

**ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ  
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ  
PhD.30/03.04.2022.К.78.05 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**  

---

**ҚАРШИ МУҲАНДИСЛИК-ИҚТИСОДИЁТ ИНСТИТУТИ  
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**САФАРОВА ГУЛЖАХОН ЭШТЕМИРОВА**

**ПАЛЛАДИЙ, КУМУШ ВА СИМОБНИ  
ДИЭТИЛАМИНО-4-МЕТИЛГЕКСИН-2-ОЛ-4 ЭРИТМАСИ БИЛАН  
СУВСИЗ АМПЕРОМЕТРИК АНИҚЛАШ**

**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)

**Сафарова Гулжахон Эштемировна**

Палладий, кумуш ва симобни диэтиламино-4-метилгексин-2-ол-4  
эритмаси билан сувсиз амперометрик аниқлаш..... 3

**Сафарова Гулжахон Эштемировна**

Неводное амперометрическое определение палладия, серебра и ртути  
раствором диэтиламино-4-метилгексин-2-ола-4..... 21

**Safarova Guljahon Eshtemirovna**

Non-aqueous amperometric determination of palladium, silver and mercury  
with a solution of diethylamino-4-methylhexine-2-ola-4..... 39

**Эълон килинган ишлар рўйхати**

Список опубликованных работ  
List of published works..... 42

**ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ  
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ  
PhD.30/03.04.2022.К.78.05 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**  

---

**ҚАРШИ МУҲАНДИСЛИК-ИҚТИСОДИЁТ ИНСТИТУТИ  
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**САФАРОВА ГУЛЖАХОН ЭШТЕМИРОВА**

**ПАЛЛАДИЙ, КУМУШ ВА СИМОБНИ  
ДИЭТИЛАМИНО-4-МЕТИЛГЕКСИН-2-ОЛ-4 ЭРИТМАСИ БИЛАН  
СУВСИЗ АМПЕРОМЕТРИК АНИҚЛАШ**

**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 хузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2023.1.PhD/K412 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Қарши муҳандислик-иқтисодиёт институти ва Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме) Илмий кенгаш веб-саҳифада [www.tergu.uz](http://www.tergu.uz) манзилига ҳамда «ZiyoNET» ахборот-таълим порталида ([www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz)) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Сманова Зулайхо Асаналиевна  
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Султонов Марат Мирзаевич  
кимё фанлари доктори, профессор

Абдурахманов Илхом Эргашбоевич  
кимё фанлари доктори, доцент

Етакчи ташкилот:

Тошкент фармацевтика институти

Диссертация химояси Термиз давлат университети хузуридаги PhD.03/30.04.2022.K.78.05 рақамли илмий кенгашнинг "14" 06 2023 йил соат "10<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 университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин. (\_\_\_ рақами 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 да тарқатилган.  
(2023 йил «02» 06 даги 1 - рақамли реестр баённомаси).



З.З.Яхшиева

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш раиси, к.ф.д., проф.

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 (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)**

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти.** Бугунги кунда дунёда турли табиий ҳамда техноген объектлар таркибидаги рангли ва нодир металллар ионларининг миқдорини аниқлашда электрокимёвий титрлаш усуллари кенг қўлланилмоқда. Шунга кўра, рангли ва нодир металллар ионларини ички комплекс бирикмалар кўринишида электрокимёвий аниқлашнинг танловчан, тезкор, усулларини ишлаб чиқиш учун янги комплекс ҳосил қилувчи органик реагентларни синтез қилиш, уларнинг электрокимёвий, физик-кимёвий, кислота-асосли хоссаларини аниқлаш, синтез қилинган кўп сонли органик реагентларнинг қимматли аналитик хоссаларга эга бўлган янги ҳосилаларини олиш, улардан аналитик усул учун энг мақбулларини танлаш ва уларнинг аналитик усулларда қўлланилиш соҳаларини кенгайтириш муҳим аҳамиятга эга.

Жаҳонда рангли ва нодир металллар ионларини аниқлашнинг электрокимёвий усулларини ишлаб чиқишга йўналтирилган илмий-тадқиқот ишлари олиб борилмоқда. Бу борада табиий ҳамда техноген объектлар, ишлаб чиқариш корхоналарининг оқова сувлари таркибидаги рангли ва нодир металллар ионларини аниқлашда қўлланиладиган комплекс ҳосил қилувчи органик реагентлар синтези, синтез қилинган органик реагентларнинг сувсиз ва аралаш муҳитлардаги кислота-асос хоссаларини аниқлаш, улар ёрдамида рангли ва нодир металллар ионларини комплекс бирикмалар кўринишида аниқлаш, шунингдек, металл ионларининг энг кичик миқдорларини назорат қилишнинг электрокимёвий услубларини ишлаб чиқишга 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 республикаимиз кимё саноати ва халқ хўжалигида олтин, мис, симоб каби металлларнинг кенг ишлатилиши сабабли, уларни саноат чиқиндилари ва оқова сувлари таркибидан аниқлашнинг танловчан, самарали, тезкор ва арзон “гибрид” услубларини яратиш муҳим аҳамиятга эга.

---

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

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2020 йил 2 мартдаги ПФ-5953-сон ““Илм маърифат ва рақамли иқтисодиётни ривожлантириш йили” да амалга оширишга оид Давлат дастури тўғрисида” ги, 2022 йил 28 январдаги ПФ-60 сон “2022-2026 йилларга мўлжалланган янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида”ги Фармонлари, 2017 йил 14 мартдаги ПҚ-2831 сон “Иқтисодиётнинг 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.** Бугунги кунда дунёда палладий, кумуш, симоб ва бошқа металлларни мураккаб аралашмалардан аниқлаш учун бир қатор электрокимёвий усуллар ишлаб чиқилган бўлсада, бу усулларнинг сезгирлиги  $10^{-5}$  мкг ни ташкил этади. Табиий ва техноген объектлар, ишлаб чиқариш корхоналари оқова сувлари таркибида металллар миқдорининг  $10^{-6}$  - $10^{-9}$  мкг оралиқда бўлиши сабабли, дастлаб уларни танлаб таъсир этувчан органик реагентлар ёрдамида ажратиш, концентрлаш ва тезкор, сезгир, электрокимёвий усуллар ёрдамида аниқлаш талаб этилади.

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

Республикамызда Ш.Т.Талипов, В.А.Хадеев, А.К.Жданов, А.М.Геворгян ва Т.Қ.Хамрокуловлар инверсион вольтамперометрия усули ёрдамида олиб борган илмий изланишлари электрокимёвий анализ усуллари, жумладан, электрокимёвий концентрлашга, Х.Т.Шарипов ва Р.Х.Джиянбоева, Н.Т.Туробов, томонидан эса сорбцион концентрлаш технологияси ишлаб чиқилган. А.М.Насимов Э.Абдурахманов, О.Ф.Файзуллаев, Д.М.Аронбаев, С.Д.Аронбаев, Х.Х.Тураев, З.А.Сманова, Н.Қутлимурудова ва

Х.Б.Раҳматовларнинг илмий ишлари металл ионларини тезкор аниқлашнинг электрохимёвий услубларини ривожлантиришга қаратилган. Бу ишларнинг барчаси рангли ва нодир металллар ионларини электрохимёвий усуллар билан аниқлашда уларни экологик ва аналитик мақсадда қўллаш учун амалий тадқиқотлар олиб бориш ўта муҳим эканлигини кўрсатади.

**Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот режалари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Қарши муҳандислик-иқтисодиёт институти ва Ўзбекистон Миллий университети илмий-тадқиқот ишлари режаларининг Ф.22.7 “Селектив органик реагентлар синтези” (2012-2016 йй.) ва А.12.53 “Атроф-муҳит объектларида экотоксикантларни фотометрик ва сорбцион-фотометрик аниқлаш усулларини ишлаб чиқишда полимер ташувчиларга иммобилланган реагентлар” (2015-2017 йй.) мавзуларидаги фундаментал ва амалий лойиҳалари доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** табиий объектлар ва саноат материаллари таркибидаги палладий(II), кумуш(I) ва симоб(II) ионларининг миқдорини диэтиламино-4-метилгексин-2-ол-4 эритмаси билан сувсиз ва аралаш муҳитларда амперометрик титрлаш услубларини ишлаб чиқишдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

диэтиламино-4-метил-гексин-2-ол-4 (ДЭАМГО) ва унинг Pd(II), Ag(I) ва Hg(II) ионлари билан ҳосил қилган комплекс бирикмаларини амперометрик титрлаш (АТ) усулида аниқлашнинг мақбул шароитларини топиш;

синтез қилинган органик реагентлар анодли тоқларининг табиатини платина дискли микроанодда аниқлаш;

палладий(II), кумуш(I), симоб(II) ионларини диэтиламино-4-метилгексин-2-ол-4 эритмаси билан амперометрик титрлаш натижаларига турли омилларнинг таъсирини аниқлаш;

палладий(II), кумуш(I), симоб(II) ионларини диэтиламино-4-метилгексин-2-ол-4 эритмаси билан ҳосил қилган комплекс бирикмаларини аниқлашнинг мақбул шароитини топиш, ҳалақит берувчи ионларни бартараф этадиган амперометрик услубларини ишлаб чиқиш;

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

**Тадқиқотнинг объекти** сифатида пўлат ва қотишмаларнинг стандарт намуналари, концентратлари, саноат корхоналарининг чиқиндилари, оқова сувлар таркибидаги палладий(II), кумуш(I), симоб(II) ионлари, турли хилдаги минерал рудалар олинган.

**Тадқиқотнинг предмети** турли объектлар таркибидаги палладий(II), кумуш(I), симоб(II) ионларининг микромиқдорларини диэтиламино-4-метилгексин-2-ол-4 ёрдамида амперометрик титрлаб аниқлаш жараёнлари ташкил этган.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Амперометрия (бир ва икки индикатор электродли), вольтамперометрия, полярография, кулонометрия, потенциометрия, кондуктометрия каби замонавий электрохимёвий усуллар,

шунингдек, олинган натижаларни математик, статистик ва квант-кимёвий ҳисоблаш усулларидан фойдаланилган.

**Тадқиқотининг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

диэтиламино-4-метилгексин-2-ол-4 ва унинг Pd(II), Ag(I) ва Hg(II) ионлари билан комплексларини электрооксидланиши айланувчи платинали микродискли анодда сувсиз ва аралаш муҳитларда вольтамперометрик аниқлаш услуби ишлаб чиқилган;

Pd(II), Ag(I) ва Hg(II) ионларини диэтиламино-4-метилгексин-2-ол-4 эритмаси билан амперометрик титрлашнинг мақбул шароитлари топилган ва титрлаш эгрисининг шакли ва натижаларига турли омиллар таъсири аниқланган;

Pd(II), Ag(I), Hg(II) ионларини сирка кислотаси ва уни 50 ҳажм% хлороформ билан аралашмаси, 30 ҳажм% бензол, 25 ҳажм% углерод тўртхлорид, 20 ҳажм% гексан муҳитларида титрлаб миқдорий аниқлашда фон электролит сифатида 0,20М литий перхлорат олинган ва электродлардаги кучланиш 0,95 В ни ташкил қилиши аниқланган;

Pd(II), Ag(I) ва Hg(II) ионларининг микромиқдорларини уларнинг индивидуал, бинар, учламчи ва мураккаб эритмалари таркибидан диэтиламино-4-метилгексин-2-ол-4 эритмаси билан амперометрик титрлаш ёрдамида нисбий стандарт четланиши 0,008 дан ошмаган миқдорий таҳлил услублари ишлаб чиқилган ва мертрологик кўрсаткичлари асосланган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

платина дискли микроанодда кислота-асосли хоссалари турлича бўлган фон электролитларда сувсиз сирка кислотаси ва унинг инерт эриувчилар билан аралашмаларида диэтиламино-4-метилгексин-2-ол-4 ва унинг Pd(II), Ag(I) ва Hg(II) комплексларининг вольтамперометрик хоссалари аниқланган;

табиати турлича бўлган фонларда платина дискли микроанодда диэтиламино-4-метилгексин-2-ол-4 битта молекуласининг электрооксидланишида электрон донорлик сони ва анод тоқларининг табиати аниқланган;

диэтиламино-4-метилгексин-2-ол-4 эритмаси ёрдамида Pd(II), Ag(I) ва Hg(II) ионларини амперометрик титрлашнинг мақбул шароитлари учун реагент, металллар ионлари концентрацияси, титрланадиган муҳитлар ва фон электролитлари таркиби танланган;

ишлаб чиқилган сувсиз муҳитларда амперометрик титрлаш услубининг сезгирлиги, аниқлиги ва танловчанлиги техноген эритмалар таркибидаги Pd(II), Ag(I), Hg(II) ионларини экстракцион концентрлаш ва ажратиш ёрдамида оширилган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги** олинган натижалар, «киритилди-топилди», «стандарт намуналар», «қўшимчалар қўшиш» каби классик аналитик усуллар, вольтамперометрик, кондуктометрик, потенциометрик ва бошқа замонавий физик-кимёвий усуллар билан тасдиқланган, шунингдек, табиий ва техноген объектларнинг реал намуналари давлат стандарт намуналари билан солиштирилган, математик, статистик

ҳамда квант-механик усулларда қайта ишланган, ишлаб чиқилган услублар саноат корхоналарининг аналитик лабораторияларида синовдан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.**

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти сувсиз ва аралаш муҳитлар, селектив аналитик титрант – ДЭАМГО ёрдамида Pd(II), Ag(I) ва Hg(II) ионларни юқори метрологик тавсифли, сувсиз сирка кислотали муҳитларда кислота-асосли хоссалари ҳар хил бўлган фон электролитларда аниқлаш услуби ишлаб чиқилганлиги ҳамда илмий асосланганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти ишлаб чиқилган амперометрик усуллар ёрдамида ноорганик материаллар (рудалар, қотишмалар, шламлар ва бошқалар) таркибидаги Pd(II), Ag(I) ва Hg(II) ионларини топилишининг қуйи чегараларида юқори аниқлик, танловчанлик ва тезкорлик билан миқдорий таҳлил қилиш имконини беради, шунингдек, турли табиий объектлар ва саноат материаллари таркибидаги Pd(II), Ag(I) ва Hg(II) ионларининг миқдорларини самарали аниқлашга хизмат қилади.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** Табиий ва техноген объектларда палладий(II), кумуш(I) ва симоб(II) ларни диэтиламино-4-метилгексин-2-ол-4 эритмаси билан сувсиз ва аралаш муҳитларда амперометрик титрлаш бўйича олинган натижалар асосида:

симоб(I) нинг миқдорини диэтиламино-4-метилгексин-2-ол-4 эритмаси билан сувсиз ва аралаш муҳитларда амперометрик титрлаб аниқлашнинг ишлаб чиқилган усули «Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖда амалиётда қўлланилган («Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖ нинг 2021 йил 30 ноябрдаги 926/ГК-11-сон маълумотномаси). Натижада ишлаб чиқилган усул табиий ва техноген объектлар таркибидаги симоб(II) нинг микромиқдорини аниқлаш имконини берган;

палладий(II) ва кумуш(I) миқдорларини диэтиламино-4-метилгексин-2-ол-4 ёрдамида сувсиз амперометрик титрлаб аниқлашнинг ишлаб чиқилган усули «Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖда амалиётга жорий этилган («Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖ нинг 2021 йил 27 декабрдаги 1054/ГК-12-сон маълумотномаси). Натижада ишлаб чиқилган усул ёрдамида стандарт намуналар таркибидаги палладий(II) ва кумуш(I) ионлари аниқланишининг қуйи чегарасини бир тартибга камайтириш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Мазкур тадқиқот натижалари 7 та, жумладан 3 та халқаро ва 4 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги.** Диссертация мавзуси бўйича жами 14 та илмий иш чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 7 та илмий мақола, жумладан, 2 та Республика ва 5 та хорижий журналларда илмий мақолалар чоп этилган.

**Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши.** Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 120 бетни ташкил қилади.

## **ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ**

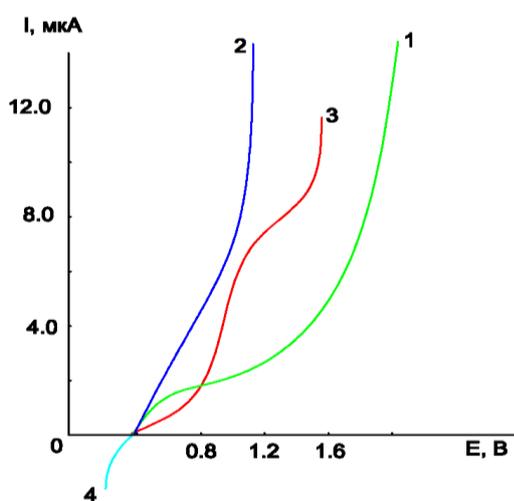
**Кириш** қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти асосланган, тадқиқот мақсади ва вазифалари ҳамда объект ва предметлари тавсифланган, Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияси тараққиётининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари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

Диссертациянинг **«Турли бирикмалар ёрдамида палладий(II), кумуш(I), симоб(II)ни электрохимёвий аниқлаш (адабиётлар шарҳи)»** номли биринчи бобида турли муаллифлар томонидан нодир металлар ва симоб(II)ни хелат ҳосил қилувчи ва бошқа комплексонат эритмалари билан сувсиз ва аралаш муҳитларда аниқлашнинг таклиф қилинган амперометрик усулларни сезгирлиги, аниқлиги, селективлиги, экспресслиги, аниқланадиган миқдорларнинг диапазонида кўра табиий объектлар ва саноат материалларини таркибини назорат қилишнинг усулларига қўйиладиган замонавий талабларга жавоб беради, деб бўлмайди. Шунинг учун нодир металларга ва симобга нисбатан амперометрик титрлаш (АТ) да турли табиий объектларда аниқлаш учун аналитик реагентлар сифатида ишлатиш учун янги маҳсус ва танловчан комплекс ҳосил қилувчи ва бошқа органик ва ноорганик реагентларни синтез қилиш зарурлиги таъкидланган. Бу эса тадқиқот объектини белгилаб беришга амалий ёрдам берди.

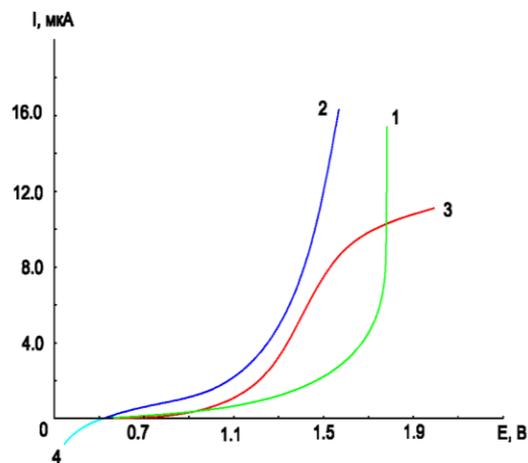
Диссертациянинг **«Палладий(II), кумуш(I) ва симоб(II) ионларини ДЭАМГО эритмаси билан амперометрик аниқлашда қўлланиладиган қурилмалар ва реактивлар, усуллар (тажриба техникаси)»** номли иккинчи бобида органик реагентлар ва уларнинг металлокомплексларини ўрганишда ишлатиладиган аппаратура ва ёрдамчи қурилмалар ҳақида маълумотлар келтирилган. Илмий-тадқиқот ишларини лаборатория шароитларида ва саноат масштабларида самарали ва маҳсулдор ўтказиш учун юқори тозаликдаги реагентларга, эритувчиларга ва тридистилланган ёки деионлашган сувга, аниқланадиган ва бегона металларни стандарт эритмаларига, титрланадиган реагентлар стандарт эритмалари тайёрлаш методларини келтирилган.

Диссертациянинг учинчи **«Сувсиз ва аралаш муҳитларда платинали дискли микроанодда ДЭАМГО ни электрохимёвий табиати»** деб номланган бобида бир ёки иккита қаттиқ индикаторли электродлар билан исталган (сувли, сувсиз, аралаш) муҳитда АТ усулларини ишлаб чиқишда, аниқланадиган ионларнинг ва ишлатиладиган реагентнинг ва унинг комплексини вольтамперометрик табиатини ўзига хос томонлари ўрганилди.

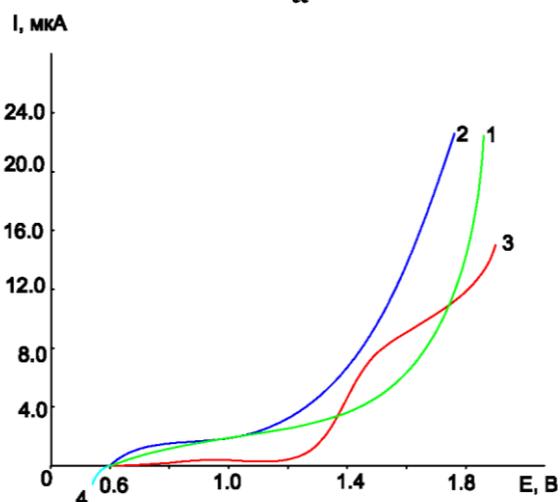
Платинали микродискли электродда протоген эритувчи-сирка кислотада 0,25 М натрий ва калий ацетатлари, перхлорати, литий хлориди ва нитрати фониди ДЭАМГОни электрохимий хоссаларини ўрганган вақтда шу нарса аниқландики, у кўрсатилган фонлар учун: 1,18; 1,17; 1,50; 1,31 ва 1,22 В (1-расм) тенг бўлган яримтўлқин потенциалларига эга бўлган битта анодли тўлқин беради.



а



б



в

**1-расм.** Турли фон электролитларда сирка кислотада ДЭАМГОнинг ( $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л) вольтамперограммалари:  
 а) 0,25М калий ацетат;  
 б) 0,20М литий перхлорат;  
 в) 0,15М литий нитрат;  
 1–фон токи,  
 2–фон токига мослаштирилмаган реагент тўлқини,  
 3–фон токига мослаштирилган реагент тўлқини,  
 4–кислородни қайтарилиш тўлқини.

ДЭАМГО чегаравий токиниг катталиги билан унинг концентрацияси ўртасидаги тўғри пропорционал боғлиқлик ўрганилган сувсиз эритмалар ва фон электролитлар учун  $2 \cdot 10^{-2}$  -  $2 \cdot 10^{-5}$  М концентрациялар оралиғида яхши рия этилади. ДЭАМГО битта молекуласининг оксидланишида электронодонорликнинг сони кулонометрик токни вақтга боғлиқлик графигидан электр токининг миқдорини аниқлаш усули бўйича топилди.

Аниқланган қонуниятлар таҳлил қилинган эритмаларни термостатлаш зарурлигини аниқлаш учун муҳимдир. Барча ўрганилган муҳитда ДЭАМГО платина дискли микроанодда электрооксидланиш жараёни қайтмас эканлиги ва битта электроннинг чиқиши билан кечиши аниқланди (1-жадвал).

**1-жадвал**

Сирка кислотаси ва турли хил табиатли фон электролитларда платина микродискли анодда битта ДЭАМГО молекуласининг оксидланишида иштирок этадиган электронлар сонини аниқлаш натижалари  
( $V_o=80,0$  мл,  $V_k=250$  мл,  $a=12,5$  с/мм,  $b=0,047$  мА/мм)

Эритувчи	Фон электролитнинг табиати ва концентрацияси, моль/л	$S_i$ , мм <sup>2</sup>	E, В	$C_o$ , моль/л	$C_k$ , моль/л	"n"
Сирка кислота	0,25 CH <sub>3</sub> COOK	1009	1,11	0,1809	0,1099	0,97
	0,25 CH <sub>3</sub> COONa	1012	1,20	0,1737	0,1087	0,98
	0,15 LiNO <sub>3</sub>	11405	1,24	0,1431	0,0722	1,01
	0,15 LiCl	12241	1,41	0,1539	0,0804	1,02
	0,20 LiClO <sub>4</sub>	11496	1,52	0,1607	0,0901	1,03

Платинали микроанодда ДЭАМГО электрооксидланишида электродли реакцияда иштирок этадиган электронлар сонини аниқлаш учун ва бу жараёни қайтарлиги ва қайтмаслигини исботи учун кислота-асосли хоссалари турлича бўлган фон электролитларда ва сувсиз протолитик Муҳитда - сирка кислотада унинг вольтампер эгрларининг логарифмик таҳлили қўлланилди (2-жадвал).

**2-жадвал**

Платинали микроанодда сирка кислота муҳитида ДЭАМГО оксидланишининг вольтамперограммаларини логарифмик таҳлиллари натижалари

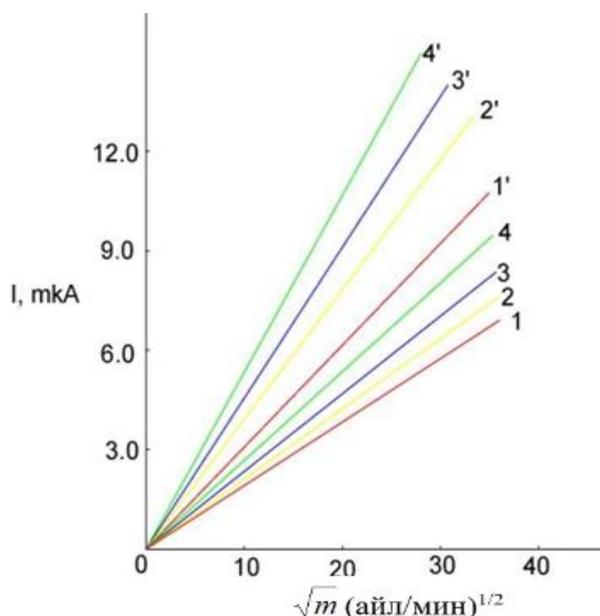
Эритувчи	Фоннинг табиати ва концентрацияси, моль/л	Электроднинг айланиш тезлиги, айл/мин	P	$y=a+Be$ $x_i = -E; y = \lg \frac{I}{I_d - I}$	$E_{1/2}$ , В	$\alpha n$
Сирка кислота	0,25 CH <sub>3</sub> COOK	1085	12	$y=-4,9831+3,2461 \cdot x$	1,10	0,16
	0,25 CH <sub>3</sub> COONa		13	$y=-3,5302+3,0173 \cdot x$	1,19	0,17
	0,15 LiNO <sub>3</sub>		13	$y=-2,7165+2,1732 \cdot x$	1,23	0,12
	0,15 LiCl		11	$y=-3,8882+2,8562 \cdot x$	1,40	0,18
	0,20 LiClO <sub>4</sub>		12	$y=-5,0600+3,5391 \cdot x$	1,51	0,20

Жадвалдан кўриниб турибдики, тўғри чизиқ оғиш бурчагидан топилган электрод реакцияда иштирок этаётган электронлар сони кулонометрик усулда топилган ҳақиқий сонидан анча кичик (1), бу яна бир бор ўрганилган сирка кислотаси муҳитида ДЭАМГО электрооксидланиш жараёнининг қайтмаслигидан дарак беради.

ДЭАМГО оксидланишининг анодли токининг табиатини аниқлаш учун биринчи навбатда деполяризаторнинг чегаравий токининг катталигини дискли микроаноднинг айланишлари сонига боғлиқлигини топиш зарур. 25°Сда ва электроднинг хар хил айланишлари сонидан (380, 725, 1085, 1400

айл/мин) олиб борилган тадқиқотлар шуни кўрсатдики, реагентнинг оксидланишини чегаравий токининг катталиги дискли микроаноднинг айланишлари сонига тўғри пропорционал (расм 2). Бир молекула ДЭАМГО платинали микродискли анодда сирка кислота муҳитида электрооксидланишининг чегаравий токи кучини табиати турлича бўлган фон электролитлар иштирокида электроднинг мин. айланишлари сонининг квадрат илдизига боғлиқ.

Барча тўртта экспериментал нуқталар, электроднинг турли айланишлари сонига жавоб беради, улар координаталар бошидан ўтган тўғри чизиққа яхши жойлашади, бу ДЭАМГОни платина дискли микроанодда электрооксидланишининг чегаравий токининг диффузион характерга эга эканлигини англатади (2-расм).



