостого опыта, приготовленного аналогичным путём. Таким образом, экстракцию хлоридного комплекса золота (III) в присутствии ДМФА можно записать следующим образом:

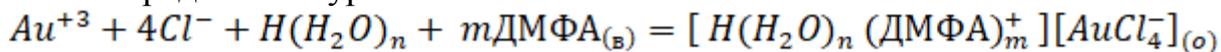
в хлороформном экстракте:



в бензольном экстракте:



Следовательно, при экстракции золота (III) хлороформом гидратируется 4 молекулы воды, а бензолом – 2. Учитывая это, механизм экстракции золота (III) можно представить уравнением:



где: n = 4; m = 3 при экстракции хлороформом, n = 2; m = 2 при экстракции бензолом.

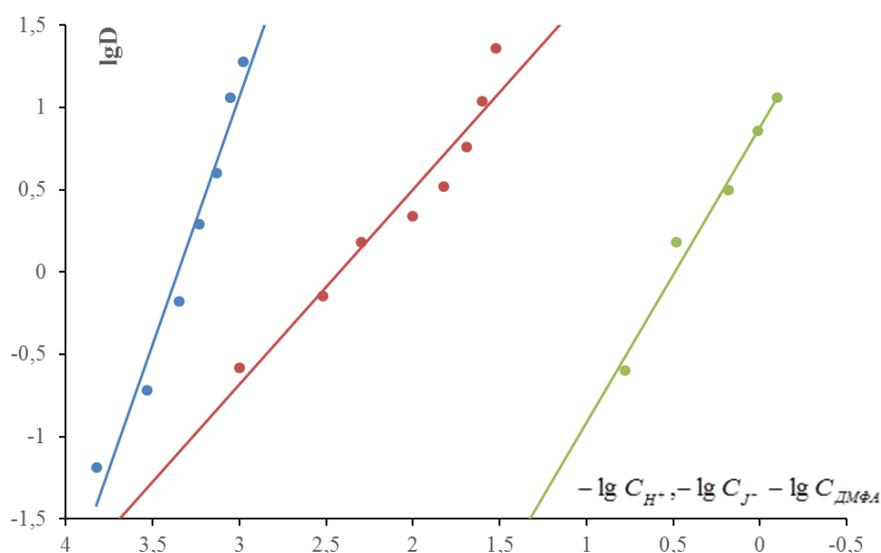
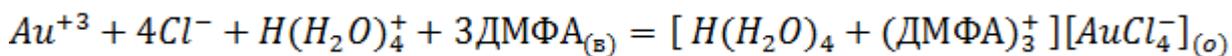


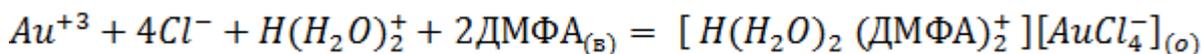
Рис.1 Определение молярных соотношений золота и водород-ионов (1), хлорид-ионов (2) и ДМФА (3) в хлороформе методом сдвига равновесия. $C_{Au} = 9,1 \cdot 10^{-6} M$; $V_o = V_v = 10$ мл; $l = 1$ см.

Таким образом, экстракция хлоридного комплекса золота (III) в присутствии ДМФА происходит по гидратно-сольватному механизму и можно записать следующим образом:

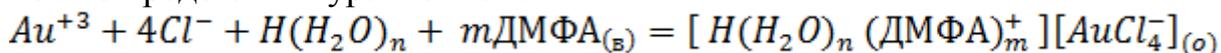
в хлороформном экстракте:



в бензольном экстракте:



Следовательно, при экстракции золота (III) хлороформом гидратируется 4 молекулы воды, а бензолом – 2. Учитывая это, механизм экстракции золота (III) можно представить уравнением:



где: n = 4; m = 3 при экстракции хлороформом, n = 2; m = 2 при экстракции бензолом.

Рассчитали константу экстракции золота по уравнению:

$$K_{\text{э}} = \frac{[H(H_2O)_n (DMFA)_m^{+}][AuCl_4^{-}]}{[Au^{+3}][Cl^{-}]^4[H(H_2O)_n][H(H_2O)_n][DMFA]^m}$$

хлороформом и бензолом

$$\text{В этом уравнении } D = \frac{[H(H_2O)_n (DMFA)_m^{+}][AuCl_4^{-}]_{(O)}}{[Au^{+3}]}$$

$$\text{тогда } K_{\text{э}} = \frac{D}{[Cl^{-}]^4 [H(H_2O)_n^{+}][DMFA]^m}$$

где m – сольватное число $HAuCl_4$ в хлороформном и бензольном экстракте;

n – мольное число а хлороформном и бензольном экстракте.

