

**SHAROF RASHIDOV NOMIDAGI SAMARQAND DAVLAT
UNIVERSITETI HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
PhD.03/30.12.2019.K.02.05 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

JIZZAX DAVLAT PEDAGOGIKA UNIVERSITETI

KALANOV RUSTAM MAMADIYOROVICH

**RUDA KONSENTRATI TARKIBIDAN Bi (III) VA Sb (III) IONLARINI
DIETILTIOKARBAMAT TUZLARI ERITMALARI BILAN
ANIQLASHNING VOLTAMPEROMETRIK USULLARINI ISHLAB
CHIQISH**

02.00.02 – Analitik kimyo

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

Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi avtoreferati mundarijasi

Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)

Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Kalanov Rustam Mamadiyorovich

Ruda konsentrati tarkibidan Bi (III) va Sb (III) ionlarini dietiltiokarbamat tuzlari eritmalari bilan aniqlashning voltamperometrik usullarini ishlab chiqish..... 3

Каланов Рустам Мамадиёрович

Разработка вольтамперометрических методов определения ионов Bi(III) и Sb(III) из рудного концентрата растворами солей диэтилтиокарбамата..... 21

Kalanov Rustam Mamadiyorovich

Development of voltammetric methods for the determination of Bi (III) and Sb (III) ions from the ore concentrate with solutions of diethylthiocarbamate salts ... 39

E‘lon qilingan ishlar ro‘yxati

Список опубликованных работ

List of published works 43

**SHAROF RASHIDOV NOMIDAGI SAMARQAND DAVLAT
UNIVERSITETI HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
PhD.03/30.12.2019.K.02.05 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

JIZZAX DAVLAT PEDAGOGIKA UNIVERSITETI

KALANOV RUSTAM MAMADIYOROVICH

**RUDA KONSENTRATI TARKIBIDAN Bi (III) VA Sb (III) IONLARINI
DIETILTIOKARBAMAT TUZLARI ERITMALARI BILAN
ANIQLASHNING VOLTAMPEROMETRIK USULLARINI ISHLAB
CHIQISH**

02.00.02 – Analitik kimyo

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

Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2023.4.PhD/K685 raqami bilan ro'yxatga olingan.

Dissertatsiya ishi Abdulla Qodiriy nomidagi Jizzax davlat pedagogika universitetida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezyume) Ilmiy kengash veb-sahifasida (www.samdu.uz) va «Ziyonet» axborot-ta'lim portalida (www.ziyonet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar:

Yaxshiyeva Zuhra Ziyatovna
kimyo fanlari doktori, professor

Rasmiy opponentlar:

Abduraxmanov Ergashboy
kimyo fanlari doktori, professor

Rahmatov Xudoyor Boboniyozovich
kimyo fanlari nomzodi, professor

Yetakchi tashkilot:

Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universiteti

Dissertatsiya himoyasi Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti huzuridagi ilmiy darajalar beruvchi PhD.03/30.12.2019.K.02.05 raqamli Ilmiy kengashning 2025-yil "28" iyun soat 10:00 dagi yig'ilishida bo'lib o'tadi. (Manzil: 140104, Samarqand shahri, Universitet xiyoboni, 15-uy. Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti, Biokimyo instituti, Kimyo binosi. Tel.: (+99866) 239-12-47, faks: (0366) 239-11-40.e-mail: devonxona@samdu.uz).

Dissertatsiya bilan Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universitetining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (54 raqam bilan ro'yxatga olingan). (Manzil: 140104. Samarqand shahri Universitet xiyoboni, 15-uy. Tel: (+99866) 239-11-51.

Dissertatsiya avtoreferati 2025-yil "17" iyun kuni tarqatildi.
(2025-yil "17" iyun dagi 4 -raqamli reyestr bayonnomasi).



A.M. Nasimov
Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy kengash raisi, t.f.d., professor

J.R. Uzoqov
Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash kotibi, PhD

E.A. Abduraxmonov
Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash qoshidagi Ilmiy seminar raisi, k.f.d., professor

KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati: Dunyoda kimyo sanoati, tibbiyot, elektroenergetika va xalq xo'jaligi turli tarmoqlarining jadal rivojlanishi surma va vismut metallarining mikrokonsentratsiyasini aniqlashning ekspress usullarini ishlab chiqish zaruratining ortib borishiga olib keladi. Tibbiyotda vismut birikmalari og'riq qoldiruvchi, diareyaga va oshqozon-ichak dispepsiyasini davolashda, surma leyshmanioz va ba'zi gelmintozni davolashda qo'llanadi. Yuqori toza vismut yadroviy sanoat reaktorlarida issiqlik tashuvchisi yoki sovutish suvi sifatida va atom parchalanish qurilmalarini himoya qilish uchun material sifatida ishlatiladi. Vismut va surmadan tayyorlangan yarim o'tkazgich komponentlari konditsionerlar, muzlatgichlarni yig'ish uchun tengsiz hisoblanadi. Shu sababli, surma va vismut mikromiqdorlarini aniqlashning sezgirliigi va tanlab ta'sir etuvchanligi yuqori bo'lgan, tezkor usullarini yaratish amaliy ahamiyat kasb etadi.

Jahonda surma va vismut ionlarini aniqlashda turli xil funksional guruhlar saqlagan organik reagentlarni qo'llash asosida tanlab ta'sir etuvchanligini va sezgirliigini oshirish maqsadida induktiv bog'langan mass-spektroskopiya, rentgen flyuoesent va atom absorsion usullari bo'yicha ilmiy izlanishlar olib borilmoqda. Bu borada, Sb(III) va Bi(III) ionlarini aniqlashning xatoligi kam bo'lgan elektrokimyoviy usullarini ishlab chiqish va modifikatsiyalangan elektrodnlarni qo'llash orqali sezgirliigini va tanlab ta'sir etuvchanligini oshirish, elektrodda boradigan elektrod jarayonlarini o'rganishra alohida e'tibor berilmoqda.

Respublikamizda ruda konsentratlari tarkibidagi Sb(III) va Bi(III) ionlarini inversion-voltamperometrik usulda modifikatsiyalangan elektrodnlarni qo'llash asosida arzon, tezkor va tanlab ta'sir etuvchanligi yuqori bo'lgan uslublarni ishlab chiqishga alohida e'tibor qaratilmoqda. Olib borilayotgan dasturiy chora-tadbirlar asosida mazkur yo'nalishda ma'lum yutuqlarga erishilmoqda, ayniqsa, ruda konsentratlar tarkibidagi Sb(III) va Bi(III) ionlarini sifat va miqdoriy aniqlash bo'yicha keng qamrovli ishlar, xususan, sanoat konsentratlarida Sb(III) va Bi(III) ionlarini sifat va miqdor jihatdan aniqlash bo'yicha jadal izlanishlar olib borilmoqda. 2022-2026 yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasida¹ "Atrof-muhitning ifloslanish darajasini baholash, atrof-muhit monitoringi, ifloslanish darajasini bashorat qilish mexanizmlarini takomillashtirish, davlat ekologik nazoratining uzluksiz axborot ta'minotini ta'minlash, ifloslanish manbalarining holati va atrof-muhitga ta'siri monitoringi" vazifasi belgilangan. Shu munosabat bilan metall ionlarining mikrokonsentratsiyalarini yuqori selektivlikka ega organik reagentlar bilan inversion voltamperometrik usulda ajratib olish katta ahamiyatga ega.

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi PF-60-sonli "2022-2026-yillarga mo'ljallangan yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida" gi farmonida "Milliy iqtisodiyot barqarorligini ta'minlash va yalpi ichki mahsulotda sanoat ulushini oshirishga qaratilgan sanoat siyosatini davom

¹ O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2020-yil 29-oktabrdagi "Ilm-fanni 2030-yilgacha rivojlantirish konsepsiyasini tasdiqlash to'g'risida"gi PF-6097-son Farmoni

ettirib, sanoat mahsulotlarini ishlab chiqarish hajmini oshirish” va 2021-yil 13-fevraldagi PQ-4992-sonli “Kimyo sanoati korxonalarini yanada isloh qilish va moliyaviy sog‘lomlashtirish, yuqori qo‘shilgan qiymatli kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarishni rivojlantirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”gi qarori hamda, mazkur faoliyatga tegishli boshqa me‘yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishga ushbu dissertatsiya tadqiqoti muayyan darajada xizmat qiladi.

Tadqiqotning respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo‘nalishlariga mosligi: Mazkur tadqiqot respublika fan va texnologiyalar rivojlantirishning VII “Kimyo, kimyoviy texnologiyalar va nanotexnologiyalar” ustuvor yo‘nalishlariga muvofiq holda bajarilgan.

Muammoni o‘rganilganlik darajasi. Dunyoning yetakchi ilmiy markazlarida Sb(III) va Bi(III) ionlarini aniqlash bo‘yicha ishlar elektrokimyoviy, kimyoviy va fizik-kimyoviy usullarga bag‘ishlangan. Bu boradagi ishlarni amalga oshirishda V.V. Hallum., R. E. Van Aman (AQSh), Maximo Gallignani (Argentina), Manabu Yamamoto., Shigeru Tanaka (Yaponiya), Lucio Mendes Cabral ., S. F. Pereyra (Braziliya), S.S. Indra (Hindiston), M. Eva Moreno (Ispaniya) o‘zlarining katta hissalarini qo‘shgan. Ushbu tadqiqotlarni amalga oshirishda MDH olimlaridan B.M. Djenbaev (Qirg‘iziston), A.N. Krilova., N.A. Nikitina., D.G. Filatova., V.P. Romanova., V.I. Manshilin., M.Yu. Burylin., D.J. Filatova., A.A. Vnukova., L.K. Shpiguna., V.K. Lunina., M.A. Sokolova., G.N. Popkova (Rossiya), A. Umit., R. Cenaire., V. Kristof., K.M. Tomas., X. Axmet., K. Kurt va boshqalarning xizmatlari katta ahamiyatga molikdir.

O‘zbekistonda mazkur yo‘nalishda akademik Sh.T. Tolipov, professor A.M. Gevorgyan, B.J. Kabulov, E. Abdurahmonov, Z.A.Smanova, M.A. Nasimov, N. Turapov, Z.Z.Yaxshiyeva, N.X.Qutlimuratova, S.D.Aranboyevlar tomonidan optik va elektrokimyoviy usullar ishlab chiqilgan. Ammo Sb(III) va Bi(III) ionlarini ruda konsentrati tarkibidan dietiltiokarbamat tuzlari bilan modifikatsiyalangan elektrod yaratish, ularni sezgirligi va tanlab ta’sir etuvchanligini oshirish hamda ular yordamida Sb(III) va Bi(III) ionlarining ultramikromiqdorlarini aniqlash bo‘yicha tadqiqotlar olib borilmagan.

Dissertatsiya tadqiqotining dissertatsiya bajarilgan oliy ta’lim muassasasining ilmiy tadqiqot ishlari rejalari bilan bog‘liqligi. Dissertatsiya tadqiqoti Jizzax davlat pedagogika universitetining 144/14 “Ekologik toza texnologiya yordamida terini qayta ishlash” ilmiy-tadqiqot rejasi (2022 yil) va AL-122212994 “O‘zbekiston resurslari tuzli suvdan litiy birikmalarini olish texnologiyasini ishlab chiqish” amaliy loyihasi doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi Sb(III) va Bi(III) ionlarini ruda konsentrati tarkibidan dietiltiokarbamat tuzlari bilan modifikatsiyalangan elektrodda aniqlashning ekspress, yuqori tanlab ta’sir etuvchan, sezgir voltamperometrik usullarini ishlab chiqishdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

Sb(III) va Bi(III) ionlarini N,N-natriy dietilditiokarbamatning (N,N-NaDEDTK) va N,N-qo‘rg‘oshin dietilditiokarbamat (N,N-PbDEDTK) organik

reagentlari bilan kompleks hosil qilishining optimal sharoitlari: (muhit, reagent, metall miqdori va xalaqit beruvchi ionlarning ta'sirini) aniqlash;

Sb(III) va Bi(III) ionlarini N,N-NaDEDTK va N,N-PbDEDTK reagentlari bilan hosil qilingan kompleks birikmalarning muvozanat konstantalari, elektronlar soni va yarim to'liqin potensialini aniqlash;

Sb(III) va Bi(III) ionlarini N,N-NaDEDTK va N,N-PbDEDTK reagentlari bilan kompleks hosil bo'lish mexanizmini aniqlashda kvant-kimyoviy hisoblashlar olib borishni tahlil qilgan holda reaksiya mexanizmini aniqlash;

ruda konsentratlarida Sb(III) va Bi(III) ionlarini aniqlashning inversion-voltamperometrik uslublarini ishlab chiqish;

Sb(III) va Bi(III) ionlarini N,N-NaDEDTK va N,N-PbDEDTK reagentlari bilan hosil qilgan komplekslarini aniqlashning to'g'riligini korrelyatsiya koeffitsienti bilan ifodalash, uslubni turli xil tabiatli model, binar, uchlamchi va yanada murakkab aralashmalar, ruda va ruda konsentratlari namunalariga qo'llash;

Sb(III) va Bi(III) ionlarini voltamperometrik aniqlashning ishlab chiqilgan uslubini mavjud raqobatbardosh uslublar bilan analitik va metrologik parametrlarini taqqoslash.

Tadqiqotning ob'ekti sifatida Sb(III) va Bi(III) ionlarini tutgan ruda konsentratlari va pirometallurgiya ishlab chiqarishining sanoat chiqindilari olingan.

Tadqiqotning predmetini dietiltiokarbamat tuzlari ishtirokida Sb(III) va Bi(III) ionlarini aniqlashning voltamperometrik usullarini ishlab chiqish tashkil etgan.

Tadqiqotning usullari. Dissertatsiya ishini bajarishda voltamperometriya, potensiometriya, kulonometriya, polyarografiya, matematik va statistik, hamda kvant-kimyoviy hisoblash usullaridan foydalanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

Sb(III) ioni bilan N,N-NaDEDTK reagentini va Bi(III) ioni bilan N,N-PbDEDTK reagentini kompleks hosil qilishining optimal sharoitlari inversion voltamperometrik usulda topilgan, hamda Sb(III) va Bi(III) ionlarining kompleks hosil qilishida standart yarim to'liqin potensiallari Sb(III) ioni uchun -0,42 V, Bi(III) ioni uchun -1,2 V ekanligi aniqlangan;

Sb(III) va Bi(III) ionlari uchun pastki aniqlash chegaralari mos ravishda 0,01 mg/l va 0,02 mg/l ekanligi aniqlangan;

N,N-NaDEDTK va N,N-PbDEDTK reagentlarining oksidlanishida Bi(III) va Sb(III) ionlari tiol guruhi bilan bog'lanib, kompleks hosil qilish mexanizmi isbotlangan;

Sb(III) va Bi(III) ionlarini $10^{-9} \div 10^{-8}$ M darajasida aniqlash usullari ishlab chiqilgan;

$Me_{Sb(III)} : Re_{N,N-NaDEDTK}$ 1:3 mol va $Me_{Bi(III)} : Re_{N,N-PbDEDTK}$ 2:3 mol nisbatlarda kompleks hosil qilishi, muvozanat konstanta qiymatlari $K=4,08 \cdot 10^4$ va $K=3,42 \cdot 10^4$ ekanligi komplekslarning barqarorligini ko'rsatdi va Doblen Templeton qonuniyatiga mosligi isbotlangan;

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

Sb(III) ionini N,N-NaDEDTK va Bi(III) ionini N,N-PbDEDTK bilan kompleks hosil qilish imkonini beruvchi tezkor, selektiv va sezgir voltamperometrik uslublar ishlab chiqilgan;

logarifmik usulda organik reagentlar bilan hosil qilgan komplekslarining yarim to'liqlik elektrokimyoviy potentsiallar Sb(III) uchun -0,42 V va Bi(III) uchun -1,21 V ekanligini hamda N,N-NaDEDTK reagenti bilan Sb(III) 3:1 nisbatda, N,N-PbDEDTK reagenti bilan Bi(III) 3:2 nisbatda faol markazlar bilan reaksiyaga kirishishi aniqlangan;

optimallashtirilgan sharoitda vismutni aniqlash chegarasi 0,012 mkg/l va surma aniqlash chegarasi 0,025 mkg/l ekanligi aniqlangan

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi. Matematik statistik, kimyoviy va fizik-kimyoviy tahlil usullari natijalari, hamda zamonaviy kvant kimyoviy usullar yordamida hisoblashlardan olingan natijalar, matematik modellar, tahlilning regression tenglamalari GOST bo'yicha standart namunalar bilan taqqoslangan va elektrokimyoviy usullar bilan tasdiqlangan.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati.

Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati shundan iboratki, Sb(III) va Bi(III) ionlarini modifikatsiyalangan elektrodalarda aniqlashning yangi inversion voltamperometrik uslublari ishlab chiqilgan. Analitik faol guruhlarni reagentlar molekulasiga kiritish asosida analitik va metrologik parametrlarni yaxshilashga erishilgan.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati, ishlab chiqilgan Sb(III) va Bi(III) ionlarini inversion voltamperometrik usulda aniqlash uslubi ruda konsentratlari tarkibiga qo'llanilgan va usulning nisbiy standart chetlanishlari 0,33 dan oshmasligi hamda Sb(III) va Bi(III) ionlarini selektiv aniqlash imkonini berishi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi.