**2-расм.** ДЭАМГО оксидланиш чегаравий токининг  $\text{CH}_3\text{COOH}$  да  $\sqrt{m}$  (айл/мин)<sup>1/2</sup> га боғлиқлиги. Фон концентрацияси, моль/л: 1, 1' – 0,20 M  $\text{LiNO}_3$ ; 2, 2' – 0,25 M  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ; 3, 3' – 0,20 M  $\text{LiClO}_4$ ; 4, 4' – 0,15 M  $\text{LiCl}$ . Концентрация ДЭАМГО, Моль/л: 1, 2, 3, 4 -  $2 \cdot 10^{-4}$ ; 1', 2', 3', 4' -  $4 \cdot 10^{-4}$ .

**металларни амперометрик аниқлаш усуллари ишлаб чиқиш ва шароитларини оптималлаштириш»** деб номланган бобида  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Ag(I)}$  ва  $\text{Hg(II)}$  ни аралаш муҳитда органик реагентлар ёрдамида аниқлаш усуллари ишлаб чиқиш ва улардан олинган натижалар ҳақида маълумотлар келтирилган.

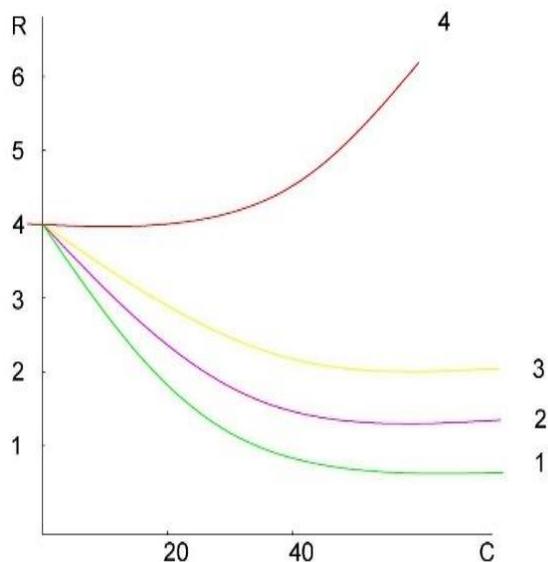
Ўрганилган протолитик муҳитларда инерт эритувчиларнинг концентрациялари 5–70 ҳажм% да бўлади. Олинган маълумотлардан баъзилари 3-расмда келтирилган, уларга кўра хулоса қилиш мумкинки, табиатига кўра хар хил бўлган инерт апротон эритувчиларнинг қўшимчалари барча ўрганиладиган

Битта молекула ДЭАМГО платина микродискли анодда оксидланишининг чегаравий токининг катталигини синалаётган сувсиз сирка кислота эритмаларининг ҳароратига ҳам боғлиқ. Масса алмашинуви тезлиги бўйича ДЭАМГО оксидланишининг топилган анодли токининг чегараси барча ўрганилган фон электролитлари ва ишлатилган протолитик эритувчи  $\text{CH}_3\text{COOH}$  учун ўрнатилди. Ушбу хулоса, шунингдек ҳароратнинг 24 - 40°C оралиғида топилган ва ҳар бир градусга 3,5 - 4,5% бўлган ДЭАМГОнинг чекланган электрооксидланиши чегаравий токининг ҳарорат коэффицентининг топилган ўртача қиймати билан тасдиқланади.

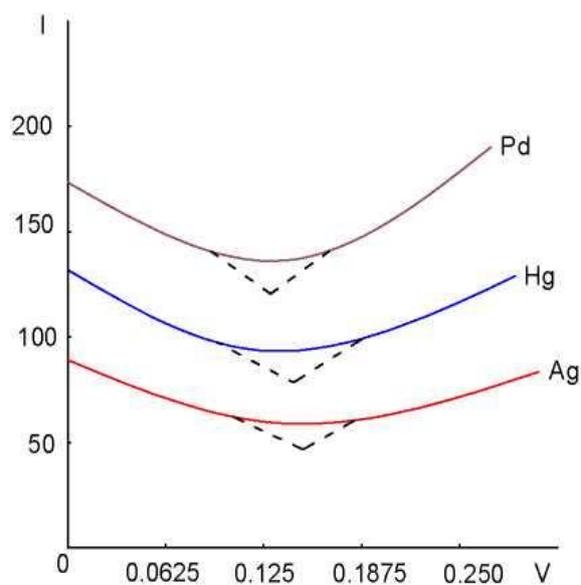
Диссертациянинг туртинчи «ДЭАМГО эритмаси ёрдамида

тизимларнинг электр ўтказувчанлигига адекват таъсир қилмайди. Одатда, сувсиз ва аралаш эритмаларнинг электрохимёси ва физикавий кимёсида ўринли бўлган барча қонуниятлар ва корреляцияларга риоя қилинади.

Ўрганилган инерт эритувчиларни (метилэтилкетондан ташқари) табиати турлича бўлган индифферент тузлар тутган протолитик эритувчига қўшилиши, эритманинг қаршилигини ортишига (электрўтказувчанлигини камайишига) олиб келади, айниқса углерод тўрт хлорид кучли таъсир кўрсатади, хлороформ ва бензол кучсиз.



**3-расм.** Электрўтказувчанликни сирка кислотатада 0,25 М СН<sub>3</sub>СООК фонда инерт эритувчининг табиати ва концентрациясига боғлиқлиги:  
1 – углерод тўрт хлорид;  
2 – хлороформ; 3 – бензол; 4 – метилэтилкетон.



**4-расм.** Палладий(II), кумуш(I), симоб(II)ни ДЭАМГО эритмаси билан 0,25 М калий ацетатни сирка кислотатадаги фонда АТ эгрилари

Экстрактларда ва органик объектларда палладий(II), кумуш(I) ва симоб(II) ионларини иккита индикаторли электродлар билан аниқлашнинг таклиф қилинаётган амперометрик усулнинг имкониятларини ўрнатиш мақсадида титрланадиган эритмага инерт апротонли эритувчиларнинг: ССl<sub>4</sub>, СНСl<sub>3</sub>, С<sub>6</sub>Н<sub>6</sub>, С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub>О ортиб бораётган микдорларини таъсири, металл ионларини ДЭАМГО эритмаси билан титрлаш натижаларига ва шароитларига таъсири ўрганилди. Аниқлашлар аввал оптималлаштирилган шароитларда олиб борилди, лекин фарқ шуки, протолитик эритувчининг бир қисми (сирка кислота) инерт эритувчиларга алмаштирилди (10,0 дан 60 ҳажм%) (3-расм).

Тажрибалар шуни кўрсатадики, бошқа ўрганилган катионлардан фарқ қилиб, палладий(II), кумуш(I) ва симоб(II) катионлари ДЭАМГО эритмалари билан тез титрланади; бунда АТ эгрилари аниқ чиқади, ТСН га яқин соҳада бироз эгилиши кўзатилади. Бошқа сувсиз муҳитдаги каби, сирка кислотатада комплексларнинг ҳосил бўлиш даражаси лионий ионларини концентрацияларини ортиши билан камаяди (водороднинг сольватланган

ионлари– $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ ), бу ўрганилган металлнинг ионларини титриметрик аниқлашларини танловчанлигини эритманинг кислоталилигини бошқариш орқали осонлик билан бошқариш мумкин (4-расм).

Аниқланган таъсир эритувчилар аралашмасидан фойдаланилганда янада яққол намоён бўлади. Сирка кислотаси муҳитида жуда мустаҳкам комплекслар ҳосил қиладиган асл металллар ва симоб ионларининг АТ эгри чизиқларида силлиқ айланасимон соҳаларнинг кенгайиши, калий ацетатнинг концентрациялари 0,5М бўлган ўрганилаётган аралаш муҳит учун ўринли бўлиб, у э.н.га катта таъсир кўрсатмайди.

0,6М дан катта миқдордаги фон титрлашнинг эгри чизиқларини аниқлиги камайиб кетиши ТСН топишнинг график усулидан фойдаланишга имкон бермайди (3-жадвал).

### 3-жадвал

Кумуш(І)нинг турли миқдорларини 0,1М ДЭАМГО эритмаси билан АТ натижалари ( $\Delta E = 0,75 \text{ В}$ )

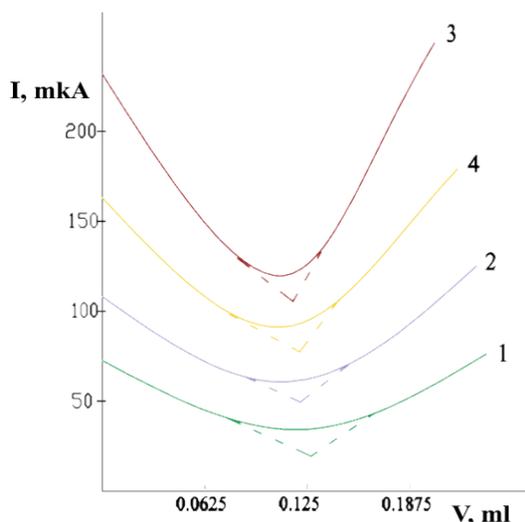
Фоннинг табиати ва концентрацияси	Кирилди Ag(I), мкг	Топилди Ag(I), мкг ( $P=0,95; \bar{x} \pm \Delta X$ )	n	S	S <sub>r</sub>
1,02 М $\text{CH}_3\text{COOK}$	2,12	2,09±0,27	4	0,17	0,081
	5,04	5,10±0,57	3	0,23	0,045
	40,32	40,78±1,12	3	0,45	0,011
1,22 М $\text{CH}_3\text{COONa}$	8,60	8,52±0,47	3	0,19	0,022
	12,59	12,43±0,60	4	0,38	0,031
	34,45	34,58±0,56	4	0,35	0,010
0,94 М $\text{LiClO}_4$	10,72	10,76±0,24	3	0,10	0,009
	15,70	15,68±0,15	3	0,06	0,004
	62,83	62,90±0,21	4	0,13	0,002

Литий нитратнинг турли хил концентрацияларини эгри чизиқнинг тўғри чизиқли бўлаги соҳасига ва ўнг шохчасининг қиялигига таъсир этиш тавсифи литий нитратнинг кичик концентрацияларида соҳаларида намоён бўлади. Бу литий нитратни диссоциланишини юқори даражаси билан изоҳланади, унга кўра титрланадиган эритмани ом қаршилиги унинг концентрациясини камайиши билан ортиб боради (5-расм).

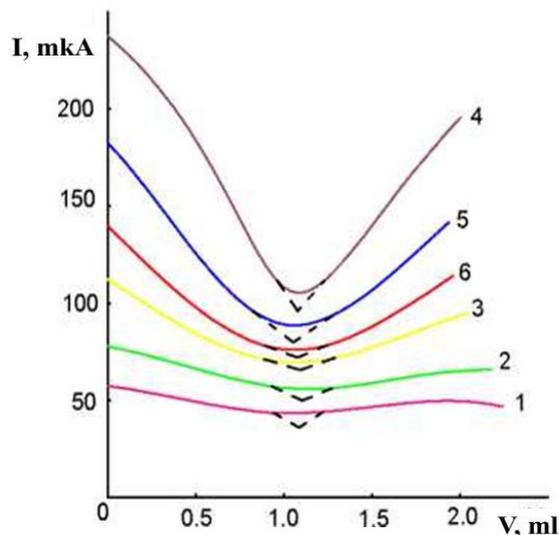
Металл ионларини сувнинг ўзгарувчан миқдорлари иштирокида титрлаш, айнан шу элементларни уларнинг индивидуал эритмаларида АТ каби ўтказилди, фақат сирка кислотанинг бир қисми сувга алмаштирилди. Тажрибалар шуни кўрсатадики, титрлаш эгри чизигининг ҳажмлар ўқиға оғиши сувнинг миқдорини 5,0 дан 26 ҳажм%гача бўлган қийматларда ҳам деярли ўзгарди (расм б).

Хлорат кислотанинг турли концентрацияларини ДЭАМГО билан кучсиз комплекслар ҳосил қиладиган палладий(ІІ), кумуш(І), симоб(ІІ)ларни сувсиз

муҳитларда титрлашга таъсирини батафсил ўргандик: сирка кислотаси ва уни 50 ҳажм% хлороформ билан аралашмаси, 30 ҳажм% бензол, 25 ҳажм% углерод тўртхлорид, 20 ҳажм% гексан. Хлорат кислотанинг турли миқдорлари иштирокида титрлашлар қуйидаги мақбул шароитларда олиб борилди: фон электролит сифатида 0,20М литий перхлорат олинди, электродлардаги кучланиш 0,95 В ни ташкил қилди. Хлорат кислотанинг концентрацияси 0–0,20 М оралиқда олинди, олинган натижаларга кўра улар нисбатан аниқ.



**5-расм.**  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ва  $\text{CHCl}_3$  (1:1) аралашмада  $\text{LiNO}_3$  турли концентрациялари иштирокида ДЭАМГО эритмаси билан  $\text{Hg(II)}$  АТ эгри чизиқлари.  $\text{LiNO}_3$  миқдори, Моль/л: 1 – 0,031; 2 – 0,062; 3 – 0,125; 4 – 0,250



**6-расм.** Сув миқдорларининг кумуш(I) ни сирка кислотада ДЭАМГО эритмаси билан титрлаш эгриларини шаклига таъсири фон 0,20 М  $\text{CH}_3\text{COOK}$  Сув миқдори, ҳажм. %: 1 – 60,0; 2 – 50,0; 3 – 40,0; 4 – 0; 5 – 20,0; 6 – 25,0

#### 4-жадвал

53,20 мкг Палладий(II)ни 0,25М калий ацетат фонида ДЭАМГО эритмаси билан бегона катионлар иштирокида сирка кислотада АТ натижалари ( $\Delta E = 0,75 \text{ В}$ )

Бегона катион, "М"	$\frac{[M]}{[Pd^{2+}]}$	Топилди $\text{Pd(II)}$ , мкг ( $P = 0,95; \bar{x} \pm \Delta X$ )	n	S	$S_r$
Никель(II)	1400	53,45±0,74	5	0,60	0,011
Мис(II)	1200	54,10±0,65	5	0,52	0,010
Кадмий(II)	800	54,30±1,35	4	0,85	0,016
Рух(II)	1400	53,28±1,43	4	0,90	0,017
Кобальт(II)	1500	52,80±1,03	4	0,65	0,012
Темир(III)	1100	53,62±1,19	5	0,96	0,018
Марганец(II)	900	53,18±1,14	4	0,72	0,014
Қалай(II)	1200	54,05±1,08	4	0,68	0,012

Асл металллар ва симобни микрограмм миқдорларини юқорида кўрсатилган сувсиз муҳитларда титрлашнинг статистик ишлов берилган натижалари, уларнинг юқори даражада қайта тикланувчанлиги ва тўғрилигидан далолат беради. Металлларнинг топилган миқдорлари уларни киритилган миқдорларига мос келади ва бирор бир ҳолатда ишонч интервалдан ташқарига чиқмайди, бу эса яна бир марта ишлаб чиқилган усулларни нисбий стандарт четланиш 0,008 дан ошмаганда аниқлигидан далолат беради.

