

**ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ**  
**ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ**  
**PhD.03/30.04.2022.К.78.05 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ЖИЗЗАХ ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА УНИВЕРСИТЕТИ**

**БАКАХОНОВ АНВАР АКАБИРОВИЧ**

**МЕТАЛЛУРГИЯ САНОАТИ ОБЪЕКТЛАРИДАН ВОЛЬФРАМ (VI),  
МОЛИБДЕН (VI) ИОНЛАРИНИ ФЕНИЛГИДРАЗИН ВА  
ДИФЕНИЛКАРБАЗОН ЁРДАМИДА АНИҚЛАШНИНГ  
ЭЛЕКТРОКИМЁВИЙ УСУЛЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

**02.00.02 – Аналитик кимё**

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

**Термиз – 2023**

**Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси**  
**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)**  
**Contents of dissertation abstract of doctor of Philosophy (PhD)**

**Бакахонов Анвар Акабирович**

Металлургия саноати объектларидан вольфрам (VI), молибден (VI) ионларини фенилгидразин ва дифенилкарбазон ёрдамида аниқлашнинг электрохимёвий усулларини ишлаб чиқиш.....3

**Бакахонов Анвар Акабирович**

Разработка электрохимических методов определения ионов вольфрама (VI), молибдена (VI) в металлургической промышленности с использованием фенилгидразина и дифенилкарбазона.....21

**Bakaxonov Anvar Akabirovich**

Development of electric chemical methods determination of tungsten(VI) and molybdenum(VI) ions in the metallurgical industry using phenylhydrazine and diphenylcarbazon .....39

**Эълон қилинган ишлар рўйхати**

Список опубликованных работ  
List of published works .....43

**ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ**  
**ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ**  
**PhD.03/30.04.2022.К.78.05 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ЖИЗЗАХ ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА УНИВЕРСИТЕТИ**

**БАКАХОНОВ АНВАР АКАБИРОВИЧ**

**МЕТАЛЛУРГИЯ САНОАТИ ОБЪЕКТЛАРИДАН ВОЛЬФРАМ (VI),  
МОЛИБДЕН (VI) ИОНЛАРИНИ ФЕНИЛГИДРАЗИН ВА  
ДИФЕНИЛКАРБАЗОН ЁРДАМИДА АНИҚЛАШНИНГ  
ЭЛЕКТРОКИМЁВИЙ УСУЛЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

**02.00.02 – Аналитик кимё**

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

**Термиз – 2023**

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Олий таълим, фан ва инновациялар вазирлиги ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2023.1.PhD/K178 ракам билан рўйхатга олинган.

Диссертация иши Жиззах давлат педагогика университетида бажарилган.  
Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме) Илмий кенгаш веб-саҳифасида ([www.tersu.uz](http://www.tersu.uz)) ва «Ziyonet» ахборот-таълим порталида ([www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz)) жойлаштирилган.

**Илмий раҳбар:**

Яхшиева Зухра Зиятовна  
кимё фанлари доктори, профессор

**Расмий оппонентлар:**

Абдурахмонов Эргашбой  
кимё фанлари доктори, профессор

Тоджиев Жамолиддин Насриддинович  
кимё фанлари бўйича фалсафа доктори, доцент

**Етакчи ташкилот:**

Тошкент фармацевтика институти

Диссертация ҳимояси Термиз давлат университети ҳузуридаги PhD.03/30.04.2022.K.78.05 ракамли илмий кенгашнинг «17» 06 2023 йил соат 14<sup>00</sup> даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 190111, Термиз шаҳри, Баркамол авлод кўчаси, 43 уй. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, e-mail: [termizdu@umail.uz](mailto:termizdu@umail.uz)).

Диссертация билан Термиз давлат университети Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (№ 166 раками билан рўйхатга олинган). Манзил: 190111, Термиз шаҳри, Баркамол авлод кўчаси, 43 уй. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, e-mail: [termizdu@umail.uz](mailto:termizdu@umail.uz)

Диссертация автореферати 2023 йил «02» 06 куни тарқатилди.  
(2023 йил «02» 06 даги 2- ракамли реестр баённомаси).



Н.Х.Кутлимуротова  
Илмий даражалар берувчи  
илмий кенгаш раиси, к.ф.д., доц.

Х.Р.Тиллаев  
Илмий даражалар берувчи  
илмий кенгаш котиби, к.ф.д., доц.

И.Э.Абдурахмонов  
Илмий даражалар берувчи  
илмий кенгаш қошидаги  
илмий семинар раиси, к.ф.д., доц.

## **КИРИШ (докторлик диссертациясининг аннотацияси)**

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Бугунги кунда жаҳонда молибден ва вольфрам металлари асосида олинган легирланган пўлатлар, қаттик, емирилишга, кислотага, иссиқликка чидамли ҳамда электроконтактлар учун қотишмалар кимё, озиқ-овқат саноати, қишлоқ ва халқ хўжалиги, автомобилсозлик, электротехника, тиббиёт, электроэнергетика соҳаларида кенг қўлланилмоқда. Шунга кўра, ушбу металлларнинг миқорини металлургия саноати объектларидан аниқлаш ва аналитик назорат қилишнинг тезкор, қулай ва танловчан электрокимёвий таҳлил усулларини ишлаб чиқиш, ишлаб чиқилган электрокимёвий усулларнинг сезгирлигини ошириш, сувсиз муҳитларда молибден ва вольфрам ионларини комплекс бирикмалар кўринишида аниқлаш учун органик реагентларни танлаш муҳим аҳамиятга эга.

Дунёда техноген ифлослантирувчилар қаторига кирган оғир металлларнинг микромиқдорларини аниқлашга йўналтирилган илмий-тадқиқот ишлари олиб борилмоқда. Бу борада электрокимёвий, хусусан амперометрик таҳлил усулларининг илмий-услубий ва техник таъминотини ривожлантириш, молибден ва вольфрам ионларини аниқлашнинг тезкор, сезгир, танловчан усулларни ишлаб чиқиш, қайта тикланувчан, универсал, арзон ва тез таъсир қилувчи ўзига хос титрантлар танлаш, амперометрик титрлаш усулларини бошқа физик-кимёвий таҳлил усуллари билан комбинирлаш натижасида ишлаб чиқиладиган янги услубларнинг самарадорлигини оширишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Мамлакатимизда кимё саноатининг янги турдаги материаллар ишлаб чиқариш йўналишида муайян натижаларга эришилди, жумладан маҳаллий бозорни импорт ўрнини босувчи кимёвий реагентлар билан таъминлаш соҳасида кенг кўламли қатор тадбирлар амалга оширилмоқда. 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 Тараққиёт стратегиясида<sup>1</sup> «Маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида, юқори кўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни янада жадаллаштириш, сифат жиҳатдан янги маҳсулот ва технология турларини ўзгартириш»га қаратилган долзарб вазифалар белгиланган. Бу вазифаларни бажаришда саноат объектларида вольфрам ва молибден ионларини аниқлашнинг замонавий, ишончли, тезкор ва комбинирланган электрокимёвий усулларини яратиш ва ривожлантириш муҳим аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2020 йил 2 мартдаги ПФ-5953-сон “Илм маърифат ва рақамли иқтисодиётни ривожлантириш йили” да амалга оширишга оид Давлат дастури тўғрисидаги фармони, 2022 йил 28

---

<sup>1</sup> Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60 сон “2022-2026 йилларга мўлжалланган янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида”ги Фармони

январдаги ПФ-60 сон “2022-2026 йилларга мўлжалланган янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида”ги фармони, 2017 йил 14 мартдаги ПҚ-2831 сон “Иқтисодийнинг базавий тармоқларида лойиҳа ишлари самарадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги қарори, 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сон “Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибдорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги, 2020 йил 30 сентябрдаги 2493-сон “Маиший ва қурилиш чиқиндилари билан боғлиқ ишларни бошқариш тизимини янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида” ги Қарорларининг 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. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Ҳозирги вақтда молибден ва вольфрамни аниқлашнинг электрокимёвий, оптик ва физик усуллари соҳасида олиб борилаётган илмий-тадқиқот ишлари жадаллик билан ривожланиб бормоқда. Хорижий аналитик-олимлар – М.Ф. Guerra, В.Н. Stuart, Ю.А. Золотов, Л.П. Житейко, А.М. Демкина, Р.Ф. Гурьева, С.Б. Саввин, Г.И. Цизин, Е.И. Моросанова, З. Темердашева, S.Z. Shoursheini, В. Sajad ва бошқаларнинг илмий тадқиқот ишлари таркибида вольфрам ва молибден бўлган қотишмаларни анализ қилиш усуллари ишлаб чиқиш ва такомиллаштиришга қаратилган.

Электрокимёвий таҳлил усулларида кулонометрик ва вольтамперометрик усуллар бўйича илмий-тадқиқотлар В.И. Широкова, А.М. Демкин, А.А. Юськина, Е.Г. Пакриева, Е.А. Лейтес, Е.Ю. Шкарупина илмий ишларида келтирилган бўлиб, улар томнидан минерал хомашёларни таҳлил қилишнинг янги усуллари ишлаб чиқилган.

Республикамизда олиб борилган тадқиқотларда академиклар Ш.Т. Толипов, Н.А. Парпиев, А.Г. Ганиева, А.М. Геворгян, Б.Ж. Кабулова, К.С. Санакулова, В.П. Гуро, Х.Т. Шарипов, З.Ч. Кадирова, З.А. Сманова, Н.Т. Турабовлар томонидан арзон, танловчан органик титрантларни қўллаган ҳолда молибден ва вольфрам ионларини аниқлашнинг электрокимёвий, оптик ва физик-кимёвий усуллари ишлаб чиқилган. Турли объектлар таркибидаги молибден ва вольфрам ионларининг микроикдорларини электрокимёвий аниқлаш усуллари ишлаб чиқиш бўйича бажарилган илмий-тадқиқот ишларининг таҳлили экологик ва аналитик мақсадда қўллаш учун амалий тадқиқотларни давом эттириш муҳим эканлигини кўрсатади.

**Диссертация тадқиқотининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Жиззах давлат педагогика университетининг илмий тадқиқот ишлари режасининг 144/14 “Экологик тоза технологиядан

фойдаланган ҳолда терини қайта ишлаш” (2022 й.) мавзусидаги хўжалик шартномаси доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** фенилгидразин ва дифенилкарбазон реагентлари ёрдамида саноат объектлари таркибидаги молибден ва вольфрамнинг микроконцентрацияларини аниқлашнинг амперометрик усулини ишлаб чиқишдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

Mo(VI), W(VI) ионларининг миқдорини сувсиз эритмаларда фенилгидразин ва дифенилкарбазон ёрдамида амперометрик аниқлаш учун органик эритувчи ҳамда фон электролит танлаш;

сувсиз эритмаларда, фон электролит муҳитида фенилгидразин ва дифенилкарбазоннинг эрувчанлигига электролитлар табиати, улар концентрациялари ҳамда ҳароратнинг таъсирини аниқлаш;

Mo(VI), W(VI) ионларининг миқдорини амперометрик титрлаб аниқлашда титрланадиган сувсиз эритмаларнинг рН и, электр ўтказувчанлиги ва қовушқоқлигини аниқлаш;

платина микроанодида фенилгидразин ва дифенилкарбазоннинг Mo(VI), W(VI) ионлари билан комплекс ҳосил қилиш механизми ҳамда уларнинг электрооксидланишида анод токи табиатини тадқиқ қилиш;

Mo(VI) ва W(VI) ионларининг миқдорларини сувсиз сирка кислота ва унинг хлороформ билан аралашмаси муҳитида амперометрик титрлаб аниқлаш усулларини ишлаб чиқиш ҳамда метрологик баҳолаш;

ишлаб чиқилган усулларни саноат объектларини таҳлил қилишда қўллаш.

**Тадқиқотнинг объекти** сифатида қотишмаларнинг турли хил стандарт намуналари, концентратлар, корхоналарнинг таркибида молибден (VI) ва вольфрам(VI) ионлари бўлган саноат чиқиндилари олинган.

**Тадқиқотнинг предмети** металлургия саноати чиқиндилари таркибидаги молибден (VI) ва вольфрам(VI) ионларининг миқдорини сувсиз муҳитда фенилгидразин, дифенилкарбазон каби органик титрантлар билан комплекс бирикмалар кўринишида амперометрик аниқлаш жараёнлари ташкил этган.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Тадқиқотларда танланган объектлар таркиби ва хоссаларини тадқиқ этишнинг полярография, вольтамперометрия, кулонометрия, потенциометрия, кондуктометрия, амперометрия (бир ва иккита индикатор электродлари билан) каби электрохимёвий, шунингдек, олинган маълумотларни ҳисоблашнинг статистик усулларидан фойдаланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

Mo(VI) ва W(VI) ионларининг микромиқдорларини индивидуал, бинар ва кўп компонентли мураккаб аралашмалардан сувсиз сирка кислота муҳитида амперометрик титрлаб аниқлашда мақбул шароит учун инерт эритувчи  $\text{CHCl}_3$  ва фон электролит  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  олинган;

амперометрик титрлаш усули ёрдамида молибден (VI) ионини дифенилкарбазон билан, вольфрам (VI) ионини фенилгидразин билан металл

иони:реагент нисбати 1:2 бўлган комплекслар ҳосил қилиб платина микроанодида электрооксидланиши аниқланган;

молибден (VI) ва вольфрам (VI) ионларининг микроикдорларини сувсиз муҳитда аниқлашнинг нисбий стандарт четланиши 0,07 дан ошмайдиган амперометрик титрлаш усули ишлаб чиқилган;

ишлаб чиқилган амперометрик титрлаш усули ёрдамида аниқланадиган икдорнинг қуйи чегараси молибден (VI) иони учун  $2,6 \cdot 10^{-3}$  мкг/л, вольфрам (VI) иони учун  $5,8 \cdot 10^{-3}$  мкг/л, нисбий хатолик эса 0.33% дан ошмаслиги аниқланган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

фенилгидразин ва дифенилкарбазон ёрдамида Mo(VI) ва W(VI) ионларини сувсиз муҳитда амперометрик титрлаб аниқлаш усули ишлаб чиқилган;

ишлаб чиқилган сувсиз муҳитда Mo(VI) ва W(VI) ионларининг микроикдорларини аниқлашнинг амперометрик титрлаш усулининг мақбул шароитлари аниқланган;

ишлаб чиқилган амперометрик титрлаш усулининг танловчанлиги 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> фон электролити муҳитида юқори бўлиши аниқланган;

ишлаб чиқилган амперометрик титрлаш усулида эритмадаги фторид-, хлорид-, хлорат-, фосфат- ва сульфит- анионларининг моляр концентрациялари Mo(VI) ва W(VI) ионларига нисбатан 50 мартагача ортик бўлганда ҳам амперометрик аниқлаш имконияти исботланган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги** экспериментал маълумотлар билан тасдиқланади ва қўшимчалар қўшиш, "киритилди-топилди" ва ҳ.з. усуллар билан тасдиқланган умумий қабул қилинган мезонлар асосида, реал саноат объектларнинг намуналарида ва ГОСТ бўйича стандарт намуналарни таққослаш билан олинган натижалар математик қайта ишланди.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.**

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шундан иборатки, сувсиз муҳитда азот тутган реагентлардан фойдаланиб Mo(VI), W(VI) ни турли кислота-асосли хоссага эга фон электролитлар ва буфер аралашмалар муҳитида аниқлаш усуллари ишлаб чиқишда юқори метрологик хусусиятларга эга бўлган селектив аналитик титрантлар танлаб олинганлиги ва ишлаб чиқилган усуллар илмий асосланганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти органик реагентлар иштирокида ноорганик материаллар (пўлат, микроўғит, металл рудалари) таркибидаги Mo(VI) ва W(VI) ионларининг микроикдорларини аниқлашнинг ишлаб чиқилган тезкор, танловчан амперометрик титрлаш усуллари тупрок, минерал ўғитлар ва оқова сувлар таркибидаги Mo(VI) ва W(VI) ионларини аниқлашга хизмат қилади.