Ruda konsentratlari tarkibidan Bi (III) va Sb (III) ionlarini dietiltiokarbamat tuzlari eritmalari bilan aniqlashning voltamperometrik usullarini ishlab chiqish asosida:

ruda konsentratlari tarkibidan vismut (III) ionini inversion voltamperometriya usulida aniqlash usuli uchun O'zbekiston Respublikasi Intellektual mulk agentligidan foydali modelga patent olindi (FAP 01771, 2021 yil). Natijada murakkab tarkibga ega rudalar va ruda konsentratlaridan vismutni ajratib olish, so'ngra vismutni aralashtirilgan eritmada $90 \div 120$ s $E_e = (-0,2 \div -0,3)$ elektroliz potentsialida oksidlash usuli ishlab chiqildi.

vismutning iz miqdorlarini aniqlash bo'yicha ishlab chiqilgan usullar "Muborak gazni qayta ishlash zavodi" MChJ analitik laboratoriyasi amaliyotiga joriy etilgan ("Muborak gazni qayta ishlash zavodi" MChJ ning 2021 yil 12 oktyabrdagi 907/Gk-10 sonli guvohnomasi). Natijada, ishlab chiqilgan usullar tabiiy va sun'iy ob'ektlarda vismutning iz miqdorini aniqlash imkonini beradi;

import o'rnini bosuvchi kimyoviy reagentlar yordamida surma va vismutni voltamperometrik aniqlash usullari "Gissarneftgaz" O'zbekiston-Shvesariya qo'shma korxonasi analitik laboratoriyasi amaliyotiga joriy etilgan ("Gissarneftgaz" O'zbekiston-Shveysariya qo'shma korxonasi MChJ ning 2021 yil 12 oktyabrdagi 788/Nb-10 sonli guvohnomasi). Natijada, konsentratlarda yuqori sezuvchanlik va selektivlikka ega usullar Sb(III) va Bi(III) ionlari aniqlash imkonini beradi.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Mazkur tadqiqot natijalari 9 ta, jumladan, 3 ta xalqaro va 6 ta respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida ma'ruza qilingan va muhokamadan o'tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi. Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 19 ta ilmiy ish chop etilgan, shulardan, O'zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasilari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 10 ta, jumladan, 3 ta respublika va 7 ta xalqaro (shundan 1 ta O'zbekiston Respublikasi Adliya vazirligi huzuridagi "Intellectual mulk agentligi" foydali modelga patenti № FAP 01771, 2 ta Scopus va Web of Science bazalariga kirgan) jurnallarda maqolalar nashr etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi: Dissertatsiya tarkibi kirish, to'rtta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati va ilovadan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 129 betni tashkil etadi.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida mavzuning dolzarbligi ko'rsatilgan, mavzuning yangiligi va zarurati asoslab berilgan, tadqiqotning maqsad va vazifalari belgilab berilgan, tadqiqot ob'ektlari va predmeti aniqlangan, tadqiqotning O'zbekiston Respublikasi fan va texnologiyalarining ustuvor yo'nalishlariga muvofiqligi ko'rsatilgan, olingan natijalarning ilmiy jihatdan yangiligi va amaliy natijalari yoritilgan, natijalarning ishonchiligi asoslangan, tadqiqot natijalarining nazariy va amaliy ahamiyati keltirilgan, tadqiqot natijalarini hayotga tadbiq etish, chop etilgan ishlar va dissertatsiya tuzilishi haqida ma'lumotlar berilgan.

Dissertatsiya ishining **"Surma (III) va vismut (III) ionlarini aniqlash usullari"** deb nomlangan birinchi bobida Sb(III) va Bi(III) ionlarini aniqlashning elektrokimyoviy va fizik-kimyoviy usullari sohasida olib borilgan jahon tadqiqotlari tahliliga bag'ishlangan adabiyot sharhi berilgan, texnologik jarayonlar va sanoat tarmoqlarida surma va vismutning ro'li haqida mavjud ma'lumotlarning tahlili berilgan.

O'zbekistonlik olimlar tomonidan Sb(III) va Bi(III) ionlarini aniqlash bo'yicha olib borilgan tadqiqotlar natijalari tahlil qilingan. Adabiyot manbalarni tahlil qilish bo'yicha xulosa mavzuni oldindan belgilash va tadqiqot dasturini tuzish imkonini berdi.

Dissertatsiya ishining **"Surma (III) va vismut (III) ionlarini aniqlashda foydalanilgan erituvchilar, fon elektrolitlar va titrantlar"** deb nomlangan ikkinchi bobida ishlatiladigan erituvchilar, fon elektrolitlarini tayyorlash usullari va ularning tavsiflari, analitik signalga pH muhitning ta'siri, suvsiz eritmalarining elektr o'tkazuvchanligini va qovushqoqligini aniqlash usullari keltirilgan. Metrologik tavsiflarning aniqlash chegarasi, selektivlik, takrorlanuvchanlik ko'rsatkichlari o'rganilgan va Sb(III), Bi(III) ionlarining mikrokonsentratsiyalarini inversion voltamperometrik (IVA) aniqlashda optimal sharoitlari tanlangan.

Eritmalardan foydalanish uchun turli muhitlardagi kislotalik miqdor o'lchovlari va bir erituvchidan ikkinchi erituvchiga o'tganda protonning solvatlanish energiyasining o'zgarishi o'rganilgan. Bi(III) va Sb(III) ionlarini

aniqlashda analitik signalga pH va p_aH^+ qiymatlarining ta'sirini o'rganishda sistemaning elektr yurituvch kuchini (EYuK) ishchi elektrod bilan taqqoslab elektrod potentsiallari o'rtasidagi farqi asosida aniqlandi (1.-jadval).

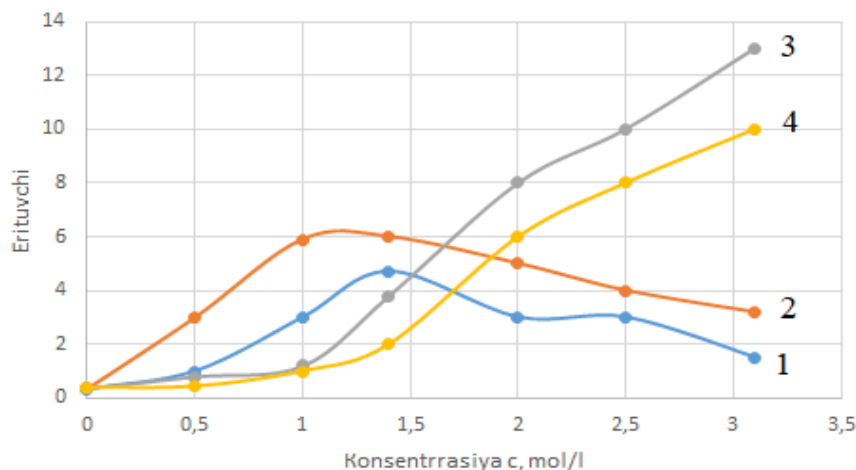
1-jadval

pH va p_aH^+ ni aniqlash ($T=20^\circ C$)

Protolit, erituvchi	Fon elektrolit kons. mol/l	Shkalani hisoblash pH-metr	Tuza tish, Δ	pH	$lg\gamma^{NH^+}$	p_aH^+
DMFA	0,05 LiClO ₄	7,4	0,10	7,20	2,46	6,44
	0,02 LiNO ₃	9,0	0,10	9,05	2,46	6,59
	0,03 CH ₃ COOK	10,6	0,10	10,58	2,87	8,76
DMSO	0,05 LiClO ₄	7,6	0,50	7,34	-5,76	14,03
	0, 02 LiNO ₃	9,0	0,50	9,11	-5,76	14,75
	0, 03 CH ₃ COOK	11,8	0,50	12,01	-5,76	18,15

Agar muhitning kislotaliligini va ishlatiladigan fon elektrolitlarini solishtirsak, DMSO va DMFA da litiy perxlorat va kaliy atsetat har uchala muhitda asosli xususiyatlarga ega ekanligini aytishimiz mumkin.

Tanlangan organik N,N-PbDEDTK va N,N-NaDEDTK reagentlarning eruvchanligi suvsiz sirka kislotada protolitik erituvchilarga qo'shilgan indifferent tuzlarning (fon elektrolitlari) konsentratsiyasiga bog'liq eruvchanligi ko'rsatilgan (1-rasm).



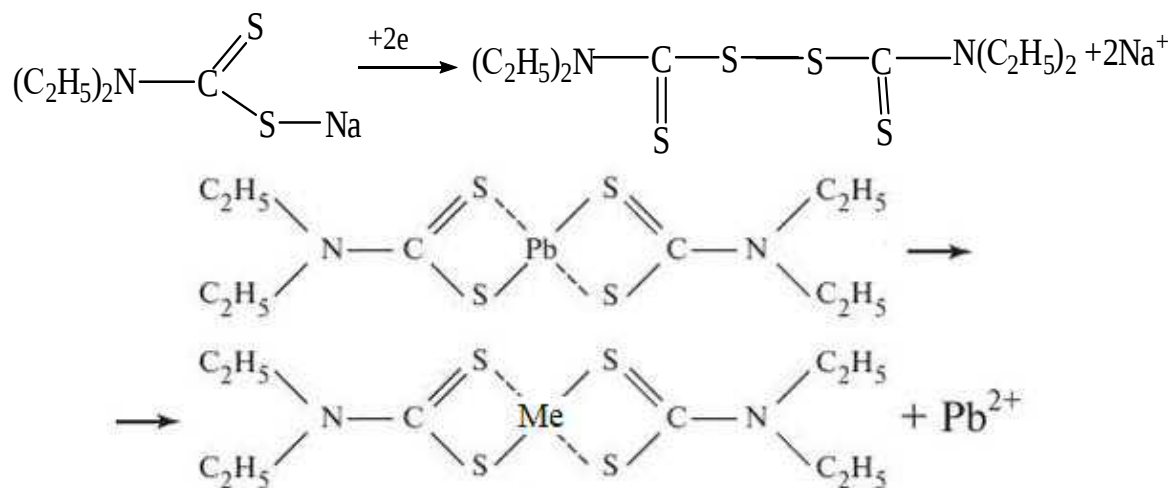
**1-rasm. Indifferent tuzlarning N,N-PbDEDTK va N,N-NaDEDTK reagentlarning eruvchanligiga ta'siri
1-CH₃COOK, 2-CH₃COONa, 3-LiClO₄, 4-LiNO₃**

Ko'rinib turibdiki, fon elektrolitlari konsentratsiyasi ortishi bilan N,N-NaDEDTK va N,N-PbDEDTK reagentlarning eruvchanligi ortadi. Natriy va kaliy asetatlarining, litiy perxlorat va litiy nitratdan farqli o'laroq, o'rganilayotgan reagentlarning eruvchanligi farq qiladi. Ularning eruvchanligi maksimal konsentratsiyagacha (0,75÷1,50 M) dastlab oshib, keyin esa tekshiriluvchi eritmaning indifferent tuzi bilan yanada to'yinganda reagent eruvchanligi keskin

kamayadi. Bundan tashqari, indifferent tuz sifatida litiy nitrat ishlatilganda komplekslar nitrat ionlari bilan oksidlanadi va tarkibida 0,5 M litiy nitrat saqlagan N,N-PbDEDTK va N,N-NaDEDTK reagentlarning to'yingan eritmasining molyarligi sutkasiga o'rtacha 0,8 % ga kamayadi. Tarkibida kaliy asetat (1,5÷1,6 M) bo'lganida N,N-NaDEDTK ning suvsiz sirka kislotada eruvchanligi o'zgaradi va bu reaktivning 0,01÷0,02 M eritmalarini oson tayyorlash mumkin bo'ladi. Litiy perxlorat ta'sirida uning eruvchanligi oshadi, ammo bu holda, bu tuzning 1,5 M miqdori bilan N,N-NaDEDTK ning 0,01 M eritmasini tayyorlash mumkin.

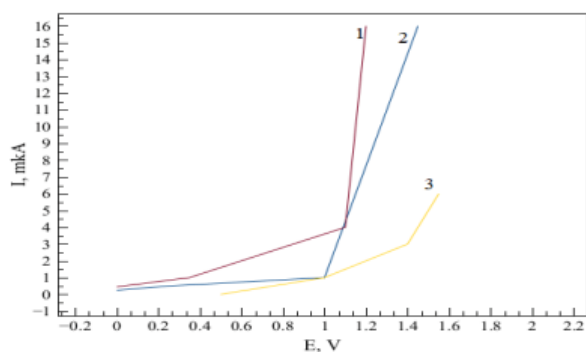
N,N-PbDEDTK va N,N-NaDEDTK reagentlarning eruvchanligini samarali oshirish uchun yuqorida aytib o'tilgan befarq tuzlarni qo'llash orqali standart 0,004÷0,02 M reaktiv eritmalarini olish mumkin, ular yordamida suvsiz muhitda N,N-PbDEDTK va N,N-NaDEDTK reagentlar bilan modifikatsiyalangan elektrodalarda Sb(III) va Bi(III) ionlarini 0,10÷10,0 mkg/l gacha IVA usulda aniqlash imkonini beradi.

Protolitik muhitlarda, N,N-NaDEDTK va N,N-PbDEDTK reagentlarning elektrokimyoviy xossalari o'rganildi va Sb(III) va Bi(III) ionlarini inversion voltamperometrik titrlash sharoitlari aniqlandi. PPT-1 va PU-1 polyarograflar yordamida N,N-NaDEDTK, N,N-PbDEDTK reagentlarning anodli voltamperogrammalari olindi va elektrooksidlanishi quyidagi tenglama bilan ifodalandi:

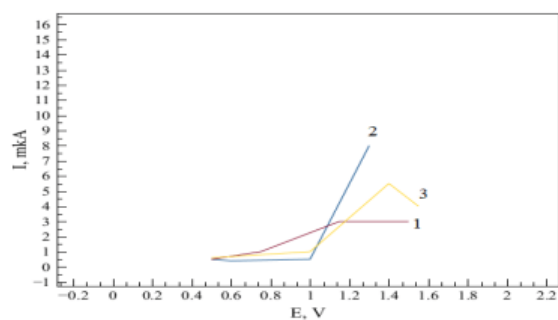


Diffuzion tokning qiymati reagentning konsentratsiyasiga proporsional, bu Sb(III) va Bi(III) ionlarini anodli tok bo'yicha voltamperometrik titrlash imkonini beradi. Turli bufer aralashmalarda reagentning voltamperogrammalari 2- va 3-rasmlarda keltirilgan.

Suvsiz sirka kislotasida N,N-PbDEDTK va N,N-NaDEDTK eritmasi barcha fon elektrolitlarda yaxshi namoyon bo'ladigan anodli to'lqinlarni beradi. Kislotalik darajasi keskin farq qiladigan fonlar uchun: kaliy atsetat va litiy perxloratning xlorit kislotasi bilan aralashmasi uchun siljish 0,45 V birlikni tashkil qiladi. Depolyarizatorning to'lqin balandligi fon elektrolit tabiatiga bog'liq bo'ladi: kislotaliligi kuchli bo'lgan elektrolitlarga o'tgani sayin u ortib boradi. Demak, depolyarizatorning kislotali muhitda barqarorlashgan dissotsilanmagan molekulasini kislotali muhitda oksidlanadi.



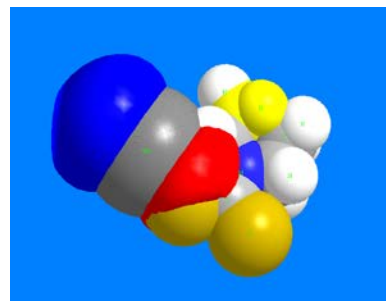
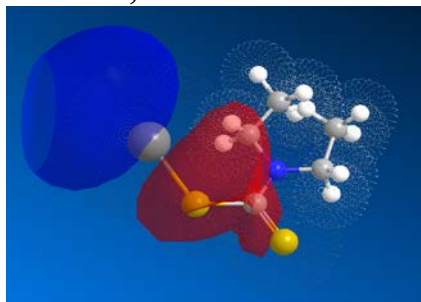
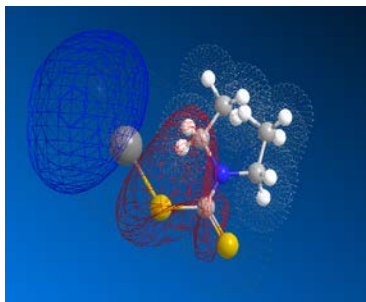
2-rasm. Turli bufer aralashmalarda N,N-NaDEDTK reagentining voltamperogrammasi 1. n-propanol, 2. 0,01 M H₂SO₄, 3. KNO₃+CH₃COOH.



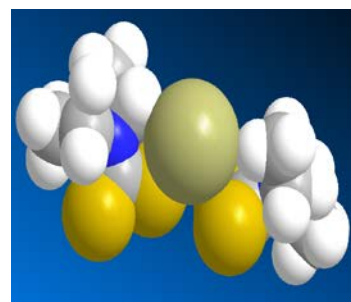
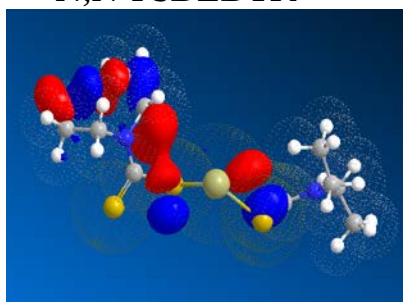
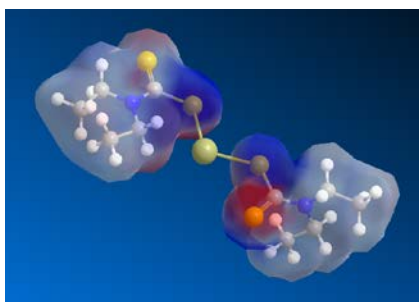
3-rasm. Turli bufer aralashmalarda N,N-PbDEDTK reagentining voltamperogrammasi 1. n-propanol, 2. 0,01 M H₂SO₄, 3. KNO₃ + CH₃COOH

Molekulaning turli muhitlarda va kimyoviy reaksiyalarda barqarorligi va hatti-harakatlarini baholash va molekulaning elektrostatik potensial energiyasini aniqlash maqsadida molekuladagi zaryad taqsimoti hisoblandi. Bu uchun HOMO (highest occupied molecular orbital - eng yuqori egallagan molekulyar orbital) va LUMO (least unoccupied molecular orbital – eng kam band bo‘lmagan molekulyar orbital) dasturidan foydalanildi (4-rasm).

