

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSC.27.06.2017.К.01.03
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ЯХШИЕВА ЗУХРА ЗИЯТОВНА

**ТАБИИЙ ВА ТЕХНОГЕН ОБЪЕКТЛАРДА Pt(IV), Pd(II) ВА Au(III)
ИОНЛАРИНИ АМПЕРОМЕТРИК АНИҚЛАШДА ОЛТИНГУГУРТ
ТУТГАН РЕАГЕНТЛАР ВА БАЪЗИ КАРБОН КИСЛОТА
ҲОСИЛАЛАРИНИНГ ҚЎЛЛАНИЛИШИ**

02.00.02 - Аналитик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

ТОШКЕНТ – 2018

Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)
Contents of dissertation of doctor of science (DSc)

Яхшиева Зухра Зиятовна

Табиий ва техноген объектларда Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ионларини амперометрик аниқлашда олтингугурт тутган реагентлар ва баъзи карбон кислота ҳосилаларининг қўлланилиши 3

Яхшиева Зухра Зиятовна

Применение серосодержащих реагентов и некоторых производных карбоновых кислот в амперометрическом определении Pt(IV), Pd(II) и Au(III) в природных и техногенных объектах..... 29

Yakhshieva Zukhra

Application of sulfur –containing reagents and some derivatiwes of carbonic acids in amperometrical determination of Pt(IV), Pd(II) and Au(III) in natural and technogenical objects..... 53

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works.....57

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSC.27.06.2017.К.01.03
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ЯХШИЕВА ЗУХРА ЗИЯТОВНА

**ТАБИЙ ВА ТЕХНОГЕН ОБЪЕКТЛАРДА Pt(IV), Pd(II) ВА Au(III)
ИОНЛАРИНИ АМПЕРОМЕТРИК АНИҚЛАШДА ОЛТИНГУГУРТ
ТУТГАН РЕАГЕНТЛАР ВА БАЪЗИ КАРБОН КИСЛОТА
ҲОСИЛАЛАРИНИНГ ҚЎЛЛАНИЛИШИ**

02.00.02 - Аналитик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

ТОШКЕНТ – 2018

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2017.3.DSc/K37 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифада (ik-kimyo.nuu.uz) ва «ZiyoNET» Ахборот таълим порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи.

Сманова Зулайхо Асаналиевна,
кимё фанлари доктори, профессор.

Расмий оппонентлар:

Абдурахманов Эргашбой,
кимё фанлари доктори, профессор.

Досмагамбетова Сауле Саркантаевна,
кимё фанлари доктори, профессор.

Шабилалов Азад Ахмедович,
кимё фанлари доктори, профессор.

Етакчи ташкилот:

Умумий ва ноорганик кимё институти

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.27.06.2017.K.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг 2018 й «___»_____. соат _____даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси 4, Тел.: (99871)246-07-88, 277-12-24; факс: (99871) 246-53-21; 246-02-24; e-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университети Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (№ _____ билан рўйхатга олинган) (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси 4-уй, Тел.: (99871)246-07-88, 277-12-24; факс: (99871) 246-53-21; 246-02-24; e-mail:nauka@nuu.uz).

Диссертация автореферати 2018 й «___»_____. кун 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.

А. М. Насимов,
Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш ҳузуридаги илмий семинар
раиси ўринбосари к.ф.д., профессор.

КИРИШ (фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда кимё саноати, тиббиёт, электроэнергетика, қолаверса халқ хўжалигининг барча жабҳаларини жадал ривожланишида нодир металллардан оқилона фойдаланиш ва уларнинг микромиқдорини аниқлашда экспресс усулларни ишлаб чиқариш эҳтиёжи тобора ортиб бормоқда. Платина ва палладий тиббиётда хавфли ўсмалар терапиясида, бактерияга қарши хоссаларга эга олтин элементи тери касалликларини даволашда, платина, олтин ва палладий металллардан гальваник қопламалар, заргарлик буюмлари, микроасбоблар ва бошқа бир қатор истеъмол ашёлари ишлаб чиқаришда қўлланилади. Шунинг учун дунё миқёсида ушбу металл ионларининг миқдорини аниқлаш ва назорат қилиш муҳим муаммолардан биридир.

Жаҳон миқёсида турли тармоқларда, жумладан машинасозлик, енгил саноат, тиббиёт ва бошқа соҳаларда нодир металллар тутган рудалардан ажратиб олишнинг ишончлилик даражаси юқори, экспресс, арзон усулларини ишлаб чиқиш; уларни минерал хом ашёдан тўлиқ ва комплекс ажратиб олиш; кимёвий, физик-кимёвий усуллар билан аниқлаш ва таққослаш; металлокомплекс ҳосил бўлиш механизмларини аниқлаш; саноат корхоналари оқава сувларида, руда ва бошқа минералларда нодир металлларнинг миқдорини назорат қилиш ҳамда қатор экологик муаммоларни ҳал қилиш ҳамда нодир металлларнинг микромиқдорини аниқлашда иқтисодий харажатларни имкон қадар камайтириш мақсадида селектив ва юқори сезувчан аналитик реагентларни қўллашга талаб ортмоқда.

Мамлакатимизда кимё саноатида янги турдаги материаллар ишлаб чиқишга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Мазкур йўналишда амалга оширилган дастурий чора-тадбирлар асосида, муайян натижаларга, айниқса, янгича ёндашувларга асосланган, юқори селектив органик реагентлар олишнинг илмий асосларини яратишга эришилди ва ички бозорни импорт ўрнини босувчи маҳаллий кимёвий реагентлар билан таъминлаш соҳасида кенг кўламли тадбирлар амалга оширилди. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «Маҳаллий хом-ашё қресурсларини 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 республикаимизда платина, палладий, олтин каби нодир металлларнинг кимё, авиация, тиббиёт, халқ хўжалиги саноатларида кенг қўлланилганлиги сабабли, уларни аниқлашнинг замонавий, ишончли, экспресс, тезкор усулларини яратиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони ва 2017 йил 14 мартдаги ПҚ-2831 сон «Иқтисодиётнинг базавий тармоқларида лойиҳа ишлари самарадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарори ҳамда

мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъерий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг: VII Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар; XII Органик, ноорганик, полимер ва бошқа табиий материалларни олиш технологияси устувор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи¹. Нодир металлларни электрокимёвий аниқлашнинг универсал, арзон ва тез таъсир этадиган махсус ва селектив титрантлар ишлатиладиган усулларини ривожлантиришга қаратилган илмий изланишлар дунёнинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасаларида, жумладан: University of Torino (Италия); University of Cincinnati (АҚШ); Institute of New Catalytic Materials Science (Хитой); Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing (Хитой); Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering (Туркия); Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry (Грузия); Chemical and Biomedical Engineering Technical University (Ҳиндистон); Faculty of Mikrobiology and Biotechnology Bangalore (Ҳиндистон); Киев Миллий университетида (Украина); Москва Давлат университети, Россия кимё-технология университети, Санкт-Петербург давлат технология институти, Томск политехника университети (Россия); Ўзбекистон Миллий университети, Самарқанд давлат университетида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Нодир металлларнинг миқдорини аниқлашга оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, куйидаги илмий натижалар олинган: гравиметрик усулда нодир металлларнинг микромиқдорини руда таркибидан олиш услуги яратилган (АҚШ, Россия, Ҳиндистон, Ўзбекистон); кичик миқдордаги металлларни потенциометрик титрлаш усули аниқланган (Россия, Англия); экспресс анализ усули билан турли металл тутган материаллардан платина иони ажратиб олинган (Россия, Германия, АҚШ); қотишмалар, рудалар, минералларнинг таркибини аниқлашда атом-абсорбцион спектроскопия усулида платина ва палладий ионлари микромиқдори аниқланган (АҚШ, Россия, Англия); стандарт намуналарни юпка қатламини аниқлаш имконини берадиган рентгенофлуоресцент усуллари ишлаб чиқилган (Россия); ювелир маҳсулотларнинг элемент таркибини аниқлашда ишлатиладиган эмиссион анализ усули яратилган (Италия, АҚШ), индикатор электродлар қопламалари сиртида сорбция йўли билан металл ионларини аниқлашда электрокимёвий усулларни қўллаб анодли инверсион вольтамперометрик усули ишлаб чиқилган (Ўзбекистон); қимматбаҳо, сийрак ва бирга учрайдиган

¹Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи www.dissercat.com, <http://www.km.ru> <http://www.fundamental-research.ru>, <http://www.works.doklad.ru> ва бошқа манбалар асосида ишлаб чиқилган.

металлардан нодир металларни ажратиш сорбцион концентрлаш усули ишлаб чиқилган (Ўзбекистон).

Дунёда нодир металларни чуқур қайта ишлашда қўлланиладиган усулларнинг самарадорлигини ошириш мақсадида жумладан, куйидаги устивор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: нодир металлар тутган рудалардан ажратиб олишнинг ишончлилиги юқори, экспресс, арзон усуллари ишлаб чиқиш; уларни минерал хом ашёдан тўлиқ ва комплекс ажратиб олиш; кимёвий, физик-кимёвий усуллар билан аниқлаш ва таққослаш; металлокомплекс ҳосил бўлиш механизмларини аниқлаш; саноат корхоналари оқава сувларида, руда ва бошқа минералларда нодир металларнинг миқдорини назорат қилиш ҳамда қатор экологик муаммоларни ҳал қилиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Республикамиз ва хориж олимлари томонидан амалга оширилган кўпгина тадқиқот ишлари нодир металларни аниқлашнинг электрокимёвий, оптик ва физик усулларига бағишланган. Хусусан, хорижлик олимлар Guerra M.F., Stuart B.H., Золотов Ю.А., Житейко Л.П., Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б., Цизин Г. И., Моросанова Е.И., Темердашев З., Shoursheini S.Z., Sajad B. лар томонидан нодир металлар миқдорини аниқлашда электрокимёвий усуллар қўлланилган, Смагунова А.Н., Демкин А.М., Широкова В.И., Fisher A.S., Goodall P.S., Jalas P. томонидан эса аналитик лабораторияларда ишлатиладиган рентгеноспектрал анализ усуллари ишлаб чиқилган ва нодир металларнинг қотишмаларини экспресс таҳлил қилишга қўлланилган.

Республикамизда олиб борилган илмий изланишларда Ш.Т.Галипов ва А.М.Геворгянларнинг тадқиқотлари электрокимёвий анализ усулларига бағишланган бўлиб, жумладан металларнинг коцентрацияларини кенг диапазонда аниқлаш имконини берадиган анодли инверсион вольтамперометрияда металл ионларини индикаторли электродда электрокимёвий концентрлаш, Х.Т.Шарипов ва З.Ч.Қодировалар томонидан қимматбаҳо, нодир ва йўлдош металларни сорбцион концентрлаш технологияси ишлаб чиқилган. Платина, палладий ва олтинни сувли, сувсиз, аралаш муҳитларда олтингугурт тутган селектив титрантлардан фойдаланган ҳолда универсал, арзон, махсус тез таъсир қиладиган электрокимёвий аниқлаш усуллари ривожлантиришга қаратилган илмий тадқиқот ишларида замонавий талабларга жавоб берадиган амперометрик усулларни ишлаб чиқиш ва аналитик таҳлилларни такомиллаштириш долзарб масала бўлиб қолмоқда.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассаси илмий-тадқиқот режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг Ф-7-48 «Полимер материаллар сиртига имобилланган металлар нанозаррачаларининг фазавий ўзгаришлари механизминини тадқиқ қилиш»; Ф-22-7 «Селектив органик реагентлар синтези» ва А-12-53 «Атроф муҳит объектларида экотоксикантларни фотометрик ва сорбцион-фотометрик

аниқлаш усуллари ишлаб чиқишда полимер ташувчиларга иммобилланган реагентлар» (2015-2017 й) мавзусидаги фундаментал ва амалий лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади табиий ва техноген объектларда Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ионларини аниқлашда олтингугурт тутган реагентлар ва баъзи карбон кислота ҳосилаларини қўллаш ҳамда улар асосида амперометрик аниқлашнинг рационал услубини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

олтингугуртли реагентлар ва уларнинг Pt(IV), Pd(II), Au(III) металлокомплексларини платина дискли микроанодда табиати ва концентрацияси турлича бўлган фон электролит ва буфер аралашмаларда, экстракт ва сувли, сувсиз, аралаш муҳитларда вольтамперометрик титрлаш натижаларини интерпретация қилиш;

платинали дискли микроанодда синтез қилинган реагентларда анодли тоқларнинг табиатини аниқлаш;

Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ларни амперометрик аниқлашда ишлатилаётган реагентни, титрлаш муҳитларини, буфер аралашмаларни ва фон электролитларни танлашни асослаш;

олтингугурт тутган реагент ва карбон кислота ҳосилаларининг эритмалари билан Pt(IV), Pd(II) ва Au(III)ларни амперометрик титрлаш натижалари ва эгри чизиқларнинг шаклларига турли омилларнинг таъсирини аниқлаш;

нодир металлларни аниқлашнинг юқори сезгир, қайта такрорланувчан ва халақит берувчи сигналларни бартараф этадиган рационал амперометрик усуллари ишлаб чиқиш;

ишлаб чиқилган усулларни табиати турлича бўлган модел бинар, учламчи ва мураккаб аралашмалар, руда, шлам, қотишма, ювелир маҳсулотларнинг стандарт намуналарининг анализларида қўллаш.

Тадқиқотнинг объекти пўлат ва қотишмаларнинг стандарт намуналари, концентратлари, саноат корхоналари чиқиндилари, тиш протезлари маҳсулотлари ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети платина, палладий, олтин ва уларнинг бирикмалари, маҳсус ва селектив олтингугурт ва азоттутган органик титрантлар ташкил этади.

Тадқиқотнинг усуллари. Тадқиқот усуллари сифатида амперометрия (бир ёки икки индикатор электродли), полярография, вольтамперометрия, кулонометрия, потенциометрия, кондуктометрия ва олинган натижаларни ҳисоблашнинг статик усуллари, квант-кимёвий ҳисоблашлар қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилigi қуйидагилардан иборат:

илк бор N-метиланабазин- α -азо- β -нафтол, 4-(2-N-метиланабазиназо)-*m*-фенилдиамин, 4-метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбамат, фенилкарбоксиметилдифенилтиокарбазон реагентлари Pt(IV), Pd(II), Au(III) ионлари билан металлкомплексларининг электрокимёвий табиати аниқланган;

электрооксидланишда иштирок этган деполяризаторнинг молекуласидаги электронлар сони аниқланган ва уни нодир металлларнинг ионларига нисбатан махсус аналитик титрант сифатида ишлатилиши исботланган;

Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ионларини олтингугурт ва азот тутган органик реагентларнинг индивидуал, бинар, учламчи ва мураккаб аралашмалари билан амперометрик титрлашнинг шароитлари оптималлаштирилган;

илк бор N-метиланабазин- α -азо- β -нафтол, 4-(2-N-метиланабазиназо)-*m*-фенилдиамин, 4-метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбамат, фенилкарбоксиметилдифенилтиокарбазон реагентлари электрооксидланишининг вольтамперометрик хоссалари ва индивидуаллиги аниқланган;

илк бор тиоацетамид, тиомочевина, дифенилтиокарбазон, натрий диэтилдитиокарбамат, N-метиланабазин- α -азо- β -нафтол, 4-(2-N-метиланабазиназо)-*m*-фенилдиамин, 4-метокси-фенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбамат, фенилкарбоксиметилдифенилтиокарбазон реагентлари ёрдамида Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ионларининг микроикдорини техноген объектларда аниқлашда электрохимёвий усуллар ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

нодир металллар тутган турли табиий ва техноген объектларда, сувли, сувсиз ва аралаш муҳитларда органик реагентлар билан Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ионларини ажратмасдан анализнинг янги экспресс, селектив ва сезгир амперометрик усуллари ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончилиги. Олинган натижалар замонавий физик-химёвий, «киритилди-топилди», «стандарт намуналар», «қўшимчалар қўшиш» ва бошқа усуллар билан тасдиқланган. Табиий ва техноген объектларнинг реал намуналари ДСТ усуллари билан солиштирилган ва математик статистик усулларда қайта ишланган. Ишлаб чиқилган усул саноат корхоналарининг аналитик лабораториясида синовдан ўтказилди, амалиётга тадбиқ этилди ва улар асосида валидация йўли билан изоҳланди.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти олтингугурт тутган реагентлар ва баъзи карбон кислота ҳосилаларидан фойдаланиб сувли, сувсиз, аралаш муҳитларда Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ионларини аниқлашда тиоацетамид, тиомочевина, дифенилтиокарбазон, натрий диэтилдитиокарбамат, N-метиланабазин- α -азо- β -нафтол, 4-(2-N-метиланабазиназо)-*m*-фенилдиамин, 4-метоксифенилкарбоксиметилдиэтил-дитиокарбамат, фенилкарбоксиметилдифенилтиокарбазон реагентларни электрохимёвий анализда қўллаш.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ларни ноорганик материалларда (рудалар, қотишмалар, шламлар, иккиламчи маҳсулотлар, ювелир маҳсулотлар, стандарт намуналар ва бошқалар) аниқлашнинг қуйи чегараси (C_k) Pd учун 0,5; Pt учун 0,8 ва Au учун 1,0 ppm ни ташкил этади. Ишлаб чиқилган селектив ва экспресс амперометрик усуллар амалиётга тадбиқ қилинган. Олинган натижалар таркиби турлича

бўлган объектларда ва саноат материалларида Pt(IV), Pd(II), Au(III) ларни анализ қилишнинг рационал йўллари танлашга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Табiiй ва техноген объектларда Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ионларини амперометрик аниқлашда олтингугурт тутган реагентлар ва баъзи карбон кислота ҳосилаларини қўллаш бўйича олинган натижалар асосида:

темир ионини аналитик усулда аниқлаш учун Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтиро патенти олинган (№ IAP 05417, 2012 й.). Натижада чиқинди сувлар анализида нодир металллар билан бирга учрайдиган темир ионини 2-нитрозо-5-метоксифенол реагенти билан аниқлаш имконини берган;

чиқинди сувлар анализида металл ионларининг кам миқдорларини аниқлаш усули «Навоиозот» АЖ амалиётига жорий этилган («Навоиозот» АЖнинг 2015 йил 21 апрелдаги 03/3127-сон маълумотномаси). Натижада синтез қилинган реагентлар чиқинди сувлар анализида палладий микромиқдорини аниқлашда аналитик титрант сифатида қўллаш имконини берган;

электрохимёвий усули ёрдамида Pd(II) ионини амперометрик титрлаш «Электрохимё заводи» АЖга жорий этилган («Электрохимё заводи» АЖнинг 2016 йил 03 ноябрдаги 266-сон маълумотномаси). Натижада ишлаб чиқилган усул синтез қилинган органик реагентлар ёрдамида нодир металл ионларини кенг диапазонда аниқлаш имконини берган;

инверсион-вольтамперометрик ва амперометрик усуллари билан валидация ёрдамида олинган натижалар «Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖда жорий этилган («Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖнинг 2018 йил 31 майдаги 634/ТК-сон маълумотномаси). Натижада ишлаб чиқилган усул табиий ва техноген объектларда палладийнинг микромиқдорини аниқлаш имконини берган;

олтин ва палладийнинг миқдорини импорт ўрнини босувчи кимёвий реагентлар билан амперометрик аниқлаш усули «Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖда жорий этилган («Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖнинг 2018 йил 31 майдаги 635/ТК-сон маълумотномаси). Натижада қўлланилган аналитик реагентлар билан палладий ва олтин ионларини корхона оқова суви таркибида аниқланишнинг имконини берган;

олтингугурт тутган органик реагентлар ва карбон кислота ҳосилали ва уларнинг Pt(IV), Pd(II), Au(III) билан ҳосил қилган металлокомплекслари амперометрик титрлаш натижалари Ф-3-142 рақамли «Ароматик ва гетероҳалқали бирикмалар асосида янги биологик фаол моддаларни мақсадли синтези, уларнинг комплекс ҳосил қилиш, ўстирувчи ва антимиқроб қобилиятлари тадқиқоти» мавзусидаги лойиҳада реагент сифатида нодир металлларни анализ қилишда фойдаланилган (Фан ва технологиялар агентлигининг 2017 йил 8 февралдаги ФТК-03-13/134 - сон маълумотномаси). Натижада ароматик ва гетероҳалқали бирикмаларнинг платина иони билан

комплекс ҳосил қилиши электрокимёвий тадқиқ қилиниб, оптимал шароитда нодир металлларни амперометрик аниқлаш учун қўллаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 18 та, жумладан 5 халқаро ва 13 республика илмий амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 40 та илмий иш чоп этилган, шулардан, 1 ихтирога патент, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 16 та мақола, жумладан, 11 таси республика ва 5 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация кириш қисм, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 195 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект ва предметлари тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Органик ва ноорганик реагентлар ёрдамида платина, палладий ва олтинни электрокимёвий аниқлаш**» деб номланган биринчи бобида платина, палладий ва олтинни органик ва ноорганик реагентлар ёрдамида сувли, сувсиз ва аралаш муҳитларда электрокимёвий аниқлаш соҳасидаги дунёда олиб борилган илмий тадқиқот ишларининг шарҳи келтирилган. Бир нечта элементлар ёки бирикмаларни анализ қилинадиган намунанинг битта аликвотасида, қўшимча операцияларсиз: концентрлаш, ажратиш, ҳалақит берадиган ионларни ниқоблашсиз, селектив аниқлаш каби муаммолар кўрсатиб берилган. Сувли, сувсиз ва аралаш эритмалардан фойдаланиш бундай аналитик масалани ечиш имконини беради. Бунда қўшимча ва зарурий омил сифатида аниқланадиган металл ионлари билан барқарор хелатлар ҳосил қиладиган органик реагентларни танлаш имконияти катта. Боб бўйича умумлаштирилган илмий-аналитик таҳлил келтирилган.