Таҷрибалар шуни кўрсатдики, темир(II), кўрғошин(II), индий(III), скандий(II), осмий, иридий, родий, рутений исталган миқдорларида ўрганилган металлларни ДЭАМГО эритмаси билан титрлашга ҳалақит бермайди. Кўпгина оғир металллар титрлашга ҳалақит бермаганлиги туфайли, мисол тариқасида 4-жадвалда Pd(II)ни ДЭАМГО эритмаси билан турли бегона катионлар иштирокида аниқлаш бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг бешинчи «Палладий(II), кумуш(I) ва симоб(II)ни аниқлашнинг ишлаб чиқилган амперометрик усулларини аналитик қўлланилиши» деб номланган бобида тадқиқот давомида аниқланган хусусиятлар ва фон электролитлар, инерт эритувчилар, кислоталар ва бошқа омилларнинг табиати ва концентрациясини палладий(II), кумуш(I) ва симоб(II) ни ДЭАМГО эритмаси билан АТ натижаларига, эгри чизик шаклига таъсири, жуда кўп миқдордаги бегона металл ионлари ва ҳалақит берадиган комплексонатлар иштирокида уларни аниқлаш имконияти борлигини тахмин қилишга асос берди. Бу тахминларни амалга ошиши учун 4-бўлимда бегона катионларни, ҳалақит берадиган анионлар ва комплексловчи бирикмаларни металл ионларини титрлаш эгри чизиклари шаклига ва натижаларига таъсири ўрганилди.

#### 5-жадвал

Палладий(II), кумуш(I) ва симоб(II)ни сирка кислотада ДЭАМГО эритмаси билан сирка кислотада 0,25М калий ацетат фонида модель аралашмаларда АТ натижалари

Таҳлил қилинадиган аралашма таркиби, мкг	Топилди Me, мкг (P=0,95; $\bar{x} \pm \Delta X$ )	N	S	S <sub>r</sub>
Pd(26,60)+Ir(4,76)	26,65±0,60	5	0,48	0,018
Pd(26,60)+Rh(0,68)+Pt(0,74)	26,52±0,51	4	0,32	0,012
Pd(79,80)+ Bi(10,45)+Ru(6,51)	80,76±1,27	4	0,80	0,010
Pd(79,80)+Ru(50,14)+Ni(48,60)+Co(72,35)+Cu(96,50)	80,48±0,93	5	0,75	0,009
Pd(106,40)+Cu(62,48)+Cd(114,54)+Bi(36,71)+ Rh(12,38)+Ru(2,44)	107,35±1,46	4	0,92	0,009
Pd(106,40)+ Bi(1,56)+Rh(0,48)+Ru(0,68)+Pt(0,95)	105,84±1,34	5	1,08	0,010

### 5-жадвалнинг давоми

Таҳлил қилинадиган аралашма таркиби, мкг	Топилди Me, мкг (P=0,95; $\bar{x} \pm \Delta X$ )	N	S	S <sub>r</sub>
Ag(13,47)+Co(27,43)+ Bi(8,14)+In(20,82)	13,05±0,29	4	0,18	0,014
Ag(26,94)+Ru(16,35)+Ir(21,47)+Co(14,55)+Y(10,77)	27,33±0,35	4	0,22	0,008
Ag(40,41)+Bi(50,41)+Ni(16,64)+Co(18,20)+Si(5,49)+Mn(7,34)	40,01±0,43	5	0,35	0,009
Ag(53,88)+Cd(80,14)+Te(5,90)+Sr(3,26)+In(4,70)+Se(20,75)	54,21±0,51	5	0,41	0,007
Hg(25,07)+Sc(4,85)	25,42±0,40	5	0,32	0,012
Hg(25,07)+Mg(20,55)	24,65±0,45	4	0,28	0,011
Hg(50,14)+Cd(35,62)+Ir(10,58)	50,51±0,72	4	0,45	0,009
Hg(50,14)+Pt(6,45)+Ni(28,50)	49,85±0,66	5	0,53	0,011
Hg(75,21)+ Bi(10,45)+ Al(144,57)	75,96±0,56	5	0,45	0,006
Hg(75,21)+Zn(150,40)+Sc(16,55)+Ga(2,75)	74,71±0,83	5	0,67	0,009

Амалий жиҳатдан электроаналитик кимё металл ионларини экстрактларда аниқлаш экспресслигини анчага оширадиган экстракцион амперометрик титрлаш усулининг муаммоларини ҳал этишга ёрдам беради. Экстрактлар элементларни экстракцион ажратиш ёки концентралаш ёрдамида ёки сувда эримайдиган органик материалларда олинади.

### 6-жадвал

Симоб(II), кумуш(I)ни ДЭАМГО эритмаси билан сунъий аралашмаларда 0,25М калий ацетат ва 0,20М литий перхлоратни сирка кислотадаги фониди АТ натижалари ( $\Delta E=0,15$  В ва 0,95 В)

Титрланадиган металлни табиати ва миқдори, мкг	ТСН индикацияси усули	Топилди Me, мкг (P=0,95; $\bar{x} \pm \Delta X$ )	n	S	S <sub>r</sub>
Hg(100,29)+Al (7,60)+Sm(1,80)+Mg(18,65)	симоб(II)ни қайтарилиш токи бўйича	100,45±0,60	5	0,48	0,005
Hg(100,29)+ Ni(60,76)+Pb(22,15)		101,12±0,86	4	0,54	0,005
Hg(50,14)+Nb(65,12)+Sc(43,18)+Cd(30,52)	ДЭАМГО оксидланиш токи бўйича	50,02±0,46	4	0,29	0,006
Hg(50,14)+Ca(15,70)+Co(44,82)+Yb(19,65)		50,24±0,60	4	0,38	0,008
Hg(50,14)+Pt(31,12)+Sm(18,50)		50,18±0,33	5	0,27	0,005
Ag(26,96)+ Al(45,90)+Bi(60,38)	Кумуш(I)ни қайтарилиш токи бўйича	26,90±0,49	4	0,31	0,012
Ag(26,96)+Mg(40,54)+Pt(25,60)+Ir(85,15)		27,08±0,35	5	0,28	0,010
Ag(26,96)+Tl(90,11)+Nb(42,33)+Ru(80,05)	ДЭАМГО оксидланиш токи бўйича	26,81±0,45	5	0,36	0,013
Ag(26,96)+Y(61,74)+ Rh(82,56)+Sr(90,27)		27,14±0,52	4	0,33	0,012
Ag(26,96)+Sn(44,12)+Ca(36,28)+Nd(51,18)		26,75±0,51	5	0,41	0,015

Палладий(II), кумуш(I) ва симоб(II)ни сувли ва аралаш муҳитларда ДЭАМГО эритмаси билан АТнинг юқорида кўрсатилган афзалликлари махсус қотишмалар, рудалар, заргарлик махсулотлари ва металлургия соҳасининг баъзи бир бошқа материалларини таҳлилида амалда қўлланилди.

### 7-жадвал

Реал объектлардаги палладий(II) ва кумуш(I)ни амперометрик титрлаш натижалари

Таҳлил қилинадиган материал	Металларни паспорт бўйича миқдори, масс. %	Топилди Me, масс. % ( $P=0,95; \bar{x} \pm \Delta X$ )	n	S	S <sub>r</sub>
Бойитилган шлам	Pd(2,27)	2,27±0,12	5	0,097	0,043
	Ag(13,81)	13,76±0,10	4	0,063	0,004
Бойитилган шлам	Pd(1,08)	1,09±0,07	4	0,046	0,042
	Ag(10,82)	10,91±0,19	3	0,078	0,007
Бойитилган шлам	Pd(3,26)	3,20±0,06	5	0,049	0,015
	Ag(5,16)	5,28±0,12	4	0,076	0,014
Дум (қолдик)ХО-1-92	Pd(0,43)	0,46±0,10	4	0,067	0,145
Қотишма ПСП-1-82	Ag(0,83)	0,84±0,05	5	0,039	0,046

Палладий(II) ва кумуш(I)ни реал объектларда ДЭАМГО эритмаси билан аниқлашнинг олинган натижаларидан баъзилари 7-жадвалда келтирилган. Олинган натижалар манбаларда келтирилган усулларга кўра статистик қайта ишланди. Реал объектларнинг таҳлили натижаларига кўра, палладий(II) ва кумуш(I)ни ишлаб чиқилган амперометрик усулда аниқланган ва  $t_{0,95}$  бўйича текширилганда топилган миқдорлари қийматлари ўртасидаги тизимли фарқ аниқланмаган, бу олинган натижаларни тўғрилиги ва қайта тикланувчанлиги тўғрисида гувоҳлик беради.

### ХУЛОСАЛАР

1. Pd(II), Ag(I) va Hg(II) ионларининг микромиқдорларини уларнинг индивидуал, бинар, учламчи ва мураккаб эритмалари таркибидан диэтиламино-4-метилгексин-2-ол-4 эритмаси билан сувсиз муҳитларда амперометрик титрлаш шароитлари услуби ишлаб чиқилди ва мақбул шароит сифатида палладий(II) иони учун барча ўрганилган муҳитларда ва фон электролитларда; кумуш(I)иони учун ацетатли, хлоридли, нитратли фон электролитларда ( $LiClO_4 + HClO_4$  дан ташқари); симоб(II) иони учун ацетатли ва нитратли фон электролитларда амперометрик титрлаш таклиф этилди.

2. Платинали микродискли анодда диэтиламино-4-метилгексин-2-ол-4 ва унинг металлкомплексларини вольтамперометрик табиати аниқланди ва уни турли металл ионлари учун аналитик сигнал сифатида қўллаш тавсия

этилди, шунингдек, унинг оксидланиш яримтўлқин потенциали фон ва сувсиз муҳитларнинг табиати ва концентрациясига боғлиқ ҳолда 0,65 – 1,25В соҳада ётиши кўрсатиб берилди.

3. Pd(II), Ag(I) ва Hg(II) ионларининг микдорларини сувсиз муҳитда диэтиламино-4-метилгексин-2-ол-4 ёрдамида амперометрик титрлашда реагентнинг платина дискли микроанодда электроксидланиши табиатига кўра қайтмас ва диффузион бўлган чегаравий анодли токнинг бир электронни бериши билан бориши ҳамда бу ток  $1 \cdot 10^{-2}$  -  $1 \cdot 10^{-5}$  М соҳада деполаризаторнинг концентрациясига тўғри чизиқли боғлиқликда бўлиши исботланди.

4. Pd(II), Ag(I) ва Hg(II) ни диэтиламино-4-метилгексин-2-ол-4 эритмаси ёрдамида индивидуал, иккиламчи, учламчи эритмалари таркибидан ҳамда реал табиий объектлар таркибига тақлид қилувчи мураккаброқ модели аралашмалардан аниқлаш учун ишлаб чиқилган амперометрик услублар метрологик баҳоланди ва нисбий стандарт четланиши 0,008, металл ионлари концентрациялари топилишининг қуйи чегаралари: Pd(II) -5 мкг/л, Hg-12 мкг/л ва Ag-9 мкг/л бўлиши аниқланди.

5. Турли объектлар таҳлилида палладий, кумуш ва симобни аниқлашнинг ишлаб чиқилган амперометрик титрлаш услублари Муборак газни қайта ишлаш корхонасида оқова сувлар таркибидаги металл ионларининг микромикдорларини аниқлашда қўллашга тавсия этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD 30/03.04.2022.К.78.05  
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ  
ТЕРМЕЗСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

---

**КАРШИНСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА**

**САФАРОВА ГУЛЖАХОН ЭШТЕМИРОВА**

**БЕЗВОДНОЕ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ,  
СЕРЕБРА И РТУТИ С РАСТВОРОМ  
ДИЭТИЛАМИНО-4-МЕТИЛГЕКСИНА-2-ОЛА-4**

**02.00.02 – Аналитическая химия**

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

**Термиз – 2023**

Тема докторской диссертации (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан под номером В2023.1.PhD/К412.

Диссертация выполнена в Каршинском инженерно-экономическом институте и Национальном университете Узбекистан

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

Научный руководитель:	Сманова Зулайхо Асаналиевна Доктор химических наук, профессор
Официальные оппоненты:	Султонов Марат Мирзаевич Доктор химических наук, профессор Абдурахманов Илхом Эргашбоевич Доктор химических наук, доцент
Ведущая организация:	Ташкентский фармацевтический институт

Защита диссертации состоится «17» 06 2023 г. в «10<sup>00</sup>» часов на заседании разового научного совета на основе научного совета PhD.03/30.04.2022.К.78.05 при Термезском государственном университете по адресу: 190111, Сурхандарьинская 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 №\_\_\_\_, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (190111, 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 № от «1» 02.06 2023 г.).



**З.З.Яхшиева**  
Председатель научного совета  
по присуждению ученых  
степеней, д.х.н., проф.

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

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

## **ВВЕДЕНИЕ (аннотация к докторской (PhD) диссертации по философии)**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В мире в настоящее время методы электрохимического титрования широко применяются для определения количества ионов цветных и редких металлов в различных природных и техногенных объектах. В соответствии с этим, важное значение имеют синтез новых комплексообразующих органических реагентов, определение их электрохимических, физико-химических, кислотно-основных свойств, большого количества синтезированных органических реагентов для разработки селективных, быстрых, методов электрохимического определения цветных и редких ионов металлов в виде внутренних комплексных соединений, получения новых производных с ценными аналитическими свойствами, отбор из них наиболее подходящих для аналитического метода и расширения области их применения в аналитических методах.