N,N-NaDEDTK



N,N-PbDEDTK

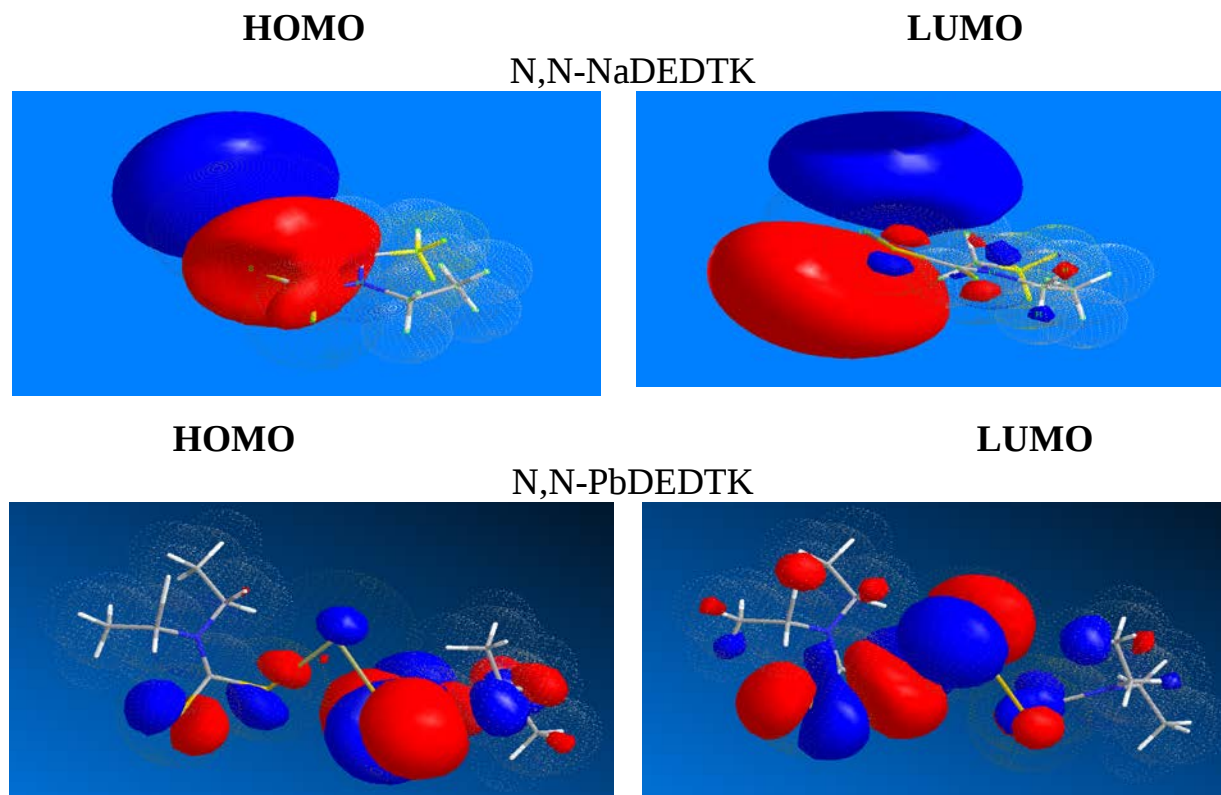


4-rasm. N,N-PbDEDTK va N,N-NaDEDTK reagentlarning zaryad taqsimoti

HOMO (N,N-NaDDTK EH=-3,192 eV, N,N-PbDDTK EH=-6,300 eV) energiyasi molekulaning ionlanish potensialiga, reaktivligiga va barqarorligiga ta'sir qilishi mumkin (5-rasm). N,N-PbDEDTK va N,N-NaDEDTK reagentlari uchun bo'shliq energiyasini (HOMO-LUMO energiya farqi) hisoblash uchun quyi bo'sh molekulyar orbital (LUMO), yuqori band molekulyar orbital (HOMO) energiyasi ayiriladi.

– LUMO N,N-NaDEDTK energiyasi (EL) = -0,640 eV

– HOMO N,N-NaDEDTK energiyasi (EH) = -3,192 eV
 Bo'shliq energiyasi N,N-NaDEDTK uchun = LUMO energiyasi - HOMO energiyasi
 Bo'shliq energiyasi = (-0,640 eV) - (-3,192 eV)
 Bo'shliq energiyasi = 2,552 eV.



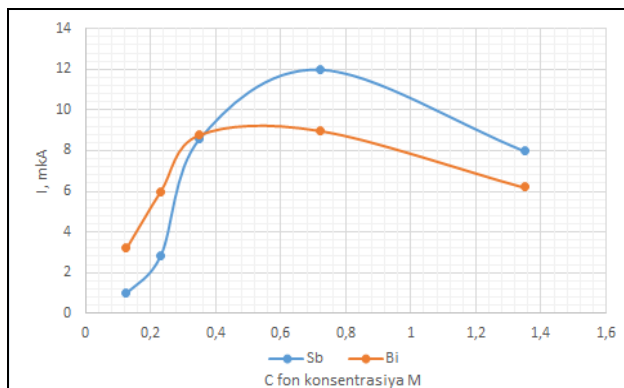
5-rasm. Reagentlarning HOMO va LUMO qiymatlari

Bo'shliq energiyasi molekuladagi eng yuqori band molekulyar orbitaldan (HOMO) elektronni eng quyi band bo'lmagan molekulyar orbitalga (LUMO) olib borish uchun zarur bo'lgan energiyani ifodalaydi. Bunday holda, PKB uchun hisoblangan bo'shliq energiyasi 2,552 eV ni tashkil qildi. HOMO-LUMO bo'shlig'i molekula elektron o'tishlarga yoki boshqa molekulalar bilan o'zaro ta'sirga ko'proq moyil bo'lishi mumkinligini ko'rsatadi. Bo'shliq energiyasi 2,552 eV bo'lgan N,N-NaDEDTK reagenti bo'lsa, molekula mos energiyadagi ta'sir qilishi yoki katta bo'shliq energiyasiga ega bo'lgan molekulalarga nisbatan osonlik bilan elektron o'tishlarda ishtirok etishi mumkinligini ko'rsatadi. Xuddi shunday N,N-PbDEDTK reagenti uchun ham HOMO-LUMO qiymatlar aniqlandi.

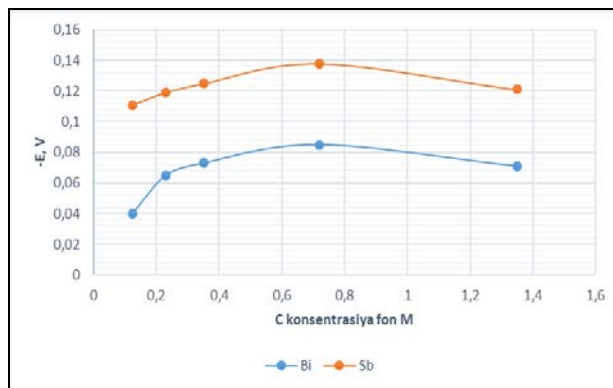
N,N-PbDEDTK va N,N-NaDEDTK reagentlarni mavjud bo'lgan tiol guruhida elektron bulut zichligi (EBZ) yuqori ekanligi (bir-biriga yaqinligi) va HOMO qiymatining yuqoriligi hisobiga Bi(III) va Sb(III) ionlari ayni shu -tiol guruhlariga birikishi nazariy tomondan isbotlandi.

Dissertatsiya ishining **“Sb(III) va Bi(III) ionlarining elektrokimyoviy xossalari”** deb nomlangan uchinchi bobida AS elektroliz potentsiallari, cho'qqilar balandligining tinchlik potentsialiga bog'liqligi, fon konsentratsiyasining potentsialga ta'siri va boshqa elektrokimyoviy xossalari o'rganildi.

Surma 10 mkg/l uchun 0,2 M HCl va vismut 10 mkg/l uchun 0,5 M HNO₃ - fonida Sb (III) va Bi (III) ionlarining potensial cho'qqilarini va tokni o'rganishda analitik signallar (AS) olindi (6-rasm). Fon konsentratsiyasi (C_f) 0,1 dan 0,75 M gacha oshgani sayin signallar kuchayadi, lekin yuqori fon konsentratsiyasida ular kamaydi



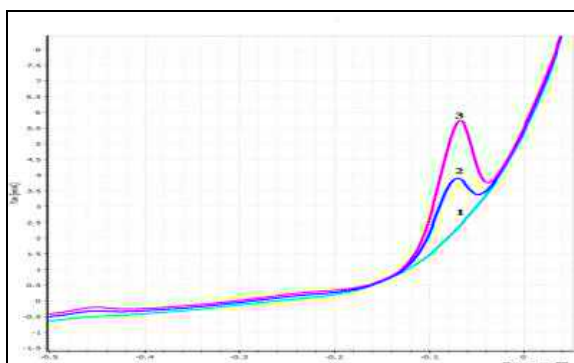
6-rasm. Fon konsentratsiyasining Bi(III) va Sb(III) ionlari potentsiallariga ta'siri.



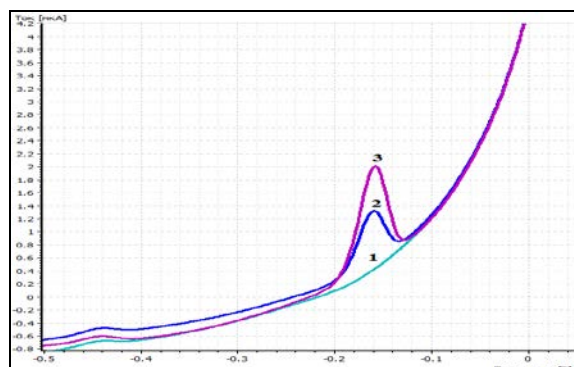
7-rasm. Fon konsentratsiyasining 10 mkg/l Bi(III) va Sb(III) ionlari uchun signal cho'qqi potentsialiga ta'siri.

Cho'qqilarning yarim kengligi C_f ga bog'liq emas, shuning uchun C_f ortishi bilan cho'qqilarning potensial qiymati kamayishi kuzatiladi (7-rasm).

Olingan ma'lumotlar shuni ko'rsatadiki, tanlangan fonlarda Sb(III) va Bi(III) ionlarini N,N-NaDEDTK va N,N-PbDEDTK reagentlari bilan modifikatsiyalangan elektrodalarda 10 mkg/l Bi(III) va Sb(III) ionlari uchun tokning signal cho'qqisi Bi(III) ioni uchun – 5,846 mkA, potensial diapazoni -0,059 V, namuna uchun tok signal cho'qqisi 3,905 mkA, potensial diapazoni -0,063 V, fon uchun tok signal cho'qqisi 0,000 mkA, potensial diapazoni -0,068 V (8-rasm), Sb(III) ioni uchun tok signal cho'qqisi 2,002 mkA, potensial diapazoni -0,159 V, namuna uchun tok signal cho'qqisi 1,316 mkA, potensial diapazoni -0,160 V, fon uchun tok signal cho'qqisi 0,000 mkA, potensial diapazoni -0,160 V aniqlandi (9-rasm), bu yerda AS parametrlari barqaror ekanligi isbotlandi.



8-rasm. Bi(III) voltamperogrammasi 10 mkg/l. E_{mv}/mkA fon (1), namuna (2), qo'shimcha (3).



9-rasm. Sb(III) voltamperogrammasi 10 mkg/l. E_{mv}/mkA fon (1), namuna (2), qo'shimcha (3).

Sb(III) signallarining barqarorligini oshirish maqsadida eritmaga N,N-NaDEDTK va N,N-PbDEDTK reagentlarini qo'shdik. N,N-NaDEDTK va N,N-

PbDEDTK ishchi potensial diapazonida elektrofaol bo'lganligi sababli, ularning konsentratsiyasining fon voltamperogrammalariga ta'siri o'rganildi

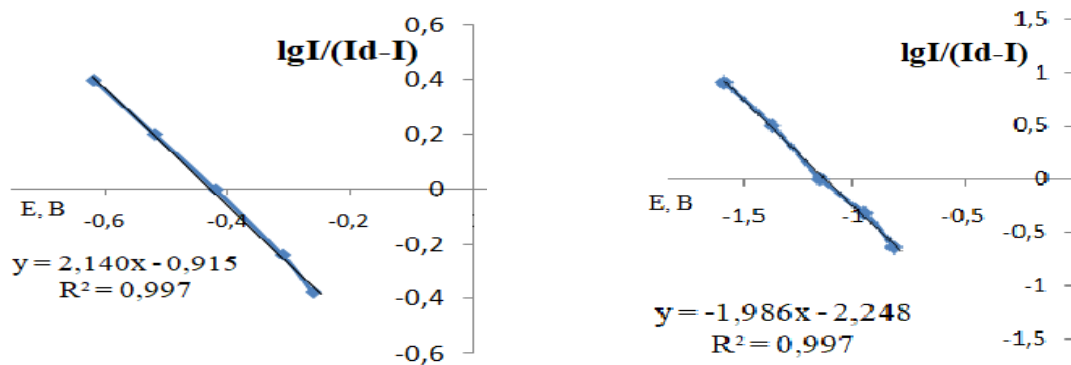
Yuzasi N,N-NaDEDTK bilan modifikatsiyalangan elektrodda Sb(III)ioni, N,N-PbDEDTK bilan modifikatsiyalanganda Bi(III) ionini aniqlashda elektrod jarayonlarining mexanizmi va ularning yarim to'liqin potentsiallari aniqlandi.

Modifikatsiyalangan elektrodlar bilan optimallashtirilgan sharoitda Sb (III) va Bi (III) elektronlar soni hamda yarim to'liqin potentsiali o'rnatildi. Buning uchun Sb (III) va Bi (III) ionining turli konsentratsiyali eritmaları olindi, AS o'lchandi va bog'lovchi logarifmik to'liqin balandligi qiymatlari aniqlandi. Potensialning aniqlanayotgan metall ionlarining konsentratsiyasiga bog'liqligini Lingain usuli yordamida to'liqin balandligidan hisoblab topildi.

2-jadval

Modifikatsiyalangan elektrodlar yuzasida Sb(III) va Bi(III) ionlarining elektoredoks potentsialini hisoblash

Me ioni	Fon elektrolit	C _{Me} , mg/ml	E	$\lg \frac{I}{I_d - I}$	E _{1/2}
Sb(III)	0,2 M HCl	0,12	-0,26	-0,38	-0,42
		1,25	-0,31	-0,24	
		2,25	-0,42	0	
		5,0	-0,52	0,2	
		10,0	-0,62	0,4	
Bi(III)	1,0 M HNO ₃	0,5	-0,3	-0,282	-1,21
		1,0	-0,45	-0,18	
		2,0	-0,61	0	
		4,0	-0,75	0,14	
		8,0	-0,9	0,27	

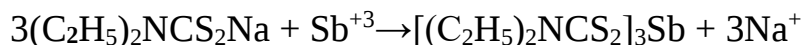


10-rasm. Sb(III) va Bi(III) ionlarining standart yarim to'liqin potentsialining ekstrapolyatsiyasi.

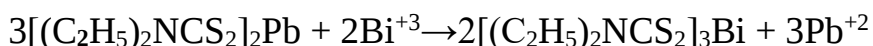
Tenglamaga ko'ra, yarim to'liqin potentsialining metall ionlari konsentratsiyasining logarifmiga bog'liqligi chiziqli bo'lib, bog'liqlik koefitsientidan elektrod jarayonlarida ishtirok etuvchi elektronlar soni aniqlandi. Metall konsentratsiyasining logarifmik qiymatidan yarim to'liqin potentsialining ekstrapolyatsiyasi nolga teng bo'lib, metall ionining standart yarim to'liqin potentsialini tasdiqladi (2-jadval, 10-rasm).

Logarifmik usulda topilgan yarim to'liqlikli elektrokimyoviy potentsiallar Sb(III) uchun -0,42 V va Bi(III) uchun -1,21 V ekanligini rasmdan ko'rishimiz mumkin. Yuzasi N,N-NaDEDTK bilan modifikatsiyalangan elektrodda Sb(III)ioni, N,N-PbDEDTK bilan modifikatsiyalanganda Bi(III) ionini aniqlashda elektrod jarayonlarining mexanizmi va elektrod yuzasidagi jarayon o'rganildi.

