

**TERMIZ DAVLAT UNIVERSITETI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
DSc.03/31.01.2023.K/T.78.01 RAQAMLI ILMIY KENGASH QOSHIDAGI
BIR MARTALIK ILMIY KENGASH**

XORAZM MA'MUN AKADEMIYASI

KURONBOYEV DAVRON POLVON O'G'LI

**“OKSADIOZOL VA UNING HOSILALARI YORDAMIDA MIS (II) VA
KUMUSH (I) IONLARINI TABIIY VA TEXNOLOGIK OB'YEKTLAR
TARKIBIDAN ANIQLASHNING XRONOAMPEROMETRIK
USULLARINI ISHLAB CHIQISH”**

02.00.02 – Analitik kimyo

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

Termiz – 2025

Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi avtoreferati mundarijasi
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Kuronboyev Davron Polvon o‘g‘li

Oksadiazol va uning hosilalari yordamida mis (II) va kumush (I) ionlarini tabiiy va texnologik obyektlar tarkibidan aniqlashning xronoamperometrik usullarini ishlab chiqish..... 3

Куронбоев Даврон Полвон угли

Разработка хроноамперометрических методов определения ионов меди (II) и серебра (I) из состава природных и технологических объектов с использованием оксадиазола и его производных..... 21

Kuronboyev Davron Polvon o‘g‘li

Development of chronoamperometric methods for determining copper (II) and silver (I) ions from natural and technological objects using oxadiazole and its derivatives..... 41

E‘lon qilingan ilmiy ishlar ro‘uxati

Список опубликованных работ
List of published works..... 45

**TERMIZ DAVLAT UNIVERSITETI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
DSc.03/31.01.2023.K/T.78.01 RAQAMLI ILMIY KENGASH QOSHIDAGI
BIR MARTALIK ILMIY KENGASH**

XORAZM MA'MUN AKADEMIYASI

KURONBOYEV DAVRON POLVON O'G'LI

**“OKSADIOZOL VA UNING HOSILALARI YORDAMIDA MIS (II) VA
KUMUSH (I) IONLARINI TABIIY VA TEXNOLOGIK OB'YEKTLAR
TARKIBIDAN ANIQLASHNING XRONOAMPEROMETRIK
USULLARINI ISHLAB CHIQISH”**

02.00.02 – Analitik kimyo

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

Termiz – 2025

Kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiya mavzusi O'zbekiston Respublikasi Vazirlar Mahkamasi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2024.1.PhD/K686 raqam bilan ro'yxatga olingan.

Dissertatsiya Xorazm ma'mun akademiyasi bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezyume)) ilmiy kengash veb-sahifasida (www.tersu.uz) va «ZiyoNet» axborot ta'lim portalida (www.ziynet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar:

Qutlimurotova Nigora Xakimovna
kimyo fanlari doktori, professor

Rasmiy opponentlar

Sultonov Marat Mirzayevich
kimyo fanlari doktori, professor.

Turobov Nurmuhammad Turobovich
kimyo fanlari nomzodi, professor

Yetakchi tashkilot

Toshkent farmatsevtika instituti

Dissertatsiya himoyasi Termiz davlat universiteti huzuridagi ilmiy daraja beruvchi DSc.03/31.01.2023.K/T.78.01 raqamli kengashning 2025-yil «26» 07 soat 11³⁰ dagi majlisida bo'lib o'tadi. (Manzil: 190111, Termiz shahri, Barkamol avlod ko'chasi, 43-uy. Tel.: (+99876) 221-74-55, faks: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz).

Dissertatsiya bilan Termiz davlat universitetining Axborot resurs markazida tanishish mumkin (№ 306 raqami bilan ro'yxatga olingan). Manzil: 190111, Termiz shahri, Barkamol avlod ko'chasi, 43-uy. Tel.: (+99876) 221-74-55, faks: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz).

Dissertatsiya avtoreferati 2025 yil «12» 07 kuni tarqatildi.

(2025-yil «12» 07 dagi 1 raqamli reyestr bayonnomasi).



I.A.Umbarov

Bir martalik ilmiy darajalar beruvchi
Ilmiy kengash raisi, t.f.d., professor

Sh.A. Kasimov

Bir martalik ilmiy darajalar beruvchi
Ilmiy kengash kotibi, k.f.d., professor

Z.Z.Yaxshiyeva

Bir martalik ilmiy darajalar beruvchi
Ilmiy kengash qoshidagi Bir martalik
Ilmiy seminar raisi, k.f.d., professor.

KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Bugungi kunda jahonda chiqindilarni qayta ishlab, ikkilamchi mahsulotlarga aylantirish, atrof muhitni chiqindilardan tozalash bo'yicha ko'plab ishlar olib borilmoqda, Jumladan shlaklar, texnologik chiqindilar hamda oksidlangan mis rudalarini qayta ishlash va boyitish orqali oltin, kumush va mis kabi metallarni ajratib olish, iqtisodni rivojlantirish va ekologiya va atrof muhitni muhofaza qilish uchun mis va kumush metallarining mikromiqdorlarini chiqindilardan aniqlash hamda ajratib olish usullarini ishlab chiqish muhim amaliy ahamiyat kasb etadi.

Jahonda mis va kumush ionlarini aniqlash va ajratib olishda, turli xil funksional guruh tutgan organik reagentlarni qo'llash orqali gibrid -ekstraksiya, sorbsion spektrofotometrik, lyuminescent, voltamperometrik, amperometrik, emission aniqlash usullarini ishlab chiqish bo'yicha keng ilmiy izlanishlar olib borilmoqda. Bunday usullarning sezgirlik, tanlab ta'sir etuvchanligini oshirishda tarkibida geteroatomlar saqlagan organik reagentlarni qo'llash zarurdir. Jumladan, yuqori aniqlikga, sezgirlikga, tezkorlikga va tanlab ta'sir etuvchanlikga ega bo'lgan elektrokimyoviy analiz usullarini ishlab chiqishda, oksidiazol va uning hosilalaridan foydalanib, mis hamda kumush metall ionlarini aniqlashning reaksiya mexanizmini, elektrokimyoviy parametrlarini (yarim to'lqin potentsiali, umumiy qarshilik, reaksiya tezligi elektrod jarayonlarini ishtirok etayotgan elektronlar sonini) aniqlash muhim ilmiy ahamiyat kasb etadi.

Mamlakatimizda kimyo sanoati sohasini rivojlantirish maqsadida texnogen ob'ektlar tarkibidan qimmatbaho metallarni qayta ishlash va ikkilamchi xom ashyoga aylantirishga alohida e'tibor qaratilmoqda. Mazkur yo'nalishda amalga oshirilgan dasturiy chora-tadbirlar asosida muayyan natijalarga, ayniqsa, yangicha yondashuvlarga asoslangan, metall ionlariga yuqori selektiv usullar ishlab chiqish, ularning ilmiy asoslarini yaratish va ichki bozorni import o'rnini bosuvchi mahalliy xom ashyolar bilan ta'minlash sohasida keng ko'lamli tadbirlar amalga oshirilmoqda. Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi bo'yicha «Milliy iqtisodiyotning mutanosibligi va barqarorligini ta'minlashda sanoat, ilm fan, ishlab chiqarishni modernizatsiya qilish, texnik va texnologik jihatdan yangilash, mahalliy xom ashyo resurslarini chuqur qayta ishlash asosida yuqori qo'shimcha qiymatli tayyor mahsulot ishlab chiqarishni jadal rivojlantirish» vazifalari belgilab berilgan. Bu borada, texnogen chiqindilarni qayta ishlash, atrof-muhit obyektlari tarkibini nazorat qilishda iqtisodiy jihatdan samarali va selektiv, sezgir usullarni ishlab chiqish va metall ionlarini konsentrlash hamda ajratib olish uchun foydalanish muhim ahamiyat kasb etadi.

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2021 yil 24 iyundagi PQ-5159-son «Kon-metallurgiya sanoati va unga bog'liq sohalarni rivojlantirish bo'yicha qo'shimcha chora-tadbirlar to'g'risida» gi qarori, 2022 yil 16 fevraldagi PQ-131-son «O'zbekiston Respublikasi Ekologiya va atrof-muhitni muhofaza qilish davlat qo'mitasi tizimida muhofaza etiladigan tabiiy hududlarni tashkil etish chora-tadbirlari to'g'risida» gi va 2022 yil 2 martdagi PQ-144-son «Qishloq xo'jaligida suvni tejaydigan texnologiyalarni joriy etishni yanada takomillashtirish chora-tadbirlari to'g'risida» dagi qarorlari hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa

me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishda ushbu dissertatsiya tadqiqoti muayyan darajada xizmat qiladi.

Tadqiqotning O'zbekiston Respublikasi fan va texnologiyalarini rivojlantirishning ustuvor yo'nalishlari bilan o'zaro bog'liqligi. Mazkur tadqiqot Respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining VII. «Kimyo texnologiyalar va nanotexnologiyalar» ustuvor yo'nalishiga muvofiq bajarilgan.

Muammoning o'rganilganlik darajasi. Dunyoda mis(II) va kumush(I) ionlarini texnologik suvlar, rudalar va ishlab chiqarish korxonalari shlaklari hamda changlari tarkibidan aniqlashning ko'pgina fizik-kimyoviy usullari mavjud.

Mis(II) va kumush(I)ni ajratish–konsentrlashda suyuq va qattiq fazadagi ekstragentlar sifatida turli xil organik reagentlardan foydalanilgan. Dunyodagi yetakchi olimlar: S.L. Jackson, J. Spence, D.J. Janssen, A.R.S. Ross, X. Wang, Z. Zhao, H. Wang, F. Wang, va W. Dong, J. Environ Scilar tomonidan silikagellar, tabiiy seolitlar, sellyuloza nitrati, polikaproamidli gel membranalar, modifikatsiyalangan kremnezemlardan foydalanilgan holda mis(II) va kumush(I) ionlarini aniqlashga asoslangan elektro-, termokimyoviy va fluoressent usullari ishlab chiqilgan.

Mamlakatimizning yetakchi olimlari A.M. Gevorgyan, E. Abduraxmanov, Z.A. Smanova, R.X. Djiyanbayeva, B.D. Kabulov, M.A. Nasimov, I.P. Shesterova, N.T. Turabov, X.X. To'rayevlar mis va kumush ionlarini aniqlashning optik, elektrokimyoviy usullarni ishlab chiqish bilan shug'ullanganlar. Lekin hozirgacha mis(II) va kumush(I) ionlari yangi sintez qilingan oksadiozol hosilalari bilan aniqlash bo'yicha ma'lumotlar mavjud emas. Mis(II) va kumush(I) ionlarini oksadiozol birikmalari yordamida aniqlash sezgirligini bir necha marta oshirishga imkon beradi.

Dissertatsiya tadqiqotining dissertatsiya bajarilgan oliy ta'lim muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlari bilan bog'liqligi. Dissertatsiya ishi Xorazm Ma'mun akademiyasi ilmiy-tadqiqot ishlari rejasining №FZ-2017092435 (2018-2020 yy.) «Xorazm viloyati sharoitida dorivor o'simliklarni o'stirish va ular asosida biologik faol qo'shimchalar ishlab chiqish», mavzusidagi amaliy loyihalar doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi. Oksadiozol va uning hosilalari yordamida mis (II) va kumush (I) ionlarini tabiiy va texnologik obyektlar tarkibidan aniqlashning xronoamperometrik usullarini ishlab chiqishdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

Oksadiazol va uning hosilalarining elektrokimyoviy parametrlarini (yarim to'liqin potentsiallari, elektrod yuzasida o'zgarishlarini) aniqlash;

Mis va kumush ionlari oksadiozol va uning hosilalari bilan kompleks hosil qilishining optimal sharoitlarini xronoamperometrik usulda aniqlash;

Mis va kumush ionlari bilan oksadiozol va uning hosilalarining kompleks hosil qilish mexanizmini, elektrodga ishtirok etayotgan elektronlar sonini, anod va katod diffuziya koeffitsiyentini, elektrokimyoviy impedens spektroskopiyasi, siklik voltamperometriya va xronoamperometrik usullarda aniqlash;

Mis va kumush ionlarini aniqlashning ishlab chiqilgan xronoamperometrik usulini aniqligini baholash;

Mis va kumush ioniga halaqit beruvchi ionlarni aniqlash va sun'iy aralashmalar analiziga qo'llash;

Ishlab chiqilgan usulni tabiiy va texnologik obyektlar analiziga qo'llash hamda usullarning raqobatbardoshligini baholash.

Tadqiqot obyekti. Mis(II) va kumush(I) ionlarining standart eritmaları, 5-ortaaminofenil-1,3,4-oksadiozol-2-tion, 5-paraaminofenil-1,3,4-oksadiozol-2-tion, 2-benziltio 5-(4-aminofenil)-1,3,4-oksadiozol reagentlari hisoblanadi.

Tadqiqot predmeti. Cu(II) va Ag (I) ionlari ionlari saqlagan texnologik eritmalar, shlamlar, rudalar, changlar, chiqindi suvlar, mis va kumush ionlarni kompleks hosil qilish jarayonini elektrokimyoviy usullarda aniqlash hisoblanadi.

Tadqiqot usullari. amperometrik titrlash, siklik voltamperometriya, xronoamperometriya, elektrokimyoviy qarshilik spektroskopiyasi, matematik statistika, IQ-spektroskopiya va kvant-kimyoviy hisoblash usullaridan foydalanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

5-ortaaminofenil-1,3,4-oksadiozol-2-tion – (HR₁), 5-paraaminofenil-1,3,4-oksadiozol-2-tion – (HR₂) 2-benziltio 5-(4-aminofenil)-1,3,4-oksadiozol (HR₃) reagentlari bilan mis (II) va kumush (I) ionini etil spirtli erituvchisida amperometrik titrlashning optimal kuchlanishi: Cu:HR₁ va Ag⁺:HR₁ — uchun — 0,65 va 0,9 volt, Cu:HR₂ va Ag⁺:HR₂ — uchun -0,5 va-0,3 volt, Cu:HR₃ va Ag⁺:HR₃ — uchun Cu²⁺-0,55 va 0.42 volt ekanligi aniqlangan.

HR₁ organik reagentining etil spirti eritmasidagi elektrooksidlanishi xronoamperometrik analiz usulida 0,6 volt kuchlanishda 10 sekunda borishi, mis ioni qo'shilgandan keyin reaksiyaning borishi 5 sekunda, kumush ioni uchun esa 1,2 voltda 7 sekunda borishi, bu esa dastlab mis va kumush ionlari organik reagent bilan kompleks hosil qilishini isbotlagan.

HR₁ organik reagentining oksidlanish – qaytarilish formal potentsiali siklik voltamperometrik analiz usulida 0,45 voltga tengligi, CuR₁ kompleksi uchun 0,6 voltga va AgR₁ uchun 0.55 voltga tengligi isbotlangan, formal potentsiallar qiymatlarining musbat sohaga siljiganligi mustahkam kompleks hosil qilganligi bilan asoslangan.

HR₁ organik reagentining mis va kumush bilan hosil qilgan kompleks birikmalarining anod va katod diffuziya koeffitsiyentlari: ok-2.59*10⁻⁶:qayt-2,354*10⁻⁶ sm²/s ga Ag-ok-2.74*10⁻⁶:qayt-2,52*10⁻⁶ sm²/s ga tengligi aniqlangan hamda CuR₁ 1:2, AgR₁ 1:1 nisbatda C=S, N-H guruhlari orqali bog'langanligi aniqlangan;

Cu(II) va Ag(I) ionlarini aniqlashga halaqit beruvchi ionlar konsentratsiyalari topilib, ishlab chiqilgan usul bilan mis(II) ionini 1,12 mkg/l, kumush ionini 1,08 mkg/l gacha quyi aniqlash chegaralari topilgan va korrelyatsiya koeffitsiyenti 1 ga yaqinligi bilan usulning aniqligi yuqoriligi ko'rsatilgan;

Mis va kumush ionlarini xronoamperometrik aniqlash usulining to'g'riligi atom absorpsion analiz usuli bilan solishtirilgan hamda hisoblangan student koeffitsiyenti qiymatlarining erkinlik darajasi 2 uchun jadvalida keltirilgan tp - koeffitsiyentlar qiymatdan kichikligi bilan isbotlangan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

5-ortaaminofenil-1,3,4-oksadiozol-2-tion va organik reagentlar yordamida Cu(II) va Ag(I) ionlarini aniqlashga asoslangan ekspress, selektiv va sezgir xronoamperometrik titrlash uslublar ishlab chiqilgan va ular asosida texnologik suvlar tarkibida Cu(II) va Ag(I) ionlarini aniqlashga qo'llanilganda analitik va metrologik tavsiflari yuqori ekanligi aniqlangan;

ishlab chiqilgan Cu(II) va Ag(I) ionlarini aniqlashning elektrokimyoviy usullari Olmaliq kon metallurgiya kombinati texnogen obyektlar analiziga qo'llanilib, kobalt, temir, nikel, qo'rg'oshin, kadmiy, rux kabi metall ionlarining halaqit bermasligi aniqlangan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi. umumiy qabul qilingan standartlar asosida o'tkazilgan, qiyosiy tahlil, qo'shimchalar qo'shish, «kiritildi-topildi» usullari, hamda standart namunalar bilan taqqoslangan. Olingan natijalar matematik statistika usullari bilan qayta ishlab chiqilgan, elektrokimyoviy, induktiv bog'langan atom emission spektrometriya analiz usullari bilan tasdiqlangan.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati.

Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati mis(II) va kumush(I) ionlarini 5-ortaaminofenil-1,3,4-oksadiozol-2-tion hosillari bilan elektrokimyoviy aniqlash usullarining optimal sharoitlari aniqlanganligi, ularni formal potensial qiymatlari, elektrokimyoviy jarayonda ishtirok etayotgan elektronlar soni aniqlanganligi, begona halaqit beradigan ionlarning ta'siri kamaytirilganligi, aniqlashning analitik va metrologik parametrlari yaxshilanganligi bilan ifodalanadi.

Tadqiqotning amaliy ahamiyati mis(II) va kumush (I) ionlarini aniqlashning elektrokimyoviy usullarini tabiiy va sanoat obyektlari analizida qo'llanilishi analitik kimyoning muammolarini yechishga hizmat qilish bilan ifodalangan.

Tadqiqot natijalarini joriy qilinishi. Texnogen obyektlardan Cu(II) va Ag(I) ionlarini oksadiazol hosilalari bilan aniqlashning xronoamperometrik aniqlash usuli bo'yicha olib borilgan tadqiqot natijalari asosida:

Cu(II) va Ag(I) ionlarini oksadiazol hosilalari bilan xronoamperometrik aniqlash usuli «Muborak» gazni qayta ishlash zavodining «Markaziy analitik laboratoriyasi» amaliyotiga joriy qilingan. («Muborak gazni qayta ishlash zavodi» AJ ning 2023 yil 13 iyundagi 590/GK-11 sonli ma'lumotnomasi). Natijada gazni qazib olish jarayonidagi texnologik suvlar tarkibidagi kumush (I) va mis (II) ionlarini tanlab ta'sir etib aniqlash imkonini bergan.

Cu(II) va Ag(I) ionlarining amino va oksadiozol guruhi tutgan organik reagentlar yordamida elektrokimyoviy aniqlash usuli "Olmaliq kon metallurgiya kombinati" AJ amaliyotiga joriy etilgan. ("Olmaliq kon metallurgiya kombinati" AJ ning 2024 yil 20 noyabr 01563-son ma'lumotnomasi). Natijada Cu(II) va Ag(I) ionlarini texnologik suvlar tarkibidan 1,12 mkg/l, 1,08 mkg/l gacha aniqlash imkonini bergan.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Mazkur tadqiqotning natijalari 9 ta, jumladan, 4 ta xalqaro va 5 ta respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida ma'ruza qilingan va muhokamadan o'tgan.

Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi. Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 13 ta ilmiy ish chop etilgan, O'zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining doktorlik dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish

tavsiya etilgan nashrlarida 4 ta, jumladan, 3 ta respublika va 1 ta xalqaro jurnallarda nashr etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya tarkibi kirish, to‘rtta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxatidan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 106 betni tashkil etadi.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Dissertatsiyaning **kirish** qismida ishning dolzarbligi ko‘rsatilgan, tadqiqot maqsadi va vazifalari aniqlangan, tadqiqotning obyekt va predmetlari belgilangan, tadqiqotning O‘zbekiston Respublikasi fan va texnologiyasi taraqqiyotining ustuvor yo‘nalishlariga mos kelishi, tadqiqotning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari keltirilgan, olingan natijalarning ishonchliligi asoslangan, erishilgan natijalarning nazariy va amaliy ahamiyati ko‘rsatilgan, tadqiqot natijalarini joriy qilish ro‘yxati, nashr etilgan ishlar va dissertatsiya tuzilishi to‘g‘risida ma’lumotlar keltirilgan.

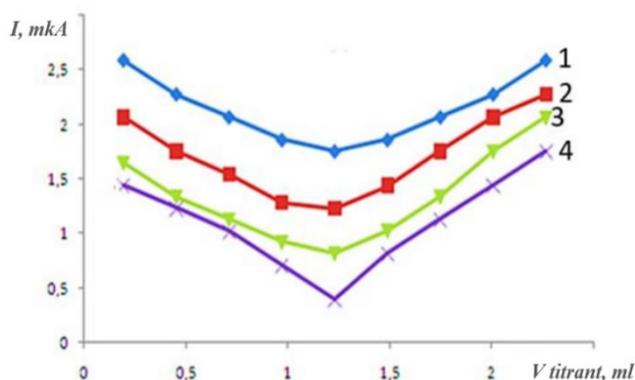
Dissertatsiyaning **“Cu(II) va Ag(I) ionlarining organik reagentlar bilan ta’sirini elektrokimyoviy usullar yordamida o‘rganish (adabiyotlar sharhi)”** deb nomlangan birinchi bobida mis va kumushning texnologik jarayonlar va ishlab chiqarishdagi ahamiyati, mis va kumush ionlarini aniqlashning fizik-kimyoviy usullari bo‘yicha mavjud ma’lumotlarning tahlili keltirilgan.

Turli obyektlarda organik reagentlar yordamida mis va kumush ionlarini aniqlash natijalari tizimlashtirildi. Qayd etildiki, 5-ortaaminofenil-1,3,4-oksadiozol-2-tion – (HR₁), 5-paraaminofenil-1,3,4-oksadiozol-2-tion – (HR₂) 2-benziltio 5-(4-aminofenil)-1,3,4-oksadiozol (HR₃) organik reagentlaridan foydalanib, Cu (II) va Ag (I) ionlarini aniqlash uchun adabiyotlarda ma’lumotlar keltirilgan.

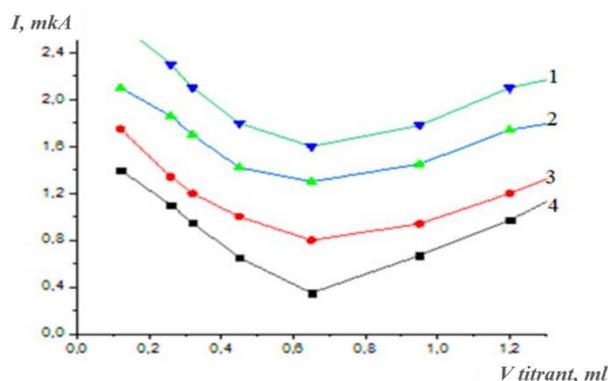
Dissertatsiyaning **“Cu(II) va Ag(I) ionlarini aniqlashda ishlatiladigan asboblar va reaktivlar hamda reagentlar eritmalarini tayyorlash usullari”** nomli ikkinchi bobida, kerakli asbob-uskunalar, elektrokimyoviy aniqlash usullari uslubi, jihozlar, Cu(II) va Ag(I) ionlarining hamda organik reagentlarning standart va ishchi eritmalarini tayyorlash, metall ionlarini aniqlash va olingan natijalarning aniqligini topishda qo‘llanilgan usullar keltirildi.

Dissertatsiyaning **“Mis (II) va kumush (I) ionlarini oksadiozol hosilalari yordamida xronoamperometrik aniqlashning optimal sharoitlarini aniqlash olingan natijalar va ularning muhokamasi”** nomli uchinchi bo‘limida reagentlarining kvant kimyoviy hisoblash natijalari shuningdek, mis (II) hamda kumush (I) ionlari bilan aniqlashning optimal sharoitlari tanlandi hamda reaksiya mexanizmi xronoamperometrik, siklik voltamperometrik, integratsiyal pulse amperometrik, elektrokimyoviy qarshilik spektroskopiyasi, IQ-spektroskopiyasi usullari orqali isbotlandi. Mis (II) va kumush (I) ionlari konsentratsiyasining analitik signalga ta’siri, begona ionlarning ta’siri va xronoamperometrik usulini sun’iy aralashma tarkibiga qo‘llash keltirildi.

Mis (II) va kumush (I) ionlarini HR₁ eritmasi bilan AT ga turli tabiatli fon elektrolitlar ta’siri o‘rganildi. Olingan ma’lumotlar kumush (I)ioni uchun 1- (a) rasmda mis(II) ioni uchun esa 1-(b) rasmda ko‘rsatilgan.



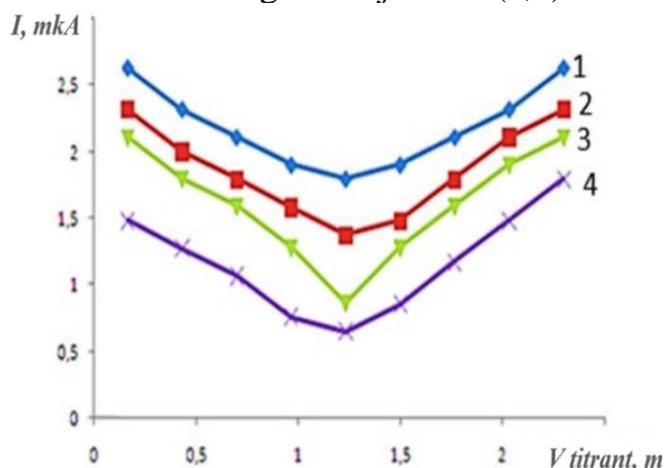
1(a)-rasm. Ag(I) ionini HR₁ reagenti bilan AT ga turli tabiatli fon elektrolitlarining ta'siri. 1.kaliy tetraoksalat (pH-1,68), 2. natriy tartrat (pH-3,56), 3.kaliy fosfat (pH-6,86). 4.universal bufer (pH-4.01).



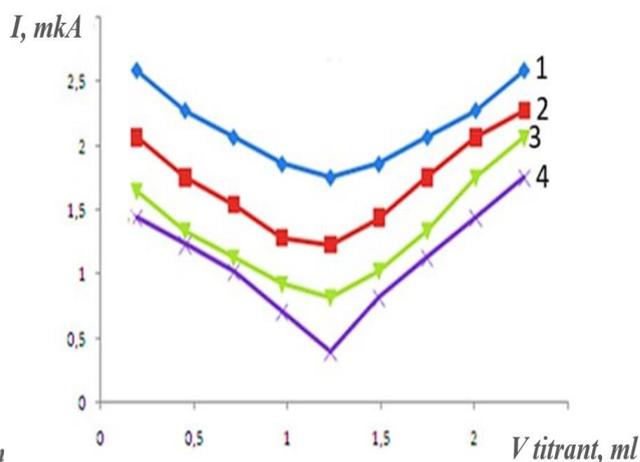
1(b)-rasm. Cu(II)ionini HR₁ reagenti bilan AT ga turli tabiatli fon elektrolitlarining ta'siri. 1.kaliy tetraoksalat (pH-1,68), 2.natriy tartrat (pH-3,56), 3.kaliy ftalat (pH-4.01), 4.universal bufer (pH-5,52).

1(a,b) -rasmdan mis (II) va kumush (I) ionlarini HR₁ reagenti eritmasi bilan AT da optimal fon elektrolit sifatida universal buferning pH 5,52 va 4,01 bo'lgan eritmaları tanlandi.

Mis (II) va kumush (I) ionlarini HR₁ eritmasi bilan AT ga kuchlanishning ta'siri o'rganildi. Bunda eritmaga konsentratsiyasi $1 \cdot 10^{-3}$ M li 18,2 mkg/l mis va 17,0 mkg/l kumush ionining standart eritmasidan va pH 5,52 va 4,01 dagi universal bufer eritmaları solindi va titrlash amalga oshirildi. Eritma hajmi - 50 ml, harorat $20 \pm 6^\circ\text{C}$. Har bir kuchlanish qiymati uchun titrlash kamida uch marta takrorlandi. Olingan natijalari 2 (a,b)–rasmlarda keltirildi.



2.(a)-rasm. Kumush (I) ionini HR₁ reagenti bilan AT ga kuchlanishning ta'siri, V: 1)0,15; 2) 0,40; 3)0,65; 4)0.90

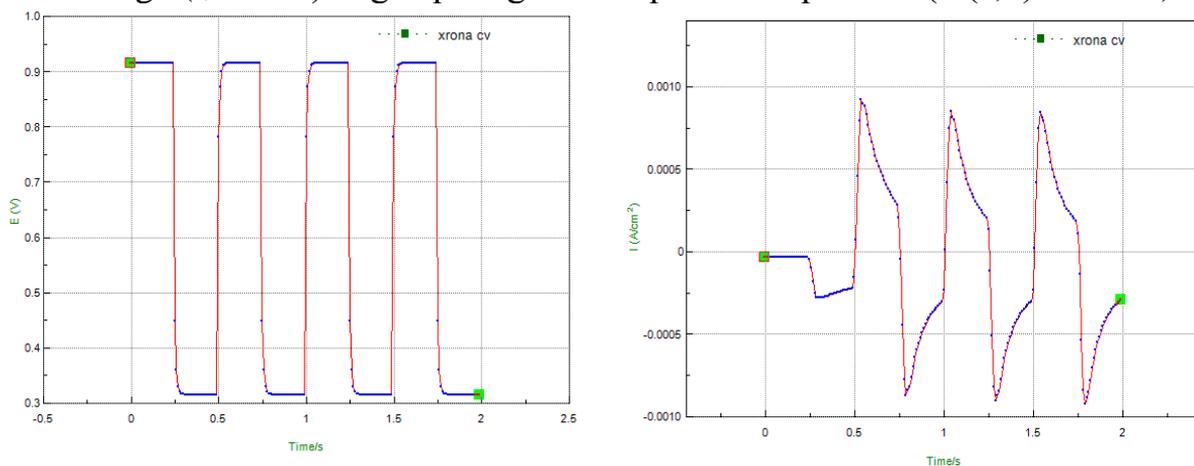


2.(b)-rasm. Cu (II) ionini HR₁ reagenti bilan AT ga kuchlanishning ta'siri, V: 1)0,15; 2) 0,40; 3)0,65; 4)0.90

Mis(II) va kumush(I) ionlarini HR₁ eritmasi bilan titrlashda optimal kuchlanish 0,65 va 0,90 V ekanligi aniqlandi. Titrantning o'rtacha sarflanishi indikator elektrodlariga qo'llaniladigan kuchlanishga bog'liq emasligini ko'rsatadi.

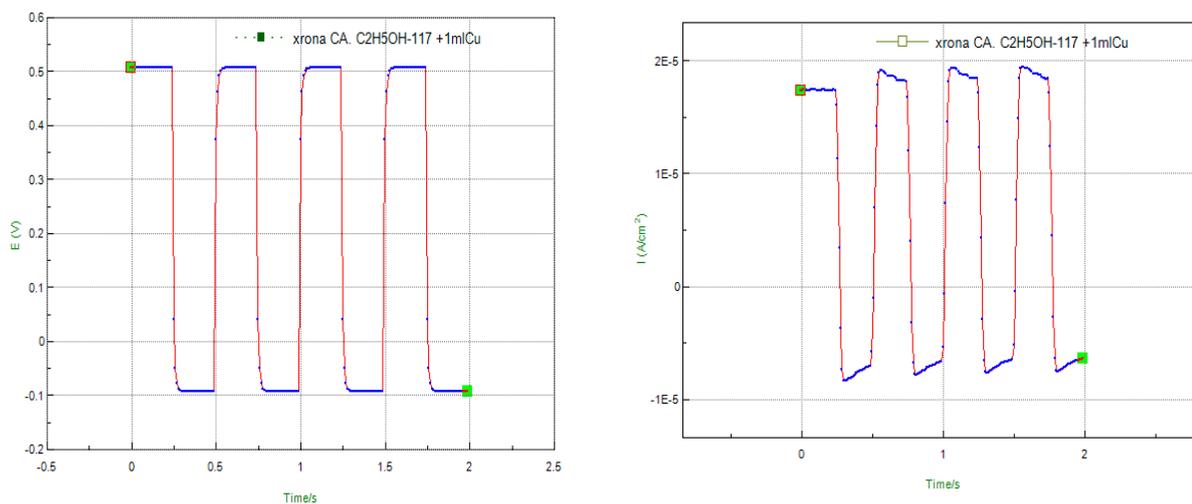
0,1% li 19,3mkg/l HR₁ reagenti bilan mis (II) va kumush (I) ionlarini aniqlash imkoniyatini xronoamperometrik usul orqali o'rganildi, bunda metall ionlari va organik reagent orasida kompleks hosil bo'lish jarayonining vaqtga

bog‘liqligini aniqlanadi. Vaqtning kuchlanish (I , Volt) ga yoki elektrod sirtidagi tok kuchga (I , A/sm^2) bog‘liqlik egrilari orqali tahlil qilinadi. (3 (a,b)-rasmlar).



3-rasm. HR_1 reagentining xronoamperogrammalari: a) kuchlanishga va b) tok kuchining vaqtga bog‘liqligi.

Olingan xronoamperogrammalardan ko‘rinib turibdiki, HR_1 reagentining ishchi elektrod yuzasidagi qaytar elektrokimyoviy tasirlashishi 0,93 V (yoki $0,00026 A/sm^2$) da kuzatilgan. Kuchlanish o‘zgartirilganda esa juda qisqa vaqt ichida qaytarilish sodir bo‘lgan va kuchlanish yanda o‘zgartirilganda reagent molekulari 0,32 V kuchlanish (yoki $0,009-0,003 A/sm^2$ tok kuchi) da diffuziyani yengib, yana elektrod sirti bilan qaytar elektrokimyoviy tasirlashishini keltirilgan. Ushbu kuchlanish va tok kuchi qiymatlari HR_1 reagentining etil spirtidagi eritmasiga mis atsetat bilan hosil qilgan eritmasida o‘rganildi va olingan natijalar (4 (a,b)-rasm) da keltirildi.



4-rasm. $Cu(II)$ ionini HR_1 reagenti aniqlashning xronoamperogrammalari: a) kuchlanishning vaqtga bog‘liqligi; b) tok kuchining vaqtga bog‘liqlik xronoamperogrammalari.