В мире ведутся научно-исследовательские работы, направленные на разработку электрохимических методов определения (выявления) ионов цветных и редких металлов. В связи с этим при определении ионов цветных и редких металлов в составе сточных вод производственных предприятий, природных и техногенных объектов отдельное внимание уделяется синтезу комплексообразующих органических реагентов, определению кислотно-основных свойств синтезированных органических реагентов в безводных и смешанных средах, с помощью комплексных соединений ионов цветных и редких металлов, а также разработке электрохимических методов контроля мельчайших количеств ионов металлов.

В нашей стране химическая промышленность достигла определенных результатов в направлении производства новых видов материалов, в частности, осуществляется широкий ряд мероприятий в области 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 путём применения инновационных технологий. В Стратегии развития<sup>1</sup> Республики Узбекистан обозначены актуальные задачи, направленные на то, чтобы «на основе глубокой переработки местного сырья ускорить выпуск готовой продукции с высокой добавленной стоимостью, качественно изменить виды новой продукции и технологий». Для решения этих задач в связи с широким применением в химической промышленности и народном хозяйстве нашей республики таких металлов, как золото, медь и ртуть, важное значение имеет создание селективных, эффективных, быстрых и дешевых «гибридных» методов их определения в составе промышленных отходов и сточных вод.

---

<sup>1</sup> Указ Президента Республики Узбекистан № УП-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы»

Данная диссертационная работа служит для реализации задач, предусмотренных 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», Указ Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года № УП-60 «О стратегии развития нового Узбекистана на 2022 — 2026 годы», Постановление Президента Республики Узбекистан от 14 марта 2017 года № ПП-2831 «О дополнительных мерах по повышению эффективности проектных работ в базовых отраслях экономики, Постановление Президента Республики Узбекистан от 3 апреля 2019 года № ПП-4265 «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», Постановление Президента Республики Узбекистан от 29 сентября 2020 года № ПП-4845 «О мерах по дальнейшему совершенствованию системы управления деятельностью в сфере обращения с бытовыми и строительными отходами» и в других нормативных правовых актах, связанных с этой деятельностью.

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики.** Данная исследовательская работа выполнена в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Республики VII. "Химические технологии и нанотехнологии".

**Степень изученности проблемы.** Хотя сегодня в мире разработан ряд электрохимических методов, позволяющих определять ионы палладия, серебра, ртути и других металлов в сложных смесях, чувствительность этих методов составляет  $10^{-5}$  мкг. Так как в составе природных и техногенных объектов, в сточных водах производственных предприятий количества металлов находится в пределах  $10^{-6}$ - $10^{-9}$  мкг, первоначально их необходимо разделить с использованием избирательно действующих органических реагентов, концентрировать и идентифицировать быстрыми, чувствительными электрохимическими методами.

В этом направлении, т.е. определением редких металлов электрохимическими методами работали S.Kiss, H.L.Kies, M.F.Guerra, R.Freddi, B.H.Stuart, G.S.Deshmukh, G.G.Bombi, D.Singh, G.Facsko, B.C.Bera, K.Kalcher, B.K.Puri, R.V.Krishna, L.Bark., A.L.Rao, Ю.А.Золотов, Л.П.Гурьева, Р.Ф.Саввин, С.Б.Цизин, Г.И.Моросанова, З.Житейко, B.Sajad, S.Z.Shoursheini, Е.И.Темердашев. А.S.Fisher, А.Н.Смагунова, А.М.Демкин, В.И.Широкова, P.S.Goodall, P.Jalas разработали методы рентгеноспектрального анализа, методы были применены для экспресс-анализа сплавов редких металлов.

В нашей Республике Ш.Т.Талипов, В.А.Хадеев, А.К.Жданов, А.М.Геворгян и Т.К. Хамракулов проводили научные исследования по разработке методов инверсионной вольтамперометрии, методы электрохимического анализа, включая электрохимическое концентрирование были разработаны Х.Т.Шариповым и Р.Х.Джиянбоевой, Н.Т.Туробовым. Научные работы А.М.Насимова, Э.Абдурахманова, О.Ф.Файзуллаева, Д.М.Аронбаева, С.Д.Аронбаева, Х.Х.Тураева, З.А.Смановой,

Н.Кутлимуровой и Х.Б. Рахматова направлены на разработку электрохимических методов быстрого обнаружения ионов металлов. Вся эта работа показывает, что чрезвычайно важно проводить прикладные исследования для их применения в экологических и аналитических целях при идентификации ионов цветных и редких металлов электрохимическими методами.

**Связь темы диссертации с исследовательскими планами высшего учебного заведения, в котором выполнялась диссертация.** Диссертационное исследование выполнено в рамках фундаментального проекта Каршинского Инженерно-экономического института и прикладного проекта Национального университета Узбекистана Ф.22.7 "Синтез селективных органических реагентов" (2012-2016 гг.) и А.12.53 "Иммобилизованные реагенты на полимерных носителях при разработке фотометрических и сорбционно-фотометрических методов обнаружения экотоксикантов в объектах окружающей среды" (2015-2017 гг.).

**Целью исследования** является разработка методов амперометрического титрования в безводной и смешанной средах раствором диэтиламино-4-метилгексин-2-ола-4 ионов палладия(II), серебра(I) и ртути(II) в составе природных объектах и промышленных материалах.

**Задачи исследования:**

установление оптимальных условий для определения методом амперометрического титрования (АТ) диэтиламино-4-метилгексин-2-ола-4 (ДЭАМГО) и его комплексных соединений, образованных ионами Pd(II), Ag(I) и Hg(II);

определение характера анодных токов синтезированных органических реагентов в микроаноде на платиновом диске;

определение влияния различных факторов на результаты амперометрического титрования ионов палладия(II), серебра(I), ртути(II) раствором диэтиламино-4-метилгексин-2-ола-4;

поиск оптимальных условий для определения комплексных соединений, образованных ионами палладия(II), серебра(I), ртути(II) с раствором диэтиламино-4-метилгексин-2-ола-4, разработка амперометрических методов, исключающих мешающие ионы;

применение разработанных методик при анализе индивидуальных, бинарных, третичных и сложных модельных смесей, сточных вод, руды, шлака и сплавов различной природы.

В качестве **объекта исследования** были взяты стандартные образцы стали и сплавов, концентраты, отходы промышленных предприятий, ионы палладия(II), серебра(I), ртути(II) в составе сточных вод, минеральные руды различных типов.

**Предметом исследования** явились процессы амперометрического титрования микроколичеств ионов палладия(II), серебра(I), ртути(II) в различных объектах с использованием диэтиламино-4-метилгексин-2-ола-4.

**Методы исследования.** Были использованы современные электрохимические методы, такие как амперометрия (с одним и двумя

индикаторными электродами), вольтамперометрия, полярография, кулонометрия, потенциометрия, кондуктометрия, а также математические, статистические и квантово-химические методы расчета полученных результатов.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

разработан вольтамперметрический метод электроокисления диэтиламино-4-метилгексин-2-ола-4 и его комплексов с ионами Pd(II), Ag(I) и Hg(II) на вращающемся платиновом микродисковом аноде в безводной и смешанной средах;

найжены оптимальные условия для амперометрического титрования ионов Pd(II), Ag(I) и Hg(II) раствором диэтиламино-4-метилгексин-2-ола-4, и было обнаружено, что различные факторы влияют на форму кривой и результаты титрования;

определены количества ионов Pd(II), Ag(I), Hg(II) в средах уксусной кислоты и ее смеси с 50 об.% хлороформа, 30 об.% бензола, 25 об.% четыреххлористого углерода, 20 об.% гексана методом амперометрического титрования, в качестве фонового электролита использовали 0,20 М перхлората лития и напряжение на электродах составил 0,95 В;

разработаны методы количественного анализа, использующие амперометрическое титрование микроколичеств ионов Pd(II), Ag(I) и Hg(II) из состава индивидуальных, бинарных, третичных и сложных растворов раствором диэтиламино-4-метилгексин-2-ола-4 с относительным стандартным отклонением не более 0,008 и обоснованы их статистические показатели;

**Практические результаты исследования** включают:

определены вольтамперметрические свойства диэтиламино-4-метилгексин-2-ола-4 и его комплексов Pd(II), Ag(I) и Hg(II) в их смесях с безводной уксусной кислотой и инертными растворителями в фоновых электролитах с различными кислотно-щелочными свойствами в платиновом дисковом микроаноме;

определено количество донорных электронов электроокисления одной молекулы диэтиламино-4-метилгексин-2-ола-4 и природа анодных токов на фонах различной природы и на платиновом дисковом микроаноме;

отобран состав реагентов, концентрации ионов металлов, титрированных условий и фоновых электролитов для соответствующих условий амперометрического титрования ионов Pd(II), Ag(I) и Hg(II) с помощью растворов диэтиламино-4-метилгексин-2-ола-4;

повышены чувствительность, точность и селективность метода амперометрического титрования в разработанных неводных средах путем экстракционного концентрирования и разделения ионов Pd(II), Ag(I), Hg(II) в техногенных растворах.

**Достоверность результатов исследования** была подтверждена полученными результатами классических аналитических методов, такими как "введено-найденно", "стандартные образцы", "добавление добавок", вольтамперметрических, кондуктометрических, потенциометрических и

других современных физико-химических методов, а также сравнением реальных образцов природных и техногенных объектов с образцами государственного стандарта, обработанными математическими, статистическими и квантово-механическими методами, разработанные методы были апробированы в аналитических лабораториях промышленных предприятий.

#### **Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Научная значимость результатов исследования объясняется тем, что разработан и научно обоснован метод определения ионов Pd(II), Ag(I) и Hg(II) с помощью ДЭАМГО в фоновых электролитах с различными кислотно-щелочными свойствами, высокометрологически охарактеризованных безводных уксуснокислых средах с использованием безводных и смешанных сред.

Практическая значимость результатов исследования позволяет проводить количественный анализ ионов Pd(II), Ag(I) и Hg(II) в неорганических материалах (рудах, сплавах, шлаках и т.д.) с высокой точностью, селективностью и скоростью при нижних пределах обнаружения, а также служит для эффективного определения количества ионов Pd(II), Ag(I) и Hg(II) в составе различных природных объектов и промышленных материалах.

**Внедрение результатов исследования.** На основании результатов, полученных при амперометрическом титровании палладия(II), серебра(I) и ртути(II) в природных и искусственных объектах раствором диэтиламино-4-метилгексин-2-ола-4 в безводной и смешанной средах:

разработанный способ определения количества ртути(I) методом амперометрического титрования в безводной и смешанной средах раствором диэтиламино-4-метилгексин-2-ола-4 применен на практике в ООО "Мубарекского газоперерабатывающего завода" (Справка № 926/ГК-11 от 30 ноября 2021 г. ООО "МГПЗ"). Полученный метод позволил определить микроколичества ртути(II) в составе природных и техногенных объектов;

разработанный метод определения количеств палладия(II) и серебра(I) методом безводного амперометрического титрования с использованием диэтиламино-4-метилгексин-2-ола-4 был внедрен в практику ООО "Мубарекского газоперерабатывающего завода" (Справка 1054/ГК-12 от 27 декабря 2021 года ООО "МГПЗ"). Полученный метод позволил снизить нижний предел обнаружения ионов палладия(II) и серебра(I) в стандартных образцах на один порядок.

**Апробация результатов исследования.** Результаты этого исследования были доложены и обсуждены на 7 научно-практических конференциях, в том числе 3 международных и 4 республиканских.

**Публикация результатов исследования.** Всего по теме диссертации опубликовано всего 14 научных работ, из которых 7 научных статей опубликованы в научных изданиях, в том числе 2 в республиканских и 5 в зарубежных журналах, рекомендованныз Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций доктора философии (PhD).

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из вводной части, пяти глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации составляет 120 страниц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Во вводной части** обосновывается актуальность и необходимость темы диссертации с учетом целей и задач исследования, указывается описание объектов и предметов, соответствие приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики Узбекистан, научная новизна и практические результаты диссертации. описаны теоретические и практические результаты исследования,

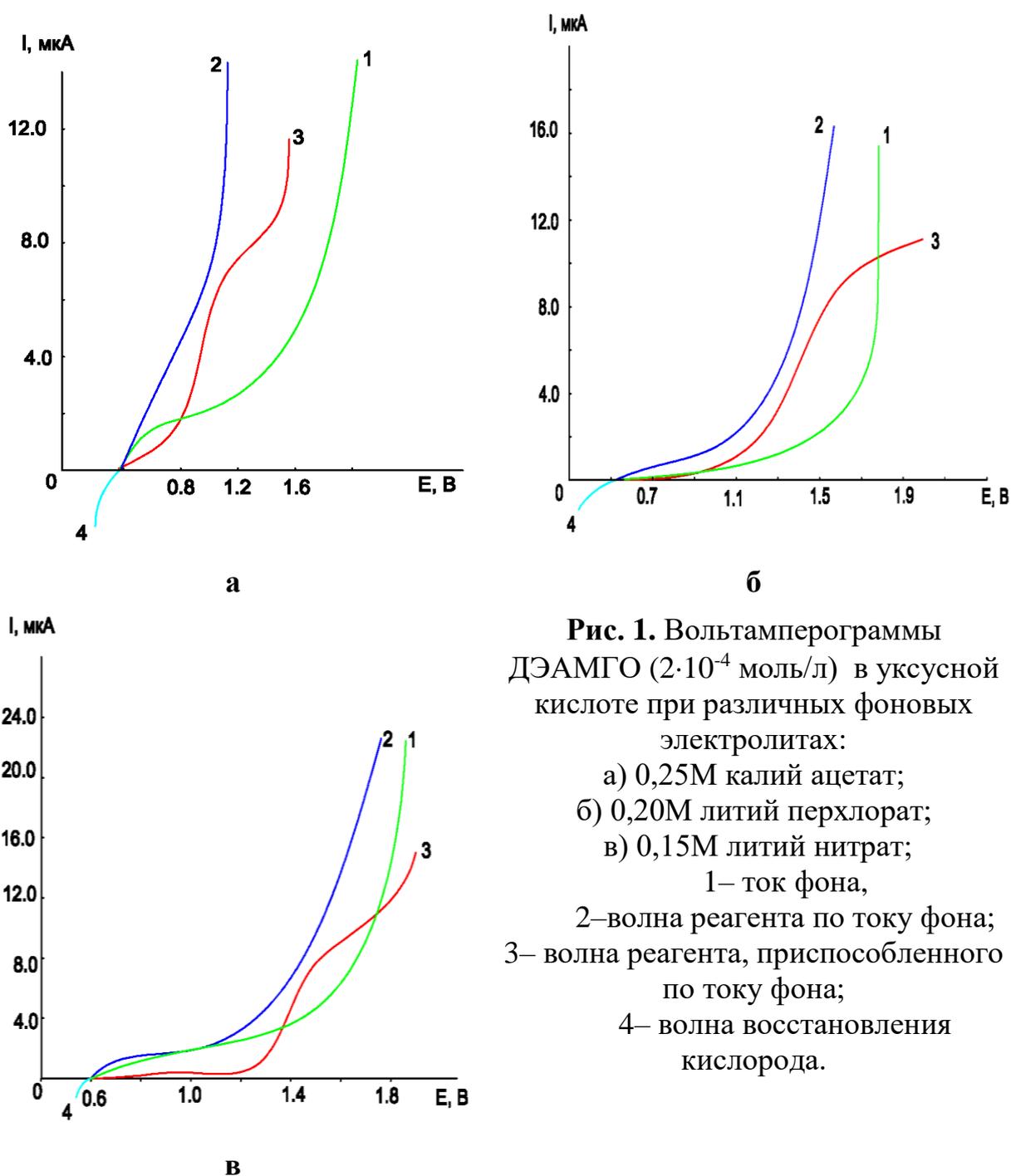
В первой главе диссертации, озаглавленной **«Электрохимическое определение палладия(II), серебра(I), ртути(II) с использованием различных соединений»**, нельзя сказать, что предложенный различными авторами амперометрический метод определения редких металлов и ртути(II) в безводных и смешанных средах с хелатообразующими и другими комплексонатами, не отвечает современным требованиям, предъявляемым методам контроля природных объектов и промышленных предприятий с точки зрения чувствительности, точности, селективности, выразительности, диапазона определяемых величин. Подчеркивается, что для АТ редких металлов и ртути в природных объектах в качестве аналитических реагентов необходимо синтезировать новые специальные и селективные комплексообразующие и другие органические и неорганические реагенты. Это оказало практическую помощь при определении объекта исследования.

