

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.27.06.2017.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

РЎЗМЕТОВ УЧҚУН ЎРУНБОЕВИЧ

**АТРОФ МУҲИТ ОБЪЕКТЛАРИДА БАЪЗИ НОДИР МЕТАЛЛАРНИ
АНИҚЛАШНИНГ АМПЕРОМЕТРИК УСУЛЛАРИНИ ИШЛАБ
ЧИҚИШ**

02.00.02 – Аналитик кимё

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

Тошкент –2018

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

Рўзметов Учқун Ўрунбоевич

Атроф муҳит объектларида баъзи нодир металлларни
аниқлашнинг амперометрик усуллари ишлаб чиқиш.....3

Рузметов Учқун Урунбоевич

Разработка амперометрических методов определения
некоторых благородных металлов в объектах окружающей среды.....21

Ruzmetov Uchqun

Elaboration of amperometrical methods of determination of
some noble metals in objects of environment.....39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

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

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.27.06.2017.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

РЎЗМЕТОВ УЧҚУН ЎРУНБОЕВИЧ

**АТРОФ МУҲИТ ОБЪЕКТЛАРИДА БАЪЗИ НОДИР МЕТАЛЛАРНИ
АНИҚЛАШНИНГ АМПЕРОМЕТРИК УСУЛЛАРИНИ ИШЛАБ
ЧИҚИШ**

02.00.02 – Аналитик кимё

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

Тошкент –2018

Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2017.1.PhD/К6. рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида ik-kimyo.nuu.uz ҳамда «ZiyoNet» ахборот-таълим порталида (www.ziyo.net.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Сманова Зулайхо Асаналиевна
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Абдурахмонов Эргаш
кимё фанлари доктори, профессор

Султонов Марат Мирзаевич
кимё фанлари номзоди, доцент

Етакчи ташкилот:

Умумий ва Ноорганик кимё институти

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университет ҳузуридаги DSc.27.06.2017.K.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг «__»_____2018 йил соат____даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (+99871) 246-07-88; 227-12-24 факс: (+99871) 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru)

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетнинг ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (№__ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (+99871) 246-07-88; 227-12-24 факс: (+99871) 246-02-24).

Диссертация автореферати 2018 йил «__» _____ куни тарқатилди.
(2018 йил «__» _____даги _____ рақамли реестр баённомаси).

Х. Т. Шарипов

Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш раиси, к.ф.д., профессор

Д. А. Гафурова

Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш **илмий** котиби, к.ф.д.

Э. Абдурахмонов

Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси муовини, к.ф.д., профессор.

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда жаҳон миқёсида кимё саноатининг жадал ривожланиши натижасида вужудга келган экологик муаммоларини ҳал этишда селектив ва сезгир усулларни қўллашни талаб этилмоқда. Кимё саноатида катализатор сифатида, автомобилсозлик, электротехника, стоматология соҳаларида, заргарлик буюмлари ишлаб чиқариш, шиша саноатида ва техника ҳамда халқ хўжалиги учун муҳим микроасбоблар ишлаб чиқаришда симоб, кумуш ва палладийдан фойдаланилади. Ишлаб чиқариш жараёнида атроф-муҳит ушбу металллар билан ифлосланиши ва рухсат этилган миқдоридан ошиб кетиши кузатилмоқда. Шунинг учун ушбу металл ионларининг миқдорини назорат қилиш ва аниқлаш дунё миқёсидаги муҳим, долзарб масалалардан биридир.

Ҳозирда, аналитиклар нуқтаи назаридан, саноат объектлари таркибидаги нодир металлларни анализ қилишда органик реагентлардан тион ($=C=S$) ва тиол ($\equiv C-SH$) гуруҳ тутган бирикмалар кенг қўлланилмоқда. Олтингугурт ва бошқа функционал аналитик гуруҳлар тутувчи янги органик бирикмалар нодир металлларни электрокимёвий аниқлашда ҳозирги замон аналитик кимё, тиббиёт, саноат, экология, техника ва халқ хўжалигининг зарурий масалаларидан бири бўлиб келган ва шундай бўлиб қолмоқда. Электрокимёвий усуллар сезгирлиги, ишлаш ресурсининг катталиги, юқори аниқлилиги, ишлатишга қулайлиги ҳамда тезкор анализ қилиш афзаллиги билан ажралиб туради. Шу сабабли симоб, кумуш ва палладийни аниқлашнинг янги экспресс электрокимёвий усулларини ишлаб чиқиш аҳамиятли ҳисобланади.

Республикамызда кимё саноатида янгидан-янги турдаги материаллар ишлаб чиқариш йўналишида маълум натижаларга эришилди, жумладан маҳаллий бозорни импорт ўрнини босувчи кимёвий реагентлар билан таъминлаш соҳасида кенг қўламли тадбирлар амалга оширилди. Таъкидлаш жоизки, Республикамызда, инновацион технологияларни тадбиқ этиш орқали саноат объектларини юритишнинг илмий асосланган тизими ва атроф муҳитини муҳофаза қилишнинг чора тадбирларини амалга оширишга катта эътибор қаратилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегиясининг йўналишида «маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида, юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни янада жадаллаштириш, сифат жихатдан янги маҳсулот ва технология турларини ўзгартиришга» қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, миллий иқтисодиётнинг етакчи тармоқларида, жумладан кимё, авиация, атом ва тиббий саноатларида кенг қўлланиладиган симоб, кумуш ва палладийни назорат қилиш сабабли, уларни амперометрик титрлашнинг тезкор усулини ишлаб чиқиш жуда муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2008 йил 15-июлдаги ПҚ-916-сон «Инновацион лойиҳалар ва технологияларни ишлаб чиқаришга қўллашни рағбатлантириш бўйича қўшимча чора-тадбирлар тўғрисида»ги,

2009 йил 11-мартдаги ПҚ-1071 «Кимёвий маҳсулотларнинг янги турларини ишлаб чиқарувчи корхоналар қурилишини ва ўзлаштирилишини тезлаштириш тўғрисида»ги, 2010 йил 15-декабрдаги ПҚ-1442-сонли «Ўзбекистон Республикаси саноатининг 2011-2015-йилларда ривожланиш истиқболлари тўғрисида»ги, 2017 йил 7-февралдаги ПФ-4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги, Вазирлар маҳкамасининг 2016 йил 23-августдаги №273 «2016-2020 йилларда Ўзбекистон Республикаси атроф муҳит мониторинги дастури»ни тасдиқлаш тўғрисидаги Қарорлари ва бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг Республика фан ва технологияларини ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот Республикаси фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Симоб, кумуш ва палладий ионларини аниқлаш бўйича дунё миқёсидаги олимлар турли тадқиқотлар билан шуғулланиб келганлар ва ҳозирда ҳам шуғулланмоқдалар. Уларни аниқлашнинг физик, физик-кимёвий ва бошқа усуллари ишлаб чиқилган, лекин уларда аппаратуранинг мураккаб тузилганлиги ва қимматлиги билан тавсифланади. Шунинг учун ушбу металл ионларини электрокимёвий аниқлашнинг ҳозирда мавжуд барча талабларга жавоб берувчи янги, янада такомиллашган замонавий усуллари ишлаб чиқилиши зарур.

Бу соҳада энг кўп мақолаларига ҳаволалар қилинган, қуйидаги муаллифлар: Kiss S., Kies H.L. Deshmukh G.S., Freddi R., Bombi G.G., Singh D., Facsko G., Vera B.C., Kalcher K., Puri B.K., Bark L., Krishna R.V. Rao A.L. ва кўплаб бошқаларни келтириб ўтиш мумкин.

МДХ мамлакатларининг бир қатор олимлари: Сонгина О.А., Усатенко Ю.И., Аришкович А.М., Захаров В.А., Бардин М.Б., Мищенко А.И., Будников Г.К., Соломатин В.Т., Тарян В.М., Майстренко В.Н., Врублевская Т.Я. кабилар элементларни амперометрик аниқлашнинг ривожлантиришига ўзларининг салмоқли ҳиссаларини кўшдилар. Уларнинг илмий тадқиқотлари металл ионларини амперометрик аниқлашга қаратилган эди, бунда улар фон электролитлар ва буфер аралашмалар, электродга берилган кучланиш таъсирини шунингдек рудалардаги, шламлар, пўлат ва бошқа объектлардаги металлларни аниқлашни ўрганиб чиқдилар.

Буларнинг сафидан Ўзбекистонлик олимлар ҳам кенг ўрин олган, жумладан академик Толипов Ш.Т. томонидан Республика ва ўрта Осиёда аналитиклар мактаби яратилди ва унинг аъзолари ўз ишларини оғир металлларни уларни электрокимёвий концентрлаш босқичида индикатор электродлар юзасида сорбцияланиш ҳодисасини кўзда тутувчи электрокимёвий таҳлил усуллари, хусусан металлларни анодли инверсион вольтамперометрия, амперометрик ва бошқа анализ усуллари бағишлади.

Ўзбекистон олимлари: Хадеев В.А., Геворгян А.М., Жданов А.К., Джиянбоева Р.Х., Сманова З.А., Туробов Н.Т. (ЎзМУ), Абдурахманов Э., Насимов А.М., Файзуллаев О.Ф. (СамДУ) номлари шу йўналишнинг бевосита ривожланиши билан боғлиқ.

Буларнинг барчаси шундан далолат берадики кенг доирадаги илмий изланишлар учун симоб, кумуш ва палладийни амперометрик аниқлашда олтингугурт тутувчи реагентларнинг аналитик хоссасини текшириш асосида экологик ва аналитик мақсадларда қўлланилади.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети илмий-тадқиқот ишлари режасига киритилган бўлиб Ф-7-48 «Полимер материаллар сиртига иммобилланган металллар нанозаррачаларининг фазавий ўзгаришлари механизимини тадқиқ қилиш» мавзусидаги фундаментал лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқот ишининг мақсади симоб, кумуш ва палладий ионларини метрологик тавсифлари ва аналитик параметрлари яхшиланган сувли муҳитларда тиомочевина ва тионалид эритмалари билан амперометрик титрлаш усулини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

фон электролитлари ва буфер аралашмаларнинг табиати ва концентрациясини танлаш, деполяризатор электролизи режимлари ва шароитларини оптималлаштириш;

симоб, кумуш ва палладий ионларини амперометрик титрлаш учун ўзига хос реагентларини танлаш, тиомочевина ва тионалид электрохимёвий хусусиятларини тадқиқ этиш;

фон электролитлар ва буфер аралашмалар табиати ва концентрациясини эгри чизиқлар шаклига кўрсатилган таъсирини аниқлаш ва симоб, палладий, кумуш ионларини тиомочевина ва тионалид эритмалари билан амперометрик титрлаш натижаларини таҳлил қилиш;

тиомочевина ва тионалид чегаравий анод токи ва тадқиқ этилаётган металллар ўртасидаги корреляцион боғлиқликни аниқлаш ва шулар асосида амперометрик усулини ишлаб чиқиш;

симоб, кумуш ва палладий ионларини ҳақиқий табиий объектлар ва саноат материалларига айнан ўхшатишган модел бинар, учламчи ва янада мураккаб аралашмалардан аниқлаш;

ишлаб чиқилган симоб, кумуш ва палладий ионларини тиомочевина ва тионалид эритмалари билан титрлаш усулини рақобатбардошлиги, уларни бошқа мустақил ва стандартланган усуллар билан солиштириш натижаларини таҳлил қилиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида турли хилдаги минераллар, рудалар, саноат корхоналарининг концентратлари ва қайта ишлаш чиқиндилари, шунингдек пўлатларнинг, рангли металлургия буюмларининг стандарт намуналари ва бошқа материаллар хизмат қилади.

Тадқиқотнинг предмети сифатида Hg(II), Ag(I), Pd(II) ионлари ва олтингугурт сақловчи реагентлар (тиомочевина, тионалид), ҳамда атроф муҳитни ифлослайдиган ва мутаген бирикмалардир.