Средние значения $K_{\text{э, ср}} = 406,76$ и $0,107$ соответственно. Значение коэффициентов распределения в хлороформе и бензоле вблизи насыщения равно 10,40 и 26,00 соответственно. Учитывая, что экстрагируемость золота хлороформом в оптимальных условиях не изменяется до соотношения объемов водной и органической фаз 50 : 1, коэффициент распределения имеет следующие значения:

$$D = 10,40 \cdot \frac{V_B}{V_0} = 520$$

В качестве экстрагента использовали хлороформ. Концентрацию ионов золота (III) определяли спектрофотометрически по собственной окраске хлоридного комплексного иона золота (III) непосредственно в органической фазе. Для этого последовательно увеличивая концентрацию ионов золота (III) вносили в мерный цилиндр с притертой пробкой, приливали 1мл HCl (пл = 1,19) и разбавляли дистиллированной водой до 8мл, добавляли 2мл

ДМФА, 10мл хлороформа и встряхивали водно-органических фаз в течение 5–10 секунд. Затем смесь переносили в делительную воронку. Экстракт отделяя от водной фазы отфильтровывали через бумажный фильтр в кювету ($l = 1$ см) и измеряли оптическую плотность при 310нм относительно раствора холостого опыта. Полученные результаты показывают, что насыщение экстрагента ионом золота (III) происходит при 17мг золота в 10 мл экстракта. Отсюда можно легко найти массовую загрузку, то есть ёмкость экстрагента равно 1,7 мг/мл или 1,7 г/л.

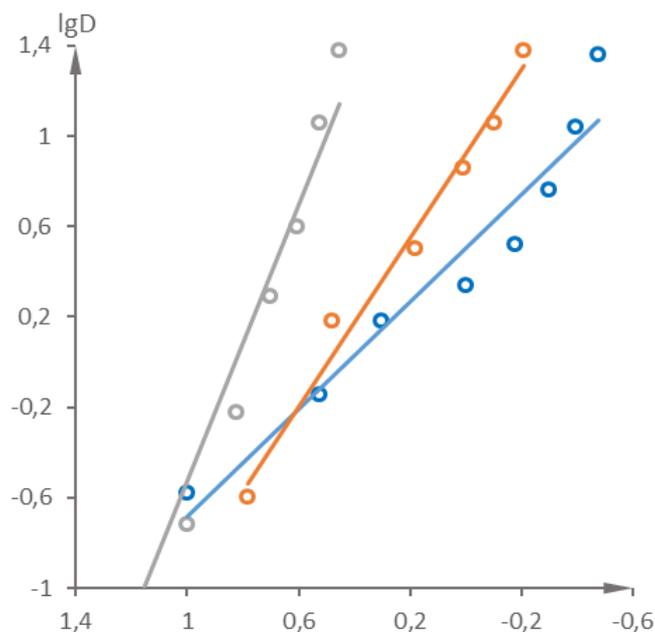


Рис. 2. Определение молярных соотношений золота (III) и водород-ионов (1), хлорид-ионов (2) и ДМФА (3) в бензоле методом сдвига равновесия.
 $C_{Au} = 0,1 \cdot 10^{-6}$ М; $V_o = V_v = 10$ мл; $l = 1$ см.

Из литературных данных нам известно, что ионов золота (III) восстанавливают в присутствии сильных восстановителей, как сульфита натрия, нитрита натрия, тиомочевины, тиосульфата натрия, гидразин, аскорбиновой кислоты и др. Исходя из этих данных нами исследованы условия степени реэкстракции различными реэкстрагентами. В качестве реэкстрагента мы использовали восстановителя сульфита натрия.

Реэкстракцию золота (III) в зависимости от концентрации сульфита натрия изучали при постоянной концентрации ионов золота (III). Объем органической фазы составлял 10 мл, объем раствора сульфита натрия – 10 мл, время встряхивания фаз – 1 мин. Концентрацию золота (III) в реэкстракте определяли фотометрическим методом с применением реагента метиленового голубого (МГ). Для этого отделяя реэкстракт от осадка бумажным фильтром, к реэкстракту добавляли 1,5 мл HCl ($pH = 1,19$), 3 мл ДМФА, 10 мл хлороформа и встряхивали водно-органические фазы в течение 5–10 с. Экстракт отделяя от водной фазы, к экстракту добавляли 1 мл 0,01 %-ного водного раствора МГ и встряхивали 20–30 секунд. Образовавшийся

окрашенный комплекс золота с МГ в экстракте фотометрировали относительно раствора холостого опыта.