Во второй главе диссертации под названием **«Приборы и реагенты, используемые для амперометрического определения ионов палладия(II), серебра(I) и ртути(II) раствором ДЭАМГО, методы (экспериментальные методы)»** представлены данные об аппаратуре и вспомогательных устройствах, используемых при исследовании органических реагентов и их металлокомплексов. В данной главе приведены методы приготовления стандартных растворов реагентов высокой чистоты, растворителей и тридистилизованной или деионизированной воды, стандартных растворов идентифицируемых и посторонних металлов, стандартных растворов титруемых реагентов, чтобы эффективно проводить исследовательские работы в лабораторных условиях и промышленных масштабах.

В третьей главе диссертации, озаглавленной **«Электрохимические характеристики ДЭАМГО в платиновом дисковом микроаноме в безводных и смешанных средах»**, были исследованы конкретные аспекты вольтамперометрической природы ионов и реагентов, используемых при разработке АТ-методов в желаемой (водной, неводной, смешанной) среде с одним или двумя жесткими индикаторными электродами.

При изучении электрохимических свойств ДЭАМГО на платиновом микродисковом электроде, на фоне протогенного растворителя 0,25 М уксусной кислоты, ацетатов натрия и калия в уксусной кислоте, перхлорате,

хлориде лития и нитрата выявлено, что он дает единую анодную волну для указанных фонов: 1,18; 1,17; 1,50; 1,31 и 1,22 В (рис. 1) с



**Рис. 1.** Вольтамперограммы ДЭАМГО ( $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в уксусной кислоте при различных фоновых электролитах:  
 а) 0,25М калий ацетат;  
 б) 0,20М литий перхлорат;  
 в) 0,15М литий нитрат;  
 1– ток фона,  
 2– волна реагента по току фона;  
 3– волна реагента, приспособленного по току фона;  
 4– волна восстановления кислорода.

Прямолинейная связь между величиной граничного тока ДЭАМГО и его концентрацией, хорошо соответствует диапазону концентраций исследуемых безводных растворов и фоновых электролитов в пределах концентраций от  $2 \cdot 10^{-2}$  до 5-10 М.

Число электронодонорства при окислении одной молекулы ДЭАМГО находили по графику зависимости кулонометрического тока от времени методом определения величины электрического тока.

Выявленная закономерность важна для определения необходимости термостатирования анализируемых растворов. Во всей изученной среде было

обнаружено, что процесс электроокисления ДЭАМГО в микроаноде на платиновом диске необратим и что проходит выходом одного электрона (таблица 1).

**Таблица 1**

Результаты определения количества электронов, участвующих в окислении одной молекулы ДЭАМГО на платиновом микродисковом аноде в уксусной кислоте и фоновых электролитах различной природы ( $V_0=80,0$  мл,  $V_k=250$  мл,  $a=12,5$  с/мм,  $b=0,047$  мА/мм)

Растворитель	Природа и концентрация фонового электролита, моль/л	$S_i$ , мм <sup>2</sup>	E, В	$C_0$ , моль/л	$C_k$ , моль/л	"n"
Уксусная кислота	0,25 CH <sub>3</sub> COOK	1009	1,11	0,1809	0,1099	0,97
	0,25 CH <sub>3</sub> COONa	1012	1,20	0,1737	0,1087	0,98
	0,15 LiNO <sub>3</sub>	11405	1,24	0,1431	0,0722	1,01
	0,15 LiCl	12241	1,41	0,1539	0,0804	1,02
	0,20 LiClO <sub>4</sub>	11496	1,52	0,1607	0,0901	1,03

Чтобы определить количество электронов, участвующих в электродной реакции электроокисления ДЭАМГО на платиновом микроанодe, и доказать, что этот процесс обратим или необратим, был использован логарифмический анализ его вольтамперных кривых в среде уксусной кислоты и в фоновых электролитах, кислотнo-основные свойства которых различных. (таблица 2).

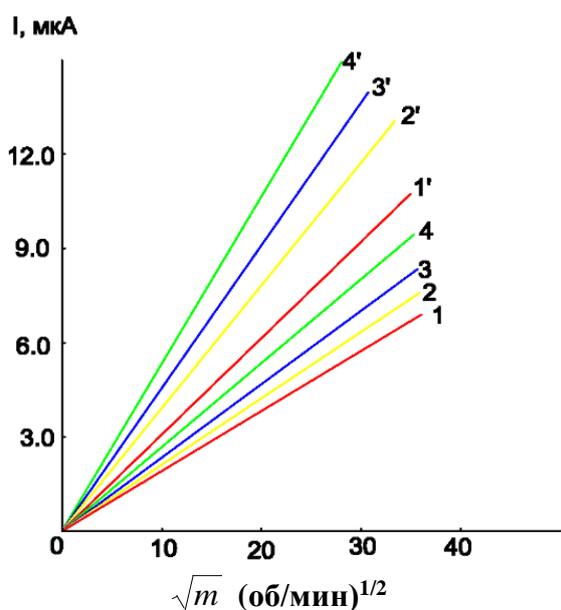
**Таблица 2**

Результаты логарифмического анализа вольтамперограмм окисления ДЭАМГО на платиновом микроанодe в среде уксусной кислоты

Растворитель	Природа и концентрация фона, моль/л	Скорость вращения электрода, об/мин	P	$y=a+bE$ $x_i = -E; y = \lg \frac{I}{I_d - I}$	$E_{1/2}$ , В	$\alpha n$
Уксусная кислота	0,25 CH <sub>3</sub> COOK	1085	12	$y=-4,9831+3,2461 \cdot x$	1,10	0,16
	0,25 CH <sub>3</sub> COONa		13	$y=-3,5302+3,0173 \cdot x$	1,19	0,17
	0,15 LiNO <sub>3</sub>		13	$y=-2,7165+2,1732 \cdot x$	1,23	0,12
	0,15 LiCl		11	$y=-3,8882+2,8562 \cdot x$	1,40	0,18
	0,20 LiClO <sub>4</sub>		12	$y=-5,0600+3,5391 \cdot x$	1,51	0,20

Как видно из таблицы, количество электронов, участвующих в электродной реакции, найденное из угла отклонения прямой линии, намного меньше, чем количество электронов, найденных кулонометрическим методом (1), что снова указывает на необратимость процесса электроокисления ДЭАМГО в исследуемой среде уксусной кислоты.

Чтобы определить характер анодного тока окисления ДЭАМГО, сначала необходимо выяснить, зависит ли величина предельного тока деполяризатора от числа оборотов дискового микроанода.



**Рис. 2.** Зависимость предельного тока окисления ДЭАМГО в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  от  $\sqrt{m}$  (об/мин)<sup>1/2</sup>. Концентрация фона, моль/л: 1, 1' – 0,20 М  $\text{LiNO}_3$ ; 2, 2' – 0,25 М  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ; 3, 3' – 0,20 М  $\text{LiClO}_4$ ; 4, 4' – 0,15 М  $\text{LiCl}$ . Концентрация ДЭАМГО, моль/л: 1, 2, 3, 4 –  $2 \cdot 10^{-4}$ ; 1', 2', 3', 4' –  $4 \cdot 10^{-4}$ .

Исследования, проведенные при 25°C и при различных оборотах электрода (380, 725, 1085, 1400 об/мин), показали, что величина предельного тока окисления реагента пропорциональна числу оборотов дискового микроанода (рис. 2).

Предельная сила тока электроокисления одной молекулы ДЭАМГО на аноде с платиновым микродиском, в среде уксусной кислоты зависит от квадратного корня оборотов электрода /мин. в присутствии фоновых электролитов. Все четыре экспериментальные точки соответствуют числу различных оборотов электрода, они хорошо расположены на прямой линии, проходящей через начало координат, это означает, что предельный ток электроокисления ДЭАМГО на микроаноде с платиновым диском имеет диффузионный характер (рис. 2).

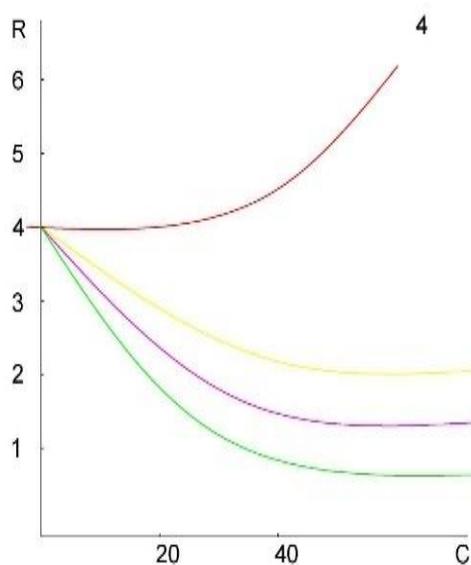
Величина предельного тока окисления одной молекулы ДЭАМГО на платиновом микродисковом аноде также зависит от температуры безводных растворов уксусной кислоты. Найденный предел анодного тока окисления ДЭАМГО, по скорости массообмена, был установлен для всех исследованных фоновых электролитов и протолитического растворителя  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Этот вывод также подтверждается средним значением, найденным в температурном коэффициенте предельного тока ограниченного электроокисления ДЭАМГО, который находится в диапазоне температур от 24 до 40°C и составляет 3,5 - 4,5% на градус.

В четвертой главе диссертации под названием «**Разработка методов определения металлов с использованием раствора ДЭАМГО и оптимизация их условий**», представлена информация по определению Pd(II), Ag(I) и Hg(II) с использованием органических реагентов в смешанной среде и полученные результаты.

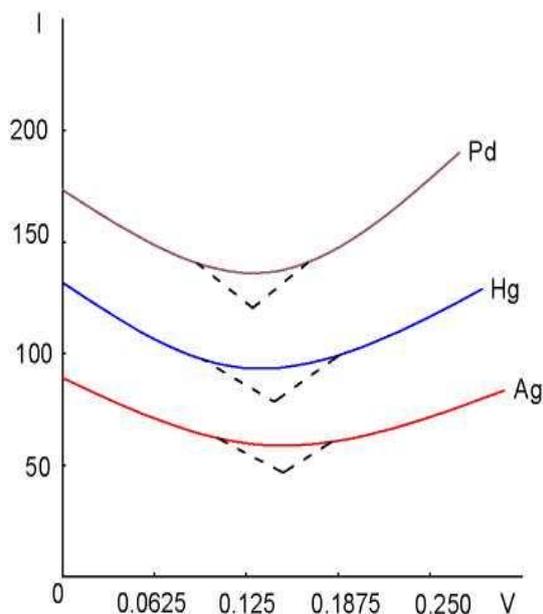
В исследованных протолитических средах концентрации инертных растворителей составляют 5-70% от объема. Из полученных данных, которые представлены на рисунке 4, согласно которому можно сделать вывод, что добавки инертных апротонных растворителей, которые по своей природе различны, неадекватно влияют на электропроводность всех изученных систем. Как правило, соблюдаются все закономерности и соотношения, которые имеют

отношение к электрохимии и физической химии безводных и смешанных растворов.

Добавление исследуемых инертных растворителей (кроме метилэтилкетона) к протолитическому растворителю, содержащему индифферентные соли различной природы, приводит к увеличению стойкости раствора (снижению его электропроводности), особенно сильно действует четыре хлористый углерод, хлороформ и бензол действуют слабо (рис. 3).



**Рис. 3.** Зависимость электропроводности в уксусной кислоте 0,25 М  $\text{CH}_3\text{COOK}$  от природы и концентрации фона:  
1 – углерод четыреххлористый;  
2 – хлороформ; 3 – бензол;  
4 – метилэтилкетон.



**Рис 4.** Кривые АТ палладия (II), серебра(I), ртути(II) с раствором ДЭАМГО на фоне 0,25 М ацетата калия в фоне уксусной кислоты.

Изучено влияние увеличения количества инертных апротонных растворителей:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  на результаты и условия титрования ионов металлов раствором ДЭАМГО с целью установления возможностей предлагаемого амперометрического метода для определения ионов палладия(II), серебра(I) и ртути(II) в экстрактах и органических объектах. Определения ранее проводились в оптимизированных условиях, но разница заключается в том, что часть протолитического растворителя (уксусной кислоты) была заменена инертными растворителями (от 10,0 до 60% объема).