Тадқиқотнинг усуллари. Ушбу ишда қўйилган масалаларни ечиш учун амперометрия, вольтамперометрия, кондуктометрия, потенциометрия, полярография каби электрохимёвий усуллардан ҳамда статистик ҳисоблаш усуллардан фойдаланилди.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор тионалид ва тиомочевинанинг аналитик сигналига ҳалақит берувчи бегона катионлар ва анионларнинг табиати ва концентрацияси, муҳитнинг рН кўрсаткичи, фон электролити ва буфер аралашмаларнинг таъсири, индикатор электродларга берилган кучланишнинг таъсири амперометрик аниқланган;

Hg(II), Ag(I) ва Pd(II) ионларини аниқлашда махсус реагентлар танланди, танланган реагентлар, комплексланувчи бирикмаларнинг электрохимёвий ҳолати исботланган;

Hg(II), Ag(I) ва Pd(II) амперометрик титрлаш орқали сезиларли даражада ушбу металл ионларини аниқлашнинг соддалаштиришга ва тезлаштиришга ёрдам бериши исботланган;

илк бор бир қатор реал табиий объектлар ва саноат материалларида Hg(II), Ag(I) ва Pd(II) ионларини аниқлаш учун тионалид ва тиомочевина реагентлари ёрдамида амперометрик титрлаш усуллари ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

Hg(II), Ag(I) ва Pd(II) ионларини тиомочевина ва тионалид эритмаси билан табиий объектлар ва саноат материалларда амперометрик аниқлаш таклиф қилинган;

тиомочевина ва тионалид электрохимёвий ҳолатининг оптимал шароитлари ҳамда ўлчашнинг юқори экспресслиги, аниқлиги, сезгирлиги ва аниқланаётган металлларни қуйи аниқланиш чегараси 4,0-10 ppm тартиби аниқланган;

симобни аниқлаш санитар-гигиеник лаборатория натижалари шуни кўрсатдики яхшиланган сезгир ва қуйи аниқланиш чегараси бирмунча камайганлигини, шу билан бирга аниқланаётган металл ионларини амперометрик титрлаш бўйича олинган натижалар норматив ва техник хужжатлар ҳулосаси асосида аҳолини соғлом турмуш тарзини яхшилаш ва атроф муҳит ифлосланишини олдини олишга қаратилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги умумий мезонлар асосида математик ҳисоб-китоб усулида таҳлил қилинган. Бу мезонлар давлат стандартлари асосида қўшимчалар қўшиш усули, «киритилди-топилди» ва бошқа усуллар билан реал табиий объектлар, саноат материалларини ва стандарт намуналарини солиштирган ҳолда тасдиқланган. Олинган натижалар математик статистик усули қўлланилган ҳолда ўтказилган. Ишлаб чиқилган Hg(II), Ag(I) ва Pd(II) ионларини органик реагентлар (тионалид ва

тиомочевина) ёрдамида амперометрик аниқлаш тажрибали ишлаб чиқариш корхоналарида синовдан ўтказилиб ижобий баҳоланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шундан иборатки, сувли муҳитларда илк бор электрохимевий титрлаш усули ёрдамида тионалид ва тиомочевина аналитик титрантлар сифатида фойдаланган ҳолда кислота-асосли хоссалари бўйича турлича бўлган фон электролитлари ва буфер аралашмаларда юқори метрологик тавсифларга эга бўлган Hg(II), Ag(I) ва Pd(II) ионларини аниқлаш имкониятлари кўрсатиб берилган.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти шундан иборатки, ишлаб чиқилган амперометрик усуллар юқори аниқлик, селективлик ва аниқлашни тезкор равишда бажарилиши таҳлил қилинувчи эритмадаги микрограммлар (ppm) даражасида аниқлашнинг чегаравий миқдорларига эга бўлган ноорганик материаллардан (рудалар, қотишмалар, шламлар, руда чиқиндилари, заргарлик буюмлари, стандарт намуналар ва б.) тионалид ва тиомочевина эритмалари ёрдамида Hg(II), Ag(I) ва Pd(II) ионларини аниқлашни амалда жорий этиш имкониятини берди. Диссертация ишида баён этилган материал, симоб, кумуш ва палладийни тионалид ва тиомочевина эритмалари билан аниқлаш шароитларини оптималлаштиришни ва таркиби бўйича турлича бўлган табиий объектлар ва саноат материаллардаги намуналарни таҳлил қилишнинг рационал йўллари танилашни амалга ошириш имкониятини берди.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Симоб, кумуш ва палладий ионларини микромиқдорларини тионалид ва тиомочевина эритмаси билан реал объектлар таркибидан аниқлашнинг амперометрик усулларини ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

кумуш ва палладий ионларини микромиқдорларини реал объектлар таркибидан аниқлаш бўйича амперометрик усулдан «Электрохимё заводи» амалиётда фойдаланилган («Электрохимё заводи» ҚКАЖнинг 2018 йил 28 февралдаги 240-сон маълумотномаси). Илмий натижаларни амалиётга жорий қилиш натижасида тионалид ва тиомочевина эритмаси ёрдамида руда ва шламлар таркибида нодир металларни самарали аниқлаш имконини берган;

турли хил реал объектларда симоб ионларини амперометрик аниқлаш бўйича «Электрохимё заводи» амалиётида фойдаланилган («Электрохимё заводи» ҚКАЖнинг 2018 йил 28 февраль 240-сон маълумотномаси). Илмий натижаларни амалиётга жорий қилиш натижасида электрохимевий усул ёрдамида турли шламлар таркибида симоб ионини тиомочевина ва тионалид билан микромиқдорини аниқлаш имкониятини берган;

тионалид ҳамда тиомочевина ёрдамида симоб, кумуш ва палладийни амперометрик аниқлаш усули Ўзбекистон Республикаси Санитар эпидемиологик назорати маркази санитар-гигиена лабораториясида қўлланилган (Республика давлат санитария - эпидемиология назорати марказининг 2017 йил 25 декабрдаги 16-8/10003-сон маълумотномаси). Hg, Ag ва Pd ионларини аниқлаш натижалари шуни кўрсатдики ишлаб чиқилган

усул аниқлашнинг юқори экспресслиги, етарлича аниқлиги, сезувчанлиги аниқланаётган металлларнинг қуйи аниқланиш чегараси (4,0-10 ppm)га эришиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 8 та, жумладан 2 та халқаро ва 6 та Республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 15 та илмий ишлар, жумладан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 6 та мақола республика ва 1 та мақола хорижий журналда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, 107 та библиографик номдаги фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 112 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ ҚИСМИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурийлиги асосланган, мақсад ва вазифалар, тадқиқот объектлари ва предметлари берилган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикасида фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, унинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, назарий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларининг амалиётга жорий этиш истиқболлари бўйича хулоса қилинган ҳамда чоп этилган ишлар ва диссертациянинг тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Hg(II), Ag(I) ва Pd(II) турли реагентлар билан электрокимёвий аниқлаш**» деб номланувчи биринчи бобида адабиёт шархлари келтирилган бўлиб, унда симоб, кумуш ва палладий ионларини сувли, сувсиз ва аралаш муҳитларда ҳар хил хусусиятга эга бўлган турли реагентлар ёрдамида амперометрик ва бошқа электрокимёвий усуллар билан аниқлашга бағишланган хорижий ва Республика нашрларида келтирилган ишлар баён этилган.

Аналитик кимёда тион ($=C=S$) ва тиол ($\equiv C-SH$) атомлар группасидан ташкил топган органик реактивларининг қўлланиши тобора кўпайиб бормоқда. Улар сезиларли кимёвий активлиги билан ажралиб туради ва турли кўплаб металл ионлари билан таъсирлашиб рангли ёки рангсиз бирикмалар ҳосил қилади. Уларнинг ўзига хослиги, маълум кислоталилик оралиғида айрим элемент груҳлари билан реакцияга киришиш хусусиятига эгаллиги билан ажралиб туради.

Реакцияларнинг юқори сезгирлиги ҳисобига етарли даражада аниқлик билан кичик миқдордаги металл ионларини аниқлаш имконини беради, шу билан бирга баъзи ҳолларда бир элементни бошқаларининг мавжудлигида дастлабки ажратишларсиз аниқлаш имкони мавжуддир. Адабиётлардаги

маълумотлар, тионлар ва тиоллар нодир ва захарли металллар билан барқарор комплекслар ҳосил қилишини тасдиқлайди.

Диссертациянинг «**Тадқиқот ўтказишда ишлатилган асбоб-ускуналар ва материаллар**» деб номланган иккинчи бобда тадқиқотни ўтказишда қўлланилувчи материаллар, ускуналар ва усуллар баён этилган. Жаҳон адабиётларида маълум бўлган, олинган тажриба маълумотларини математик ишлашнинг асосий амаллари ва иш тартиби, шунингдек, симоб, кумуш ва палладийнинг тиомочевина (ТМЧ), тионалид (ТНЛ) эритмалари ёрдамида қуйи чегаравий миқдорларини аниқлаш ва уларни аниқлаш чегараларини ўрнатиш усуллари, ишлаб чиқилган усулнинг сифат жиҳатидан баҳолалишини тавсифловчи сезувчанлик хусусиятлари келтирилган.

Шу бобда ички комплекс тузлар иштирокидаги оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига қисқача тўхталинган. Ички комплекс тузнинг марказий атоми билан кўплаб оксидланиш ёки қайтарилиш реакциялари маълум, бунда бирикмаларнинг алоҳида қаторлари учун қоидага кўра айнан ўхшаш қонуниятларига риоя этилади.

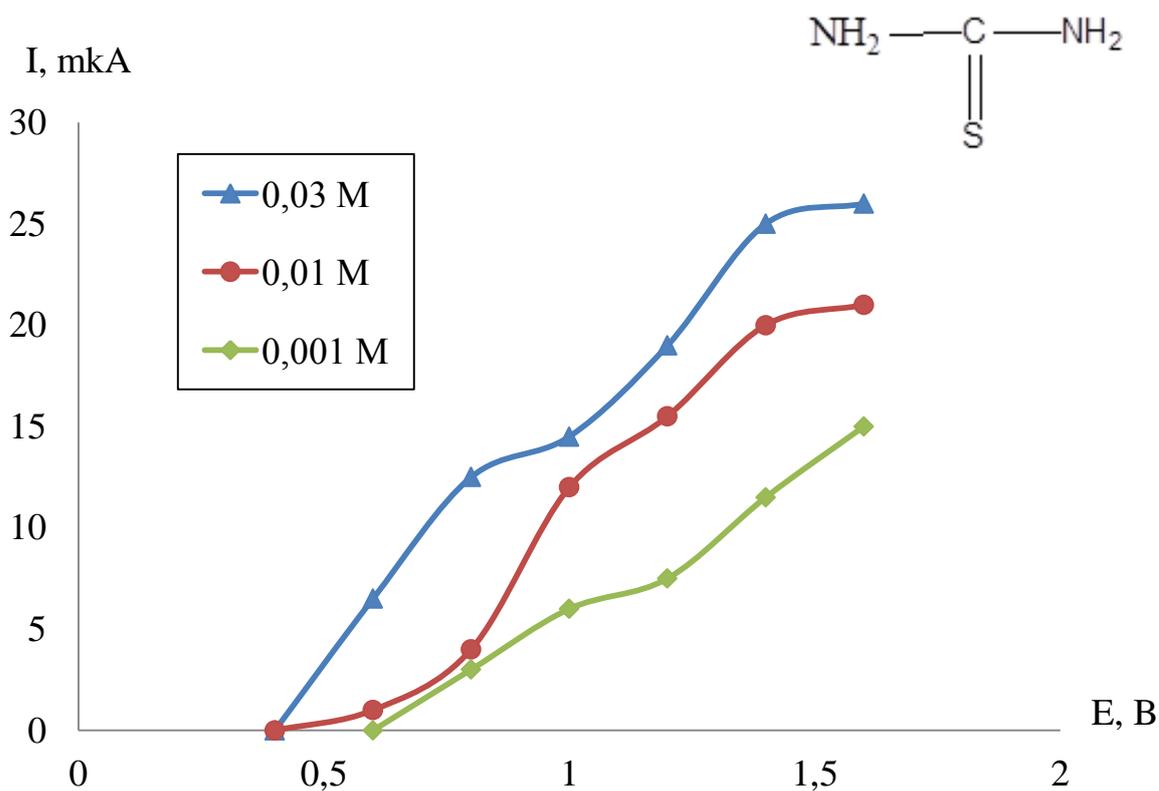
Бизнинг томонимиздан фойдаланилган ТНЛ, ТМЧ, рубеноводород кислота (РК), дитизон (ДТЗ), тиоацетамид (ТАА), тиооксин (ТО), унитиол (УТ) ва натрий диэтилдитиокарбамат (ДДТКNa) реagentлари тадқиқ этилаётган металллар ионлари билан айримлари барқарор комплекс бирикмалар ҳосил қилади, баъзи reagentлар симоб, кумуш ва палладий ионлари учун ўзига ҳосликка эгадир. Бунда бир қатор ҳолатларда махсус шарт-шароитлар яратилади, масалан, фон электролитлар, буфер эритмалар, муҳитнинг рН кўрсаткичи ва бошқалар.

Диссертациянинг учинчи қисми «**Тионалид ва тиомочевина электрохимёвий хусусиятлари, Hg(II), Ag(I) ва Pd(II) аниқлашнинг оптимал шароитларини танлаш**»га бағишланган. Бу ерда платина дискли микроанодда ТМЧ ва ТНЛ электрохимёвий ҳаракат тарзи, ўрганилган reagentларни симоб, кумуш ва палладий ионлари билан комплекс ҳосил қилиш оптимал шарт-шароитлари танланган. Турли металл ионларини бир ёки икки қаттиқ индикатор электродлари билан амперометрик титрлаш усулларини ишлаб чиқилишида фойдаланилаётган муҳитлардаги ва мос равишдаги электроддаги нафақат аниқланувчи металллар ионларининг балки шунингдек қўлланилган reagentлар билан уларнинг металлокомплексларининг вольтамер ҳаракат тарзининг ўзига хос хусусиятларини билиш зарур, бу титрлашнинг оптимал шарт-шароитларини ва индикатор электродлардаги потенциаллар айирмасини (ΔE) тўғри танланиш имконини беради.

Бундай тадқиқотлар ПУ-1, ППТ-1 полярографлари ва уч электродли катакча ҳамда диск диаметри 1,0 мм, унинг айланиш тезлиги 725 айл/мин бўлган айланма платинали микроанод қўлланган ҳолда ўтказилди. Барча эгрилар микроаноднинг 5 мВ/сек қутбланиш тезлигида, ортиб борувчи потенциаллар йўналишида, буфер аралашмалар ва фон электролитлари хусусиятини ТНЛ ва ТМЧ электрооксидланишига таъсирида олиб борилди.