Диссертациянинг «**Реагентлар ва уларнинг металлокомплексларини амперометрик тадқиқот ўтказишда ишлатилган асбоб ва ёрдамчи ускуналар**» деб номланган иккинчи бобида фойдаланилган материаллар ва асбоблар, тадқиқот ўтказиш усуллари келтирилган. Ушбу бобда реагентлар ва металлокомплексларни вольтамперометрик аниқлашда, ишлатилаётган реагентлар, Pt(IV), Pd(II), Au(III) ларни таъсирлашиш махсулотларини аниқлашда ишлатиладиган аппаратура ва ёрдамчи

қурилмалар келтирилган.

Ишлатиладиган реактивларни тозалаш усуллари, уларнинг тозалик даражаси, стандарт ва ишчи эритмаларини тайёрлаш усуллари, уларни сақлаш муддатлари, идишларни тозалаш, намунани танлаб олиш ва уларни тайёрлаш усуллари келтирилган.

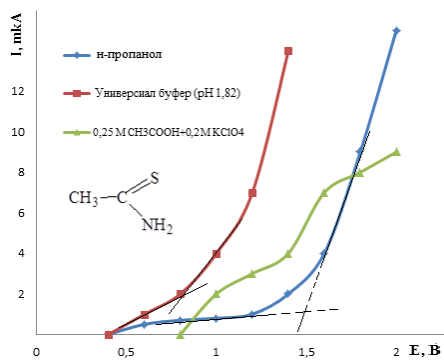
Олинган тажриба материалларининг математик ишланмаларини адабиётларда келтирилган асосий усуллар, аниқланаётган металл ионлари миқдорини қуйи чегарасини топиш, ишлаб чиқиладиган усулларнинг сифат баҳосини тавсифловчи сезгирлик даражаси келтирилган.

Диссертациянинг «**Олтингугурт тутган реагент ва карбон кислота ҳосилаларининг Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) тутган металкомплексларни вольтамперометрик ҳоссалари**» деб номланган учинчи бобида платинали дискли микроанодда тиаоацетамид (ТАА), рубановодород кислота (РК), дифенилтиокарбазон (ДТЗ), тиомочевина (ТМЧ), натрий диэтилдитиокарбамат (ДДТКNa), N-метиланабазин- α -азо- β -нафтол (МАН), 4-(2-N-метиланабазиназо)-*m*-фенилдиамин (МАФДА), фенилкарбоксиметилдифенилтиокарбазон (ФКМ-ДТЗ), 4-метоксифенилкарбоксиметил-диэтилдитиокарбамат (4-МОФКМ-ДДТК) каби олтингугурт тутган органик реагентлар ва карбон кислота ҳосилаларининг электрооксидланиш эгри чизиқлари келтирилган.

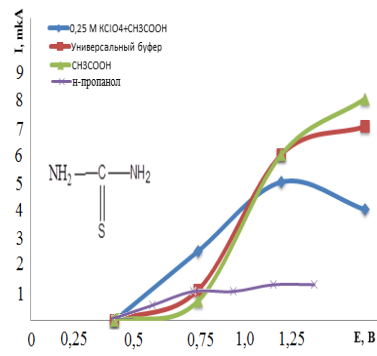
Ўрганиладиган эритманинг ҳарорати ва платина дискли микроанод айланишлари сони турлича бўлган шароитларда, барча ўрганилган буфер аралашмалар ва фон электролитларда олинган реагентларни оксидланиш эгрлари, реагентларнинг электрооксидланиши ва титрланадиган металл ионларининг катодли қайтарилиш токининг диффузион табиати аниқланган, логарифмик анализ усулида унинг қайтмас хусусияти кўрсатилган.

Аниқланган қонуниятлар ва боғлиқликлар анализ қилинадиган эритмаларни термостатирлашга зарурияти бор ёки йўқлигини билиш учун муҳим ҳисобланди. ТАА, РК, ДТЗ, ТМЧ, ДДТКNa, МАФДА, МАН, 4-МОФКМ-ДДТК, ФКМ-ДТЗ реагентларнинг бир молекуласини платина дискли микроанодда электрооксидланиш жараёни барча ўрганилган муҳитларда қайтмас характерга эга эканлиги ва ТАА, ДДТКNa, ТМЧ, МОФКМ-ДДТК-4, МАН, МАФДА, ФКМ-ДТЗ учун битта электрон; ДТЗ ва РК учун иккита электрон бериш билан бориши квантокимёвий ҳисоблашлар ёрдамида исботланган.

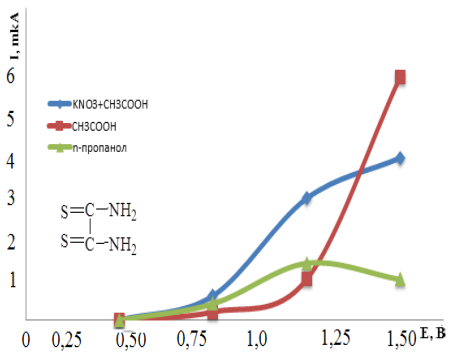
Олиб борилган тадқиқотлар асосида ТАА, РК, ТМЧ, ДДТКNa, МАФДА, МАН, 4-МОФКМ-ДДТК, ФКМ-ДТЗ реагентларни платина микродискли анодда электрооксидланиши вақтида, буфер аралашмалар ва фон электролитларнинг кислотали ва асослилигига қараб, реагент оксидланишининг яримтўлқинли потенциали ($E_{1/2}$) кучсиз кислотали соҳадан кучли кислотали соҳага ўтганда мусбат потенциаллар соҳасига қараб силжиб бориши аниқланган (1-Расм). Тажрибалар натижасида металл ионларнинг титрлаш тезлиги қуйидаги қаторда ортиб бориши аниқланган: сув < диметилформаид < *n*-пропанол < сирка кислота.



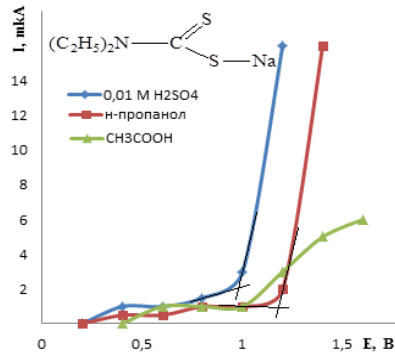
ТАА



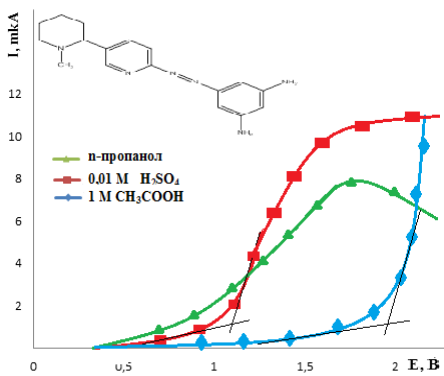
ТМЧ



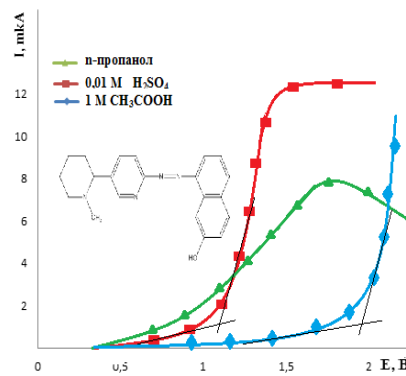
PK



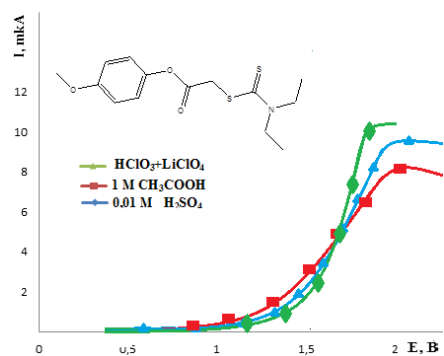
ДТКNa



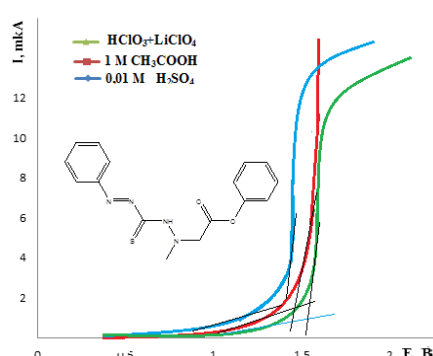
МАФДА



МАН



ФКМ-ДТЗ



4-МОФКМ-ДДТК

1- Расм. Платина дискли микроанодда реагентлар электрооксидланишини вольтампер эгрилари

1-Расмда кислота-асосли хоссалари турлича бўлган фон электролитларда реагентларнинг вольтамперометрик оксидланиши эгрилари келтирилган. Хлорид кислотаси билан литий перхлорат аралашмаси металл

ионларини титрлашнинг ишлаб чиқилган усуллари танловчанлигини баҳолаш учун фон электролит сифатида ишлатилди.

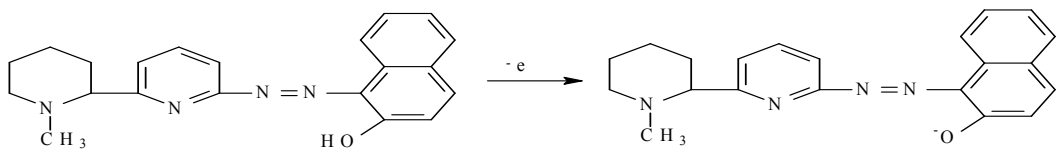
Ўрганилган муҳитларда танланган реагентлар барча фон электролитларда етарли даражада намоён бўладиган анод тўлқинларни беради. ТААни электрооксидланиш натижаларидан кўринадикки, C_3H_7OH да эритилган реагент сувли муҳитга нисбатан яримтўлқин потенциалида ($E_{1/2}$ -) 0,75В аниқ ва яхши кўринадиган анод тўлқинини беради; сирка кислотада РК ва ДДТКNa учун АТ эгри чизиғи шохчалари ўртасидаги эгрилар қолган эритувчиларда олинганига нисбатан анча катта ва яримтўлқин потенциали 0,50-1,25 В диапазонида анод тўлқин ҳосил қилади; 4-МОФКМ-ДДТК сувсиз сирка кислотада барча фон электролитларда яхши намоён бўладиган анод тўлқинлар ҳосил қилади; ФКМ-ДТЗ оксидланишининг анод тўлқинлари кислоталилик қийматлари юқори бўлганда аниқ намоён бўлади.

Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ларни амперометрик аниқлашларнинг қайта такрорланувчанлиги ва тўғрилиги бўйича оптимал натижа ТАА ва ТМЧларни сувдаги, этил ва пропил спиртларнинг аралашмасида, ТАА, МАФДА - н-пропанол ва сувсиз сирка кислотада, ДТЗ, 4-МОФКМ-ДДТК ва ФКМ-ДТЗ толуол ва сирка кислотада, РК, ДДТКNa, МАН – музли сирка кислотада олинди.

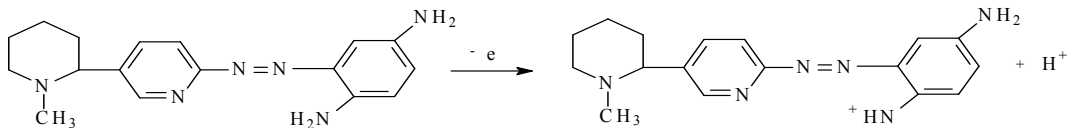
Токнинг энг катта қиймати билан реагентлар концентрациялари ўртасидаги пропорционал боғлиқлик, барча сувсиз протолитик эритувчилар (CH_3COOH) ва инерт эритувчилар (CH_3COOK) билан аралашмалари, фон электролитлар ($LiNO_3$, $LiClO_4$) учун концентрациянинг $2 \cdot 10^{-3}$ - $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л қийматларида яхши натижа беради.

Реагентларнинг электрооксидланиш жараёни натижаларига қараб уларни 0,50-1,25 В потенциалда дискли микроанодда оксидланиш механизми ҳақида тасаввурга эга бўлиш мумкин.

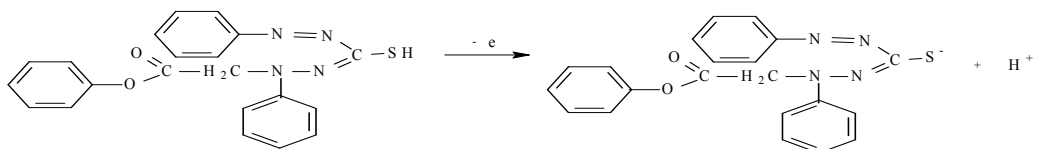
МАН



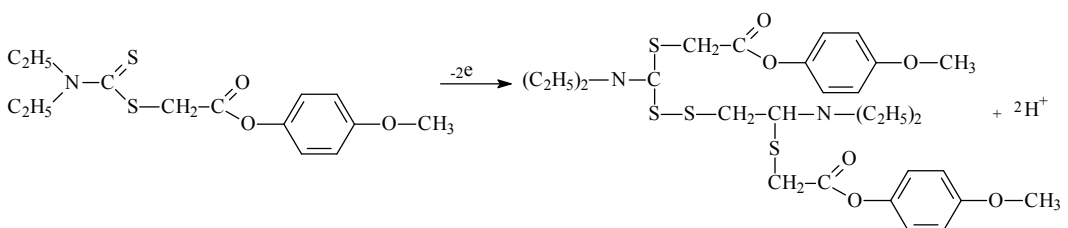
МАФДА



ФКМ-
ДТЗ.



МОФКМ-
ДДТК-4



Органик реагентларни кислота-асосли хоссалари ҳар хил бўлган фон электролитларда, платина дискли микроаноднинг кутбланишини анод соҳасида протолитик эритувчиларда оксидланишининг вольтампер эгрларини ўрганиш бўйича хулоса қилиб айтиш мумкинки, вольтамперограммалар поликарбон реагентларнинг ва баъзи бир олтингугурт тутган бирикмаларнинг вольтампер эгрлари билан ўхшаш, фақат МАН, МАФДА, 4-МОФКМ-ДДТК ва ФКМ-ДТЗ анод тўлқинларининг потенциаллари мусбат соҳасида жойлашган. Бундан ташқари ўрганилган муҳитларда 4-МОФКМ-ДДТК ва ФКМ-ДТЗ учун тўлқин баландлиги фон электролитнинг кислоталилиги ортиши билан монотон тарзда ўсиб боради, МАН ва МАФДАдаги каби максимумдан ўтмайди. Олиб борилган тадқиқотларнинг натижаларини солиштириб, барча ўрганилган муҳитларда Pt(II), Pd(II) ва Au(III) ионлари амперометрик титрланади деган хулоса қилиш мумкин:

- титрлаш тезлиги бўйича эритувчилар қуйидаги қаторни ташкил қилади: сирка кислота > пропанол > ДМСО (ДМФА) > сув;

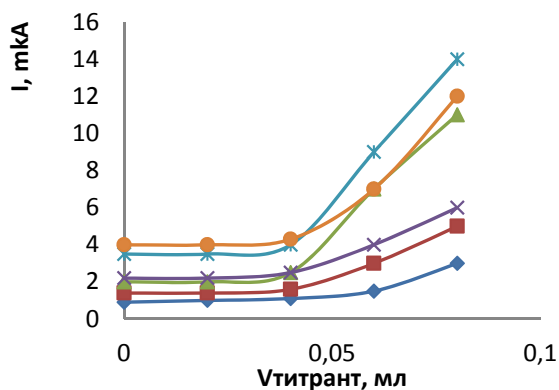
- индекция титрлаш охириги нуқтаси бўйича: пропанол > сув > ДМСО (ДМФА) > сирка кислота;

- танланган реагентларнинг МАН ва МАФДАларнинг ДМСОдаги эритмалари металл ионларини амперометрик титрлаши танловчанликка эга; пропанолда сирка кислотадагига нисбатан анча паст. Уни ошириш учун ниқобловчи агентлардан, мис билан қоплаш, амальгамалаш, Pd(II) ва Au(III)ларни титрлаш учун кумуш, палладий ва бошқа электродлардан фойдаланилади.

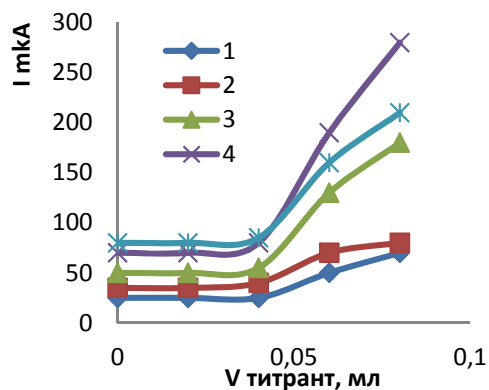
Диссертациянинг «Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ионларини органик реагентлар билан сувли, сувсиз ва аралаш муҳитларда амперометрик аниқлаш» номли тўртинчи бобида турли муҳитларда титрлашнинг оптимал шароитларини танлаш натижалари келтирилган.

ТАА, ТМЧ, РК, ДТЗ, ДДТКNa, МАН, МАФДА, 4-МОФКМ-ДДТК ва ФКМ-ДТЗ эритмалари билан платина дискли микроанодда, турли фон электролитлар ва сирка кислота иштирокида реагентларни титрлаш натижасида олинган вольтамперометрик кўрсаткичлар асосида олиб борилган изланишлар натижалари солиштирилганда, Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ионларини иккита индикаторли электродлар билан титрлаш охириги нуқтасининг амперометрик индикацияси 0,50-1,25 В кучланишларда олиб борилиши кераклиги ва унинг қўлланилаётган фон электролитнинг табиатига ҳам боғлиқ эканлиги аниқланди. Табиати турлича бўлган фонларда титратнинг пайдо бўладиган анод токига қараб АТ ДТЗдан фойдаланган вақтда потенциаллар диапазони 0,60-0,80В, ДДТКNa, МАФДА, МАН, 4-МОФКМ-ДДТК, ФКМ-ДТЗ учун 0,75-0,95В да бўлиши керак. Ўрганилаётган металл ионларининг нордон эритмалари титрланганда индикаторли электродга бериладиган потенциал 0.1-0.2В кўтарилиши керак. Металл ионлари иккита индикаторли электродлар билан титрланган вақтда платинали электродлардаги минимал кучланиш 0,40В бўлиши керак, бунда

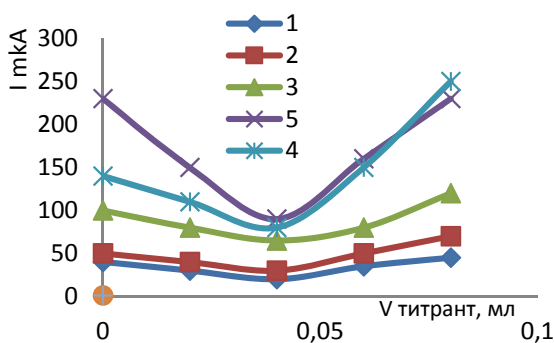
реагентларни анодда оксидланиш ($E_{\text{мин.}} = 0,60 \text{ В}$) ва кислородни катодда қайтарилиш ($E_{\text{макс.}} = 0,2 \text{ В}$) жараёнлари бир вақтда содир бўлади.



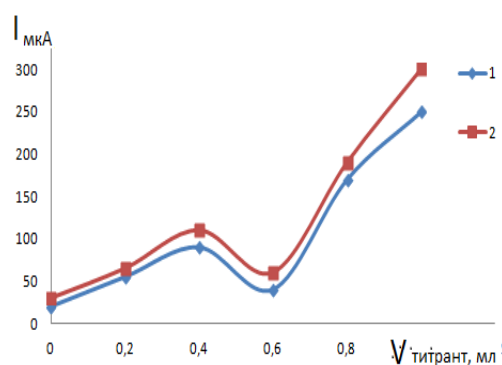
2.1-Расм. CH_3COOH даги ТАА $0,15 \text{ М}$ LiNO_3 фонида
Кучланиш, В:
1-0,10; 2- 0,30; 3-0,50; 4-0,70; 5- 0,90;
6-1,10



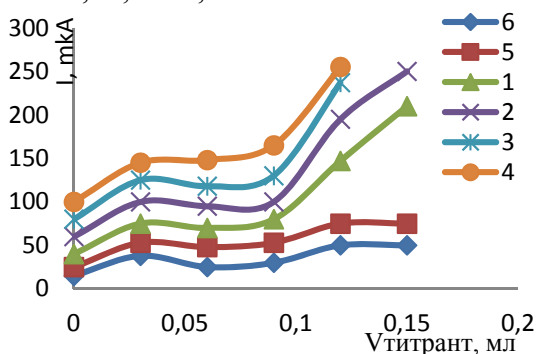
2.2-Расм. $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ даги ТМЧ $0,25 \text{ М}$ CH_3COOK фонида
Кучланиш, В:
1 – 0,25; 2 – 0,45;
3 – 0,65; 4 – 0,85; 5 – 1,05.



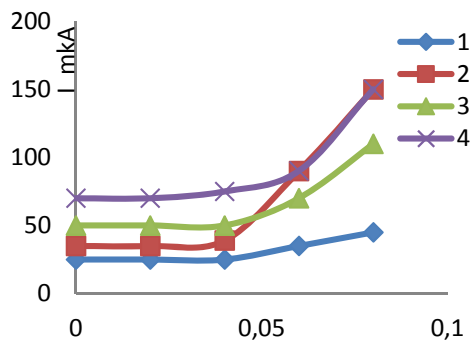
2.3-Расм. $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ даги МАФА $0,25 \text{ М}$ CH_3COOK фонида
Кучланиш, В: 1 - 0,10; 2-0,20; 3- 0,40;
4 - 0,60; 5 - 0,80.



2.4-Расм. ДМФАдаги МАН $0,20 \text{ М}$ LiClO_4 фонида
Кучланиш, В: 1 - 0,55; 2 - 0,80.