N,N-NaDEDTK bilan Sb(III) 3:1 nisbatda faol markaz bilan reaksiyaga kirishadi va elektrod yuzasida yuz beradigan jarayon quyidagicha ifodalanishi mumkin:



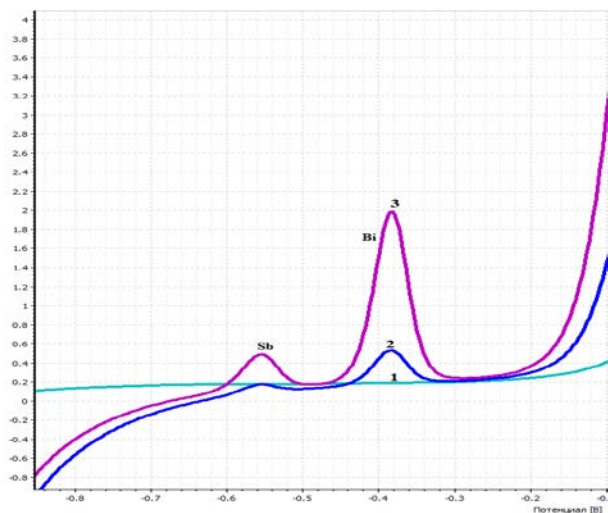
N,N-PbDEDTK bilan Bi(III) 3:2 nisbatda faol markazlar bilan reaksiyaga kirishadi:



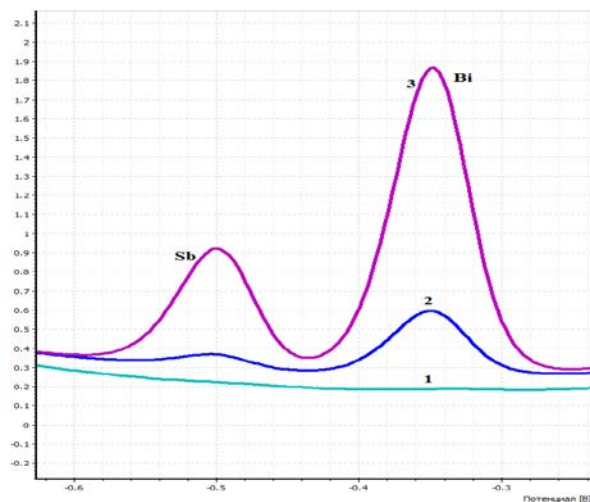
Sb(III) va Bi(III) ionlarini aniqlash uchun ishlab chiqilgan IVA usullarining selektivligini aniqlash maqsadida tabiatda bu ionlarga hamroh bo'lgan begona kationlarni tahlil qilinayotgan eritmalariga kiritish yo'li bilan bir qator tajribalar o'tkazildi.

N,N-NaDEDTK va N,N-PbDEDTK analitik reagentlar bilan modifikatsiyalangan shisha-grafitli elektrod (ShGE)da bir-biriga xalaqit beruvchi Sb(III)-Bi(III) va Bi(III)-Sb(III) tutgan binar eritmalar o'rganildi.

ShGE da Sb(III)-Bi(III) ionlarining elektrokimyoviy xossalari -850 va -650 mV elektroliz va tinch potentsiallar oralig'ida o'rganildi (11-rasm).

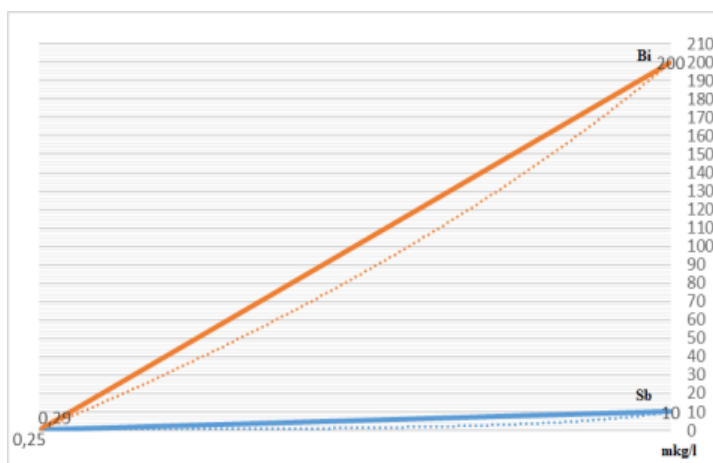


11-rasm. 10 mkg/l Sb(III) va Bi(III) voltamperogrammalari. fon (1), namuna (2), qo'shimcha (3) Ey = -0,60 mV.



12-rasm. 10 mkg/l Sb(III) va Bi(III) voltamperogrammalari. V, V/s: 0,05 (1), 0,10 (2), 0,15 (3) Ey = -0,600 V, Ee = -0,383÷ -0,500 mV.

Sb (III) va Bi(III) signal balandliklarining potentsialining tarqalish tezligi V ga bog'liqligi 0,05 dan 0,3 V/s gacha bo'lgan oraliqda chiziqli. Bunda kichik V da Sb(III) va Bi(III) cho'qqilarining potentsiallari farqi oshadi (30 mV ga) va cho'qqilarning o'lchamlari yaxshilanadi (12-rasm).

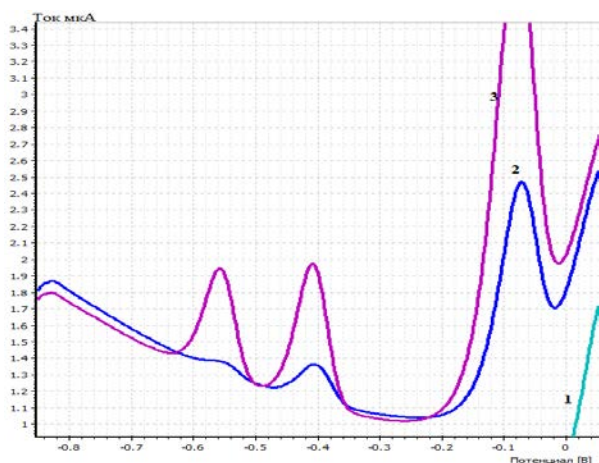


13-rasm. Sb(III) va Bi(III) ning voltamperogrammalari:

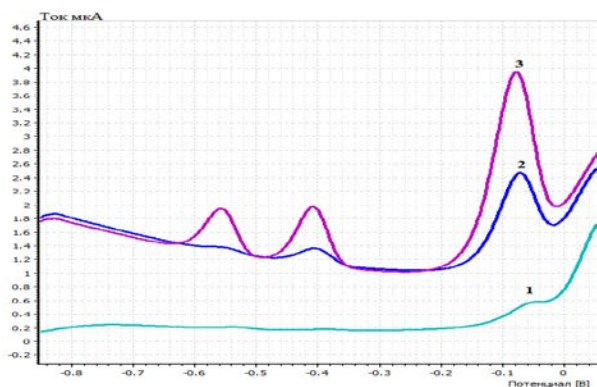
$$C_{Sb} = C_{Bi}, \text{ mkg/l}$$

Sb (III) va Bi(III) cho‘qqilarining optimal balandlik qiymatlari $v = 0,15 \text{ V/s}$ da olingan. Elektroliz vaqtining oshishi bilan Sb (III) va Bi (III) signallari 10÷100 s oralig‘ida chiziqli ravishda oshadi, kengayadi va nisbatan manfiy tomonga siljiydi. $T = 20 \text{ s}$ da signallar yaxshi seziladi va ajratiladi. Vismut eritmasidagi surma miqdori ortishi va Sb:Bi nisbati $< 20:1$ bo‘lsa, Bi (III) cho‘qqilarining balandligi 15% dan ko‘p bo‘lmagan darajada o‘zgaradi. Sb:Bi = 1:2, 1:4 va 1:5 nisbatlarida mos ravishda 20, 40-50% ga teng bo‘lganda Sb(III) eritmasiga Bi(III) ionlari qo‘shilganda, Sb(III) signallari doimiy ravishda oshadi. 10 mkg/l Sb (III) va Bi (III) miqdori 200 mkg/l ga ortganda Sb(III) cho‘qqilarining balandliklariga bog‘liqlik burchak koeffitsientlari yaqin (0,29 va 0,25), lekin bir vaqtning o‘zida Sb(III) ni aniqlash bilan Bi(III) 100 mkg/l dan ortiq konsentrsiyalarda Bi(III) darajalash egri chizig‘ining og‘ishi kuzatiladi (13-rasm).

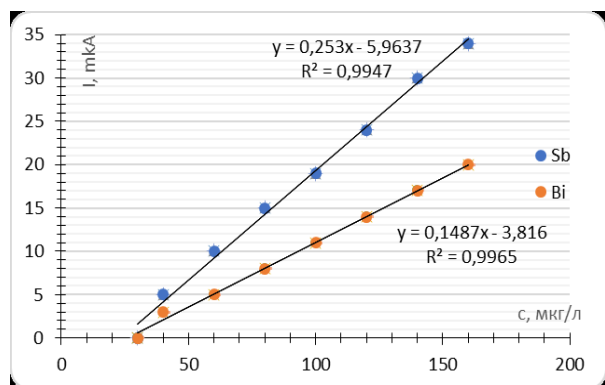
Bi(III)-Sb(II) tutgan binar eritmalar o‘rganilganda Sb(III) ionlari cho‘qqilarining balandligi Bi:Sb nisbati $< 1:5$ bo‘lganida, (1n, S) cho‘qqilari parametrlarining o‘zgarishi 10% dan kam, Bi(III) cho‘qqilarining balandligining pasayishi Bi:Sb nisbati $< 1:15$ bo‘lganda 20% dan oshmadi, lekin cho‘qqilar yuzasi Sb:Bi nisbati $> 10:1$ bo‘lganda 20% dan ko‘proq kamayadi. Bu Bi(III) va Sb(III) signallarining yomonlashgani bilan bog‘liq. Sb(III) ta’sirini kamaytirish uchun nisbatan past elektroliz (-250 MV) va tinchlik (-200 MV) potentsiallari ishlatilgan. Bi(III) ning ikki baravar miqdori Sb(III) cho‘qqilari parametrlariga deyarli ta’sir ko‘rsatmadi (14-rasm).



14-rasm. 100 mkg/l 10 mkg/l Sb(III) va Bi(III) voltamperogrammalari $C_{Sb}=C_{Bi}$, fon (1), namuna (2), qo‘shimcha (3)



15-rasm. 100 mkg/l Sb(III) va Bi(III) voltamperogrammlari: $C_{Sb}=C_{Bi}$, fon (1), namuna (2), qo‘shimcha (3)



16-rasm. Sb (III) (1) va Bi (III) (2) ning darajalash grafiklari.

Sb(III) ioni cho‘qqilarining balandligi $Bi:Sb < 5:1$ nisbatida 5% gacha o‘zgargan. Shunday qilib, Sb (III) aniqlashda Bi(III) ning 5 barobar ko‘p miqdori xalaqit bermaydi, 15 barobar ko‘p surma mavjudligida xalaqit berishi mumkin. Bunday holda, surma miqdori 15 barobaridan oshmasligi kerak(15-rasm). Sb (III) va Bi (III) ionini bir vaqtning o‘zida aniqlash bilan komponentlarning darajalash bog‘liqliliklari $150 \div 160$ mkg/l konsentratsiyaga qadar chiziqli bo‘ladi (16- rasm). Sb(III) va Bi(III) ionini aniqlashga sezilarli interferensiyalar ta‘sir ko‘rsatmaydigan xalaqit beruvchi kationlarning ruxsat etilgan maksimal miqdorining ta‘sirini aniqlash uchun olingan natijalar 3-jadvallarda keltirilgan.

3-jadval

Xalaqit beruvchi kationlarning Sb(III) va Bi(III) ionlarini aniqlashda ta‘siri

($\bar{x} \pm \Delta X$; $P=0,95$; $C_{Sb} - 2,5$ mkg/20,0 ml; d.t. 2,5 mKA; $\tau_n=60s$; $E_{r/2} = -0,42$ V)

($\bar{x} \pm \Delta X$; $P=0,95$; $C_{Bi} - 20,0$ mkg /20,0 ml; d.t. 2,5 mKA; $\tau_n=90s$; $E_{r/2} = -0,66$ V)

[x]	[x], mkg	$\frac{[x]}{[Sb]}$	Topilgan Sb^{3+} , mkg	Sr	[x], mkg	$\frac{[x]}{[Bi]}$	Topilgan Bi^{3+} mkg	Sr
Fe(II)	45,0	18	$2,49 \pm 0,01$	0,004	120,0	6,00	$20,57 \pm 0,65$	0,020
Zn(II)	21,0	8,4	$2,51 \pm 0,01$	0,004	50,0	2,50	$20,18 \pm 0,17$	0,005
Bi/Sb	22,0	8,8	$2,43 \pm 0,08$	0,028	118,0	0,90	$19,81 \pm 0,32$	0,013
Ni (II)	23,0	9,2	$2,40 \pm 0,15$	0,040	95,0	4,75	$20,39 \pm 0,40$	0,012
Cu(II)	36,0	14,4	$2,54 \pm 0,02$	0,008	60,0	3,00	$20,43 \pm 0,43$	0,013

3-jadvalda olingan natijalardan ko‘rinib turibdiki, o‘rganilgan xalaqit beruvchi kationlar ularni ruxsat etilgan konsentratsiyalargacha aniqlashga amalda to‘sqinlik qilmaydi. Ishlab chiqilgan IVA uslublarning aniqligi va takrorlanuvchanligi “kiritildi-topildi” usuli yordamida tekshirildi, bu o‘z navbatida model binar, uchlamchi va boshqa murakkab aralashmalarda Sb(III) va Bi(III)

ionlarini aniqlashda erishilgan natijalar ruda va ruda konsentratlar tarkibida aniqlash mumkinligini ko'rsatdi.

Dissertatsiya ishining **“Sb(III) va Bi(III) aniqlashning inversion-voltamperometrik usullarning analitik qo'llanilishi”** nomli to'rtinchi bobida Sb(III) va Bi(III) ionlarini aniqlashda ishlab chiqilgan uslublar yoritilgan.

Vismut tutgan ruda va ruda konsentratlaridan Bi(III) ionini ajratib olish uslubi elektrokimyoviy ravishda o'tkazildi. Bi(III) ionini ShGE-in-siti aralashtirilgan eritmada 90÷120 s davomida 0,5 M HCl fonida 40÷70 mV/s potensial tozalash tezligida $E_e = (-0,2 \div -0,3)$ V elektroliz potensialida oksidlashdir. Cho'qqilarning yo'qligi fonning tozaligini ko'rsatadi. 10 ml reekstrant kvars stakaniga solinadi. Keyin 0,05 ml standart namuna qo'shib optimal sharoitda cho'kmaning elektrokimyoviy konsentrlash o'tkaziladi. Moddaning belgilangan konsentratsiyasi uchun cho'qqi balandligi -0,180 dan -0,155 V gacha bo'lgan potensial diapazonda qayd etildi. 0,05 ml vismutga standart namuna qo'shiladi va yana analitik signalni -0,180 dan -0,155 V gacha bo'lgan potensial diapazonda tekshirildi va eritmada Bi(III) konsentratsiyasi hisoblandi. 20 ml Sb(III) eritmasiga 1,0 ml HCl (1:1) qo'shildi va -1,0÷-0,05 V oralig'idagi potenciallarda 60÷120 s davomida amalga oshirildi, shu bilan birga Sb(III) ionlarining harakatchan qismi o'rnatildi. Elementlarning umumiy tarkibini aniqlash uchun 100,0 ml namuna olinadi, 1,0 ml konsentrlangan nitrat kislota yoki 1,0 ml 30% vodorod peroksid qo'shildi va nam tuzlar hosil bo'lguncha bug'latildi. Qoldiq 3÷5 ml HCl (1:1) bilan ishlov berildi. Namunani HCl bilan ishlov berish 2÷3 marta takrorlandi, so'ngra uni fon elektrolitida eritib, voltammogrammalari (cho'qqilari) yozib olindi. Bundan tashqari, 0,5 M HCl ning tavsiya etilgan fon elektrolitlari konsentratsiyasi Sb(III) va Bi(III) ionlarini aniqlashda yaxshi takrorlanuvchanlik bilan aniqlash imkonini beradi. Aniqlash chegarasi $10^{-9} \div 10^{-8}$ % ni tashkil qiladi, bu esa prototip bilan taqqoslaganda 3÷4 darajaga past konsentratsiyasini aniqlash imkonini beradi. Sb(III) va Bi(III) ni aniqlash uchun ishlab chiqilgan N,N-NaDEDTK va N,N-PbDEDTK reagentlari bilan modifikatsiyalangan elektrod yordamida IVA usullarda aniqlashning metrologik xarakteristikalar va analitik ko'rsatkichlar uzoq vaqtdan beri ma'lum bo'lgan va keng qo'llaniladigan analitik usullardan yuqori raqobatbardoshligini ko'rsatdi.

XULOSA

1. Analitik titrant sifatida tavsiya etilgan N,N-natriy dietilditiokarbamat Sb(III) ioni va N,N-qo'rg'oshin dietilditiokarbamat Bi(III) ioni bilan kompleks hosil bo'lishi elektrokimyoviy usullar yordamida aniqlandi, hamda Sb(III) va Bi(III) ionlarining mikromiqdorlarini suvsiz muhitda aniqlashning maqbul sharoitlari tanlandi.

2. Sb(III) ioni 0,2 M HCl fonida, Bi(III) ioni 0,5 M HNO₃ fonida tok signal cho'qqilari va potenciallarning balandligini hisoblashda Bi(III) ioni uchun tok signal cho'qqisi 5,846 mkA, potensial diapazoni -0,059 V, namuna uchun tok signal cho'qqisi 3,905 mkA, potensial diapazoni -0,063 V, fon uchun tok signal cho'qqisi 0,000 mkA, potensial diapazoni -0,068 V, Sb(III) ioni uchun tok signal

cho‘qqisi 2.002 mkA, potensial diapazoni -0.159 V, namuna uchun tok signal cho‘qqisi 1,316 mkA, potensial diapazoni -0,160 V, fon uchun tok signal cho‘qqisi 0,000 mkA, potensial diapazoni -0,160 V aniqlandi va analitik signal parametrlari barqaror ekanligi isbotlandi.

3. Sb(III) va Bi(III) ionlarining kompleks hosil qilishida standart yarim to‘lqin potentsiallari Sb(III) ion uchun -0,42 V, Bi(III) ion uchun -1,2 V ekanligi logarifmik usulda aniqlandi, hamda $Me_{Sb(III)} : Re_{N,N-NaDEDTK}$ 1:3 mol, $Me_{Bi(III)} : Re_{N,N-PbDEDTK}$ 2:3 mol nisbatlarda kompleks hosil qilishi va muvozanat konstanta qiymatlari $K = 4,08 \cdot 10^4$ va $K = 3,42 \cdot 10^4$ ekanligi isbotlandi.