ТМЧнинг оксидланиши (бошқа кўплаб олтингугурт тутган моддалардаги каби) амалда +0,4 дан +0,5 В гача бўлган бир хил потенциалдан бошланади. Лекин ТМЧ полярограмма табиати вольтампер эгри чизигининг йўналишига сезиларли боғлиқ бўлади. ТМЧнинг электроднинг мусбат кутбланишини ортиб бориши йўналишида вольтампер эгриларини олинишида платина юзаси оксидларининг кислороди иштирокида оксидланиши **этувчи ҳолатлар** учун хос бўлган +1,3 В га яқин (1 ва 2 эгри чизиқлар) полярограммаларда кўпроқ ёки камроқ кескин ифодаланувчи максимум кузатилади. 1-расмда ТМЧнинг турли концентрацияли эритмасининг 0,01 М H_2SO_4 фонидаги вольтампер эгрлиги келтирилган.

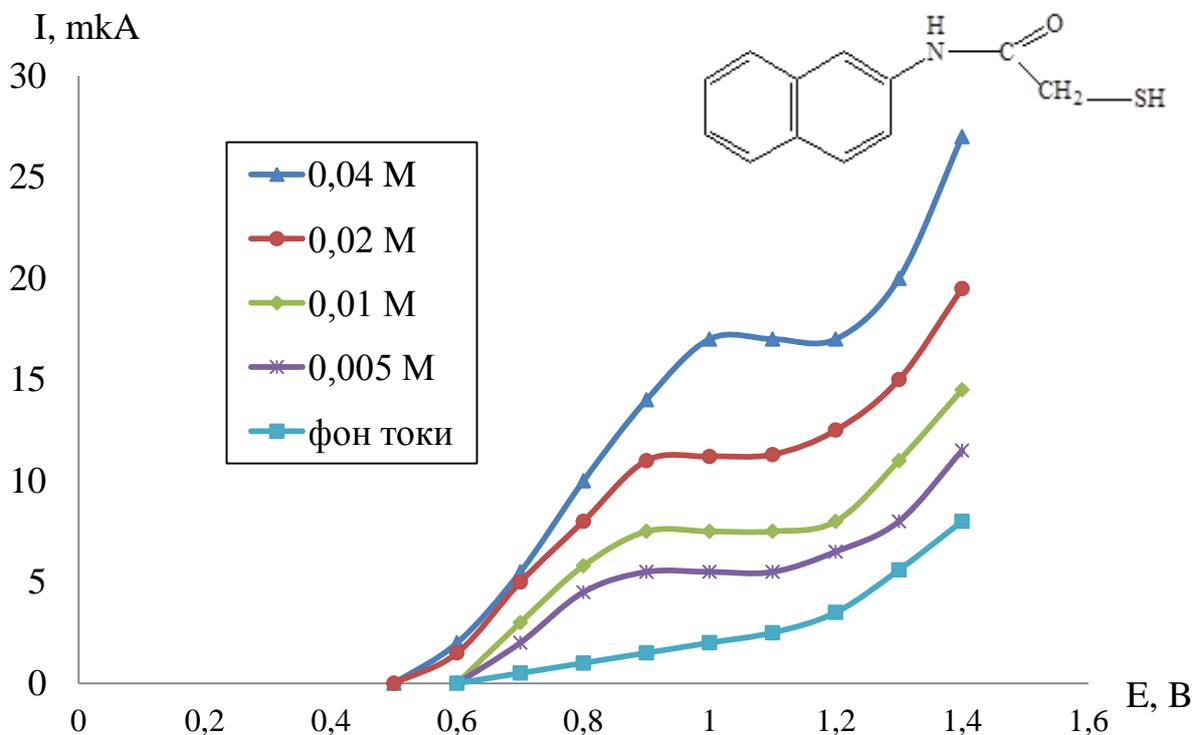
Электроднинг мусбат кутбланишининг камайиши йўналишида ТМЧ вольтампер эгрлари олинди, полярограммалар бирмунча бошқа кўринишга эга бўлади: +1,3 В потенциалда максимум йўқолади, бироқ бунинг эвазига +0,9 дан +1,0 гача бўлган потенциалда бошқа максимум пайдо бўлади, бунда кутбланиш эгрларининг йўллари ўртасида сезиларли гистерезис доира кузатилади.



1-расм. Турли хил концентрацияли ТМЧ эритмасининг 0,01 М H_2SO_4 фонидаги вольтампер эгриси.

ТНЛ айланувчи платина микроэлектродда оксидланиш билан вольтампер эгрисида 1,05-1,25 В потенциаллар чегарасида бир горизонтал майдон ҳосил қилади. Диффузион токнинг катталиги реагент концентрациясига мутаносиб бўлиб, текшириляётган металл ионларини анод токи бўйича амперометрик титрлаш имконини беради. 2-расмда турли

концентрациядаги ТНЛ эритмасини 0,01 М сульфат кислота фонида титрлаш вольтампер эгрилари келтирилган; калий ёки аммонийнинг сирка кислота қўшилиши билан азотли ва гидросульфат тузлари фонидаги эгрилар айнан ўхшаш кўринишга эга бўлган.



2-расм. Турли хил концентрацияли ТНЛ эритмасининг 0,01 М H_2SO_4 фонидаги вольтампер эгриси.

Кислота-асосли хоссалари бўйича турлича бўлган фон электролитлар ва буфер аралашмалардаги платина дискли микроанодда ТНЛ ва ТМЧ ларни электрооксидланишида ТНЛ ва ТМЧ учун электрооксидланиш сони иккига тенг бўлиши аниқланди. Чунки хусусияти бўйича турлича бўлган электролитларда ва ўрганилган муҳитларда реагентларнинг электродонорлик сони бир хил бўлади.

Кучланиш катталиги шунингдек эгрилар кўринишига, металлларни аниқлаш натижаларига, шарт-шароитларига сезиларли таъсир кўрсатиши сабабли, ушбу факторни текширилаётган палладий, кумуш ва симобни ТНЛ ва ТМЧ эритмалари билан титрлашга кўрсатадиган таъсирини биринчилардан аниқланган. Сувли муҳитда турли фон электролитларнинг мавжудлигида платина дискли микроанодда намоён этилган ТМЧ ва ТНЛ вольтамперометрик тавсифлари асосида, икки индикаторли электродларда $Hg(II)$, $Ag(I)$ ва $Pd(II)$ ионларининг титрлашнинг охириги нуқтаси (ТОН) амперометрик индикациясини қўлланилувчи фон электролитлар ва буфер аралашмаларнинг хусусиятига боғлиқ равишда ТМЧ ва ТНЛ учун 0,65-1,10 В потенциалида ўтказилиши зарур. Икки индикаторли электродларда металл

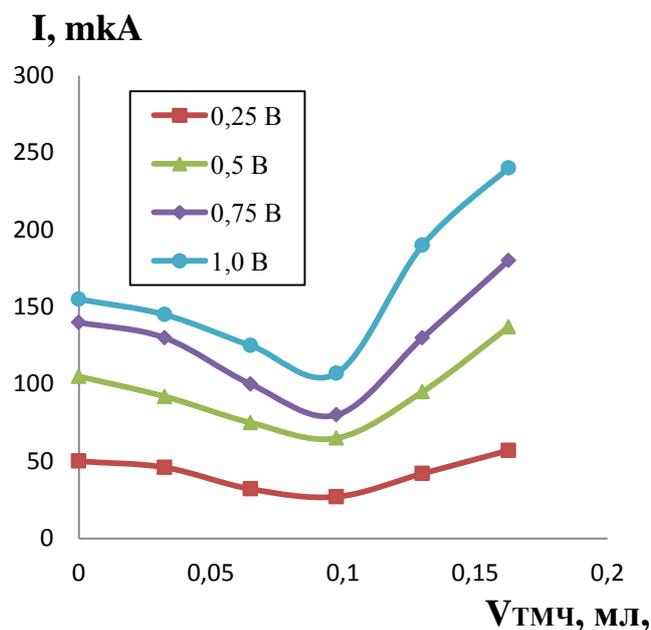
ионларини амперометрик титрлаш (АТ) ўтказилишида платина электродлардаги минимал кучланиш 0,4 В бўлиши лозим.

Фон электродлари ва буфер аралашмаларнинг концентрацияси уларнинг оптималлаштирилган миқдорларига мувофиқ бўлган соҳада жойлашиши лозим (ТМЧ, ТНЛ). Титрантлар концентрацияси 0,04 дан 0,001 М гача, титрланувчи эритманинг ҳажми – 10 мл, ҳарорати +20 °С атрофида.

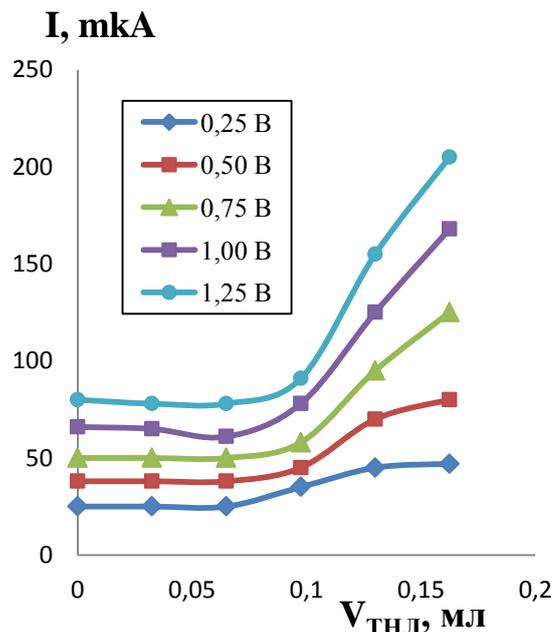
ТМЧ ва ТНЛ асосан сульфидлари сувда қийин эрувчи металллар билан мустаҳкам комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Бунда олтингугурт атомига тегишли электрон жуфти ҳисобига координацион боғланиш ҳосил бўлади.

ТМЧ айлануви платинали микроанодда осон оксидланиши аниқланди, вольтампер эгрилар тавсифлари кўрсатиб берилди. Бунда эгрилар сульфат кислота фонида олинади. ТМЧнинг унча юқори бўлмаган концентрацияларида тўлқин баландлиги шу катталиқка мутаносиб бўлиб, бу эса ТМЧ кўпгина металл ионлари билан тўғридан-тўғри амперометрик титрлаш учун имкон беради.

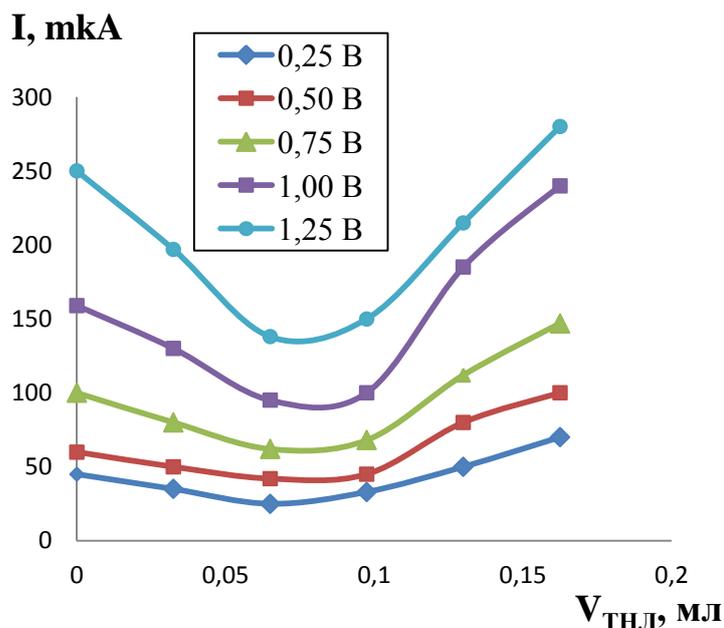
Ушбу маълумотлар асосида платинали айланувчи электродда ТНЛ ва ТМЧ анодли токи бўйича оксидланишининг амперометрик аниқлаш усуллари ишлаб чиқилди, бунда титрлаш эгри чизиғи аниқ сўнгги нуқта билан тавсифланади (3-5 расм).



3-расм. Ag(I)ни 0,01 М ТМЧ эритмаси билан титрлаш эгрилиги. 0,5 М H₂SO₄ фонида индикатор электроддаги турли кучланишлар таъсири.



4-расм. Pd(II)ни 0,03 М ТНЛ эритмаси билан титрлаш эгрилиги. Калий гидрофталат фонида индикатор электроддаги турли кучланиш таъсири.



5-расм. Hg(II)ни 0,03 М ТНЛ эритмаси билан титрлаш чизиқлари. Бриттон-Робинсоннинг (рН 2,62) фонда индикатор электроддаги турли кучланиш таъсири.

ТМЧ ва ТНЛ платина электродда оксидланади ва эритмадаги ТМЧ ва ТНЛ миқдорларига мутаносиб равишда ортувчи унча катта бўлмаган максимумли тўлқинни беради.

ТМЧ ва ТНЛ қўшиб борилиши билан кўриш катталигини ўзгариш хусусияти тўлқин ортиб бориши бўйича титрлашга мос келади (—шакл ва √—шакл). Титрлаш эгрисининг ҳаракатини қуйидагича тушунтириш мумкин: ТМЧ ва ТНЛ дастлабки қисмлари аниқланаётган металл ионлари билан ўзаро таъсирлашишига сарфланади, шунинг учун ҳам ток катталиги ўзгармас бўлиб қолади. Эквивалент нуктадан сўнг Hg(II), Ag(I) ва Pd(II) ионлари билан батамом боғланишидан кейин, ТНЛ ва ТМЧ қўшилган ортиқча қисми реагент концентрациясини ортиши билан ўсиб борувчи токни беради.