HR_1 reagentining mis (II) ionini bilan hosil qilgan eritmasi uchun olingan xronoamperogrammalar dastlabki HR_1 reagenti xronoamperogrammalaridan kuchli farq qilishini, ya‘ni potensialning kuchli siljiganini ko‘rishimiz mumkin. Qaytariladigan jarayonda (diffuziya rejimida) vaqt o‘tishi bilan Faraday oqimining pasayishi reaksiyaga kirishuvchi moddalarning elektrod sirtida

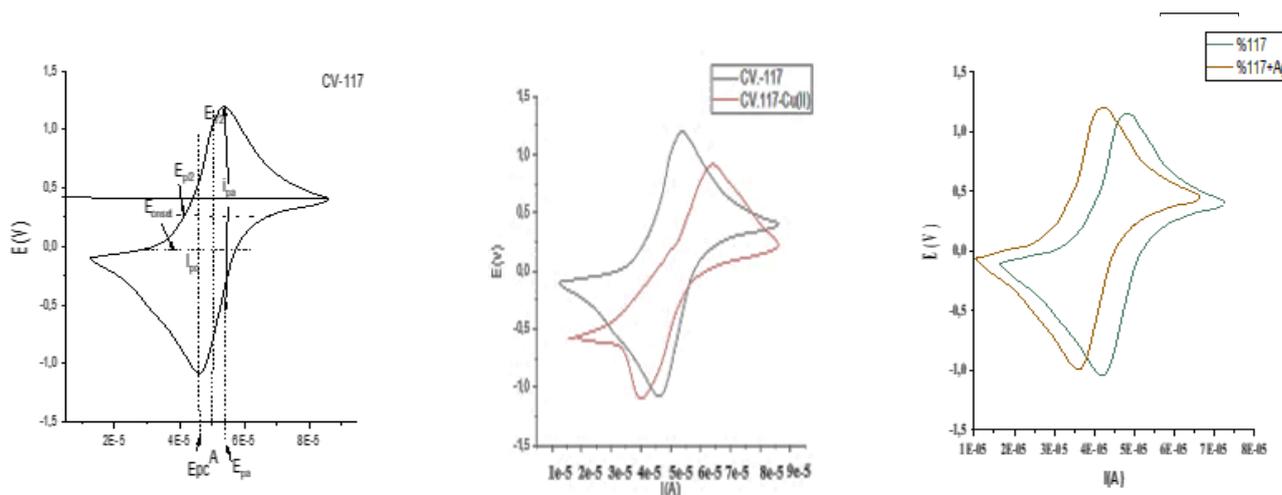
konsentratsiyasining o'zgarishi bilan bog'liq. Kottrell tenglamasi orqali diffuziya koeffitsiyenti hisoblandi va uning qiymati ok- $2.59 \cdot 10^{-6}$:qayt- $2,354 \cdot 10^{-6} \text{ sm}^2/\text{s}$ ga tengligi aniqlandi. Potensialning 0,93 V dan 0,52 V gacha siljishi reagent va mis ionlari o'rtasida kompleks hosil bo'lishidan dalolat beradi. Kumush ionida esa diffuziya koeffitsiyentlari Ag-ok- $2.74 \cdot 10^{-6}$:qayt- $2,52 \cdot 10^{-6} \text{ sm}^2/\text{s}$ ga teng bo'ldi. Bu ham kompleks hosil qilishini isbotlaydi.

Ushbu

$$i = \frac{nFAC\sqrt{D}}{\sqrt{t\pi}}$$

Kottrell tenglamasi orqali diffuziya koeffitsiyenti hisoblandi.

0,1% li 19,3 mkg/l HR₁ reagenti reagenti bilan Cu (II) va Ag(I) ionlarining kompleks hosil qilishini siklik voltamperometrik (SV) usulda o'rganildi. 18,2 mkg/ml mis (II) ioni bilan HR₁ reagenti aniqlashning optimal sharoitlarida, kompleks hosil qilishining formal potentsiali siklik voltamperometrik usulda elektrodga o'zgaruvchan kuchlanish berilib, maksimal kuchlanish qiymatidan Rendls-Shevchik formulasi orqali aniqlandi. Olingan natijalar 5-(a,b,c) rasmda keltirildi.



5-(a)rasm.

HR₁

reagentining skanerlash tezligi 50mv /sek dagi SV.

5-(b)rasm.

Skanerlash

tezligi 50mv/sek dagi Cu (II) ioni HR₁ reagenti bilan aniqlashning SV.

5-(c)rasm.

Skanerlash

tezligi 50mv/sek dagi Ag (I) ioni HR₁ reagenti bilan aniqlashning SV.

1 — jadval

Skanerlash tezligi 50 mv/sek dagi HR₁ reagenti bilan Cu (II) va Ag(I) ionlarini etil spirt muhitda SVusulda aniqlash natijalari

$E_{p, a} \text{ v}$	$E_{p, c} \text{ v}$	$E_p \cdot 10^3, \text{V}$	$E_{1/2}, \text{ v}$	$I_{p, a}, \text{ A}$	$I_{p, c}, \text{ A}$	elektronlar soni
0.318	0.355	$0.05 \cdot 10^3$	0.6	$9.3 \cdot 10^{-6}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$	2
0.352	0.1045	$0.35 \cdot 10^3$	0.557	$8.2 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	1

Cu (II) va Ag(I) ionlarini HR₁ reagenti bilan optimal sharoitlarda elektrodga skanerlash tezligi 50 mv/sek kuchlanish berilib, olingan siklik

voltamperogrammalari natijalaridan, Cu:R₁ kompleksining formal potentsiali 0,6 voltga tengligi, Ag:R₁ kompleksiniki esa 0,55 voltga tengligi isbotlandi va elektrod yuzasida ishtirok eta yotgan elektronlar soni mis (II)ioni uchun 2 ga hamda kumush (I) ioni uchun 1 ga tengligi aniqlandi.

HR₁ reagentining mis (II) va kumush (I) ionlari bilan hosil qilgan kompleks birikmalarining IQ — spektrlari tahlili qilindi. Olingan spektrlardan quyidagicha tahlil qilindi, 3200–3400 sm⁻¹ oralig‘idagi yutilish diapazoni N-H tebranishlarini, 1600–1700 sm⁻¹ tebranishlar C=S qo‘sh bog‘lanish tebranishlarini xarakterlaydi. 1450–1600 sm⁻¹ diapazonidagi cho‘qqilar aromatik halqadagi C=C tebranishlariga mos keladi. 1500–1600 sm⁻¹ sohadagi tebranishlar C=N uchun, 2800–3000 sm⁻¹ sohadagi tebranishlar esa aromatik va alkil guruhlardagi C–H tebranishlarga mos kelishi, shuningdek, amino guruh va sulfid guruhining mavjudligi strukturani tasdiqlashga imkon beruvchi xarakterli yutilishlardan bo‘lib, tahlil qilayotgan kompleksning tarkibidagi funksional guruhlariga mosligini ko‘rsatdi. Molekuladagi funksional guruhlardagi o‘zgarishlar 2-jadvalda keltirildi.

2-jadval

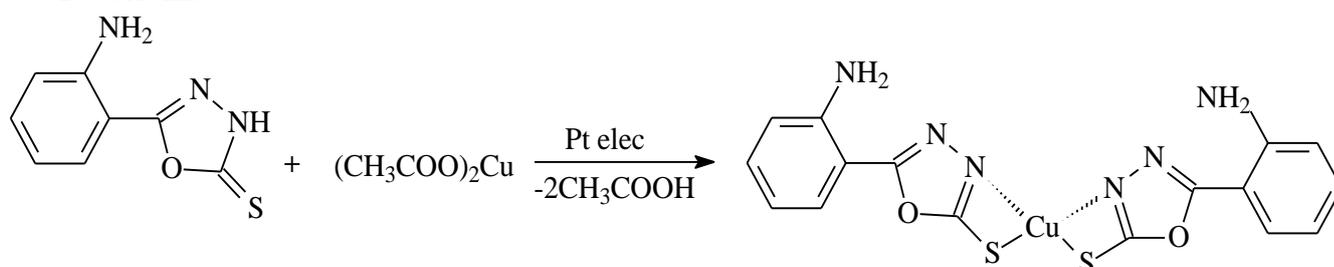
HR₁ reagentining mis (II) va kumush (I) ionlari bilan hosil qilgan kompleks birikmalarining IQ — spektrlari natijalari

Reagent	ν_{as} (C=N)	ν_{sim} (C=N)	ν (S=C)	ν (N-H)	ν (C-H)	ν (Me-N)
HR	1600	1463	1179	3357	2993	-
AgR ₁	1691	1489	1165	3365	2980	470
Cu(R ₁) ₂	1600	1463	1133	3266	2993	414

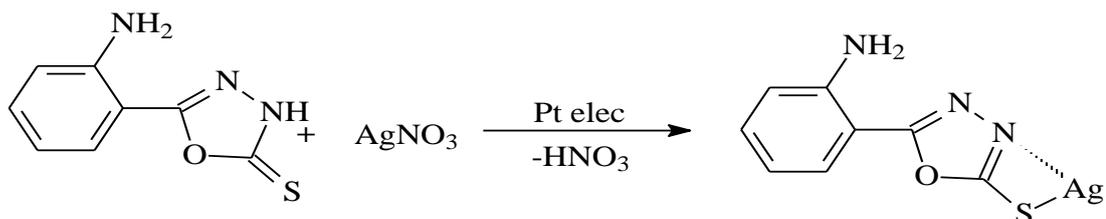
HR₁ reagenti spektridagi deyarli barcha cho‘qqilar komplekslarda mavjud bo‘lib, faqatgina spektrning kichik to‘lqin uzunligi sohasida, ya’ni 410–470 sm⁻¹ sohada cho‘qqi paydo bo‘lgan. Ushbu sohada tebranish haqiqatdan ham mis va kumush uchun xarakterli ekanligi aniqlandi. S=C bog‘ida esa 14 va 44 sm⁻¹ sohaga siljishi, N-H 91 sm⁻¹, C=N sohada esa 26 sm⁻¹ sohaga siljiganligi mis va kumush ionlari bilan kompleks hosil qilganligini isbotlaydi. Reagent tarkibidagi NH guruhining, yani amin bilan mis (II) ionlari bilan ham bog‘lanishi orqali kompleksni mustahkamligi ortadi.

Olingan natijalar asosida komplekslarning taxminiy tuzilish formulalari keltirildi.

1 – sxema

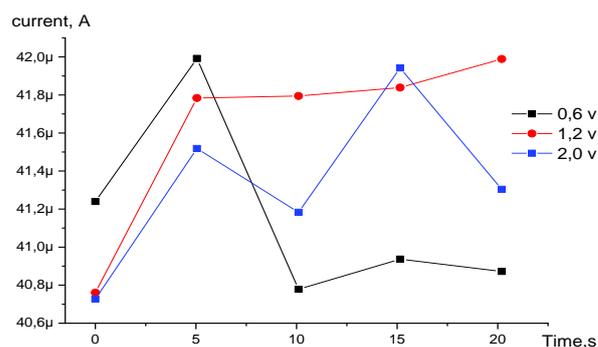
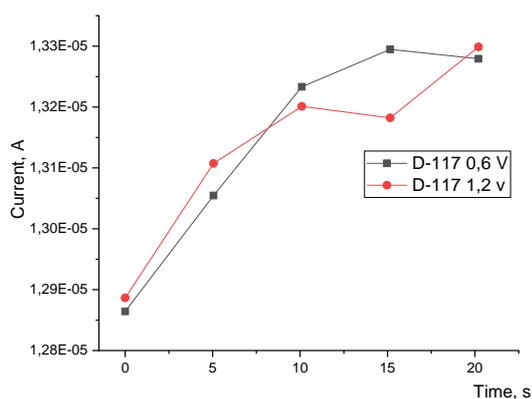


2-sxema.



HR₁ reagenti bilan mis(II) va kumush (I) ionlarining kompleks birikmalarida formal potensial qiymati organik reagentda 0,45 Vga, misli kompleksda esa 0,6 V ga, kumushli kompleksda esa, 0,55 V ga tengligi, formal potensial qiymati oshishi kompleks birikmalarning mustahkamligidan dalolat beradi. Bu esa metall ion radiusi kamayishi bilan komplekslarning barqarorlik konstantasi oshish qonuniyatiga mos keladi.

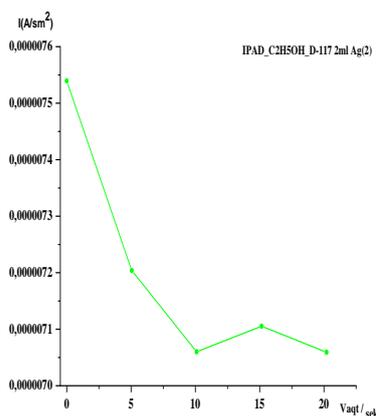
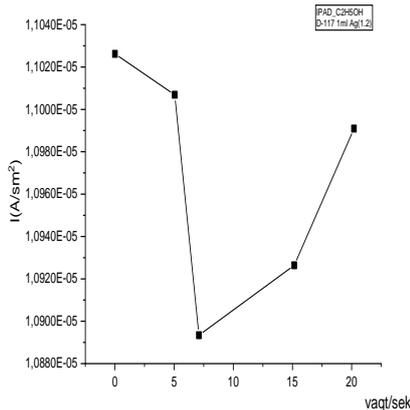
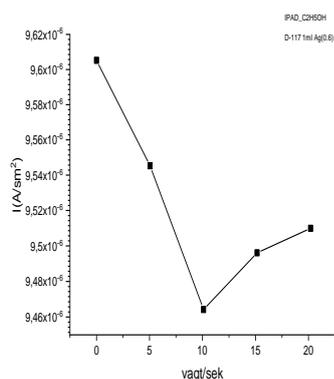
Mis(II) va kumush(I) ionlarining HR₁ reagenti bilan kimyoviy reaksiyasining tabiatini Integral Pulse amperometrik usulda aniqlash amalga oshirildi. Bunda elektrodga integral ravishda o'zgaruvchan impuls berildi. Mis (II) ionlari uchun olingan natijalar 7 (a,b) va kumush (I) ionlari uchun 8(a,b,c) –rasmlarda keltirildi.



7(a)- rasm. HR₁ reagentining 0,6 – 1,2 V kuchlanishdagi IPAsi.

7(b)- rasm. HR₁ reagentining mis (II) ionlari bilan hosil qilgan kompleksining 0,6 – 1,2 va 2,0 V kuchlanishlardagi IPAsi.

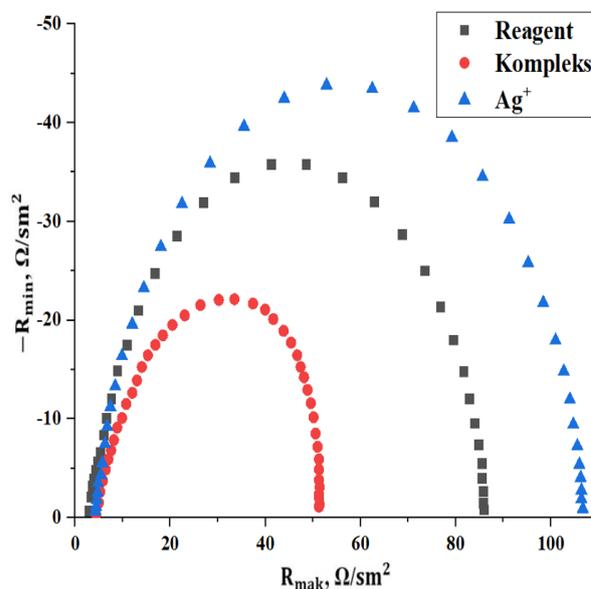
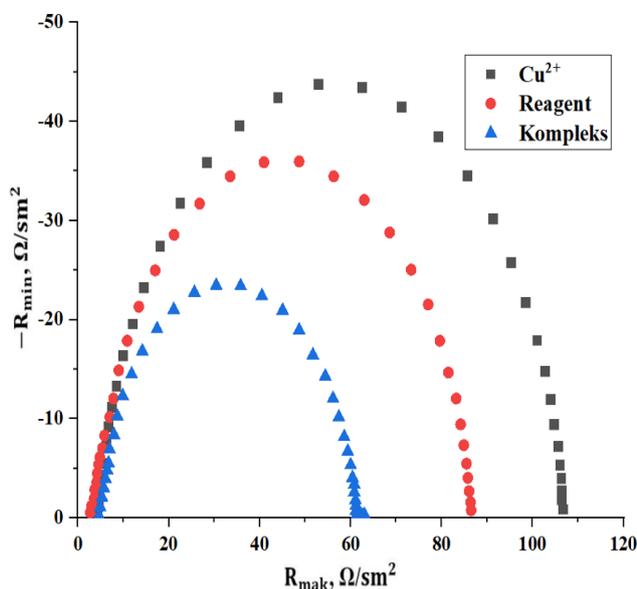
7 (a)- rasmda HR₁ reagenti kuchlanish 0,6 volt berilganda 10 sekunddan keyin tok kuchi miqdori o'zgarib qoldi, bu reagentning elektroksidlanishi uchun yetarli ekanligini ko'rsatadi, 1,2 volt kuchlanishda ham 10 sekundda oshmagan, bu esa kompleks hosil qilish hisobiga kuchlanishning oshganligini ekvivalent nuqtadan keyin kompleks birikmaning oksidlanishini ko'rsatadi. 7 (b) — rasmdan HR₁ bilan mis (II) ionlari kompleksi hosil qilishi 5 sekund vaqtda 0,6 volt kuchlanishda amalga oshgan, grafikning 0.6 V potentsiali atrofidagi qismida oqimning tez o'zgarishi kuzatilgan. Bu oksidlanish-qaytarilish jarayonlarining sodir bo'lishiga, ya'ni mis (II) ionlari bilan HR₁ reagentining kompleks hosil qilishi jarayonini ifodalaydi. Shu sababli, 0.6 V kuchlanishda kompleks hosil bo'ladi. 1,2 V kuchlanishda mis ionlarining qaytarilishi, 2,0 V kuchlanishda esa HR₁ reagentining oksidlanishi jarayonlar sodir bo'ladi.