Эксперименты показали, что, в отличие от других изученных катионов, катионы палладия(II), серебра(I) и ртути(II) быстро титруются с растворами ДЭАМГО; при этом кривые АТ получаются четкими, в области, близкой к ПТТ, наблюдается небольшой изгиб. Как и в других безводных средах, степень образования комплексов в уксусной кислоте уменьшается с увеличением концентраций ионов лиония (сольватированных ионов водорода –  $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ ), что позволяет легко контролировать селективность титриметрических определений ионов исследуемых металлов путем регулирования кислотности раствора. (Рисунок 4).

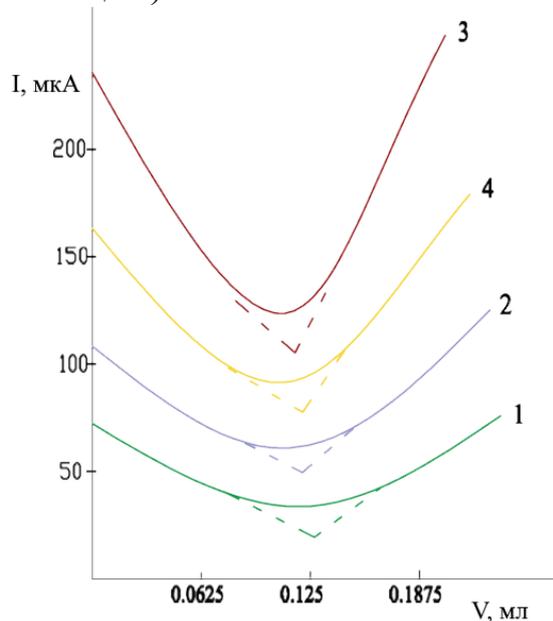
Выраженный эффект более выражен при использовании смеси растворителей. В среде уксусной кислоты на кривых АТ ионов металлов и ртути наблюдается расширение кругообразных сфер, концентрации ацетата калия соответствуют исследуемой смешанной среде 0,5 М, это почти не влияет на точку эквивалентности.

**Таблица 3**

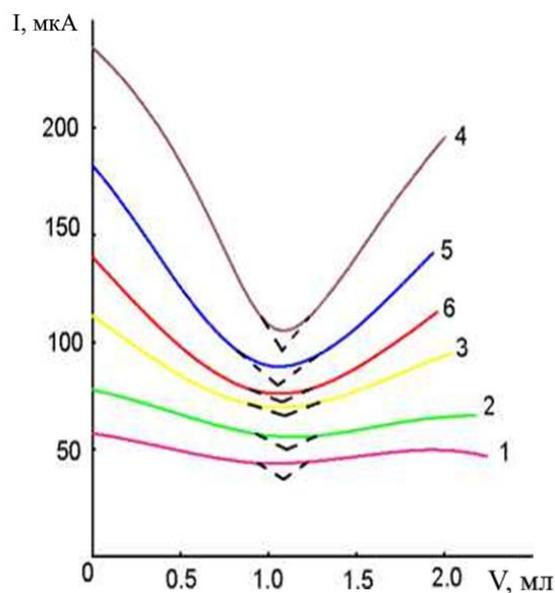
Результаты АТ различных количеств серебра с раствором 0,1 М ДЭАМГО ( $\Delta E = 0,75$  В)

Природа и концентрация фона	Введено Ag(I), мкг	Найдено Ag(I), мкг ( $P=0,95; \bar{x} \pm \Delta X$ )	n	S	S <sub>r</sub>
1,02 М CH <sub>3</sub> COOK	2,12	2,09±0,27	4	0,17	0,081
	5,04	5,10±0,57	3	0,23	0,045
	40,32	40,78±1,12	3	0,45	0,011
1,22 М CH <sub>3</sub> COONa	8,60	8,52±0,47	3	0,19	0,022
	12,59	12,43±0,60	4	0,38	0,031
	34,45	34,58±0,56	4	0,35	0,010
0,94 М LiClO <sub>4</sub>	10,72	10,76±0,24	3	0,10	0,009
	15,70	15,68±0,15	3	0,06	0,004
	62,83	62,90±0,21	4	0,13	0,002

Снижение точности кривых фонового титрования на большую чем 0,6М величину, не позволяет использовать графический метод нахождения ПТТ (таблица 3)



**Рис.5.** Кривые АТ Hg(II) раствором ДЭАМГО различных концентраций в смеси CH<sub>3</sub>COOH и CHCl<sub>3</sub> (1:1) и в присутствии LiNO<sub>3</sub> различных концентраций. количество LiNO<sub>3</sub>, моль/л: 1 – 0,031; 2 – 0,062; 3 – 0,125; 4 – 0,250



**Рис.6.** Влияние количества воды на форму кривых АТ серебра(I) раствором ДЭАМГО, фон 0,20 М CH<sub>3</sub>COOK  
Количество воды, объем. %:  
1 – 60,0; 2 – 50,0; 3 – 40,0; 4 – 0; 5 – 20,0; 6 – 25,0

Характер влияния различных концентраций нитрата лития на площадь правого линейного участка кривой и на наклон правой ветви проявляется в областях малых концентраций нитрата лития. Это объясняется высокой степенью диссоциации нитрата лития, согласно которой сопротивление титруемого раствора возрастает с уменьшением его концентрации (рис. 5).

Титрование ионов металлов в присутствии переменного количества воды, проводили точно также, как АТ в их индивидуальных растворах, только часть уксусной кислоты была заменена водой. Эксперименты показали, что отклонение кривой титрования к оси объемов практически не изменилось даже при значениях в диапазоне от 5,0 до 26% от объема воды (рис. 6).

Было подробно изучено влияние различных концентраций хлорной кислоты на титрование палладия, серебра, ртути в безводной среде, которые образуют слабые комплексы с ДЭАМГО: уксусная кислота и ее смесь с 50%-ным объемом хлороформа, 30%-ным объемом бензола, 25%-ным объемом четырех хлористого углерода, 20%-ным объемом из гексана

Титрования в присутствии различных количеств хлорной кислоты проводили при следующих оптимальных условиях: в качестве фонового электролита использовали 0,20 М перхлората лития, напряжение на электродах составляло 0,95 В. Концентрация хлоратной кислоты была в диапазоне 0 – 0,20 М, согласно полученным результатам они являются относительно точными.

Результаты статистической обработки титрования микрограммов драгоценных металлов и ртути в вышеупомянутых обезвоженных средах свидетельствуют об их высокой степени воспроизводимости и точности. Найденные количества металлов соответствуют тем количествам, в которых они введены, и ни в одном случае не выходят за пределы доверительного интервала, что еще раз показывает, что относительное стандартное отклонение разработанных методов составляет не более 0,008.

**Таблица 4**

Результаты АТ 53,20 мкг палладия(II) на фоне ацетата калия 0,25 М, в уксусной кислоте в присутствии посторонних катионов с раствором ДЭАМГО (( $\Delta E = 0,75$  МВ)

Посторонний катион, "М"	$\frac{[M]}{[Pd^{2+}]}$	Найдено Pd(II), мкг ( $P = 0,95; \bar{x} \pm \Delta X$ )	n	S	S <sub>r</sub>
Никель (II)	1400	53,45±0,74	5	0,60	0,011
Медь (II)	1200	54,10±0,65	5	0,52	0,010
Кадмий (II)	800	54,30±1,35	4	0,85	0,016
Цинк (II)	1400	53,28±1,43	4	0,90	0,017
Кобальт(II)	1500	52,80±1,03	4	0,65	0,012
Железо (III)	1100	53,62±1,19	5	0,96	0,018
Марганец(II)	900	53,18±1,14	4	0,72	0,014
Олово (II)	1200	54,05±1,08	4	0,68	0,013

Эксперименты показали, что в любых количествах железо(II), свинец(II), индий(III), скандий(II), осмий, иридий, родий, рутений не препятствуют титрованию исследуемых металлов раствором ДЭАМГО.

В связи с тем, что многие тяжелые металлы не препятствуют титрованию, в качестве примера в таблице 4 представлены данные по определению Pd(II) раствором ДЭАМГО в присутствии различных посторонних катионов.

Пятая глава диссертации, озаглавленная «**Аналитическое применение амперометрических методов, разработанных для определения палладия(II), серебра(I) и ртути(II)**», дала основания предположить, что влияние определенных во время исследований свойств и фоновых электролитов, инертных растворителей, природы и концентрации кислот и других факторов на результаты АТ палладия(II), серебра(I) и ртути(II) с раствором ДЭАМГО, на форму кривой, есть возможность определения их в присутствии посторонних ионов металлов и мешающих комплексонатов. Для реализации этих предположений в главе 4 было изучено влияние посторонних катионов, анионов и комплексных соединений на форму и результаты кривых титрования ионов металлов.

С практической точки зрения электроаналитическая химия помогает решить проблемы экстракционного метода амперометрического титрования, который в определенной степени повышает определение ионов металлов в экстрактах. Экстракты получают с использованием экстракционного разделения или концентрирования элементов или в нерастворяемых в воде органических материалах, нерастворимых в воде. В этом разделе работы был рассмотрен новый гибридный вариант АТ после экстракционного отделения палладия, серебра и ртути в виде диэтилдитиокарбаминатов, дитизонатов или других комплексов от сопутствующих элементов.

**Таблица 5.**

Результаты АТ палладия(II), серебра(I) и ртути(II) с раствором ДЭАМГО на модельных смесях на фоне 0,25 М раствора ацетата калия в уксусной кислоте

Состав предполагаемой смеси, мкг	Найдено Me, мкг (P=0,95; $\bar{x} \pm \Delta X$ )	n	S	S <sub>r</sub>
Pd(26,60)+Ir(4,76)	26,65±0,60	5	0,48	0,018
Pd(26,60)+Rh(0,68)+Pt(0,74)	26,52±0,51	4	0,32	0,012
Pd(79,80)+ Bi(10,45)+Ru(6,51)	80,76±1,27	4	0,80	0,010
Pd(79,80)+Ru(50,14)+Ni(48,60)+Co(72,35)+Cu(96,50)	80,48±0,93	5	0,75	0,009
Pd(106,40)+Cu(62,48)+Cd(114,54)+Bi(36,71)+Rh(12,38)+ Ru(2,44)	107,35±1,46	4	0,92	0,009
Pd(106,40)+ Bi(1,56)+Rh(0,48)+Ru(0,68)+Pt(0,95)	105,84±1,34	5	1,08	0,010

**Продолжение таблицы 5.**

Состав предполагаемой смеси, мкг	Найдено Me, мкг (P=0,95; $\bar{x} \pm \Delta X$ )	n	S	S <sub>r</sub>
Ag(13,47)+Co(27,43)+ Bi(8,14)+In(20,82)	13,05±0,29	4	0,18	0,014
Ag(26,94)+Ru(16,35)+Ir(21,47)+Co(14,55)+Y(10,77)	27,33±0,35	4	0,22	0,008
Ag(40,41)+Bi(50,41)+Ni(16,64)+Co(18,20)+Si(5,49)+Mn(7,34)	40,01±0,43	5	0,35	0,009
Ag(53,88)+Cd(80,14)+Te(5,90)+Sr(3,26)+In(4,70)+Se(20,75)	54,21±0,51	5	0,41	0,008
Hg(25,07)+Sc(4,85)	25,42±0,40	5	0,32	0,013
Hg(25,07)+Mg(20,55)	24,65±0,45	4	0,28	0,011
Hg(50,14)+Cd(35,62)+Ir(10,58)	50,51±0,72	4	0,45	0,009
Hg(50,14)+Pt(6,45)+Ni(28,50)	49,85±0,66	5	0,53	0,011
Hg(75,21)+ Bi(10,45)+ Al(144,57)	75,96±0,56	5	0,45	0,006
Hg(75,21)+Zn(150,40)+Sc(16,55)+Ga(2,75)	74,71±0,83	5	0,67	0,009

Результаты экстракционно-амперометрического определения палладия(II) раствором ДЭАМГО в модельных смесях свидетельствуют об их достаточной точности и воспроизводимости предложенных гибридных экстракционно-амперометрических методов.

**Таблица 6.**

Результаты АТ ртути(II), серебра(I) с раствором ДЭАМГО в искусственных смесях на фоне 0,25 М ацетата калия и 0,20 М перхлората лития в уксусной кислоте ((ΔE =0,15 В и 0,95 В)

Природа и количество титруемого металла, мкг	Метод индикации ПТТ	Найдено Me, мкг (P=0,95; $\bar{x} \pm \Delta X$ )	N	S	S <sub>r</sub>
Hg(100,29)+Al (7,60)+Sm(1,80)+Mg(18,65)	По току восстановления ртути(II)	100,45±0,60	5	0,48	0,005
Hg(100,29)+ Ni(60,76)+Pb(22,15)		101,12±0,86	4	0,54	0,005
Hg(50,14)+Nb(65,12)+Sc(43,18)+Cd(30,52)	По току окисления ДЭАМГО	50,02±0,46	4	0,29	0,006
Hg(50,14)+Ca(15,70)+Co(44,82)+Yb(19,65)		50,24±0,60	4	0,38	0,008
Hg(50,14)+Pt(31,12)+Sm(18,50)		50,18±0,33	5	0,27	0,005
Ag(26,96)+ Al(45,90)+Bi(60,38)	По току восстановления серебра(I)	26,90±0,49	4	0,31	0,012
Ag(26,96)+Mg(40,54)+Pt(25,60)+Ir(85,15)		27,08±0,35	5	0,28	0,010
Ag(26,96)+Tl(90,11)+Nb(42,33)+Ru(80,05)	По току окисления ДЭАМГО	26,81±0,45	5	0,36	0,013
Ag(26,96)+Y(61,74)+ Rh(82,56)+Sr(90,27)		27,14±0,52	4	0,33	0,012
Ag(26,96)+Sn(44,12)+Ca(36,28)+Nd(51,18)		26,75±0,51	5	0,41	0,015

Вышеуказанные преимущества АТ палладия(II), серебра(I) и ртути(II) с раствором ДЭАМГО в водной и смешанной средах были применены при анализе специальных сплавов, руд, ювелирных изделий и некоторых других материалов металлургической промышленности.