2.5-Расм. $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ даги ДТЗ $0,20 \text{ М}$ LiClO_4 ва HClO_4 фон аралашмаси.
Кучланиш, В: 1-0,3; 2-0,4; 3-0,5;
4-0,6; 5-0,7; 6-0,8.



2.6-Расм. CH_3COOH даги ДТКNa $0,25 \text{ М}$ CH_3COOK фонида.
Кучланиш, В: 1-0,3; 2-0,5;
3-0,7; 4-0,9.

2-Расм. Pd(II)ни титрлаш эгрларининг шаклига кучланишнинг таъсир кўрсатиши

Агар кучланиш минимал қийматдан $0.2-0.3 \text{ В}$ кўп бўлса, Pd(II)ни титрлаган вақтда титрлашнинг охириги нуқтаси қийматига етишдан олдин,

бир вақтнинг ўзида анодда металкомплекс оксидланади ва титрланаётган катионлар катодда қайтарилади. У ҳолда АТнинг $\sqrt{}$ - симон эгри чизиғи ўрнига чап томонда максимумга эга бўлган эгри чизиқ ҳосил бўлади (2.1-Расм.) Тажриба натижаларига кўра, Pd(II)ни 0,35-1,00 В кучланиш интервалида титрлаш мумкин. 0.30дан кичик потенциалда эгри чизиқнинг ўнг томони қиялиги пасайиб боради, бу қайта тикланувчанлик ёмонлашгани ва титрлаш нотўғри кета бошлаганини кўрсатади (2.2-Расм).

Тажриба натижалари Pd(II), Au(III) ва Pt(IV) ионларини МАФДА билан титрлашнинг назарий ва тажрибада топилган эгриларини (2.3-Расм) ўхшашлигини тасдиқлади, эгриларнинг энг мақбул шакли калий ацетат бўйича 0,15-0,3 М фонида V –симон эгри чизиқ кўринишда кузатилади. Эгрининг бундай шакли, ток бир вақтда Pd(II) ни катодда қайтарилиши ва н-пропанолни анодда оксидланиши ҳисобига юзага келади (биринчи жараён катта тезлик билан 0.15В потенциалда, иккинчиси 0.4В да боради). Индикаторли ток пайдо бўлишига анодда МАФДАнинг оксидланиши ва кислородни катодда қайтарилиши сабаб бўлади.

Pd(II)ни МАН эритмаси билан 0,20 М ДМФАдаги литий перхлорати фонида титрлаш вақтида аниқ кўринишдаги титрлаш эгриси ҳосил бўлади.(2.4-Расм). Эгри чизиқни эквивалент нуқтаси атрофида текис яримайлана кўринишга келиши, Pd(II) комплексонатни музли сирка кислотадагига нисбатан ДМФАда барқарорлиги паст эканлигидан далолат беради.

Pd(II)ни МАФДА эритмаси билан сувли муҳитда ва сувсиз сирка кислотада АТ эгрлари мутлақо бошқа кўринишга эга. Сув ва сирка кислота н-пропанолдан фарқ қилиб, МАФДА оксидланишни бошлайдиган потенциалларда оксидланмаслигини кўрсатади. ДТЗ ва реакция маҳсулотларини платина дискли микроанодда н-пропанолда вольтампер оксидланиши ва металл ионларини титрлаш электродларидаги кучланиш: 0.40 В – калий ацетат фонида; 0.50 В - литий перхлорат фонида; 0.60 В - 0.20М литий перхлорат ва 0.005М хлор кислотаси аралашмасида олиб борилади (2.5.). Агар электродлардаги кучланиш минимал қийматдан 0.25-0.30Вга кўп бўлса, Pt(IV) титрлаш вақтида э.н.гача бир вақтда тегишли дитизонатни оксидланиши ва Pt(IV)ни қайтарилиши содир бўлади, у ҳолда шакли V-симон бўлган титрлаш эгриси ўрнига мураккаб шаклдаги амперометрик эгри ($\sqrt{}$) ҳосил бўлади, чунки бундай ҳолатда эквивалент нуқтагача Pt(IV) қайтарилади ва унинг дитизонати оксидланади, э.н.дан кейин кислород ёки водород ионлари қайтарилади ёки эркин ДТЗ оксидланади.

ДДТКNa ва (ДДТК)₂Pb ларнинг Pd(II), Au(III) ва Pt(IV) билан комплекс ҳосил қилиши вақтида вольтампер тавсифлар турли фон электролитларда 0.30 Вдан кам бўлмаган кучланишларда олиб борилиши керак, бунда э.н.дан кейин бир вақтнинг ўзида анодда эркин реагентнинг оксидланиши ва катодда кислородни қайтарилиши содир бўлади (2.6). Кучланиш 0,3-1,1В диапазонда, 0,2В оралик билан ўзгартирилди.

Бу вазиятларни ҳамда ДДТКNa ва (ДДТК)₂Pbларнинг яримтўлқин ($E_{1/2}$) потенциали қийматини сирка кислотаси, н-пропанол, ДМФА ёки ДМСО

оксидланиши бошланганини эътиборга олган ҳолда, платинали катодда қайтарилмайдиган катионларнинг АТ 0.7 Вдан кам бўлмаган кучланишда текшириб кўриш керак. Титрлаган вақтда платинали электродда ноль потенциалда тез қайтариладиган катионлар, мисол учун Au(III) кучланиши паст бўлиши (0.3-0.5В) мумкин.

Ишлаб чиқилган методикаларни қайтарилувчанлигини ошириш учун фон электролитнинг табиати ва концентрацияси таъсири ўрганилди, бунда сирка кислотада, н-пропанолда яхши эрийдиган ва кислота-асосли хоссага эга тузлардан фойдаланилди: $\text{LiClO}_4 > \text{LiCl} > \text{LiNO}_3 > \text{CH}_3\text{COOLi} > \text{CH}_3\text{COONH}_4$ (кислотали хоссалари камайиб бориш тартибида жойлашган).

Сирка кислотада эриган РК фойдаланган вақтда Au(III) калий ацетати ва аммоний ацетати фониди яхши титрланади (3.1.-Расм), бу металлларнинг титрлаш эгрлари горизонтал чап ва тик кўтариладиган ўнг томонларда шохчаларга эга кўринишда.

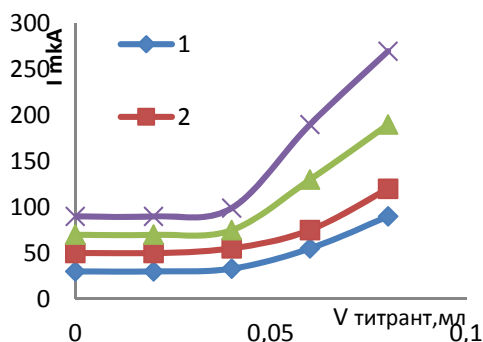
Тажриба натижаларига кўра металл ионларини ТАА эритмаси билан титрлаш литий перхлорати ва нитрати фониди содир бўлади (3.2.-Расм), асослик хоссаларини намоён қиладиган калий ва аммоний ацетатлари фониди эса Pd(II), Au(III) ва Pt(IV)ларнинг солватланиши ҳамда титратни кислород билан асосли муҳитларда оксидланишини тезлашиши туфайли натижалар пасаяди. Ундан ташқари, нитрат фониди мувозанат қарор топиш тезлиги паст. Литий хлоридда ўнг томонда горизонтал шохчали эгри ҳосил бўлади ва титрлаш жараёни тезда секинлашади. Бу иккала омилни хлорид-ионларининг юқори концентрацияси таъсирида Pd(II) ва Au(III) билан барқарор комплекслар ҳосил бўлиши билан тушунтириш мумкин, уларнинг қайтарилиш эгрлари манфий потенциаллар томонига силжиган бўлади.

Шундай қилиб, Pd(II) ва Au(III)ларни ТАА эритмаси билан титрлашда энг яхши фон электролит литий перхлорати ҳисобланади. Au(III) ни ДТЗни н-пропанолдаги эритмаси билан АТ вақтида аниқлашлар натижалари талабга жавоб бермайди, лекин ўрганилаётган эритмаларга 0.02М хлорат кислотаси эритмаси кўшилса, натижа 2-3%га пасайганини кузатиш мумкин. Сирка кислотали муҳитида бундай пасайиш минимал бўлади. Титрланаётган эритманинг кислоталилигини ошириш мақсадга мувофиқ, бу тегишли металлларнинг дитизонат комплексларини ҳосил бўлиш тезлиги камайиши ҳисобига хатолик даражасини пасайтиради.

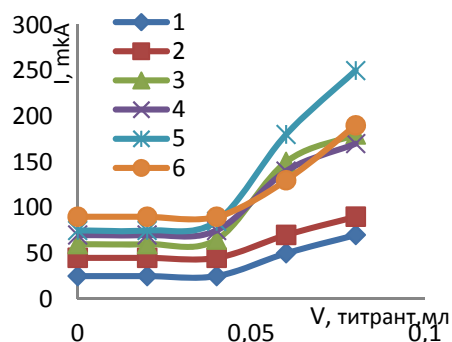
Тажрибалардан аниқланишича, титрлаш эгрларининг энг яхши шакллари литий перхлорат ва хлорат кислотаси аралашмасидан олинади, энг ёмон шакли титрланаётган металлларнинг иккиламчи дитизонат комплексларини қисман ҳосил бўлиши ҳисобига калий ацетатда ҳосил бўлади.

ДДТКНани АТ вақтида Pd(II) титрлаш эгрисининг энг яхши шакли калий ацетати иштирокида, Pt(IV) титрланганда эса литий перхлорат иштирокида ҳосил бўлади. Қолган фонларда (айниқса палладийни титрлашда) эгри чизиқлар аниқ кўринишга эга бўлмайди, титрлаш

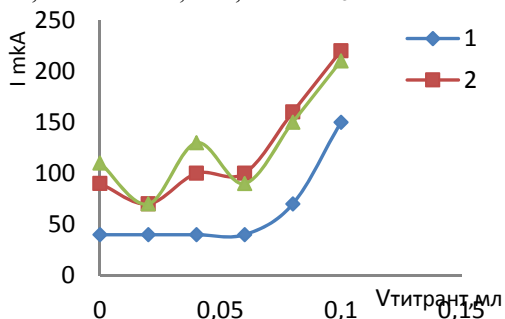
эгрисининг чап шохчасида синиш жойи ва нуқталарнинг тарқоклиги кузатилади (3.3-Расм).



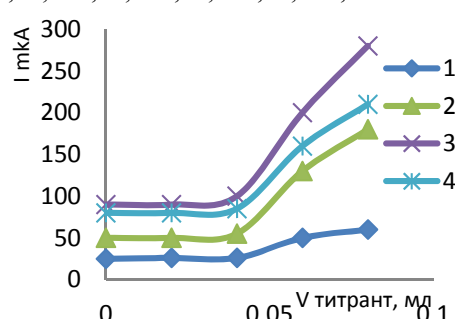
3.1-Расм. Au(III) ионини РК эритмаси билан CH_3COOH ($E=0,70$ В) титрлаш эгрилари:
1-0,20 М $\text{LiClO}_4+0,005$ М HClO_3 ;
2-0,25 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$;
3-0,20 М LiClO_4 ; 4-0,25 М CH_3COOK .



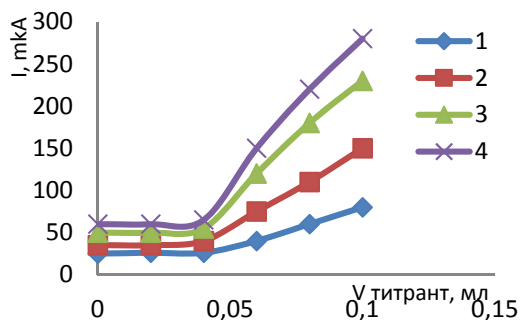
3.2 -Расм. Pt(IV) ионини ТАА н- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ эритмасини LiClO_4 фонидаги титрлаш эгрилари ($\Delta E=0,65$ В).
Фон концентрацияси, моль/л: 1-0,025; 2-0,05; 3-0,10; 4-0,15; 5-0,20; 6-0,25.



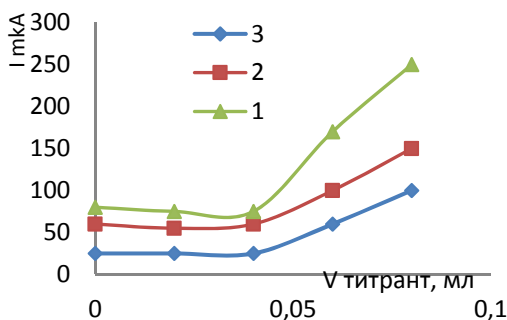
3.3-Расм. Pd(II) ионини ДДТКNa CH_3COOH эритмаси б-н ($E=0,80$ В)
1-0,2 М CH_3COOK ;
2-0,25 М LiNO_3 ;
3-0,20М LiClO_4 ;
титрлаш эгрилари.



3.4-Расм. Au(III) ионини МАФДА реагентининг турли концентрациали CH_3COOK даги CH_3COOH эритмаси билан титрлаш эгрилари ($\Delta E=0,95$ В).
 CH_3COOK концентрацияси, моль/л: 1 - 0,062; 2 - 0,125; 3 - 0,250; 4 - 0,500



3.5-Расм. Au(III) ионининг МАФДА реагентини LiNO_3 иштирокидаги $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{CHCl}_3(1:1)$ эритмасида титрлаш эгрилари. LiNO_3 миқдори, ум. %: 1 - 0,031; 2 - 0,062; - 0,125; - 0,250.



3.6-Расм. Au(III) ионини МАН реагентининг ДМСО эритмасидаги титрлаш эгрилари ($E=0,60$ В)
1-0,25 М CH_3COOK ; 2-0,20М LiClO_4 ;
3-0,15 М LiNO_3 ;

3-Расм. Фон электролитнинг табиати ва концентрациясининг таъсири

Pt(IV), Pd(II), Au(III) ионларини протолитик муҳитларда (сирка кислота, н-пропанол, ДМСО, ДМФА) ва уларнинг баъзи бир инерт эритувчилар билан аралашмаларида МАФДА, МАН, 4-МОФКМ-ДДТК, ФКМ-ДТЗ эритмалари

билан АТ тадқиқотлари комплекс ҳосил бўлишини аниқлаш учун олиб борилди. 3.4-расмдан кўриниб турибдики, МАФДА реагенти билан оз миқдордаги калий ацетати иштирокида титрлаш натижасида эгри чизиқлар ноаниқ чиқади, ўнг томонга эгилган шохчалар кузатилиши, бу титрланаётган эритманинг юқори омик қаршилигининг таъсири билан тушунтирилади. Фон электролит концентрациясининг ортиши билан эгриларнинг ўнг шохчалари тўғрилашиб боради. Сирка кислота учун ўнг шохчанинг эгилишини пасайиши калий ацетатнинг қуйи концентрацияларида кузатилади, унинг инерт эритувчилар билан аралашмасида бу ҳолат кузатилмайди. Бундай фарқ титрланаётган эритмаларнинг сирка кислотадаги электр ўтказувчанлиги туфайли келиб чиқади. Сирка кислотада эквивалент нуқтасининг аниқ ифодаси калий ацетатнинг концентрацияси 0,75-0,85 М дан катта бўлганда сусайишни бошлайди. Калий ацетатни сирка кислотада нейтрал хоссани намоён қиладиган литий нитратга алмаштирилганда, Au(III) нинг АТ эгрилари шакли ёмонлашади, аниқлиги деярли ўзгармайди. (3.5-Расм)

Хулоса қилиб айтганда, фон электролитларнинг табиатини металл ионларини титрлаш натижалари ва эгрилари шаклига таъсири тўғрисида тўлиқ маълумотлар олиш учун Au(III) калий ацетат, литий перхлорат ва нитрат иштирокида ДМСОда МАН эритмаси билан аниқланди (3.6-Расм). Расмдан кўринадики, АТ эгриларининг мақбул шакли ва аниқлиги калий ацетати фонида кузатилади.

Ишлаб чиқилган усуллар аниқлигининг статистик баҳоси ўрганилаётган металлларнинг турли миқдорда олинган ионларини 4-МОФКМ-ДДТК ва ФКМ-ДТЗ эритмалари билан сирка кислотада, н-пропанолда, ДМСОда, ДМФАда ва уларнинг баъзи бир инерт эритувчилар билан аралашмаларида 0,25 М калий ацетат, 0,20 М литий перхлорат ва 0,15 М литий нитрат иштирокида индикаторли электродлардаги кучланиш диапазони 0,60-0,90 В да кўпсонли параллел титрлаш орқали тасдиқланди.

1 - Жадвал

Турли миқдорда олинган Au(III) 4-МОФКМ-ДДТК эритмаси билан 0,25 М калий ацетати ва 0,15 М литий нитрати фонида ДМСОда амперометрик титрлаш натижалари ($\Delta E=0,60$ В)

Фон табиати ва концентрацияси, моль/л	Кирилди Au(III), мкг	Топилди Au(III), мкг (P=0,95; $x \pm \Delta X$)	n	S	S _r
Калий ацетат 0,25	13,32	13,32±0,17	3	0,092	0,007
	64,42	64,31±0,34	4	0,245	0,004
	177,70	176,40±1,53	3	0,62	0,004
	710,80	712,38±1,80	4	1,13	0,002
Литий нитрат 0,15	10,48	10,34±0,92	4	0,57	0,055
	41,91	41,65±1040	7	0,43	0,010
	167,64	166,28±1,66	4	1,04	0,006
	670,56	166,28±1,66	4	1,74	0,003

Мисол тариқасида 1-жадвалда 10-900 мкг Au(III)ни аниқлаш натижалари келтирилган. Натижалар математик статистика усулида қайта

ишланган бўлиб бу усулларнинг юқори тўғрилигини ва қайтарилувчанлигини кўрсатади. Нисбий стандарт четланиш кўпинча 0,055дан юқори эмас, хатолик эса 2,0 %дан кўп эмас.

Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ионларини аниқлашда олтингугурт ва азот тутган реагентларнинг селективлигини оширишда уларнинг эритмалари ёрдамида ишлаб чиқилган амперометрик усулнинг метрологик характеристикаларини аниқлаш учун турли комплекс ҳосил қилувчи бирикмаларни ва халақит берадиган анионларни эгрилар шаклига ва титрлаш натижаларига таъсири ўрганилди.

Au(III), Pd(II), Pt(IV) ионларга нисбатан индифферент ҳамда улар билан комплекс бирикмалар ҳосил қила оладиган бир қатор анионларнинг мўл миқдорларининг таъсири ўрганилди (2-жадвал).

2-Жадвал

**10 мкг Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ионларни амперометрик аниқлаш
натижаларига турли бегона анионларнинг таъсири
($\Delta E = 0,75 \text{ В}$; $P = 0,95$; $\bar{x} \pm \Delta X$)**

Ме ва Ре табиати	Бегона анион; [x]	$\frac{[x]}{[Me]}$	Топилган металл; мкг	n	S	S _r
Pt(IV) 4-МОФКМ -ДДТК	сульфат-	10,0	10,05 ± 0,19	4	0,12	0,012
	фосфат-	5,6	9,97 ± 0,30	4	0,19	0,019
	сульфит-	10,5	10,03 ± 0,11	5	0,10	0,010
	фторид-	10,0	10,01 ± 0,31	5	0,29	0,029
	тарtrat-	5,8	9,99 ± 0,33	4	0,21	0,021
	фталат-	8,0	10,10 ± 0,22	5	0,20	0,020
Pd(II) ФКМ-ДТЗ	сульфат-	10,0	10,07 ± 0,26	5	0,24	0,024
	фосфат-	5,7	9,92 ± 0,17	5	0,16	0,016
	сульфит-	10,2	10,13 ± 0,22	5	0,20	0,020
	фторид-	10,0	10,08 ± 0,33	4	0,21	0,021
	тарtrat-	10,0	9,91 ± 0,30	4	0,19	0,019
	фталат-	6,5	10,26 ± 0,13	5	0,12	0,012
Au(III) МАФДА	сульфат-	10,0	10,05 ± 0,15	5	0,14	0,014
	фосфат-	5,5	10,08 ± 0,25	4	0,16	0,019
	сульфит-	7,3	9,99 ± 0,32	4	0,23,	0,020
	фторид-	10,0	10,03 ± 0,30	4	0,19	0,019
	тарtrat-	10,0	10,16 ± 0,32	4	0,13	0,013
	фталат-	2,8	9,97 ± 0,18	5	0,18	0,018

Анионлар анализ қилинаётган эритмага ишқорий металллар ва аммоний тузлари кўринишида киритилди. Комплекс ҳосил қилувчи анионлар ва бошқа бирикмаларни таъсирини ўрганиш вақтидаги титрлаш шароитлари, бегона халақит берадиган ионлар йўклиги каби бўлади. Турли бегона ионлар ва баъзи комплекс ҳосил қилувчи бирикмаларнинг эгри чизиқ шаклига таъсири ва Pd(II), Pt(IV), Au(III) ларни сувсиз ва аралаш муҳитларда амперометрик титрлаш натижаларини ўрганиш вақтида олинган маълумотлар асосида бегона катионларни ниқоблашда Pd(II) учун щавель

кислотаси, Pt(IV) учун сульфит аниони, Au(III) учун тартрат анионидан фойдланиш мақсадга мувофиқ.

Бегона йўлдош катионларни ва бегона анионларни таъсирини ўрганиш вақтида руда, қотишма, минераллар ва бошқа табиий бирикмаларда Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) билан бирга учрайдиган танланган катионлар (Ru(II), Co(II), Pb(IV), Au(III), Cu(II), Os(IV), Ni(II), Ir(VI) ва Fe(II)) сувли, сувсиз ва аралаш муҳитларда олтингугурт тутган реагентлар билан яхши таъсирлашиши ҳам инобатга олинган.