Полученные результаты, показывает, что оптимальным условием реэкстракции золота (III) является от 0,75 М и выше по Na_2SO_3 . При равных объемах водной и органической фаз реэкстракция хлоридного (или бромидного) комплекса золота (III) сульфитом натрия при однократной реэкстракции составляет 99,9 % и не изменяется до соотношения объемов фаз 10 : 1. В найденных оптимальных условиях была изучена реэкстракция золота в различных реэкстрагентах. Лучшими реэкстрагентами оказались сульфит натрия и нитрит натрия (табл. 2).

Таблица 2

Степени извлечения золота при реэкстракции различными реэкстрагентами

| Реэкстрагент, концентрация | Степень извлечения, % |
|----------------------------|-----------------------|
| Сульфит натрия | 99,9 |
| Нитрит натрия | 99,9 |
| Тиосульфат натрия | 95,7 |
| Гидразин | 93,6 |
| Аскорбиновая кислота | 91,5 |
| Формальдегид | 85,2 |

Для изучения условий комплексообразования золота (III) в органической фазе мы выбрали известные чувствительные реагенты на золото (III) с применением основных красителей – метилового фиолетового (МФ), бриллиантового зеленого (БЗ) и метиленового голубого (МГ). Указанные основные красители в водном растворе в кислой среде в присутствии хлорид- и бромид-ионов с золотом (III) образуют комплексные соединения типа ионного ассоциата $\text{K}^+\text{Au}\Gamma_4^-$ (где K^+ – катион основной) и экстрагируются органическими растворителями. Однако, сопутствующие ионы также образуют комплексы и совместно экстрагируются с золотом (III) и мешают определению.

С целью повышения избирательности определения золота нами изучены условия комплексообразования хлоридного (бромидного) комплекса золота (III) с основными красителями непосредственно в органической фазе. Для этого исследована зависимость комплексообразования от рН раствора. В оптимальных условиях экстрагировали хлоридный (бромидный) комплекс золота (III) в присутствии ДМФА хлороформом или бензолом и после отделения водной фазы к экстракту добавляли 1мл 0,01 %-ного основного красителя, растворенного в буферном растворе (рис. 3) и встряхивали 20-30 с. При этом в органической фазе образовывалось окрашенное комплексное соединение хлоридного (бромидного) комплекса золота с основными красителями. Экстракт комплекса фильтровали через бумажный фильтр и фотометрировали относительно раствора холостого опыта.