**Таблица 7**

Результаты амперометрического титрования палладия(II) и серебра(I) в реальных объектах

Анализируемый материал	Количество металлов по паспорту, масс. %	найденно Me, масс. % ( $P=0,95; \bar{x} \pm \Delta X$ )	n	S	S <sub>r</sub>
Обогащенный шлам	Pd(2,27)	2,27±0,12	5	0,097	0,043
	Ag(13,81)	13,76±0,10	4	0,063	0,004
Обогащенный шлам	Pd(1,08)	1,09±0,07	4	0,046	0,042
	Ag(10,82)	10,91±0,19	3	0,078	0,007
Обогащенный шлам	Pd(3,26)	3,20±0,06	5	0,049	0,015
	Ag(5,16)	5,28±0,12	4	0,076	0,014
Хвост (остаток)ХО-1-92	Pd(0,43)	0,46±0,10	4	0,067	0,145
Сплав ПСП-1-82	Ag(0,83)	0,84±0,05	5	0,039	0,046

Некоторые результаты, полученные при определении палладия и серебра в реальных объектах с помощью раствора ДЭАМГО, представлены в таблице 7. Полученные результаты были статистически обработаны в соответствии с методами, перечисленными в источниках. По результатам анализа реальных объектов систематическая разница между значениями количеств палладия и серебра, определенных разработанным амперометрическим методом и при проверке на  $t_{0,95}$  не найдена системная разница между найденными количествами, это свидетельствует о правильности и воспроизводимости полученных результатов.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан метод амперометрического титрования в безводных средах раствором диэтиламино-4-метилгексин-2-ола-4 ионов Pd(II), Ag(I) и Hg(II) из их индивидуальных, бинарных, третичных и сложных растворов и было предложено амперометрическое титрование в оптимальных условиях: для иона Pd(II) во всех исследованных средах и фоновых электролитах; для иона Ag(I) в ацетатных, хлоридных, нитратных фоновых электролитах (за исключением  $\text{LiClO}_4 + \text{HClO}_4$ ); для иона Hg(II) в ацетатных и нитратных фоновых электролитах.

2. На платиновом микродисковом аноде была определена вольтамперометрическая природа диэтиламино-4-метилгексин-2-ола-4 и его металлокомплексов и рекомендована для использования в качестве аналитического сигнала для ионов различных металлов, а также показано, что

его окислительный полупроводниковый потенциал лежит в области 0,65 – 1,25 В в зависимости от природы и концентрации фоновой и безводной сред.

3. Было доказано, что при амперометрическом титровании ионов Pd(II), Ag(I) и Hg(II) с использованием диэтиламино-4-метилгексин-2-ола-4 в безводной среде, природа электроокисления реагента в платиновом дисковом микроаноме необратимая и предельный анодный ток носит диффузионный характер, который возникает передачей одного электрона, этот ток находится в прямолинейной зависимости с концентрацией деполяризатора в области  $1 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^{-5}$  М.

4. Амперометрические методы, разработанные для определения Pd(II), Ag(I) и Hg(II) с использованием раствора диэтиламино-4-метилгексин-2-ола-4 из индивидуальных, вторичных, третичных растворов, а также более сложных модельных смесей, имитирующих состав реального природного объекта, были метрологически оценены, и относительное стандартное отклонение составило 0,008, нижние пределы обнаружения концентраций ионов металлов: Pd(II) -5 мкг/л, Hg-12 мкг/л и Ag-9 мкг/л.

5. Разработанные методы амперометрического титрования, использующиеся при анализе различных объектов, для определения палладия, серебра и ртути были рекомендованы при определении микроколичеств ионов металлов, содержащихся в сточных водах Мубарекского газоперерабатывающего завода.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING SCIENTIFIC DEGREES  
PhD 30/03.04.2022.K.78.05 AT TERMEZ STATE UNIVERSITY**

---

**KARSHI ENGINEERING ECONOMIC INSTITUTE  
NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

**SAFAROVA GULJAKHAN ESHTEMIROVNA**

**AMPEROMETRIC DETERMINATION OF PALLADIUM, SILVER AND  
MERCURY WITH DIETHYLAMINO 4-METHYLHEXIN-2-OLA-4  
SOLUTION WITHOUT WATER**

**02.00.02 - Analytical chemistry**

**DISSERTATION ABSTRACT  
OF 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/K412.

The dissertation was completed at the Karshi Engineering and Economics Institute and the National University Uzbekistan.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online [www.tersu.uz](http://www.tersu.uz) and on the website of «ZiyoNet» information-educational portal [www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz).

**Supervisor:** **Smanova Zulaikho Asanaliyeva**  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

**Official opponents:** **Sultonov Marat Mirzaevich**  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

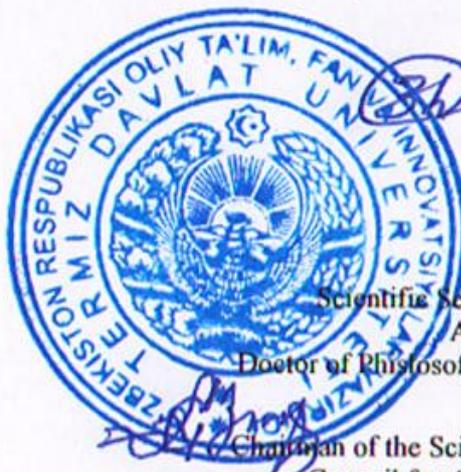
**Abdurakhmanov Ilkhom Ergashboevich**  
Doctor of Chemical Sciences, Dosent

**Leading Organization:** **Tashkent Pharmaceutical Institute**

The defense will take place "17" 06 2023 at "10<sup>00</sup>" hours at a meeting of the one-time 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](mailto:termizdu@umail.uz).

The dissertation is registered in the Information Resource Center of Termez State University for No. 1, which can be found at the IRC (Address: 190111, Termez, 43 Barkamol Avlod St., tel.: (+99876) 221-74-55, fax: (+99876) 221-71-17, e-mail: [termizdu@umail.uz](mailto:termizdu@umail.uz)).

The abstract of the dissertation has been distributed on «02» 06 2023 year.  
Protocol at the register №/dated «02.06» 2023 year.



**Z.Yakhshiyeva**  
Chairman of the Scientific Council for the Awarding of Scientific Degrees, Professor

**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 PhD thesis)

**The aim of the research:** The purpose of the study is to develop methods of amperometric titration of palladium(II), silver(I) and mercury(II) ions in natural objects and industrial materials with diethylamino-4-methylhexin-2-ol-4 solution in anhydrous and mixed environments.

**Object of the research:** Standard samples of steel and alloys, concentrates, wastes of industrial enterprises, palladium(II), silver(I), mercury(II) ions in waste water, various mineral ores were taken as the object of the research.

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

electrooxidation of diethylamino-4-methylhexin-2-ol-4 and its complexes with Pd(II), Ag(I) and Hg(II) ions was determined by voltammetric method in anhydrous and mixed media on a rotating platinum microdisc anode;

Optimum conditions of amperometric titration of Pd(II), Ag(I) and Hg(II) ions with diethylamino-4-methylhexin-2-ol-4 solution were found and influence of various factors on the shape of the titration curve and the results were determined;

Pd(II), Ag(I), Hg(II) ions are titrated in acetic acid and its mixture with 50 vol% chloroform, 30 vol% benzene, 25 vol% carbon tetrachloride, 20 vol% hexane as the background electrolyte for quantitative determination. 20M lithium perchlorate was obtained and the voltage at the electrodes was found to be 0.95 V;

Quantitative analysis of trace amounts of Pd(II), Ag(I) and Hg(II) ions from their individual, binary, ternary and complex solutions using amperometric titration with diethylamino-4-methylhexin-2-ol-4 solution with a relative standard deviation not exceeding 0.008 methods are developed and metrological indicators are based;

**Implementation of research results.** Based on the results of amperometric titration of palladium(II), silver(I) and mercury(II) in natural and man-made objects with diethylamino-4-methylhexin-2-ol-4 solution in anhydrous and mixed media:

The developed method of determining the amount of mercury(I) by amperometric titration with diethylamino-4-methylhexin-2-ol-4 solution in anhydrous and mixed media was used in practice at Mubarak Gas Processing Plant LLC (2021 of Mubarak Gas Processing Plant LLC reference number 926/GK-11 dated November 30). As a result, the developed method made it possible to determine the microquantity of mercury(II) in natural and man-made objects;

The developed method of determining the amount of palladium(II) and silver(I) using diethylamino-4-methylhexin-2-ol-4 by amperometric titration without water was put into practice at "Mubarak Gas Processing Plant" LLC ("Mubarak Gas Processing Plant" LLC Reference No. 1054/GK-12 of December 27, 2021). As a result, the lower limit of detection of palladium(II) and silver(I) ions in standard samples was reduced by one order using the developed method.

**The size and structure of the dissertation.** The composition of the dissertation consists of an introduction, five chapters, a conclusion, a list of used literature and an appendix. The length of the dissertation is 120 pages.

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

1. Рахматов Х.Б., Сафарова Г.Э., Юлдошев Н.Т., Фармонов Х.З. Амперометрическое титрование благородных металлов растворами диэтиламино -4-метил –гексин-2-ола-4 в неводных средах // Научный вестник СамГУ. -2019.-№ 1 (113) 137-139-б. (02.00.02, №9)

2. Рахматов Х.Б., Сафарова Г.Э., Юлдошев Н.Т., Фармонов Х.З. Электрохимическое поведение диэтиламино-4-метил-гексин-ола-4 на платиновом дисковом микроаноде в неводных средах // Научный вестник СамГУ. -2020.-№1 (119) 11-18 б. (02.00.02, №9)

3. Rakhmatov Kh.B., Safarova G.E. Amperometric titration of palladium(II) and silver(I) ions with a solution of diethylamino-4-methyl-hexine-ola-4 in nonaque and mixed media. // International Journal for Innovative Engineering and Management Research. -2021. -V.10. -I.03. -p. 296-298. №23. SJIF. IF. 2021-5.13.

4. Safarova G.E., Smanova Z.A., Rakhmatov Kh.B. Nonaque Amperometric Titration of Palladium (II) and Silver (I) with Diethylamino-4-Methyl-Hexin-2-Ola-4 Solutions. // International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology /-2021. -V.10. -I.5. -p. 4544-4546. №23. SJIF. IF. 2021-7,569

5. Rakhmatov X.B., Safarova G.E., Smanova Z.A. Amperometric titration of Palladium with diethylamino-4-methyl-hexine-2-ola-4 solutions in nonaqueous environments. // ACADEMICIA: An International Multidisciplinary Research Journal. -2021. -V.11. -I.9. -p. 883-886. №23. SJIF. IF. 2021-7,492

6. Rakhmatov X.B., Safarova G.E., Smanova Z.A. Electrochemical determination of platinum (IV) with solutions of diethylamino-4-methyl-hexine-2-ola-4 in aqueous and mixed media. // ACADEMICIA: An International Multidisciplinary Research Journal. -2021. -V.11. -I.10. -p. 765-768. №23. SJIF. IF. 2021-7,492

7. Rakhmatov Kh.B., Samady M.A., Dzhuraeva Sh.D., Safarova G.E., Makhmayorov J.B., Davlatov F.F. Optimization of the Conditions for the Amperometric Determination of Platinum, Palladium, and Gold ions with Solutions of Nitrogen-Containing Reagents // International Journal of Special Education. - 2022. -V.37. -№ 3. -p. 17587-17593. №3. Scopus. SJR.2021-0.187

**II бўлим (II часть; part II)**

1. Рахматов Х.Б., Сафарова Г.Э., Убайдуллаева Д.И.. Электрохимическое поведение диэтиламино -4-метил-гексин -2- ола-4 на платиновом дисковом микроаноде в неводных и смешанных средах // ISCIENCE.IN.UA «Актуальные вызовы современной науки» XXV Международная научная конференция 2018 г. 133-137 с.

2. Убайдуллаева Д.И., Сафарова Г.Э., Тогаева М.А.. Определение числа электродонорства при окислении диэтиламино-4-метил-гексин-2-ола-4. //

ISCIENCE.IN.UA «Актуальные вызовы современной науки» XXV Международная научная конференция 2018 г. 131-133 с.

3. Рахматов Х.Б., Сафарова Г.Э., Курбонова З.И., Юлдошев Ш.Ш.. Неводное амперометрическое титрование палладия(II) растворами 1-диэтиламино-4-метил-бутин-2-ола-4 в модельных смесях // Қарши муҳандислик-иқтисодиёт институти “Нефт ва газ комплексида бурғулаш, қазиб олиш ва қайта ишлаш жараёнларининг замонавий технологиялари” Республика илмий-техник анжумани. 2018 й. 478-480 б.

4. Рахматов Х.Б., Сафарова Г.Э., Курбонова З.И., Шаймардонов Т.Б.. Неводное амперометрическое титрование палладия(II) растворами 1-диэтиламино-4-метил-бутин-2-ола-4 в индивидуальных растворах // Қарши муҳандислик-иқтисодиёт институти “Нефт ва газ комплексида бурғулаш, қазиб олиш ва қайта ишлаш жараёнларининг замонавий технологиялари” Республика илмий-техник анжумани. 2018 й. 480-482 б.

5. Рахматов Х.Б., Сафарова Г.Э., Яхшиева З.З. Амперометрическое титрование палладия(II) раствором диэтиламино-4метил-гексин-2-ола-4 в модельных смесях. // Термиз давлат университети. Академик А.Ғ.Ғаниевнинг 90 йиллигига бағишланган “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” Республика илмий-амалий анжумани 2020 й. Термиз. 311-313 б.

6. Сманова З.А., Рахматов Х.Б., Сафарова Г.Э. Неводное амперометрическое титрование палладия(II) Растворами 1-диэтиламино -4-метил-бутин-2-ола-4 в индивидуальных растворах // Xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya O‘zbekiston Respublikasi Toshkent 2021 y. 103-105 b.

7. Rakhmatov X.B., Turaev H..Kh., Safarova G.E. Determination of the number of electrons in the electrooxidation of diethylamino-4-methyl-hexine-2-ola-4 // “Formation of psychology and pedagogy as interdisciplinary sciences” international scientific-online conference 2022. ISSUE 10 – 394 p.190-191.







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 №152.

---

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