Pt(IV), Au(III), Pd(II)ларни ТАА эритмаси билан титрлаш калий ацетат фонида деярли ҳалақит бермайди, максимал руҳсат этилган моляр бегона иони титрланаётган ионига нисбатида (S_r 0.035 дан ошмайди): Fe(III), Zn(II) ва Cd(II) – 1-5; Al(III), Th(IV), Sc(III) ва СЕЭ -40-50; Cr(IV), Co(II) ва Ni(II) -5-10; Ag(I), Au(III) ва Pt(IV)- 1-2 баробардан кўп эмас, Hg(II) ҳар қандай миқдорда ҳам ҳалақит беради.

Pd(II) ионини титрлашда перхлорат фонида ҳосил бўлган комплексларга бегона Fe(III), Ni(II), Hg(II), Pt(IV) ва Au(III) ионларининг таъсири янада кучаяди, Pd(II) аниқлаганда Os(IV) ва Ir(IV) кучли ҳалақит беради. Сийрак ер элементлар ионлари титрлаш эгрисини аниқлигини камайтириб эквивалент нуқтасини аниқлашда ҳалақит беради. Ўша фонда хлорид иони иштирокида Ag(I) ионининг моляр миқдори 150 баробар кўп бўлганда ҳам Pd(II) ионини титрлаш мумкин бўлади.

Калий ацетат, перхлорат ва литий нитрат фонида аниқланаётган ионларни танлаб-таъсир этувчанлигини 100-200 баробар миқдорида Mg комплексонатини 0,05 М сирка кислота эритмасини кўшиб анча ошириш мумкин. Ушбу шароитда 10 мл аниқланаётган эритмада литий хлорид фонида 2-1000 мкг Pd(II) ва Pt(IV) 200 баробар Ni(II), Co(II), Bi(III) ва Fe(III) ионларининг 100 баробар моляр миқдори иштирокида аниқ титрлаш мумкин.

4-МОФКМ-ДДТК эритмаси билан Pt(IV), Pd(II), Au(III) титрлаганда ишқорий ва ишқорий ер металлари ҳар қандай миқдорда ҳам ҳалақит бермайди, 200-300 баробар Mn(II), Zn(II), Cr(III), Al(III), Bi(III) ионларининг моляр миқдори, 500 баробар – СЕЭ, Cd(II) ва Ni(II). Hg(II), Pt(IV), Tl(III), Pb(II) ва Au(III) 5-10 баробар ошган бўлса ҳам ҳалақит бермайди. Мис эса ҳар қандай миқдорда ҳам ҳалақит беради, чунки унинг иштирокида индикаторли анодли токнинг барқарорлиги йўқолади.

Pt(IV)ни аниқлаш учун (мкг): 1,7–Tl(III); 8–Ir(III); 5,8–Fe(III); 10–Ni(II); 10,5–Co(II); 5,5–Os(IV); 10–Rh(III); Pd(II) аниқлаш учун: 30–Os(IV) ва Al(III); 50–In(III); 10–Cd(II); 5–Bi(III), Fe(III), Cu(II), Ag(I), Pt(IV); 100–Cr(III), Au(III), Ir(III), Cu(II), Ni(II), Co(II); 10–Ni(II); 10–Fe(III); 6,5–Mn(II); 10,2–Co(II); 5,7–Cd(II); 4–Re(II); 6–Ag(I); Au(III) аниқлаш учун: 10–Ni(II), 10–Fe(III), 7,3–Mn(III), 10–Co(II), 5,5–Cd(II), 1–Tl(III), 2,8–Re(II) ва 7,5–Ag(I) ҳалақит бермайди. Бу натижалар Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ларни олтингугурт тутган реагентлар ва карбон кислоталарнинг баъзи бир ҳосилаларини эритмалар ёрдамида аниқлашнинг амперометрик усулларини модель бинар,

учламчи ва мураккаб аралашмаларнинг таҳлиliga қўллаш имкониятларини беради.

Диссертациянинг «Pt(IV), Pd(II), Au(III) ионларини мураккаб эритмаларда амперометрик титрлаш» номли бешинчи бўлимида Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ионларни олтингугурт тутган органик бирикмалар ва карбон кислоталарнинг ҳосилалари ёрдамида амперометрик аниқлаш усулларининг селективлик даражасини баҳолаш мақсадида, модель бинар, учламчи ва мураккаб аралашмаларни ўрганилган металлларнинг индивидуал эритмаларида ва мураккаб сунъий аралашмаларида, аввал оптималлаштирилган титрлаш шароитларида таҳлил қилиш бўйича бир қатор тажрибалар ўтказилди.

Сунъий аралашмаларда Pd(II), Au(III) ва Pt(IV)лар электродда қайтарилуш токига, ҳамда платина индикаторли электродларнинг 4-МОФКМ-ДДТК, ФКМ-ДТЗ реагентларининг оксидланиш токига қараб аниқланди. Шу мақсадда Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ларга рухсат этилган максимал миқдордаги халақит берадиган, лекин титрлаш шароити ва аниқлигига таъсир кўрсатмайдиган бегона катионлар (Fe(II), Cu(II), Zn(II), Bi(III), Th(II), Al(III), Ni(II)) қўшилган мураккаб модель аралашмалар тайёрланди (3-жадвал).

3-Жадвал

4-МОФКМ-ДДТК, ФКМ-ДТЗ эритмалари ёрдамида бинар, учламчи ва мураккаб аралашмаларда Pt(IV), Pd(II), Au(III) ионларини амперометрик титрлаш натижалари ($\Delta E=0,65B$)

Таҳлил қилинаётган аралашма таркиби, мкг	Топилган Me, мкг, ($P=0,95; \bar{x} \pm \Delta X$)	n	S	S _r
4-МОФКМ-ДДТК				
Pd (15,66)+Ag (13,00);	(Pd) 15,51 ± 0,16	4	0,10	0,006
Pd (26,10)+Ru (102,30) +Ru(12,80);	(Pd) 26,50 ± 1,29	5	1,04	0,041
Pd(15,66)+Os(95,10)+Al(53,31)+Cd(221,1);	(Pd) 15,55 ± 0,76	5	0,81	0,089
Pd(15,66)+Os(95,10)+Al(53,31)+ Cd(221,1);	(Pd) 15,55 ± 0,76	5	0,81	0,089
Au (54,97) + Mn (79,32);	(Au) 54,79 ± 0,96	4	0,60	0,011
Au(54,97) + Ni(37,58) + Bi(15,0);	(Au) 55,68 ± 0,88	5	0,31	0,013
Au(54,97) + Th(5,0)+Fe(40,0) + Ni(37,58);	(Au) 55,68 ± 0,88	5	0,31	0,013
ФКМ-ДТЗ				
Pt(7,2)+Ni(18,6);	(Pt) 7,19 ± 0,27	4	0,17	0,024
Pt(10,0)+Bi(20,0)+Zn(45,0);	(Pt) 9,68 ± 0,14	5	0,13	0,013
Pt(15,5)+In(12,0)+Tl(7,0)+Co(36,0);	(Pt) 15,2 ± 0,33	4	0,21	0,014
Pt(20,5)+Fe(34,0)+Cr(60,0)+Th(5,0)+Bi(18,0);	(Pt) 19,87 ± 0,51	5	0,47	0,024
Pd(7,0)+Bi(18,0);	(Pd) 6,92 ± 0,16	5	0,15	0,022
Pd(3,5)+In(15,0)+Th(8,0);	(Pd) 3,46 ± 0,09	5	0,08	0,023
Pd(2,5)+Mn(40,0)+Tl(15,0)+Bi(15,0)+Fe(20,0);	(Pd) 2,55 ± 0,11	5	0,10	0,039
Au(2,4)+ Ni(16,0);	(Au) 2,45 ± 0,10	5	0,09	0,036
Au(8,4)+Zn(50,0) +Bi(20,0);	(Au) 8,28 ± 0,25	4	0,16	0,019
Au(3,5)+In(10,0)+Tl(5,0)+Co(30,0);	(Au) 3,54 ± 0,09	5	0,08	0,023

Олинган маълумотлардан хулоса қилиш мумкинки, 4-МОФКМ-ДДТК, ФКМ-ДТЗ реагентлари ёрдамида Pd(II), Au(III) ва Pt(IV) ионларини аниқлашда барча ҳолатларда металлларнинг топилган қийматлари киритилган миқдорларга мос келади ва ишончлилик интервалидан четга чиқмайди. Ишлаб чиқилган амперометрик усуллар ушбу катионларни кенг нисбатларида ва концентрацияларида аниқлаш имконини беради.

Турли сунъий бинар ва металлларнинг мураккаб аралашмаларини таҳлиliga хулоса сифатида айтиш мумкинки, нисбий аниқлик, танловчанлик ва экспресслик билан бирга таҳлил қилинадиган намунадаги бир нечта катионларни аниқлаш мумкин, бунда бегона катионлардан ажратиб олиш ёки ниқобловчи комплексантлардан фойдаланиш талаб этилмайди.

4-Жадвал

Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ионларини реал объектларда амперометрик титрлаш натижалари (n=5, P=0,95; $\bar{x} \pm \Delta X$)

Тадқиқот объекти	Паспорт бўйича, масс. %	Топилди Me, масс. %	S	S _r
Заргарлик буюми ЗлСрПдМ	Pd(3,70)	3,62 ± 0,18	0,155	0,043
	Au(37,71)	37,67 ± 0,06	0,054	0,001
Заргарлик буюми ЗлСрПлМ	Pt(7,67)	7,64 ± 0,06	0,055	0,007
	Au(75,24)	74,82 ± 1,24	1,082	0,014
Қотишма олтин-палладий- платинали.	Pt(0,13)	0,13 ± 0,01	0,005	0,037
	Pd(0,72)	0,73 ± 0,03	0,024	0,031
	Au(0,48)	0,48 ± 0,01	0,008	0,018
Сульфид мис-никелли руда ВП-2	Pt(0,26)	0,25 ± 0,01	0,008	0,031
	Pd(0,65)	0,63 ± 0,04	0,036	0,056
	Au(0,03)	0,03 ± 0,01	0,004	0,151
Стандарт намуна СО-930	Pt(0,29)	0,28 ± 0,02	0,018	0,063
	Pd(0,10)	0,13 ± 0,04	0,036	0,278
	Au(0,03)	0,04 ± 0,07	0,091	0,113
Бойитилган қолдик ХО-1	Pt(0,61)	0,59 ± 0,02	0,021	0,069
	Pd(0,22)	0,25 ± 0,02	0,020	0,080
	Au(0,73)	0,74 ± 0,05	0,043	0,048
Штейн ШТ-1	Pt(0,52)	0,51 ± 0,13	0,110	0,215
	Pd(0,17)	0,15 ± 0,01	0,008	0,050
	Au(0,02)	0,26 ± 0,03	0,022	0,078
Мис шлами ШМ-М	Pt(0,92)	0,90 ± 0,15	0,120	0,133
	Pd(2,77)	2,78 ± 0,17	0,160	0,056
	Au(0,21)	0,19 ± 0,06	0,048	0,261
Никел шлами ШМ-Н	Pt(0,42)	0,43 ± 0,02	0,014	0,032
	Pd(1,67)	0,68 ± 0,015	0,019	0,011
	Au(0,06)	0,07 ± 0,01	0,004	0,075
Платина концентрати КП-2	Pt(1,77)	0,76 ± 0,01	0,006	0,003
	Pd(9,34)	9,36 ± 0,03	0,023	0,002
	Au(0,30)	0,29 ± 0,01	0,018	0,067
Никел концентрати КН-1	Pt(0,86)	0,87 ± 0,01	0,08	0,010
	Pd(0,30)	0,32 ± 0,02	0,043	0,071
	Au(0,08)	0,07 ± 0,005	0,004	0,052

Pt(IV), Pd(II) va Au(III) ionlarini individual holatida titrlash sharoitlarini optimallashtirish b'uyicha va ularni binar, uchlamchi, murakkab aralashmalarda titrlashning selektivligini baholash uchun olib borilgan tajribalar asosida, metall ionlarini TAA, PK, DTZ, TMCh, DDTKNa, MAFDA, MAN, 4-MOFKM-DDTK, FKM-DTZ eritmалари bilan turli sanoat materiallarida va tabiiy ob'ektlarda AT usullari ishlab chiqildi. Noorganik materiallarni elektrokimёvii usullar ёrдамида таҳлил қилишнинг асосий ва белгиловчи вазифаси уларнинг метрологик характеристикаларини ва аналитик параметрларини: тўғрилигини, селективлигини, қайтарилувчанлигини яхшилаш, уларни аниқлаш диапазонини кенгайтиришдан иборат (4-жадвал).

Олиб борилган тажрибалар натижасида хулоса қилиш мумкинки, Pt(IV), Pd(II) va Au(III)ларни амперометрик усулда аниқлаш ва уларни рудалар, қотишмалар, шламлар ва бошқа материаллар таркибидан титрлаб ажратиш олиш мумкин. Барча ҳолатларда нисбий стандарт чекланиш 0,33 дан ортиқ эмас, бу эса ishlab chiqilgan амперометрик усулнинг тўғрилиги ва қайтарилувчанлигидан далолат беради.

Tabiiy texnogen ob'ektlarda Pt (IV), Pd (II) va Au (III) ionlarini oltingugurtli reagentlar va karbon kislota hosilalarining eritmаларида аниқлашнинг лаборатория натижалари амалда кенг қўлланилаётган бошқа физик-кимёвий усуллар натижаларига солиштирилганда метрологик хусусиятлари шуни кўрсатдики, нисбий стандарт четланиш (Sr) 0.29 дан кам, аниқлашнинг қуйи чегараси Pt (IV) uchun $8 \cdot 10^{-6}$ - $2 \cdot 10^{-5}$, Pd (II)- $5 \cdot 10^{-5}$ - $4,6 \cdot 10^{-4}$, Au (III) uchun эса $10 \cdot 10^{-6}$ - $5,2 \cdot 10^{-5}$ % ни ташкил этади. Параллел тадқиқотлар натижалари ўзаро мос келади ва уларнинг фарқи 12-18, хатолик эса 2,0 % дан ошмайди; такрорланувчанлик кўрсаткичи 4-10 %; назорат аниқлиги Pt (IV)-29, Pd (II)-19, Au (III)-26 %.

Валидация баҳолаш орқали Pt (IV), Pd (II) va Au (III) ларни аниқлашни ishlab chiqilgan амперометрик усулнинг тўғрилиги, ўзига хослиги ва аналитик соҳада чизикли эканлиги аниқланди. Инверсион вольтамперометрия усулнинг қайтарилувчанлиги амперометрик титрлаш усулидан аниқлаш чегараси б'уйича устун туради. Лекин экспресслиги жиҳатидан камчиликка эга. Иккита усулда олинган намуналарни Фишернинг F-критерийси ва Стюдентнинг t-тақсимоти усули bilan солиштирма таҳлил қилиш орқали олинган натижаларнинг дисперсиясини тақсимот таққослаши, инверсион вольтамперометрик bilan амперометрик титрлаш усуларининг бир хил қайта тикланиш ($F_{\text{эксп}} < F_{\text{табл}}$, $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$) хусусиятига эга эканлигини кўрсатди. Иккита серияда олинган натижалар ўртасидаги фарқ катта эмас, олинган таҳлил натижаларини бирлаштириб, бир бутун деб қараш мумкин.

Нодир металлларни TAA, PK, DTZ, TMCh, DDTKNa, MAFDA, MAN, 4-MOFKM-DDTK, FKM-DTZ eritmалари bilan таклиф этилаётган амперометрик титрлаш усуларининг аниқлигини исботлаш uchun va олинган натижаларни ишончлигини баҳолаш мақсадида уларнинг метрологик

тавсифлари ва аналитик параметрлари бошқа усуллар билан солиштирилди (5-Жадвал).

5- Жадвал.

Pt (IV), Pd (II) va Au (III) ионларини аниқлашда турли усуллар билан метрологик тавсифларнинг солиштира натижалари

Метод	Анализ объекти	Me	Фон	C _n , мкг	S _r	Вақт
Атом абсорбция	олтинтутган. руда	Au	-	0,05	0,128	120
Спектрофотометрик	руда модель аралашма	Pt	-	0,01	0,117	300
		Pd	Ацет. буфер	0,20	0,248	20
		Au	0,06 М HCl	0,48	0,017	45
Сорбцион концентрлаш	Минерал хомашё	Pt	-	0,02	0,301	60
		Pd	-	0,03	0,309	60
		Au	-	0,03	0,246	60
Сорбцион фотометрик	Модель аралаш	Pt	-	0,04	0,290	90
		Pd	-	0,02	0,283	90
		Au	-	0,02	0,239	90
Амперометрик	Катализатор Шлам Стандарт намуна	Pt	HCl	4	0,092	5
		Pd	HCl	10,0	0,042	50
		Au	HCl	25	0,134	20
Сорбционн-люминесцент	Заргарлик буюми	Pt	0.2 М H ₃ BO ₃	25	0,100	30
		Pd	0.2 М H ₃ BO ₃	30	0,085	30
		Au	HCl+HBr	80	0,002	30
Полярографик	Модель аралашма	Au	LiClO ₄	60	0,003	35
АЭС -ИСП	Сульфидли руда	Au	LiClO ₄ +KI	150	0,015	25
Инверсион-вольтамперометрик	Модель аралашма	Pt	-	0,8	0,063	18
		Pd	-	0,6	0,097	20
		Au	0,2 М H ₂ SO ₄	0,30	0,052	7
Вольтамперометрик	Модель аралашма	Pt	HCl	0,89	0,089	60
		Au	2 М HCl + 0,1 М KCNS	0,21	0,025	45
Кулонометрик	Pt-Pd қотишма	Pt	1,0 М NaCl	0,04	0,258	60
Гравиметрик	Au-Pd-Pt қотишма	Pt	Zn	9	0,25	180
		Pd	ДМГО	29	0,30	180
		Au	NaNO ₂	59	0,25	180
Потенциометрик титрлаш	Стандарт намуна	Pd	ДДТКNa	10	0,02	30

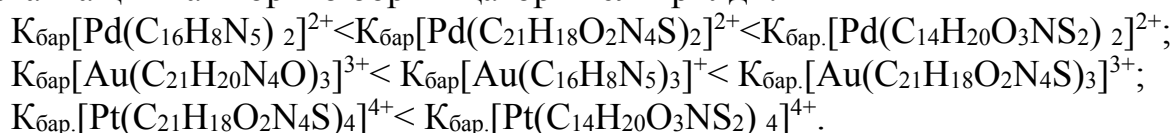
Шундай қилиб, Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ларни ТАА, РК, ДТЗ, ТМЧ, ДДТКNa, МАФДА, МАН, 4-МОФКМ-ДДТК, ФКМ-ДТЗ эритмалари билан аниқлашда амперометрик титрлаш усулидан фойдаланиш ўрганилаётган элементларни таркиб жиҳатидан турлича ва мураккаб бўлган металлургия саноати материаллари, стандарт намуналар, ювелир маҳсулотлари ва бошқа объектларда аниқлашни тез ва аниқ ҳал этиш имконини беради. Pt(IV), Pd(II) ва Au(III)ларнинг миқдори микро- ва изи миқдорларида бўлганда айниқса ноорганик материалларда микротаркиби меъёрлаштирилган бўлса, амперометрик титрлаш уларни аниқлашнинг истиқболли усулларида бири деб айтиш мумкин.

ХУЛОСА

1. Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ларни амперометрик аниқлаш усуллари тизимли таҳлил қилинди ва синтез қилинган МАФДА, МАН, 4-МОФКМ-ДДТК, ФКМ-ДТЗ реагентлар аналитик титрант сифатида қўлашга тавсия этилди.

2. ТАА, РК, ДТЗ, ТМЧ, ДДТКNa, МАФДА, МАН, 4-МОФКМ-ДДТК, ФКМ-ДТЗ реагентларнинг битта молекуласини платина диски микроанодда электрооксидланиш жараёни барча ўрганилган муҳитларда қайтмас хусусиятга эга эканлиги ва ТАА, ДДТКNa, ТМЧ, 4-МОФКМ-ДДТК, МАН, МАФДА, ФКМ-ДТЗ учун битта электрон; ДТЗ ва РК учун иккита электрон бериш билан бориши квант-кимёвий ҳисоблашлар ёрдамида тасдиқланди.

3. Илк бор Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ларни МАФДА, МАН, 4-МОФКМ-ДДТК, ФКМ-ДТЗ ларнинг комплекс ҳосил қилиши амперометрик титрлаш усулида ўрганилди ва уларнинг таъсир механизмлари орқали барқарорлик константа қиймати ортиб бориш қатори келтирилди:



4. Органик реагентларнинг хар хил буфер аралашмалар ва фон электролитлар таъсирида электрооксидланиш жараёни $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л концентрацияси оралиғида яримтўлқинли потенциаллари ($E_{1/2}$) қиймати мусбат соҳага силжиганда диффузион токнинг қайта такрорланувчан ва аниқ натижалари олинди.

5. Тадқиқот натижалари таҳлили асосида Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ионларини амперометрик титрлашни турли муҳитда ўтказиш мумкинлиги кўрсатилди ва титрлаш тезлиги бўйича: $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{n-C}_3\text{H}_7\text{OH} > \text{DMCO}$ (ДМФА) $> \text{H}_2\text{O}$ қатори келтирилди ҳамда титрлаш нуқтасини аниқлиги бўйича: $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{OH} > \text{H}_2\text{O} > \text{DMCO}$ (ДМФА) $> \text{CH}_3\text{COOH}$ эканлиги тасдиқланди. Танлаб таъсир этувчанлиги бўйича анализ қилинаётган объектлар таркибига қараб: МАФДА (CH_3COOH) $> 4\text{-МОФКМ-ДДТК}$ (CH_3COOH) $> \text{ФКМ-ДТЗ}$ ($\text{n-C}_3\text{H}_7\text{OH}$) $> \text{МАН}$ (ДМСО) қатори тавсия этилди.