**Тадқиқот натижаларини жорий қилиниши.** Саноат объектлари таркибидаги Mo(VI) ва W(VI) микроикдорини аниқлашнинг амперометрик титрлаш усуллари ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

вольфрамни сувсиз муҳитда фенилгидразин ёрдамида аниқлашнинг амперометрик титрлаш усули Муборак газни қайта ишлаш заводи аналитик

кимё лабораторияси амалиётида қўлланилган (Муборак газни қайта ишлаш заводининг 2020 йил 29 майдаги 579/GK-05-сон маълумотномаси). Натижада саноат объектларидаги вольфрамнинг микромикдорини аниқлаш самарадорлигини ошириш имконини берган;

органик реагентлар билан вольфрам ва молибденни аниқлашнинг ишлаб чиқилган комбинирланган электрокимёвий усуллари Муборак газни қайта ишлаш заводи аналитик кимё лабораториясида амалиётда қўлланилган (Муборак газни қайта ишлаш заводининг 2020 йил 16 сентябрдаги 1012/GK-09-сон маълумотномаси). Натижада вольфрам ва молибденни турли намуналар таркибидан нисбий стандарт четланиши 0,07 дан ошмайдиган амперометрик титрлаш усули ёрдамида аниқлаш имконини берган;

саноат чиқиндилари таркибидаги молибденни аниқлашнинг ишлаб чиқилган электрокимёвий усуллари “Гиссарнефтегаз” Ўзбекистон-Швейцария қўшма корхонаси лабораторияси амалиётида қўлланилган (“Гиссарнефтегаз” Ўзбекистон-Швейцария қўшма корхонасининг 2021 йил 12 октябрдаги 790/NB-10-GNG-сон маълумотномаси). Натижада микроўғит сифатида фойдаланиладиган саноат чиқиндиларидан олинган намуналардаги молибден микдорини аниқлаш ва атроф-муҳитнинг ифлосланиш даражасини баҳолаш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Мазкур тадқиқот натижалари 9 та, жумладан 2 та халқаро ва 7 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларини эълон қилинганлиги.** Диссертация мавзуси бўйича 24 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 8 та илмий мақола, жумладан, 4 та республика ва 4 та хорижий журналларда илмий мақолалар чоп этилган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертациянинг таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан иборат. Диссертациянинг ҳажми 113 бетни ташкил этган.

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

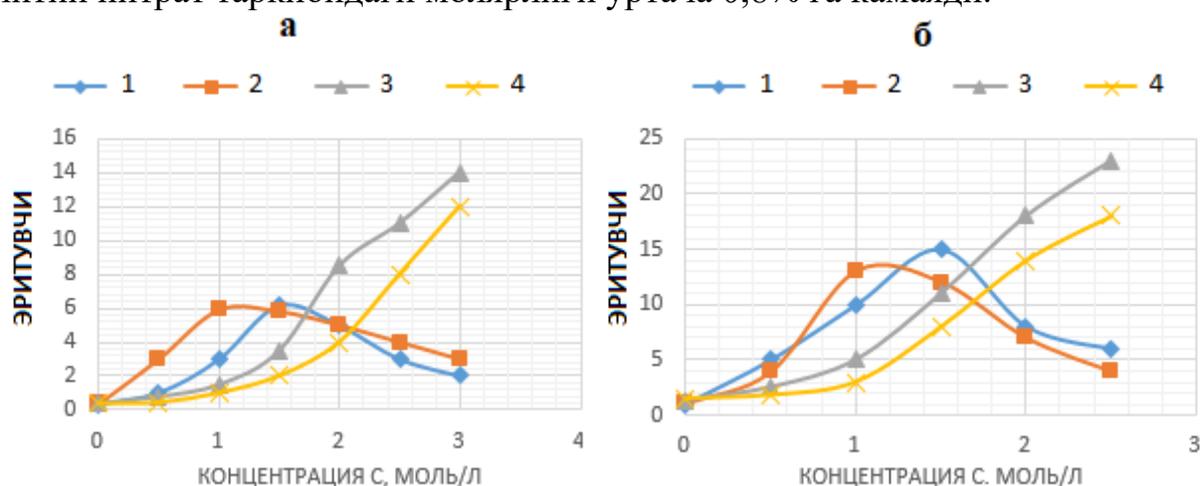
Диссертациянинг **кириш** қисмида мавзунинг долзарблиги кўрсатилган, мавзунинг янгилиги ва зарурати асослаб берилган, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари белгилаб берилган, тадқиқот объектлари ва предмети аниқланган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияларининг устувор йўналишларига мувофиқлиги кўрсатилган, олинган натижаларнинг илмий жиҳатдан янгилиги ва амалий натижалари ёритилган, натижаларнинг ишончлилиги асосланган, тадқиқот натижаларининг назарий ва амалий аҳамияти келтирилган, тадқиқот натижаларини ҳаётга тадбиқ этиш, чоп этилган ишлар ва диссертация тузилиши ҳақида маълумотлар берилган.

Диссертация ишининг **“Молибден (VI) ва вольфрам (VI) ни аниқлаш усуллари”** деб номланган биринчи бобида молибден (VI) ва вольфрам (VI) ионларини аниқлашнинг электрокимёвий ва физик-кимёвий усуллари

соҳасида олиб борилган жаҳон тадқиқотлари таҳлилига бағишланган адабиёт шарҳи берилган, технологик жараёнлар ва саноат тармоқларида вольфрам ва молибденнинг роли ҳақида мавжуд маълумотларнинг таҳлили берилган.

Ўзбекистонлик олимлар томонидан молибден (VI) ва вольфрам (VI) ни аниқлаш бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижалари таҳлил қилинган. Адабий манбаларни таҳлил қилиш бўйича хулоса мавзуни олдиндан белгилаш ва тадқиқот дастурини тузиш имконини берди.

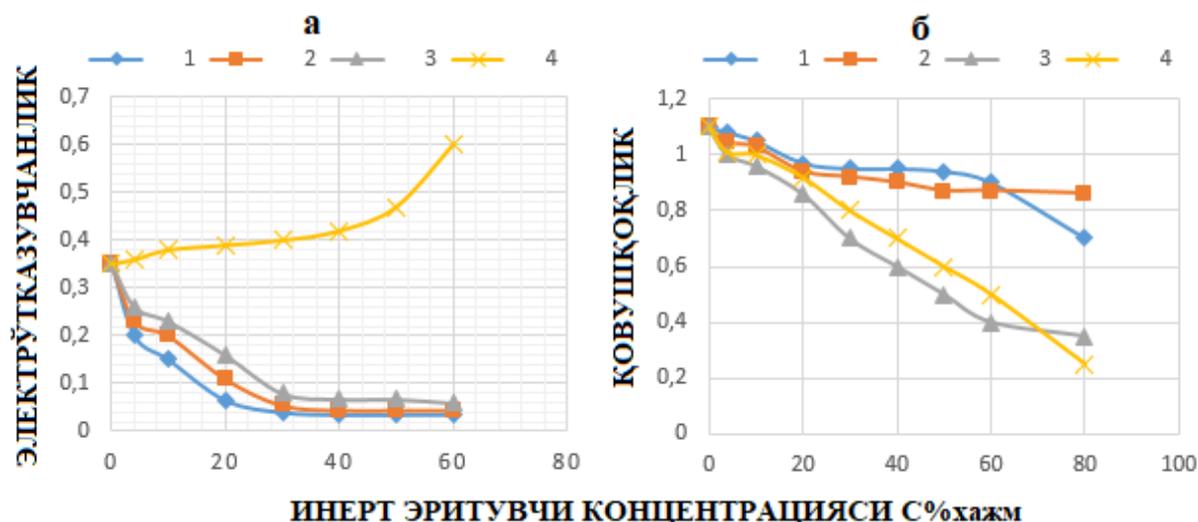
Диссертация ишининг иккинчи бобида **“Вольфрам (VI) ва молибден (VI) ларни таҳлил қилишда қўлланиладиган эритувчилар, фон электролитлар ва титрантлар”** мавзусида ишлатиладиган эритувчилар, фон электролитларини тайёрлаш усуллари ва уларнинг характеристикалари, сувсиз эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини ва қовушқоқлигини аниқлаш усуллари келтирилган. Аниқлашнинг оптимал шароитларини танлаш ва метрологик тавсифларни дастлабки баҳолаш мақсадида: аниқлаш чегараси, селективлиги, қайта тикланувчанлиги ва тўғрилиги, шунингдек, бажарилган титрлашларнинг тезлиги, ўрганилаётган тизимнинг электрохимёвий кўрсаткичлари, сувсиз муҳитда Mo (VI) ва W (VI) оксидланиш механизми ўрганилган. 1-расмда. (а) ва (б) фенилгидразин ва дифенилкарбазон эрувчанликларини сувсиз сирка кислотасида протолитик эритувчиларга қўшиладиган индифферент тузларнинг (қўллаб-қувватловчи электролитлар) концентрациясига боғлиқлиги кўрсатилган.  $\text{CH}_3\text{COOK}$  ёки  $\text{CH}_3\text{COONa}$  таъсирида фенилгидразин ва дифенилкарбазоннинг органик эритувчида эриши хусусиятлари ўрганилаётган муҳитда фенилгидразиннинг бир оз эрувчан тўртламчи натрий ва калий тузлари ҳосил бўлиши билан изоҳланади. Шунингдек, литий нитратни индифферент туз сифатида ишлатганда комплекслар нитрат ионлари билан оксидланиши аниқланди. Комплекслар нитрат ионлари билан оксидланади ва шу билан бирга, фенилгидразин ва дифенилкарбазоннинг тўйинган эритмасининг 0,5 М литий нитрат таркибидаги молярлиги ўртача 0,8% га камаяди.



**1-расм. Сувсиз сирка кислотада фенилгидразин (а) ва дифенилкарбазоннинг (б) эрувчанлигига индифферент тузларнинг**

табиати ва концентрациясининг таъсири. 1- $\text{CH}_3\text{COOK}$ ; 2-  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ;  
3- $\text{LiClO}_4$ ; 4- $\text{LiNO}_3$

0,25 М калий ацетати фонида сирка кислотасида электр ўтказувчанлигини инерт эритувчининг табиати ва концентрациясига боғлиқлиги ўрганилди.



2-расм. Электр ўтказувчанлик (А) ва қовушқоқликни (В)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,25 М эритмада  $\text{CH}_3\text{COOK}$  бўйича инерт эритувчининг табиати ва концентрациясига боғлиқлиги: 1- $\text{CCl}_4$ ; 2- $\text{CHCl}_3$ ; 3- $\text{C}_6\text{H}_6$ ; 4- $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$ .

$\text{Mo(VI)}$  ва  $\text{W(VI)}$  ионларини фенилгидразин ва дифенилкарбазон билан аниқлаш шароитларини оптималлаштириш учун 0,25 М калий фонида сирка кислотасидаги инерт эритувчининг табиати ва концентрациясига электр ўтказувчанлиги ва ёпишқоқлиги боғлиқлиги ацетат билан ўрганилди (2-расм).

Протолитик эритувчига ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{DMF}$ ,  $\text{DMCO}$ ) нисбатан пастроқ диэлектрик ўтказувчанликка эга бўлган инерт эритувчи ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  ва бошқалар) қўшилиши комплексларнинг самарали барқарорлик константасининг ошишига олиб келади. Аниқлаш жараёнида ҳосил бўлади ва шу билан эгри титрлашнинг равшанлик даражасини оширади. Ўрганилаётган эритмаларнинг қовушқоқликларини ўзгариши бўйича хулоса қилиш мумкинки, барча инерт эритувчилар ичида энг кучли камайтирувчи таъсирга:  $\text{CCl}_4 > \text{C}_6\text{H}_6 > \text{CHCl}_3 > \text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$ , фон электролитлардан эса  $\text{CH}_3\text{COOK} < \text{LiClO}_4 < \text{LiNO}_3$ .

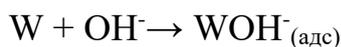
Шундай қилиб, фенилгидразин ва дифенилкарбазоннинг эрувчанлигини самарали ошириш учун юқоридаги бефарқ тузлардан фойдаланиб, реактивларнинг стандарт 0,004-0,02 М эритмаларини олиш мумкин, унинг ёрдамида 2-5 мл микробюреткада 0,10-10,0 мкг/мл металл ионини сувсиз мухитда фенилгидразин ва дифенилкарбазон билан титрлаш мумкин.

**“Молибден (VI) ва вольфрам (VI) металлкомплексларининг органик реагентлар билан ўзаро вольтамперометрик ҳаракати”** деб номланувчи диссертациянинг учинчи бобида 0,5 М натрий сульфат, хлорид ва нитрат тузлари эритмасида,  $\text{pH}=5,5$  да молибден ва вольфрамнинг анодли эриши бўйича тадқиқотлар натижалари берилган, анодда ( $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{W(VI)}$ )

ионларининг ва органик реагентларнинг (фенилгидразин, дефинилкарбазон) электрохимёвий харакатини мақбул шароитлари келтирилган, фенилгидразин ва дефинилкарбазонларнинг электр оксидланишидаги электронлар сонини аниқлаш учун оптимал шартлар келтирилган.

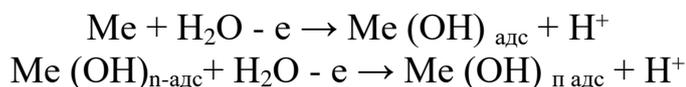
Молибденнинг максимал эриш миқдори сульфатли муҳитларга тўғри келади ва тузнинг табиатига кўра қуйидагилар қаторида камаяди:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{NH}_4\text{NO}_3 > \text{NaNO}_3$ .

Вольфрамнинг сувли эритмалардаги электрохимёвий харакати шундаки, анодли кутбланиш вақтида у кислотали ва нейтрал муҳитда ёмон эрийдиган, аммо ишқорий эритмаларда осон эрийдиган оксидлардан ташкил топган плёнка билан қопланади.

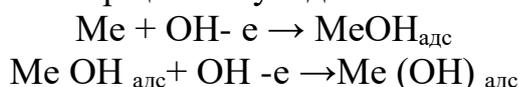


Вольфрамни пассивлаштириш учун зарур бўлган электр миқдори ток зичлиги, электролитлар хароратининг ортиши ва электролитнинг рН қийматининг пасайиши билан камаяди.

Сувсиз муҳитда Мо(VI) ва W(VI) оксидланиш механизмини қуйидагича ёзиш мумкин:



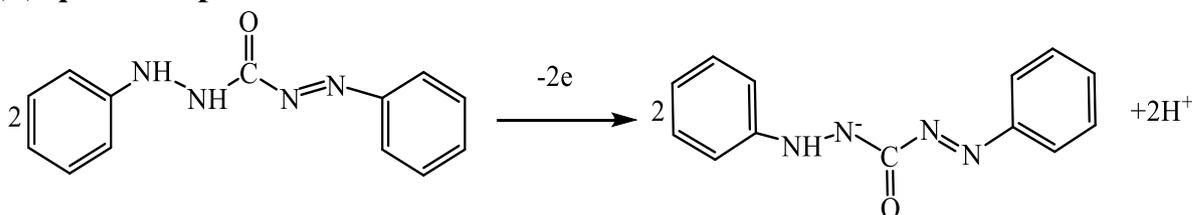
Нейтрал (ишқорий эмас) сувли эритмаларда гидроксид ионларининг адсорбцияси (сувнинг диссоциацияси натижасида ҳосил бўлади) ва реакция натижасида бир хил бирикмалар ҳосил бўлади:



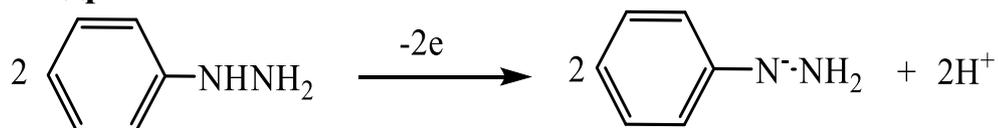
Стандарт потенциал  $\text{Me}/\text{Me}(\text{OH})_{\text{п-1}}$  водородлидан камроқ бўлганлиги сабабли, водород ажралиши ва оралиқ валентли металлнинг кимёвий оксидланиши содир бўлиши мумкин.