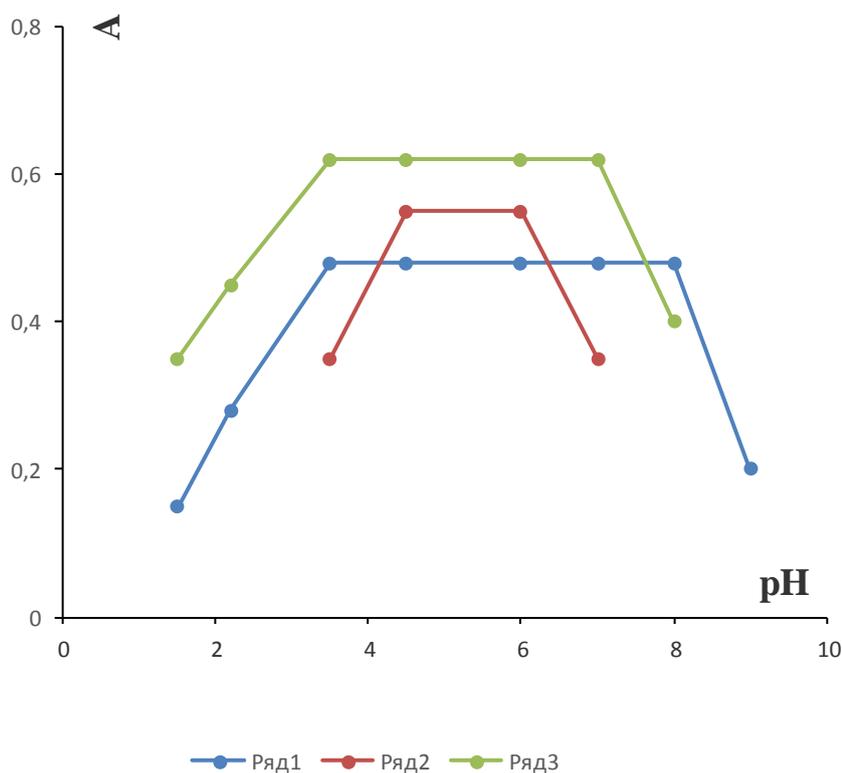


Рис. 3. Зависимость комплексообразования золота (III) в хлороформе с МФ (1), БЗ (2) и МГ (3), от pH. $C_{Au} = 9,1 \cdot 10^{-6}$ М, $V_o = V_v = 10$ мл, $l = 1$ см.

Полученные данные, показывают, что оптимальными условиями комплексообразования золота с основными красителями являются следующие значения pH раствора:

| Реагент | МФ | БЗ | МГ |
|----------------|---------|---------|---------|
| Оптимальный pH | 2,4-9,2 | 2,3-9,3 | 2,1-9,5 |

Для полноты комплексообразования золота необходимы следующие кратные мольные избытки реагента:

- в хлороформе – МФ – 5, БЗ – 6, МГ – 20,
- в бензоле – МФ – 2, БЗ – 3, МГ – 7.

Экстракты комплексов золота с основными красителями устойчивы более 3-х суток. Максимумы светопоглощения реагентов МФ, БЗ, МГ и их комплексов с золотом в бензоле и хлороформе находятся при 605 нм, 640 нм и 650 нм соответственно (рис. 4).

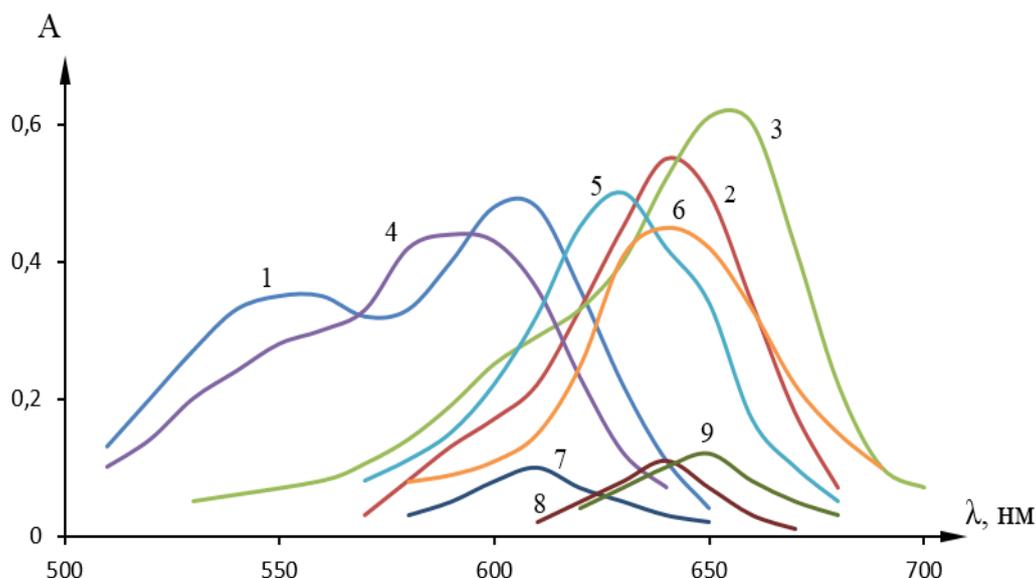


Рис. 4. Спектры поглощения комплексов золота (III) с МФ (1, 4), БЗ (2, 5), МГ (3, 6) и реагента в хлороформе (1, 2, 3) и бензоле (4, 5, 6) и реагентов МФ (7), БЗ (8) и МГ (9) в хлороформе. $C_{Au} = 5,1 \cdot 10^{-6}$ М, $V_o = 10$ мл, $l = 1$ см.

Это говорит о том, что комплексные ионы золота (III) с основными красителями образуют окрашенные комплексные соединения в виде ионного ассоциата.

В третьей главе диссертации названной «**Разработанные методики по извлечению и определению золота (III)**» представлены разработанные методики по извлечению и определению золота.