Hg(II), Ag(I) ва Pd(II) ТМЧ (0,1 М) ва ТНЛ (0,03) эритмалари билан титрлаш Бриттон-Робинсон универсал буферининг рН=1,81 дан 12,50 гача бўлган муҳитда, оксалат кислотаси (рН 2,20), калий гидрофталат (1,68), аминосирка кислотаси (1,50), калий цитрат (рН 1,69), калий фталат (рН 1,58) ва HCl, HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, KCl, NaCl ва шу каби бошқа фон электролитлар ёрдамида электроддаги потенциаллар (E) 0,25-1,25 В диапазонида ўтказилди. Бунда, титрлаш яхши қайта такрорланувчан ва аниқлашнинг тўғри натижаларига олиб келиши билан ва шунингдек ТОН ток қийматининг кескин ўзгариши ва сарфланган титрант ҳажмининг қайта такрорланувчанлиги юқорилилиги билан ўтиши аниқланди.

Палладий(II), кумуш(I) ва симоб(II)ни ТМЧ ва ТНЛ эритмалари билан икки платинали индикатор электродлар билан аниқлашнинг ишлаб чиқилган

амперометрик усули аниқлигини статистик баҳолаш учун, уларнинг турли миқдорларини ҳар қайси аниқланишни оптимал шароитларда кўпмарталик такрорлаш билан титрлашлар ўтказилди. Олинган маълумотлардан баъзилари 1 - жадвалларда келтирилган.

1-жадвал

Металларнинг турли миқдорларини 0,03 М ТНЛ ва ТМЧ эритмасини билан оптимал шароитларда амперометрик титрлаш натижалари. (E = 0,75-1,25 В; P = 0,95)

Металл иони	Киритилган металл, мкг	Топилган Me ($\bar{x} \pm \Delta X$), мкг	n	S	S _r
Pd(II)	10,0	9,96±0,06	4	0,04	0,004
	20,0	20,32 ± 0,40	5	0,32	0,016
	40,0	39,2±1,24	4	0,78	0,020
	80,0	78,26±2,09	5	1,70	0,021
	160,0	156,6±5,29	4	3,32	0,020
Ag(I)	4,0	3,95±0,06	5	0,05	0,013
	8,0	7,79±0,32	4	0,21	0,026
	16,0	15,49±0,78	4	0,49	0,032
	32,0	33,1±1,81	4	1,13	0,034
	64,0	62,12±2,24	5	1,82	0,029
Hg(II)	32,0	31,56±0,53	5	0,43	0,013
	64,0	62,82±1,84	4	1,16	0,018
	128,0	125,2±3,36	5	2,73	0,022
	256,0	249,4±10,2	4	6,49	0,026
	512,0	498,5±16,2	5	13,1	0,026

Hg(II), Ag(I) ва Pd(II) металлларининг микро- ва из миқдорларини ТМЧ ва ТНЛ эритмалари ёрдамида аниқлаш ўтказилишида шакли ва хусусияти бўйича турлича эгри чизиклар ва уларни титрлашнинг тўғри ва қайта такрорланувчан натижалари олинди. Бунда ТОН да реакция компонентларнинг моляр нисбатларида кузатилди, эгрилар кўриниши ва олинган маълумотлар диссертациянинг 2 бобида келтирилган.

Hg(II), Ag(I) ва Pd(II) металлларни ТМЧ ва ТНЛ эритмаси орқали амперометрик аниқлашнинг таклиф қилинган усулининг селективлик даражасини баҳолаш мақсадида тадқиқ этилаётган нодир металлларни уларнинг хусусий эритмалари ва модел аралашмаларда оптималлаштирилган шароитларида модел бинар, учламчи ва янада мураккаб аралашмаларни таҳлил қилиш бўйича тажрибалар серияси ўтказилди. (2-жадвал).

Жадвалдаги маълумотлардан кўриндики, асосий ҳолларда симоб билан бирга рудаларда, қотишмалар ва бошқа табиий материалларда, ва минералларда учрайдиган, ва ушбу ишда фойдаланилган бегона катионларнинг ҳаттоки кўп миқдорлари ҳам кучли халақит берувчи таъсир кўрсатмайди, бу эса Hg(II)ни ТНЛ эритмаси билан амперометрик аниқлашнинг ишлаб чиқилган услубиятларини модел бинар, учламчи ва

янада мураккаб аралашмаларини, шунингдек реал саноат материаллари ва табиий объектларини таҳлил қилиш учун қўллаш имкониятини беради.

2-жадвал

Нг(II)ни модел бинар, учламчи ва янада мураккаб аралашмаларда ТНЛ 0,1 М эритмаси билан амперометрик титрлаш натижалари (E = 1,00 В; P = 0,95)

Таҳлил қилинувчи аралашманинг таркиби ва ундаги концентрацияси, мкг	Топилган Нг(II) ($\bar{x} \pm \Delta X$), мкг	n	S	Sr
Hg(10,0)+Pb(600,0);	10,08 ± 0,27	4	0,17	0,017
Hg(15,0)+Co(20,0)+Ni(100,0);	14,92 ± 0,29	5	0,23	0,015
Hg(25,0)+Cd(250,0)+Pb(600,0)+Co(15,0);	25,23 ± 0,43	4	0,27	0,001
Hg(30,0)+Ag(10,0)+Cd(250,0)+Fe(50,0)+Ir(80,0);	29,87 ± 0,51	5	0,47	0,015
Hg(35,0)+Ni(100,0)+Al(60,0)+Pb(600,0)+Ag(10,0)+ Cd(250,0).	35,21 ± 0,82	4	0,67	0,019

«Нг(II), Ag(I) ва Pd(II)ларни аниқлашнинг ишлаб чиқилган амперометрик усуллари аналитик қўлланиши» деб номланган Диссертациянинг тўртинчи қисмида. Нг(II), Ag(I) ва Pd(II) реал табиий материалларда одатда биргаликда учраши кўрсатилган. Нг(II), Ag(I) ва Pd(II) аниқлашга турли табиий объектлар ва саноат материалларининг таҳлил қилиниши аналитик, физик ва электрохимиянинг ўта мураккаб қисми бўлиб, охири вақтгача у алоҳида яққаланган соҳа бўлиб, унда асосий ва бош ролни эмперик усуллар, ва табиати жиҳатдан мураккаб бўлган объектлар, ва материаллардаги ушбу элементларни аниқлаш маҳоратига эга бўлган мутахассис кимёгар-аналитикларнинг моҳирона нозик ишлари муҳим рол ўйнайди. Аниқлаш натижалари 3-жадвалда келтирилган.

3-жадвал

Сульфидли рудалардаги Нг(II)ни аниқлашнинг фотометрик ва амперометрик услубларини солиштириш натижалари (P=0,95; $\bar{x} \pm X$)

Паспорт бўйича Нг миқдори, %	Нг топилиш услуби, %		n	S	S _r
	Фотометрик усул, %	Амперометрик усул, %			
4,02	4,09	4,04	4	0,02	0,005
2,00	2,04	2,01	5	0,02	0,009
1,55	1,50	1,52	4	0,03	0,018
1,05	1,00	1,03	4	0,02	0,017

Амперометрик титрлаш бошқа электрохимиявий услубларига нисбатан анча аниқ услуб саналади, чунки ушбу ҳолатда халақит берувчи катионларни ажратиш билан бўлган хатоликларни четлаб ўтилиши мумкин.

Амперометрик усулда олинган параллел аниқлашлар ўртасидаги тафовут 1,3 % дан ошмайди, бошқа мустақил усуллар орқали аниқланишида эса олинган натижаларда катта тафовутлар юзага келади.

Биз томондан ишлаб чиқилган амперометрик титрлаш шунингдек оқава, табиий, водопровод ва бошқа сувлардаги Hg(II)ни аниқлаш имконини беради.

Тадқиқ этилаётган металлларни платина-палладийли катализаторларда аниқлаш. Симобдан фарқланган ҳолда, Pd(II) ва Ag(I)ни табиатда тарқалганлигини аниқлаш зарурияти, муҳим геокимёвий, геологик, техник ва халқ хўжалиги муаммоларини ечиш учун, шунингдек уларни асосий саноат манбаларида мавжуд шакллари аниқланиши учун уларни кўплаб турли табиий объектларда: метеоритларда, тоғ жинсларида ва силикатли рудаларда, сульфидли мис-никель рудаларда, ультраасосли ва асосли жинслар билан боғланган минералларда аниқлаш усуллари ишлаб чиқилишини талаб этувчи зарурий чора-тадбирлар амалга оширилишини тақозо этади.

Палладийни платина-палладийли концентратда аниқлаш учун компонентларни ажратиш усули қўлланилади. Унинг моҳияти шундаки, материал тортими эритилгач, ҳосил қилинган эритма рН кўрсаткичи аниқланиб, натрий нитрит билан ишланади ва бунда нодир бўлмаган металлларнинг барча ионлари ва олтин чўкмага тушади, нодир металл ионлари эса комплекс нитритлар кўринишида эритмада қолади; бу нитритлар HCl билан буғлатилиши парчаланаяди, олинган чўкма бидистиллятда эритилади, HCl билан нордонлаштирилган эритма ўлчов колбасига ўтказилади, унинг алиқвот титрлаш учун стаканчага ўтказилади ва Pd(II)ни аниқлаш амалга оширилади. ТМЧ амперометрик титрлашдан платина-палладийли катализаторларни таҳлил қилиш учун фойдаланилди, унинг баъзи натижалари 4 жадвалда келтирилган.

4-жадвал

Pd(II)ни турли платина-палладийли катализаторда ТМЧ эритмаси орқали аниқланиши (E = 1,25 В; P = 0,95)

Катализаторнинг таркиби	Паспорт бўйича миқдори Pd, %	Топилди Pd ($\bar{x} \pm \Delta X$), %	Sr
Pt-Al-Pd	9,83	9,43 ± 0,54	0,050
Pt-Al-Pd	10,20	9,77 ± 0,56	0,050
Pt-Pd	49,18	48,91 ± 1,50	0,027

Амперометрик титрлаш усули, шунингдек эталон қотишмалардаги палладийни аниқлаш учун фойдаланилган, уларнинг кимёвий таҳлил усули палладийни бошқа элементлардан, шунингдек платинадан экстракцион ажратиш операцияси билан боғлиқдир.

Эталон қотишмалардаги палладийни аниқлаш учун амперометрик титрлаш усули, уни объективлиги, шунингдек кимёвий таҳлил усули кўп

сондаги операциялар билан боғлиқ хатоликларни истисто қилиниши ҳисобига аниқлаш аниқлигини оширади.

Шундай қилиб, турли-туман объектлардаги, айниқса Pd(II)нинг кичик миқдорларини тезкор аниқлашнинг амперометрик услуби ишлаб чиқилди.

Палладий ва кумушни саноат объектларида амперометрик аниқлаш. Бойитилган шламлар, қотишмалар, руда чиқиндилари, махсус қотишмалари, стандарт намуналар, радио-электрон техникаси ва бошқа материаллардаги Pd(II) ва Ag(I) титрлашда ишлаб чиқилган усул асосида олиб борилади. Намунани анализга тайёрлаш давлат стандартлари асосида амалга оширилди. Шундан сўнг тайёрланган намуна ишлаб чиқилган амперометрик усул ёрдамида ТМЧ стандарт эритмаси билан аниқланади.

Палладий ва кумуш таркибли реал табиий объектларни таҳлил қилинишида олинган натижалар 5 ва 6 жадвалларда келтирилган.

5-жадвал

Палладий(II)ни турли хусусиятли пўлат, қотишма, концентрат ва шламларда ТМЧ эритмаси билан амперометрик титрлаш натижалари (E = 1,25 В; P = 0,95)

Таҳлил қилинувчи материалнинг номи	Паспорт бўйича Pd миқдори, масс., %	Топилган Pd ($\bar{x} \pm \Delta X$) масс., %	n	S	S _r
Легирланган пўлат АС 45-Г2	0,36	0,38 ± 0,09	5	0,08	0,102
Кумуш-олтин қотишмаси ЛСП-1-82	0,56	0,59 ± 0,07	4	0,06	0,107
Кумуш-олтинли концентрат РСЗК-01-33	0,67	0,65 ± 0,08	5	0,07	0,108
Мисли шлам ШМ-М	2,77	2,78 ± 0,17	4	0,16	0,056
Никелли шлам ШМ-Н	1,67	1,63 ± 0,12	5	0,11	0,067

6-жадвал

Кумуш(I)ни концентратлар, шлам, қотишма ва заргарлик буюмларида ТМЧ эритмаси орқали амперометрик титрлаш натижалари (E = 0,75 В; P = 0,95)

Таҳлил қилинувчи материалнинг номи	Паспорт бўйича Ag миқдори, масс. %	Топилган Ag ($\bar{x} \pm \Delta X$) масс., %	n	S	S _r
Мисли концентрат КМ-1-87	3,12	3,04 ± 0,24	5	0,21	0,068
Бойитилган шлам ПЗ-3	5,16	5,22 ± 0,12	4	0,08	0,014
Қотишма СО-1	1,35	1,32 ± 0,45	5	0,18	0,131
Заргарлик буюмлари ЮСК-30-95	10,08	9,80 ± 0,55	4	0,47	0,048

Юқоридаги жадвалда келтирилган маълумотлардан кўринадик, концентратлар, қотишмалар, шламлар, кавшарлар реал материаллар, ва объектлардаги Pd(II) ва Ag(I) ионларни ТМЧ эритмаси билан юқори метрологик тавсифларга ва аналитик параметрларига эга натижалар олиниши билан аниқ титрлаш мумкин.