6. Аниқланадиган концентрацияларнинг қуйи чегараларида микрограмм ва юқи миқдорларида металларни (Pt-8, Pd-5 ва Au-10 мкг 10 млда), стандарт

намуналар, қотишмалар, рудалар, минераллар ва саноат материалларини анализ қилиш имконини берадиган амперометрик усуллар ишлаб чиқилди.

7. Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ларни олтингугурт тутган реагентлар ва карбон кислота ҳосилалари билан аниқлашнинг амперометрик усулларини рақобатбардошлиги, уларнинг натижаларини бошқа мустақил ва стандартланган усуллар билан солиштириш орқали баъзи метрологик параметрлари ва аналитик характеристикаси юқорилиги тасдиқланди.

8. Pt(IV), Pd(II) ва Au(III) ионларини амперометрик усулда селектив аниқлаш «Электрохимёзавод» ҚК АЖ, «Навоиазот» АЖ ва «Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖ лабораторияларида дастлабки синовдан ўтказилди ва амалиётга жорий этилди.

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

ЯХШИЕВА ЗУХРА ЗИЯТОВНА

**ПРИМЕНЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ РЕАГЕНТОВ
И НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В
АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ Pt(IV), Pd(II) И Au(III) В
ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТАХ**

02.00.02 - Аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК (DSc)**

Ташкент-2018

Тема докторской диссертации зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2017.3.DSc /К37

Докторская диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу ik-kimyo.nuu.uz. и Информационно-образовательном портале «ZIYONET» по адресу www.ziyonet.uz

Научный консультант

Сманова Зулайхо Асаналиевна,
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Абдурахманов Эргашбой
доктор химических наук, профессор

Досмагамбетова Сауле Саркантаевна
доктор химических наук, профессор

Шабилалов Азад Ахмедович
доктор химических наук, профессор

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, НУУз, химический факультет. Тел.: (99871)246-07-88, (99871)277-12-24; факс: (99871) 246-53-21. E-mail: chem0102@mail.ru)

С докторской диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрировано за № _____). Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская, 4 Административное здание Национального университета Узбекистана, 2-й этаж, 4-й каб.

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.

А. М. Насимов
Заместитель председателя научного семинара
при научном совете по присуждению учёных
степеней д.т.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день стремительное развитие химической промышленности, медицины, электроэнергетики и всех отраслей народного хозяйства приводит к возрастанию потребности в рациональном использовании и разработке экспресс методов определения микроконцентраций благородных металлов. В медицине платина и палладий используются для терапии злокачественных опухолей, золото же обладающее бактерицидными свойствами, применяется при кожных заболеваниях, платину, палладий и золото используют при изготовлении гальванических покрытий, ювелирных изделий, микроприборов и некоторых других предметов использования. Поэтому контроль и определение микроколичеств ионов этих металлов является актуальной проблемой во всем мире.

Во всем мире возрастает потребность в применении селективных и высокочувствительных аналитических реагентов, с целью уменьшения экономических затрат при определении микроколичеств благородных металлов применяемых в различных отраслях, в частности машиностроении, легкой промышленности, медицине и других структурах; в более полном и комплексном извлечении из минерального сырья; определении и сравнении химическими и физико-химическими методами; установлении механизма образования металлокомплексов; контроле количества благородных металлов в сточных водах промышленных объектов, рудах и других минералах а также в решении ряда экологических проблем.

В нашей стране в химической промышленности уделяется особое внимание развитию производства новых типов материалов. На основе проведенных нормативных мероприятий в данном направлении достигнуты определенные результаты, особенно, организованы научные исследования на высоком уровне и осуществлены широкомасштабные мероприятия в области обеспечения местного рынка импорт замещаемыми химическими реагентами. Исходя из третьего направления Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан, направленного 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» намечены основные задачи. Ввиду широкого применения в нашей республике таких благородных металлов как платина, палладий, золото в химической промышленности, авиации, медицине, народном хозяйстве, разработка современных, более надежных, экспрессных и недорогих методов их определения имеет важное значение.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных Указом Президента Республики Узбекистан № 4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», Постановлением

Президента Республики Узбекистан №2831 от 14 марта 2017 года «О дополнительных мерах по повышению эффективности проектных работ в базовых отраслях экономики», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики: VII. Химия, теоретические основы химической технологии, нанотехнологии; XII. Новые технологии получения органических, неорганических, полимерных и других естественных материалов.

Обзор международных научных исследований по теме диссертации¹. Научные исследования, направленные на развитие методик электрохимического определения благородных металлов с применением универсальных, дешевых и быстро взаимодействующих специфичных и селективных титрантов, осуществляются в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе: Uniniversity of Torino (Италия); University of Cincinnati (США); Institute of New Catalytic Materials Science (Китай), Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing (Китай); Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering (Турция); Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry (Грузия); Chemical and Biomedical Engineering Technical University (Индия); Faculty of Mikrobiology and Biotechnology Bangalore (Индия); Киевском Национальном университете (Украина); Московском Государственном университете, Российском химико-технологическом университете, Санкт-Петербургском Государственном технологическом институте, Томском политехническом университете (Россия); Национальном Университете Узбекистана, Самаркандском государственном университете (Узбекистан).

В результате исследований, проведенных в мире, разработаны ряд методов определения количества благородных металлов, в том числе; получены следующие научные результаты: разработан гравиметрический метод получения микроколичеств благородных металлов из руд (США, Россия, Индия, Узбекистан), установлен метод потенциометрического титрования малых количеств металлов (Россия, Англия), выделены ионы платины методом экспресс анализа из материалов содержащих различные металлы (Россия, Германия, США), атомно-абсорбционной спектроскопией в сплавах, рудах и минералах определены микроколичества платины и палладия (США, Россия, Англия), разработан ренгено флуоресцентный метод, дающий возможность определять тонкий слой стандартных образцов (Россия), разработан эмиссионный метод определения элементного состава ювелирных изделий (Италия, США), разработан электрохимический метод

¹Обзор международных научных исследований по теме диссертации из www.dissercat.com, <http://www.km.ru> <http://www.fundamental-research.ru>, <http://www.works.doklad.ru> и других источников.

анализа, с применением анодной инверсионной вольтамперометрии, при анализе ионов металлов сорбцией на поверхности индикаторных электродов (Узбекистан), разработаны способы сорбционного концентрирования при отделении благородных металлов из драгоценных, редких и сопутствующих металлов (Узбекистан).

В мире с целью увеличения эффективного применения методов глубокой переработки благородных металлов проводятся исследования по ряду приоритетных направлений, в том числе: разработка более надежных, экспрессных и недорогих методик при выделении благородных металлов содержащихся в породах и рудах; изучается более полное и комплексное извлечение их из минерального сырья; определение и сравнение химическими, физико-химическими методами; установление механизма образования металлокомплексов, контроль количества благородных металлов в сточных водах промышленных объектов, рудах и других минералах, а также в решении ряда экологических проблем.

Степень изученности проблемы. Научно-исследовательские работы ученых нашей республики и зарубежа, по определению благородных металлов, посвящены электрохимическим, оптическим и физическим методам. В частности, исследования зарубежных учёных Guerra M.F., Stuart B.H., Золотова Ю.А., Житейко Л.П., Гурьевой Р.Ф., Саввина С.Б., Цизина Г. И., Моросановой Е. И., Темердашева З., Shoursheini S.Z., Sajad B. посвящены определению благородных металлов электрохимическими методами. Смагунова А.Н., Демкин А.М., Fisher A.S., Goodall P.S., Jalas P. Разработаны рентгеноспектральные методы анализа в аналитических лабораториях и применены к экспресс анализу сплавов благородных металлов.

В исследованиях, проведённых в нашей Республике академиком Толиповым Ш.Т. и проф. Геворгяном А.М., посвященные электрохимическим методам анализа, в частности анодной инверсионной вольтамперометрии, предусматривающей явление сорбции ионов металлов на поверхности индикаторных электродов на стадии их электрохимического концентрирования и работы Шарипова Х.Т., Кадировой З.Ч., разработавших технологию сорбционного концентрирования драгоценных, редких и сопутствующих им металлов. Научно-исследовательские работы, посвящены развитию универсальных, доступных, дешевых и быстро взаимодействующих методик электрохимического определения платины, палладия и золота в водных, неводных, смешанных средах с применением серосодержащих селективных титрантов требующих усовершенствования существующих аналитических приемов, разработки амперометрических методов отвечающих современным требованиям, поскольку эти исследования являются актуальными и имеют научно-практическое значение.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ

фундаментальных и прикладных проектов Национального университета Узбекистана: Ф-7-48 «Исследование механизма фазового изменения наночастиц металлов, иммобилизованных на поверхности полимерных материалов»; Ф.22-7 «Синтез селективных органических реагентов» и А.12-53 «Иммобилизованные реагенты на полимерных носителях в разработке фотометрических и сорбционно-фотометрических методов определения экотоксикантов в объектах окружающей среды».

Целью исследования является применение серосодержащих реагентов и некоторых производных карбоновых кислот в амперометрическом определении Pt(IV), Pd(II) и Au(III) в природных и техногенных объектах, а также разработка на их основе рациональной методики определения благородных металлов.

Задачи исследования:

интерпретация результатов вольтамперометрического титрования серосодержащих реагентов и их металлокомплексов с Pt(IV), Pd(II) и Au(III) на платиновом дисковом микроаноде на различных по природе и концентрации фоновых электролитах и буферных смесях;

установление природы анодных токов синтезированных реагентов на платиновом дисковом микроаноде;

обоснование выбора используемых реагентов, титруемых сред, буферных смесей и фоновых электролитов для амперометрического определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III);

изучение влияния различных факторов на форму кривых и результаты амперометрического титрования Pt(IV), Pd(II) и Au(III) растворами серосодержащих реагентов и производных карбоновых кислот;

разработка рациональных методик амперометрического определения благородных металлов, обеспечивающих высокую чувствительность, воспроизводимость и устранение помех;

применение разработанных методик в анализе различных по природе модельных бинарных, тройных и более сложных смесей, стандартных образцах руд, шламов, сплавов, ювелирных изделий.

Объектами исследования являются стандартные образцы сталей и сплавов, концентраты, хвосты промышленных предприятий.

Предметом исследования являются платина, палладий, золото и их соединения, а также специфичные и селективные серо- и азотсодержащие органические титранты.

Методы исследования. В качестве методов исследований были выбраны амперометрия (с одним и двумя индикаторными электродами), полярография, вольтамперометрия, кулонометрия, потенциометрия, кондуктометрия и статистические методы вычисления полученных данных и квантово-химические методы исследования.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые определена электрохимическая природа электроокисления N-метиланабазин- α -азо- β -нафтола, 4-(2-N-метиланабазиназо)-*m*-фенилдиамина,

4-метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбамата, фенилкарбоксиметилдифенилтиокарбазона и их металлокомплексов с ионами Pt(IV), Pd(II), Au(III);

установлено число электронов молекулы деполаризатора, участвующих в электроокислении и доказана возможность его использования в качестве специфичного аналитического титранта на ионы благородных металлов;

оптимизированы условия амперометрического титрования Pt(IV), Pd(II) и Au(III) в их индивидуальных растворах, бинарных, тройных и более сложных растворах органических серо- и азотсодержащих реагентов;

впервые определены вольтамперометрические характеристики электроокисления и индивидуальность реагентов N-метиланабазин- α -азо- β -нафтола, 4-(2-N-метиланабазиназо)-*м*-фенилдиамина, 4-метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбамата, фенилкарбоксиметилдифенилтиокарбазона;

впервые разработаны электрохимические методы определения ионов Pt(IV), Pd(II) и Au(III) с помощью тиоацетамида, тиомочевины, дифенилтиокарбазона, диэтилдитиокарбамата натрия, N-метиланабазин- α -азо- β -нафтола, 4-(2-N-метиланаба-зиназо)-*м*-фенилдиамина, 4-метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбамата, фенилкарбоксиметилдифенилтиокарбазона в техногенных объектах.

Практические результаты исследования заключаются в следующем: разработаны новые экспрессные, селективные и чувствительные амперометрические методики, позволяющие без предварительного разделения определять Pt(IV), Pd(II) и Au(III) растворами органических реагентов в водной, неводной и смешанной средах, при анализе различных природных и техногенных объектов, содержащих благородные металлы.

Достоверность полученных результатов исследования обоснована современными физико-химическими, «введено-найдено», «стандартными образцами», «методами добавок» и др. Образцы природных и техногенных объектов сравнены со стандартными ГОСТовскими методами и обработаны методами математической статистики. Разработанные методы опробированы в аналитических лабораториях производственных предприятий, внедрены в производство и на их основе проведена валидация

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость полученных результатов исследования заключается в том, что разработаны методики амперометрического титрования с использованием серо- и азотсодержащих реагентов в водной, неводной и смешанной средах; при определении Pt(IV), Pd(II) и Au(III) тиоацетамидом, тиомочевинной, дифенилтиокарбазоном, диэтилдитиокарбаматом натрия, N-метиланабазин- α -азо- β -нафтола, 4-(2-N-метиланабазиназо)-*м*-фенилдиаминном, 4-метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбаматом, фенилкарбоксиметилдифенилтиокарбазоном.

Практическая ценность работы заключается в разработке амперометрических методик определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) в

неорганических материалах (руды, сплавы, шламы, вторичное сырье, ювелирные изделия, стандартные образцы и другие) с нижней границей определяемых содержаний (Сн): 0,5 ppm Pd, 0,8 ppm Pt и 1,0 ppm Au. Разработанные селективные и экспрессные аналитические методики внедрены в практику. Полученные результаты позволили осуществить выбор рационального пути анализа проб на Pt(IV), Pd(II) и Au(III) в различных по составу природных объектах и промышленных материалах.

Внедрение результатов исследований. На основе результатов применения амперометрического определения содержания Pt(IV), Pd(II) и Au(III) серосодержащими реагентами и производными карбоновых кислот в природных и техногенных объектах:

на аналитический метод определения ионов железа получен патент на изобретение Агентства интеллектуальной собственности Республики Узбекистан (№ IAP 05417, 2012 г.). В результате разработан метод определения сопутствующего благородным металлам иона железа реагентом 2-нитрозо-5-метоксифенолом при анализе сточных вод;

разработанные методики анализа микроколичеств ионов металлов в сточных водах применены в практике лаборатории АО «Навоиазот» (справка АО «Навоиазот» № 03/3127 от 21 апреля 2015 года). В результате показана возможность применения синтезированных реагентов в качестве аналитических титрантов при определении микроколичеств палладия в анализе сточных вод;

определение ионов Pd(II) электрохимическим методом внедрены на производственном предприятии АО «Электрохимзавод» (справка АО «Электрохимзавод» № 266 от 03 ноября 2016 года). В результате разработанные методики позволили определять ионы благородных металлов синтезированными органическими реагентами в широком диапазоне;

результаты валидации амперометрического метода с инверсионной вольтамперометрией внедрены в практику аналитической лаборатории ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» (справка ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» № 634/тк от 31 мая 2018 года). В результате методики позволили определять микроколичества палладия в природных и техногенных объектах;

методики амперометрического определения золота и палладия импортозамещающими химическими реагентами внедрены в практику аналитической лаборатории ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» («МГПЗ») (справка ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» № 635/тк от 31 мая 2018 года). В результате разработанные экспрессные методики позволили определять синтезированными реагентами ионы золота и палладия в составе промышленных вод;

результаты амперометрического титрования благородных металлов использованы в рамках проекта Ф-3-142 «Целенаправленный синтез новых биологически активных веществ на основе ароматических и гетероциклических соединений, изучение их комплексообразующей

способности, антимикробной и рост стимулирующей активности» (справка Агентства науки и технологии № ФТК-03-13/134 от 08 февраля 2017 года). В результате электрохимических исследований комплексов ионов платины ароматическими и гетероциклическими соединениями показана возможность применения амперометрического титрования благородных металлов в оптимизированных условиях.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования доложены и обсуждены на 18 научно-практических конференциях, в том числе 5 международных и 13 республиканских.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 40 научных работ, из них 1 патент, 16 научных статей, в том числе 11 в республиканских и 5 зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации составляет 195 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, его цель и задачи, характеризуются объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, приведены данные по внедрению в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Методы определения платины (IV), палладия(II) и золота(III) органическими и неорганическими реагентами**» приведен критический литературный обзор по анализу мировых исследований в области электрохимического определения платины, палладия и золота органическими и неорганическими реагентами в водной, неводных и смешанных средах. Показана одна из проблем, которая заключается в селективном определении нескольких элементов или соединений в одной аликвоте анализируемой пробы без проведения дополнительных операций: концентрирования, разделения и маскирования мешающих катионов. Обобщены и сделаны научно-аналитические выводы.

Во второй главе «**Аппаратура и вспомогательные устройства, используемые при амперометрическом исследовании реагентов и их металлокомплексов**» приведены аппаратура и вспомогательные устройства, используемые при вольтамперометрическом исследовании реагентов, металлокомплексов, Pt(IV), Pd(II), Au(III) и продуктов их взаимодействия.

Приведены все приемы и способы очистки используемых реактивов, их квалификации, методы приготовления стандартных и рабочих растворов и

сроки их хранения, очистки посуды, пробоотбора и пробоподготовки.

Приведены материалы, описывающие конструкции приборов, установок и сущность амперометрических методов исследований, а также основные приемы и процедуры математической обработки полученных экспериментальных данных, известные в мировой литературе, способы определения нижней границы определяемых содержаний ионов исследуемых металлов и пределы их определения – чувствительность, характеризующие качественную оценку разрабатываемых методов.

В третьей главе диссертации **«Вольтамперометрическое поведение металлокомплексов Pt(IV), Pd(II) и Au(III) с серосодержащими реагентами и производными карбоновых кислот»** приведены результаты электрохимического поведения серо- и азотсодержащих реагентов тиоацетамида (ТАА), рубеановодородной кислоты (РК), дифенилтиокарбазона (ДТЗ), тиомочевины (ТМЧ), диэтилдитиокарбамата натрия (ДДТКNa), N-метиланабазин- α -азо- β -нафтола (МАН), 4-(2-N-метиланабазиназо)-*m*-фенилдиамина (МАФДА), фенилкарбоксиметилдифенилтиокарбазона (ФКМ-ДТЗ), 4-метоксифенилкарбоксиметилдиэтилдитиокарбамата (4-МОФКМ-ДДТК) на платиновом дисковом микроаноде; кривые окисления, снятые при различных температурах исследуемого раствора и числах оборотов платинового дискового микроанода во всех изученных буферных смесях и фоновых электролитах; установлена диффузионная природа предельного тока электроокисления реагентов и катодного восстановления ионов титруемых металлов, а методом логарифмического анализа установлен их необратимый характер.

Установлено, что процесс электроокисления одной молекулы ТАА, РК, ДТЗ, ТМЧ, ДДТКNa, МАФДА, МАН, 4-МОФКМ-ДДТК, ФКМ-ДТЗ на платиновом дисковом микроаноде во всех изученных средах необратим и сопровождается отдачей одного электрона для ТАА, ДДТКNa, ТМЧ, МАН, МАФДА, 4-МОФКМ-ДДТК, ФКМ-ДТЗ; двух электронов для ДТЗ и РК, что подтверждено квантово-химическими расчетами.

На основании проведенных исследований установлено, что при электроокислении реагентов ТАА, РК, ДДТКNa, МАФДА, 4-МОФКМ-ДДТК, ФКМ-ДТЗ на платиновом микродисковом аноде в зависимости от кислотности и основности буферных смесей и фоновых электролитов потенциал полуволны ($E_{1/2}$) окисления реагентов при переходе от менее к более кислым средам смещается в область более положительных значений. В ходе проведенных экспериментов было выявлено, что скорость проведения титрования ионов металлов возрастает в ряду: вода < диметилформамид < *n*-пропанол < уксусная кислота.

На рис. 1 приведены кривые вольтамперометрического окисления реагентов на различных по кислотно-основным свойствам фоновых электролитах. Смесь хлорной кислоты и перхлората лития была использована в качестве фонового электролита с целью оценки избирательности разработанных методик титрования ионов металлов. Изученные реагенты в

исследованных средах дают достаточно хорошо выраженные анодные волны на всех используемых фоновых электролитах.