Реагентнинг электрод оксидланиш механизмини ўрганишда уларнинг электрооксидланиш схемаси келтирилган:

#### Дифенилкарбазон

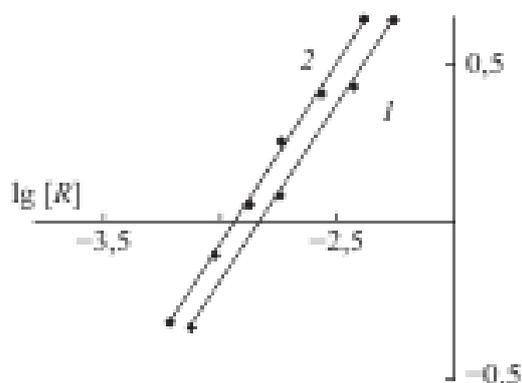


#### Фенилгидразин:



Комплексларнинг ҳосил бўлиш реакциясини ёритиш учун Мо (VI) ва W (VI) ионларининг комплексланиш даражасининг водород ионлари концентрациясига боғлиқлиги аниқланган.

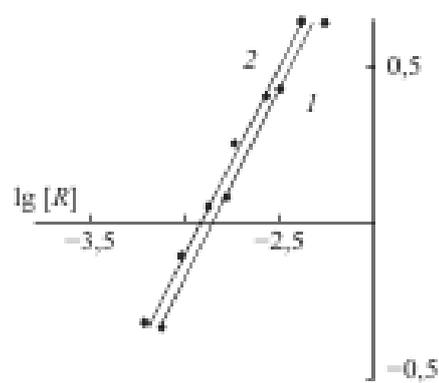
Mo(VI) va W(VI) ning фенилгидразин ва дифенилкарбазон эритмалари билан реакциясининг стехиометрик коэффициентлари мувозанатнинг силжиши ва нисбий чиқиш усуллари билан аниқланди.



**3-расм.** W—ФГД комплексини таркибини мувозанат ўзгариши методи билан аниқлаш:

1 —W: фенилгидразин; 2 —W: дифенилкарбазон.

( $C_W = 1,09 \cdot 10^{-5} M$ ; СФ-26,  $l = 1 \text{ см}$ )

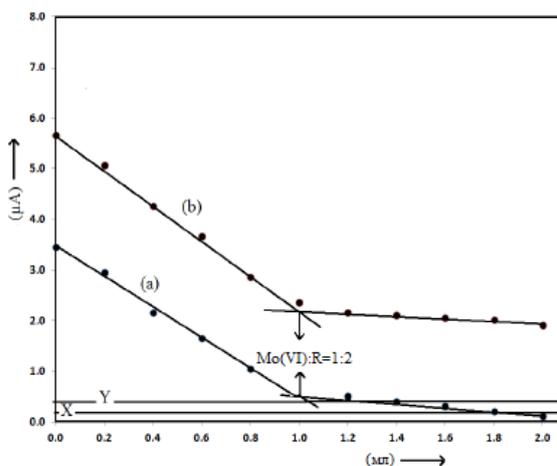


**4-расм.** Mo—ДФК комплексини таркибини мувозанат ўзгариши методи билан аниқлаш:

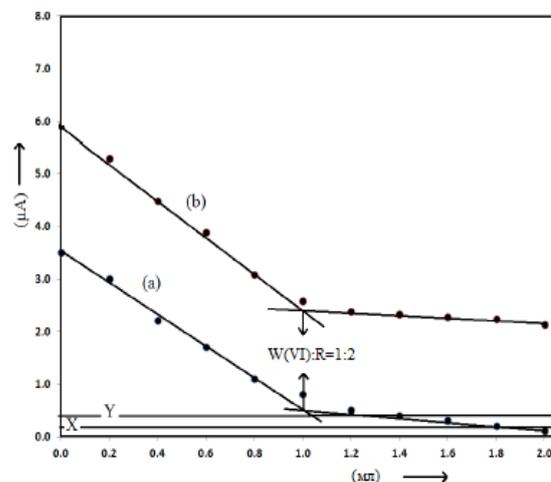
1 —Mo: дифенилкарбазон; 2 —Mo: фенилгидразин.

( $C_{Mo} = 2,08 \cdot 10^{-5} M$ ; СФ-26,  $l = 1 \text{ см}$ )

3 ва 4-расмлардаги маълумотлар аралаш лиганд комплекси таркибида 1 моль металлга 2 моль фенилгидразин ва дифенилкарбазон борлигини кўрсатади (хар бир фенилгидразин молекуласидан битта водород атоми сиқиб чиқарилади).



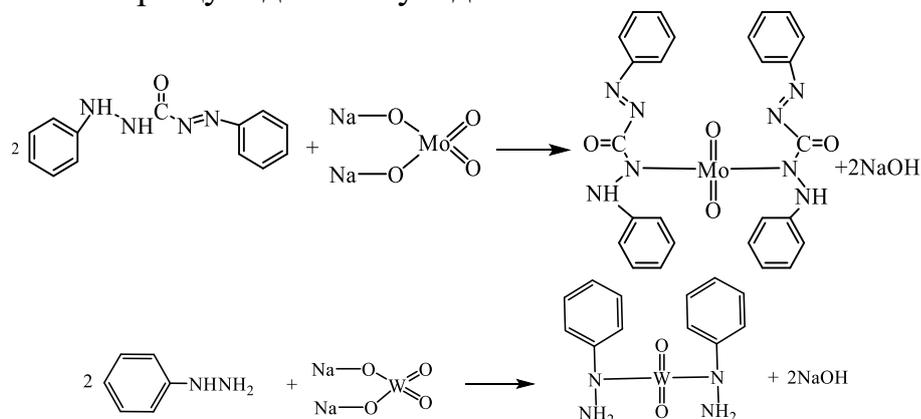
**5-расм.** 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  муҳитида дифенилкарбазон эритмаси билан Mo(VI) ning амперометрик титрлаш эгри чизиғи. Титрлаш кучланиши: (а) -0,65В (б) -0,85В.  $C_M \text{ Mo (VI): } 0,50 \text{ мм}$ . Титрант эритмасидаги реагентнинг  $C_M$ -1,00 M  $X = -0,65 \text{ В}$  да қолдиқ ток  $Y = -0,85 \text{ В}$  да қолдиқ ток



**6- расм.** W (VI) ни 0,2 M Na OH муҳитда фенилгидразиннинг эритмаси билан амперометрик титрлаш эгри чизиғи Титрлаш кучланиши: (а) -0,65В (б) -0,85В.  $C_M \text{ W (VI): } 0,50 \text{ мм}$  Реагентнинг титрант эритмасидаги  $C_M$ : 1,00 M  $X = -0,45 \text{ В}$  да қолдиқ ток,  $Y = -1,10 \text{ В}$  да қолдиқ ток

Олинган титрлаш эгри чизикларидан (5 ва 6-расм) кўришиб турибдики, қолдиқ ток нол нуқтада токни камайтириш орқали олинган ва бу Мо(VI) учун -0,65 В га, W (VI) учун эса - 0,45 В ва 1,10 Вга тенг.

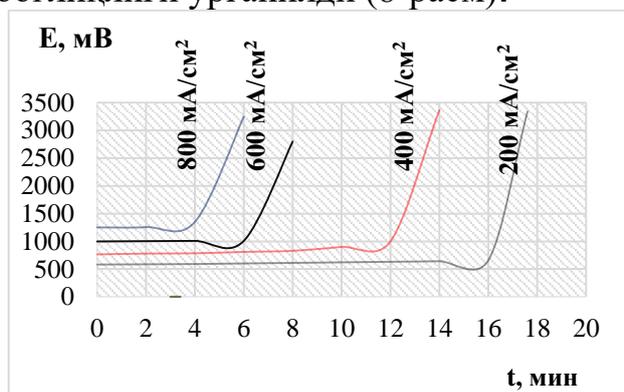
Шу маълумотлар асосида металлокомплекслар ҳосил бўлишининг кимёвий механизмлари қуйидагича бўлади:



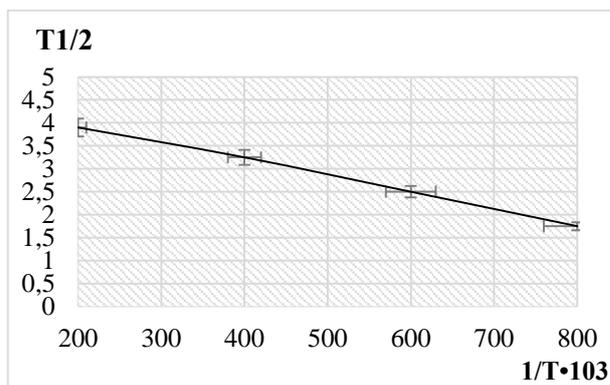
Диссертация ишининг “Молибден ва вольфрамни аниқлашнинг ўзаро уйғунлашган усулларнинг аналитик қўлланилиши” номли тўртинчи бобида вольфрам (VI) ва молибден (VI) ионларини аниқлаш усуллари ва ишлаб чиқилган услублари ёритилган.

Мо(VI) ва W(VI) нинг эриш қонуниятлари циклик вольтамперометрия (ЦВА) усули ва хронопотенциометрия усули билан ўрганилди.

Чекловчи босқичнинг диффузия хусусиятини тасдиқлаш учун биз молибденнинг анод эриши хронопотенциограммаларини олдиқ (7-расм) ва поляризация токи оқими зичлигининг 200 дан 400 мА / см<sup>2</sup> гача бўлган оқим зичлиги оралиғида ўтиш вақтига таъсири ва вақтининг қутбланиш оқимиға боғлиқлиги ўрганилди (8-расм).



**7-расм.** Молибденнинг турли поляризация токи оқимида анод эриш хронопотенциограммаси. Фон - 0,5 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, T=20 °С



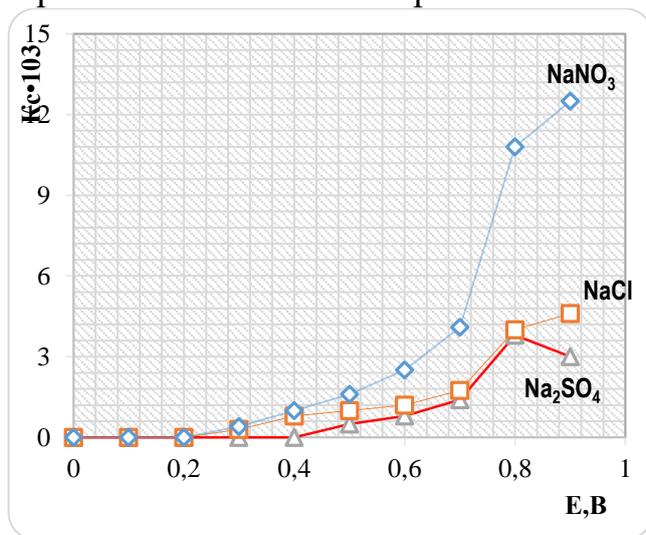
**8-расм.** 0,5 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> фонида молибденнинг анод эриш вақтининг поляризация токига таъсири. T= 20 °С.

Расмдан кўришиб турибдики,  $\tau^{1/2}$  оқим зичлигига чизиқли боғлиқ ҳисобланади. Демак, ўрганилаётган ионларнинг анод эриши эритманинг асосий қисмига масса ўтиш тезлиги билан чекланади.

Мо (VI) ва W (VI) нинг комплекси циклик волтаметрия (ЦВ) усули ёрдамида чизиқли потенциални ўтказиш билан ўрганилди, бунда электрод

потенциали 5 дан 100 мВ/с тезликда 0,5 - 1,3 В га тенг эди. Мо (VI) ва W (VI) нинг анод эриши электрохимий жараёнда 6 та электрон иштирок этишини гравиметрик усулда аниқланди. 0 дан 1,5 В гача бўлган барча потенциал диапазонда циклик волтаммограммаларнинг шакли максимал ва чегаравий оқим зоналарисиз анод оқимининг кўпайишини кўрсатади, бу электродда пассивация жараёнларининг йўқлигини кўрсатади. Потенциал тезлиги ошгани сайин, анод эритма оқимлари ортади. Электролитларнинг селективлик коэффициенти ўрганилди, бу эрда селективликнинг бир хил ўзгариш схемаси кузатилди, у ҳарорат ошиши билан камаяди ва хлорид ва нитрат муҳити учун электрод потенциалининг ошиши билан у бутун потенциал диапазонда доимий равишда ошади ва сульфат учун максимал ошади (9-расм). Чўққи оқимининг катталиги ва позициясининг потенциал кўриш тезлигининг квадрат илдизига боғлиқлиги чизиқли бўлиб, бу назорат босқичининг диффузия хусусиятини кўрсатади.

Шундай қилиб, олиб борилган тадқиқотлар шуни кўрсатдики, электролитлар тизимининг табиати, шунингдек, ҳароратнинг ўзгариши, электрод потенциали, фоннинг гидродинамикаси  $(V_p)^{1/2}(V_p)^{1/2}$  электролитлар Мо(VI) ва W(VI) нинг микроконцентрациясини аниқлаш қонуниятларига таъсир қилади, бу эса жараёни бошқариш ва комплекс ҳосил қилиш жараёнини оптималлаштириш имконини беради.



**9-расм. Молибден ва вольфрамнинг анод эриш селективлик коэффициентининг турли электролитлардаги электрод потенциали катталигига боғлиқлиги T= 20 °C**

Натрий нитрат эритмаси учун юқори селективлик коэффициентларини олганимизга қарамай, кейинги тадқиқотлар учун натрий сульфатни танладик. Бу танлов, биринчидан, натрий сульфат натрий нитратга нисбатан қулайроқ ва арзон реагент эканлигига, иккинчидан, сульфатлар учун РЭК нитратларга қараганда анча паст эканлигига асосланди.

Оптимал шароитларни танлаш ва молибден ва вольфрамнинг энг яхши аналитик сигналларини олиш ишлаб чиқилган усулнинг энг муҳим характеристикаси бўлиб, уларнинг ёрдами билан турли табиатдаги

объектларда ушбу металлларнинг ионларини аниқлашни амалга ошириш жуда мумкин.

Тадқиқотлар натижаларига кўра, белгиланган таркибнинг қуйи чегаралари, молибден ва вольфрамни амперометрик аниқлашнинг (сезувчанлик) чегаралари ўрнатилди. Олинган натижалар 1- жадвалда кўрсатилган.

**1- жадвал**

Белгиланган таркибнинг куйи чегараси ва молибден ҳамда вольфрамнинг амперометрик аниқланишининг сезгирлиги ( $n = 5, P = 0,95$ )

Аниқланаётган металллар ионлари	$C_n, \text{нг}/\text{дм}^3$ ( $Sr = 0,33$ )	$C_{\text{min}}, \text{нг}/\text{дм}^3$ ( $3\sigma$ )
Mo(VI)	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
W(VI)	$5,8 \cdot 10^{-9}$	$6,7 \cdot 10^{-10}$

Юқоридаги маълумотлардан хулоса қилишимиз мумкинки, олиб борилган тадқиқотлар фенилгидразин ва дифенилкарбазон каби органик реагентлар ёрдамида амперометрик титрлаш усули билан Mo(VI) ва W(VI) таркибини юқори аниқликда аниқлаш имкониятини тасдиқлайди.