ХУЛОСАЛАР

1. Hg(II), Ag(I) ва Pd(II) ионларини олингурут тутган тионалид ва тиомочевина бирикмалари билан электролизлаш имкониятлари ва оптимал шароитлари кўрсатиб берилди.

2. Оптималлаштирилган шароитларда олинган тионалид ва тиомочевина оксидланиш эгрлари, шу реагентларни аналитик титрант сифатида яроқли эканлигини тасдиқлади, логарифмик таҳлил услуги орқали эса чегаравий анод токининг қайтмас хусусиятига эга эканлиги аниқланди.

3. Электрод жараёнларнинг диффузион табиати кўрсатилди ва Hg(II), Ag(I), Pd(II) ионларини аниқлашнинг амперометрик усулларини ишлаб чиқиши учун уларнинг ҳаракат механизмлари аниқланди.

4. Кислота-асосли хоссалари бўйича турлича бўлган муҳитларда тионалид ва тиомочевина стандарт эритмаси билан аниқлашнинг амперометрик услубиятлари ишлаб чиқилди.

5. Hg(II), Ag(I) ва Pd(II) ионларини тионалид ва тиомочевина эритмаси билан уларнинг хусусий эритмаларида, бинар, учламчи ва янада мураккаб модели аралашмаларда (Pd(II)-1,0 ppm, Ag(I)-0,4 ppm ва Hg(II)-3,2 ppm) реал табиий объектлар ва саноат материалларига ишлаб чиқилган амперометрик усул қўлланилди.

6. Hg(II), Ag(I) ва Pd(II)ларни кетма-кетликда олинган экспериментал маълумотларни бошқа мустақил ва кенг қўлланувчи услублар билан солиштирган, таққослаган ҳолда тионалид ва тиомочевина эритмалари билан аниқлашнинг ишлаб чиқилган амперометрик усулининг рақобатбардошлиги кўрсатилган.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ DSc.27.06.2017.К.01.03 ПРИ
НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

РУЗМЕТОВ УЧКУН УРУНБОЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
НЕКОТОРЫХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОБЪЕКТАХ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

02.00.02 - Аналитическая химия

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

Ташкент-2018

Тема диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2017.1.PhD/К6

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу **Научного совета** ik-kimyo.nuu.uz. и информационно-образовательном портале «ZiyoNET» по адресу www.ziynet.uz.

Научный руководитель

Сманова Зулайхо Асаналиевна,
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Абдурахмонов Эргаш Адурахмонович
доктор химических наук, профессор

Султонов Марат Мирзаевич
кандидат химических наук, доцент

Ведущая организация

Институт Общей и Неорганической химии

Защита диссертации состоится «___» _____ 2018 г. в ___ часов на заседании Научного совета DSc.27.06.2017.K.01.03. при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская, 4, Тел.: (99871)246-07-88, (99871)277-12-24; факс: (99871) 246-53-21. e-mail: chem0102@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана за №__ 100174, Ташкент, ул. Университетская 4, Тел.: (99871)246-67-71).

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2018 г.
(протокол рассылки №___ от _____ 2018 г.)

Х.Т.Шарипов
Председатель Научного совета
по присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор

Д.А.Гафурова
Ученый секретарь Научного совета по
присуждению ученых степеней, д.х.н.

Э. Абдурахманов
Заместитель председателя научного семинара
при Научном совете по присуждению учёных
степеней д.х.н., профессор

Введение (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день в мире стремительное развитие химической промышленности приводит к экологическим проблемам, для решения которых требуется применение селективных и чувствительных методов анализа. В химической промышленности в качестве катализаторов, в автомобилестроении, электротехнике, стоматологии, производстве ювелирных изделий, стекольной промышленности и производстве важных для техники и народного хозяйства микроприборов используют ртуть, серебро и палладий. В процессе производства наблюдается загрязнение этими металлами и повышение предельно допустимых концентраций их в объектах окружающей среды. Поэтому контроль и определение содержания ионов этих металлов является актуальной и важной проблемой во всем мире.

В последнее время, с точки зрения аналитиков, широко применяются для анализа благородных металлов в промышленных объектах органические реагенты, содержащие тионовые ($=C=S$) и тиоловые ($\equiv C-SH$) группы. Использование новых органических соединений, содержащих в своем составе серу- и другие функционально-аналитические группы для определения благородных металлов электрохимическими методами были и остаются одной из наиболее востребованных задач современной аналитической науки, медицины, промышленности, экологии, техники и народного хозяйства. Электрохимические методы являются чувствительными и их основное преимущество простота в эксплуатации, большой ресурс работы, высокая точность и быстрота. Поэтому разработка новых экспрессных электрохимических методов определения ртути, серебра и палладия является значимым.

В нашей Республике за годы независимости в химической промышленности были достигнуты определенные результаты, в частности, проведены широкомасштабные практические мероприятия по обеспечению местного рынка импорт замещающими химическими реагентами. Следует отметить, что в Республике уделяется большое внимание мероприятиям по системе научно обоснованного ведения промышленных объектов и охраны окружающей среды через внедрение инновационных технологий. Исходя из направления Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан, определены важнейшие задачи, направленные на «совершенствование промышленности на качественно новый уровень, дальнейшую интенсификацию производства готовой продукции на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов, освоение выпуска принципиально новых видов продукции и технологий». В этом аспекте, развитие ведущих отраслей национальной экономики, в том числе широко применяемых в химической, авиационной, атомной и медицинской промышленности, имеет особое значение разработка экспрессных методов амперомерометрического титрования ртути, серебра и палладия.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, утвержденных постановлением Президента Республики Узбекистан ПП-916 от 15 июля 2008 года «О дополнительных мерах по стимулированию внедрения инновационных проектов и технологий в производство», ПП-1071 от 11 марта 2009 года «О программе мер по ускорению строительства и освоению производства новых видов химической продукции», ПП-1442 от 15 декабря 2010 года «О приоритетах развития промышленности Республики Узбекистан в 2011-2015 годах, УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», постановления №273 Кабинета Министров от 23 августа 2016 года «Об утверждении Программы мониторинга окружающей природной среды в Республике Узбекистан на 2016-2020 годы», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии в Республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Республики VII. «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Определением палладия, серебра и ртути занимались и занимаются разные исследователи мирового уровня. Разработанные ими физические, физико-химические и др. методики определения ионов **этих** металлов характеризуются сложным аппаратным оформлением и являются дорогостоящими, а это в свою очередь привело к необходимости разработки новых, более совершенных и современных методов электрохимического определения ионов этих металлов, отвечающих всем существующим требованиям.

Можно установить наиболее часто цитируемых авторов работ: Kiss S., Kies H.L. Deshmukh G.S., Freddi R., Bombi G.G., Singh D., Facsko G., Bera V.C., Kalcher K., Puri V.K., Bark L., Krishna R.V. Rao A.L. и многих других, работающих в этой области.

Ряд ученых стран СНГ также внесли весомый вклад в развитие амперометрического определения элементов: Сонгина О.А., Усатенко Ю.И., Будников Г.К., Аришкович А.М., Захаров В.А., Бардин М.Б., Мищенко А.И., Соломатин В.Т., Тарян В.М., Будников Г.К., Майстренко В.Н., Врублевская Т.Я. Их исследования были направлены на амперометрическое определение ионов металлов, при этом они изучали влияние фоновых электролитов и буферных смесей, напряжения, подаваемого на электроды, а также определение металлов в рудах, шламах, сталях и других объектах.

К этому ряду ученых относятся и современные Узбекские ученые, один из них академик Толипов Ш.Т., создавший Республиканскую и среднеазиатскую школу аналитиков, посвятивших свои работы оптическим и электрохимическим методам анализа, в частности анодной инверсионной вольтамперометрии и амперометрическому титрованию металлов, предусматривающих явление сорбции ионов тяжелых металлов на поверхности индикаторных электродов на стадии их электрохимического

концентрирования. Развитие данного направления в Узбекистане непосредственно связано с именами Хадеева В.А., Геворгяна А.М., Жданов А.К., Джиянбаевой Р.Х., Смановой З.А., Турובה Н.Т. (НУУз), Абдурахманова Э., Насимова А.М., Файзуллаева О.Ф. (СамГУ).

Все это свидетельствует о широком поле для научных исследований, связанных с изучением аналитических свойств серосодержащих реагентов для амперометрического определения ртути, серебра и палладия с целью экологического и аналитического применения.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Национального университета Узбекистана в фундаментальном гранте Ф-7-48 «Исследование механизма фазового изменения наночастиц иммобилизованных металлов на поверхности полимерных материалов».

Целью исследования является разработка методик амперометрического титрования ртути, серебра и палладия растворами тионалида и тиомочевины в водных средах с улучшенными метрологическими параметрами и аналитическими характеристиками.

Задачи исследования:

подбор природы концентрации фоновых электролитов и буферных смесей, оптимизация режимов и условий электролиза деполяризатора;

подбор специфических реагентов для амперометрического определения ионов ртути, серебра, палладия и исследование электрохимического поведения тионалида и тиомочевины;

изучить влияние природы и концентрации фоновых электролитов и буферных смесей на форму кривых и результаты амперометрического титрования ионов ртути, серебра, палладия растворами тионалида и тиомочевины;

обнаружение корреляционной зависимости между предельным анодным током тионалида и тиомочевины с исследуемыми металлами и на их основе разработать амперометрические методы;

определение ртути, серебра и палладия в модельных бинарных, тройных и более сложных смесях, имитирующих реальные природные объекты и промышленные материалы;

установление конкурентоспособности разработанных методик титрования ионов ртути, серебра и палладия растворами тионалида и тиомочевины сравнением их результатов с таковыми, полученными другими независимыми и аттестованными методами.

Объектом исследования являются различные типы минералов, руд, концентратов и хвостов промышленных предприятий, а также стандартные образцы сталей, изделий цветной металлургии и других материалов.

Предметом исследования являются Hg(II), Ag(I), Pd(II) и серосодержащие реагенты (тиомочевина, тионалид), а также соединения, являющиеся мутагенами и загрязнителями окружающей среды.

Методы исследований. Для решения поставленных в работе задач использованы следующие электрохимические методы: амперометрия, вольтамперометрия, кондуктометрия, потенциометрия, полярография и статистические методы исследования.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые амперометрически установлена зависимость аналитического сигнала (АС) тионалида и тиомочевины от природы, концентрации посторонних мешающих катионов и анионов, рН среды, фоновых электролитов и буферных смесей, влияние напряжения, подаваемого на индикаторные электроды;

подобраны специфические реагенты при определении ионов Hg(II), Ag(I) и Pd(II) и изучено электрохимическое поведение выбранных реагентов, комплексообразующих соединений;

установлено, что амперометрическое титрование ионов Hg(II), Ag(I) и Pd(II) в значительной степени способствует упрощению и ускорению анализа;

впервые разработана методика амперометрического титрования ионов Hg(II), Ag(I) и Pd(II) с помощью тионалида и тиомочевины для ряда реальных природных объектов и промышленных материалов.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработаны методики амперометрического определения ионов Hg(II), Ag(I) и Pd(II) растворами тионалида и тиомочевины в реальных объектах и промышленных материалах;

установлены оптимальные условия электрохимического поведения тионалида и тиомочевины и достигнуты высокая экспрессность измерений, точность, чувствительность и снижение нижней границы определяемых содержаний исследованных металлов на порядок (4,0-10 ppm);

результаты определения содержания ртути в санитарно-гигиенической лаборатории показали улучшение чувствительности и снижения нижней границы определяемых содержаний, а также соответствие результатов, полученных амперометрическим титрованием ионов исследованных металлов с нормативными и техническими документациями заключающееся в предупреждении загрязнения с целью оздоровления окружающей среды и улучшения состояния здоровья населения (справка прилагается).

Достоверность результатов исследования обоснована совокупностью методов научного анализа на основе данных, полученных с помощью современных электрохимических методов исследования. Проведена математическая обработка на основе общепринятых критериев, подтвержденная методами добавок, «введено-найдено» и др. на реальных объектах и сравнением со стандартными образцами согласно ГОСТам. Применения разработанных методик амперометрического определения Hg(II), Ag(I) и Pd(II) органическими реагентами (тионалид и тиомочевина) апробированы с положительными результатами при опытно-промышленных испытаниях.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в использовании в водных средах в качестве аналитических титрантов – тионалида и тиомочевины, показана возможность определения Hg(II), Ag(I) и Pd(II) с высокими метрологическими характеристиками на различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитах и буферных смесях с помощью электрохимических методов титрования.