4. Optimallashtirilgan sharoitda darajalash egri chiziqlari Bi(III) ion uchun 0,01÷-30,2 mkg/l va Sb(III) ion uchun -0,02÷-20,2 mkg/l oralig‘ida chizildi, Bi(III) ionlarini (0,012 mkg/l) va Sb(III) ionlarini (0,025 mkg/l) aniqlash chegarasi maqbul konsentratsiyalari o‘rnatildi.

5. Ionlarni voltamperometrik titrlashda aniqlanadigan miqdorining quyi chegarasi Sb(III) ion uchun 0,01 mkg/l va Bi(III) ion uchun 0,02 mkg/l bo‘lishi aniqlandi, nisbiy standart chetlanish (Sr) 0,33 dan oshmasligi isbotlandi.

6. “Muborak gazni qayta ishlash zavodi” va “Gissarneftgaz” O‘zbekiston-Shvesariya qo‘shma korxonasi analitik laboratoriyasi amaliyotiga inversion voltamperometriya natijalari joriy etishda, vismut konsentratsiyasi 0,003% past bo‘lishi korroziyaga moyillikni oshirmay, konsentratlardan vismutni ShGE-in-siti aralashtirilgan eritmada 90÷120 s davomida 0,5 M HCl fonida 40÷70 mV/s potensial tozalash tezligida $E_e = (-0,2 \div -0,3)$ V elektroliz potensialida oksidlash imkoniyati o‘rnatildi. Bi(III) ionini elektrokimyoviy aniqlashda misning 1000 barobar ko‘pligi xalaqit bermasligi va 0,5 M HCl ning tavsiya etilgan fon elektrolitlari konsentratsiyasi vismutni yaxshi takrorlanish bilan aniqlash imkonini berishi amaliyotda sinaldi. Aniqlash chegarasi $10^{-9} \div 10^{-8}\%$ ni tashkil qildi, bu esa prototip bilan taqqoslaganda 3÷4 daraja pastroqligi aniqlandi.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.03/30.12.2019.K.02.05 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ САМАРКАНДСКОМ
ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ ИМЕНИ Ш. РАШИДОВА**

**ДЖИЗАКСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

КАЛАНОВ РУСТАМ МАМАДИЁРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ Bi (III) И Sb (III) ИЗ РУДНЫХ
КОНЦЕНТРАТОВ РАСТВОРОМ СОЛЕЙ ДИЭТИЛТИОКАРБАМАТА**

02.00.02 – Аналитическая химия

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

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан под номером B2023.4.PhD/K685.

Диссертационная работа выполнена в Джизакском государственном педагогическом университете имени Абдулла Кадирий.

Автореферат диссертации размещен на трех языках (узбекском, русском и английском (резюме)) на сайте Ученого совета (www.samdu.uz) и на информационно-образовательном портале «ZiyoNET» (www.ziynet.uz).

Научный руководитель:

Яхшиева Зухра Зиятовна
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Абдурахманов Эргашбой
доктор химических наук, профессор

Рахматов Худойр Бобониезович
кандидат химических наук, профессор

Ведущая организация:

Национальный университет Узбекистана
имени Мирзо Улугбека

Защита диссертации состоится « 28 » июня 2025 г., в 10:00 часов на заседании Научного совета PhD.03/30.12.2019.K.02.05 при Самаркандском государственном университете имени Шарофа Рашидова по адресу: 140104, Самарканд, Университетский бульвар, 15, Институт Биохимии, Химический корпус. Тел.: (+99866)239-11-40, (факс: (+99866) 239-11-51 E-mail: devonxona@samdu.uz).

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Самаркандского государственного университета имени Шарофа Рашидова за № 54, с которой можно ознакомиться в ИРЦ. (Фундаментальная библиотека СамГУ). Тел.: (+99866) 239-11-51.

Автореферат диссертации разослан « 17 » июня 2025 г.
(реестр протокола рассылки № 4 от « 17 » июня 2025г.)



А.М.Насимов

Председатель научного совета по
присуждению учёных степеней, д.т.н.,
профессор

Ж.Р.Узиков

Ученый секретарь научного совета по
присуждению учёных степеней, PhD.

Э.А.Абдурахмонов

Председатель научного семинара при
Научном совете по присуждению
учёных степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (Аннотация к диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. Бурное развитие в мире химической промышленности, медицины, электроэнергетики и различных отраслей народного хозяйства приводит к возрастающей потребности в разработке экспрессных методов определения микроконцентраций металлов сурьмы и висмута. В медицине соединения висмута используются как болеутоляющие средства, при лечении диареи и желудочно-кишечной диспепсии, при лечении противомаларийных лейшманиозов и некоторых гельминтозов. Висмут высокой чистоты используется в качестве теплоносителя или теплоносителя в ядерных промышленных реакторах, а также в качестве защитного материала для ядерных устройств деления. Полупроводниковые детали из висмута и сурьмы не имеют аналогов для сборки кондиционеров и холодильников. По этой причине создание быстрых методов определения микроколичеств сурьмы и висмута, обладающих высокой чувствительностью и селективностью имеет практическое значение.

В мире ведутся научные исследования по определению ионов сурьмы и висмута с использованием органических реагентов, содержащих различные функциональные группы, методами индуктивно-связанной масс-спектропии, рентгенофлуоресцентный и атомно-абсорбционными. Уделяют особое внимание разработке электрохимических методов определения ионов Sb(III) и Bi(III) с малой погрешностью, использованию модифицированных электродов для повышения их чувствительности и селективности, а также определению электродных процессов, происходящих на электроде.

В нашей республике особое внимание уделяется разработке дешевых, быстрых и высокоселективных инверсионно-вольтамперометрических методов определения ионов Sb(III) и Bi(III) особенно в рудных концентратах с использованием модифицированных электродов. На основе реализуемых программных мероприятий достигнуты определенные успехи в этом направлении, в частности много работ проведены по качественному и количественному определению ионов Sb(III) и Bi(III) в рудных концентратах. В стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы² «Оценка уровня загрязнения окружающей среды, экологический мониторинг, совершенствование механизмов прогнозирования уровня загрязнения, обеспечение непрерывного информационного обеспечения государственного экологического контроля, состояния источников загрязнения и определена задача мониторинга воздействия на окружающую среду». В связи с этим большое значение имеет определение микроконцентраций ионов металлов инверсионным вольтамперометрическим методом с применением высоко селективных органических реагентов.

¹ Указ Президента Республики Узбекистан ПФ-6097 от 29 октября 2020 года "Об утверждении концепции развития науки до 2030 года"

Данное диссертационное исследование в определенной степени направлено на выполнение задач, предусмотренных Постановлением Президента Республики Узбекистан ПП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы», УП № 5863 от 30 октября 2019 года «Об утверждении Концепции охраны окружающей среды Республики Узбекистан до 2030 года», ПП - 4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию химической промышленности и повышению ее инвестиционной привлекательности», Постановление Кабинета Министров Республики Узбекистан №95 от 18 февраля 2020 года «Об утверждении общего технического регламента по экологической безопасности», ПП №131 от 2022 года «Экология и окружающая среда – Решения Госкомприроды о мерах по организации охраняемых природных территорий», 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 VII приоритетом развития науки и технологий республики «Химия, химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. В ведущих научных центрах мира работы по определению ионов $Sb(III)$ и $Bi(III)$ посвящены электрохимическим, химическим и физико-химическим методам. Большой вклад в выполнении этих работ внесли такие ученые как В.В. Халлум., Р. Э. Ван Аман (США), Максимо Галлиньяни (Аргентина), Манабу Ямамото., Сигеру Танака (Япония), С. Ф. Перейра., Лусио Мендес Кабрал (Бразилия), С.С. Индра (Индия), М. Ева Морено (Испания). К. Большое значение имеет вклад ученых стран СНГ Б.М. Дженбаев (Киргизия) А.Н. Крылова, Н.А. Никитина, Д.Г. Филатова, В.П. Романова, В.И. Маншилин., М.Ю. Бурылин., Д.Ж. Филатова, А.А. Внукова, Л.К. Шпигуна., В.К. Лунина, М.А. Соколова, Г.Н. Попкова (Россия), А. Юмит., Р. Катенер., В. Кристоф., К.М. Томас., Х. Ахмет., К. Курт .

В Узбекистане по данному направлению Академиком Ш.Т. Толиповым, профессором А.М. Геворгян, Б.Дж. Кабуловым, Э. Абдурахмоновым, З.А. Смановой, М.А. Насимовым, Н. Тураповым, З.З. Яхшиевой, Н.Х. Кутлимуратовой, С.Д. Аранбоевым были разработаны оптические и электрохимические методы. Однако исследования по разработке методов определения ионов $Sb(III)$ и $Bi(III)$ из рудного концентрата, модифицированного солями диэтилтиокарбамата, с целью повышению их чувствительности и селективности, а также использованию их для определения ультрамикроколичеств ионов $Sb(III)$ и $Bi(III)$ не проводились.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационные исследования выполнены в рамках плана НИР Джизакского государственного педагогического университета 144/14 «Обработка кожи с использованием экологически чистой технологии» (2022

г.) и AL-122212994 «Разработка технологии извлечения соединений лития из соленых вод ресурсов Узбекистана».

Целью исследования заключается в разработке экспрессных, высокоселективных, чувствительных вольтамперометрических методов определения ионов Sb(III) и Bi(III) из рудного концентрата на электроде, модифицированном солями диэтилтиокарбамата.

Задачи исследования:

определение оптимальных условий (влияние среды, реагента, количества металла и мешающих ионов) комплексообразования ионов Sb(III) и Bi(III) органическими реагентами N,N -диэтилдитиокарбаматом натрия (N,N-NaДЭДТК) и N,N -диэтилдитиокарбаматом свинца (N,N-PbДЭДТК .);

определение констант равновесия, числа электронов, потенциала полуволны комплексных соединений, образующихся ионами Sb(III) и Bi(III) с реагентами N,N-NaДЭДТК и N,N-PbДЭДТК ;

определить механизм реакции путем анализа квантово-химических расчетов для определения механизма комплексообразования ионов Sb(III) и Bi(III) с реагентами N,N-NaДЭДТК и N,N-PbДЭДТК ;

разработка инверсионно-вольтамперометрических методов определения ионов Sb(III) и Bi(III) в рудных концентратах;

определение точности образования комплексов ионов Sb(III) и Bi(III) с реагентами N,N-NaДЭДТК и N,N-PbДЭДТК , подтвержденных коэффициентом корреляции, применяя метод определения в модельных бинарных, тройных и более сложных смесях, рудах и рудных концентратах;

сравнение аналитических и метрологических параметров разработанного метода вольтамперометрического определения ионов Sb(III) и Bi(III) с существующими конкурирующими методами.

Объектом исследования взяты Sb (III) и Bi (III) содержащие рудные концентраты и промышленные отходы пирометаллургического производства.

Предмет исследования состоит из разработки вольтамперометрических методов определения ионов Sb (III) и Bi(III) в присутствии солей диэтилтиокарбамата.

Методы исследования при выполнении диссертационной работы использованы вольтамперометрия, потенциометрия, кулонометрия, полярография, математико-статистический и квантово-химические методы расчета.

Научная новизна исследования состоит из:

инверсионно вольтамперометрическим методом определены оптимальные условия комплексообразования реагента N,N-NaДЭДТК с ионом Sb(III) и реагента N,N-PbДЭДТК с ионом Bi(III) , а также стандартный потенциал полуволны комплексообразования Sb(III) и Bi(III) который составил - 0,42 В для иона Sb(III) и -1,21 В для иона Bi(III) ;

определены нижние пределы обнаружения ионов Sb(III) и Bi(III) которые составляют 0,01 мкг/л и 0,02 мкг/л соответственно.

доказан механизм окисления реагентов N,N-НаДЭДТК и N,N-РбДЭДТК., при котором ионы Bi(III) и Sb(III) связываются с тиоловой группой образуя комплекс;

разработаны методы определения ионов Sb(III) и Bi(III) на уровне $10^{-9} \div 10^{-8}$ М;

расчитано и доказано мольное соотношения в комплексообразовании $Me_{Sb(III)} : Re_{N,N-НаДЕДТК} 1:3 \text{ mol}$ и $Me_{Bi(III)} : Re_{N,N-РбДЕДТК} 2:3 \text{ mol}$, значения констант равновесия $K = 4,08 \cdot 10^4$ и $K = 3,42 \cdot 10^4$, что свидетельствует об устойчивости образующихся комплексов и соответствия закону Доблена Темплетона;

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработаны быстрые, селективные и чувствительные инверсионно вольтамперометрические методы, позволяющие образовывать комплексы иона Sb(III) с N,N-НаДЭДТК и иона Bi(III) с N,N-РбДЭДТК;

логарифмическим методом получены электрохимический потенциал полуволны комплексов, образующихся с органическими реагентами, который составляет -0,42 В для Sb(III) и -1,21 В, также установлено образование комплекса реагента N,N-НаДЭДТК с Sb(III) в соотношении 3:1, реагента N,N-РбДЭДТК с Bi(III) в соотношении 3:2;

в оптимизированных условиях были определены предел обнаружения висмута 0,012 мкг/мл и предел обнаружения сурьмы 0,025 мкг/мл.

Достоверность полученных результатов. Полученные результаты обработаны методом математической статистики, химических и физико-химических методов анализа, а также результаты расчетов с использованием современных квантово-химических методов, математических моделей, уравнений регрессии анализа сравнены со стандартными образцами по ГОСТу и подтверждены электрохимическими методами.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследований, заключается в разработке инверсионно вольтамперометрических методов определения ионов Sb(III) и Bi(III) в рудных концентратах, модифицированном солями диэтилдитиокарбоматов. Аналитические и метрологические параметры улучшены за счет введения в молекулу реагентов аналитически активных групп.

Практическая значимость результатов исследования объясняется тем, что разработанный метод определения ионов Sb(III) и Bi(III) инверсионным вольтамперометрическим методом был применен к составу рудных концентратов и относительное стандартное отклонение метода не превышало 0,33, а также селективно определять ионы Sb(III) и Bi(III).

Внедрение результатов исследований. На основе разработки вольтамперометрических методов определения ионов Bi (III) и Sb (III) в рудных концентратах с использованием растворов солей диэтилтиокарбамата:

получен патент Агентства интеллектуальной собственности Республики Узбекистан (FAP 01771, г. 2021) на полезную модель по методу определения

висмута в рудах и рудных концентратах методом инверсионной вольтамперометрии. В результате был разработан метод извлечения висмута из руд и рудных концентратов сложного элементного состава, а затем окисления висмута в смешанном растворе при потенциале электролиза $E_e = (-0,2 \div -0,3)$ в течении 90-120 с.;

результаты испытаний метода инверсионной вольтамперометрии внедрены в практику аналитической лаборатории ООО «Мубаракский ГПЗ» (Свидетельство № 907/Gk-10 от 12 октября 2021 года ООО «Мубаракский ГПЗ»). Разработанные методы позволили определять следовые количества висмута в природных и искусственных объектах;

методы вольтамперометрического определения сурьмы и висмута с использованием импортозамещающих химических реагентов внедрены в практику аналитической лаборатории Узбекско-Швейцарского СП «Гиссарнефтегаз» 12 октября 2021 года ООО Узбекско-Швейцарского СП «Гиссарнефтегаз». Сертификат №788/Nb-10). В результате методы с высокой чувствительностью и селективностью позволяют обнаруживать ионы $Sb(III)$ и $Bi(III)$ в концентратах.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были представлены и обсуждены на 9, в том числе на 3 международных и 6 национальных конференциях.

Опубликованность результатов исследования. Всего по теме диссертации опубликовано 19 научные работы, из них 10, в том числе 3 в республиканских и 7 международных журналах (в том числе 1 патент на полезную модель «Агентства интеллектуальной собственности» при Министерстве юстиции Республики Узбекистан № FAP 01771, 2 статьи в базе данных Scopus и Web of Science) рекомендованных к публикации основных научных результатов докторских диссертаций доктора философских наук (PhD) Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы. Объем диссертации составил 129 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении показана актуальность темы, обоснована новизна и необходимость темы, определены цели и задачи исследования, определены объекты и предмет исследования, соответствие исследования приоритету. показаны направления науки и техники Республики Узбекистан, выделена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, обоснована достоверность результатов, приведена теоретическая и практическая значимость результатов исследований. дается информация о применении результатов исследования, опубликованных работах и структуре диссертации.

В первой главе диссертационной работы под названием «Методы

определения ионов сурьмы (III) и висмута (III)» представлен обзор литературы, посвященный анализу мировых исследований, проводимых в области электрохимических и физико-химических методов определения ионов Sb(III) и Bi(III), технологических процессов и анализ имеющейся информации о роли сурьмы и висмута в отраслях промышленности.

Проанализированы результаты исследований, проведенных узбекскими учеными по определению ионов Sb(III) и Bi(III). Заключение анализа литературных источников позволило заранее определить тему и сформировать программу исследования.

Во второй главе диссертации, озаглавленной «Растворители, фоновые электролиты и титранты, применяемые при определении ионов сурьмы (III) и висмута (III)», приведены используемые растворители, способы приготовления фоновых электролитов и их описания, влияние Представлены pH среды на аналитический сигнал, электропроводность безводных растворов и методы определения вязкости. Изучены предел обнаружения, селективность, показатели воспроизводимости метрологических характеристик и подобраны оптимальные условия определения микроконцентраций ионов Sb(III), Bi(III) методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА).