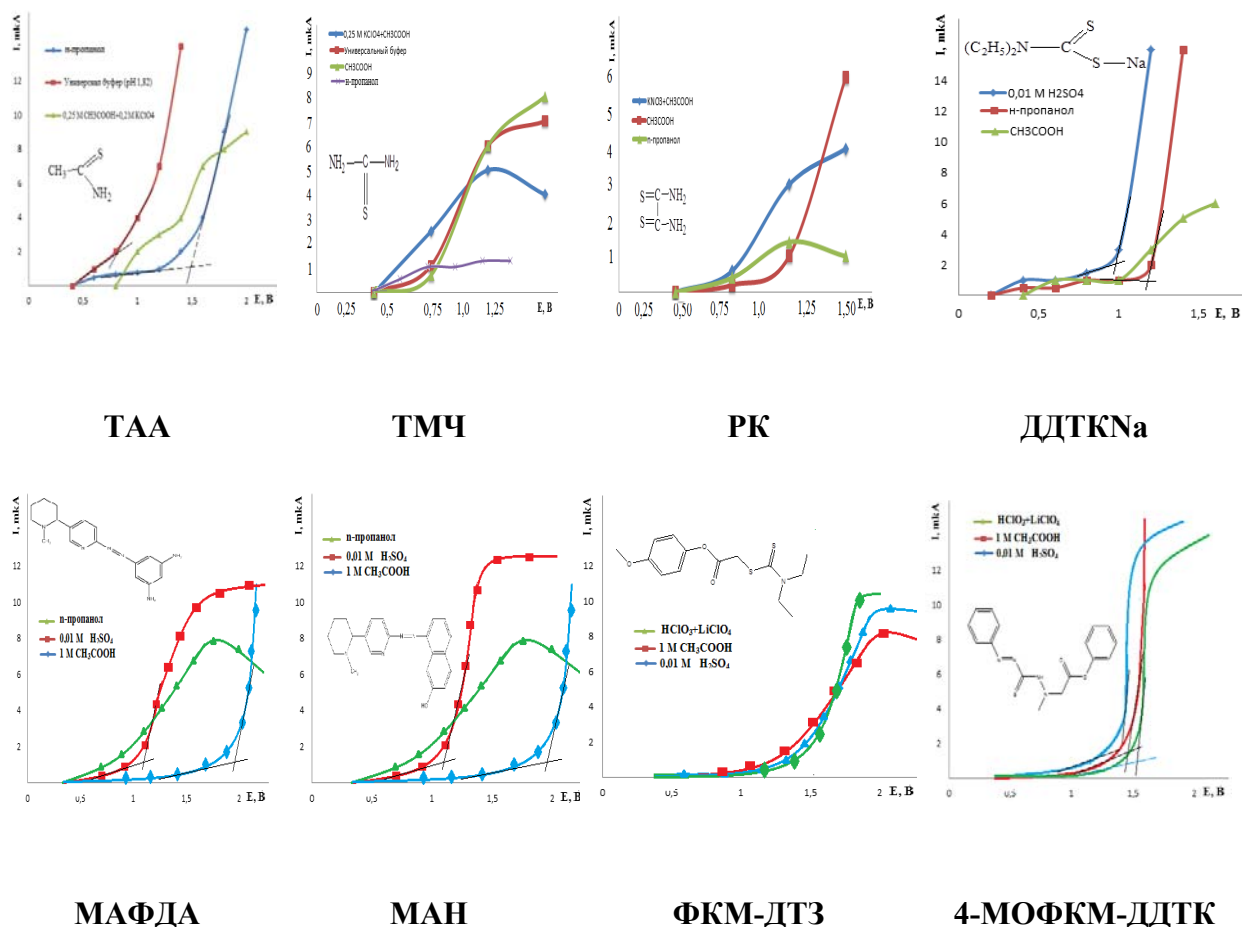


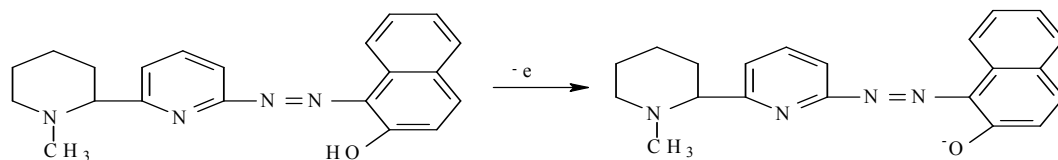
Рис. 1. Вольтамперные кривые электроокисления реагентов на платиновом дисковом микроаноде

Наилучшие результаты по воспроизводимости и правильности проведенного амперометрического определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) получены в водной среде, а также в смеси этилового и пропилового спиртов – ТАА и ТМЧ, в н-пропаноле и безводной уксусной кислоте -ТАА, МАФДА, в толуоле и уксусной кислоте-ДТЗ, 4-МОФКМ-ДДТК и ФКМ-ДТЗ, в ледяной уксусной кислоте-РК, ДДТКNa, МАН.

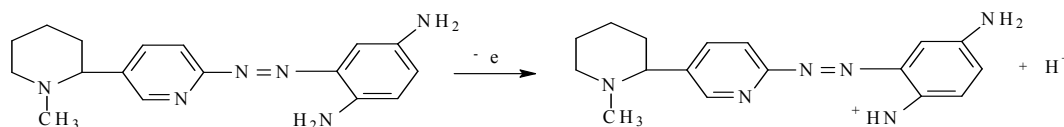
На основании проведенных исследований можно заключить, что пропорциональная зависимость между величиной предельного тока и концентрацией реагентов для всех изученных неводных протолитических растворителей (CH_3COOH) и их смесей с некоторыми инертными растворителями (CH_3COOK), а также фоновых электролитов (LiNO_3 , LiClO_4) достаточно хорошо соблюдаются в области концентраций $2 \cdot 10^{-3}$ - $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Из полученных результатов процесса электроокисления реагентов можно представить механизмы их окисления на дисковом микроаноде при потенциале 0,50-1,25 В;

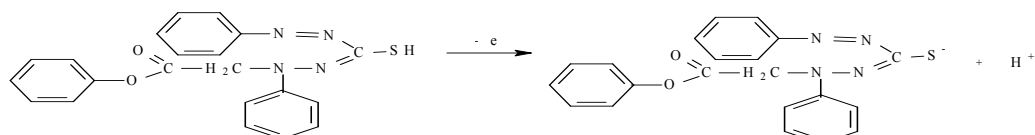
МАН



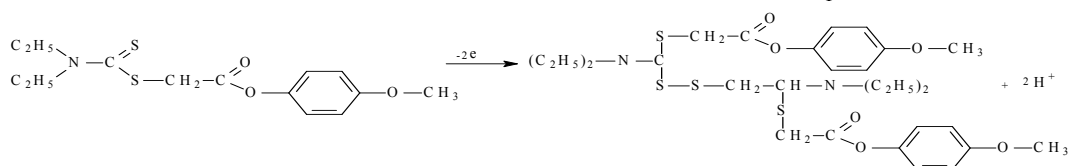
МАФДА



ФКМ-ДТЗ



4-МОФКМ-ДДТК



Кроме того, высота волн для 4-МОФКМ-ДДТК и ФКМ-ДТЗ в изученных средах монотонно возрастает при повышении кислотности фонового электролита, а не проходит через резко выраженный максимум как в случае МАН и МАФДА. Сопоставление результатов проведенного исследования показало, что АТ Pt(II), Pd(II) Au(III) протекает во всех исследованных средах и при этом можно заключить что:

- по скорости титрования растворители можно расположить в ряд: уксусная кислота > пропанол > ДМСО (ДМФА) > вода;
- по индикации КТТ: пропанол > вода > ДМСО (ДМФА) > уксусная кислота;
- по избирательности АТ ионов металлов растворами синтезированных реагентов и известных в литературе: МАН и МАФДА в ДМСО; пропаноле значительно ниже, чем в уксусной кислоте. Ее можно повысить лишь при использовании маскирующих агентов, а также применяя омедненные, амальгамированные, серебряные, палладиевые, позолоченные и другие электроды для титрования Pd(II) и Au(III) соответственно.

В четвертой главе «Амперометрическое определение Pt(IV), Pd(II) и Au(III) органическими реагентами в водной, неводной и смешанной средах» приведены результаты выбора оптимальных условий титрования в различных средах.

Сопоставляя результаты проведенного исследования на основании полученных вольтамперных характеристик ТАА, РК, ДТЗ, ТМЧ, ДДТКNa, МАФДА, МАН, 4-МОФКМ-ДДТК, ФКМ-ДТЗ на платиновом дисковом микроаноде в присутствии различных фоновых электролитов в различных средах можно заключить, что амперометрическую индикацию КТТ ионов Pt(IV), Pd(II) и Au(III) с двумя индикаторными электродами необходимо проводить при напряжении в диапазоне 0,50 - 1,25 В. На различных по природе фонах по возникающему анодному току титранта АТ следует

проводить в диапазоне потенциалов 0,60-0,90В, в случае использования ТАА, ТМЧ, РК, ДТЗ и для ДДТКNa, МАФДА, МАН, 4-МОФКМ-ДДТК, ФКМ-ДТЗ - 0,75-0,95В соответственно. При титровании более кислых растворов ионов исследуемых металлов потенциал, подаваемый на индикаторный электрод, необходимо повысить на 0,1-0,2 В. При проведении титрования ионов металлов с двумя индикаторными электродами минимальное напряжение на платиновых электродах должно быть 0,40 В, чтобы одновременно могли протекать окисление реагентов на аноде ($E_{\text{мин.}} = 0,60 \text{ В}$) и восстановление кислорода на катоде ($E_{\text{макс.}} = 0,2 \text{ В}$).

Если же напряжение будет превышать минимальное значение на 0,2-0,3 В то в случае титрования Pd(II) перед достижением КТТ будут одновременно протекать окисление металлокомплекса на аноде и восстановление титруемых катионов на катоде. Тогда вместо $_ /$ - образной кривой АТ получится кривая с максимумом на левой ветви (рис. 2.1.). Эксперименты показали, что титрование Pd(II) можно проводить при значениях напряжений в интервале 0,35-1,00 В. Следует отметить, что при потенциале, меньше 0,30 В наблюдается все значительное падение крутизны правой ветви кривой, приводящее к ухудшению воспроизводимости и правильности титрования (рис. 2.2.)

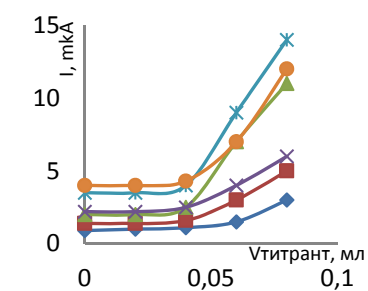


рис.2.1. ТАА на фоне 0,15 М LiNO_3 в CH_3COOH .
Напряжения, В: 1-0,10; 2- 0,30; 3-0,50; 4-0,70; 5- 0,90; 6-1,10

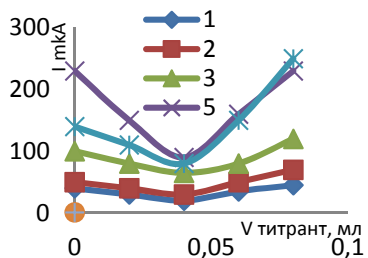


рис.2.3. МАФДА на фоне 0,25 М CH_3COOK в $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.
Напряжение, В: 1 - 0,10; 2-0,20; 3- 0,40; 4 - 0,60; 5 - 0,80.

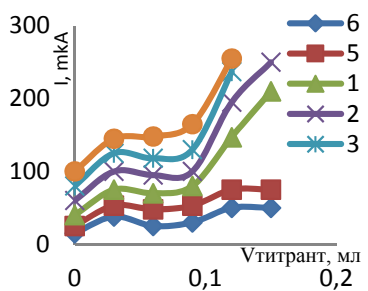


рис.2.5. ДТЗ на фоне 0,20 М LiClO_4 и HClO_4 в $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.
Напряжение, В: 1-0,3; 2-0,4; 3- 0,5; 4-0,6; 5-0,7; 6-0,8.

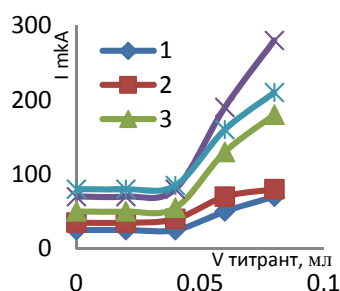


рис.2.2. ТМЧ на фоне 0,25 М CH_3COOK в $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.
Напряжения, В: 1 – 0,25; 2 – 0,45; 3 – 0,65; 4 – 0,85; 5 – 1,05.

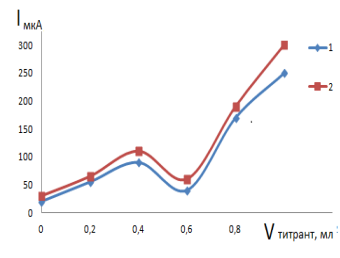


рис.2.4. МАН на фоне 0,20 М по LiClO_4 в ДМФА.
Напряжение, В: 1 - 0,55; 2-0,80.

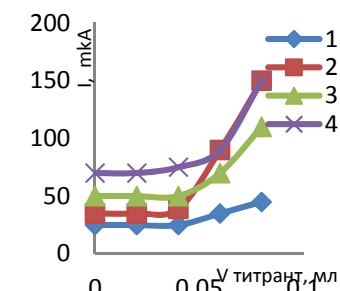


рис.2.6. ДДТКNa на фоне 0,25 М по CH_3COOK в CH_3COOH .
Напряжение, В: 1- 0,3; 2-0,5; 3-0,7; 4-0,9.

Рис. 2. Влияние напряжения на форму кривых титрования Pd(II) растворами

Экспериментальные данные подтвердили идентичность теоретических и экспериментальных кривых титрования (рис. 2.3.) ионов Pd(II), Au(III) и Pt(IV) с МАФДА, где наилучшие по форме кривые наблюдаются на фоне 0,15-0,3 М по ацетату калия. При этом наблюдалась V-образная кривая. Подобная форма кривой объясняется тем, что до т.э. ток возникает за счет одновременного восстановления Pd(II) на катоде и окисления н-пропанола на аноде (первый процесс может протекать с достаточно высокой скоростью при потенциале 0,15 В, а второй - при 0,4 В). За т.э. индикаторный ток обусловлен окислением на аноде МАФДА и одновременным восстановлением кислорода на катоде.

При титровании Pd(II) раствором МАН на фоне 0,20 М по перхлорату лития в ДМФА получается кривая титрования (рис. 2.4.) с плавным закруглением кривой в окрестности т.э. свидетельствующей о несколько меньшей прочности комплексоната Pd(II) в ДМФА по сравнению в ледяной уксусной кислоте.

В водных средах и безводной уксусной кислоте АТ Pd(II) раствором МАФДА имеют совершенно иную форму. Обнаруженный факт объясняется тем, что вода и уксусная кислота в отличие от н-пропанола не окисляются при потенциалах, достаточных для начала окисления МАФДА. Вольтамперное окисление ДТЗ и продуктов реакции на платиновом дисковом микроаноме в н-пропаноле показало, что титрование ионов металлов необходимо проводить при напряжении на электродах: 0,40 В на фоне ацетата калия; 0,50 В на фоне перхлората лития и 0,60 В в смеси 0,20 М перхлората лития и 0,005 М хлорной кислоты (рис. 2.5). Было установлено, что если напряжение на электродах будет на 0,25-0,30 В превышать указанные минимальные значения, то в случае титрования Pt(IV) до т.э. одновременно могут протекать процессы окисления соответствующего дитизоната и восстановления Pt(IV) и тогда вместо V-образной по форме кривой титрования будет получаться амперометрическая кривая более сложной формы $\sqrt{\quad}$, поскольку в этом случае до т.э. будут восстанавливаться Pt(IV) и окисляться его дитизонат, а за т.э. восстанавливаться кислород или ионы водорода и окисляться свободный ДТЗ.

Вольтамперные характеристики ДДТКNa и (ДДТК)₂Pb (рис. 2.6), при комплексообразовании с Pd(II), Au(III) и Pt(IV) на различных фоновых электролитах следует проводить при напряжении не ниже 0,30 В, так чтобы после т.э. одновременно могли протекать процессы окисления свободного реагента на аноде и восстановления кислорода на катоде. Напряжение изменяли в диапазоне 0,3-1,1 В ступенями по 0,2 В. Учитывая это обстоятельство, а также указанные значения $E_{1/2}$ ДДТКNa и (ДДТК)₂Pb, а также начало окисления уксусной кислоты, н-пропанола, ДМФА или ДМСО можно заключить, что АТ катионов, неспособных к восстановлению на платиновом катоде, необходимо проводить при напряжении не менее 0,7 В. При титровании таких катионов как Au(III), достаточно легко

восстанавливающихся уже при нулевом потенциале платинового электрода, напряжение может быть более низким порядка 0,3-0,5 В.

Для повышения электропроводности и воспроизводимости разработанных методик было изучено влияние природы и концентрации фонового электролита, использовав хорошо растворимые в уксусной кислоте, н-пропанол и проявляющие кислотно-основные свойства соли: $\text{LiClO}_4 > \text{LiCl} > \text{LiNO}_3 > \text{CH}_3\text{COOLi} > \text{CH}_3\text{COONH}_4$. (расположены в порядке убывания их кислотных свойств).

Au(III) при использовании РК, растворенной в уксусной кислоте, хорошо титруется на фонах ацетатов калия и аммония (рис. 3.1.), кривые титрования ионов этого металла имеют нормальную восходящую форму с горизонтальной левой и круто восходящей правой ветвями. Эксперименты показали, что титрование ионов металлов раствором ТАА лучше всего протекает на фонах перхлората и нитрата лития (рис. 3.2.), на фонах же ацетатов калия и аммония, проявляющих отчетливо выраженные основные свойства, результаты несколько занижены из-за незначительного сольволиза Pd(II) , Au(III) и Pt(IV) , а также в силу ускорения окисляемости титранта кислородом в основных средах. Кроме того, скорость установления равновесия на нитратном фоне заметно ниже. На хлориде лития получается кривая с почти горизонтальной правой ветвью и сам процесс титрования резко замедляется. Оба эти фактора объясняются тем, что под влиянием высокой концентрации хлорид-ионов образуются довольно прочные комплексы с Pd(II) и Au(III) , кривые восстановления которых сильно смещены в сторону более отрицательных потенциалов.

Таким образом, можно заключить, что наилучшим фоновым электролитом при титровании Pd(II) и Au(III) раствором ТАА является перхлорат лития. Было показано, что при АТ Au(III) раствором ДТЗ в н-пропаноле результаты определений получаются несколько заниженными, но при добавлении к исследуемым растворам хлорной кислоты до концентрации порядка 0,02 М полученные результаты для Au(III) на 2-3 % занижены. В уксуснокислых средах такое занижение было минимальным.

Экспериментальным путем было установлено, что наилучшие по форме кривые титрования получаются в смеси перхлората лития и хлорной кислоты, а хуже всего на ацетате калия вследствие частичного образования вторичных дитизонатных комплексов титруемых металлов.

При АТ ДДТКNa сравнительно лучшие по форме кривые титрования Pd(II) регистрируются в присутствии ацетата калия, а Pt(IV) – на фоне перхлората лития. На остальных же фонах (особенно при титровании палладия) кривые имеют менее четкую форму с большим разбросом точек и дополнительным изломом на левой ветви кривой титрования (рис. 3.3.).

Исследование АТ ионов Pt(IV) , Pd(II) , Au(III) растворами МАФДА, МАН, 4-МОФКМ-ДДТК, ФКМ-ДТЗ в протолитических средах (уксусная кислота, н-пропанол, ДМСО, ДМФА) и их смесях с некоторыми инертными растворителями проводилось для определения комплексообразования. Из

рис. 3.4 видно, что при титровании реагентом МАФДА в присутствии малых содержаний ацетата калия кривые получаются весьма нечеткими с пологими и сильно искривленными в сторону оси объемов правыми ветвями, что объясняется влиянием высокого омического сопротивления титруемого раствора. С увеличением же концентрации фонового электролита правые ветви кривых становятся прямыми на все большем протяжении и более круто наклоненными к оси объемов. Для уксусной кислоты заметное снижение наклона правой ветви наблюдается при более низких концентрациях ацетата калия, чем это имеет место в ее смеси с инертным растворителем. Такое различие объясняется гораздо более высокой электропроводностью титруемых растворов в уксусной кислоте. В уксусной кислоте четкость выражения т.э. начинает существенно уменьшаться лишь при концентрациях ацетата калия, превышающих 0,75-0,85 М. При замене ацетата калия на нитрат лития, проявляющего свойства практически нейтрального электролита в уксусной кислоте, кривые АТ Au(III) лишь незначительно снижают свою четкость, заметно ухудшая свою форму (рис. 3.5.).

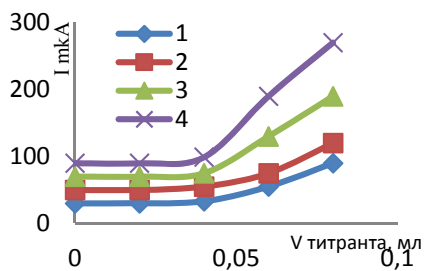


рис.3.1. Кривые титрования Au(III) раствором РК в CH_3COOH ($E=0,70\text{В}$). 1-0,20 М $\text{LiClO}_4+0,005$ М HClO_3 ; 2-0,25 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$; 3-0,20 М LiClO_4 ; 4-0,25 М CH_3COOK .

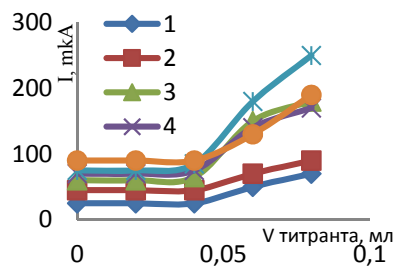


рис.3.2. Кривые титрования Pt(IV) раствором ТАА в $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ на фоне LiClO_4 ($\Delta E=0,65\text{В}$). Концентрация фона, моль/л; 1-0,025; 2-0,05; 3-0,10; 4-0,15; 5-0,20; 6-0,25.

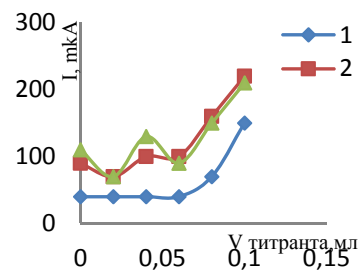


рис.3.3. Кривые титрования Pd(II) раствором ДДТКNa в CH_3COOH ($E=0,80\text{В}$) на фоне 1-0,2 М CH_3COOK ; 2-0,25 М LiNO_3 ; 3-0,20М LiClO_4 .

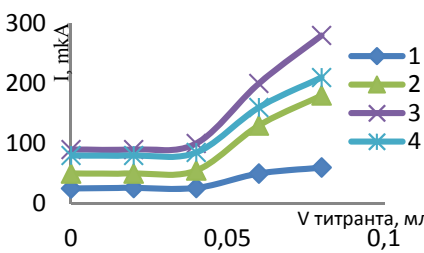


рис.3.4. Кривые титрования Au(III) раствором МАФДА в присутствии CH_3COOK в CH_3COOH ($\Delta E=0,95\text{В}$). Концентрация CH_3COOK , моль/л: 1 - 0,062; 2 - 0,125; 3 - 0,250; 4 - 0,500.