Методика определения золота (III) из чистых растворов с МФ, БЗ и МГ при экстракции хлороформом. Для определения золота (III) из чистых растворов реагентом МГ в мерный цилиндр емкостью 25мл с притертой пробкой вносили 1-2мл анализируемого раствора, содержащего 1-150 мкг золота (III), добавляли 0,5мл 5М раствора хлорида натрия, разбавляли водой до 7 мл и приливали 1 мл 5М раствора серной кислоты, 2мл ДМФА, 10мл хлороформа и встряхивали 5-10 секунд. Смесь переносили в делительную воронку, экстракт промывали 10мл раствора, содержащего 0,5М серной кислоты, 0,25М хлорида натрия (или бромида калия) и 20 об. % ДМФА и к экстракту добавляли 1мл 0,02 %-ного водного раствора МГ и встряхивали 10-15 секунд. Образовавшийся в органической фазе комплекс золота с МГ фильтровали через бумажный фильтр в кювету и измеряли оптическую плотность относительно раствора холостого опыта, приготовленного аналогичным путем.

Для определения золота (III) из чистых растворов реагентами МФ и БЗ в мерные цилиндры емкостью 25мл с притертой пробкой вносили 1-2мл анализируемого раствора, содержащего 1-150мкг золота (III), добавили 0,5мл 5М раствора хлорида натрия, разбавляли водой до 7мл и приливали 1мл 5М

серной кислоты, 2мл ДМФА, 5мл хлороформа и встряхивали 5-10 секунд. Смесь переносили в делительную воронку, хлороформный экстракт сливали в другую делительную воронку, промывали 10мл раствора, содержащего 0,5М серной кислоты, 0,25М хлорида натрия (или бромида натрия) и 20 об. % ДМФА, к экстракту добавляли 15мл бензола и 1мл 0,02 %-ного водного раствора МФ (или БЗ) и встряхивали 10-15 секунд. Образовавшийся в органической фазе комплекс золота с МФ (или БЗ) фильтровали через бумажный фильтр в кювету и измеряли оптическую плотность относительно раствора холостого опыта, приготовленного аналогичным путем.

Методика определения золота (III) из чистых растворов с МФ, БЗ и МГ при экстракции бензолом. В мерные цилиндры емкостью 25мл с притертой пробкой вносили 1-2мл анализируемого раствора, содержащего 1-150мкг золота (III), добавляли 5 мл 5 М раствора хлорида натрия, 1,5 мл 5 М серной кислоты и 1,5мл ДМФА, затем приливали 10мл бензола и встряхивали 5-10 секунд. Смесь переносили в делительную воронку, водную фазу сливали и промывали 10мл раствора, содержащего 0,75М серной кислоты, 2,5М хлорида натрия и 15 об. % ДМФА и к экстракту приливали 1мл 0,02 %-ного водного раствора МФ (или БЗ, МГ) фильтровали через бумажный фильтр в кювету и измеряли оптическую плотность относительно воды.

Следует отметить, что в оптимальных условиях экстракции золота (III) вместе с золотом частично экстрагируются ионы таллия (III) и сурьмы (V), но при промывании экстракта с 2мл бурой с рН 9,2 комплексы таллия (III) с МФ, БЗ и МГ разрушаются и не мешают определению золота.

Полученные данные, показывают, что комплексообразованию золота (III) с МФ, БЗ и МГ в органической фазе его фотометрическое определение становится специфичным.

В четвертый главе диссертационной работы названной «Разработанные новые технологии по экстракционному извлечению золота (III) и спектрофотометрическому определению его с основными красителями в объектах» приведены экстракционное извлечение золота из природных и промышленных объектов и определение его непосредственно в органической фазе.

Разработанные нами экстракционно-фотометрические методы определения золота проверены на анализе производственных растворов, концентратов свинцового производства, золотоносных пород и золотосодержащих руд без отделения сопутствующих элементов.

При определении золота в производственных растворах отбирали 1-2мл аликвотной части раствора гидроцефа Алмалыкского горно-металлургического комбината (АГМК), приливали 5мл царской водки, выпаривали до прекращения выделения газа NO_2 , затем охлаждали раствор и переносили декантацией в мерную колбу на 50мл, затем раствор разбавляли водой до метки. Из аликвотной части раствора определяли золото по методике определения золота (III) в виде бромидного комплекса золота экстракцией бензолом реагентом МФ (табл. 3).