Комплекс ҳосил қилувчи анионларни ўрганилаётган ионларга индифферент бўлган таъсирини ўрганиш учун улар ишқорий металл ва аммоний тузлари шаклида таҳлил қилинадиган эритмаларга киритилди.

Хлорид, нитрат ва фосфор кислоталарининг анионлари, ҳатто кўп миқдорда бўлса ҳам, Mo (VI) ва W (VI) ни аниқлашга деярли ҳеч қандай халақит берувчи таъсир кўрсатмайди. Фторид-, хлорид-, хлорат-, фосфат- ва сульфит- анионлари эритмадаги металлларни аниқлашга, титрланадиган металл ионлари билан тузларнинг моляр концентрациясининг нисбати 50 мартагача ортиқ бўлганда халақит бермайди.

Бегона катионларнинг интерференциясини ўрганишда табиатда, қотишмаларда, рудаларда ва саноат материалларида молибден ва вольфрам билан биргаликда энг кўп ва кенг тарқалган боғланган металлларнинг ионлари танлаб олинди (2-3-жадваллар).

**2-жадвал**

Дифенилкарбазонни  $\text{CH}_3\text{COOH}$  даги эритмаси ва унинг инерт эритувчилар билан аралашмалари билан молибденни аниқлашда бегона ионларнинг таъсири (15 мкг Mo (VI) олинган,  $n=5, P=0,95$ )

Ион	Ионнинг моляр ортиқлиги	Яширувчи реагент	Топилди, мкг	Sr
Co(II)	40	-	15,1	0,04
Ni(II)	40	-	14,8	0,03
Fe(II)	180	-	14,7	0,03
Cd(II)	200	-	14,9	0,04
Al(III)	180	-	15	0,02
Zr(IV)	45	-	14,8	0,03
Hg(II)	40	-	15,4	0,05
V(IV)	20	-	14,6	0,05
Cr(III)	130	-	14,8	0,04
Fe(III)	50	Аскорбин кислота	15,2	0,04
Cu(II)	25	Тиомочевина	14,6	0,05
Ti(IV)	35	Аскорбин кислота	14,6	0,03
W(VI)	10	VI кислота	14,4	0,06
Nb(V)	60	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	15,1	0,05
Ta (V)	60	Аскорбин кислота	15,2	0,03

### 3- жадвал

Вольфрамни фенилгидразиннинг  $\text{CH}_3\text{COOH}$  даги эритмаси ва унинг инерт эритувчилар билан аралашмалари билан аниқлашда бегона ионларнинг таъсири, (15 мкг W(VI) олинган,  $n=3$ ,  $P=0,95$ ).

Ион	Ионнинг моляр ортиқлиги	Ниқобловчи реагент	Топилди, мкг	Sr
Co(II)	50	-	15	0,02
Ni(II)	50	-	14,8	0,02
Fe(II)	200	-	14,8	0,03
Cd(II)	200	-	15	0,04
Al(III)	180	-	14,6	0,03
Zr(IV)	50	-	14,8	0,03
Hg(II)	40	-	15,2	0,05
V(IV)	20	-	14,6	0,03
Cr(III)	120	-	14,8	0,04
Fe(III)	60	Аскорбин кислота	15,2	0,05
Cu(II)	25	Тиомочевина	15,1	0,05
Ti(IV)	30	Аскорбин кислота	14,8	0,03
Mo(VI)	10	ЭДТА	15,4	0,04
Nb(V)	50	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	14,7	0,04
Ta (V)	50	Аскорбин кислота	15,1	0,05

2-3 жадваллардаги маълумотлардан кўришиб турбдики, рудаларда, қотишмаларда ва бошқа табиий материалларда вольфрам ва молибденни аниқлашга ўрганилган катионларнинг бир қанча ортиқча миқдорлари ҳалақит қилмайди, бу биз ишлаб чиққан реал саноат материаллари ва табиий объектларни, модель бинар, учламчи ва ундан мураккаб аралашмалар анализига фенилгидразин ва дефинилкарбазон эритмалари ёрдамида вольфрам ва молибденни амперомтерик аниқлаш усулларини қўллаш имконини беради.

Фенилгидразин ва дифенилкарбазон эритмалари билан модель бинар, учламчи ва ундан мураккаброқ аралашмаларда Mo(VI) ва W(VI) ни АТ имкониятининг айрим олинган натижалари 4 ва 5-жадвалларда келтирилган.

### 4- жадвал

Модель бинар, учламчи ва мураккаб аралашмаларда вольфрамни тетрагидро-1,2-оксазолнинг 0,1 М эритмаси билан амперометрик титрлаш натижалари ( $\Delta E = 0,75 \text{ В}$ ;  $P = 0,95$ ;  $\bar{x} \pm \Delta X$ )

Таҳлил қилинаётган аралашманинг таркиби ва компонентлар концентрацияси, мкг	Топилган металллар, мкг	n	S	Sr
W(7,0)+Bi(18,0);	6,92±0,36	3	0,15	0,022
W(3,5)+In(15,0)+Th(8,0);	3,46 ±0,19	3	0,08	0,023
W(2,5)+Mn(40,0)+Mo(15,0)+Bi(15,0)+Fe(20,0);	2,55±0,20	5	0,08	0,031
W(24,0)+ Th(5,0)+Co(50,0)+Mo(30,0)+Bi(15,0)+Zn(40,0);	24,03±0,42	4	0,26	0,011

### 5- жадвал

Мо(VI) ни 0,2 М бензоэтан эритмаси билан бинар, учламчи ва мураккаб аралашмаларда амперометрик титрлаш натижалари  
( $\Delta E = 0,85 \text{ В}$ ;  $P = 0,95$ ;  $\bar{x} \pm \Delta X$ )

№ n/n	Таҳлил қилинаётган аралашманинг таркиби ва компонентлар концентрацияси, мкг	Топилган металл, мкг	n	S	Sr
Mo	Mo (8,4)+Zn(50,0) )+Bi(20,0);	8,28±0,25	4	0,16	0,019
	Mo (3,5)+In(10,0)+Tl(5,0)+Co(30,0);	3,54±0,20	3	0,08	0,023
	Mo (2,5)+Mn(40,0)+Tl(15,0)+Bi(15,0)+Fe(20,0);	2,55±0,20	5	0,08	0,031
	Mo(26,5)+Rn(60,0)+Th(5,0)+Fe(40,0)+Bi(15,0);	24,03±0,42	4	0,26	0,011
	Mo(24,0)+Th(5,0)+Co(50,0)+Cu(30,0)+Bi(15,0)+Zn(40,0);	26,0±0,28	5	0,26	0,010
	Mo(20,0)+Rn(40,0)+Cd(50,0)+Cu(30,0)+Th(15,0)+Bi(10,0);	20,0±0,29	4	0,18	0,009

Турли сунъий бинар ва янада мураккаб металл қотишмалар анализини таҳлил қилиб шундай ҳулоса қилиш мумкинки, таркибида индивидуал катион учун хос бўлган реагент эритмалари бўлган турли микробюреткалар қўлланилганда нисбий аниқлик, экспресслик ва селективлик билан қопловчи комплексантларни қўлламаган ҳолда бир дона таҳлил қилинаётган намунада бир қанча катионларни аниқлаш мумкин. Чунки таҳлил натижалари олдингиларидан фарқ қилмайди (2-3 жадваллар).

Хлороформ билан унинг тиоцеонат комплекси шаклида икки марта экстракция қилинган Мо (VI) ни гибрид экстракция-амперометрик аниқлашнинг янги варианты ишлаб чиқилди (6-жадвал).

### 6-жадвал

Молибден(VI) нинг сирка кислотадаги 0,01 М тиоцеонат эритмаси билан бинар, уч ва ундан мураккаброқ аралашмаларда гибрид экстракция-амперометрик титрлаш натижалари.

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

Реагент	Таҳлил қилинаётган аралашманинг таркиби ва унинг таркибий қисмларининг концентрацияси, мкг	Топилди Мо(VI), мкг	n	S	Sr
Тиоцеонат	Mo(5,9)+Ni(13,0);	5,92 ± 0,19	4	0,137	0,023
	Mo(4,8)+Bi(16,0)+Zn(20,0);	4,88 ± 0,11	5	0,098	0,020
	Mo(5,6)+In(12,0)+Tl(15,0)+Co(10,0);	5,63 ± 0,04	4	0,032	0,002
	Mo(3,2)+Fe(21,0)+Cr(10,0)+Th(13,0)+Bi(18,6);	3,24 ± 0,04	5	0,034	0,001
	Mo(34,4)+Bi(32,0)+Co(10,0)+Cu(25,0)+Th(15,0)+Tl(28,0);	34,42 ± 0,03	4	0,027	0,001

Мо(VI) ни тиоцеонат эритмаси билан мураккаб сунъий аралашмаларда гибрид экстракция-амперометрик усулда аниқлашнинг юқоридаги натижаларидан кўриниб турибдики, ишлаб чиқилган усуллар юқори селективлиги, сезгирлиги, такрорланувчанлиги ва тўғрилиги билан ажралиб туради.

Mo (VI) va W (VI) ni modelь binar, uchlamchi va murakab aralashmalarда аниқлашда эришилган натижалар, уни реал объектларда: турли минерал ва интерметалл бирикмаларда аниқлаш имкониятларини тахмин қилишга имкон берди. Тест олиш ва намуна тайёрлаш жаҳон адабиётида маълум бўлган усулларга мувофиқ амалга оширилди ва олинган натижалар б-жадвалда келтирилди.

### 7-жадвал

Реал объектларда амперометрик титрлаш натижалари  
( $P=0,95; \bar{x} \pm \Delta X$ )

Таҳлил қилинаётган металл	Ме нинг паспорт бўйича миқдори, масс. %	Топилган Ме, масс. %	n	S	S <sub>r</sub>
<b>Молибденни (VI) дефинилкарбазон эритмаси билан аниқлаш CH<sub>3</sub>COOH</b>					
Повеллита-CaMoO <sub>4</sub>	От 0,1 до нескольких %	1,48±0,33	5	0,15	0,018
Молибдит	0,1-0,5%	1,09±0,18	4	0,21	0,014
Молибдошеелит	0,1-1,0%	1,67±0,15	5	0,12	0,033
<b>Вольфрамни (VI) фенилгидразин эритмаси билан аниқлаш CH<sub>3</sub>COOH</b>					
Шеелит (CaWO <sub>4</sub> )	0,1 дан катта, %	1,59±0,07	5	0,06	0,039
Вольфрамит (гюбнерит)	WO <sub>3</sub> (0,2-1,0%)	1,13±0,09	5	0,08	0,070
Шеелит-скарноид	0,1-0,5%	1,43±0,09	4		
Вольфрамит (гюбнерит), шеелит-кварц полевошпатовый	0,1% дан катта, %	1,36±0,31	5	0,15	0,018

7-жадвалда келтирилган маълумотлардан кўринадик, 0,070 дан ошмаган стандарт оғиш билан тўғри ва такрорийлиги билан ажралиб турувчи, ишончли ва ҳаққоний натижалар олинди.

Шундай қилиб, олинган маълумотларнинг таҳлили шуни кўрсатадики, фон электролитик анионнинг табиати молибден ва вольфрамнинг анодик эриши механизмига сезиларли таъсир кўрсатади. Молибден ва вольфрамнинг анодик эришининг энг юқори оқимлари нитрат муҳитида олинган ва нитрат>сулфат>хлорид оралиғида пасайган. Ўрганилаётган электролитларнинг анодик таркиби металлларнинг анодик эришига таъсир қилмайди, чунки улар оксидлари сувли эритмаларда осон эрийди.

### ХУЛОСА

1. Аналитик титрант сифатида тавсия этилган молибден (VI) нинг дифенилкарбазон ва вольфрам (VI) нинг фенилгидразин билан комплекс ҳосил бўлиши электрохимёвий усуллар ёрдамида аниқланди ҳамда молибден (VI) ва вольфрам (VI) ионларининг микромиқдорларини сувсиз муҳитда аниқлашнинг амперометрик титрлаш усули ишлаб чиқилди.

2. Дифенилкарбазоннинг молибден (VI) ва фенилгидразиннинг вольфрам (VI) билан комплекс ҳосил бўлиш механизлари, шунингдек, тузли нейтрал эритмаларда молибден (VI) ҳамда вольфрам (VI) ионларининг анодли эриши қонуниятларига фон электролитлар таъсири аниқланди ва мақбул шароитлари таклиф қилинди.
3. Ионларни амперометрик титрлаш учун аниқланадиган миқдорининг қуйи чегараси молибден (VI) иони учун  $2,6 \cdot 10^{-3}$  мкг/л ва вольфрам (VI) иони учун  $5,8 \cdot 10^{-3}$  мкг/л бўлиши, нисбий стандарт четланиш (Sr) 0.07 дан ошмаслиги аниқланди.
4. Ишлаб чиқилган амперометрик титрлаш усулининг танловчанлиги 0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  фон электролити муҳитида юқори бўлиши аниқланган, шунингдек, эритмадаги фторид-, хлорид-, хлорат-, фосфат- ва сульфит-анионларининг эритмадаги моляр концентрацияларини 50 мартагача ортиқ бўлганда ҳам Мо(VI) ва W(VI) ионларини аниқлашга халақит бермаслиги кўрсатиб берилди.
5. Мо (VI) ионини дифенилкарбазон, W (VI) ионини фенилгидразиннинг сирка кислотали эритмалари ёрдамида сувсиз муҳитда электрохимёвий аниқлашнинг мақбул усуллари ишлаб чиқилди ҳамда Муборак газни қайта ишлаш заводининг аналитик лабораториясида, “Гиссарнефтгаз” Ўзбекистон-Швейцария қўшма корхонасининг лабораториясида синовдан ўтказилди ва амалиётга жорий этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.03/30.04.2022.К.78.05 ПРИ  
ТЕРМЕЗСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**  

---

**ДЖИЗАКСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ**

**БАКАХОНОВ АНВАР АКАБИРОВИЧ**

**РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ВОЛЬФРАМА (VI), МОЛИБДЕНА (VI)  
В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФЕНИЛГИДРАЗИНА И  
ДИФЕНИЛКАРБАЗОНА**

**02.00.02-Аналитическая химия**

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

**Термез – 2023**

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан под номером B2023.1.PhD/K178.

Диссертация выполнена в Джизакском государственном педагогическом университете.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу научного совета [www.tersu.uz](http://www.tersu.uz) и информационно-образовательном портале «ZiyoNET» по адресу [www.ziyo.net](http://www.ziyo.net).

**Научный руководитель:** Яхшиева Зухра Зиятовна  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** Абдурахмонов Эргашбой  
доктор химических наук, профессор  
Тоджиев Жамолиддин Насириддинович  
доктор философии по химии, доцент

**Ведущая организация:** Ташкентский фармацевтический институт

Защита диссертации состоится «17» 06 2023 г. в «14<sup>00</sup>» часов на заседании научного совета PhD.03/30.04.2022.K.78.05 при Термезском государственном университете по адресу: 190111, Сурхандарынская область, г. Термез, ул. Баркамол авлод, 43. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, e-mail: [termizdu@umail.uz](mailto:termizdu@umail.uz).

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре в Термезском государственном университете под № 166, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (190111, Сурхандарынская область, г. Термез, ул. Баркамол авлод, 43. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, e-mail: [termizdu@umail.uz](mailto:termizdu@umail.uz)).