8 (a) — rasm. HR₁ reagenti bilan kumush (I) ionining 0,6 V dagi IPAsi. **8(b)– rasm. HR₁ reagenti bilan kumush (I) ionining 1,2 V dagi IPAsi.** **8(c) – rasm. HR₁ reagenti bilan kumush (I) ionining 2,0 V dagi IPAsi.**

1.2 V kuchlanishda HR₁ reagenti va kumush (I) ionlari orasida to‘liq kompleks hosil bo‘lishi 7 sekunda sodir bo‘lishini isbotlaydi, undan katta vol‘tdagi impulsda kompleks oksidlanadi.

Elektrokimyoviy impedens spekroskopiya usulida elektrod yuzasidagi umumiy qarshilik aniqlanib, kompleks hosil qilishi bilan zaryadlarning o‘zgarishi va ionlarning harakatchanligi kamayishi aniqlandi. Olingan natijalar 9 (a,b) – rasmlarda keltirildi.



9(a)-rasm. Mis(II) ion bilan HR₁ reagentining kompleks hosil qilishining Nykvist egrilari.

9(b)-rasm. Kumush(I) ion bilan HR₁ reagentining kompleks hosil qilishining Nykvist egrilari

50 ml yacheykaga 0,1%li 1,0 ml HR₁ reagentidan qo‘shildi va tanlangan optimal sharoitlarda eritmaga uchta elektrod tushirilib, eritmaning umumiy qarshiligi o‘lchandi. Keyin 10,0 mkg/ml Cu(II) ionining standart eritmasidan 1,0 ml va 0,1%li HR₁ reagentidan, tanlangan optimal sharoitlar qo‘shildi, eritmaga

uchta elektrod tushirilib, eritma aralashtirildi, aralashtirish to'xtatilgandan keyin eritma qarshiliklari o'lchandi. Olingan natijalardan ko'rish mumkinki, mis (II) ioni tutgan eritmaning qarshiligi yuqori $107.56 \Omega/\text{sm}^2$, Ag(I) ioni tutgan eritmaniki $108.08 \Omega/\text{sm}^2$ ga teng bo'lgan, HR reagentiniki esa $88,12 \Omega/\text{sm}^2$ ga teng bo'lgan, bu esa uning kuchsiz elektrolit ekanligini isbotlaydi, $\text{Cu}(\text{R}_1)_2$ kompleksniki esa $61 \Omega/\text{sm}^2$ ga tengligi, AgR_1 niki esa $51 \Omega/\text{sm}^2$ ga tengligi reaksiya natijasida ajralgan proton hisobiga eritma qarshiligi kamayganligini, elektro'tkazuvchanlik oshganligini isbotlaydi, ammo misli kompleks birikmaning qarshiligi yuqoriligiga sabab, kompleks birikmaning 1:2 nisbatda bo'lishi hisobiga harakatchanligi kamayganligidan, qarshilikning kattaroq ekanligini isbotlaydi.

Ishlab chiqilgan xronoamperometrik usulda mis (II) va kumush(I) ionlarining konsentratsiyasining maksimal tok kuchiga bog'liqlik va usulning xatoligi aniqlandi.

Ishlab chiqilgan usulning to'g'riligini aniqlash uchun mis (II) va kumush(I) ionlari uchun HR_1 reagentining xronoamperometrik usulidan olingan xronoamperogramma qiymatlari asosida "kiritildi-topildi" usulidan xatoliklar topildi va korrelyatsiya koeffisienti hisoblandi. (3,4-jadvallar)

3-jadval

Mis (II) ionini HR_1 reagenti bilan aniqlashda xronoamperometrik usulining aniqligini baholash (n=3)

Kiritildi Cu ng ml ⁻¹	I, mkA	Topildi ng ml ⁻¹ $\bar{X} \pm \Delta X$	S	Sr
1.12	17.75	1.10±0,04	0,025	0,014
2.60	31.77	2.59±0,03	0.02	0,011
4.22	56.50	4.2±0,03	0,017	0,009
6.40	75.18	6.39±0,01	0,012	0,007
9,40	110.02	9,39±0,02	0,007	0,004

4-jadval

Kumush (I) ionini HR_1 reagenti bilan aniqlashda xronoamperometrik usulining aniqligini baholash (n=5)

Kiritildi Ag ng ml ⁻¹	I, mkA	Topildi ng ml ⁻¹ $\bar{X} \pm \Delta X$	S	Sr
1,08	11.5	1.07±0,022	0,020	0,009
2,16	22.67	2.15±0,018	0.016	0,007
4,20	44.50	4.19±0,02	0,013	0,0058
8.40	84.18	8.4±0,012	0,011	0,0049
10,40	90.20	10,39±0,02	0,005	0,002

3- jadval mis (II) ionining $1.12 \text{ mkg}/\text{ml}^{-1}$ – $9.4 \text{ mkg}/\text{ml}^{-1}$ gacha bo'lgan miqdorida analitik signalga bog'liqligida korrelyatsiya koeffitsiyenti $R=0,9948$ ga tengligi hisoblab topildi. 4- jadval kumush (I) ionining ham $1.08 \text{ mkg}/\text{ml}^{-1}$ – $10.40 \text{ mkg}/\text{ml}^{-1}$ gacha bo'lgan miqdoridan ham analitik signalga bog'liqligida

korrelyatsiya koeffitsiyenti $R=0,9976$ ga tengligi hisoblab topilgan bo'lib bu qiymatning 1 yaqinligi ishlab chiqilgan usulning to'g'riligidan darak beradi.

Mis (II) va kumush (I) ionlarini xronoamperometrik aniqlashga begona ionlarning ta'sirini aniqlash. Eritmaga Cu (II) va Ag(I) ionlarining standart eritmalaridan va begona ionlarning standart eritmalaridan solindi hamda optimallashtirilgan sharoitda HR1 reagenti bilan xronoamperometrik aniqlash amalga oshirildi. Analitik signalning o'zgarish qiymatidan xalaqit beruvchi miqdorlar topildi. Olingan natijalar "kiritildi-topildi" usuli yordamida 5-6-jadvallarda keltirildi.

5-jadval

Mis (II) ionini HR₁ reagenti bilan xronoamperometrik usulda aniqlashga begona kationlarning ta'siri

($C_{Cu} = 10,0\text{mkg}/50,0\text{ ml}$; $E_{1/2} = 0,65\text{V}$)

Begona kation; [x]	Kiritilgan [x] mkg ml ⁻¹	Cu ²⁺ /[x]	Topilgan Cu ²⁺ mkg/ ml ; ($\bar{x} \pm \Delta X$; P=0,95)	N	S	Sr
Nikel (II)	22,0	0,50	9,97 ±0,04	5	0,03	0,013
Rux (II)	27,0	0,41	9,94±0,07	5	0,06	0,027
Titan (II)	84,0	0,12	9,90 ±0,11	5	0,09	0,040
Vanadiy(III)	12,0	0,45	9,93 ±0,09	5	0,07	0,031
Temir (III)	28,0	0,32	9,85 ±0,17	5	0,14	0,062
Qo'rg'oshin (II)	46,0	0,19	9,83 ±0,18	5	0,14	0,062
Marganes (II)	52,0	0,18	9,86 ±0,19	5	0,15	0,067
Kadmiy (II)	23,0	0,40	9,71 ±0,33	5	0,27	0,12

6-jadval.

Kumush (I) ionini HR₁ reagenti bilan xronoamperometrik usulda aniqlashga begona kationlarning ta'siri

($C_{Ag} = 10,0\text{mkg}/50,0\text{ ml}$ n=5)

Begona kation, "X"	"X" kiritildi, mkg/ml	[X] [Ag]	Topilgan Ag(I), μg, (P=0,95; $\bar{x} \pm \Delta x$)	S	Sr
Nikel (II)	33.6	3.36	10,14±0,47	0,19	0,085
Rux (II)	20.9	2.09	10,09±0,64	0,26	0,11
Titan (II)	2.82	0,282	10,11±0,67	0,27	0,12
Vanadiy(III)	6.8	0,68	10,09±0,32	0,13	0,06
Temir (III)	20.06	2.06	10,11±1,59	0,64	0,28
Qo'rg'oshin(II)	4.8	0,48	10,09±0,67	0,27	0,12
Marganes (II)	5.07	0,507	10,14±0,53	0,21	0,094

Jadvalda 10 mkg /ml mis (II) ionini xronoamperometrik aniqlashda Cd (II),

Zn (II), Pb (II) ionlari 1:1 nisbatlarda xalaqit bermasligi aniqlandi. 10 mkg/ml kumush (I) ionini aniqlashga esa qo'rg'oshin (II), alyuminiy (III), rux (II) faqat 1:1,8 nisbatgacha xalaqit bermaydi. Simob (II) mis va kumush tarkibining molyar nisbatiga Cu:Hg =1:0,15, Ag:Hg =1:0,15 xalaqit qilmaydi.

Ishlab chiqilgan mis (II) va kumush (I) ionlarini xronoamperometrik aniqlash usulini sun'iy aralashma tarkibiga qo'llanildi. Mis va kumush ham tabiiy obyektlarda siyrak yer elementlari bilan uchraydi. Shu sabab, mis, kumush va siyrak yer elementlaridan tashkil topgan sun'iy aralashma tuzildi. Optimal sharoitlarda 10 mkg Cu²⁺ va Ag⁺ ionlariga nisbatan Pb²⁺ (0,5:1), Zn²⁺ (0,5:1), Fe³⁺(0,5:1), V³⁺(0,25:1), Ti²⁺(0,25:1) va Al³⁺(0.5:1) Ni²⁺ (0.25:1) massa nisbatli sun'iy aralashma tarkibidan aniqlandi.(7-jadval)

7-jadval

**Sun'iy aralashma tarkibidan mis (II) va kumush (I) ionini aniqlash
(C_{Cu²⁺};C_{Ag⁺}=10,0 mkg, n=5)**

Aralashma komponentlari, mkg	Topilgan mis miqdori X _i , mkg	X _{io'rt}	X _i -X _{io'rt}	(X _i -X _{io'rt}) ²	S	Sr	ΔX
Ni ²⁺ (2,5) Ti ³⁺ (2,5) Cu ²⁺ (10) Al ³⁺ (5,0) V ³⁺ (2,5) Zn ²⁺ (5,0) Fe ³⁺ (5,0) Pb ²⁺ (5,0)	10,07 10,09 10,06 10,01 10,09	10,08	-0,01 0,01 -0,02 -0,07 0,01	0,0001 0,0001 0,0004 0,0049 0,0001	0,01	0,005	0,012
Ni ²⁺ (2,5) Ti ³⁺ (2,5) Al ³⁺ (5,0) V ³⁺ (2,5) Zn ²⁺ (5,0) Fe ³⁺ (5,0) Pb ²⁺ (5,0) Ag ⁺ (10)	9,95 10,20 10,04 10,06 9,86	10,01	-0,06 0,19 0,03 0,05 -0,24	0,0036 0,0361 0,0009 0,0025 0,0576	0,05	0,023	0,011

Olingan natijalardan ko'rinadiki, ishlab chiqilgan usul bilan mis (II) ionini sun'iy aralashma tarkibidan xatolik 0,12 dan oshmagan, Ag(I) ionini uchun esa 0,011 dan oshmagan holda aniqlash mumkin. Bu esa ishlab chiqilgan usulni tabiiy obyektlar tarkibini aniqlashda qo'llash imkonini beradi.

Dissertatsiyaning **“Ishlab chiqilgan mis (II) va kumush (I) ionlarini aniqlashning xronoamperometrik usullarini tabiiy obyektlar va sanoat materiallari analiziga qo'llash”** nomli to'rtinchi bo'limida Cu(II) va Ag(I) ionlarining HR₁ reagent eritmasi yordamida real tabiiy obyektlar va sanoat materiallarida xronoamperometrik aniqlash usullari keltirildi.

Ishlab chiqilgan usulni Olmaliq kon metallurgiya kombinati texnologik suvi analiziga qoʻllanildi. Bunda dastlab suv tarkibi atom absorbsion usulida analiz qilindi. Undan keyin xronoamperometrik analiz usulida aniqlash amalga oshirildi. Bunda naʼmunadan 1.0 ml alikvot qism olindi va ustiga 0,1 % li tartrat kislotadan 1,0 ml solindi, hamda 0.01 ml HR₁ va 50 ml gacha etil spirt solib, uchta elektrod tushirilib, elektrodga kuchlanish berildi va analitik signal oʻlchandi (8-9-jadvallar).

8-jadval

Texnologik eritma tarkibidan mis (II) ionini aniqlash natijalari (P=0,95, n=3)

Aralashma komponentlari , mkg	Qoʻllanilgan usul	Topilgan n mis(II) miqdori X _i , mkg	Xioʻrt	S	Sr	ΔX	TP	F
Ca (10,6), Fe (28), Pb (45), Ni (4,06) Cu(3,2) Cd (4,12), Mn (11,45), Zn (5,41),	xronoamperometrik	3,18 3.21 3,23	3,2	0,025	0,0145	0.04	2,43	6,37
	Atom absorbsion usul	3,2 3.19 3.21	3.2	0,01	0,0057	0,02		

P=0,95 ishonchlilik ehtimoli uchun F funksiya qiymatlari hisoblangan Fisher qiymati (F=6,37) va student koeffitsiyenti 2.43 dan kichikligi ($F_{hisob.} < F_{jadval}$), ishlab chiqilgan usulning aniqligini yuqori va sistematik xatolik yoʻqligini koʻrsatadi.

9-jadval

Texnologik eritma tarkibidan kumush (I) ionini aniqlash natijalari (P=0,95, n=3)

Aralashma komponentlari , mkg	Qoʻllanilgan usul	Topilgan kumush(I) miqdori X _i , mkg	Xioʻrt	S	Sr	ΔX	TP	F
Ca (10,6), Fe (28), Pb (45), Ni (4,06) Ag(3,2) Cd (4,12), Mn (11,45), Zn (5,41),	xronoamperometrik	2,16 2.18 2,17	2,17	0,01	0,0058	0,016	3,43	7,47
	Atom absorbsion usul	2,16 2.17 2.17	2,166	0,006	0,0035	0,009		

P=0,95 ishonchlilik ehtimoli uchun F funksiya qiymatlari hisoblangan Fisher qiymati (F=7,47) va student koeffitsiyenti 3.43 dan kichikligi ($F_{hisob.} < F_{jadval}$), ishlab chiqilgan usulning aniqligini yuqori va sistematik xatolik yoʻqligini koʻrsatadi. Bu esa usulning sezgirligi va tanlab taʼsir etuvchanligini isbotlaydi.

XULOSALAR

1. Mis (II) va kumush(I) ionlarini aniqlashda 5-ortaaminofenil-1,3,4-oksadiozol-2-tion analitik reagent sifatida tavsiya etildi hamda kompleks hosil qilishining maqbul sharoitlari sifatida: etil spirti erituvchisida universal bufer eritmasining Cu (II) ionini aniqlashda pH=4.2 -5,5; Ag (I) ionini uchun pH=3.5-4.2 taklif qilindi.

2. Cu (II) va Ag(I) ionlarining HR₁ organik reagent bilan hosil qilgan komplekslarining formal potentsiali Cu(R₁)₂ kompleksi uchun 0.6 v, AgR₁ kompleksi uchun 0.55 v voltga tengligi; metall va reagentning mol nisbatlari 1:2 va 1:1 ekanligi aniqlandi hamda bog' hosil bo'lishi C=S guruhining tebranish chastotasi $\Delta\nu(\text{Cu}(\text{R}_1)_2) = 14 \text{ sm}^{-1}$, $\Delta\nu(\text{AgR}_1) = 46 \text{ sm}^{-1}$ ga siljiganligi va Cu-N bog'i $\nu = 414 \text{ sm}^{-1}$ da, Ag-N bog'i $\nu = 470 \text{ sm}^{-1}$ sohada namoyon bo'lganligi bilan isbotlandi.

3. Mis va kumush ionlarining HR₁ reagenti bilan hosil qilgan komplekslarining diffuziya koeffitsiyenti qiymatlari Cu- ok- $2.59 \cdot 10^{-6}$:qayt- $2,354 \cdot 10^{-6} \text{ sm}^2/\text{s}$ ga Ag-ok- $2.74 \cdot 10^{-6}$:qayt- $2,52 \cdot 10^{-6} \text{ sm}^2/\text{s}$ ga tengligi aniqlandi va elektrodda ishtirok etayotgan elektronlar soni mis ionini aniqlashda 2 ta, kumush ionini aniqlashda 1 ta elektron ishtirok etishi isbotlandi.

4. Xronoamperometrik usulda HR₁ organik reagentning oksidlanishi 10 sekundga, metall ionlari qo'shilishi bilan reaksiyaning borishi 5 va 7 sekundda borishi dastlab elektrod yuzasida kompleks hosil qilish reaksiyasi borishini isbotlaydi.