Для использования растворов были изучены измерения величины кислотности в различных средах и изменение энергии сольватации протона при переходе из одного растворителя в другой. При исследовании влияния значений pH и p_aH^+ на аналитический сигнал при детектировании ионов Bi(III) и Sb(III) электропроводность системы определяли по разнице электродных потенциалов путем сравнения его с рабочим электродом (табл. 1).

Таблица 1

Определение pH и p_aH^+ (T=20°C)

Протолит, растворитель	Фоновый электролит конц. моль/л	Расчет шкалы pH-метра,	Поправка, Δ	pH	$lg\gamma^{\circ}NH^+$	p_aH^+
ДМФА	0,05 LiClO ₄	7,4	0,10	7,20	2,46	6,44
	0,02 LiNO ₃	9,0	0,10	9,05	2,46	6,59
	0,03 CH ₃ COOK	10,6	0,10	10,58	2,87	8,76
DMCO	0,05 LiClO ₄	7,6	0,50	7,34	-5,76	14,03
	0, 02 LiNO ₃	9,0	0,50	9,11	-5,76	14,75
	0, 03 CH ₃ COOK	11,8	0,50	12,01	-5,76	18,15

Если сравнить кислотность среды и используемых фоновых электролитов, то можно сказать, что перхлорат лития и ацетат калия в ДМСО и ДМФА обладают основными свойствами во всех трех средах.

Показана растворимость выбранных органических реагентов N,N-РбДЭДТК и N,N-НаДЭДТК в безводной уксусной кислоте в зависимости от

концентрации нейтральных солей (фоновых электролитов), добавляемых к протолитическим растворителям (рис. 1).

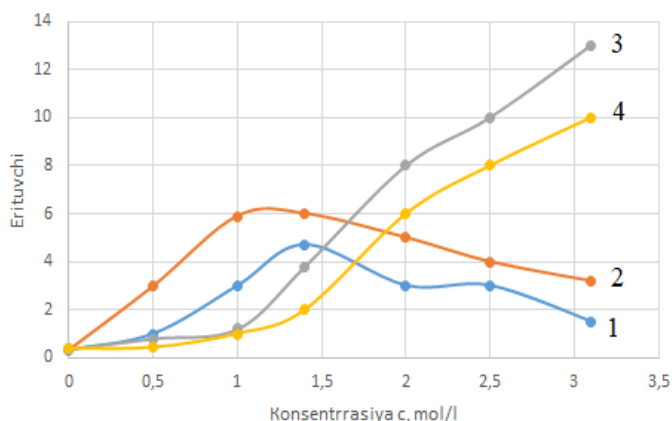
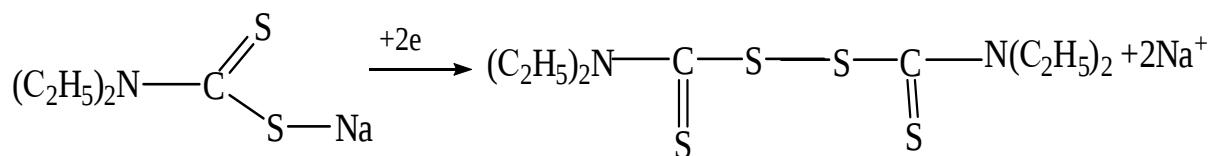


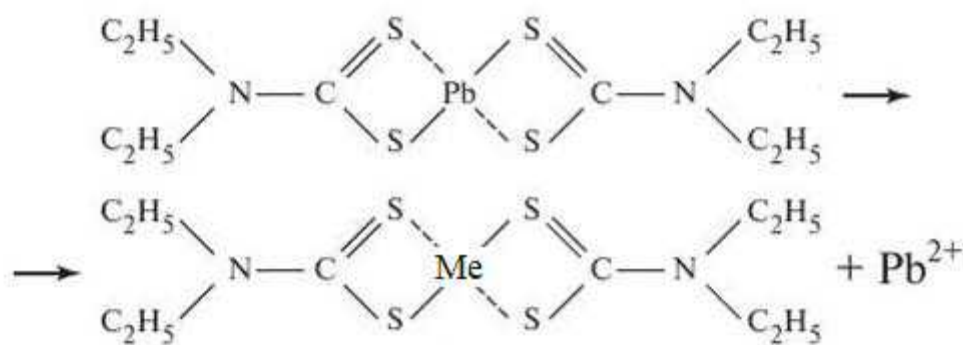
Рис. 1. Влияние индифферентных солей на растворимость реагентов N,N-РбДЭДТК и N,N-НаДЭДТК 1-CH₃COOK, 2-CH₃COONa, 3-LiClO₄, 4-LiNO₃

Видно, что растворимость реагентов N,N-НаДЭДТК и N,N-РбДЭДТК увеличивается с увеличением концентрации фонового электролита. В отличие от ацетатов натрия и калия, перхлората лития и нитрата лития растворимость изучаемых реагентов различна - их растворимость сначала возрастает до максимальной концентрации (0,75÷1,50 М), а затем становится более насыщенной нейтральной солью испытуемого раствора при объединении растворимость реагента резко снижается. Кроме того, при использовании нитрата лития в качестве индифферентной соли происходит окисление комплексов нитрат-ионами и молярность насыщенного раствора реагентов N,N-РбДЭДТК и N,N-НаДЭДТК, содержащего 0,5 М нитрата лития, снижается в среднем на 0,8% в день. В присутствии ацетата калия (1,5÷1,6 М) растворимость N,N-НаДЭДТК в безводной уксусной кислоте изменяется, и можно легко приготовить 0,01÷0,02 М растворы этого реактива. Перхлорат лития увеличивает его растворимость, но в этом случае можно приготовить 0,01 М раствор N,N-НаДЭДТК с 1,5 М этой соли.

Для эффективного повышения растворимости реагентов N,N-РбДЭДТК и N,N-НаДЭДТК стандартные растворы реагентов 0,004-0,02 М можно получить, используя упомянутые выше нейтральные соли, с которыми N,N-РбДЭДТК и Sb ионы (III) и Bi(III) до 0,10-10,0 мкг/л на электродах, модифицированных реагентами N,N-НаДЭДТК методом ИВА позволяет определить.

Изучены электрохимические свойства реагентов N,N-НаДЭДТК и N,N-РбДЭДТК в протолитических средах и определены условия инверсионного вольтамперометрического титрования ионов Sb(III) и Bi(III). Анодные вольтамперограммы реагентов N,N-НаДЭДТК, N,N-РбДЭДТК получали с помощью полярографов РРТ-1 и РУ-1, а их электроокисление выражали следующим уравнением:





Величина диффузионного тока пропорциональна концентрации реагента, что позволяет проводить вольтамперометрическое титрование ионов Sb(III) и Bi(III) по анодному току. Вольтамперограммы реагента в различных буферных смесях представлены на рисунках 2 и 3.

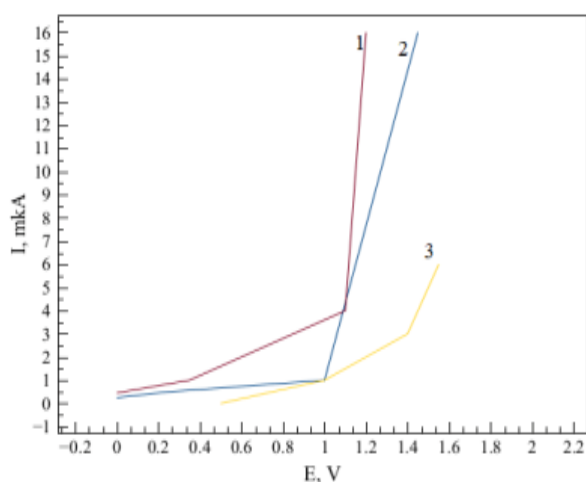


Рис. 2. Вольтамперограмма реагента N,N-НаДЭДТК в различных буферных смесях 1. н-пропанол, 2. 0,01 М H_2SO_4 , 3. $\text{KNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$.

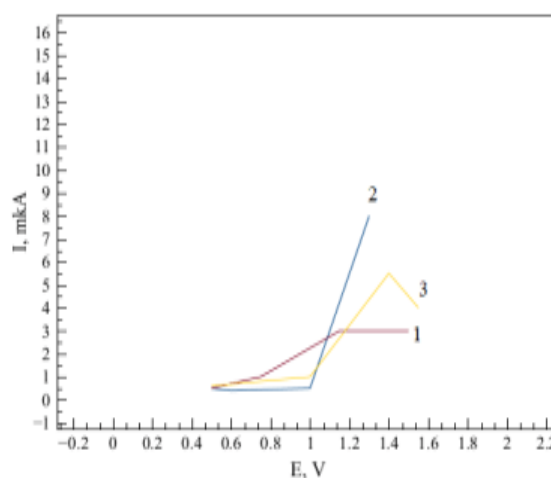


Рис. 3. Вольтамперограмма реагента N,N-PbДЭДТК. в различных буферных смесях 1. н-пропанол, 2. 0,01 М H_2SO_4 , 3. $\text{KNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$

Раствор N,N-PbДЭДТК и N,N-НаДЭДТК в безводной уксусной кислоте дает анодные волны, хорошо видимые во всех фоновых электролитах. Для фонов с резким перепадом кислотности: для смеси ацетата калия и перхлората лития с хлорной кислотой сдвиг составляет 0,45 В ед. Высота волны деполяризатора зависит от природы фонового электролита: она увеличивается при переходе к электролитам с сильной кислотностью. Следовательно, недиссоциированная молекула деполяризатора, стабилизированная в кислой среде, окисляется в кислой среде.

Чтобы оценить стабильность и поведение молекулы в различных средах и химических реакциях, а также определить электростатическую потенциальную энергию молекулы, было рассчитано распределение заряда в молекуле. Для этого использовались программы НОМО (высшая занятая молекулярная орбиталь) и LUMO (наименьшая незанятая молекулярная орбиталь) (рис. 4).

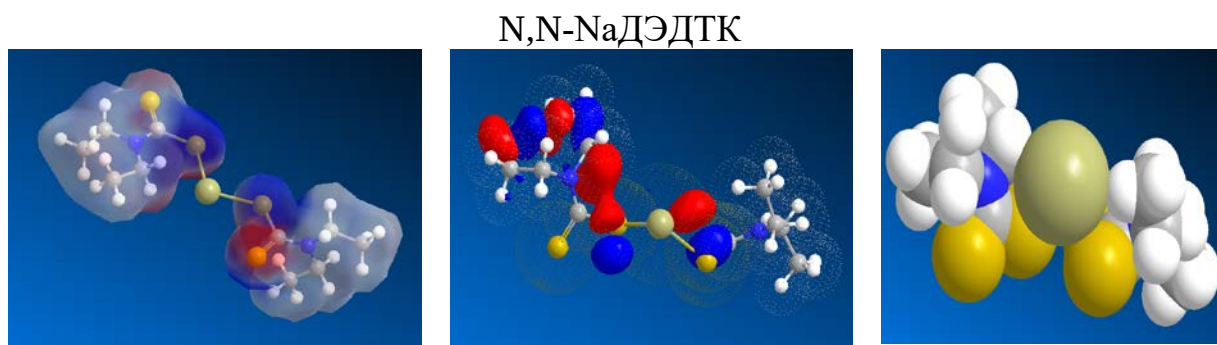


Рис. 4. Распределение заряда реагентов N,N-PbDEDTK и N,N-NaDEDTK

Энергия НОМО (N,N-NaДЭДТК $E_H = -3,192$ эВ, N,N-PbДЭДТК $E_H = -6,300$ эВ) может влиять на потенциал ионизации, реакцию способность и стабильность молекулы (рис. 5). Для расчета свободной энергии (разница энергий НОМО-LUMO) для реагентов N,N-PbДЭДТК и N,N-NaДЭДТК вычитают энергию нижней незанятой молекулярной орбитали (LUMO) и более высокой занятой молекулярной орбитали (НОМО).

– Энергия LUMO N,N-NaДЭДТК (E_L) = $-0,640$ эВ

– Энергия НОМО N,N-NaДЭДТК (E_H) = $-3,192$ эВ

Энергия щели для $CC =$ энергия LUMO - энергия НОМО

Энергия цепи = $(-0,640 \text{ эВ}) - (-3,192 \text{ эВ})$

Энергия свободной орбитали = $2,552$ эВ.

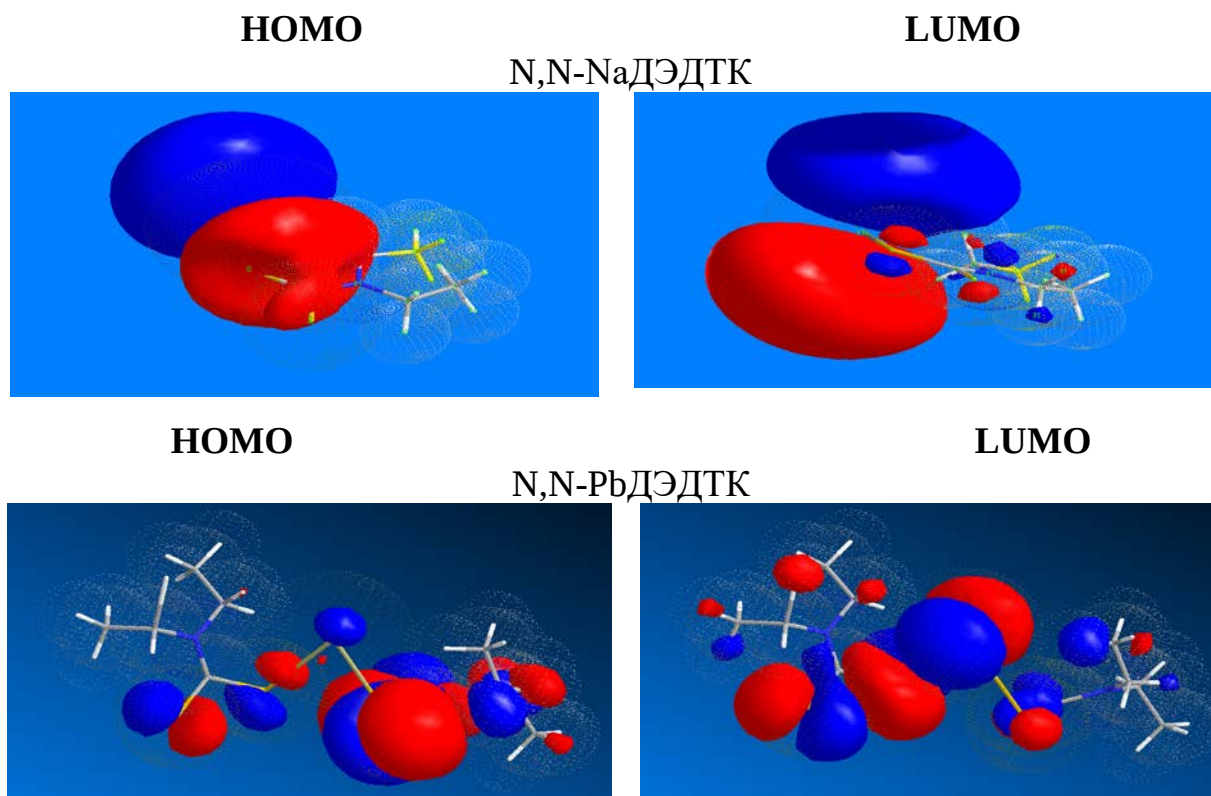


Рис. 5. Значения НОМО и LUMO реагентов

Энергия цепи представляет собой энергию, необходимую для перемещения электрона с высшей занятой молекулярной орбитали (НОМО)

на низшую незанятую молекулярную орбиталь (LUMO) в молекуле. При этом расчетная энергия свободной орбитали для ПКБ составила 2,552 эВ. Разрыв НОМО-LUMO указывает на то, что молекула может быть более склонна к электронным переходам или взаимодействиям с другими молекулами. В случае реагента N,N-НаДЭДТК, энергия свободной орбитали которого составляет 2,552 эВ, это указывает на то, что молекула может взаимодействовать при подходящих энергиях или легче участвовать в электронных переходах, чем молекулы с большей энергией свободных орбиталей. Аналогичным образом были определены значения НОМО-LUMO для реагента N,N-РбДЭДТК.

Ионы Bi(III) и Sb(III) вследствие высокой плотности электронного облака (близости друг к другу) и высокого значения НОМО в тиоловой группе реагентов N,N-РбДЭДТК и N,N-НаДЭДТК одинаковы - связываются с тиоловыми группами было доказано теоретически.

В третьей главе диссертации «Электрохимические свойства ионов Sb(III) и Bi(III)» были изучены потенциалы электролиза АС, зависимость высоты пика от потенциала покоя, влияние фоновой концентрации на потенциал и другие электрохимические свойства.

Аналитические сигналы (АС) были получены путем изучения пиков потенциала и тока ионов Sb (III) и Bi (III) на фоне 0,2 М HCl для 10 мкг/л сурьмы и 0,5 М HNO₃ для 10 мкг/л висмута (рис. 6). Сигналы увеличивались по мере увеличения фоновой концентрации (C_ф) от 0,1 до 0,75 М, но уменьшались при более высоких фоновых концентрациях.

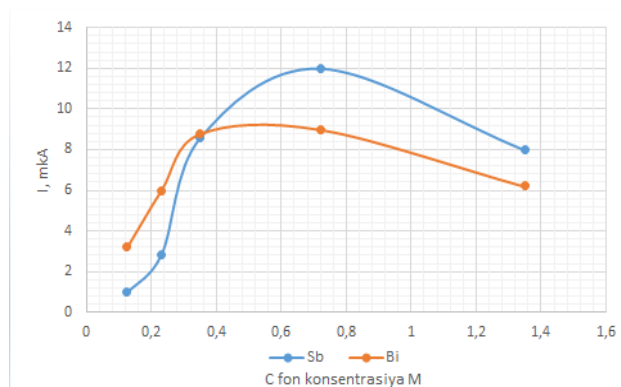


Рис. 6. Влияние фоновой концентрации на потенциалы ионов Bi(III) и Sb(III).