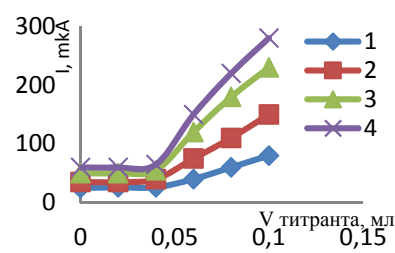


рис.3.5. Кривые титрования Au(III) раствором МАФДА в присутствии LiNO_3 в смеси CH_3COOH и CHCl_3 (1:1). Содержание LiNO_3 , об. %: 1 - 0,031; 2 - 0,062; 3- 0,125; 4 - 0,250.

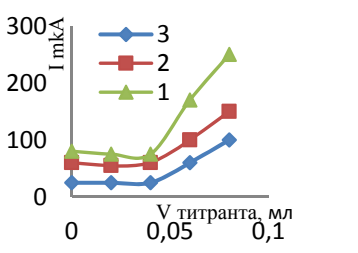


рис.3.6. Кривые титрования Au(III) раствором МАН в ДМСО; ($\Delta E=0,60\text{В}$). 1-0,25 М CH_3COOK ; 2-0,20М LiClO_4 ; 3-0,15 М LiNO_3 ;

Рис. 3. Влияние природы и концентрации фонового электролита

В заключение для получения полной информации о влиянии природы фоновых электролитов на форму кривых и результаты титрования ионов

металлов было проведено определение Au(III) раствором МАН в присутствии ацетата калия, перхлората и нитрата лития в ДМСО (рис. 3.6.), из которого видно, что наилучшие по форме и четкости кривые АТ наблюдаются на фоне ацетата калия.

Статистическую оценку точности разработанных методик подтвердили многократными параллельными повторениями каждого титрования различных количеств ионов исследуемых металлов растворами 4-МОФКМ-ДДТК и ФКМ-ДТЗ в уксусной кислоте, н-пропаноле, ДМСО, ДМФА и их смесях с некоторыми инертными растворителями в присутствии 0,25 М ацетата калия, 0,20 М перхлората лития и 0,15 М нитрата лития при напряжении на индикаторные электроды в диапазоне 0,60-0,90 В. В качестве примера в табл. 1. приведены результаты определения 10-900 мкг Au(III), обработанные методами математической статистики, которые показывают их высокую правильность и воспроизводимость. Относительное стандартное отклонение в большинстве случаев не более 0,055, а погрешность не превосходит 2,0 %.

Таблица 1.

**Результаты АТ различных количеств Au(III) раствором
4-МОФКМ-ДДТК на фонах 0,25 М по ацетату калия
и 0,15 М по нитрату лития в ДМСО ($\Delta E=0,60$ В) ($P=0,95$; $x \pm \Delta X$)**

Природа и концентрация фона, моль/л	Введено Au(III), мкг	Найдено Au(III), мкг	n	S	S _r
Ацетат калия, 0,25	13,32	13,32±0,17	3	0,092	0,007
	64,42	64,31±0,34	4	0,245	0,004
	177,70	176,40±1,53	3	0,62	0,004
	710,80	712,38±1,80	4	1,13	0,002
Нитрат лития, 0,15	10,48	10,34±0,92	4	0,57	0,055
	41,91	41,65±1040	7	0,43	0,010
	167,64	166,28±1,66	4	1,04	0,006
	670,56	166,28±1,66	4	1,74	0,003

Для выявления метрологических характеристик разработанных амперометрических методик определения ионов Pt(IV), Pd(II), Au(III) растворами ТАА, ТМЧ, РК и ДТЗ с точки зрения их селективности было изучено влияние различных комплексообразующих соединений и мешающих анионов на форму кривых и результаты титрования ионов исследованных металлов.

Для изучения влияния анионов как индифферентных по отношению к Au(III), Pd(II), Pt(IV), так и способных образовывать с ними комплексные соединения они вводились в анализируемые растворы в виде солей щелочных металлов и аммония. Условия проведения титрования при изучении влияния комплексообразующих анионов и других соединений были такими же, как и в отсутствие посторонних мешающих ионов.

В качестве примера для получения сравнительных оценок по изучению влияния этого фактора при определении ионов исследованных металлов проведено титрование Pt(IV), Pd(II), Au(III) реагентами, достаточно хорошо титруемых во всех использованных фоновых электролитах. Присутствие

больших количеств сульфат-, фосфат-, сульфит-, ионов не оказывает существенного влияния на результаты определения ионов металлов (табл.2.).

На основании данных (табл.2.), полученных при изучении влияния различных мешающих анионов и некоторых комплексообразующих соединений на форму кривой и результаты АТ Pd(II), Pt(IV), Au(III) в неводных и смешанных средах можно заключить, что для маскирования посторонних мешающих катионов целесообразно использовать анионы щавелевой кислоты для Pd(II), сульфит анионы для Pt(IV), тартрат анионы для Au(III).

С целью установления степени селективности разрабатываемых методик было изучено влияние посторонних катионов. В качестве примера были выбраны катионы, не только обычно встречающиеся с ионами титруемых металлов (Pt(II), Pd(IV), Au(III), Cu(II), Os(IV), Ni(II), Ir(VI) и Fe(II)), а также достаточно хорошо взаимодействующие с серосодержащими реагентами в водных, неводных и смешанных средах.

Таблица 2.

Влияние различных мешающих анионов на результаты амперометрического определения 10 мкг Pt(IV), Pd(II) и Au(III)

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

Природа Me и Re	Посторонний анион; [x]	$\frac{[x]}{[Me]}$	Найдено металла; мкг	n	S	S _r
Pt(IV) 4- МОФКМ- ДДТК	сульфат-	10,0	10,05 ± 0,19	4	0,12	0,012
	фосфат-	5,6	9,97 ± 0,30	4	0,19	0,019
	сульфит-	10,5	10,03 ± 0,11	5	0,10	0,010
	фторид-	10,0	10,01 ± 0,31	5	0,29	0,029
	тартрат-	5,8	9,99 ± 0,33	4	0,21	0,021
	фталат-	8,0	10,10 ± 0,22	5	0,20	0,020
Pd(II) ФКМ-ДТЗ	сульфат-	10,0	10,07 ± 0,26	5	0,24	0,024
	фосфат-	5,7	9,92 ± 0,17	5	0,16	0,016
	сульфит-	10,2	10,13 ± 0,22	5	0,20	0,020
	фторид-	10,0	10,08 ± 0,33	4	0,21	0,021
	тартрат-	10,0	9,91 ± 0,30	4	0,19	0,019
	фталат-	6,5	10,26 ± 0,13	5	0,12	0,012
Au(III) МАФДА	сульфат-	10,0	10,05 ± 0,15	5	0,14	0,014
	фосфат-	5,5	10,08 ± 0,25	4	0,16	0,019
	сульфит-	7,3	9,99 ± 0,32	4	0,23	0,020
	фторид-	10,0	10,03 ± 0,30	4	0,19	0,019
	тартрат-	10,0	10,16 ± 0,32	4	0,13	0,013
	фталат-	2,8	9,97 ± 0,18	5	0,18	0,018

Из катионов при амперометрическом определении Pt(IV), Au(III), Pd(II) раствором ТАА на фоне ацетата калия не мешают практически в любых количествах максимально допустимого молярного отношения постороннего катиона к титруемому (S_r не более 0,035): Fe(III), Zn(II) и Cd(II) – 1-5; Al(III), Th(IV), Sc(III) и РЗЭ – 40-50; Cr(IV), Co(II) и Ni(II) – 5-10; Ag(I), Au(III) и Pt(IV) – не более 1-2, Hg(II) мешает в любых количествах.

При титровании Pd(II) на фоне перхлората лития образуется комплекс, где мешающее влияние Fe(III), Ni(II), Hg(II), Pt(IV) и Au(III) еще более

усиливается (максимально допустимое соотношение молярной концентрации постороннего катиона к Pd(II) снижается в 2 раза). Эксперименты показали, что АТ Pd(II) сильное мешающее влияние оказывают Os(IV) и Ir(IV), а ионы РЗЭ ухудшают четкость кривой титрования и тем самым затрудняют точное установление т.э. На этом же фоне в присутствии хлорид-ионов становится возможным титрование Pd(II) даже в присутствии 150-кратного молярного количества Ag(I).

Селективность АТ исследуемых ионов раствором РК на фоне ацетата калия, перхлората и нитрата лития можно значительно повышать добавлением к титруемому раствору 100-200 кратного молярного количества комплексоната магния в виде 0,05 М раствора, приготовленного в уксусной кислоте. На фоне хлорида лития в этих условиях в 10 мл исследуемого раствора можно достаточно точно оттитровывать 2-1000 мкг Pd(II) или Pt(IV) в присутствии даже 200-кратных молярных количеств Ni(II), Co(II), Bi(III) и 100-кратного Fe(III).

При определении Pt(IV), Pd(II), Au(III) раствором 4-МОФКМ-ДДТЗ титрованию практически не мешают любые количества щелочных и щелочноземельных металлов, 200-300 - кратные молярные содержания Mn(II), Zn(II), Cr(III), Al(III), Bi(III), 500-кратные – РЗЭ, Cd(II) и Ni(II). Hg(II), Pt(IV), Tl(III), Pb(II) и Au(III) не мешают, если их молярные содержания по отношению к Pd(II) не превышены более, чем в 5-10 раз. Медь сильно мешает практически в любых количествах, так как в ее присутствии индикаторный анодный ток становится нестабильным.

Установлено, что определению Pt(IV) не оказывают мешающего влияния (мкг): 1,7–Tl(III), 8–Ir(III), 5,8–Fe(III), 10–Ni(II), 10,5–Co(II), 5,5–Os(IV), 10–Rh(III); определению Pd(II): 30–Os(IV) и Al(III), 50–In(III), 10–Cd(II), 5–Bi(III), Fe(III), Cu(II), Ag(I), Pt(IV), 100–Cr(III). Au(III), Ir(III), Cu(II), Ni(II), Co(II); определению Au(III): 10–Ni(II), 10–Fe(III), 7,3–Mn(III), 10–Co(II), 5,5–Cd(II), 1–Tl(III), 2,8–Re(II) и 7,5–Ag(I), что позволяет предположить о возможности применения разработанных амперометрических методик определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) растворами серосодержащих реагентов и некоторых производных карбоновых кислот к анализу модельных бинарных, тройных и более сложных смесей.

В пятой главе диссертации «**Амперометрическое титрование Pt(IV), Pd(II), Au(III) в сложных смесях**» с целью оценки селективности предлагаемых методик амперометрического определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) серосодержащими реагентами и производными карбоновых кислот была проведена серия экспериментов по анализу модельных бинарных, тройных и более сложных смесей при оптимизированных ранее условиях титрования исследованных металлов в их индивидуальных растворах и сложных искусственных смесях (табл.3.). Ввиду того, что платиновые металлы и золото в природных материалах обычно сопутствуют друг другу, возникла необходимость изучения уровня их распространения в природе с

целью решения важных геохимических, народно-хозяйственных, технических и других задач.

Из полученных данных можно сделать вывод, что при определении Pd(II), Au(III) и Pt(IV) реагентами 4-МОФКМ-ДДТК, ФКМ-ДТЗ во всех случаях найденные количества металлов соответствуют введенным количествам и не выходят за пределы доверительных интервалов, а разработанные амперометрические методики позволяют определять катионы при широком соотношении их концентраций.

Подводя итог анализу различных искусственных бинарных и более сложных смесей металлов можно заключить, что при использовании различных микробюреток, содержащих специфические для индивидуального катиона растворы реагентов, можно со сравнительной точностью, избирательностью и экспрессностью определять несколько катионов в одной анализируемой пробе без их экстракционного отделения от посторонних мешающих катионов и применения маскирующих комплексантов.

Таблица 3.

Результаты амперометрического титрования Pt(IV), Pd(II), Au(III) растворами 4-МОФКМ-ДДТК, ФКМ-ДТЗ в бинарных, тройных и более сложных смесях ($\Delta E=0,65B$) ($P=0,95$; $\bar{x} \pm \Delta X$)

Состав анализируемой смеси, мкг	Найдено Me, мкг	n	S	S _r
4-МОФКМ-ДДТК				
Pd (15,66)+Ag (13,00);	(Pd) 15,51 ± 0,16	4	0,10	0,006
Pd (26,10)+Ru (102,30) +Ru(12,80);	(Pd) 26,50 ± 1,29	5	1,04	0,041
Pd(15,66)+Os(95,10)+Al(53,31)+Cd(221,1);	(Pd) 15,55 ± 0,76	5	0,81	0,089
Pd(15,66)+Os(95,10)+Al(53,31)+ Cd(221,1);	(Pd) 15,55 ± 0,76	5	0,81	0,089
Au (54,97) + Mn (79,32);	(Au) 54,79 ± 0,96	4	0,60	0,011
Au(54,97) + Ni(37,58) + Bi(15,0);	(Au) 55,68 ± 0,88	5	0,31	0,013
Au(54,97) + Th(5,0)+Fe(40,0) + Ni(37,58);	(Au) 55,68 ± 0,88	5	0,31	0,013
ФКМ-ДТЗ				
Pt(7,2)+Ni(18,6);	(Pt) 7,19 ± 0,27	4	0,17	0,024
Pt(10,0)+Bi(20,0)+Zn(45,0);	(Pt) 9,68 ± 0,14	5	0,13	0,013
Pt(15,5)+In(12,0)+Tl(7,0)+Co(36,0);	(Pt) 15,2 ± 0,33	4	0,21	0,014
Pt(20,5)+Fe(34,0)+Cr(60,0)+Th(5,0)+Bi(18,0);	(Pt) 19,87 ± 0,51	5	0,47	0,024
Pd(7,0)+Bi(18,0);	(Pd) 6,92 ± 0,16	5	0,15	0,022
Pd(3,5)+In(15,0)+Th(8,0);	(Pd) 3,46 ± 0,09	5	0,08	0,023
Pd(2,5)+Mn(40,0)+Tl(15,0)+Bi(15,0)+Fe(20,0);	(Pd) 2,55 ± 0,11	5	0,10	0,039
Au(2,4)+ Ni(16,0);	(Au) 2,45 ± 0,10	5	0,09	0,036
Au(8,4)+Zn(50,0) +Bi(20,0);	(Au) 8,28 ± 0,25	4	0,16	0,019
Au(3,5)+In(10,0)+Tl(5,0)+Co(30,0);	(Au) 3,54 ± 0,09	5	0,08	0,023

На основании проведенных экспериментов по оптимизации условий титрования Pt(IV), Pd(II) и Au(III) в их индивидуальном состоянии и для получения оптимальных оценок селективности их титрования в бинарных, тройных и более сложных смесях разработаны методики АТ ионов этих металлов растворами ТАА, РК, ДТЗ, ТМЧ, ДДТКNa, МАФДА, МАН, 4-МОФКМ-ДДТК, ФКМ-ДТЗ в различных промышленных материалах и природных объектах (табл.4.). Основной и определяющей задачей анализа

неорганических материалов с использованием разработанных электрохимических методов является улучшение их метрологических характеристик и аналитических параметров: правильности, селективности, воспроизводимости и расширения диапазона их определения и поэтому можно сделать вывод, что амперометрическое определение Pt(IV), Pd(II) и Au(III) практически возможно и реально, поскольку вполне можно оттитровать исследованные благородные металлы в рудах, сплавах, хвостах, шламах, припоях и других материалах. Во всех случаях относительное стандартное отклонение (S_r) не превышает 0,33, что свидетельствует о правильности и воспроизводимости разработанных амперометрических методик.

Таблица 4.

Результаты АТ Pt(IV), Pd(II) и Au(III) в реальных объектах
($n=5$, $P=0,95$; $\bar{x} \pm \Delta X$)

Объект исследования	По пасп., масс. %	Найдено Ме, масс. %	S	S_r
Изделие ювелирное ЗлСрПдМ	Pd(3,70)	$3,62 \pm 0,18$	0,155	0,043
	Au(37,71)	$37,67 \pm 0,06$	0,054	0,001
Изделие ювелирное ЗлСрПлМ	Pt(7,67)	$7,64 \pm 0,06$	0,055	0,007
	Au(75,24)	$74,82 \pm 1,24$	1,082	0,014
Сплав золото-палладиево-платиновый.	Pt(0,13)	$0,13 \pm 0,01$	0,005	0,037
	Pd(0,72)	$0,73 \pm 0,03$	0,024	0,031
	Au(0,48)	$0,48 \pm 0,01$	0,008	0,018
Руда сульфидно медно-никелевая ВП-2	Pt(0,26)	$0,25 \pm 0,01$	0,008	0,031
	Pd(0,65)	$0,63 \pm 0,04$	0,036	0,056
	Au(0,03)	$0,03 \pm 0,01$	0,004	0,151
Стандартный образец СО-930	Pt(0,29)	$0,28 \pm 0,02$	0,018	0,063
	Pd(0,10)	$0,13 \pm 0,04$	0,036	0,278
	Au(0,03)	$0,04 \pm 0,07$	0,091	0,113
Хвост обогащенный ХО-1	Pt(0,61)	$0,59 \pm 0,02$	0,021	0,069
	Pd(0,22)	$0,25 \pm 0,02$	0,020	0,080
	Au(0,73)	$0,74 \pm 0,05$	0,043	0,048
Штейн ШТ-1	Pt(0,52)	$0,51 \pm 0,13$	0,110	0,215
	Pd(0,17)	$0,15 \pm 0,01$	0,008	0,050
	Au(0,02)	$0,26 \pm 0,03$	0,022	0,078
Шлам медный ШМ-М	Pt(0,92)	$0,90 \pm 0,15$	0,120	0,133
	Pd(2,77)	$2,78 \pm 0,17$	0,160	0,056
	Au(0,21)	$0,19 \pm 0,06$	0,048	0,261
Шлам никелевый ШМ-Н	Pt(0,42)	$0,43 \pm 0,02$	0,014	0,032
	Pd(1,67)	$0,68 \pm 0,015$	0,019	0,011
	Au(0,06)	$0,07 \pm 0,01$	0,004	0,075
Концентрат платиновый КП-2	Pt(1,77)	$0,76 \pm 0,01$	0,006	0,003
	Pd(9,34)	$9,36 \pm 0,03$	0,023	0,002
	Au(0,30)	$0,29 \pm 0,01$	0,018	0,067
Концентрат никелевый КН-1	Pt(0,86)	$0,87 \pm 0,01$	0,08	0,010
	Pd(0,30)	$0,32 \pm 0,02$	0,043	0,071
	Au(0,08)	$0,07 \pm 0,005$	0,004	0,052

Валидацию разработанных амперометрических методик определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) приводили для установления аналитических

требований и подтверждения соответствия разработанной методики с целью оценки её рабочих характеристик.

Таблица 5.

Сравнительные данные метрологических характеристик определения Pt(IV), Pd(II), Au(III) другими независимыми методами

Метод определения	Объект анализа	Me	Фон	C _n , мкг	S _r	Мин
Атомная абсорбция	Золото содерж. руды	Au	-	0,05	0,128	120
Спектрофотометрические	Руды Модельные смеси	Pt	-	0,01	0,117	300
		Pd	Ацет. буфер	0,20	0,248	20
		Au	0,06 М HCl	0,48	0,017	45
Сорбционное концентрирование	Минеральное сырье	Pt	-	0,02	0,301	60
		Pd	-	0,03	0,309	60
		Au	-	0,03	0,246	60
Сорбционная фотометрия	Модельные смеси	Pt	-	0,04	0,290	90
		Pd	-	0,02	0,283	90
		Au	-	0,02	0,239	90
Амперометрический	Катализаторы Шламы Стандартные образцы	Pt	HCl	4	0,092	5
		Pd	HCl	10,0	0,042	50
		Au	HCl	25	0,134	20
Сорбционно- люминесценция	Ювелирные сплавы	Pt	0.2 М H ₃ BO ₃	25	0,100	30
		Pd	0.2 М H ₃ BO ₃	30	0,085	30
		Au	HCl+HBr	80	0,002	30
Полярографический	Модельные смеси	Au	LiClO ₄	60	0,003	35
АЭС -ИСП	Сульфидные руды	Au	LiClO ₄ + KI	150	0,015	25
Инверсионно- вольтамперметри- ческая	Модельные смеси	Pt	-	0,8	0,063	18
		Pd	-	0,6	0,097	20
		Au	0,2 М H ₂ SO ₄	0,30	0,052	7
Вольтамперметрия	Модельные смеси	Pt	HCl	0,89	0,089	60
		Au	2 М HCl + 0,1 М KCNS	0,21	0,025	45
Кулонометрический	Pt-Pd сплавы	Pt	1,0 М NaCl	0,04	0,258	60
Гравиметрический	Сплавы ЗлPdПл	Pt	Zn	9	0,25	180
		Pd	ДМГО	29	0,30	180
		Au	NaNO ₂	59	0,25	180
Потенциометрическое титрование	Стандартные образцы	Pd	ДДТКNa	10	0,02	30

Внутрилабораторный анализ АТ Pt(IV), Pd(II) и Au(III) растворами серосодержащих реагентов и производными карбоновых кислот в природных и техногенных объектах сравнен с полученными нами данными ИВ метода анализа, где метрологические параметры показали, что: относительное

стандартное отклонение (S_r) не превышает 0,29; нижняя граница определяемых содержаний для Pt(IV)- $8 \cdot 10^{-6}$ - $2 \cdot 10^{-5}$, Pd(II) - $5 \cdot 10^{-5}$ - $4,6 \cdot 10^{-4}$, Au(III) - $10 \cdot 10^{-6}$ - $5,2 \cdot 10^{-5}$ (%); расхождения между результатами в параллельных определениях проб удовлетворительны и не превышают 12-18%; сходимостъ составляет 8-12%; погрешность не превосходит 2,0 %; показатель воспроизводимости 90-96%; контроль точности для Pt(IV)-29, Pd(II)-19, Au(III) - 26%. При помощи валидационной оценки установлено, что разработанные методики амперометрического определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) являются правильными, прецизионными, специфичными и линейными в аналитической области. Однако, воспроизводимостъ метода ИВ превосходит метод АТ по пределу обнаружения, но уступает по экспрессности. Сравнение распределения дисперсий результатов анализа проб, полученных двумя методами, при помощи F-критерия Фишера и t-распределения Стьюдента свидетельствует ($F_{\text{эксп}} < F_{\text{табл}}$, $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$) об одинаковой воспроизводимости методов ИВА с АТ. Расхождение между средними двух серий незначительно и результаты анализов, полученных двумя независимыми методами можно объединить и рассматривать как одну выборочную совокупность.