5. Cu(II) va Ag(I) ionlarining quyi aniqlash chegaralari xronoamperometrik usulda 1,12 mkg/l va 1.08 mkg/l tashkil qildi, olingan natijalarning aniqligi 1 ga yaqin korrelyatsiya koeffitsiyenti bilan izohlandi.

6. 5-ortaaminofenil-1,3,4-oksadiozol-2-tion 5-metaaminofenil-1,3,4-oksadiozol-2-tion, 5-(p-aminofenil)-1,3,4-oksadiozol-2-tion va 2-benziltio 5-(4-aminofenil)-1,3,4-oksadiozol organik reagentlari yordamida Cu(II) va Ag(I) ionlarini amperometrik aniqlashning yangi uslubi "Muborak gazni qayta ishlash zavodi" MCHJ va "Olmaliq kon metallurgiya kombinat" AJ larining analitik laboratoriyalarida sinovdan o'tdi va tarkibida Cu(II) va Ag(I) ionlari bo'lgan obyektlar analizida qo'llashga tavsiya etildi.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПРИ НАУЧНОМ СОВЕТЕ ПО
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ DSc.03/31.01.2023.К/Т.78.01
ПРИ
ТЕРМЕЗСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

ХОРЕЗМСКАЯ АКАДЕМИЯ МАЪМУНА

КУРОНБОВ ДАВРОН ПОЛВОН УГЛИ

**РАЗРАБОТКА ХРОНОАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ (II) И СЕРЕБРА (I) ИЗ СОСТАВА
ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОКСАДИАЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ**

02.00.02-Аналитическая химия

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

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2024.1.PhD/K686

Диссертация выполнена в Хорезмской академии Маъмуна.

Автореферат диссертации размещен на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) на сайте Научного совета (www.tersu.uz) и на информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziynet.uz).

Научный руководитель:

Кутлимуротова Нигора Хакимовна
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты

Султонов Марат Мирзаевич
доктор химических наук, профессор

Турабов Нурмухаммад Турабович
кандидат химических наук, профессор

Yetakchi tashkilot

Ташкентский фармацевтический институт

Защита диссертации состоится 26.07.2025 на заседании Научного совета DSc.03/31.01.2023.K/T.78.01 при Термезский государственном университете. (Адрес: 190111, г. Термез, ул. Баркамол авлод.Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17; e-mail: termizdu@umail.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Термезского государственного университета (зарегистрирован за № 306). (Адрес: 190111, г. Термез, ул. Баркамол авлод.Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17).

Автореферат диссертации разослан «12» 07 2025 г.

(протокол рассылки № 1 от «12» 07 2025 г).



И.А.Умбаров
Председатель разового Научного совета по присуждению ученых степеней, д.х.н., профессор

Ш.А. Касимов
Ученый секретарь разового Научного совета по присуждению ученых степеней, д.х.н., профессор.

З.З. Яхшиева
Председатель разового Научного семинара при разовом Научном совете по присуждению ученых степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской диссертации)

Актуальность и необходимость темы диссертации. Сегодня в мире ведется большая работа по переработке отходов, превращению их во вторичные продукты и очистке окружающей среды от отходов. Это включает в себя извлечение металлов, таких как золото, серебро и медь, путем переработки и обогащения шламов, технологических отходов и окисленных медных руд, что будет способствовать развитию экономики и улучшению окружающей среды. В связи с этим разработка методов обнаружения и извлечения следовых количеств металлов меди и серебра из отходов имеет большое практическое значение.

Во всем мире ведутся обширные научные исследования по разработке гибридных экстракционных, сорбционно-спектрофотометрических, люминесцентных, вольтамперометрических, амперометрических и эмиссионных методов обнаружения и разделения ионов меди и серебра с использованием органических реагентов с различными функциональными группами. Для повышения чувствительности и селективности таких методов необходимо использовать органические реагенты, содержащие гетероатомы. В частности, при разработке методов электрохимического анализа с высокой точностью, чувствительностью, быстрым действием и селективностью с использованием оксадиазола и его производных, изучение механизма реакции определения ионов металлов меди и серебра, электрохимических параметров (потенциал полуволны, полное сопротивление, скорость реакции числа электронов, участвующих в электродных процессах) имеет важное научное значение.

В целях развития химической промышленности в нашей стране особое внимание уделяется переработке техногенных объектов с извлечением драгоценных металлов и превращением их во вторичное сырьё. На основе реализованных программных мер в данном направлении достигнуты определённые результаты, особенно в разработке новых подходов, создании высокоселективных методов для определения ионов металлов, научном обосновании этих методов, а также в обеспечении внутреннего рынка отечественным сырьём, способным заменить импорт. В стратегии развития Нового Узбекистана определены задачи по «обеспечению сбалансированности и устойчивости национальной экономики через модернизацию промышленности, науки, производства, техническое и технологическое обновление, углубленную переработку местных сырьевых ресурсов и ускоренное развитие производства готовой продукции с высокой добавленной стоимостью». В этом отношении большое значение приобретает разработка экономически эффективных, селективных и чувствительных методов переработки техногенных отходов, контроля состава объектов окружающей среды, а также концентрирования и извлечения ионов металлов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит для реализации задач, поставленных в постановлениях Президента Республики Узбекистан от 24 июня 2021 года №ПП-5159 «О дополнительных мерах по развитию горно-металлургической промышленности и смежных с ней отраслей», от 16 февраля 2022 года №ПП-131 «О мерах по образованию охраняемых природных территорий в системе Государственного комитета Республики Узбекистан по экологии и охране окружающей среды» и от 2 марта 2022 г. «О мерах по дальнейшему совершенствованию внедрения водосберегающих технологий в сельском хозяйстве», а также других нормативных правовых актах, связанных с этой деятельностью.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики VII. «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. В мире существует множество физических и химических методов определения ионов меди(II) и серебра(I) в технологических водах, рудах, шлаках и пыли промышленных предприятий.

В качестве жидкофазных и твердофазных экстрагентов при разделении и концентрировании меди(II) и серебра(I) использовались различные органические реагенты. Ведущими учеными мира: S.L. Jackson, J. Spence, D.J. Janssen, A.R.S. Ross, X. Wang, Z. Zhao, H. Wang, F. Wang, va W. Dong, J. Environ Scilar разработаны электрохимические, термодимические и флуоресцентные методы обнаружения ионов меди (II) и серебра(I) с использованием силикагелей, природных цеолитов, нитрата целлюлозы, мембран из поликапроамидного геля и модифицированных кремнеземов.

Ведущие ученые нашей страны А.М. Геворкян, Э. Абдурахманов, З.А. Сманова, Р.Х. Джиянбаева, Б.Д. Кабулов, М.А. Насимов, И.П. Шестерова, Н.Т. Турабов, Х.Х. Тураев занимались разработкой оптических и электрохимических методов обнаружения ионов меди и серебра. Однако пока отсутствуют данные по определению ионов меди(II) и серебра(I) с новыми синтезированными производными оксадиазола. Обнаружение ионов меди(II) и серебра(I) с использованием оксадиазольных соединений позволяет повысить чувствительность в несколько раз.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего учебного заведения, где выполнена диссертация.

Диссертационное исследование выполнено в рамках научно-исследовательского плана Термезского государственного университета под номером IZ-2020022918 «Создание технологий производства труб, профилей, линолеума и бытовых предметов из поливинилхлорида (ПВХ) на основе местного сырья» (2021-2022 гг.) и MU-FZ-201910142 «Создание

инновационной технологии разработки минерализованных труб, фитингов, панелей и напольных покрытий» (2021-2023 гг.).

Цель исследования – является разработка хроноамперометрических методов определения ионов меди (II) и серебра (I) в составе природных и технологических объектов с использованием оксадиазола и его производных.

Задачи исследования:

Определение электрохимических параметров (потенциалы полуволн, изменения на поверхности электрода) оксадиазола и его производных;

Определение оптимальных условий образования комплексов ионов меди и серебра с оксадиазолом и его производными хроноамперометрическим методом;

Определение механизма комплексообразования оксадиазола и его производных с ионами меди и серебра, констант устойчивости, числа электронов, участвующих на электроде, анодных и катодных коэффициентов диффузии с использованием методов электрохимической импедансной спектроскопии, циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии;

Оценка точности разработанного хроноамперометрического метода определения ионов меди и серебра;

Идентификация мешающих ионов для ионов меди и серебра и применение для анализа искусственных смесей;

Применение разработанного метода к анализу природных и технологических объектов и оценка конкурентоспособности методов.

Объект исследования. Объектами исследования являются стандартные растворы ионов меди (II) и серебра (I), а также реагенты 5-ортоаминофенил-1,3,4-оксадиазол-2-тион, 5-парааминофенил-1,3,4-оксадиазол-2-тион и 2-бензилтио-5-(4-аминофенил)-1,3,4-оксадиазол.

Предмет исследования. Предметом исследования являются технологические растворы, шламы, руды, пыли, сточные воды, содержащие ионы Cu(II) и Ag(I), а также процессы комплексообразования ионов меди и серебра, определяемые с использованием электрохимических методов.

Методы исследования. В исследовании использовались следующие методы: амперометрическое титрование, циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия, методы математической статистики, ИК-спектроскопия и квантово-химические расчёты.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

Впервые определено оптимальное напряжение при амперометрическом титровании ионов меди (II) и серебра (I) с реагентами 5-ортоаминофенил-1,3,4-оксадиазол-2-тион – (HR₁), 5-парааминофенил-1,3,4-оксадиазол-2-тион – (HR₂), 2-бензилтио 5-(4-аминофенил)-1,3,4-оксадиазола (HR₃) в этиловом спирте: для Cu:HR₁ и Ag⁺:HR₁ — 0,65 и 0,9 вольт, для Cu:HR₂ и Ag⁺:HR₂ — 0,5 и -0,3 вольт, для Cu:HR₃ и Ag⁺:HR₃ Cu²⁺ -0,55 и 0,42 вольт.

Методом хроноамперометрического анализа установлено, что электроокисление органического реагента HR_1 в растворе этилового спирта протекает за 10 секунд при напряжении 0,6 вольт, после добавления ионов меди реакция протекает за 5 секунд, а для ионов серебра – через 7 секунд при 1,2 вольта, что изначально доказывает образование комплексов ионов меди и серебра с органическими реагентами.

Обосновано методом циклической вольтамперометрии, что окислительно-восстановительный формальный потенциал органического реагента HR_1 составил 0,45 вольт, для комплекса CuR_1 – 0,6 вольт, для AgR_1 – 0,55 вольт, а сдвиг значений формального потенциала в положительную область основан на образовании устойчивого комплекса.

Определены коэффициенты анодной и катодной диффузии комплексных соединений, образованных органическим реагентом HR_1 с медью и серебром: ок- $2,59 \cdot 10^{-6}$:восст.- $2,354 \cdot 10^{-6}$ см²/с, для Ag -ок- $2,74 \cdot 10^{-6}$:восст.- $2,52 \cdot 10^{-6}$, также доказано, что CuR_1 связан через группы C=S, N-H в соотношении 1:2, AgR_1 связан в соотношении — 1:1.

Обнаружены концентрации ионов, мешающие обнаружению ионов $Cu(II)$ и $Ag(I)$; разработанный метод продемонстрировал снижение пределов обнаружения ионов меди(II) до 1,12 мкг/л и ионов серебра до 1,08 мкг/л, а также доказана высокая точность метода с коэффициентом корреляции, близким к 1;

Точность хроноамперометрического метода определения ионов меди и серебра была сопоставлена с методом атомно-абсорбционного анализа и доказана тем, что рассчитанные значения коэффициента Стьюдента меньше приведенных в таблице t_p -коэффициентов для 2 степени свободы.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

были разработаны экспрессные, селективные и чувствительные хроноамперометрические методики титрования для определения ионов $Cu(II)$ и $Ag(I)$ с использованием 5-ортоаминофенил-1,3,4-оксадиазол-2-тиона и органических реагентов. Установлено, что эти методики обладают высокими аналитическими и метрологическими характеристиками при применении для анализа содержания ионов $Cu(II)$ и $Ag(I)$ в технологических водах;

Разработанные электрохимические методы определения ионов $Cu(II)$ и $Ag(I)$ были применены для анализа техногенных объектов Алмалыкского горно-металлургического комбината, и было установлено, что ионы металлов, таких как кобальт, железо, никель, свинец, кадмий и цинк, не мешают проведению анализа.

Достоверность результатов исследований оценивалась на основе общепринятых стандартов с использованием методов сравнительного анализа, дополнений, «вставлено-найдено», сравнения со стандартными образцами. Полученные результаты были обработаны с использованием методов математической статистики и подтверждены методами

электрохимического и индуктивно-связанного атомно-эмиссионного спектрометрического анализа.

Научное и практическое значение результатов исследования. Научное значение результатов исследования заключается в установлении оптимальных условий электрохимического определения ионов меди (II) и серебра (I) с использованием производных 5-ортоаминофенил-1,3,4-оксадиазол-2-тиона. Были определены формальные значения потенциалов, число электронов, участвующих в электрохимическом процессе, снижено влияние посторонних мешающих ионов, а также улучшены аналитические и метрологические параметры определения.

Практическое значение исследования выражается в применении электрохимических методов определения ионов меди (II) и серебра (I) для анализа природных и промышленных объектов, что способствует решению актуальных задач аналитической химии.

Внедрение результатов исследования. На основе результатов исследований по хроноамперометрическому определению ионов Cu(II) и Ag(I) с использованием производных оксадиазола в техногенных объектах: метод хроноамперометрического определения ионов Cu(II) и Ag(I) с производными оксадиазола внедрён в практику «Центральной аналитической лаборатории» АО «Муборакский газоперерабатывающий завод» (справка №590/ГК-11 от 13 июня 2023 года). В результате появилась возможность селективного определения ионов серебра (I) и меди (II) в составе технологических вод, образующихся в процессе добычи газа.

метод электрохимического определения ионов Cu(II) и Ag(I) с использованием органических реагентов, содержащих аминогруппу и оксадиазольную группу, внедрён в практику АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» (справка №01563 от 20 ноября 2024 года). В результате стало возможным определение ионов Cu(II) и Ag(I) в составе технологических вод с пределом обнаружения до 1,12 мкг/л и 1,08 мкг/л соответственно.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были представлены и обсуждены на 9 научно-практических конференциях, из которых 4 международного и 5 республиканского значения.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 13 научных работ, из них 4 научных статей, в том числе 3 в республиканских и 1 в международных журналах и научных изданиях, рекомендованных к публикации основных научных результатов диссертаций доктора философских наук (PhD) Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан.

Структура и объем диссертации. Диссертация включает введение, четыре главы, заключение и список использованной литературы. Общий объем диссертации составляет 106 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении диссертации излагается актуальность работы, определяются цели и задачи исследования, определяются объекты и предметы исследования, указывается соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и техники Республики Узбекистан, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, обосновывается достоверность полученных результатов, приводится теоретическая и практическая значимость, перечень внедрений результатов исследования, опубликованных работ, сведения о структуре диссертации.

В первой главе диссертации «Изучение взаимодействия ионов Cu(II) и Ag(I) с органическими реагентами электрохимическими методами (обзор литературы)» рассматривается значение меди и серебра в технологических процессах и производствах, методы определения ионов меди и серебра. Представлен анализ имеющихся данных по физико-химическим методам.

Систематизированы результаты определения ионов меди и серебра с использованием органических реагентов на различных объектах. Отмечено, что в литературе представлены методы определения ионов Cu(II) и Ag(I) с использованием органических реагентов 5-ортоаминофенил-1,3,4-оксадиазол-2-тиона – (HR_1), 5-парааминофенил-1,3,4-оксадиазол-2-тиона – (HR_2) 2-бензилтио 5-(4-аминофенил)-1,3,4-оксадиазола (HR_3).

Во второй главе диссертации «Приборы и реактивы, применяемые при определении ионов Cu(II) и Ag(I) и методы приготовления растворов реагентов» описывается необходимое оборудование, электрохимические методы определения, аппаратура, методы определения, представлены методы приготовления стандартных и рабочих растворов органических реагентов, определения ионов металлов, а также обоснования правильности полученных результатов.

В третьей главе диссертации «Результаты, полученные при определении оптимальных условий хроноамперометрического определения ионов меди (II) и серебра (I) с использованием производных оксадиазола и их обсуждение» представлены результаты квантово-химических расчетов реагентов, а также подобраны оптимальные условия определения с ионами меди (II) и серебра (I). и доказан механизм реакции с использованием методов хроноамперометрии, циклической вольтамперометрии, интегральной импульсной амперометрии, спектроскопии электрохимического сопротивления и ИК-спектроскопии. Представлено влияние концентрации ионов меди (II) и серебра (I) на аналитический сигнал, влияние посторонних ионов и применение хроноамперометрического метода к составу искусственной смеси.

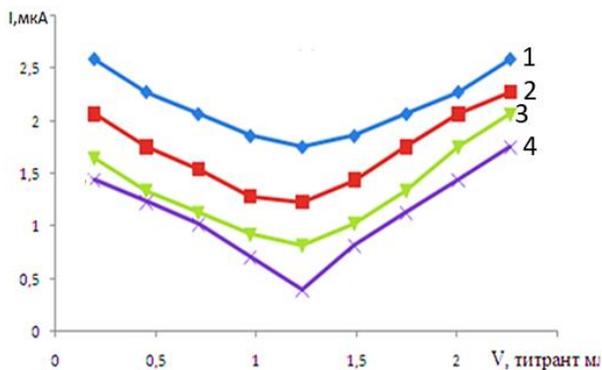


Рисунок 1(а). Влияние различных фоновых электролитов на АТ ионов Ag(I) реагентом (HR₁).