Автореферат диссертации разослан «02» 06 2023 года.  
(протокол рассылки № 2 от «02» 06 2023 г.).



**Н.Х.Кутлимуротова**  
Председатель научного совета  
по присуждению учёных  
степеней, д.х.н., доц.

**Х.Р.Тиллаев**  
Ученый секретарь научного совета  
по присуждению учёных  
степеней, д.ф.х.н., доц.

**И.Э.Абдурахмонов**  
Председатель научного семинара  
при научном совете по присуждению  
учёных степеней, д.х.н., доц.

## **ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской диссертации)**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** Сегодня в мире в областях химии, пищевой промышленности, сельского хозяйства и народного хозяйства, автомобильная промышленность, электротехника, медицина, электроэнергетика широко применяются легированные стали твердые, коррозионно-стойкие, кислото-, жаростойкие и сплавы для электрических контактов на основе металлов молибдена и вольфрама. В связи с этим представляется актуальной разработка экспрессных, удобных и селективных методов электрохимического анализа для определения и аналитического контроля количества этих металлов в объектах металлургической промышленности, повышение чувствительности разрабатываемых электрохимических методов, подбор органических реагентов для определения ионов молибдена и вольфрама в виде комплексных соединений в неводных средах.

В мире ведутся научно-исследовательские работы, направленные на определение следовых количеств тяжелых металлов, входящих в число техногенных загрязнителей. В связи с этим развитие научного, методического и технического обеспечения электрохимических, в частности, амперометрических методов анализа, разработка экспрессных, чувствительных, селективных методов определения ионов молибдена и вольфрама, подбор возобновляемых, универсальных, дешевых и быстродействующих конкретных титрантов, амперометрических методов титрования с другими физическими - особое внимание уделяется повышению эффективности новых методов, разрабатываемых в результате объединения их с методами химического анализа.

В нашей стране, определенные результаты достигнуты в области производства новых видов материалов для химической промышленности, в частности, осуществляется ряд мероприятий в сфере обеспечения местного рынка импортозамещающими химическими реагентами. Следует отметить, что в нашей республике большое внимание уделяется внедрению научно-обоснованной системы управления промышленными объектами и природоохранных мероприятий за счет применения инновационных технологий. В Стратегии развития Республики Узбекистан актуальные задачи<sup>2</sup>, направленные на то, чтобы «На основе глубокой переработки местного сырья ускорить выпуск готовой продукции с высокой добавленной стоимостью, качественно изменить виды новые продукты и технологии». Ускоренное развитие производства готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на основе глубокой переработки местного сырья». В связи с этим актуально создание и развитие современных, надежных, быстродействующих и комбинированных электрохимических методов определения ионов вольфрама и молибдена в промышленных условиях.

---

<sup>2</sup> Указ Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года №ПФ-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

Результаты данного диссертационного исследования в определенной степени служат реализации задач, поставленных в Указе Президента Республики Узбекистан от 2 марта 2020 года УП-5953 “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»”, УП-60 от 28 января 2022 года “Стратегия развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы”, от 14 марта 2017 года ПП-2831 “О дополнительных мерах по повышению эффективности проектных работ в базовых отраслях экономики”, ПП-4265 от 3 апреля 2019 года “О мерах по дальнейшему реформированию и повышению ее инвестиционной привлекательности химической промышленности”, ПП-2493 от 30 сентября 2020 года “О мерах по дальнейшему совершенствованию системы управления деятельностью в сфере обращения с бытовыми и строительными отходами” и других нормативно-правовых актах, связанных с этой деятельностью.

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики.** Диссертация выполнена в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий в Республике: VII. «Химия, химическая технология и нанотехнология».

**Степень изученности проблемы.** В настоящее время наиболее бурно развиваются научно-исследовательские работы, проводимые в области электрохимических, оптических и физических методов определения молибдена и вольфрама. Зарубежные ученые-аналитики - M.F.Guerra, B.H.Stuart, Ю.А.Золотов, Л.П.Житейко, А.М.Демкина, Р.Ф.Гурьева, С.Б.Саввин, Г.И.Цизин, Е.И.Моросанова, З.Темердашева, S.Z.Shoursheini, B.Sajad и др. научно-исследовательские работы направлены на разработку и совершенствование методов анализа сплавов, содержащих вольфрам и молибден.

Научные исследования по кулонометрическим и вольтамперометрическим методам электрохимического анализа В.И.Широкова, А.М.Демкин, А.А.Юскина, Е.Г.Пакриева, Е.А.Лейтес, Е.Ю.Шкарупиной, благодаря которым были разработаны новые методы анализа минерального сырья.

В исследованиях, проведенных в нашей Республике, проанализированы работы академиков Толипова Ш.Т., Парпиева Н.А. и Ганиева А.Г., проф. Геворгяна А.М., Кабулова Б.Ж., Санакулова К.С., Гуро В.П., Шарипова Х.Т., Кадировой З.Ч., Смановой З.А., Турабова Н.Т., а также научные исследования, направленные на развитие электрохимических, оптических и физико-химических методик определения ионов молибдена и вольфрама с применением доступных, дешевых и селективных органических титрантов имеющих научно-практическое значение. Анализ научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по разработке методов электрохимического определения микроколичеств ионов молибдена и вольфрама в различных объектах показывает важность продолжения практических исследований для экологических и аналитических приложений.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения.** Диссертационное исследование выполнено в рамках плана НИР Джизакского государственного педагогического университета 144/14 «Обработка кожи с использованием экологически чистой технологии» (2022 г.).

**Целью исследования** является разработка амперометрического метода определения микроконцентраций молибдена и вольфрама в промышленных объектах с использованием фенилгидразиновых и дифенилкарбазоновых реактивов.

**Задачи исследования:**

выбор органического растворителя и фонового электролита для амперометрического определения ионов Mo(VI), W(VI) в безводных растворах с использованием фенилгидразина и дифенилкарбазона;

определение природы электролитов, их концентрации и влияния температуры на растворимость фенилгидразина и дифенилкарбазона в неводных растворах, фоновой электролитной среде;

определение рН, электропроводности и вязкости неводных растворов, титрованных амперометрическим титрованием суммы ионов Mo(VI), W(VI);

исследование механизма комплексообразования фенилгидразина и дифенилкарбазона с ионами Mo(VI), W(VI) в платиновом микроаноде и характера анодного тока при их электроокислении;

разработка и метрологическая оценка методов определения количества ионов Mo(VI) и W(VI) в среде безводной уксусной кислоты и ее смеси с хлороформом методом амперометрического титрования;

применение разработанных методов при анализе промышленных объектов.

В качестве **объекта исследования** были взяты различные стандартные образцы сплавов, концентратов, промышленных отходов, содержащих ионы молибдена (VI) и вольфрама (VI).

**Предметом исследования** явилось амперометрическое определение ионов молибдена (VI) и вольфрама (VI) в отходах металлургической промышленности в виде комплексных соединений с органическими титрантами типа фенилгидразина, дифенилкарбазона в безводной среде.

**Методы исследования.** Для изучения состава и свойств выбранных объектов в исследованиях использовались такие электрохимические методы, как полярография, вольтамперометрия, кулонометрия, потенциометрия, кондуктометрия, амперометрия (с одним и двумя индикаторными электродами), а также статистические методы расчета полученных данных.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

Инертный растворитель  $\text{CHCl}_3$  и фоновый электролит  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  получены для оптимальных условий определения микроколичеств ионов Mo(VI) и W(VI) из индивидуальных, бинарных и многокомпонентных комплексных смесей методом амперометрического титрования в среде безводной уксусной кислоты;

методом амперометрического титрования определяли электроокисление иона молибдена (VI) дифенилкарбазоном и иона вольфрама (VI) фенилгидразином в платиновом микроаноде с образованием комплексов при соотношении ион металла:реагент 1:2;

разработан метод амперометрического титрования с относительным стандартным отклонением не более 0,07 для определения микроколичеств ионов молибдена (VI) и вольфрама (VI) в безводных средах;

Нижний предел количества, определяемого разработанным методом амперометрического титрования, составляет  $2,6 \cdot 10^{-3}$  мкг/л для иона молибдена (VI),  $5,8 \cdot 10^{-3}$  мкг/л для иона вольфрама (VI), относительная погрешность 0,33 % определено не превышать.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

разработан метод определения ионов Mo(VI) и W(VI) в безводной среде амперометрическим титрованием с использованием фенилгидразина и дифенилкарбазона;

определены оптимальные условия метода амперометрического титрования для определения микроколичеств ионов Mo(VI) и W(VI) в разработанной неводной среде;

определена высокая селективность разработанного метода амперометрического титрования в среде фоновых электролитов 0,5 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

доказаны возможность амперометрического определения разработанным методом амперометрического титрования даже при молярных концентрациях анионов фтора, хлорида, хлората, фосфата и сульфита в растворе до 50 раз выше, чем ионов Mo(VI) и W(VI).

**Достоверность полученных результатов исследования** обоснована экспериментальными данными и проведена математическая обработка полученных результатов на основе общепринятых критериев, подтвержденных методами добавок, «введено-найдено» и др. на реальных образцах промышленных объектов и сравнением со стандартными образцами согласно ГОСТам.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.** Научная значимость результатов исследований заключается в том, что при разработке методов определения Mo(VI), W(VI) в среде фоновых электролитов и буферных смесей с различными кислотно-основными свойствами были подобраны селективные аналитические титранты с высокими метрологическими свойствами, свойства с использованием азотсодержащих реагентов в безводной среде, а разработанные методы объясняются их научной основой.

Практическая значимость результатов исследований заключается в разработке экспресс-методов селективного амперометрического титрования для определения микроколичеств ионов Mo(VI) и W(VI) в неорганических материалах (сталь, микроудобрения, металлические руды) в присутствии органических реагентов, Mo(VI) в почве, минеральных удобрениях и сточных водах и служит для определения ионов W(VI).

**Внедрение результатов исследований.** На основании научных результатов, полученных при разработке электрохимических методов определения микроколичеств Mo(VI) и W(VI) на промышленных объектах:

комбинированные электрохимические методы определения вольфрама с использованием органических реактивов применены в практике аналитической лаборатории АО «Мубарек ГПЗ» (справка АО «Мубарек ГПЗ» № 579/GK-05 от 29.05.2020 года). В результате удалось повысить эффективность проводимых анализов по определению микроколичеств вольфрама в промышленных объектах;

разработанные комбинированные электрохимические методы определения вольфрама и молибдена фенилгидразином и дифенилкарбазоном применены в практике аналитической лаборатории АО «Мубарек ГПЗ» (справка АО «Мубарек ГПЗ» № 1012/GK-09 от 16.09.2020 года). В результате удалось повысить эффективность определения микроколичеств ионов вольфрама и молибдена с помощью органических реагентов, что позволило повысить экономическую эффективность, ожидаемую от внедрения разработанных методов;

разработанные электрохимические методы определения молибдена в промышленных отходах применены в практике лаборатории на совместном предприятии СП Узбекистан-Швейцария «Гиссарнефтегаз» (справка СП Узбекистан-Швейцария «Гиссарнефтегаз» № 790/NB-10-GNG от 12.10.2021 года). В результате удалось определить количество молибдена в пробах, отобранных из промышленных отходов, используемых в качестве микроудобрений, и определить уровень загрязнения окружающей среды.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследования доложены и обсуждены на 9 научно-практических конференциях, в том числе 2 международных и 7 республиканских.

**Опубликованность результатов исследования.** Всего по теме диссертации опубликовано 24 научных работ, из них 8 научных статей, в том числе 4 в республиканских и 4 зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

**Структура и объем диссертации.** В состав диссертации входят введение, четыре главы, заключения и списка использованной литературы. Объем диссертации составил 113 страниц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Во введении** дается актуальность работы, новизна и необходимость темы, цели и задачи исследования, объекты и предметы исследования, соответствие исследования приоритетам направлениям науки и технологии Республики Узбекистан, освещены научная новизна и практические результаты исследования, обоснована достоверность результатов исследования, раскрыта теоретическая и практическая значимость результатов, приведены данные по внедрению результатов исследования, приведены данные об опубликованных работах, структура и объем диссертации.

В первой главе диссертации под названием **«Методы определения молибдена (VI) и вольфрама (VI)»** представлен литературный обзор по анализу мировых исследований в области электрохимических и физико-химических методах определения ионов молибдена (VI) и вольфрама (VI), дан анализ имеющихся данных о роли вольфрама и молибдена в технологических процессах и производствах.

Проанализированы результаты исследований проведенные Узбекскими учеными по определению молибдена (VI) и вольфрама (VI). Заключение по анализу литературных источников позволило предопределить тему и составить программу проведения исследований.

Во второй главе диссертации **«Растворители, фоновые электролиты и титранты, используемых при анализе вольфрама (VI) и молибдена (VI)»** приведены методы приготовления используемых растворителей, фоновых электролитов и их характеристики, методы определения электропроводности и вязкости используемых неводных растворов. С целью выбора оптимальных условий определения и предварительной оценки метрологических характеристик, были определены предел обнаружения, селективность, воспроизводимость и правильность, а также экспрессность проводимых титрований, изучены электрохимические параметры исследуемой системы, механизм окисления Mo (VI) и W (VI) в неводных средах.

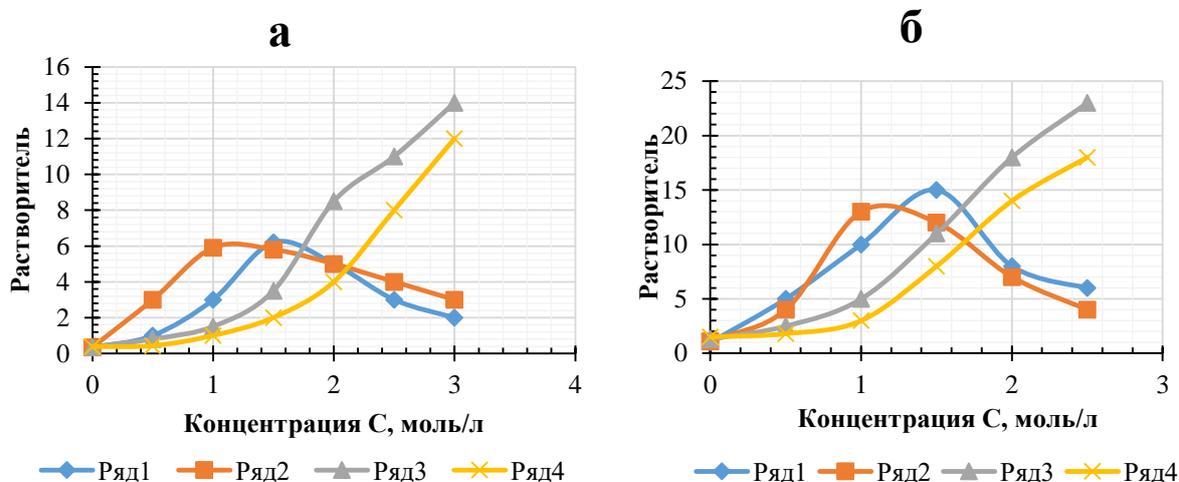
При приготовлении стандартных растворов фенилгидразина и дифенилкарбазона в качестве органических растворителей были использованы следующие системы: уксусная кислота-моноэтанолламин; уксусная кислота-трифторуксусная кислота; уксусная кислота – этиленгликоль; н-пропанол-пиридин; н-пропанол-моноэтанолламин; н-пропанол-этиленгликоль.

На рис.1. (а) и (б) представлены зависимости растворимости фенилгидразина и дифенилкарбазона от концентрации добавляемых к протолитическим растворителям индифферентных солей (фоновых электролитов) в безводной уксусной кислоте.