Для установления правильности предлагаемых амперометрических методик определения ионов благородных металлов растворами ТАА, РК, ДТЗ, ТМЧ, ДДТКNa, МАФДА, МАН, 4-МОФКМ-ДДТК, ФКМ-ДТЗ и с целью оценки степени надежности и достоверности полученных результатов были сравнены некоторые метрологические характеристики и аналитические параметры разработанных амперометрических методик с полученными другими методами (табл.5).

Таким образом, применение метода АТ Pt(IV), Pd(II) и Au(III) растворами ТАА, РК, ДТЗ, ТМЧ, ДДТКNa, МАФДА, МАН, 4-МОФКМ-ДДТК, ФКМ-ДТЗ позволяет достаточно быстро и весьма точно решать задачу определения исследованных элементов в самых разнообразных и сложных по составу материалах металлургических производств, хвостах, стандартных образцах, ювелирных изделиях и других объектах. При содержаниях Pt(IV), Pd(II) и Au(III) в микро- и следовых количествах АТ можно считать одним из перспективных методов их определения в неорганических материалах, особенно в тех случаях, когда нормируются их микросодержания.

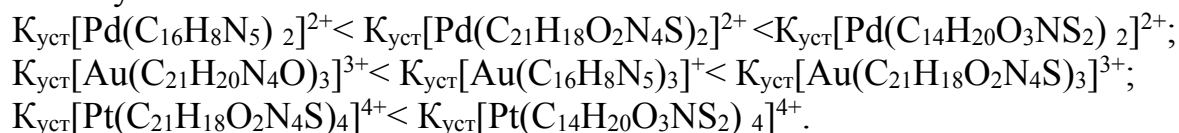
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведены систематические исследования амперометрического определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) и синтезированные реагенты МАФДА, МАН, 4-МОФКМ-ДДТК, ФКМ-ДТЗ рекомендованы в качестве аналитических титрантов.

2. Установлено, что процесс электроокисления одной молекулы ТАА, РК, ДТЗ, ТМЧ, ДДТКNa, МАФДА, МАН, 4-МОФКМ-ДДТК, ФКМ-ДТЗ на платиновом дисковом микроаноде во всех изученных средах необратим и

сопровождается отдачей одного электрона для ТАА, ДДТКNa, ТМЧ, 4-МОФКМ-ДДТК, ФКМ-ДТЗ, МАН, МАФДА; двух электронов для ДТЗ и РК, что подтверждено квантово-химическими расчетами.

3. Впервые изучены механизмы комплексообразования Pt(II), Pd(II), Au(III) с реагентами МАФДА, МАН, 4-МОФКМ-ДДТК, ФКМ-ДТЗ методом амперометрического титрования и приведен ряд возрастания значения константы устойчивости:



4. Создана возможность получения правильных и воспроизводимых результатов диффузионного тока электроокисления органических реагентов в различных по природе фонового электролита и буферной смеси с концентрацией $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л при смещении в область более положительных значений потенциала полуволны ($E_{1/2}$).

5. Сопоставляя результаты проведенного исследования показано, что амперометрическое титрование Pt(II), Pd(II), Au(III) протекает во всех исследованных средах и при этом по скорости титрования растворители можно расположить в ряд: $CH_3COOH > C_3H_7OH > ДМСО (ДМФА) > H_2O$ также по индикации конечной точки титрования: $C_3H_7OH > H_2O > ДМСО (ДМФА) > CH_3COOH$. По избирательности в зависимости от состава объекта анализа рекомендован ряд: МАФДА (CH_3COOH) $>$ МОФКМ-ДДТК-4 (CH_3COOH) $>$ ФКМ-ДТЗ ($n-C_3H_7OH$) $>$ МАН (ДМСО).

6. Рекомендованы амперометрические методики определения с нижними границами определяемых концентраций на уровне микрограммовых и следовых количеств (Pt-8, Pd-5 и Au-10 мкг в 10 мл), позволившие проводить анализ стандартных образцов, сплавов, руд, минералов и промышленных материалов.

7. Показана конкурентоспособность разработанных амперометрических методик определения Pt(IV), Pd(II) и Au(III) растворами серосодержащих реагентов и производными карбоновых кислот, сравнением их результатов с таковыми, полученными другими независимыми и аттестованными методами, где амперометрическое титрование по некоторым метрологическим параметрам и аналитическим характеристикам превосходит таковые.

8. Для селективного определения ионов Pt(IV), Pd(II) и Au(III) амперометрические методы апробированы и внедрены в лаборатории СП-АО «Электрохимзавод», АО «Навоiazот» и ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод».

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

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

YAKHSHIEVA ZUKHRA

**APPLICATION OF SULPHUR –CONTAINING REAGENTS AND SOME
DERIVATIVES OF CARBONIC ACIDS IN AMPEROMETRICAL
DETERMINATION OF Pt(IV), Pd(II) AND Au(III) IN NATURAL
AND TECHNOGENICAL OBJECTS**

02.00.02 – Analytical chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT
FOR THE DOCTOR OF CHEMICAL SCIENCES (DSc)**

Tashkent – 2018

The title of the doctoral dissertation (DSc) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2017.3.DSc /K37.

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 ik-kimyo.nuu.uz. and on the website of «ZiyoNET» information-educational portal www.ziynet.uz.

Scientific supervisor:	Smanova Zulaykxo, Doctor of Chemical Sciences, professor.
Official opponents:	Abdurakhmanov Ergashboy, Doctor of Chemical Sciences, professor. Dostmagambetova Saule, Doctor of Chemical Sciences, professor. Shabilalov Azad, Doctor of Chemical Sciences, professor.
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 Universityi 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 Universityi 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 award of scientific degrees,
Doctor of Chemical Science.

A. Nasimov,
Deputy Chairman of Scientific Seminar
Council for awarding the scientific degrees,
Doctor of Technical Science, Professor.

INTRODUCTION (abstract of doctoral (DSc) dissertation)

The aim of the research work is using sulphur –containing reagents and some derivatives of carbonic acids for amperometrical titration of Pt(IV) , Pd(II) and Au(III) and also elaboration on their base and choose of rational methods of determination of noble metals in natural and technogenic objects.

The objects of the research work different types of minerals, ores, sorts of industrial enterprises and manufactures and also standard samples of steels, colour metallurgy and other materials.

The scientific novelties of the research work are as follows:

for the first time the elektrochemikcal nature of electrooxidation of N-methylanabazin- α -azo- β -naphtol, 4-(2-N-methylanabazinazo)-*M*-phenylamine, 4-methoxyphenylcarboxymethyldiethyldi-thiocarbomate, phenylbenzboxyphenylcarboxy methyldiethyldithiocarbomate and their metallo-complexes with ions of Pt(IV), Pd(II) and Au(III) has been found;

nature of registered anodic current was indentified and number of electrons taking part in electro-oxidation of one molecule of depolyarizator was determined and possibility of following it's using as specificale and suitable analytical titrants on ions of investigated noble metals was proved;

conditions of amperometrical titration of Pt(IV) , Pd(II) and Au(III) in their individual solutions, binary, ternary and more complex mixtures by solutions of organic sulphur- and nitrogen–containing reagents have been optimized;

for the first time volt-amperometrical charakteristiks of electro-oxydation of N-methylanabazin- α -azo- β -naphtol; 4-(2-N-methylanabazinazo)-*M*-phenylamine; 4-methoxyphenylcarboxymethyldiethyldi-thiocarbomate, phenylcarboxymethylythiocarbomate, phenylbenzboxymethiocarbomate were determined;

for the first time methods of amperometrical determination of ions Pt(IV), Pd(II) and Au(III) by thionalid, thiourea, diphenylthiocarbomate, diethyldithiocarbomate of solium, N-methylanabazin- α -azo- β -naphtol, 4-(2-N-methylanabazinazo)-*M*-phenylamine, 4-methoxyphenylcarboxymethyldiethyldi-thiocarbomate, phenylbenzboxyphenylcarboxy methyldiethyldithiocarbomate in number of real natural and technogenic objects have been used.

Implementation of research results. On the base of results realization of amperometrical methods of determination of microquantitis of Pt(IV), Pd(II), Au(III) by sulphur-containing reagents and some derivatives of carbonic acids was carried out:

an analical metods of determination of ferrum ions on invention of Agency by intellectual property of Republic Uzbekistan (№ IAP 05417. 2012 year). In result method of determination of ferrum ions accompaining to noble metals by reagent 2-nitrozo-5-metoxi-phenol at analysis of sawage has been elaborated;

elaborated methods of analysis of microquantities ions of metals in sewage were used in practice of AO “Navoiazot” (certificate of AO «Navoiazot» № 03/3127 from 21.04.2015 year). Results of investigations have shown a possibility of using of synthesized reagents as analytical titrants at analysis of palladium in sewage;

determination of ions Pd(II) by electrochemical method was introduced on the processing enterprise AO «Electrochimfabrik» (certificate AO «Electrochimfabrik» № 266 from 03.11.2016 year). Results of elaborated method have allowed to determine ions of noble metals by synthesised organical reagents in wide ranges;

results of validation of amperometrical method by inversion voltamperometry were introduced in practice of analytical laboratory OOO «Mubarek gaz-processing fabrik» (certificate «Mubarek gaz-processing fabrik» № 634 from 31.05. 20118 year). Elaborated methods have allowed determining of microquantities of palladium in natural and technological objects;

methods of amperometrical determination of Pd(II) and Au(III) by inorganic chemical reagents are introduced in practice of analytical laboratory OOO «Mubarek gaz-processing fabrik» (certificate «Mubarek gaz-processing fabrik» № 635 from 31.05,20118 years). Elaborated express methods have allowed to determine by synthetic reagents ions of aurum and palladium in composition of industrial waters with limit of discovering on the higher order;

methods of amperometrical titration of ions of noble metals was used in project F-3-142 of 2007-2011 year «Aimed synthesis of new biological active components on the base of aromatic and heterocyclic compounds; investigation of their complexo-formation ability, microbical and growth-stimulated activity» (certificate of Agency by science and technology № FTK – 03- 13/134 from 08.02.2017 year). In results of electro-chemical investigations of complexes of Pt(II) ions by aromatic heterocyclic compounds the possibility of application of amperometrical titration of noble metals in optimizing conditions has been shown.

The structure and volume of the dissertation. The thesis consisted from introduction, five chapters, conclusion, list of used literature and supplement. Volume of dissertation is 195 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАРИ РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part 1)

1. Яхшиева З.З. Гибридное экстракционно-амперометрическое определение золота (III) раствором тиоацетамида. // Узбек. химич. журн. - 2011. - № 1. - С. 36-39. (02.00.00, №6).

2. Яхшиева З.З., Жураева Л.К., Мирзаев М.М. Гибридное экстракционно-амперометрическое определение платины (IV), палладия (II) и золота (III) в реальных объектах. // Узбек.химич. журн. - 2011. - Спец. выпуск. - С. 18-20. (02.00.00, №6).

3. Геворгян А.М., Яхшиева З.З., Алламбергенов Б.А. Гибридное экстракционно-амперометрическое определение палладия тиоацетамидом. // Узбек.химич. журн. - 2011.- № 3. - С. 37-39. (02.00.00, №6).

4. Геворгян А.М., Яхшиева З.З. Использование тиоацетамида в его различных таутомерных формах при комплексообразовании с Pt (IV), Pd (II) и Au (III). // Химия и химическая технология. Ташкент. - 2012. - №1. - С. 48-49. (02.00.00, №3).

5. Яхшиева З.З., Жураева Л.К., Рахимбердиева Г.У. Некоторые аспекты применимости тиомочевины при амперометрическом титровании платины. // Химия и химическая технология. Ташкент. -2012. - №4. - С. 72-73. (02.00.00, №3).

6. Yakhshieva Z. Amperometric determination of some metals sulfur-containing organic reagents in non-aqueous, and mixed aqueous media. // Austrian Journal of Technical and Natural Science. Austria. - 2015. - № 5-6. -P. 151-154. (02.00.00, №2).

7. Яхшиева З.З., Яхшиева М.Ш., Эшонкулов Э.А. Оптимизация условий титрования золота раствором амида изотиоугольной кислоты. // Вестник НУУз. -2015.-№ 3/2. - С. 266-270. (02.00.00, №12).

8. Яхшиева З.З. Условия амперометрического титрования иона Ag(I) серосодержащими реагентами.//Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. -2016. -№4(22). (02.00.00, №2).

9. Яхшиева З.З. Амперометрическое титрование ионов Pd(II) растворами ДДТКNa и (ДДТК)₂Pb. // Вестник НУУз. -2016. -№1.-С.310-312. (02.00.00, №12).

10. Яхшиева З.З. Разработка амперометрических методов определения ионов Pt(IV), Pd(II) и Au(III) серосодержащими реагентами. // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. -2016. -№ 8 (26). (02.00.00, №2).

11. Яхшиева З.З. Парпиев Н.А. Вольтамперометрическое поведение тиоацетамида и его металлокомплексов. // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. -2016. -№6. -С. 61-63. (02.00.00, №8)

12. Яхшиева З.З., Жалилов М.Ж. Аспекты применимости амперометрического титрования ионов Pd(II) серосодержащими реагентами // Научный вестник АНГУ. – 2016. - № 4 - С.24-27. (02.00.00, №13)

13. Яхшиева З.З. Натрий диэтилдитиокарбамат эритмаси иштирокида Ni(II) ни сувли, аралаш ва сувсиз мухитда амперометрик титрлаш. // Научный вестник СамГУ. -2016. -№5 (99). -С. 73-76. (02.00.00, №9)

14. Yakhshieva Z., Smanova Z., Khaydarov I., Mirzahmedov R. Amperometrical determination of palladium ions by organical azoreagents. // Austrian Journal of Technical and Natural Science. Austria. - 2017. - № 1-2. –P. 187-190. (02.00.00, №2).

15. Яхшиева З.З., Хайдаров И.Н., Сманова З.А. Использование азореагента при амперометрическом определении ионов палладия // Вестник НУУз. – 2017. - № 3/1 - С.450-452. (02.00.00, №12)

16. Яхшиева З.З., Сманова З.А. Гибридное экстракционно-амперометрическое определение золота(III) в природных объектах// Хим. Пром. – 2017. Т. XCIV. - № 5. - С.259-264. (02.00.00, №21)

II бўлим (II часть; II part)

17. Яхшиева З.З., Геворгян А.М. Амперометрия в анализе объектов окружающей среды. // Монография. Джизак. – 2014. - 138 с.

18. Геворгян А.М., Яхшиева З.З., Муминова Н.И., Яхшиева Х.Ш. Амперометрическое титрование металлов в водных, смешанных и неводных средах. // Горный вестник Узбекистана. -2014. - №1 (56). -С.78-81.

19. Геворгян А.М., Яхшиева З.З., Жураева Л.К. Влияние посторонних сопутствующих катионов на амперометрическое титрование золота (III) раствором тиомочевины. // IV конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». Иваново.- 2011. - С.57-58.

20. Геворгян А.М., Яхшиева З.З., Жураева Л.К., Рахимбердиева Г.У. Определение числа электронов, отдаваемых при электроокислении одной молекулы тиомочевины. // Республиканская научно-практическая конференция с международным участием «Зеленая химия» - в интересах устойчивого развития. Самарканд. - 2012. - С. 402-404.

21. Yaxshiyeva Z.Z., Yaxshiyeva M., Eshonkulov E. Amperometric titration of determination of the correlation coefficients. // The Advanced Science Journal. USA. -2014. - №10. -P.52-54.

22. Геворгян А.М., Яхшиева З.З., Хамидова Х.М., Яхшиева М.Ш. Влияние величин напряжения на форму кривых и результаты титрования Pd(IV) в водных, смешанных и неводных средах. // IV Республика илмий-амалий анжумани Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари. Термиз. - 2014. -Б. 21-22.

23. Yaxshiyeva Z., Yaxshiyeva M., Alimkulov S., Pirnazarova S., Jumartova U. Hybrid extraction-amperometric determination of Pd(II), Bi(III) and by solution of tioaceta-mide in water, mixed and non-water mediums. // Young scientist . USA. -2015. -№2. -P. 3-6.

24. Яхшиева З.З., Яхшиева Х.Ш., Юлдашева Ш., Урушбаева Д. Экстракционно - амперометрическое определение Pd(II) в водной, смешанной и неводной среде. // Актуальные проблемы современной науки. Россия. -2015. -№3, -С.250-252.

25. Яхшиева З.З., Пирназарова С., Хамидова Х. Гибридно-экстракционно-амперометрическое определение Cu(II), Bi(III), Pd(II) раствором тиацетамида. // Горный вестник Узбекистана. -2015. -2 № 61. - С.79-82.

26. Яхшиева З.З., Уришбоева Д.Ж. Титрование Au(III) раствором ДДТКNa в водной, смешанной и неводной среде. // Инновации в современном мире. №1(44) часть 1. XLV международная научно-практическая конференция. Москва. -2016. -С.11-16

27. Yakhshieva Z., Kutlimuratova N. Hybrid extraction-amperometric determination of Cu (II) by solution in water, mixed and nonwater mediums. // X International Scientific and Practical Conference «International Scientific Review of the Problems and Prospects of Modern Science and Education» Boston. USA. -2016. № 2 (12). -P. 20-22.

28. Яхшиева З.З. Применение серосодержащих реагентов для амперометрического определения ионов благородных металлов. // «Ўзбекистонда табиий бирикмалар кимёсининг ривожига ва келажига» Республика илмий-амалий анжумани. Тошкент. - 2016. -348 б.

29. Яхшиева З.З. Аспекты применимости амперометрического титрования некоторых благородных металлов тиацетамидом. // «Кимё саноати ва тараққиётининг хозирги замон муаммолари ва ечимлари» Республика илмий-амалий анжумани. Навои. - 2016. -187 б.

30. Яхшиева З.З. Определение ионов благородных металлов в водной, смешанной и неводной средах. // «Табиий бирикмалар асосидаги ресурс тежамкор усуллар». Республика илмий-амалий анжумани. Гулистон. -2016. -163 б.

31. Яхшиева З.З. Оптимизация условий амперометрического определения ионов платины, палладия и золота раствором тиацетамида. // Монография. Россия. Пенза. МЦНС «Наука и Просвещение». -2016. -С.154-165.

32. Яхшиева З.З. Применение производных карбоновых кислот для амперометрического титрования Pt(IV), Pd(II), Au(III). // «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари». V Республика илмий-амалий анжумани. Термиз. - 2017. – Б. 433-444.

33. Яхшиева З.З. Определение Pt(IV), Pd(II), Au(III) азосоединениями в реальных природных и промышленных материалах. // «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари». V Республика илмий-амалий анжумани. Термиз. - 2017. – Б. 69-70.

34. Яхшиева З.З., Гафурова Д.А., Сманова З.А. Аналитические возможности извлечения Au(III). // «Кимё саноатида инноватцион

технологиялар ва уларни ривожлантириш истиқболлари». Республика илмий-амалий анжумани. Урганч. - 2017. – 184 б.

35. Яхшиева З.З., Рахимов С.Б., Сманова З.А. Возможность использования азореагентов в амперометрии. // «Кон-металлургия мажмуаси: ютуқлари, муаммолар ва ривожлантиришнинг замонавий истиқболлари». IX Ҳалқаро илмий-техникавий анжуман. Навои. - 2017. – 389 б.

36. Яхшиева З.З., Ёдгоров Ч.Г., Чориев А.У., Рахимов С.Б. Определение ионов палладия органическими реагентами. // III съезд Аналитиков России. – 2017. – 347 с.

37. Яхшиева З.З., Янгибаев А.Э., Яхшиева Х.Ш., Гаппаров Д.Д. Использование азореагента при определении ионов некоторых благородных металлов. // III съезд Аналитиков России. – 2017. – 469 с.

38. Яхшиева З.З., Жумартова У.У. Титрование ионов Pt(IV), Pd(II), Au(III) растворами ДДТКNa и (ДДТК)₂Pb в неводной среде. // «Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиш истиқболлари». Республика илмий-амалий анжумани. Тошкент. - 2018. – Б. 50.

39. Яхшиева З.З., Сманова З.А., Мадатов У.А., Жумартова У.У. Электрохимические методы определения ионов металлов растворами МАН и МАФДА в уксусной кислоте. // «Нефть ва газ комплексида бурғилаш, қазиб олиш жараёнларининг замонавий технологиялари. Карши. - 2018. – Б. 265.

40. Яхшиева З.З., Сманова З.А., Абдуллаева М.Э. Применение алкиламинов в определении экотоксикантов. // Республиканская научно-практическая конференция с международным участием «перспективы применения природных соединений в сельском хозяйстве». Гулистан. - 2018. - С. 139.

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журнали таҳририяида таҳрирдан ўтказилиб,
ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлар ўзаро мувофиқлаштирилди.

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитура рақамли босма усулида босилди.
Шартли босма табоғи: 3,75. Адади 100. Буюртма №18.
«Тошкент кимё-технология институти» босмаҳонасида чоп этилди.
100011, Тошкент, Навоий кўчаси, 32-уй.