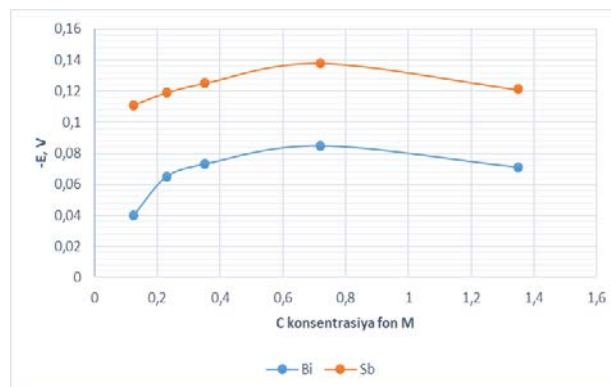
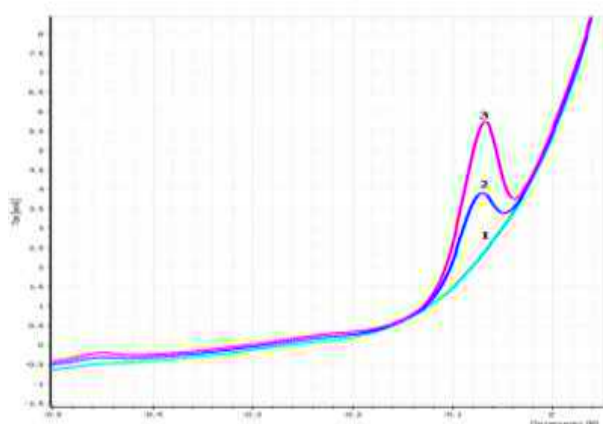


Рис. 7. Фоновая концентрация. Влияние концентрации 10 мкг/л на потенциал пика сигнала ионов Bi(III) и Sb(III).

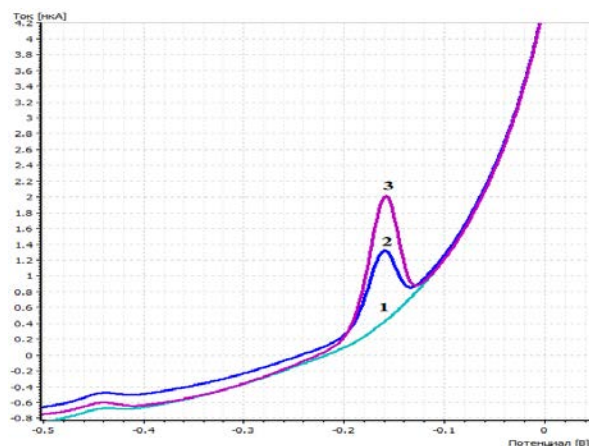
Полуширина пиков не зависит от C_ф, поэтому с увеличением C_ф потенциальное значение пиков уменьшается (рис. 7).

Полученные данные показывают, что в выбранных фонах ионы Sb(III) и Bi(III) удалялись в концентрации 10 мкг/л ионов Bi(III) и Sb(III) на электродах, модифицированных N,N-НаДЭДТК и N, Реагенты N-PbДЭДТК, пик токового сигнала для иона Bi(III) - 5,846 мкА, диапазон потенциалов - 0,059 В, пик токового сигнала для образца. 3,905 мкА, диапазон потенциала - 0,063 В, пик сигнала тока для фона 0,000 мкА, диапазон потенциала -0,068 В

(рис. 8), пик сигнала тока для иона Sb(III) 2,002 мкА, диапазон потенциалов -0,159 В, пик сигнала тока образца 1,316 мкА, диапазон потенциалов -0,160 В, фоновый ток пик сигнала составил 0,000 мкА, диапазон потенциалов -0,160 В (рис. 9), где было доказано, что параметры АС стабильны.



**Рис. 8. Bi(III) вольтамперограмма
10 мкг/л. ЭМВ/мкА
фон (1), образец (2), дополнение (3).**



**Рис. 9. Вольтамперограмма Sb(III)
10 мкг/л. ЭМВ/мкА
фон (1), образец (2), дополнение (3).**

Разделение иона Sb(III) следует проводить в диапазоне потенциалов от -750 до -1050 мВ, где его АС наиболее устойчив. Снижение АС Sb(III) при повторных циклах, а также отклонение графиков от линейности при $t > 50$ с и $C_{\text{Sb}} > 50$ мкг/л напрямую объясняется низкой растворимостью Sb(III) , которая приводит к выделению твердой фазы на поверхности электрода.

Для повышения стабильности сигналов Sb(III) в раствор добавляли реагенты N,N- NaДЭДТК и N,N- PbДЭДТК . Поскольку N,N- NaДЭДТК и N,N- PbДЭДТК электроактивны в диапазоне рабочих потенциалов, было изучено влияние их концентрации на фоновые вольтамперограммы.

Механизм электродных процессов и их полувольтные потенциалы установлены при регистрации иона Sb(III) на электроде, модифицированном N,N- NaДЭДТК , и иона Bi(III) при модифицировании N,N- PbДЭДТК .

Число электронов Sb(III) и Bi(III) , а также потенциал полувольтны определяли в оптимизированных условиях с модифицированными электродами. Для этого брали растворы различной концентрации ионов Sb(III) и Bi(III) , измеряли АС и определяли логарифмические значения высоты волны связывания. Зависимость потенциала от концентрации обнаруженных ионов металлов рассчитывали по высоте волны методом Лингейна.

Согласно уравнению зависимость потенциала полувольтны от логарифма концентрации ионов металлов носит линейный характер, а число электронов, участвующих в электродных процессах, определялось по коэффициенту корреляции. Экстраполяция полувольтного потенциала по логарифмическому значению концентрации металла оказалась равной нулю, что подтверждало стандартный полувольтный потенциал иона металла (табл. 2, рисунок 10).

Таблица 2

Расчет электроокислительно-восстановительного потенциала ионов Sb(III) и Bi(III) на поверхности модифицированных электродов

Ме ион	Фоновый электролит	C _{ме} , мг/мл	E	$\lg \frac{I}{I_d - I}$	E _{1/2}
Sb(III)	0,2 М HCl	0,12	-0,26	-0,38	-0,42
		1,25	-0,31	-0,24	
		2,25	-0,42	0	
		5,0	-0,52	0,2	
		10,0	-0,62	0,4	
Bi(III)	1,0 М HNO ₃	0,5	-0,3	-0,282	-1,21
		1,0	-0,45	-0,18	
		2,0	-0,61	0	
		4,0	-0,75	0,14	
		8,0	-0,9	0,27	

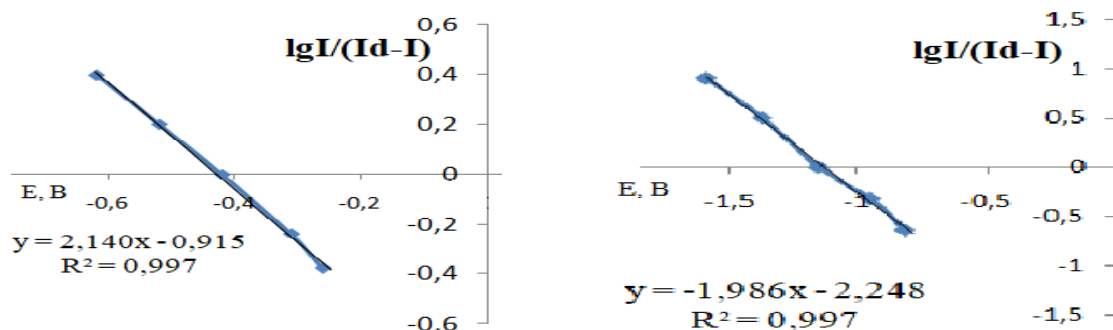
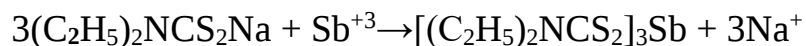


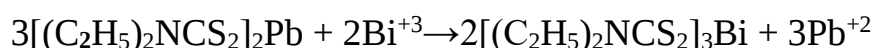
Рис. 10. Экстраполяция стандартных полуволновых потенциалов ионов Sb(III) и Bi(III).

Из рисунка видно, что полуволновые электрохимические потенциалы, найденные логарифмическим методом, составляют -0,42 В для Sb(III) и -1,21 В для Bi(III). Изучен механизм электродных процессов и процесс на поверхности электрода при регистрации иона Sb(III) в электроде, модифицированном N,N-НаДЭДТК, и иона Bi(III) при модификации N,N-РбДЭДТК.

С N,N-НаДЭДТК Sb(III) реагирует с активным центром в соотношении 3:1, и процесс, происходящий на поверхности электрода, можно выразить следующим образом:



С N,N-РбДЭДТК Bi(III) реагирует с активными центрами в соотношении 3:2:



Для определения селективности разработанных методов ИВА определения ионов Sb(III) и Bi(III) была проведена серия экспериментов по введению в анализируемые растворы сопровождающих эти ионы посторонних катионов.

Изучены бинарные растворы, содержащие взаимно аннигилирующие Sb(III)-Bi(III) и Bi(III)-Sb(II) на стеклографитовом электроде (СГЭ),

модифицированном аналитических реагентами N,N-НаДЭДТК и N,N-РбДЭДТК.

Электрохимические свойства ионов Sb(III) - Bi(III) в СГГЭ изучены в диапазоне потенциалов электролиза -850 и -650 мВ и покоя (рис. 11).

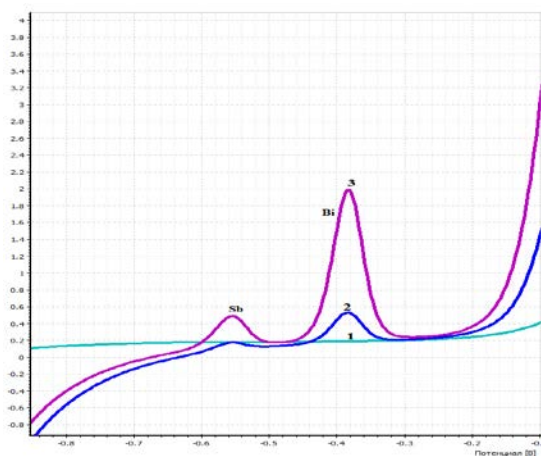


Рис. 11. Вольтамперограммы 10 мкг/л Sb(III) и Bi(III) . фон (1), образец (2), добавка (3) $E = -0,60$ мВ..

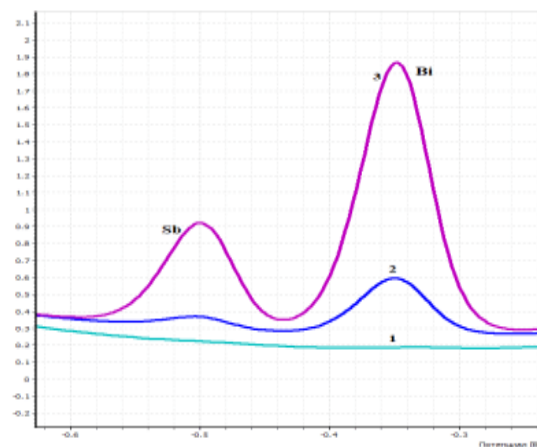


Рис. 12. Вольтамперограммы 10 мкг/л Sb(III) и Bi(III) . В, В/с: 0,05 (1), 0,10 (2), 0,15 (3) $E_y = -0,600$ В, $E_e = -0,383 \div -0,500$ мВ

Зависимость потенциальной скорости распространения V высот сигналов Sb(III) и Bi(III) линейна в диапазоне от 0,05 до 0,3 В/с. При малых V разность потенциалов пиков Sb(III) и Bi(III) увеличивается (на 30 мВ) и размеры пиков улучшаются (рис. 12, оптимальные значения высоты получены при $v = 0,15$ В). с.

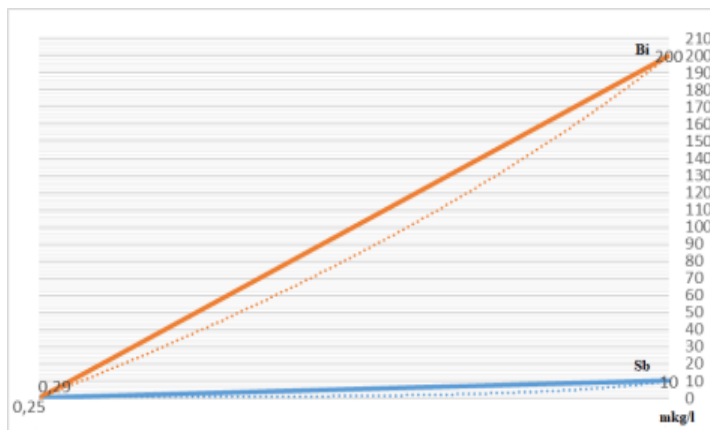
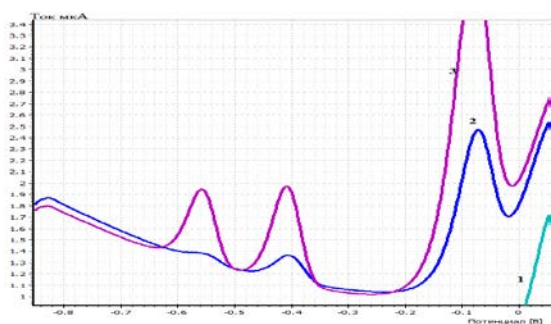


Рис. 13. Вольтамперограммы Sb(III) и Bi(III) : $C_{\text{Sb}} = C_{\text{Bi}}$, мкг/л:

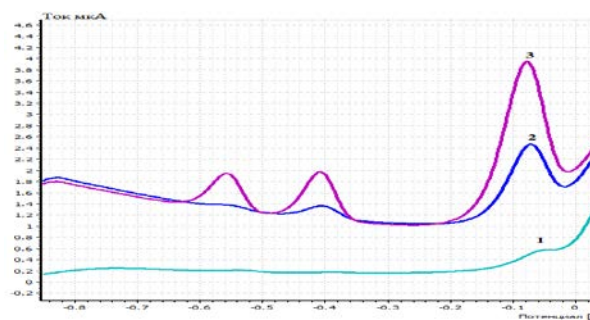
С увеличением времени электролиза сигналы Sb(III) и Bi(III) линейно возрастают в диапазоне 10-100 с, уширяются и смещаются относительно отрицательной стороны. При $T = 20$ с сигналы хорошо обнаруживаются и разделяются. При увеличении количества сурьмы в растворе висмута и соотношении $\text{Sb:Bi} < 20:1$ высота пиков Bi(III) изменяется не более чем на 15%. При добавлении ионов Bi(III) к раствору Sb(III) в концентрациях 20, 40-50% соответственно в соотношениях $\text{Sb:Bi} = 1:2, 1:4$ и $1:5$ сигналы Sb(III) непрерывно увеличивается. При 10 мкг/л содержание Sb(III) и Bi(III) возрастает до 200 мкг/л, коэффициенты наклона зависимости от высот пиков

Sb(III) близки (0,29 и 0,25), но при этом С определении Sb(III), отклонение калибровочной кривой Bi(III) наблюдается при концентрации Bi(III) более 100 мкг/л (Рис 13)

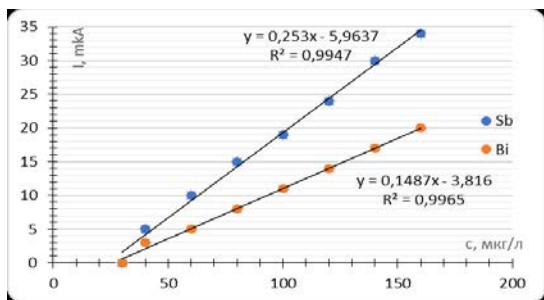
При исследовании бинарных растворов, содержащих Bi(III)-Sb(III), высота пиков ионов Sb(III) составляла 10% при соотношении Bi:Sb <1:5, а параметры пиков (I_p , S) изменялось на 10% меньше, чем , уменьшение высоты пиков Bi(III) не превышало 20% при соотношении Bi:Sb < 1:15, но поверхность пиков увеличивалась при соотношении Sb:Bi > При соотношении 10:1 оно снижается более чем на 20%. Это связано с деградацией сигналов Bi(III) и Sb(III). Для снижения эффекта Sb(III) использовали относительно низкие потенциалы электролиза (-250 МВ) и покоя (-200 МВ). Двойное количество Bi(III) практически не повлияло на параметры пиков Sb(III) (рис. 14).



**Рис. 14. 100 мкг/л 10 мкг/л
вольтамперограммы Sb(III) и Bi(III)
 $C_{Sb}=C_{Bi}$, фон(1), проба (2), добавка (3)**



**Рис. 15. Вольтамперограммы Sb(III)
и Bi(III) 100 мкг/л: $C_{Sb}=C_{Bi}$, фон (1),
проба (2), добавка (3)**



**Рис. 16. Градуировочные графики
Sb(III) (1) и Bi(III) (2).**

Высота пика иона Sb(III) изменялась до 5% при соотношении Bi:Sb < 5:1. Так, 5-кратный избыток Bi(III) не мешает определению Sb(III), а 15-кратный избыток сурьмы может мешать. При этом количество сурьмы не должно превышать 15 раз (рис. 15). При одновременном определении Sb(III) и Bi(III) градуировочные зависимости компонентов имеют линейный характер вплоть до концентрации 150-160 мкг/л (рис. 16).