Как видно, растворимость фенилгидразина (рис.1. а) и дифенилкарбазона (рис.1. б), с увеличением концентрации фоновых электролитов, возрастает. Характер влияния ацетатов натрия и калия в отличие от перхлората и нитрата лития на растворимость изученных реагентов несколько иной – растворимость их сначала растет, достигая до максимальной концентрации (0,75-1,50 М), а затем при дальнейшем насыщении исследуемого раствора индифферентной солью растворимость реагента резко падает, поскольку наблюдается образование малорастворимой средней четвертичной натриевой и калиевой солей в исследованных средах. Обнаружения особенности растворения фенилгидразина и дифенилкарбазона в органическом растворителе под воздействием  $\text{CH}_3\text{COOK}$  или  $\text{CH}_3\text{COONa}$  объясняется образованием малорастворимой средней четвертичной натриевой и калиевой солей фенилгидразина в исследованных средах.

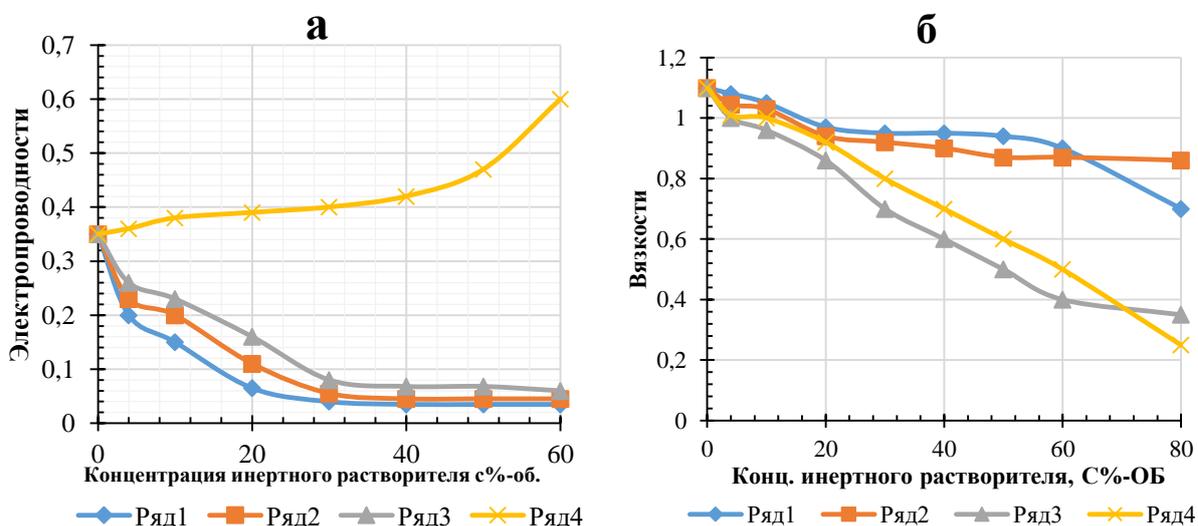
Было также установлено, что при использовании нитрата лития в качестве индифферентной соли, происходит окисление комплексонов нитрат-

ионами и при этом молярность насыщенного раствора фенилгидразина и дифенилкарбазона при 0,5 М содержании в нем нитрата лития падает в среднем на 0,8%.



**Рис.1. Влияние природы и концентрации индифферентных солей на растворимость фенилгидразина (а) и дифенилкарбазона (б) в безводной уксусной кислоте. 1-CH<sub>3</sub>COOK; 2- CH<sub>3</sub>COONa; 3-LiClO<sub>4</sub>; 4-LiNO<sub>3</sub>**

Для оптимизации условий определения фенилгидразином и дифенилкарбазоном ионов Mo(VI) и W(VI), изучена зависимость электропроводности и вязкости от природы и концентрации инертного растворителя в уксусной кислоте на фоне 0,25 М ацетата калия (рис.2).



**Рис.2. Зависимость электропроводности (а) и вязкости (б) от природы и концентрации инертного растворителя в CH<sub>3</sub>COOH 0,25 М по CH<sub>3</sub>COOK. 1-CCl<sub>4</sub>; 2-CHCl<sub>3</sub>; 3-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.**

Добавление инертного растворителя (CH<sub>3</sub>Cl, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CCl<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> и др.) с более низкой диэлектрической проницаемостью, чем у протолитического растворителя (CH<sub>3</sub>COOH, н-С<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ОН, ДМФА, ДМСО) приводит к увеличению ЭКУ образующихся при определении комплексов и тем самым

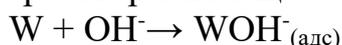
повышается степень четкости кривой титрования. На основании полученных нами экспериментальных данных по изучению электропроводности и вязкости индивидуальных неводных протолитических растворителей и их смесей с инертными растворителями, содержащими индифферентные соли, можно заключить, что из всех изученных инертных растворителей наиболее сильное понижающее действие оказывает  $\text{CCl}_4 > \text{C}_6\text{H}_6 > \text{CHCl}_3 > \text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$ , а из фоновых электролитов  $\text{CH}_3\text{COOK} > \text{LiClO}_4 > \text{LiNO}_3$ .

Таким образом, применяя вышеназванные индифферентные соли для эффективного повышения растворимости фенилгидразина и дифенилкарбазона можно получить стандартные 0,004-0,02 М растворы реагентов, с помощью которых при условии использования поршневой микробюретки на 2-5 мл можно оттитровать 0,10-10,0 мкг/мл иона металла количественно реагирующих с фенилгидразин и дифенилкарбазона в неводных средах.

В третьей главе диссертации «**Вольтамперометрическое поведение металлокомплексов молибдена (VI) и вольфрама (VI) органическими реагентами**», подробно приведены результаты исследований анодного растворения молибдена и вольфрама в 0,5 М растворах сульфата, хлорида и нитрата натрия при  $\text{pH}=5,5$ , приведены оптимальные условия электрохимического поведения ионов  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{W(VI)}$  и реагентов фенилгидразина, дифенилкарбазона на аноде, определение числа электронов при электроокислении фенилгидразина и дифенилкарбазона.

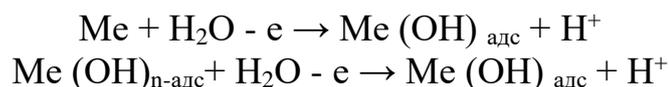
Количество растворившегося молибдена максимально в сульфатных средах и, в зависимости от природы соли уменьшается в ряду:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{NH}_4\text{NO}_3 > \text{NaNO}_3$ .

Электрохимическое поведение вольфрама в водных растворах характеризуется тем, что при анодной поляризации он покрывается пленкой, состоящей из оксидов, которые плохо растворимы в кислых и нейтральных средах, однако хорошо растворимы в щелочных растворах.

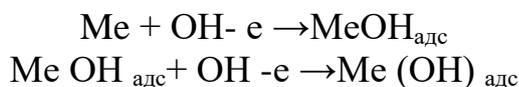


Количество электричества, необходимое для пассивации вольфрама, уменьшается с ростом плотности тока, температуры электролита, уменьшением  $\text{pH}$  электролита.

Механизм окисления  $\text{Mo(VI)}$  и  $\text{W(VI)}$  в неводных средах можно записать в следующем виде:



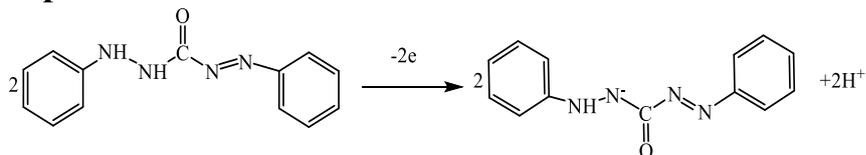
В нейтральных растворах возможна адсорбция гидроксид-ионов (образующихся вследствие диссоциации воды) и образование тех же соединений по реакции:



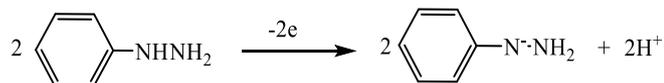
Вследствие того, что стандартный потенциал  $\text{Me/Me}(\text{OH})_{\text{п-1}}$  меньше водородного, то возможно выделение водорода и химическое окисление металла промежуточных валентностей.

При изучении механизма электродного процесса окисления реагента приведена схема их электроокисления:

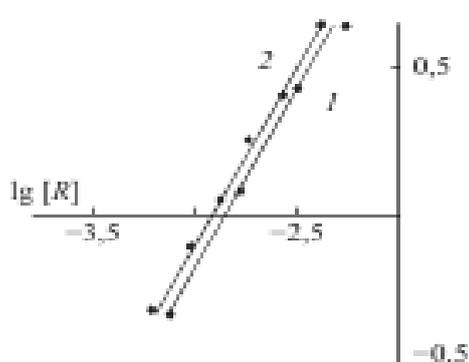
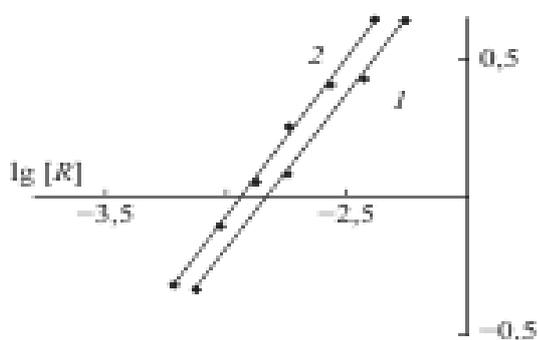
### Дифенилкарбазон



### Фенилгидразин:

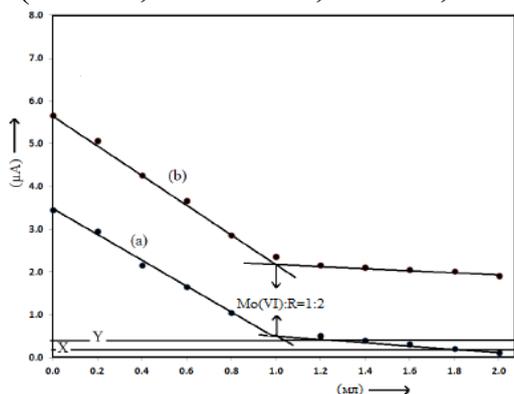


Для выяснения химизма реакции образования комплексов определена зависимость степени закомплексованности ионов Mo(VI) и W(VI) от концентрации водородных ионов.

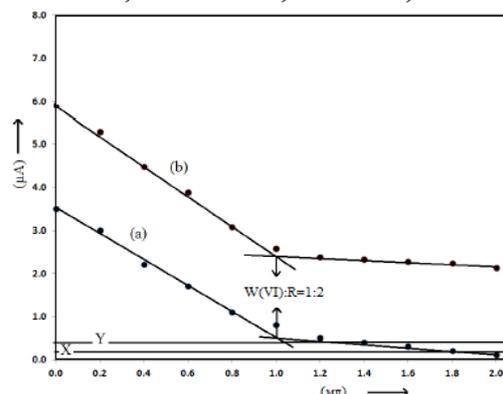


**Рис.3.** Определение состава комплекса W-ФГД методом сдвига равновесия для: 1 -W: фенилгидразин; 2 -W: дифенилкарбазон. (C<sub>W</sub> = 1,09 · 10<sup>-5</sup>М; СФ-26, l = 1 см)

**Рис.4.** Определение состава комплекса Мо-ДФК методом сдвига равновесия для: 1 -Мо: дифенилкарбазон; 2 -Мо: фенилгидразин. (С<sub>Мо</sub> = 2,08 · 10<sup>-5</sup>М; СФ-26, l = 1 см)



**Рис.5.** Кривая амперометрического титрования Мо (VI) раствором дифенилкарбазона в среде 0,1 М NaNO<sub>3</sub>. Напряжение титрования:(а) -0,65В (б) - 0,85В. С<sub>М</sub> Мо (VI): 0,50 мм С<sub>М</sub> реагента в растворе титранта: 1,00 М X = остаточный ток при -0,65 В Y = остаточный ток при -0,85 В

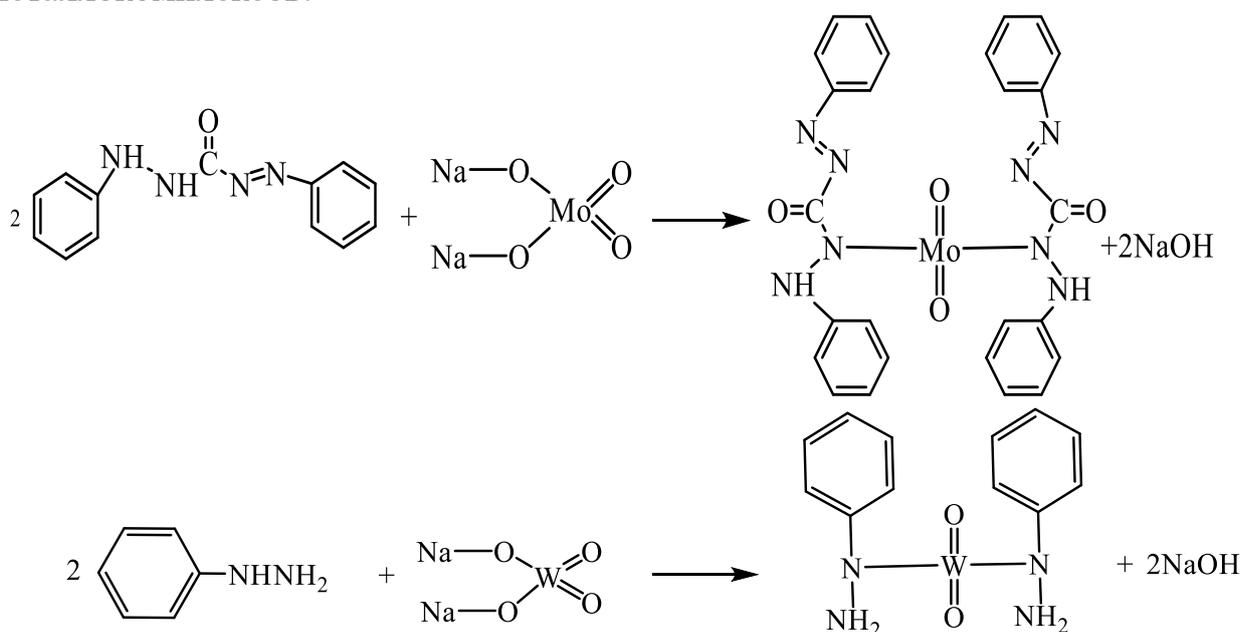


**Рис.6.** Кривая амперометрического титрования W (VI) раствором фенилгидразина в среде 0,2 М NaOH. Напряжение титрования:(а) - 0,65В (б) -0,85В. С<sub>М</sub> W (VI): 0,50 мм С<sub>М</sub> реагента в растворе титранта: 1,00 М X = остаточный ток при -0,45 В Y = остаточный ток при -1,10 В

Стехиометрические коэффициенты реакции взаимодействия Mo(VI) и W(VI) растворами фенилгидразина и дифенилкарбазона устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода. Приведённые на рис. 3 и 4 данные показывают, что в составе разнолигандного комплекса на 1 моль металла приходится по 2 моль фенилгидразина и дифенилкарбазона (из каждой молекулы фенилгидразин вытесняются один атома водорода).

Из полученных кривых титрования (рис.5 и 6) видно, что остаточный ток получен при сокращении тока в нулевой точке и это равно -0,65 - 0,85 В для Mo(VI), а для W (VI) – 0,45 - 1, 10 В.