Практическая значимость результатов исследования заключается в разработке амперометрических методик, которые позволили практически реализовать определение ионов ртути, серебра и палладия растворами тионалида и тиомочевины в неорганических материалах (руды, сплавы, шламы, хвосты, ювелирные изделия, стандартные образцы и др.) с нижней границей определяемых содержаний на уровне микрограммов (ppm) анализируемого раствора, характеризующиеся высокой точностью, селективностью и экспрессностью выполнения определений. Изложенный в диссертационной работе материал позволил осуществить оптимизацию условий определения и выбор рационального пути анализа проб при определении ионов ртути, серебра и палладия растворами тионалида и тиомочевины в различных по составу природных объектах и промышленных материалах.

Внедрение результатов исследования. На основе разработки и реализации амперометрических методов определения содержания микроколичеств ртути, серебра и палладия растворами тиомочевины и тионалида в реальных объектах:

определение микроколичеств серебра и палладия по анализу реальных объектов испытаны амперометрическим методом с последующим внедрением в практику «Электрохимзавод» (справка СП-АО «Электрохимзавод» № 240 от 28.02.2018 г.). В результате внедрения в практику амперометрической методики показана возможность эффективного определения микроколичеств благородных металлов в шламах и рудах;

амперометрический метод определения ионов ртути в различных реальных объектах использованы в практике «Электрохимзавод» (справка СП-АО «Электрохимзавод» № 240 от 28.02.2018 г.). В результате внедрения в практику электрохимической методики с помощью растворов тионалида и тиомочевины были определены микроколичества ионов ртути в различных шламах;

методика амперометрического определения ионов ртути, серебра и палладия растворами тионалида и тиомочевины внедрены в центр санитарно-гигиенической лаборатории санитарно-эпидемиологического контроля Республики Узбекистан (справка центра санитарно-эпидемиологического контроля Республики Узбекистан № 16-8/10003 от 13.12. 2017 г.). Результаты показали, что при определении ионов Hg(II), Ag(I) и Pd(II) разработанными методиками достигаются высокая экспрессность измерений, достаточно хорошая точность, чувствительность и снижение нижней границы

определяемых содержаний исследованных металлов на порядок (4,0-10 ppm).

Апробация результатов исследования. Результаты исследований были доложены и обсуждены на 8 конференциях, в том числе на 2 международных и на 6 Республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе 6 статьи в республиканских и 1 статьи в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских (PhD) диссертаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы из 107 библиографических названий и приложения. Объем диссертации составляет 112 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность темы диссертации, цель и задачи исследования, приведены объекты и предметы исследования, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследований, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыты научная и практическая значимость результатов диссертации, сделаны выводы о перспективах внедрения в практику результатов исследований и даны сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Электрохимическое определение Hg(II), Ag(I) и Pd(II) различными реагентами**» представлен критический литературный обзор, посвященный амперометрическим и другим методам электрохимического определения ионов ртути, серебра и палладия растворами различных по природе реагентов в водных средах.

В аналитической химии все большее применение находят органические реагенты, содержащие тионную ($=C=S$) и тиольную ($\equiv C-SH$) группы атомов. Они отличаются значительной химической активностью и реагируют с большим числом ионов, образуя окрашенные или бесцветные соединения различного состава. Особенностью их является способность реагировать с отдельными группами элементов в определенном интервале кислотности.

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

Во второй главе диссертации «**Материалы и приборы, использованные при проведении экспериментов**» описаны использованные материалы, оборудование и методы проведения исследования.

Приведены основные приемы и процедуры математической обработки полученных экспериментальных данных известными в мировой литературе, а также способы определения нижней границы определяемых содержаний палладия, серебра и ртути растворами тиомочевин^ы (ТМЧ) и тионалида (ТНЛ) и их пределы определения – чувствительность, характеризующая качественную оценку разрабатываемого метода.

В этой главе кратко охарактеризованы окислительно-восстановительные реакции с участием внутрикомплексных солей. Известны многие реакции окисления или восстановления центрального атома внутрикомплексных солей, при этом для отдельных рядов соединений, как правило, соблюдаются, аналогичные закономерности.

Использованные нами реагенты: ТНЛ, ТМЧ, рубеноводородная кислота (РК), дитизон (ДТЗ), тиацетамид (ТАА), тиюксин (ТО), унитиол (УТ) и диэтилдитиокарбамат натрия (ДДТКNa) с ионами исследуемых металлов образуют прочные комплексы. Некоторые реагенты специфичны для ионов ртути, серебра и палладия, при этом в ряде случаев необходимо создавать специальные условия, например, применять фоновые электролиты, буферные растворы, рН среды и др.

В третьей главе диссертации **«Электрохимические свойства ТНЛ и ТМЧ, подбор оптимальные условий определения Hg(II), Ag(I) и Pd(II)»** приводятся также и электрохимическое поведение ТНЛ и ТМЧ на платиновом дисковом микроаноде, подбор оптимальных условий комплексообразования изученных реагентов с ионами палладия, серебра и ртути. При разработке методик амперометрического титрования ионов различных металлов с одним или двумя твердыми индикаторными электродами необходимо знать особенности вольтамперометрического поведения в используемых средах и на соответствующем электроде не только ионов определяемых металлов, но также и используемого реагента и его металлокомплексов для того, чтобы правильно выбрать оптимальные условия титрования и разность потенциалов (ΔE) на индикаторных электродах.

Такие исследования были проведены при применении полярографов ПУ-1, ППТ-1 и трехэлектродной ячейки, а также вращающегося платинового микроанода с диаметром диска 1,0 мм и скоростью его вращения 725 об/мин. Все кривые снимались в направлении возрастающих потенциалов при скорости поляризации микроанода 5 мВ/с и влияние природы буферных смесей и фоновых электролитов на электроокисление ТНЛ и ТМЧ.

Окисление ТМЧ (равно как и многих других серосодержащих) начинается практически при одном и том же потенциале – от + 0,4 до +0,5 В. Однако, характер полярограммы ТМЧ сильно зависит от направления снятия вольтамперной кривой. При снятии вольтамперных кривых ТМЧ в направлении увеличения положительной поляризации электрода (кривые 1 и 2) на полярограммах наблюдается более или менее резко выраженный максимум при потенциале около + 1,3 В, характерный для тех случаев, когда

в окислении участвует кислород поверхностных окислов платины. На рисунке 1. приведены вольтамперные кривые ТМЧ на фоне серной кислоты.

При снятии вольтамперных кривых ТМЧ в направлении уменьшения положительной поляризации электрода (кривые 1 и 2) полярограммы имеют несколько иной вид: максимум при +1,3 В исчезает, но зато появляется другой максимум при потенциале от +0,9 до +1,0 В, причем между прямым и обратным ходом поляризационных кривых наблюдается значительная петля гистерезиса.

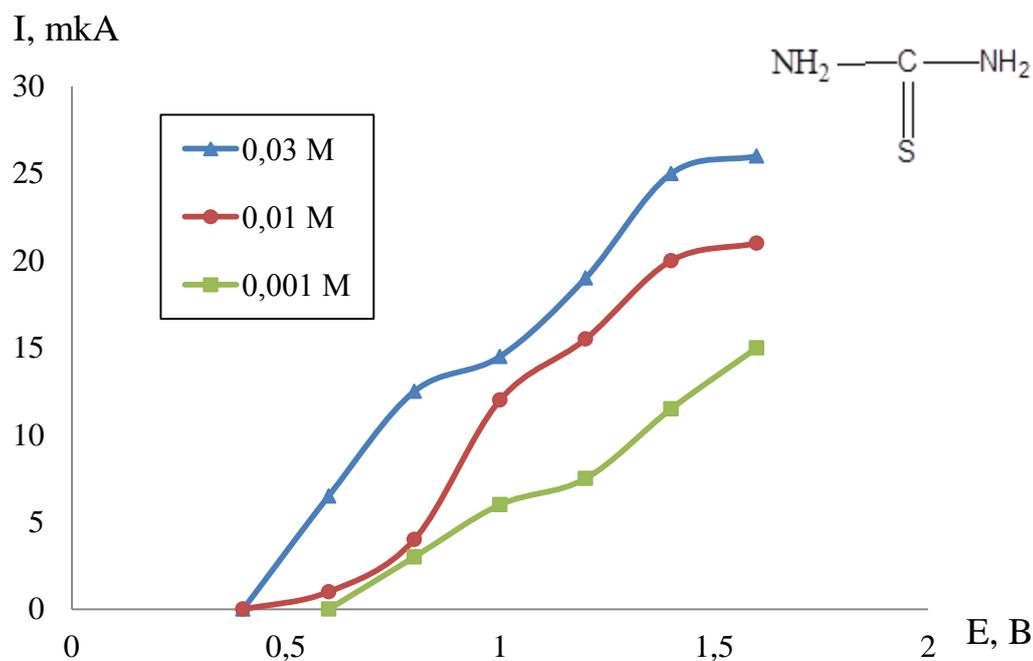


Рис. 1. Вольтамперные кривые 0,01 М на фоне H_2SO_4 растворов ТМЧ различной концентрации.

ТНЛ окисляется на платиновом вращающемся микроэлектроде с образованием на вольтамперной кривой одной горизонтальной площадки в пределах 1,05—1,25 В. Величина диффузионного тока пропорциональна концентрации реагента, что дает возможность проводить амперометрическое титрование исследуемых ионов металлов по анодному току. На рис. 2. приведены вольтамперные кривые титрования растворов ТНЛ различной концентрации на фоне 0,01 М серной кислоты; аналогичный вид имеют кривые на фоне азотно- и серноокислых солей калия или аммония с добавлением уксусной кислоты. Титр уксуснокислого раствора ТНЛ практически не изменяется в течение месяца. Лучше всего титрование проходит в серноокислой среде.

Было установлено, что при электроокислении ТНЛ и ТМЧ на платиновом дисковом микроаноме на различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитах и буферных смесях число электроокисления для ТНЛ и ТМЧ равно двум. При этом число электродонорства изученных реагентов на различных по природе электролитах и изученных средах одинаково.

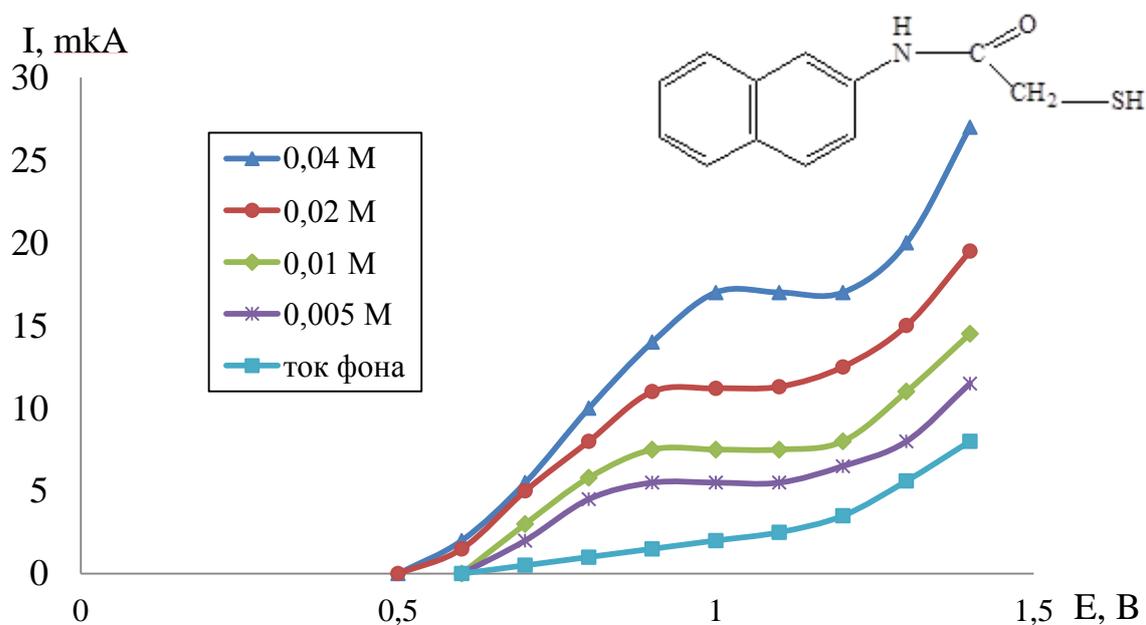


Рис. 2. Вольтамперные кривые на фоне 0,01 М H₂SO₄ растворов ТНЛ различной концентрации.

Поскольку величина напряжения также должна оказывать значительное влияние на вид кривых, условия и результаты определения металлов, поэтому прежде всего было изучено характер влияния этого фактора на титрование исследуемых ионов палладия, серебра и ртути растворами ТНЛ и ТМЧ. На основании выявленных вольтамперных характеристик ТМЧ и ТНЛ на платиновом дисковом микроаноде в присутствии различных фоновых электролитов в водной среде и показано, что амперометрическую индикацию КТТ ионов различных металлов с двумя индикаторными электродами необходимо проводить при потенциале от 0,65-1,10 В для ТМЧ и ТНЛ в зависимости от природы применяемых фоновых электролитов и буферных смесей. При проведении АТ ионов металлов с двумя индикаторными электродами минимальное напряжение на платиновых электродах должно быть 0,40 В.

Концентрация фоновых электролитов и буферных смесей должна находиться в области, соответствующей их оптимизированным количествам. Концентрация титрантов (ТМЧ, ТНЛ) от 0,04 до 0,001 М, объем титруемого раствора - 10,0 мл, температура - около 20 °С.

ТМЧ образует прочные соединения, главным образом, с теми металлами, сульфиды которых труднорастворимы в воде. При этом возникает координационная связь за счет пары электронов, принадлежащих атому серы.