1. Калий тетраоксалат (pH-1,68),
2. Натрий тартрат (pH-3,56),
3. Калий фосфат (pH-6,86),
4. Универсальный буфер (pH-4,01).

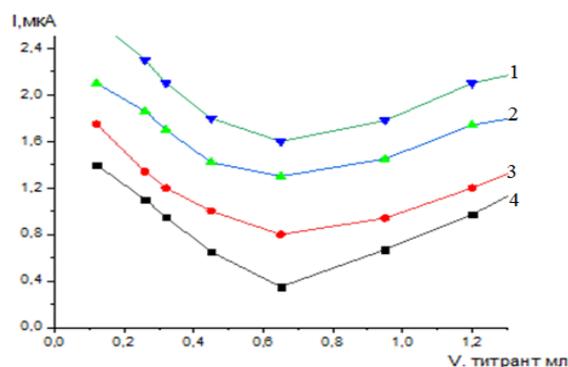


Рисунок 1(б). Влияние различных фоновых электролитов на АТ ионов Cu(II) реагентом (HR₁).

1. Калий тетраоксалат (pH-1,68),
2. Натрий тартрат (pH-3,56),
3. Калий фталат (pH-4,01),
4. Универсальный буфер (pH-5,52).

Изучено влияние фоновых электролитов различной природы на амперометрическое титрование ионов меди (II) и серебра (I) раствором 5-(о'-аминофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиона. Полученные данные показаны на рисунке 1(а) для иона серебра(I) и на рисунке 1(б) для иона меди(II).

Из рисунка 1(а,б) в качестве оптимального фоновых электролита в АТ с раствором реагента HR₁ ионов меди (II) и серебра (I) были выбраны растворы универсального буфера с pH 5,52 и 4,01.

Изучено влияние напряжения на амперометрическое титрование ионов меди (II) и серебра (I) раствором 5-(о'-аминофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиона. При этом к раствору добавляли стандартные растворы ионов меди и серебра в концентрации соответственно $1 \cdot 10^{-3}$ М 18,2 мкг/л и 17,0 мкг/л и универсальные буферные растворы с оптимальным значением pH 5,52 и 4,01 и выполняли титрование. Объем титруемого раствора составлял 15 мл, температура $20 \pm 6^\circ\text{C}$. Титрование повторяли не менее трех раз для каждого значения напряжения.

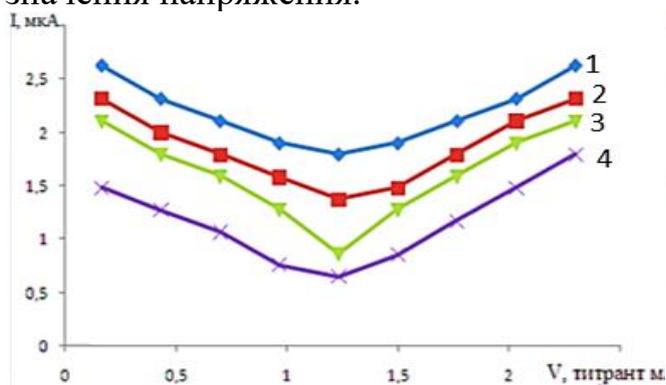


Рисунок 2.(а). Влияние напряжения на АТ ионов Ag(I) реагентом (HR₁), В:1)0,15; 2) 0,40; 3) 0,65; 4) 0,90

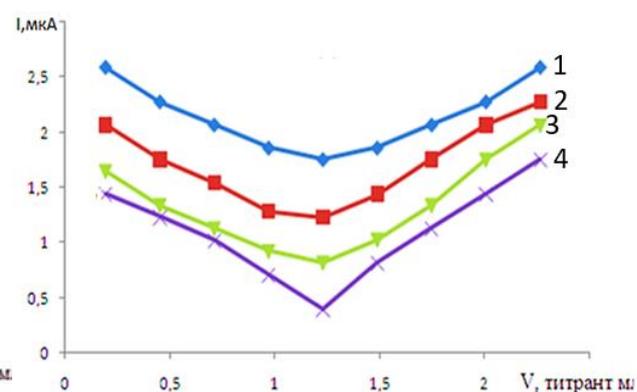


Рисунок 2.(б). Влияние напряжения на АТ ионов Cu (II) реагентом (HR₁), В:1)0,15;2)0,40;3)0,65;4)0,90.

Результаты эксперимента представлены на рисунках 2 (а, б). Установлено, что при титровании меди (II) и серебра(I) раствором HR₁ оптимальное напряжение составляет 0,65 и 0,90 В. Показано, что средний

расход титранта не зависит от напряжения, приложенного к индикаторным электродам.

Изучена возможность определения ионов меди (II) и серебра(I) 0,1%-ным 19,3 мкг/л реагентом HR₁ хроноамперометрическим методом; определена зависимость процесса образования комплекса ионов металлов с органическим реагентом от времени.

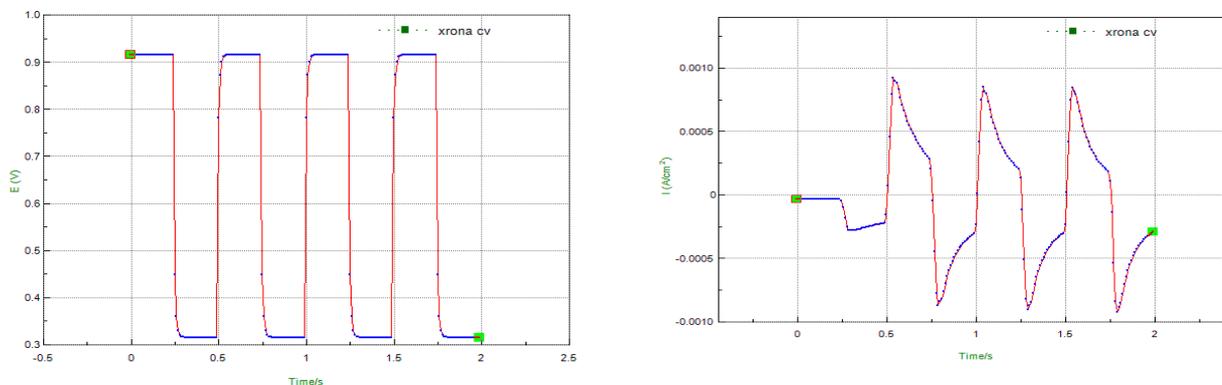


Рис. 3. Хроноамперограммы реагента HR₁: слева – зависимость напряжения от времени, справа – зависимость силы тока от времени.

Процесс анализировался с помощью кривых зависимости напряжения (I , Вольт) или силы тока на поверхности электрода (I , A/cm^2) от времени (рис.3 а,б)

Как видно из полученных хроноамперограмм, обратимая электрохимическая реакция реагента HR₁ на поверхности рабочего электрода наблюдалась при 0,93 В (или 0,00026 A/cm^2). При изменении напряжения восстановление происходило за очень короткое время, а при изменении напряжения молекулы реагентов преодолевали диффузию при напряжении 0,32 В (или токе 0,009-0,003 A/cm^2) и снова подвергались обратимому электрохимическому взаимодействию с поверхностью электрода. Данные значения напряжения и тока были исследованы в растворе реагента HR₁ в этиловом спирте с ацетатом меди и результаты приведены на рис.4 (а,б).

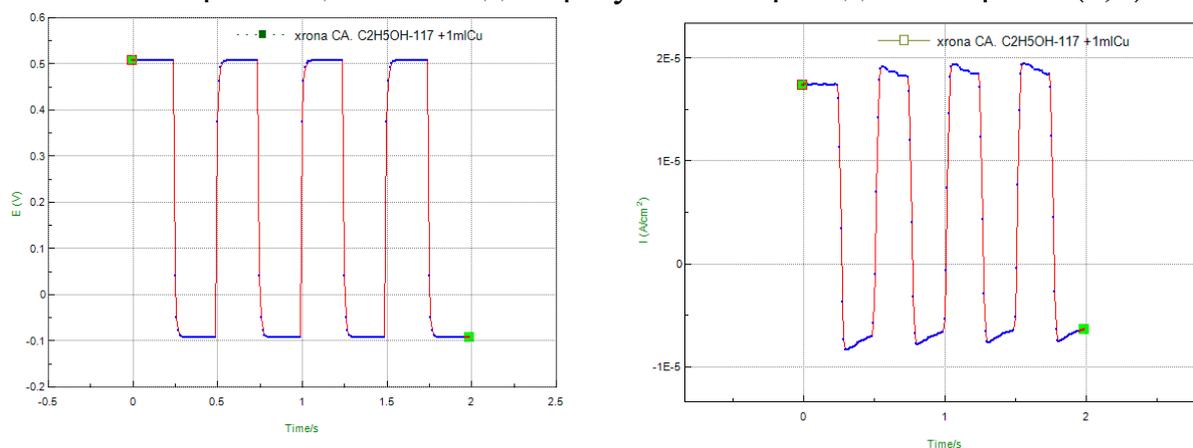


Рис.4. Хроноамперограммы реагента HR1 с медью: слева – зависимость напряжения от времени, справа – зависимость силы тока от времени.

Как видно, хроноамперограммы, полученные для раствора реагента HR1 с медью, существенно отличаются от хроноамперограмм исходного реагента HR1, то есть наблюдается сильный сдвиг потенциала. В обратимом процессе (диффузионном режиме) уменьшение тока Фарадея со временем

обусловлено изменением концентрации реагентов на поверхности электрода. Коэффициент диффузии был рассчитан с использованием уравнения Коттрелла, и его значение составляет Ок- $2,59 \cdot 10^{-6}$: Восст.- $2,354 \cdot 10^{-6}$ см²/с. Сдвиг потенциала от 0,93 В до 0,52 В свидетельствует об образовании комплекса между реагентом и ионами меди. В случае с ионом серебра коэффициенты диффузии равны Ag-ок- $2,74 \cdot 10^{-6}$:восст.- $2,52 \cdot 10^{-6}$ см²/с. Коэффициент диффузии рассчитывался с использованием уравнения Коттрелла

$$i = \frac{nFAC\sqrt{D}}{\sqrt{t\pi}}$$

Исследование комплексообразования иона меди (II) и серебра(I) с 0,1%-ным 19,3 мкг/л реагентом HR1 методом циклической вольтамперометрии. Комплексообразование между 18,2 мкг/мл иона меди (II) и реагентом HR1 изучалось в оптимальных условиях, подавая переменное напряжение на электроды методом циклической вольтамперометрии, из значения максимального напряжения рассчитывали формальный потенциал комплексообразования по формуле Rendls-Shevchik. Полученные результаты приведены на рис.5 (а, б, с).

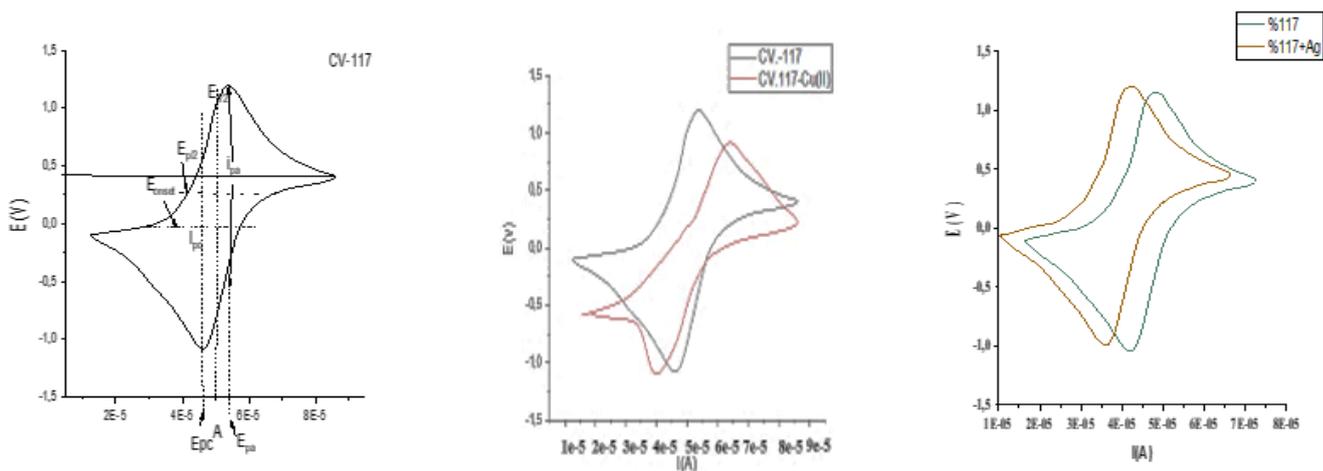


Рисунок 5 (а).
Цикловольтаммограмма реагента HR₁ при скорости сканирования 50 мВ/сек.

Рисунок 5 (б).
Цикловольтаммограмма реагента HR₁ с ионом Cu(II) при скорости сканирования 50 мВ/сек.

Рисунок 5 (в).
Цикловольтаммограмма реагента HR₁ с ионом Ag(I) при скорости сканирования 50 мВ/сек.

Таблица 1.
Результаты, полученные методом циклической вольтамперометрии реагента HR₁ с ионами меди (II) в этиловом спирте при скорости сканирования 50 мВ/сек.

E_p, a V	E_p, c V	$E_p \cdot 10^3$, V	$E_{1/2}$, V	I_p, a , A	I_p, c , A	Число электронов
0.318	0.355	$0.05 \cdot 10^3$	$9,39 \cdot 10^{-3}$	$9.3 \cdot 10^{-6}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$	2
0.352	0.1045	$0.35 \cdot 10^3$	0.557	$8.2 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	1

По результатам полученных цикловольтамперограмм реагента HR₁ с ионами Cu (II) в оптимальных условиях при подаче напряжения на

электрод при скорости сканирования 50 мВ/сек доказано, что формальный потенциал комплекса Cu:R₁, равен 0,6 В, а для Ag:R₁ равен 0,55 В и определены числа электронов, участвующих на поверхности электрода: для ионов меди (II) равно 2 и для ионов серебра (I) равно 1.

Анализ ИК-спектров комплексных соединений, образованных реагентом HR1 с ионами меди (II) и серебра (I). Полученные спектры проанализированы следующим образом: полоса поглощения в области 3200 – 3400 см⁻¹ спектра относится к колебаниям N-H, а колебания при 1600 – 1700 см⁻¹ характеризует колебания C=S с двойной связью. Пики в диапазоне 1450 – 1600 см⁻¹ соответствуют колебаниям C=C в ароматическом кольце. Колебания в области 1500 – 1600 см⁻¹ соответствуют связи C=N, а колебания в области 2800 – 3000 см⁻¹ соответствуют колебаниям связи C-H в ароматических и алкильных группах, а также присутствие аминогруппы. и сульфидной группы, являющиеся характерными поглощениями, позволяющие подтвердить структуру, что указывает на соответствие функциональных групп анализируемого комплекса. В таблице 2 приведены изменения функциональных групп в молекуле.

Таблица 2.

Результаты ИК-спектров комплексных соединений, образованных реагентом HR1 с ионами меди (II) и серебра (I)

Реагент	ν_{as} (C=N)	ν_{sim} (C=N)	ν (S=C)	ν (N-H)	ν (C-H)	ν (Me-N)
HR	1600	1463	1179	3357	2993	-
AgR ₁	1691	1489	1165	3365	2980	470
Cu(R ₁) ₂	1600	1463	1133	3266	2993	414

В спектре реагента HR1 присутствуют практически все пики комплексов, за исключением небольшого диапазона длин волн спектра, а именно в области 410–470 см⁻¹, где появился пик. Было установлено, что колебания в этой области действительно характерны для меди и серебра. Смещение связи S=C на 14 и 44 см⁻¹, N-H — на 91 см⁻¹, а C=N — на 26 см⁻¹ доказывает образование комплекса с ионами меди и серебра. Дополнительно, связывание аминогруппы (NH) с ионами меди (II) повышает прочность комплекса.

На основании полученных результатов представлены приблизительные формулы строения комплексов.

Схема 1.

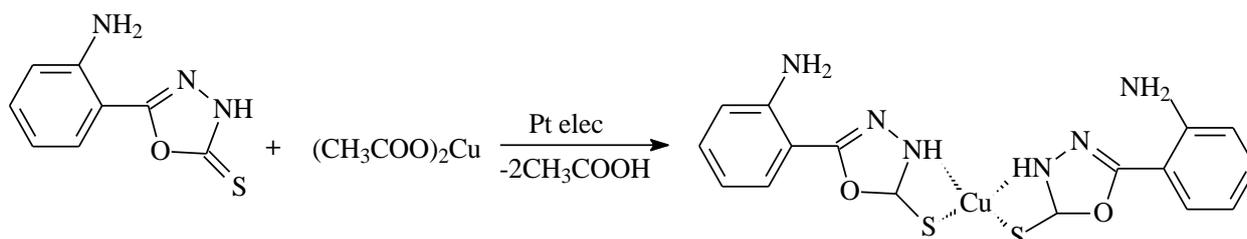
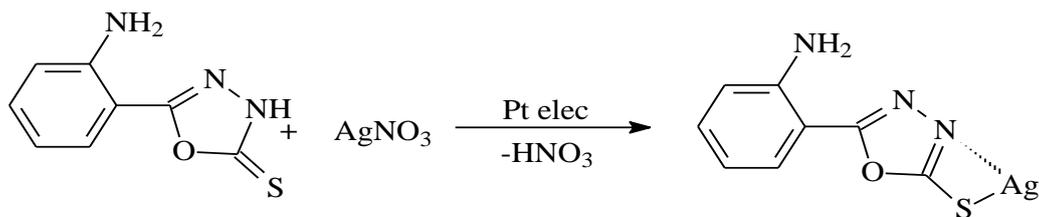


Схема 2.