Таблица 3

Результаты определения золота (III) реагентом МФ в рудах и концентратах при экстракции хлороформом (n = 4; p = 0,95)

| Наименование и номер образца | Содержание Au по паспорту, г/т | $(\bar{x} \pm \Delta\bar{x})$, г/т | $S_r \cdot 10^2$ | $\pm \frac{\Delta\bar{x}}{\bar{x}} \cdot 100$ |
|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|------------------|---|
| Руда: | | | | |
| 8100 – 18 | 7,00 | 7,11 ± 0,28 | 2,48 | ± 3,93 |
| 8105 – 18 | 4,61 | 4,33 ± 0,20 | 2,71 | ± 4,62 |
| 8109 – 18 | 0,80 | 0,86 ± 0,07 | 5,12 | ± 8,13 |
| Концентрат: | | | | |
| 2196 – 17 | 9,20 | 9,45 ± 0,37 | 2,55 | ± 3,92 |
| 2192 – 17 | 4,02 | 4,22 ± 0,17 | 2,63 | ± 4,02 |
| 2205 – 17 | 0,90 | 0,81 ± 0,07 | 5,00 | ± 6,64 |

При анализе пород, руд и концентратов (табл. 3) предварительно прокаленную при температуре 800-850°C навеску (10-20 г) помещают в коническую колбу емкостью 250мл, приливают 20-30мл смесь (HCl : HNO₃ = 3 : 1) кислоты и выпаривают на песчаной бане до влажных солей, еще добавляют 10-15мл этой же смеси кислоты и снова выпаривают до влажных солей, затем наливают 30-60мл воды и кипятят 5-10 минут. Раствор охлаждают и отфильтровывают в мерную колбу емкостью 50-100мл, затем разбавляют фильтрат до метки водой. Из аликвотной части раствора определяют содержание золота как при анализе золота из чистых растворов.

Полученные данные анализа золота в объектах показывают, что разработанные нами методы определения золота в сложных объектах реагентами МФ, БЗ и МГ по сравнению с известными являются высокоизбирательными, простыми и более быстрыми по выполнению, воспроизводимыми и более точными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана новая технология избирательного экстракционного извлечения золота (III) из водно-солевых растворов, заключающийся в том, что экстракцию золота (III) осуществляют из продуктивного раствора хлороформом, с последующей реэкстракцией золота из органической фазы раствором, восстановителем – сульфитом натрия.

2. Найдены оптимальные условия избирательной экстракции галогенидных комплексов золота инертными органическими растворителями.

3. Определен состав экстрагирующихся галогенидных комплексных

соединений золота в органической фазе.

4. Найдены оптимальные условия комплексообразования золота с основными красителями в органической фазе. Золото с МФ, БЗ и МГ в органической фазе взаимодействует при рН 2,5–9,5.

5. Определены спектрофотометрические характеристики комплексов, и их строение.

6. Изучено влияние посторонних ионов на результаты определения золота с основными красителями. Показана возможность определения золота в присутствии многих посторонних ионов в больших кратных количествах.

7. Разработаны селективные экстракционно-фотометрические методы определения золота с основными красителями метиловым фиолетовым (МФ), бриллиантовым зеленым (БЗ) и метиленовым голубым (МГ), отличающиеся высокой избирательностью, чувствительностью, быстротой и простотой выполнения.

8. Разработанные методы проверены на анализе золота в концентратах и производственных растворах, а также золотоносных породах и рудах без отделения сопутствующих элементов.

9. Разработанные методы определения золота внедрены в центральной лаборатории Алмалыкского горно-металлургического комбината. Методы определения золота используются в учебном практикуме для анализа производственных растворов и сточных вод на кафедре «Экология и охрана окружающей среды».

**ONE-TIME SCIENTIFIC COUNCIL ON THE BASIS OF SCIENTIFIC
COUNCIL ON AWARDING SCIENTIFIC DEGREES
DSC.03/30.12.2019.K/T.04.02 AT
TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

TASHKENT STATE TECHNICAL UNIVERSITY

OTAKUZIEVA VAZIRA USMONJONOVNA

**THE DEVELOPMENT OF SELECTIVE EXTRACTIVE SEPERATION
TECHNOLOGY AND THE DETERMINATION OF IT WITH THE BASIC
DYES**

02.00.02 – Analytical chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)
ON TECHNICAL SCIENCES**

Tashkent– 2021

The subject of dissertation of Doctor of Philosophy (PhD) was registered at Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under No. B2021.1.PhD/T1773.

The dissertation had been prepared at Tashkent State Technical University.