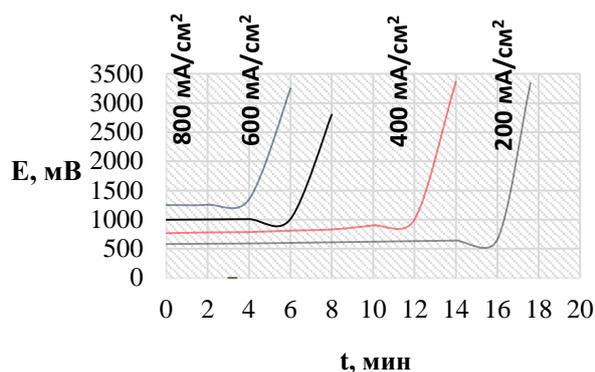
Поэтому нами приведены химические механизмы образования металлокомплексов:



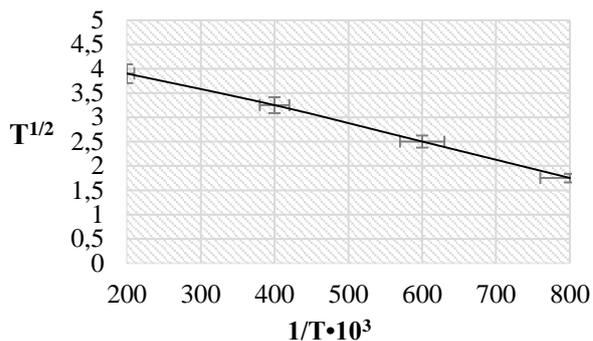
В четвертой главе диссертации «Аналитическое применение комбинированных методов определения молибдена и вольфрама» описаны разработанные методики определения ионов Mo(VI) и W(VI). В качестве методов исследований были использованы амперометрия с одним и двумя индикаторными (рабочими) электродами, вольтамперометрия, циклическая вольтамперометрия, полярография, хронопотенциометрии, кулонометрия, потенциометрия и кондуктометрия.

Закономерности растворения Mo(VI) и W(VI) изучали методом хронопотенциометрии (ХПМ) с использованием термостатируемой трехэлектродной стеклянной ячейки с разделенным электродным пространством ЯСЭ-2.

Для подтверждения диффузионной природы лимитирующей стадии нами были получены хронопотенциограммы анодного растворения молибдена (рис. 7) и было изучено влияние плотности поляризующего тока на переходное время в диапазоне плотностей тока от 200 до 400 мА/см<sup>2</sup> и построена зависимость корня квадратного переходного времени от плотности поляризующего тока (рис 8).



**Рис. 8.** Зависимость переходного времени анодного растворения молибдена на фоне 0,5 М сульфата натрия от плотности поляризующего тока.  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Рис. 7.** Хронопотенциограммы анодного растворения молибдена при разных плотностях поляризующего тока. Фон - 0,5 М сульфат натрия, температура  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$

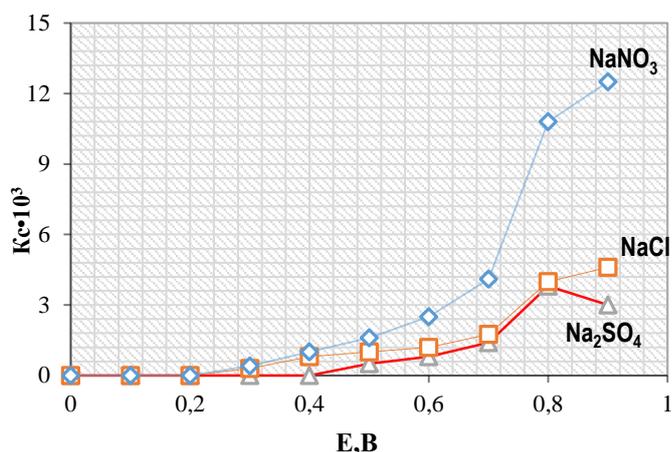
Как видно из рисунка,  $\tau^{1/2}$  линейно зависит от плотности тока. Следовательно, анодное растворение исследованных ионов лимитируется скоростью массопереноса в объем раствора.

Комплексообразование  $\text{Mo(VI)}$  и  $\text{W(VI)}$  изучали применив метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) с линейной разверткой потенциала, где потенциал электрода равнялся значениям 0,5 - 1,3 В со скоростью от 5 до 100 мВ/с. Анодное растворение  $\text{Mo(VI)}$  и  $\text{W(VI)}$  определяли гравиметрически, считая, что в электрохимическом процессе принимают участие 6 электронов.

Форма циклических вольтамперограмм на всем диапазоне потенциалов от 0 до 1,5 В наблюдается рост анодного тока без максимумов и зон предельного тока, что свидетельствует об отсутствии процессов пассивации электрода. С ростом скорости развертки потенциала токи анодного растворения увеличиваются. Были изучены коэффициент селективности электролитов, где наблюдалась одинаковая закономерность изменения селективности, которая с ростом температуры падает, а с ростом электродного потенциала для хлоридной и нитратной сред увеличивается непрерывно на всем диапазоне потенциалов, а для сульфатного - проходит через максимум (рис.9). Зависимость величины и положения тока пика от корня квадратного скорости развертки потенциала носит линейный характер, что указывает на диффузионный характер контролирующей стадии.

Таким образом, проведенные исследования показали, что природа электролитной системы, а также варьирование температуры, величины электродного потенциала, гидродинамики фонового  $(V_p)^{1/2}(V_p)^{1/2}$  электролита оказывает влияние на закономерности определения микроконцентраций  $\text{Mo(VI)}$  и  $\text{W(VI)}$ , это позволяет управлять процессом и оптимизировать процесс комплексообразования.

Несмотря на то, что большие коэффициенты селективности нами были получены для раствора нитрата натрия, для дальнейших исследований нами был выбран сульфат натрия. Этот выбор основывался на том, что, во-первых,



**Рис 9.** Зависимость коэффициента селективности анодного растворения молибдена и вольфрама от величины электродного потенциала в разных электролитах. Температура 20 °С

ионов этих металлов в различных по природе объектах.

По результатам проведенных исследований установлены нижние границы определяемых содержаний и пределы обнаружения (чувствительность) амперометрического определения молибдена и вольфрама. Полученные результаты приведены в табл. 1.

**Таблица 1**

Нижняя граница определяемых содержаний и чувствительность амперометрического определения молибдена и вольфрама (n = 5, P = 0,95)

Ионы определяемых металлов	$C_n, \text{нг/дм}^3$ (Sr = 0,33)	$C_{\text{min}}, \text{нг/дм}^3$ (3σ)
Mo(VI)	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
W(VI)	$5,8 \cdot 10^{-9}$	$6,7 \cdot 10^{-10}$

Из приведенных данных можно сделать вывод, что проведенные исследования подтверждают возможность определять с высокой точностью содержания Mo(VI) и W(VI) амперометрическим методом титрования с использованием органических реагентов фенилгидразина и дифенилкарбазона.

Для изучения влияния комплексообразующих анионов как индифферентных по отношению к исследуемым ионам, в анализируемые растворы они вводились в виде солей щелочных металлов и аммония.

Анионы хлористоводородной, азотной и фосфорной кислот даже в больших количествах практически не оказывают мешающего влияния на определение Mo(VI) и W(VI). Определению металлов в растворе не мешают фторид-, хлорид-, хлорат- фосфат- и сульфит- анионы, при соотношении молярных концентраций солей титруемые ионами металлов большим до 50 раз.

сульфат натрия более доступный и дешевый реагент, по сравнению с нитратом натрия, а во-вторых, ПДК для сульфатов много меньше, чем для нитратов.

Подбор оптимальных условий и получение наилучших аналитических сигналов молибдена и вольфрама являются важнейшими характеристиками разработанного метода и с их помощью вполне можно реализовать определение

**Таблица 2**

Влияние посторонних ионов на определение молибдена раствором дифенилкарбазона в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и ее смесях с инертными растворителями (взято 15 мкг  $\text{Mo(VI)}$ )  $n=5$ ,  $P=0,95$ )

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено, мкг	Sr
Co(II)	40	-	15,1	0,04
Ni(II)	40	-	14,8	0,03
Fe(II)	180	-	14,7	0,03
Cd(II)	200	-	14,9	0,04
Al(III)	180	-	15	0,02
Zr(IV)	45	-	14,8	0,03
Hg(II)	40	-	14,4	0,05
V(IV)	20	-	14,6	0,05
Cr(III)	130	-	14,8	0,04
Fe(III)	50	Аскорбиновая кислота	15,2	0,04
Cu(II)	25	Тиомочевина	14,6	0,05
Ti(IV)	35	Аскорбиновая кислота	14,6	0,03
W(VI)	10	Винная кислота	14,4	0,06
Nb(V)	60	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	15,1	0,05
Ta (V)	60	Аскорбиновая кислота	15,2	0,03

**Таблица 3**

Влияние посторонних ионов на определение вольфрама раствором фенилгидразина в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и ее смесях с инертными растворителями (взято 15 мкг  $\text{W(VI)}$ ),  $n=3$ ,  $P=0,95$ )

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено, мкг	Sr
Co(II)	50	-	15	0,02
Ni(II)	50	-	14,8	0,02
Fe(II)	200	-	14,8	0,03
Cd(II)	200	-	15	0,04
Al(III)	180	-	14,6	0,03
Zr(IV)	50	-	14,8	0,03
Hg(II)	40	-	15,2	0,05
V(IV)	20	-	14,6	0,03
Cr(III)	120	-	14,8	0,04
Fe(III)	60	Аскорбиновая кислота	15,2	0,05
Cu(II)	25	Тиомочевина	15,1	0,05
Ti(IV)	30	Аскорбиновая кислота	14,8	0,03
Mo(VI)	10	ЭДТА	15,4	0,04
Nb(V)	50	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	14,7	0,04
Ta (V)	50	Аскорбиновая кислота	15,1	0,05

При изучении интерференции посторонних катионов были выбраны ионы сопутствующих металлов, наиболее часто и широко встречающихся в

природе, сплавах, рудах и производственных материалах вместе с молибденом и вольфрамом (табл. 2 и 3).

Из данных таблиц 2 и 3 видно, что количества в несколько раз превышающих количества исследованных катионов не оказывают мешающего влияния, определению молибдена и вольфрама в рудах, сплавах и других природных материалах, что дает возможность предположить о применении разработанных нами гибридных электрохимических методик определения Mo(VI) W(VI) растворами фенилгидразина и дифенилкарбазона к анализу модельных бинарных, тройных и более сложных смесей, реальных промышленных материалов и природных объектов.

Некоторые из полученных результатов возможности проведения гибридного электрохимического определения Mo(VI) и W(VI) растворами фенилгидразина и дифенилкарбазона в модельных, бинарных, тройных и более сложных смесях приведены в таблицах 4 и 5.

**Таблица 4**

Результаты амперометрического титрования вольфрама 0,1 М раствором тетрагидро-1,2-оксазола в модельных бинарных, тройных и более сложных смесях ( $\Delta E = 0,75$  В;  $P = 0,95$ ;  $\bar{x} \pm \Delta X$ )

Состав анализируемой смеси и концентрация компонентов, мкг	Найдено металла, мкг	n	S	Sr
W(7,0)+Bi(18,0);	6,92±0,36	3	0,15	0,022
W(3,5)+In(15,0)+Th(8,0);	3,46 ±0,19	3	0,08	0,023
W(2,5)+Mn(40,0)+Mo(15,0)+Bi(15,0)+Fe(20,0);	2,55±0,20	5	0,08	0,031
W(24,0)+ Th(5,0)+Co(50,0)+Mo(30,0)+Bi(15,0)+Zn(40,0);	24,03±0,42	4	0,26	0,011

**Таблица 5**

Результаты экстракционно-амперометрического титрования Mo(VI) 0,2 М раствором бензолазоэтана в модельных бинарных, тройных и более сложных смесях ( $\Delta E = 0,85$  В;  $P = 0,95$ ;  $\bar{x} \pm \Delta X$ )

№ n/n	Состав анализируемой смеси и концентрация компонентов, мкг	Найдено металла, мкг	n	S	Sr
Mo	Mo (8,4)+Zn(50,0) +Bi(20,0);	8,28±0,25	4	0,16	0,019
	Mo (3,5)+In(10,0)+Tl(5,0)+Co(30,0);	3,54±0,20	3	0,08	0,023
	Mo (2,5)+Mn(40,0)+Tl(15,0)+Bi(15,0)+Fe(20,0);	2,55±0,20	5	0,08	0,031
	Mo(26,5)+Rn(60,0)+Th(5,0)+Fe(40,0)+Bi(15,0);	24,03±0,42	4	0,26	0,011
	Mo(24,0)+Th(5,0)+Co(50,0)+Cu(30,0)+Bi(15,0)+Zn(40,0);	26,0±0,28	5	0,26	0,010
	Mo(20,0)+Rn(40,0)+Cd(50,0)+Cu(30,0)+Th(15,0)+Bi(10,0);	20,0±0,29	4	0,18	0,009

Подводя итог анализу различных искусственных бинарных и более сложных смесей металлов можно заключить, что при использовании различных микробюреток, содержащих специфические для индивидуального катиона растворы реагентов, можно со сравнительной точностью,

избирательностью и экспрессностью определять несколько катионов в одной анализируемой пробе без применения маскирующих комплексантов, поскольку результаты не отличаются от предыдущих (табл. 2 и 3).

Разработан новый вариант гибридного экстракционно-амперометрического определения Mo(VI), двукратно экстрагированной хлороформом в виде ее тиоцеонатного комплекса (табл.6).

**Таблица 6**

Результаты гибридного экстракционно-амперометрического титрования молибдена(VI) 0,01 М раствором тиоцеоната в уксусной кислоте в модельных бинарных, тройных и более сложных смесях  
( $\Delta E = 0,75$  В;  $P = 0,95$ ;  $\bar{x} \pm \Delta X$ )

Реагент	Состав анализируемой смеси и концентрация ее компонентов, мкг	Найдено Mo(VI), мкг	N	S	Sr
Тиоцеонат	Mo(5,9)+Ni(13,0);	5,92 ± 0,19	4	0,137	0,023
	Mo(4,8)+Bi(16,0)+Zn(20,0);	4,88 ± 0,11	5	0,098	0,020
	Mo(5,6)+In(12,0)+Tl(15,0)+Co(10,0);	5,63 ± 0,04	4	0,032	0,002
	Mo(3,2)+Fe(21,0)+Cr(10,0)+Th(13,0)+Bi(18,6);	3,24 ± 0,04	5	0,034	0,001
	Mo(34,4)+Bi(32,0)+Co(10,0)+Cu(25,0)+Th(15,0)+Tl(28,0);	34,42 ± 0,03	4	0,027	0,001

Из приведенных результатов определения Mo(VI) раствором тиоцеоната в сложных искусственных смесях гибридным экстракционно-амперометрическим методом видно, что разработанные методики отличаются высокими селективностью, чувствительностью, воспроизводимостью и правильностью.

**Таблица 7**

Результаты определения Mo(VI) и W(VI) в реальных объектах  
( $P=0,95$ ;  $\bar{x} \pm \Delta X$ )

Анализируемый материал	Содержание Me по паспорту, масс. %	Найдено Me, масс. %	n	S	Sr
<b>определение молибдена(VI) раствором дифенилкарбазона в CH<sub>3</sub>COOH</b>					
Повеллита-CaMoO <sub>4</sub>	От 0,1 до нескольких %	1,48±0,33	5	0,15	0,018
Молибдит	0,1-0,5%	1,09±0,18	4	0,21	0,014
Молибдошеелит	0,1-1,0%	1,67±0,15	5	0,12	0,033
<b>определение вольфрама (VI) раствором фенилгидразина в CH<sub>3</sub>COOH</b>					
Шеелит (CaWO <sub>4</sub> )	От 0,1 до нескольких %	1,59±0,07	5	0,06	0,039
Вольфрамит (гюбнерит)	WO <sub>3</sub> (0,2-1,0%)	1,13±0,09	5	0,08	0,070
Шеелит-скарноидный	0,1-0,5%	1,43±0,09	4		
Вольфрамит (гюбнерит), шеелит-кварц полевошпатовый	от 0,1% до нескольких %	1,36±0,31	5	0,15	0,018

Результаты, достигнутые при определении Mo(VI) и W(VI) в модельных бинарных, тройных и более сложных смесях, позволили предположить

возможности проведения его определения в реальных объектах (табл. 7). Из приведенных данных табл. 7. видно, что получены надежные и достоверные результаты определения ионов, отличающиеся правильностью и воспроизводимостью с относительным стандартным отклонением, не превышающий 0,070.