Значение формального потенциала органического реагента равно 0,45 В, медного комплекса – 0,6 В, комплекса с серебром – 0,55 В; увеличение значения формального потенциала в комплексных соединениях свидетельствует о прочности комплексного соединения. Это находится в соответствии с закономерностями увеличения констант устойчивости комплекса с уменьшением радиуса иона металла.

Определение характера реакции ионов меди (II) и серебра (I) с реагентом HR₁ выполнено методом интегральной импульсной амперометрии. На электрод интегральным методом подавался переменный импульс. Полученные результаты для ионов меди (II) представлены на рис.7 (а,б) и для ионов серебра (I) – на рис.8 (а,б,с).

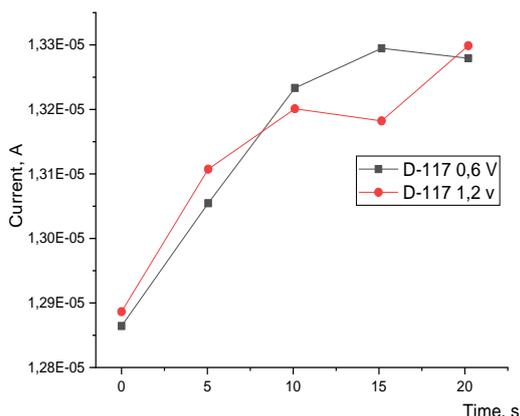


Рисунок 7(а). Хроноамперограммы реагента HR₁ при напряжении 0,6 – 1,2 В.

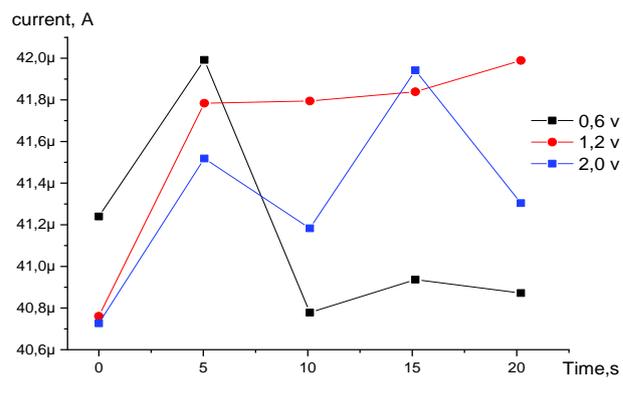


Рисунок 7(б). Хроноамперограммы комплекса реагента HR₁ с ионами меди (II) при напряжениях 0,6 – 1,2 В и 2,0 В.

На рисунке 7 (а) при воздействии на реагент HR₁ напряжения 0,6 вольт ток не изменился в течение 10 секунд, что свидетельствует о том, что его было достаточно для электроокисления реагента, и не увеличился даже при напряжении 1,2 вольта за 10 секунд, а увеличение напряжения вследствие комплексообразования указывает на окисление комплексного соединения после точки эквивалентности. На рисунке 7(б) показано, что образование комплекса ионов меди (II) с HR₁ произошло за 5 секунд при потенциале 0,6 В. Быстрое изменение тока наблюдалось на графике около потенциала 0,6 В. Это свидетельствует о протекании окислительно-восстановительных процессов, то есть об образовании комплекса реагента HR₁ с ионами меди (II). Таким образом, комплекс образуется при напряжении 0,6 В. При

напряжении 1,2 В происходит восстановление ионов меди, а при напряжении 2,0 В — окисление реагента HR₁.

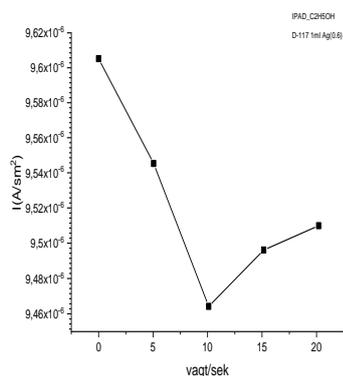


Рисунок 8 (а). ИРА (амперометрический) сигнал ионов серебра (I) с реагентом HR₁ при напряжении 0,6 В.

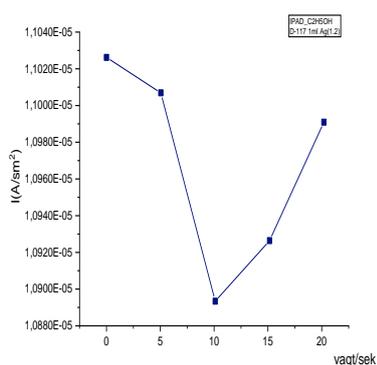


Рисунок 8 (б). ИРА (амперометрический) сигнал ионов серебра (I) с реагентом HR₁ при напряжении 1,2 В.

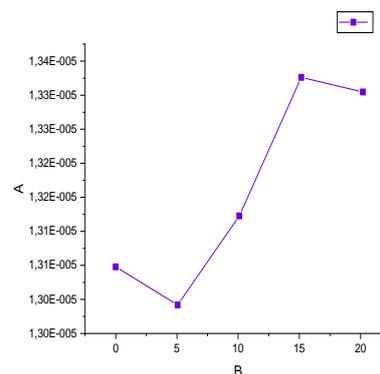


Рисунок 8 (с). ИРА (амперометрический) сигнал ионов серебра (I) с реагентом HR₁ при напряжении 2,0 В.

При напряжении 1,2 В взаимодействие реагента HR₁ с ионами серебра свидетельствует об образовании комплекса за 7 секунд, при более высоком импульсе комплекс окисляется.

С помощью метода электрохимической импедансной спектроскопии определено общее сопротивление на поверхности электрода, установлено, что при комплексообразовании изменяется заряд и уменьшается подвижность ионов. Полученные результаты приведены на рис.9 (а,б).

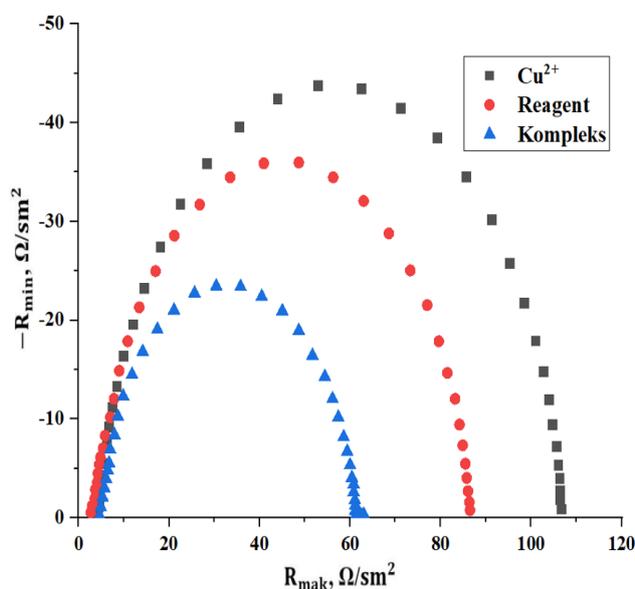


Рисунок 9.(а). Кривые Найквиста образования комплекса ионов меди (II) с реагентом HR₁

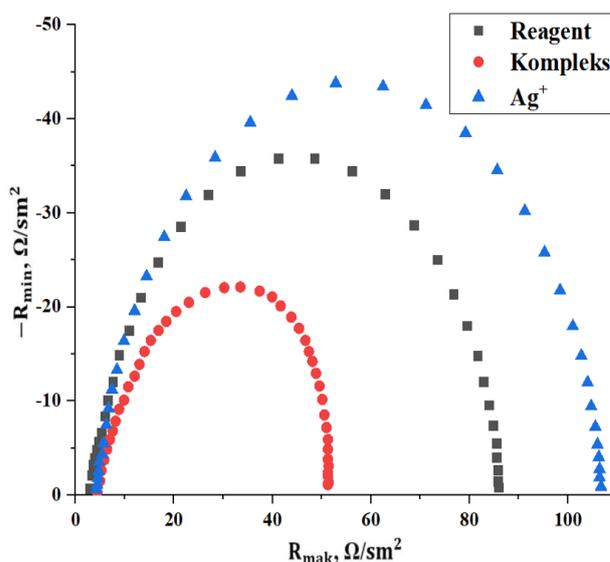


Рисунок 9.(б). Кривые Найквиста образования комплекса ионов серебра (I) с реагентом HR₁

В ячейку на 50 мл добавили 0,1%-ный 1,0 мл реагента HR₁, при выбранных оптимальных условиях опустили в раствор три электрода и измерили общее сопротивление раствора. Чтобы измерить сопротивление комплексного соединения в ячейку на 50 мл добавили 1,0 мл стандартного раствора 10,0 мкг/мл иона Cu(II) и 0,1%-ный реагент HR₁, приведя к выбранным оптимальным условиям опустили в раствор три электрода, перемешали раствор и после перемешивания измерили сопротивление раствора. Полученные результаты показывают, что сопротивление раствора, содержащего ионы меди (II) равно 107.56 Ω/см², сопротивление раствора с ионами Ag(I) равно 108.08 Ω/см², что указывает на хорошее разделение ионов. Сопротивление реагента HR₁ равно 88,12 Ω/см², это доказывает, что органический реагент слабый электролит. После добавления ионов металлов сопротивление комплекса Cu(R₁)₂ 61 Ω/см², а комплекс AgR₁ имеет удельное сопротивление 51 Ω/см², что свидетельствует об уменьшении сопротивления раствора и увеличении электропроводности за счет протона, высвобождающегося в результате реакции.

С использованием разработанного хроноамперометрического метода определены зависимость концентрации ионов меди (II) и серебра (I) от максимальной силы тока и погрешность метода.

Для определения точности разработанного метода были найдены погрешности методом «вставить-найти» и рассчитан коэффициент корреляции на основе значений хроноамперограмм, полученных хроноамперометрическим методом реагента HR₁ для ионов меди (II) и серебра (I). (Таблицы 3,4).

Таблица 3.

Оценка точности метода хроноамперометрически для определения ионов меди (II) с реагентом HR₁.

Введено Cu (нг/мл)	I, мкА	Найдено ng/ml $\bar{X} \pm \Delta X$	S	Sr
1.12	17.75	1.10±0,04	0,025	0,014
2.60	31.77	2.59±0,03	0.02	0,011
4.22	56.50	4.2±0,03	0,017	0,009
6.40	75.18	6.39±0,01	0,012	0,007
9,40	110.02	9,39±0,02	0,007	0,004

Таблица 4.

Оценка точности метода хроноамперометрически для определения ионов серебра (I) с реагентом HR₁ (n=5).

Введено Ag (нг/мл)	I, мкА	Найдено ng/ml $\bar{X} \pm \Delta X$	S	Sr
1,08	11.5	1.07±0,022	0,020	0,009
2,16	22.67	2.15±0,018	0.016	0,007
4,20	44.50	4.19±0,02	0,013	0,0058
8.40	84.18	8.4±0,012	0,011	0,0049
10,40	90.20	10,39±0,02	0,005	0,002

Из таблицы 3 видно, что коэффициент корреляции $R=0,9948$ был рассчитан для зависимости аналитического сигнала от концентрации иона меди (II) в диапазоне от $1,12 \text{ мкг/мл}^{-1}$ до $9,4 \text{ мкг/мл}^{-1}$. Из таблицы 4 видно, что для зависимости аналитического сигнала от количества иона серебра (I) от $1,08 \text{ мкг/мл}^{-1}$ до $10,40 \text{ мкг/мл}^{-1}$ был рассчитан коэффициент корреляции $R=0,9976$, близкий к 1, что свидетельствует о том, что разработанный метод показывает высокую точность.

Влияние посторонних ионов на хроноамперометрическое определение ионов меди (II) и серебра (I). К раствору добавляли стандартные растворы ионов Cu (II) и Ag (I), а также стандартные растворы посторонних ионов и проводили хроноамперометрическое определение с реагентом HR₁ в оптимизированных условиях. Мешающие величины были найдены по изменению значения аналитического сигнала. Результаты, полученные с использованием метода «введено-найденно», представлены в таблицах 5 и 6.

Таблица 5.

Влияние посторонних катионов на определение ионов меди (II) с реагентом HR₁ методом хроноамперометрии (C_{Cu} = 10,0 мкг/50,0 мл; E_{1/2} = 0,65 В)

Посторонний катион; [x]	Введено [x] мкг/мл.	Cu ²⁺ /[x]	Найдено Cu ²⁺ (мкг/мл). $\bar{x} \pm \Delta X$; P=0,95)	N	S	Sr
Никель (II)	22,0	0,50	9,97 ±0,04	5	0,03	0,013
Цинк (II)	27,0	0,41	9,94±0,07	5	0,06	0,027
Титан (II)	84,0	0,12	9,90 ±0,11	5	0,09	0,040
Ванадий (III)	12,0	0,45	9,93 ±0,09	5	0,07	0,031
Железо (III)	28,0	0,32	9,85 ±0,17	5	0,14	0,062
Свинец (II)	46,0	0,19	9,83 ±0,18	5	0,14	0,062
Марганец (II)	52,0	0,18	9,86 ±0,19	5	0,15	0,067
Кадмий (II)	23,0	0,40	9,71 ±0,33	5	0,27	0,12

Таблица 6.

**Влияние посторонних катионов на определение ионов серебра (I) с
реагентом HR1 методом хроноамперометрии
($C_{Ag} = 10,0$ мкг/50,0 мл; $n=5$)**

Посторонний катион; [x]	Введено [x] мкг/мл.	$\frac{[X]}{[Ag]}$	Найдено Ag(I), (мкг/мл). ($\bar{x} \pm \Delta X$; $P=0,95$)	S	Sr
Никель (II)	33.60	3.36	10,14±0,47	0,19	0,018
Цинк (II)	20.90	2.09	10,09±0,64	0,26	0,11
Титан (II)	2.82	0,28	10,11±0,67	0,27	0,12
Ванадий (III)	6.80	0,68	10,09±0,32	0,13	0,06
Железо (III)	20.06	2.06	10,11±1,59	0,64	0,28
Свинец (II)	4.80	0,48	10,09±0,67	0,27	0,12
Марганец (II)	5.07	0,51	10,14±0,53	0,21	0,094

Из таблицы видно, что при хроноамперометрическом определении 10 мкг/мл ионов меди (II) ионы Cd (II), Zn (II) и Pb (II) в соотношении 1:1 не мешают определению. При определении 10 мкг/мл ионов серебра (I) ионы свинца (II), алюминия (III), цинка (II) не мешают только до соотношения 1:1,8. Ртуть (II) в составе меди и серебра в молярном соотношении Cu:Hg =1:0,15, Ag:Hg =1:0,15 не мешает определению.

Применение разработанного хроноамперометрического метода для определения ионов меди (II) и серебра (I) в составе искусственных смесей. Медь и серебро встречаются также в природных объектах с редкоземельными элементами. По этой причине была создана искусственная смесь, состоящая из меди, серебра и редкоземельных элементов. В оптимальных условиях к 10 мкг ионов Cu^{2+} и Ag^+ добавляли Pb^{2+} (0,5:1), Zn^{2+} (0,5:1), Fe^{3+} (0,5:1), V^{3+} (0,25:1), Ti^{2+} (0,25:1). : 1) и Al^{3+} (0,5:1) Ni^{2+} (0,25:1), массовое соотношение определяли из состава искусственной смеси (таблица 7).

Таблица 7.

Определение ионов меди (II) и серебра (I) в составе искусственной смеси ($C_{Cu^{2+}}$; $C_{Ag^+}=10,0$ мкг, $n=5$)

Компоненты смеси, мкг:	Найденное количество меди, X_i (мкг):	$X_{i0'rt}$	$X_i - X_{i0'rt}$	$(X_i - X_{i0'rt})^2$	S	Sr	ΔX
Ni ²⁺ (2,5) Ti ³⁺ (2,5) Cu ²⁺ (10) Al ³⁺ (5,0) V ³⁺ (2,5) Zn ²⁺ (5,0) Fe ³⁺ (5,0) Pb ²⁺ (5,0)	10,07 10,09 10,06 10,01 10,09	10,08	-0,01 0,01 -0,02 -0,07 0,01	0,0001 0,0001 0,0004 0,0049 0,0001	0,01	0,005	0,012
Ni ²⁺ (2,5) Ti ³⁺ (2,5) Al ³⁺ (5,0) V ³⁺ (2,5) Zn ²⁺ (5,0) Fe ³⁺ (5,0) Pb ²⁺ (5,0) Ag ⁺ (10)	9,9 10,20 10,04 10,06 9,8	10,01	-0,06 0,19 0,03 0,05 -0,24	0,0036 0,0361 0,0009 0,0025 0,0576	0,05	0,023	0,011

Результаты показывают, что разработанный метод может быть использован для определения иона меди (II) из состава искусственной смеси с погрешностью не более 0,12, а иона Ag (I) с погрешностью не более 0,011. Это позволяет использовать разработанный метод для определения состава природных объектов.

В четвертом разделе диссертации «**Применение разработанных хроноамперометрических методов определения ионов меди (II) и серебра (I) к анализу природных объектов и промышленных материалов**» Представлены хроноамперометрические методы определения ионов Cu(II) и Ag(I) в реальных природных объектах и промышленных материалах с использованием раствора реагента HR_1 .