Установлено, что ТМЧ легко окисляется на вращающемся платиновом микроаноде, показан характер вольтамперных кривых. Такие кривые получены на фоне серной кислоты. При небольших концентрациях ТМЧ высота волны пропорциональна этой величине, что позволяет использовать ТМЧ для прямого амперометрического титрования многих металлов.

На основе этих данных были разработаны методики амперометрического определения с помощью растворов ТМЧ и ТНЛ на платиновом вращающемся аноде по току ее окисления, при этом кривая титрования характеризуется четкой конечной точкой (рис. 3-5).

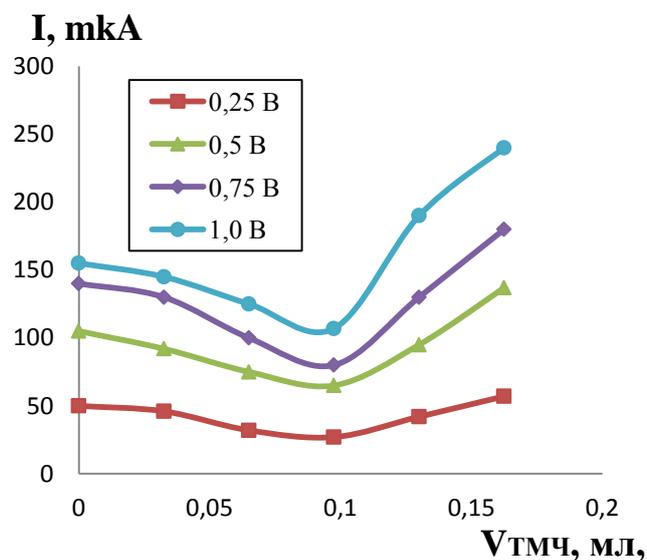


Рис. 3. Кривые титрования Ag(I) 0,01 М раствором ТМЧ. На фоне 0,5 М H₂SO₄ при разных напряжениях на индикаторных электродах.

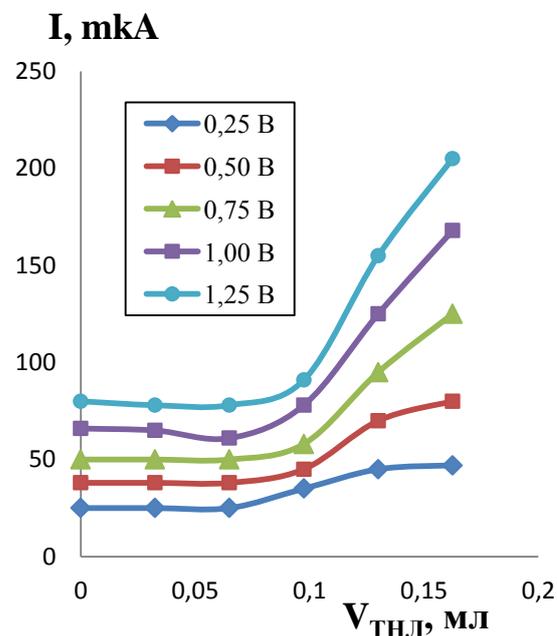


Рис. 4. Кривые титрования Pd(II) 0,03 М раствором ТНЛ. На фоне фталевовокислого калия (рН 1,58) при разных напряжениях на индикаторных электродах.

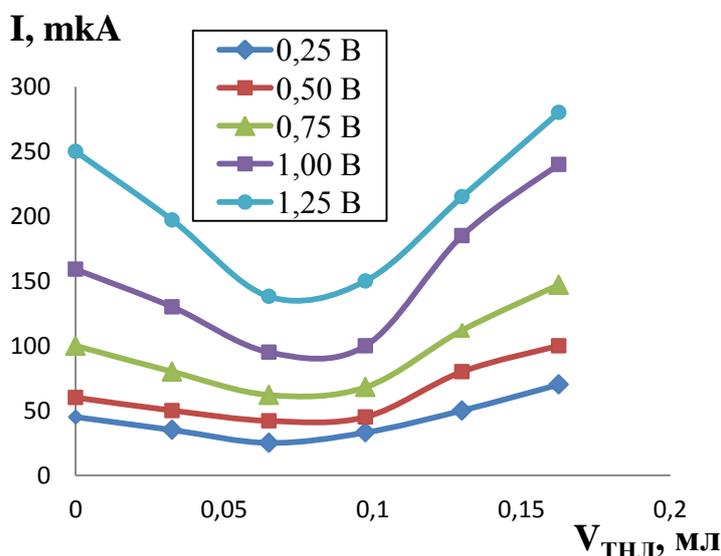


Рис. 5. Кривые титрования Hg(II) 0,03 М раствором ТНЛ. На фоне Бриттона-Робинсона (рН 2,62) при разных напряжениях на индикаторных электродах.

ТМЧ и ТНЛ окисляется на платиновом электроде и дает волну с небольшим максимумом, который возрастает пропорционально содержанию ТМЧ и ТНЛ в растворе.

Характер изменения величины тока по мере прибавления ТМЧ соответствует титрованию по возрастающей волне (—/—-форма и \—/—-форма). Ход кривой титрования можно объяснить следующим образом: первые порции ТМЧ и ТНЛ затрачиваются на взаимодействие с ионами Hg(II), Ag(I) и Pd(II), а затем величина тока остается постоянной. После достижения т.э., т.е. после связывания всего ионов ртути, серебра и палладия, прибавленный избыток ТМЧ и ТНЛ дает ток, растущий с увеличением ее концентрации.

Титрование Hg(II), Ag(I) и Pd(II) растворами ТМЧ (0,1 М) и ТНЛ (0,03 М) проводили с помощью универсального буфера Бриттона-Робинсона с рН среды в диапазоне от 1,81 до 12,50, щавелевой кислоты (рН 2,20), виннокислого калия (рН 1,68), аминокислотной кислоты (рН 1,50), цитрата калия (рН 1,69), фталевокислого калия (рН 1,58) и фоновых электролитов: HCl, HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, KCl, NaCl и др. при разности потенциалов на электроде (E) в диапазоне 0,25-1,25 В. Установлено, что титрование протекает достаточно быстро, приводя к хорошо воспроизводимым и правильным результатам определения, а также точным расходам титранта в КТТ.

Для статистической оценки точности разработанных амперометрических методик определения Hg(II), Ag(I) и Pd(II) растворами ТМЧ и ТНЛ с двумя платиновыми индикаторными электродами были проведены титрования их различных количеств с многократным параллельным повторением каждого определения при оптимальных условиях. Некоторые из полученных данных приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты амперометрического титрования различных количеств металлов 0,03 М раствором ТНЛ в оптимизированных условиях (E = 0,75-1,25 В; P = 0,95)

Ионов металла	Введено металла, мкг	Найдено Me ($\bar{x} \pm \Delta X$), мкг	n	S	S _r
Pd(II)	10,0	9,96 ± 0,06	4	0,04	0,004
	20,0	20,32 ± 0,40	5	0,32	0,016
	40,0	39,2 ± 1,24	4	0,78	0,020
	80,0	78,26 ± 2,09	5	1,70	0,021
	160,0	156,6 ± 5,29	4	3,32	0,020
Ag(I)	4,0	3,95 ± 0,06	5	0,05	0,013
	8,0	7,79 ± 0,32	4	0,21	0,026
	16,0	15,49 ± 0,78	4	0,49	0,032
	32,0	33,1 ± 1,81	4	1,13	0,034
	64,0	62,12 ± 2,24	5	1,82	0,029
Hg(II)	32,0	31,56 ± 0,53	5	0,43	0,013
	64,0	62,82 ± 1,84	4	1,16	0,018
	128,0	125,2 ± 3,36	5	2,73	0,022
	256,0	249,4 ± 10,2	4	6,49	0,026
	512,0	498,5 ± 16,2	5	13,1	0,026

При проведении определения микро- и следовых содержаний Hg(II), Ag(I) и Pd(II) растворами ТМЧ и ТНЛ получаются различные по форме и характеру кривые, а также правильные и воспроизводимые результаты их титрования. КТТ наблюдается при молярном соотношении компонентов реакции, вид кривых и полученные данные которых приведены в гл. 2, представленной работы.

С целью оценки степени селективности предлагаемых методик амперометрического определения Hg(II), Ag(I) и Pd(II) раствором ТМЧ была проведена серия экспериментов по анализу модельных бинарных, тройных и более сложных смесей при оптимизированных ранее условиях их титрования в индивидуальных растворах и модельных смесях (табл. 2).

Из данных таблицы видно, что даже большие количества используемых в работе посторонних катионов не оказывают сильного мешающего влияния, главным образом, таких, которые довольно часто встречаются с палладием и серебром в рудах, сплавах и других природных материалах и минералах. Все это позволяет предположить о возможности применения разработанных амперометрических методик определения Hg(II) раствором ТМЧ к анализу модельных бинарных, тройных и более сложных смесей, а также реальных промышленных материалов и природных объектов.

Таблица 2

Результаты амперометрического титрования Hg(II) 0,1 М раствором ТНЛ в модельных бинарных, тройных и более сложных смесях (E = 1,00 В; P = 0,95)

Состав анализируемой смеси и концентрация в ней компонентов, мкг	Найдено Hg(II) ($\bar{x} \pm \Delta X$), мкг	n	S	Sr
Hg(10,0)+Pb(600,0);	10,08 ± 0,27	4	0,17	0,017
Hg(15,0)+Co(20,0)+Ni(100,0);	14,92 ± 0,29	5	0,23	0,015
Hg(25,0)+Cd(250,0)+Pb(600,0)+ Co(15,0);	25,23 ± 0,43	4	0,27	0,001
Hg(30,0)+Ag(10,0)+Cd(250,0)+ +Fe(50,0)+Ir(80,0);	29,87 ± 0,51	5	0,47	0,015
Hg(35,0)+Ni(100,0)+Al(60,0)+ +Pb(600,0)+Ag(10,0)+ Cd(250,0).	35,21 ± 0,82	4	0,67	0,019

В четвертой главе диссертации «Аналитическое применение разработанных амперометрических методик определения Hg(II), Ag(I) и Pd(II)» показано, что эти ионы в реальных природных материалах обычно сопутствуют друг другу. Анализ различных природных объектов и промышленных материалов на определение Hg(II), Ag(I) и Pd(II) относится к сложнейшим разделам аналитической, физической и электрохимии и до последнего времени он оставался обособленной областью, в которой основную и главенствующую роль играют эмпирические приемы и ювелирная работа специалистов химиков-аналитиков, владеющих

искусством определения этих элементов в сложных по природе объектах и материалах. Результаты определения приведены в табл. 3.

Таблица 3

Сравнительные результаты определения Hg(II) в сульфидных рудах фотометрическим и амперометрическим методами (P=0,95; $\bar{x} \pm X$)

Содержание Hg по паспорту, %	Метод нахождения Hg, %		n	S	S _r
	Фотометрическим, %	Амперометрическим, %			
4,02	4,09	4,04	4	0,02	0,005
2,00	2,04	2,01	5	0,02	0,009
1,55	1,50	1,52	4	0,03	0,018
1,05	1,00	1,03	4	0,02	0,017

Амперометрическое титрование считается более точным, чем другие электрохимические методы, так как в этом случае можно избежать ошибок, связанных с отделением мешающих катионов. Расхождение же результатов между параллельными определениями, полученными амперометрическим методом, не превышает 1,3 %, тогда как при определении другими независимыми методами наблюдаются большие расхождения в полученных результатах.

Разработанный метод амперометрического титрования позволяет также определять Hg(II) в сточных, природных, водопроводных и других водах.

Амперометрическое определение исследуемых металлов в платино-палладиевых катализаторах. В отличие от ртути необходимость изучения распространения Pd(II) и Ag(I) в природе для решения важных геохимических, геологических, технических и народнохозяйственных проблем, а также установления форм их нахождения в основных промышленных источниках требует неотложных мер разработки методов их определения в большом числе разнообразных природных объектов: метеоритах, горных породах и рудах силикатного характера, сульфидных медно-никелевых рудах, минералах, связанных с ультраосновными и основными породами.

Для определения палладия в платино-палладиевом концентрате применим метод разделения компонентов, сущность которого заключается в том, что после растворения навески материала полученный раствор обрабатывают при определенном рН нитритом натрия и при этом все ионы благородных металлов выпадают в осадок, а ионы благородные металлы остаются в растворе в виде комплексных нитритов; некоторые нитриты разрушают выпариванием с HCl, полученный остаток растворяют в бидистилляте, раствор подкисленный HCl переносят в мерную колбу, аликвотную часть отбирают в стаканчик для титрования и проводят определение Pd(II). Амперометрическое титрование ТМЧ использовано для анализа платино-палладиевых катализаторов, некоторые результаты которых приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Определение Pd(II) в разных платино-палладиевых катализаторах
раствором ТМЧ (E = 1,25 В; P = 0,95; n=5)**

Состав катализатора	Содержание Pd по паспорту, %	Найдено Pd ($\bar{x} \pm \Delta X$), %	Sr
Pt-Al-Pd	9,83	9,43± 0,54	0,050
Pt-Al-Pd	10,20	9,77± 0,56	0,050
Pt-Pd	49,18	48,91± 1,50	0,027

Метод амперометрического титрования был использован также для определения палладия в эталонных сплавах, химический метод анализа которых связан с операцией экстракционного отделения палладия от других элементов, а также от платины.