The abstract of dissertations in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online (www.ekti.uz) Scientific Council and on the website «ZiyoNet» Information-educational portal (www.ziynet.uz).

Research supervisor:

Turabjanov Sadritdin Makhmatidinovich
doctor of technical sciences, professor

Official opponents:

Sananova Zulaykha Asanaliyevna
doctor of chemical sciences, professor

Eshmetov Izzat Dusimbatovich
doctor of technical sciences, professor

Leading organizations:

Uzbek Research Institute of Chemistry and Pharmacy

The defense of the dissertation will take place on 6 08 2021 at 10⁰⁰ o'clock at the meeting of one-time scientific Council DSc 03/30 12.2019 K/7.04.02 at Tashkent chemical-technological Institute (address: 100011, 32, A.Navoi str., Tashkent. Phone: (+ 99871) 244-79-20, fax: (+99871) 244-79-17, e-mail: info@tkti.uz).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Center of the Tashkent chemical-technological institute № 09 (Address: 100011, 32, A.Navoi str., Tashkent. Phone: (+ 99871) 244-79-20).

The abstract of the dissertation has been distributed on 24 07 2021 y.
Protocol at the register № 5 dated 24 07 2021 y.



Kh.I. Pulatov
The Chairman of one-time Scientific Council on awarding of scientific degrees, doctor of chemical sciences, professor

F.B. Iglitov
Scientific secretary of one-time Scientific Council on awarding of scientific degrees-PhD, docent

R.S. Sayfutdinov
Chairman of scientific seminar of the one-time scientific Council on awarding of scientific degrees, doctor of technical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research is to develop a technology for the selective extraction of gold (III) from solutions of mineral acids and determine it by the extraction-photometric method directly in the organic phase.

The objects of the research. The strongly acidic solutions and concentrates containing gold (III) ions, complex in chemical composition.

The scientific novelty of the dissertation research is as follows:

gold was obtained in pure form from complex mineral acids formed during the processing of ores and concentrates by selective extraction extraction and re-extraction using inert organic solvents;

substantiated the method of selective extraction-spectrophotometric determination of gold (III) with organic reagents directly in the organic phase;

the spectrophotometric characteristics of gold (III) complexes with basic dyes (methyl violet, brilliant green, methylene blue) directly in the organic phase were determined;

the mechanisms of extraction of gold (III) ions into inert organic solvents and reextraction with strong reducing agents were revealed;

the method has been developed for the separation and selective detection of gold (III) ions, selective separation of a pure element from a highly acidic solution of complex composition, and extraction in pure form.

Implementation of research results. Based on scientific results on the development of methods for the selective extraction extraction of halide complex ions of gold (III) from complex mineral acids with inert organic solvents and its spectrophotometric determination with basic dyes in the organic phase;

the method of extraction-spectrophotometric detection of gold (III) ions directly in the organic phase was included in the "List of perspective developments for implementation" of JSC Almalıy Mining and Metallurgical Plant (Reference of JSC Almalıy Mining and Metallurgical Plant, No. 63/396 dated November 9, 2020). As a result, it was possible to determine the order of precipitation, separation of gold (III) ions in the flotation concentrate and ores and the addition of organic dyes based on methylene violet, diamond green, methylene blue to the organic phase;

the technology of separation of gold (III) ions was included in the "List of perspective developments for implementation" of JSC Almalıy Mining and Metallurgical Plant (Reference of JSC Almalıy Mining and Metallurgical Plant, No. 63/396 dated November 9, 2020). As a result, it became possible to separate gold (III) ions in flotation concentrate and ores from pure extraction and reextraction solutions.

The structure and volume of dissertation. The dissertation consists of an introduction, 4 chapters, a conclusion, references and applications. The volume of the dissertation is 105 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part 1)