Разработанный метод применен для анализа технологической воды на Алмалыкском горно-металлургическом комбинате. Первоначально содержание воды анализировалось методом атомной абсорбции. Затем проводили определение методом хроноамперометрического анализа. В этом случае из пробы отбирали аликвоту объемом 1,0 мл и добавляли к ней 1,0 мл 0,1% -ного раствора винной кислоты, а также 1,0 мл 0,1% раствора HR_1 и до 50 мл этилового спирта, опускали три электрода, подавали на электроды напряжение и измеряли аналитический сигнал (таблицы 8-9).

Таблица 8.

Результаты определения ионов меди (II) в составе технологического раствора (P = 0,95, n = 3)

Компоненты смеси, мкг	Применяемый метод	Найденное количество меди (II), Xi, мкг	Xio'rt	S	Sr	ΔX	Тр	F
Ca (10,6), Fe (28), Pb (45), Ni (4,06) Cu(3,2) Cd (4,12), Mn (11,45), Zn (5,41),	хроноамперометрический	3,18 3.21 3,23	3,2	0,02 5	0,0145	0.04	2,43	6,37
	Атомно-абсорбционный	3,2 3.19 3.21	3.2	0,01	0,0057	0,02		

Рассчитанное точное значение критерия Фишера (F=6,37) и коэффициент Стьюдента функции F при вероятности надежности P=0,95 составляют менее 2,43 (F_{расч.} < F_{табл.}), что свидетельствует о высокой точности разработанного метода и отсутствии систематической ошибки.

Таблица 9.

Результаты определения ионов серебра (I) в составе технологического раствора (P = 0,95, n = 3)

Компоненты смеси, мкг	Применяемый метод	Найденное количество меди (II), Xi, мкг	Xio'rt	S	Sr	ΔX	Тр	F
Ca (10,6), Fe (28), Pb (45), Ni (4,06) Ag(3,2) Cd (4,12), Mn (11,45), Zn (5,41),	хроноамперометрически	2,16 2.18 2,17	2,17	0,01	0,06	0,016	3,4 3	7,4 7
	Атомно-абсорбционный метод	2,16 2.17 2.17	2,166	0,006	0,003 3	0,009		

Рассчитанное точное значение критерия Фишера (F=7,47) и коэффициент Стьюдента функции F при вероятности надежности P=0,95 составляют менее 3,43 (F_{расч.} < F_{табл.}), что свидетельствует о высокой точности разработанного метода и отсутствии систематической ошибки. Это доказывает чувствительность и селективность метода.

ВЫВОДЫ

1. В качестве аналитического реагента для определения ионов меди (II) и серебра (I) предложен 5-мета-аминофенил-1,3,4-оксадиазол-2-тион, а в качестве оптимальных условий комплексообразования предложены следующие параметры: в этаноловом растворе с использованием универсального буферного раствора — рН = 4,2–5,5 для определения ионов Cu(II) и рН = 3,5–4,2 для ионов Ag(I).
2. Установлено, что формальные потенциалы комплексов с органическим реагентом HR₁ составляют 0,6 В для комплекса Cu(R₁)₂ и 0,55 В для комплекса AgR₁. Молярные соотношения металл : реагент равны 1:2 и 1:1 соответственно. Образование связей подтверждено смещением частоты валентных колебаний группы C=S: $\Delta\nu(\text{Cu}(\text{R}_1)_2) = 14 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu(\text{AgR}_1) = 46 \text{ см}^{-1}$, а также появлением полос связей Cu–N при $\nu = 414 \text{ см}^{-1}$ и Ag–N при $\nu = 470 \text{ см}^{-1}$.
3. Диффузионные коэффициенты комплексов меди и серебра с реагентом HR₁ составили соответственно: для меди – при анодном сканировании $2,59 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, при катодном – $2,354 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$; для серебра – $2,74 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ и $2,52 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. Установлено, что в электрохимической реакции участвуют два электрона для иона меди и один электрон — для иона серебра.
4. Окисление органического реагента HR₁ по хроноамперометрическому методу происходит за 10 секунд, при добавлении ионов металлов реакция протекает за 5 и 7 секунд, что доказывает формирование комплекса непосредственно на поверхности электрода.
5. Нижние пределы определения ионов Cu(II) и Ag(I) методом хроноамперометрии составили 1,12 мкг/л и 1,08 мкг/л соответственно. Достоверность полученных результатов подтверждена коэффициентом корреляции, близким к 1.
6. Новый метод амперометрического определения ионов Cu(II) и Ag(I) с использованием органических реагентов — 5-мета-аминофенил-1,3,4-оксадиазол-2-тион, 5-(п-арааминофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-тион и 2-бензилтио-5-(4-аминофенил)-1,3,4-оксадиазол — был апробирован в аналитических лабораториях ООО «Муборакский газоперерабатывающий завод» и АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» и рекомендован для анализа объектов, содержащих ионы Cu(II) и Ag(I).

**ONCE-ONLY SCIENTIFIC COUNCIL BASED ON THE SCIENTIFIC
COUNCIL FOR AWARDING ACADEMIC DEGREES
DSc.03/31.01.2023.K/T.78.01 AT THE TERMIZ STATE UNIVERSITY,
KHOREZM MA'MUN ACADEMY**

KURONBOYEV DAVRON POLVON

**DEVELOPMENT OF CHRONOAMPEROMETRIC METHODS
USING OXADIAZOLE AND ITS DERIVATIVES FOR DETERMINING
COPPER (II) AND SILVER (I) IONS IN NATURAL AND
TECHNOLOGICAL OBJECTS**

02.00.02 – Analytical Chemistry

**ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD) DISSERTATION IN
CHEMISTRY**

Termez – 2025

The title of the doctoral of philosophy (PhD) dissertation has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2024.1.PhD/K686.

The dissertation was completed at the the Khorezm Mamun Academy.

The dissertation abstract is posted in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) on the website of the Scientific Council (www.tersu.uz) and on the information and educational portal "ZiyoNet" (www.ziynet.uz)

Research supervisor:

Qutlimurotova Nigora Khakimovna
Doctor of Chemistry, Professor

Official opponents:

Sultonov Marat Mirzayevich
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Turabov Nurmuhammad Turabovich Candidate of
Chemical Sciences, Professor

Leading organization:

Tashkent Pharmaceutical Institute"

The defense of the dissertation will take place on 26.07 » at the meeting of Scientific council DSc.03/31.01.2023.K/T.78.01. at the Termez State University (Address: 190111, Termez city, Barkamol Avlod Street, 43.). Tel.: (+99876) 221-74-55, faks: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of Termez State University (registered under number № 306). Address: 190111, Termez city, Barkamol Avlod street, 43. Tel.: (+99876) 221-74-55, fax: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz).

The dissertation abstract was distributed on "12" "07", 2025.

(Registered minutes No. 1 dated "12" "07", 2025).



I.A.Umbarov
Chairman of the once-only Scientific council
for awarding of the scientific degrees,
doctor of chemical sciences, professor

Sh.A. Kasimov
Scientific secretary of the once-only Scientific council
for awarding the scientific degrees,
doctor of chemical sciences, professor

Z.Z.Yaxshiyeva
Chairman of the once-only Scientific seminar
under the once-only Scientific council
for awarding scientific degrees,
doctor of chemical sciences, professor

INTRODUCTION

(annotation of Doctor of Philosophy (PhD) dissertation)

The aim of the study is to develop chronoamperometric methods for the determination of copper (II) and silver (I) ions in natural and technological samples using oxadiazole and its derivatives.

Object of the research. The objects of the research are standard solutions of copper(II) and silver(I) ions, as well as the reagents 5-o-amino phenyl-1,3,4-oxadiazole-2-thione, 5-p-amino phenyl-1,3,4-oxadiazole-2-thione, and 2-benzylthio-5-(4-aminophenyl)-1,3,4-oxadiazole.

The scientific novelty of the research is as follows:

The optimal potentials for amperometric titration of copper (II) and silver (I) ions in ethanol solution using the reagents 5-o-aminophenyl-1,3,4-oxadiazole-2-thione (HR₁), 5-p-aminophenyl-1,3,4-oxadiazole-2-thione (HR₂), and 2-benzylthio-5-(4-aminophenyl)-1,3,4-oxadiazole (HR₃) were determined as follows: For Cu:HR₁ and Ag⁺:HR₁ – 0.65 V and 0.9 V, For Cu:HR₂ and Ag⁺:HR₂ – 0.5 V and 0.3 V (negative), For Cu:HR₃ and Ag⁺:HR₃ – Cu²⁺ at 0.55 V and Ag⁺ at 0.42 V.

The electrooxidation of the HR₁ organic reagent in ethanol solution was shown to proceed at 0.6 V within 10 seconds using chronoamperometric analysis. After the addition of copper ions, the reaction occurred within 5 seconds, and for silver ions, the reaction proceeded at 1.2 V within 7 seconds. This confirms the complex formation of copper and silver ions with the organic reagent.

The formal redox potential of HR₁ was determined by cyclic voltammetry to be 0.45 V. For the CuR₁ complex, it was 0.6 V, and for AgR₁ – 0.55 V. The shift of formal potentials toward the positive region indicates the formation of stable complexes.

The anodic and cathodic diffusion coefficients of HR₁ complexes with copper and silver were determined as follows: for Cu-HR₁ complex: anodic – 2.59×10^{-6} cm²/s, cathodic – 2.354×10^{-6} cm²/s, for Ag-HR₁ complex: anodic – 2.74×10^{-6} cm²/s, cathodic – 2.52×10^{-6} cm²/s.

It was also established that CuR₁ forms in a 1:2 ratio and AgR₁ in a 1:1 ratio, with bonding occurring through the C=S and N–H groups.

The concentrations of interfering ions for Cu(II) and Ag(I) detection were determined, and the method's detection limits were found to be as low as 1.12 µg/L for Cu(II) and 1.08 µg/L for Ag(I). A correlation coefficient close to 1 confirmed the high accuracy of the method.

The accuracy of the chronoamperometric method for determining copper and silver ions was verified by comparison with atomic absorption spectroscopy, and Student's t-test values were shown to be less than the critical value for a degree of freedom of 2, confirming the method's reliability.

Implementation of the research results. Based on the results of the study on the chronoamperometric determination of Cu(II) and Ag(I) ions using oxadiazole derivatives from technogenic objects:

the method of chronoamperometric determination of Cu(II) and Ag(I) ions using oxadiazole derivatives was implemented into the practice of the “Central Analytical Laboratory” of the “Muborak” Gas Processing Plant. (Reference No. 590/GK-11 dated June 13, 2023, from JSC “Muborak Gas Processing Plant”). As a result, it became possible to selectively detect silver (I) and copper (II) ions present in technological waters generated during gas extraction processes.

The electrochemical method for the determination of Cu(II) and Ag(I) ions using organic reagents containing amino and oxadiazole groups was implemented into the practice of JSC “Almalyk Mining and Metallurgical Combine”. (Reference No. 01563 dated November 20, 2024, from JSC “Almalyk Mining and Metallurgical Combine”). As a result, it became possible to determine Cu(II) and Ag(I) ions in technological waters at detection limits as low as 1.12 µg/L and 1.08 µg/L, respectively.

Structure and volume of the thesis. The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, and a list of references. The total length of the dissertation is 106 pages.

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

I bo'lim (I част; part I)

1. Sagdullaeva L., Qutlimurotova N., Ismailova D., Kuronboyev D., Berdimurodov E. New and Effective Analytical Reagent of 5-(4-Aminophenyl)-1,3,4-Oxadiazole-2-thiol in The Determination of Copper and Lead // Analytical and Bioanalytical Electrochemistry. -2022. Vol. 14, No. 12, P.- 1093-1113. (Scopus Q2); ISSN -2008-4226.
2. Куронбонев Д., Худойберганов О., Кутлимуротова Н. Прикладные аспекты метода амперометрического определения серебра. //СамДУ Илмий ахборотнома. - 2023, № 5. (135). С. 5-7 (02.00.00, №9)
3. Kuronboyev D., Qutlimurotova N., Ismailova D., Qutlimurotova R., Sobirjonova M. 2-benziltio 5-(4-aminofenil)-1,3,4-oksadiazol reagentining elektrokimyoviy xossalari va mis (II) ionini aniqlashda qo'llanilishi // O'zMU xabarlari. -2023. №- 3/2/1. S. 286-289. (02.00.00, №12);
4. Kuronboyev D., Qutlimurotova N., Ismailova D., Abdiraxmonova A. Chronoamperometric study of the nature of solvents for the formation of a complex of 5-(o-aminophenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-thione with copper (II) ion // UzMU news. -2024. №3/1/1. P. 456-458. (02.00.00, №12).

II bo'lim (II част; part II)

5. Quronboyev D.P., Xudoyberganov O.I, Qutlimurotova N.X. Oksadiazol xosilalarining metall komplekslari // Jizzax Davlat pedagogika universiteti kecha, bugun, erta respublika ilmiy-amaliy anjumani" Materiallar to'plami Jizzax, 22-noyabr, -2022, 282-283-b.
6. Quronboyev D.P., Qutlimurotova N.X., Sagdullaeva L .B.Mis (II) va kumush (I) ionlarini amperometrik titrlash usullarini ishlab chiqish // Zaxiriddin Muxammad Bobur nomidagi Andijon davlat Universiteti "Tovarlar kimyosi hamda xalq tabobati muammolari va istiqbollari" Mavzusidagi IX "Xalqaro ilmiy – amaliy konferensiyasi materiallari to'plami Andijon, 15-16-sentyabr, -2022 yil. 56-b.
7. Quronboyev D., Qutlimurotova N. Misni amperometrik aniqlash usulini amaliy ahamiyati//"kimyoning rivojida fundamental, amaliy tadqiqotlar va ularning istiqbollari" mavzusidagi respublika ilmiy-amaliy anjumani.Toshkent sh. 2022y. 22-23 sentyabr. 508 - b.
8. Kuranbayev D, Sag'dullayeva L, Qutlimurotova N. Ataqulova N.A mis (II) ionini 2-benziltio 5-(4-aminofenil)-1,3,4-oksadiazol reagenti bilan hosil qilgan kompleks birikmasining elektrokimyoviy o'zgarishi// O'zbekiston Milliy universitetining 105-yilligiga bag'ishlangan "Analitik kimyoning dolzarb muammolari" mavzusidagi respublika ilmiy-amaliy anjumani materiallari to'plami Toshkent 2023-yil 11-12-may 107-b.
9. Kuranbayev D., Sag'dullayeva L., Qutlimurotova N., Ismoilova D. Qo'rg'oshin (II) ionini 4-amino-5-(2-aminofenil)-2,4-digidro-3n-1,2,4-triazolo-3-tion reagent yordamida elektrokimyoviy aniqlash// O'zbekiston Milliy

universitetining 105-yilligiga bag‘ishlangan “Analitik kimyoning dolzarb muammolari” mavzusidagi respublika ilmiy-amaliy anjumani materiallari to‘plami, Toshkent, 11-12-may, - 2023-yil 103-b.

10. Kuronboyev D.P., Qutlimurotova N.X., Ismailova D.S. Mis (II) ionini 5-(2-aminofenil)-1,3,4-oksadiazol-2-tion reagenti bilan siklik voltamperometrik usulda aniqlash// O‘zbekiston respublikasi fanlar akademiyasi Xorazm Ma’mun akademiyasi Tabiiy fanlarda innovatsion yechimlar: “Zamonaviy tadqiqotlar va ilm-fan integratsiyasi” mavzusidagi respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi Xiva shahri, 5-6-oktyabr, -2023-yil, 24-25 b.

11. Куронбоев Д.П., Кутлимуротова Н.Х., Сагдуллаева Л.Б, Исмаилова Д.С. Хроноамперометрическое исследование природы растворителей для комплексирования ионов серебра с оксадиазолом и его производными// Эл-фараби атындаты Қазак улттык университеті казахский национальный университет имени ал-фараби ал-фараби казах национал университеті «ФАРАБИ ЭЛЕМІ» атты студенттер мен жас галымдардыс халыкаралык гылыми конференция материалдары Алматы, Казакстан, 4-6 сауір, -2024 жыл С.-230.

12. Куронбоев Д.П., Кутлимуротова Н.Х., Сманова З.А., Исмаилова Д.С. Определение ионов серебра с использованием 5-2-аминофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-тионного реагента циклической вольтамперометрией// Обединённый ученый совет по химическим наукам Уралского отделения РАН Сборник тезисов XII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа. Екатеринбург, УрФА, 12-17- Май, - 2024. С.-74.

13. O‘ralova Z.D., Qutlimurotova N.X., Kuronboyev D.P. 5-para-aminofenil-1,3,4-oksadiazol-2-tionning aldegidlar bilan shiff asoslarining elektrokimyoviy sintezi //“Kimyo sanoatining dolzarb muammolari, innovatsion yechimlari va istiqbollari” Xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya, Olmaliq, 1-21-noyabr, - 2024-y. 362-b.

Avtoreferat «Surxondaryo ilm va fan» jurnali tahririyatida tahrir o‘tkazildi.



№ 10-3279

Bosishga ruxsat etildi: 11.07.2025.

Bichimi: 60x84^{1/16} «Times New Roman»
garniturada raqamli bosma usulda bosildi.

Shartli bosma tabog‘i 3,1. Adadi 100. Buyurtma: № 106

Tel: (99) 832 99 79; (77) 300 99 09

Guvohnoma reestr № 10-3279

“IMPRESS MEDIA” MChJ bosmaxonasida chop etildi.

Manzil: Toshkent sh., Yakkasaroy tumani, Qushbegi ko‘chasi, 6-uy.