Метод амперометрического титрования для определения палладия в эталонных сплавах повышает точность определения за счет его объективности и также исключения ошибок, связанных со значительным числом операций в методе химического анализа.

Таким образом, разработан амперометрический метод быстрого определения Pd(II) в самых разнообразных объектах, в особенности при определении его небольших содержаний.

Амперометрическое определение палладия и серебра в промышленных объектах. Титрование Pd(II) и Ag(I) в обогащенных шламах, сплавах, хвостах, спецсплавах, стандартных образцах, изделиях радио- и электронной техники, пигментах и других материалах было реализовано согласно разработанной методике. Подготовка к анализу проводилась в соответствии с ГОСТовскими требованиями. Подготовленный к анализу образец определяли разработанным амперометрическим методом с помощью стандартного раствора ТМЧ.

Результаты, полученные при анализе реальных природных объектов, содержащих палладий и серебра, приведены в табл. 5 и 6.

Таблица 5

**Результаты амперометрического титрования палладия(II)
раствором ТМЧ в стали, сплаве, концентрате и шламах различной
природы (E = 1,25 В; P = 0,95)**

Наименование анализируемого материала	Содержание Pd по паспорту, масс. %	Найдено Pd ($\bar{x} \pm \Delta X$) масс. %	n	S	S _r
Сталь легированная АС 45-Г2	0,36	0,38 ± 0,09	5	0,08	0,102
Сплав серебряно-золотой ЛСП-1-82	0,56	0,59 ± 0,07	4	0,06	0,107
Концентрат серебряно-золотой РСЗК-01-33	0,67	0,65 ± 0,08	5	0,07	0,108
Шлам медный ШМ-М	2,77	2,78 ± 0,17	4	0,16	0,056
Шлам никелевый ШМ-Н	1,67	1,63 ± 0,12	5	0,11	0,067

Таблица 6

**Результаты амперометрического титрования серебра(I)
раствором ТМЧ в концентратах, шламе, сплаве и ювелирном
изделии ($\Delta E = 0,75$ В; $P = 0,95$; $\bar{x} \pm \Delta X$)**

Наименование анализируемого материала	Содержание Ag по паспорту, масс. %	Найдено Ag ($\bar{x} \pm \Delta X$) масс. %	n	S	S _r
Концентрат медный КМ-1-87	3,12	3,04 ± 0,24	5	0,21	0,068
Шлам обогащенный ПЗ-3	5,16	5,22 ± 0,12	4	0,08	0,014
Сплав СО-1	1,35	1,32 ± 0,45	5	0,18	0,131
Изделие ювелирное ЮСК-30-95	10,08	9,80 ± 0,55	4	0,47	0,048

Из данных таблиц видно, что титрование Pd(II) и Ag(I) практически и точно можно оттитровать раствором ТМЧ в концентратах, сплавах, шламах, припоях и других реальных материалах и объектах с получением достоверных и надежных результатов с высокими метрологическими характеристиками и аналитическими параметрами.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность электролиза и оптимизированы условия определения ионов Hg(II), Ag(I) и Pd(II) серосодержащими соединениями тионалида и тиомочевины.

2. Установлено, что при оптимизированных условиях кривые окисления выбранных реагентов тионалида и тиомочевины подтвердили пригодность в качестве аналитических титрантов, а методом логарифмического анализа выявлен необратимый характер предельного анодного тока.

3. Показана диффузионная природа электродных процессов и выявлен механизм их действия для разработки амперометрических методик определения ионов Hg(II), Ag(I) и Pd(II).

4. Разработаны амперометрические методики определения ионов Hg(II), Ag(I) и Pd(II) стандартными растворами ТНЛ и ТМЧ на различных по кислотно-основным свойствам средах.

5. Разработанная методика определения Hg(II), Ag(I) и Pd(II) растворами ТНЛ и ТМЧ применена к их индивидуальным растворам, бинарным, тройным и более сложным модельным смесям (Pd(II)-1,0 ppm, Ag(I)-0,4 ppm и Hg(II)-3,2 ppm), реальным природным объектам и промышленным материалам.

6. Показана конкурентоспособность разработанных амперометрических методик определения ионов Hg(II), Ag(I) и Pd(II)

растворами ТНЛ и ТМЧ с последующим установлением степени и коэффициента корреляции, сравнением полученных экспериментальных данных с таковыми, выявленными другими независимыми и широко применяемыми методами.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES
DSc.27.06.2017.K.01.03 AT NATIONAL UNIVERSITY UZBEKISTAN**

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

RUZMETOV UCHKUN URUNBOYEVICH

**ELABORATION OF AMPEROMETRICAL METHODS OF
DETERMINATION OF SOME NOBLE METALS IN OBJECTS OF
ENVIRONMENT**

02.00.02 – Analytical chemistry

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

Tashkent – 2018

The title of the doctor of philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2017.1.PhD/K6.

. The dissertation has been carried out at the National University of Uzbekistan.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online **of Scientific council** www.ik-kimyo.nuu.uz. and on the website of «ZiyoNET» information-educational portal www.ziynet.uz.

Scientific supervisor:	Smanova Zulayxo Asanaliyevna Doctor of Chemical Sciences, professor
Official opponents:	Abdurahmanov Ergash Doctor of Technical Sciences, professor Sultonov Marat Mirzaevich Candidate of Chemical Sciences, docent
Leading organization:	Institute of General and Inorganic chemistry

The defense of the dissertation will take place on «___» _____ 2018 at «___» o'clock at a meeting of Scientific council DSc.27.06.2017.K.01.03 at the National university Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, 4 University str. Ph.: (99871)227-12-24; fax: (99871)246-53-21, (99871)246-02-24; e-mail: chem0102@mail.ru).

The dissertation can be reviewed at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan (registration number_____) (Address: 100174, Tashkent, 4 University str. Ph.: (99871)-227-12-24; fax: (99871)246-53-21, (99871)246-02-24)

The abstract of the dissertation has been distributed on «___» _____ 2018 year

Protocol at the register № _____ dated «___» _____ 2018 year

Kh. Sharipov
Chairman of Scientific Council for
awarding of scientific degrees,
Doctor of Chemical Science, Professor

D. Gafurova
Scientific Secretary of Scientific Council
on awarding of scientific degrees,
Doctor of Chemical Science

E. Abdurahmonov
Deputy Chairman of Scientific seminar
Council for awarding the scientific degrees,
Doctor of Technical Science, Professor

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of research work elaboration of methods of amperometrical titration of ions Hg^{2+} , Ag^+ and Pd^{2+} by solutions of thionalid and thiourea in water solutions and extracts with improvement metrological characteristics (selectivity, rightness and some others) and analytical parameters.

The objects of the research work is different minerals, ores, concentrates and tails of industrial enterprises and also standard samples of steels, articles of colored metallurgy and some others material were the object of this investigation

The scientific novelty is as follows:

dependence of analytical signal (AS) on nature and concentration of outside interfering cations and anions:

pH of medium, phone electrolytes and buffer mixtures has been determined;

influence of tension give on indicating electrodes has been investigated;

specific reagent at determination of ions Hg^{2+} , Ag^+ and Pd^{2+} have been determination, electrochemical behavior of used reagents and complex compounds;

has been investigated and on the base of obtained results conditions of amperometrical titration of above-mentioned ions by solutions of thionalid and thiourea have been optimized of their determination individual solutions: binary, ternary and more complex mixtures what has allowed in to simplisite and accelerate of analysis of some real natural objects and in dust real materials with improvement metrological characteristics and analytical parameters.

Implementation of the research results: On the base of elaboration and realization of elaborated amperometrical methods of determination of microntents of Hg^{2+} , Ag^+ and Pd^{2+} by solutions of thionalid and thiourea in real objects the following introductions have been carried out:

elaborated methods of application of organic reagents as analytical titrants for selective determination of silver and palladium ions were tested with following introducing in practice of analysis of some laboratories by analysis real samples of different by nature objects of industry (ores and shlams) QK AJ «Elektrokimyo zavodi» (certificate №240 from 28.02.2018). In result of introducing in practice of elaborated amperometrical determination the possibility of determination of microquantities of mercury in shlams and ores has been shown;

amperometrical method of determination of mercury ions in different real objects was introduced in practices of chimico-analytical laboratories QK AJ «Elektrokimyo zavodi» (certificate №240 from 28.02.2018). In result of introducing in practice elaborated amperometrical method toxic metals in fertilizes by solutions of thionalid and thiourea were indified.

method of amperometrical determination of ions of mercury, silver and palladium by solutions of thionalid and thiourea has been introduced in sanitary-hygienic laboratory of center of sanitarium-epidemiological control of Republic Uzbekistan (certificate from 13.12.2017, № 16-8/10003 of Republic state center of sanitarno-epidemiological). Results have shown that at determination of ions Hg, Ag and Pd by elaborated method a high expression, precision and sensibleness and

also decreasing of low predel of determined concentrations of ions of above-mentioned metals (before 4,0-10 mkg/ml) have been reached.

Structure and volume of the dissertation. The structure of the dissertation consists of the introduction, four chapters, the conclusion, the list of the used literature, from 107 bibliographic names and the application. The volume of the dissertation consists is 112 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть; I part)

1. Геворгян А.М., Рузметов У.У. Тионалид – селективный аналитический реагент при амперометрическом титровании ртути. // Журнал химия и химическая технология. – Ташкент, 2010. – № 4. – С. 53-55 (02.00.00. №3).

2. Геворгян А.М., Рузметов У.У. Экстракционно-амперометрическое определение ртути раствором тионалида. // Журнал химия и химическая технология. – Ташкент, 2011. – № 4. – С. 73-75 (02.00.00. №3).

3. Геворгян А.М., Рузметов У.У., Умирбоева А.М., Калядин В.Г. Аналитические возможности тионалида при амперометрическом определении серебра. // Журнал химия и химическая технология. – Ташкент, 2013. – № 1. – С. 70-72 (02.00.00. №3).

4. Рузметов У.У. Оптимизация условий амперометрического титрования ртути(II) раствором тионалида. // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 2013. – № 4. – С. 63-65 (02.00.00. №6).

5. Геворгян А.М., Жураева Л.К., Рузметов У.У. Амперометрическое определение серебра раствором ТМЧ. // Журнал химия и химическая технология. – Ташкент, 2013. – № 3. – С. 61-64 (02.00.00. №3).

6. Геворгян А.М., Рузметов У.У., Калядин В.Г. Оптимизация условий амперометрического титрования ионов благородных металлов и ртути(II) растворами тионалида и тиомочевина. // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 2014. – № 2. – С. 26-29 (02.00.00. №6).

7. Рузметов У.У., Сманова З.А. Электрохимическое поведение тионалида и тиомочевина на платиновом дисковом микроаноде. // Universum: химия и биология электрон научный журнал. – Россия, 2017. – №12. – С. 25-28 (02.00.00. №2).

II бўлим (II часть; II part)

8. Геворгян А.М., Рузметов У.У., Алламбергенов Б.А. Влияние различных сопутствующих катионов на амперометрическое определение ртути раствором тионалида. // III-Республика илмий-амалий конференциясининг Илмий мақолалар тўплами. Термиз, 2010. 21-23 апреля.- С. 101-103.

9. Рузметов У.У., Караев Р.М.. Экспрессное амперометрическое определение ртути(II) в реальных объектах. // Кимё факультети профессор-ўқитувчилари ва ёш олимларининг илмий-амалий конференцияси материаллари. Ташкент, 2011. 25-май. - С. 86-88.

10. Геворгян А.М., Рузметов У.У., Калядин В.Г. Аналитическое определение ртути с помощью тионалида как один из аспектов онкопрофилактики. // Материал II Конгресса онкологов Узбекистана. Ташкент, 2011. 6-7 октября. - С. 35 .

11. Геворгян А.М., Рузметов У.У., Умирбоева А.М., Рахимбердиева Г. Амперометрическое определение ртути тионалидом. // Тезисы докладов VI конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». Иваново, 2011. 8-12 ноября. - С. 117-118.

12. Геворгян А.М., Рузметов У.У., Караев Р.М. Экстракционно-амперометрическое определение ртути тионалидом в биологических материалах. // Конференция “Актуальные проблемы очистки нефти и газа от примесей различными физико-химическими методами”. Карши, 2011. 20-21 мая. - С. 32-35.

13. Геворгян А.М., Рузметов У.У. Комплексиметрическое – амперометрическое определение ионов некоторых благородных металлов и ртути(II) тионалидом и тиомочевины. // Аналитик кимёнинг долзарб муоммолари IV Республика илмий-амалий анжумани. Термиз, 2014. 1-3 май. -С. 41-42.

14. Рузметов У.У. Амперометрического титрования ионов благородных металлов и ртути(II) растворами тионалида и тиомочевины. // “Аналитик кимё фанининг долзарб муоммолари” V Республика илмий-амалий анжумани. Термиз, 2017. 27-28 апреля. - С.420-421.

15. Рузметов У.У., Сманова З.А. Амперометрическое определение палладия раствором тиомочевины. // Материалы международной научно-практической конференции «Актуальные направления научных исследований». Самара, 2017. 31-август. - С. 120-122.

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журнали
тахририятида таҳрирдан ўтказилди

Бичими 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитураси рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табағи 3. Адади 100. Буюртма № ____.

«ЎзР Фанлар академияси Асосой кутубхонаси» босмахонасижа чоп этилди.
100170, Тошкент, Зиёлилар кўчаси, 13 - уй