Таким образом, анализ полученных данных показывает, что природа фонового электролитического аниона оказывает значительное влияние на механизм анодного растворения молибдена и вольфрама. Наибольшие токи анодного растворения молибдена и вольфрама были получены нами для нитратной среды и уменьшились в диапазоне  $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ . Анионный состав исследуемых электролитов не влияет на анодное растворение металлов, поскольку оксиды них легко растворимы в водных растворах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Электрохимическими методами установлено комплексообразование молибдена (VI) с дифенилкарбазоном и вольфрама (VI) с фенилгидразином, рекомендуемого в качестве аналитического титранта и разработан метод амперометрического титрования для определения микроколичеств ионов молибдена (VI) и вольфрама (VI) в неводной среде.

2. Предложены оптимальные условия электролитной системы, влияющие на механизмы комплексообразования дифенилкарбазона с молибденом (VI) и фенилгидразина с вольфрамом (VI), закономерности анодного растворения молибдена (VI) и вольфрама (VI) в нейтральных солевых растворах.

3. Для амперометрического титрования ионов определен нижний предел обнаруживаемого количества,  $2,6 \cdot 10^{-3}$  мкг/л для иона молибдена (VI) и  $5,8 \cdot 10^{-3}$  мкг/л для иона вольфрама (VI) с относительным стандартным отклонением (Sr) 0,07.

4. Установлено, что селективность разработанного амперометрического метода титрования высока в среде 0,5 М фонового электролита  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а также показано, что обнаружению ионов Mo(VI) и W (VI) не мешают содержание фторид-, хлорид-, хлорат-, фосфат- и сульфит-анионов при мольных концентрациях в растворе до 50 раз выше.

5. Разработаны оптимальные условия электрохимического определения комплексообразования ионов Mo (VI) дифенилкарбазоном, W (VI) фенилгидразином в безводной уксуснокислой среде, а также апробированы и внедрены в аналитическую лабораторию Мубарекского газоперерабатывающего завода и Узбекско-Швейцарского совместного предприятия «Гиссарнефтегаз».

**SCIENTIFIC COUNCIL BASED SCIENTIFIC COUNCIL NO.  
PhD.03/30.04.2022.K.78.05 AT TERMEZ STATE UNIVERSITY**

---

**JIZZAKH STATE PEDAGOGICAL UNIVERSITY**

**ANVAR BAKAKHONOV**

**DEVELOPMENT OF ELECTRIC CHEMICAL METHODS  
DETERMINATION OF TUNGSTEN(VI) AND MOLYBDENUM(VI) IONS  
IN THE METALLURGICAL INDUSTRY USING PHENYLHYDRAZINE  
AND DIPHENYLCARBAZONE**

**02.00.02-Analytical chemistry**

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

**Termez – 2023**

The dissertation topic of the Doctor of Philosophy (PhD) is registered in the the Higher Attestation Commission under the Ministry of Higher Education, Science and Innovation Republic of Uzbekistan of the numbers of B2023.1.PhD/K178.

The dissertation has been prepared at the Jizzakh State Pedagogical University.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online www.tersu.uz and on the website of «ZiyoNET» information and educational portal www.ziynet.uz.

**Supervisors:** Yakhshiyeva Zukhra Ziyatovna  
Doctor of Chemical Sciences, professor

**Official opponents:** Abdurakhmonov Ergashboy  
Doctor of Chemical Sciences, professor  
Todjiev Jamoliddin Nasiriddinovich  
Doctor of Philosophy in Chemistry, dosent

**Leading Organization:** Tashkent Pharmaceutical Institute

The defence will take place "17" 06 2023 at "14<sup>00</sup>" hours at meeting of the Scientific Council based Scientific Council PhD.03/30.04.2022.K.78.05 at Termez State University at the address: 190111, Termez, district, pos. Barkamol Avlod, 43 tel: (+99876) 221-74-55, fax: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz

The dissertation is registered in the Information Resource Center of Termez State University for No. 166 which can be found at the IRC (Address: 190111, Termez, district, pos. Barkamol Avlod, 43 tel: (+99876) 221-74-55, fax: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz)

The abstract of the dissertation has been distributed on "02" 06 2023 year.  
Protocol at the register № 2 dated "02" 06 2023 year.



**N.Kh.Kutlimurotova**  
Chairman of the Scientific Council for the Awarding of Scientific Degrees, Docent

**X.Tillaev**  
Scientific Secretary of the Scientific Council Awarding the Scientific Degrees, Doctor of Philosophy in Chemical Sciences, Docent

**I.Abdurakhmonov**  
Chairman of the Scientific Seminar under Scientific Council for Awarding the Scientific Degrees, Doctor of Chemical Sciences, Docent

## **INTRODUCTION (abstract of doctor of philosophy PhD dissertation)**

**The purpose of the research work** is to develop electrochemical methods for the determination of molybdenum (VI) and tungsten (VI) ions in man-made objects using organic reagents and to apply the developed methods to the analysis of man-made objects.

**The object of the study** is ore samples and standard samples, industrial waste from man-made objects, concentrates, industrial minerals.

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

the inert solvent  $\text{CHCl}_3$  and supporting electrolyte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  were obtained for optimal conditions for determining the trace amounts of Mo(VI) and W(VI) ions from individual, binary, and multicomponent complex mixtures by amperometric titration in anhydrous acetic acid;

electrooxidation of molybdenum (VI) ion with diphenylcarbazone and tungsten (VI) ion with phenylhydrazine in a platinum microanode was determined by amperometric titration with the formation of complexes at a metal ion:reagent ratio of 1:2;

a method of amperometric titration with a relative standard deviation of not more than 0.07 was developed to determine the microquantities of molybdenum (VI) and tungsten (VI) ions in anhydrous media;

the lower limit of the amount determined by the developed method of amperometric titration is  $2,6 \cdot 10^{-3}$  mkg/l for the molybdenum (VI) ion,  $5,8 \cdot 10^{-3}$  mkg/l for the tungsten (VI) ion, relative error 3.33 % is determined not to be exceeded.

**Implementation of research results.** Based on the development and implementation of electrochemical methods for determining the content of trace amounts of Mo(VI) and W(VI) in technogenic objects:

The developed combined electrochemical methods for the determination of tungsten with organic reagents were applied in the practice of the analytical laboratory of Mubarek GPP JSC (certificate of Mubarek GPP JSC No. 579 / GK-05 dated May 29, 2020). As a result, it was possible to increase the efficiency of ongoing analyzes to determine trace amounts of tungsten in industrial facilities;

The developed combined electrochemical methods for the determination of tungsten and molybdenum with organic reagents were applied in the practice of the analytical laboratory of Mubarek GPP JSC (certificate of Mubarek GPP JSC No. 1012 / GK-09 dated 16.09.2020). As a result, it was possible to increase the efficiency of determining microquantities of tungsten and molybdenum ions using organic reagents, which made it possible to increase the economic efficiency expected from the implementation of the developed methods;

The developed electrochemical methods for the determination of molybdenum in industrial waste were applied in the practice of the laboratory at the joint venture Uzbekistan-Switzerland JV Gissarneftegaz (certificate of JV Uzbekistan-Switzerland Gissarneftegaz No. 790/NB-10-GNG dated 12.10.2021). As a result, it was possible to determine the amount of molybdenum in samples taken from industrial waste used as microfertilizers and to determine the level of environmental pollution.

**The structure and scope of the dissertation.** The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of used literature. The volume of the dissertation was 113 pages.

**ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАРИ РЎЙХАТИ**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLISHED WORKS**  
**I бўлим (I часть; part I)**

1. Bakahonov A.A., Yakhshieva Z.Z., Kurbonova D.S. Optimization of amperometric conditions for the determination of molybdenum ions anthropogenic objects // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences -2019. -№. 11-12, -p. 48-51. (02.00.00, №2);

2. Бакахонов А.А., Яхшиева З.З., Султонов М.М. Оптимизация условий амперометрического определения вольфрама // СамДУ. Илмий ахборотнома. - 2020. -№1. -С.44-47. (02.00.00, №9);

3. Бакахонов А.А., Яхшиева З.З. Амперометрическое определение W(VI) и Mo(VI) раствором производных этилдитиокарбамата // БухМТИ “Фан ва технологиялар тараққиёти” илмий–техникавий журнали. -2020. -№5, -с. 94-98. (02.00.00, №14);

4. Бакахонов А.А., Яхшиева З.З., Калонов Р.М. Амперометрическое титрование ионов W(VI) , Sn(IV) и Sb(III) в неводных и смешанных средах // Universum: химия и биология. -2020. -№6(72). –с. 33-37. (02.00.00, №2);

5. Bakakhonov A.A., Yakhshieva Z.Z., Kalonov R.M., Muyassarova K.I. Amperometric determination of tungsten and antimony with a solution of naphthol derivatives // EPRA International Journal of Research and Development. -2020. – V.5. -I.5. –p. 478-480. №23. SJIF. 2020. IF-7.

6. Bakakhonov A.A. Yakhshieva Z.Z, Kalonov R.M. The influence of toxic and ecologically harmful components on the environment // EPRA International Journal of Research and Development. -2020. -V.6. -Issue.10. -p. 92-94. №23. SJIF. 2020. IF-7.

7. Бакахонов А.А., Яхшиева З.З., Солиева С.О. Амперометрическое определение молибдена с тиоцианатом в водной среде // Андижон давлат университети илмий хабарнома. -2020. -№3 (47). -С. 53-60. (02.00.00, №13);

8. Бакахонов А. А., Яхшиева З.З. Применение азосоединений для амперометрического титрования молибдена (VI) // СамДУ. Илмий ахборотнома. -2021. -№3 (127). -С. 154-156. (02.00.00, №9);

**II бўлим (II часть; part II)**

9. Bakakhonov A.A., Yakhshieva Z.Z, Ishankulova D.U, Ziyeev B.T, Toshpulotova I.B. Analytical and environmental control of natural and man-made objects. // Innovation and global issues Congress V. –Turkey.- 2019. pp. 898-902.

10. Бакахонов А.А., Яхшиева З.З., Нуриддинов У.Б., Калонов Р.М., Определение молибдена (VI) иммобилизованными азореагентами. //XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. –Санкт-Петербург, -2019 г. с. 238.

11. Бакахонов А.А., Яхшиева З.З., Рахманова У.Т., Тошпулатова И.Б. Амперометрический метод определения молибдена в техногенных объектах.//

“Кимёнинг долзарб муаммолари” профессор-ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани материаллари тўплами.-ЎзМУ, 24-25 май, -2019. -с. 8.

12. Бакахонов А.А., Яхшиева З.З., Зиеев Б., Тошпулатова И.Б. Разработка методик электрохимического определения молибдена в техногенных объектах.// “Кимёнинг долзарб муаммолари” профессор-ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани материаллари тўплами.-ЎзМУ, 24-25 май, -2019. -с. 32.

13. Бакахонов А.А., Яхшиева З.З., Султонов М.М. Гибридное экстракционно-амперометрическое определение Mo(VI) раствором фенилгидразона.// Научный журнал. Science and Education, -2020. –V.1.-Issue.1, с. 88-94.

14. Бакахонов А.А., Яхшиева З.З., Солиева С.Х. Комплексметрическая амперометрия при определении ионов вольфрама в объектах окружающей среды. // Научный журнал. Science and Education, -2020 –V.1.-Issue.1, с. 15-17.

15. Бакахонов А.А., Яхшиева З.З., Султонов М.М. Хожиева С.С., Муяссарова К.И.. Амперометрическое определение молибдена азосоединениями.//Академик А.Ф. Ганиевнинг 90 йиллигига бағишланган “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” VI республика илмий-амалий анжумани материаллари тўплами.-Термиз. 24-26 апрель, -2020. -с.206-208.

16. Бакахонов А.А., Яхшиева З.З., Хожиева С.С., Солиева С. Сувли мухитда молибден ионини аниқлаш.// “Функционал полимерлар фанининг замонавий ҳолати ва истиқболлари” профессор ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани материаллари тўплами. ЎзМУ, 19-20 март, -2020. -с. 277.

17. Бакахонов А.А., Яхшиева З.З., Калонов Р.М. Диазосоединения как реагенты для отделения и определения молибдена и висмута.// International Journal of Research. –V.7. –Issue.5. May 2020. -p.1-16 <https://journals.pen2print.org/index.php/ijr/article/view/19978/19575>

18. Бакахонов А.А., Яхшиева З.З., Электрохимические методы определения ионов вольфрама // Научный журнал. Science and Education, -2021. –V.2.-Issue.9, с. 99-104.

19. Бакахонов А.А., Яхшиева З.З., Калонов Р.М., Комплексообразование Sn(IV), Sb(III) и W(VI) органическими реагентами. //Ўз.Рес.ФА академиги, ЎзР хизмат кўрсатган фан арбоби, Халқаро олий мактаб академияси академиги, кимё фанлари доктори, профессор Парпиев Нусрат Афзамович таваллудининг 90 йиллик хотирасига бағишланган «Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари» мавзусидаги республика илмий-амалий конференция материаллари тўплами. ЎзМУ, 2021 йил 14-15 сентябрь. С.301.

20. Бакахонов А.А., Яхшиева З.З. Амперометрическом определении ионов вольфрама N', N'-диметилгидразидом. //Journal of Natural Science –V.4, -2021. ЖДПУ. -р. 28-33.

21. Бакахонов А.А., Калонов Р.М. Диазосоединения как реагенты для определения ионов сурьмы. // Journal of Natural Science. - V.2.-2021. ЖДПУ. с. 88-96.

22. Бакахонов А.А., Яхшиева З.З. Применение азосоединений для амперометрического титрования молибдена (VI). // Journal of Natural Science. – V.4.-2021. ЖДПУ. с.15-22

23. Бакахонов А.А., Яхшиева З.З. Молибден (VI) ва вольфрам (VI) ионларини оқова сувлар таркибида аниқлаш. // Академик А.Ғ.Ғаниев ва академик Н.А.Парпиев хотирасига бағишланган “Комплекс бирикмалар кимёси ва аналитик кимё фанларининг долзарб муаммолари” республика илмий-амалий конференцияси материаллари тўплами.-Термиз. 19-21 май. 2022. с. 248.

24. Бакахонов А.А., Яхшиева. Оптимизация условий амперометрического определения вольфрама с фенилгидразином. //“Кимё фанини ўқитишнинг истиқболлари: кеча, бугун, эртага” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференцияси материаллари. -Жиззах 22-ноябр. 2022 с.59-62.



Автореферат “Сурхондарё илм ва фан” журнали таҳририятида  
таҳрирдан ўтказилди.

Босишга рухсат этилди: 02.06.2023 йил.  
Офсет босма қоғози. Қоғоз бичими 60x84 1/16.  
“Times New Roman” гарнитураси. Офсет босма усули.  
Шартли б.т. 2,7. Адади 70 нусха. Буюртма №153.

---

Термиз давлат университети нашр-матбаа марказида чоп этилди.  
Манзил: Термиз шаҳри, Баркамол авлод кўчаси, 43-уй