1. Отакузиева В.У., Турабджанов С.М., Рахимова Л. С., Каюмова И. К., Понамарёва Т.В., Гиясов А.Ш. Избирательное экстракционно-спектрофотометрическое определение золота (III) непосредственно в органической фазе.// Universum: химия и биология. научн. журн. Москва, - 2019. - №.8(62). С.22-28 (02.00.00. №1)
2. Отакузиева В.У., Турабджанов С.М., Гиясов А.Ш., Рахматуллаева Н.Т., Понамарёва Т.В., Рахимова Л.С. Экстракционно-фотометрические определения висмута (III) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом.// Химия и химическая технология, Ташкент. 2019.-№2.С.66-73 (02.00.00. №3)
3. Otakuziyeva V.U., Turabdzhanov S. M., Kedelbaev B.Sh., Giyasov A. Sh., Rakhmanberdiev G., Ponomaryova T.V., Rakhimova L. S. Selective extraction of gold (III) by inert organic solvents and determination of its methylene blue (mb) directly in the organic phase// News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series chemistry and technology. Volume 6, Number 444(2020). -P.109-117. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.104>
4. Отакузиева В.У., Турабджанов С.М., Сабуров Х., Рахимова Л.С., Гиясов А.Ш. Избирательная экстракция золота (III) инертными органическими растворителями и определение его спектрофотометрическим и атомно-абсорбционным методами. // Узбекский химический журнал. Ташкент, 2020. -№1. - С.87-95. (02.00.00. №6).

II бўлим (II часть; II part)

1. Отакузиева В.У., Бекназарова И.К., Кушназаров П.И., Гиясов А.Ш. Избирательное экстракционно-спектрофотометрическое определение золота (III) в концентратах и породах //Материалы XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» секция «Химия». Москва 8-12 апреля 2019. - С.12.
2. Отакузиева В.У., Турабджанов С.М., Понамарёва Т.В., Гиясов А.Ш. Экстракционно-фотометрический метод определения золота (III) из растворов и концентратов гидрометаллургических производств// Материалы Республиканской научно-практической конференции «Технические и технологические науки инновационные проблемы», Термез. 30.11.2019. - С. 144-146.
3. Отакузиева В.У., Турабджанов С.М., Понамарёва Т.В., Сабуров Х., Гиясов А.Ш. Избирательное экстракционно-фотометрическое определение золота (III) метиленовым голубым (МГ) непосредственно в органической фазе // IV Международная научно-практическая конференция «Наука и образование в современном мире: вызовы XXI века», Казахстан. 31.10.2019. - С.59-63.

4. Отакузиева В.У., Турабджанов С.М., Гиясов А.Ш., Рахматуллаева Н.Т., Понамарёва Т.В., Рахимова Л.С. Способ определения золота// Заявка на Патент № IAP 20190473. 05.02.2020 г.
5. Отакузиева В.У., Турабджанов С.М., Понамарёва Т.В., Сабуров Х., Рахимова Л.С., Гиясов А.Ш. Избирательный экстракционно-фотометрический метод определения золота (III) с бриллиантовым зеленым.// Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2020», Минск, 09-10 января 2020. С. 539-543.
6. Отакузиева В.У., Турабджанов С.М., Понамарёва Т.В., Рахимова Л.С., Гиясов А.Ш. Избирательная экстракция золота (III) и определение его в виде ионного ассоциата с бриллиантовым зеленым спектрофотометрическим методом. //VIII Глобальная наука и инновации 2020: Центральная Азия. Серия «Химические науки». №3(1). Нур-Султан. Казахстан. февраль-март. 2020. С.56-60.
7. Отакузиева В.У., Турабджанов С.М., Каюмова И.К., Гиясов А.Ш. Новый метод определения ионов золота(III) непосредственно в органической фазе.// XXIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков, Нижний Новгород, 21-23 апреля 2020.С.317
8. Отакузиева В.У., Турабджанов С.М., Понамарева Т.В., Сабуров Х.И., Рахматуллаева Н.Т., Гиясов А.Ш. Определения золота (III) в виде хлоридного комплексного иона спектрофотометрическим и атомно-абсорбционным методами.// Материалы международной научно-практической конференции «Проблемы и решения внедрения инновационных технологий в сфере инженерных коммуникаций», Самарканд. 21-22 мая.2020.С.206-209
9. Отакузиева В.И., Турабджанов С.М., Рахимова Л.С., Гиясов А.Ш. Способ селективного извлечения и концентрирования золота из хлорсодержащих растворов // «Инновацион техника ва технологияларнинг атроф мухит муҳофазаси соҳасидаги муаммо ва истиқболлари» мавзусидаги халқаро илмий-техник анжумани илмий ишлар тўплами. 17-19 сентябрь, 2020 йил. Тошкент. 310-312 б.

Автореферат «Техника фанлари ва инновация» журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлар ўзаро мувофиқлаштирилди.

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитураси.
Рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табоғи: 3,25. Адади 100. Буюртма № 18/21.

Гувоҳнома № 851684.
«Тірограф» МЧЖ босмахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: 100011, Тошкент ш., Беруний кўчаси, 83-уй.