Результаты, полученные по определению влияния предельно допустимого количества мешающих катионов, не оказывающих существенного интерференционного влияния, на определение Sb(III) и Bi(III), представлены в таблицах 3.

Как видно из результатов, полученных в табл. 3, изученные мешающие катионы практически не препятствуют их обнаружению вплоть до

допустимых концентраций. Точность и воспроизводимость разработанных методов ИВА проверены методом «вход-найденно», что в свою очередь показало соответствие результатов, полученных при определении ионов Sb(III) и Bi(III) в модельных бинарных, тройных и других сложных комплексах смеси можно определить в рудах и рудных концентратах.

Таблица 3

Влияние материнских катионов на определение Sb(III) и Bi(III).

($\bar{x} \pm \Delta X$; $P=0,95$; C_{Sb} - 2,5 мкг/20,0 мл; д.т. 2,5 мкА; $\tau_H=60$ с; $E_{p/2} = -0,42$ В)
 ($\bar{x} \pm \Delta X$; $P=0,95$; C_{Bi} - 20,0 мкг на/20,0 мл; д.т. 2,5 мкА; $\tau_H=90$ с; $E_{p/2} = -0,66$ В)

[x]	[x], мкг	$\frac{[x]}{[Sb]}$	Найдено Sb ³⁺ , мкг	Sr	[x], мкг	$\frac{[x]}{[Bi]}$	Найдено Bi ³⁺ мкг	Ср
Fe(II)	45,0	18	2,49±0,01	0,004	120,0	6,00	20,57 ± 0,65	0,020
Zn(II)	21,0	8,4	2,51±0,01	0,004	50,0	2,50	20,18 ± 0,17	0,005
Bi/Sb	22,0	8,8	2,43±0,08	0,028	118,0	0,90	19,81 ± 0,32	0,013
Ni (II)	23,0	9,2	2,40±0,15	0,040	95,0	4,75	20,39 ± 0,40	0,012
Cu(II)	36,0	14,4	2,54±0,02	0,008	60,0	3,00	20,43 ± 0,43	0,013

В четвертой главе диссертации «Аналитическое применение инверсионно-вольтамперометрических методов для определения Sb(III) и Bi(III)» описаны разработанные методы определения ионов Sb(III) и Bi(III).

Метод извлечения иона Bi(III) из висмутсодержащей руды и рудных концентратов осуществлен электрохимическим способом. Окисление иона Bi(III) в смешанном растворе СГЭ-in-situ в течение 90-120 с в фоне 0,5 М HCl при скорости очистки потенциала 40-70 мВ/с при потенциале электролиза $E_e = (-0,2 \div -0,3)$ В. Отсутствие пиков указывает на чистый фон. 10 мл реэкстракта помещают в кварцевый стакан. Затем проводят электрохимическое концентрирование осадка в оптимальных условиях добавлением 0,05 мл СО. Для заданной концентрации вещества высота пика регистрировалась в диапазоне потенциалов от -0,180 до -0,155 В. Добавляли 0,05 мл СО висмута и снова проверяли аналитический сигнал в диапазоне потенциалов от -0,180 до -0,155 В и рассчитывали концентрацию Bi(III) в растворе. К 20 мл раствора Sb(III) добавляли 1,0 мл HCl (1:1) и выдерживали 60–120 с при потенциалах в диапазоне -1,0÷0,05 В, при этом установлена подвижная часть ионов Sb(III). Для определения общего состава элементов отбирали 100,0 мл навески, добавляя 1,0 мл концентрированной азотной кислоты или 1,0 мл 30%-ной перекиси водорода и упаривали до образования влажных солей. Остаток обрабатывали 3–5 мл HCl (1:1). Обработку образца HCl повторяли 2-3 раза, затем его растворяли в фоновом электролите и записывали вольтамперограммы (пики). Кроме того, рекомендуемая концентрация фонового электролита 0,5 М HCl позволяет определять ионы Sb(III) и Bi(III) с хорошей воспроизводимостью. Предел обнаружения 10^{-12} - $10^{-10}\%$, что соответствует составу Кларка для определения ионов Sb(III) и Bi(III) (предел обнаружения в прототипе $10^{-8} \div 10^{-6}\%$), что по сравнению с прототипом позволяет определять концентрацию в 3-4 раза ниже. Метрологические характеристики и аналитические параметры определения методом ИВА с

использованием электрода, модифицированного реагентами N,N-NaДЭДТК и N,N-PbДЭДТК, разработанными для определения Sb(III) и Bi(III), конкурентоспособны, чем широко используемые аналитические методы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определены комплексообразование N,N-диэтилдитиокарбамата натрия с ионом сурьмы (III) и диэтилдитиокарбамата N,N-свинца с ионом висмута (III) рекомендованных в качестве аналитического титранта электрохимическими методами, а также выбраны оптимальные условия определения микроколичеств ионов Sb(III) и Bi (III).

2. Доказана стабильность параметров аналитического сигнала при расчете потенциалов сигналов тока и высоты пиков на фоне 0,2 М HCl для иона Sb(III), на фоне 0,5 М HNO₃ для иона Bi(III): для иона Bi(III) пик сигнала тока 5,846 мкА, диапазон потенциалов -0,059 В, пик сигнала тока для образца 3,905 мкА, диапазон потенциалов -0,063 В, пик сигнала тока для фона 0,000 мкА, диапазон потенциала -0,068 В; для иона Sb(III) пик сигнала тока 2,002 мкА, диапазон потенциала -0,159 В, пик сигнала тока для образца 1,316 мкА, диапазон потенциалов -0,160 В, пик сигнала тока для фона 0,000 мкА, диапазон потенциалов -0,160 В.

3. Определены стандартный потенциал полуволны образования комплексов -0,42 В для Sb(III) и -1,21 В для Bi(III) логарифмическим методом, а также доказано мольное соотношения в комплексообразовании $Me_{Sb(III)} : Re_{N,N-NaDEDTK} 1:3 \text{ mol}$, $Me_{Bi(III)} : Re_{N,N-PbDEDTK} 2:3 \text{ мол}$ и значения констант равновесия $K = 4,08 \cdot 10^4$ и $K = 3,42 \cdot 10^4$.

4. В оптимизированных условиях построены калибровочные кривые в диапазоне 0,01÷30,2 мкг/л для ионов Bi(III) и 0,02÷20,2 мкг/л для ионов Sb(III), установлены концентрации предела обнаружения ионов Bi(III) (0,012 мкг/л) и ионов Sb(III) (0,025 мкг/л).

5. При вольтамперометрическом титровании определены величины нижнего предела обнаружения ионов, которые составляют 0,01 мкг/л для иона Sb(III) и 0,02 мкг/л для иона Bi(III), доказано что относительное стандартное отклонение (Sr) не превышает 0,33.

6. Установлена возможность окисления висмутсодержащих концентратов методом инверсионной вольтамперометрии на СГЭ- in-situ в течение 90÷120 с на фоне 0,5 М HCl при скорости потенциала очистки 40-70 мВ/с с потенциалом электролиза $E_e = (-0,2 \div -0,3) \text{ В}$., при концентрации висмута ниже 0,003 % не увеличивая склонность к коррозии, результаты которых внедрены в практику аналитической лаборатории «Мубаракский ГПЗ» и Узбекско-Швейцарского СП «Гиссарнефтегаз». Экспериментально доказано, что 1000-кратный избыток меди не мешает электрохимическому определению ионов Bi(III), а рекомендуемая концентрация фоновое электролита 0,5 М HCl позволяет определять висмут с хорошей повторяемостью. Предел обнаружения которого составил $10^{-9} \div 10^{-8} \%$, что оказалось на 3÷4 порядка ниже, чем у прототипа.

**SCIENTIFIC COUNCIL AWARDING SCIENTIFIC DEGREES
PhD.03/30.12.2019.K.02.05 AT SAMARKAND STATE UNIVERSITY
NAMED AFTER SHAROF RASHIDOV**

JIZZAKH STATE PEDAGOGICAL UNIVERSITY

KALANOV RUSTAM MAMADIYOROVICH

**DEVELOPMENT OF VOLTAMPEROMETRIC METHODS FOR THE
DETERMINATION OF BI (III) AND Sb (III) IONS FROM ORE
CONCENTRATE WITH SOLUTIONS OF DIETHYLTHIOCARBAMATE
SALTS**

02.00.02 – Analytical chemistry

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

Samarkand – 2025

The topic of the Doctor of Philosophy (PhD) dissertation is registered with the Higher Attestation Commission under the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan under the number B2023.4.PhD/K685.

The dissertation has been prepared at the Jizzakh State Pedagogical University named after A.Khadiriy.

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

Scientific supervisors:

Yakhshieva Zukhra Ziyatovna
Doctor of Chemical Sciences, professor

Official opponents:

Abdurakhmanov Ergashboy
Doctor of Chemical Sciences, professor

Rakhmatov Khudoyor Boboniyozovich
Candidate of Chemical Sciences, associate professor

Leading organization:

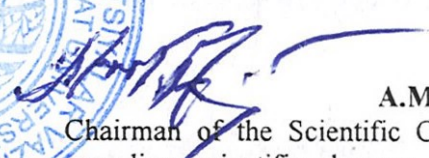
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek

The defense of the dissertation will take place on "28" June 2025 at "10⁰⁰" o'clock at the meeting of the Scientific Council awarding scientific degrees PhD.03/30.12.2019.K.02.05 at Samarkand State University Blvd., 15, Institute of Biochemistry, Building of the Chemistry department, room 220.Ph: (99866) 239-11-40 fax: (99866) 239-11-40 e-mail: devonxona@samdu.uz.

The dissertation can be viewed at the Information Resource Center of Samarkand State University named after Sharof Rashidov (registered under number 54). (Address: 140104. Samarkand city, University Avenue, 15. Tel: (+99866) 239-11-51.

The abstract of the dissertation has been distributed on "17" 06 2025 year.
Protocol at the register № 4 dated "17" 06 2025 year.




A.M. Nasimov
Chairman of the Scientific Council for awarding scientific degrees, doctor of technical sciences, professor


J.R. Uzokov
Scientific Secretary of the Scientific Council awarding scientific degrees, PhD


E.A. Abdurakhmonov
Chairman of the Scientific Seminar under Scientific Council awarding the scientific degrees, doctor of chemical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of (PhD) dissertation)

The purpose of the research work The aim of the work is to develop express, highly selective, and sensitive voltammetric methods for the determination of Sb(III) and Bi(III) ions in ore concentrates using electrodes modified with diethylthiocarbamate salts.

The objects of the research work. Ore concentrates and industrial wastes from pyrometallurgical production containing Sb(III) and Bi(III) ions

The scientific novelty of the research is as follows:

the optimal conditions for the complex formation of the N,N-NaDEDTK reagent with the Sb(III) ion and the N,N-PbDEDTK reagent with the Bi(III) ion were found by the inversion voltammetric method, and the standard half-wave potentials for the complex formation of Sb(III) and Bi(III) ions were found to be -0,42 V for the Sb(III) ion and -1,21 V for the Bi(III) ion;

the lower detection limits for Sb(III) and Bi(III) ions were found to be 0,01 µg/L and 0,02 µg/L, respectively;

the mechanism of complex formation by binding Bi(III) and Sb(III) ions to the thiol group in the oxidation of N,N-NaDEDTK and N,N-PbDEDTK reagents has been proven;

methods for the determination of Sb(III) and Bi(III) ions at $10^{-9} \div 10^{-8}$ M have been developed;

the formation of complexes in the ratios of $\text{Me}_{\text{Sb(III)}} : \text{Re}_{\text{N,N-NaDEDTK}}$ 1:3 mol and $\text{Me}_{\text{Bi(III)}} : \text{Re}_{\text{N,N-PbDEDTK}}$ 2:3 mol, with equilibrium constant values of $K=4.08 \cdot 10^4$ and $K=3.42 \cdot 10^4$, indicated the stability of the complexes and proved their compliance with the Doblen Templeton law;

Implementation of research results.

Method for determining Sb(III) and Bi(III) ions: A utility model patent was obtained from the Intellectual Property Agency of the Republic of Uzbekistan for a method for determining bismuth in ores and ore concentrates by inversion voltammetry (FAP 01771, 2021). As a result, a method was developed for isolating bismuth from ores and ore concentrates with a complex elemental composition, followed by oxidation of bismuth in a mixed solution at an electrolysis potential of $90 \div 120$ s $E_c = (-0.2 \div -0.3)$.

The results of testing the amperometric method with inversion voltammetry were introduced into the practice of the analytical laboratory of "Muborak Gas Processing Plant" LLC (Certificate No. 907/Gk-10 of "Muborak Gas Processing Plant" LLC dated October 12, 2021). The developed methods made it possible to determine trace amounts of bismuth in natural and artificial objects;

The analytical laboratory of the Uzbek-Swiss Joint Venture "Gissarneftegaz" has introduced voltammetric methods for the determination of antimony and bismuth using import-substituting chemical reagents (Certificate No. 788/Nb-10 of the Uzbek-Swiss Joint Venture LLC "Gissarneftegaz" dated October 12, 2021). As a result, Sb(III) and Bi(III) ions with high sensitivity and selectivity were detected in the concentrates.

The structure and scope of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references, and an appendix. The volume of the dissertation is 129 pages.

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

I bo'lim (I часть; part I)

1. Калонов Р.М., Яхшиева З.З., Амперометрическое титрование Bi (III) раствором диэтилтиокарбомата в смешанной среде // СамДУ. Илмий ахборотнома.-2020 -№1(119) -С-36-41. (02.00.00, №9);

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

3. Kalonov R.M., Bakakhonov A.A. Yakhshieva Z.Z. Amperometric Titration Of Ions Sn (IV), Sb (III), W (VI) By Solution of Derivatives of Thiocarbasones In Non-Aqueous Media //International Journal of Advanced Science and Technology.-2020. -V.29. -I.8.-p.3454-3463. №3. Scopus, CiteScore 2020:0.108.

4. Kalonov R.M., Bakakhonov A.A. Yakhshieva Z.Z., Hybrid extrction-amperometric determination of W(VI) and Sb(III). //Journal of Critical Reviews. – 2020. – V. 7. – №. 13. – P. 1978-1981.Vol.7. ISSUE13.2020

5. Калонов Р.М., Яхшиева З.З., Муяссарова К.И. Результаты исследований электродных процессов при титровании ионов сурьмы фенотиазином // Андижон. Илмий хабарнома -2020. №3-(47). Б-61-68. (02.00.00, №13);

6. Kalonov R.M., Yaxshiyeva Z.Z., Muyassarova K.I., Xudoyberdiyeva U. Aspects of applicability of diethyldithiocarbamate salts in antimony titration //Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – 2020. – №. 3-4. – P. 55-59. (02.00.00, №2);

7. Kalonov R.M.,Yaxshiyeva Z.Z., Abdurahmonov B. Application Of Oxyuazo Compounds In The Definition Of The Ion Bi (V) //Evropen Journal Of Molecular* Clinical medicine. – 2020.-p.1058-1066

8. R. Kalonov., Z. Yaxshiyeva., D. Kaigorodov., E. Kalinin., S. Chepur., E. Ivchenko., O. Mustaev. Problems of the Biomedical Technologies Development and Directions for their Solution // Journal of Biomimetics, Biomaterials and Biomedical Engineering. – 2021. – V. 53. – P. 1-9. doi:10.4028/wwwscietific.net/JBBBE.53.1

9. Калонов Р.М., Яхшиева З.З. Использование комплексометрической амперометрии при определении висмута // Научный вестник Международной конференции SOL-GEL Илмий ахборотнома. -СамДУ. -2021. –С.158-160. (02.00.00, №9);

10. Kalonov R.M., Yaxshiyeva Z.Z. Determination of Z-hydrogen N.N-diethyldithicarbamate sodium and non-hydrogen solution //Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – 2024. – №. 3-4. – С. 32-35. (02.00.00, №2);

11. Калонов Р.М., Яхшиева З.З., Жураев Х.Б., Карабаева Г.Б., Мадусманова Н. Асророва З.Х., Бакахонов А.А. Умаров Ф.А. Электрохимическое поведение ионов сурьмы (III) и висмута (III) при

одновременном их присутствии в растворах // Ўзбекистон композицион материаллар илмий-техникавий ва амалий журнали -2024.-№2.- Б.7-9. (02.00.00, №4);

12. FAP 01771. ЎзР фойдали моделга патенти. Руда ва руда концентратларида висмутни инверсион вольтамперометрия усулида аниқлаш усули. Калонов Р.М., Яхшиева З.З., Бакахонов А.А. 26.03.2021.

II bo'lim (II часть; part II)

13. Калонов Р.М., Яхшиева З.З., Муяссарова К.И, Курбонова Д.С., Бойкулов А.Х. Амперометрический метод определения сурьмы в техногенных объектах // “Функционал ва полимерлар фанининг замонавий ҳолати ва истиқболлари” - Халқаро конференция материаллари. -Тошкент.- 2020. – С.194-195

14. Калонов Р.М., Яхшиева З.З., Курбонова Д.С., Бойкулов А. Х., Солиева С.О. Разработка методов амперометрического определения сурьмы в водах // Академик А.Ғ.Ғаниевнинг 90 йиллигига бағишланган «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» мавзусидаги VI – Республика илмий-амалий анжумани. –Термиз.-2020. –с.49

15. Калонов Р.М., Яхшиева З.З., Применение результатов исследования микроконцентраций ионов сурьмы и висмута. //Science and Education. – 2021. – Т. 2. – №. 9. – С. 93-98.

16. Калонов Р.М., Яхшиева З.З. Экстракционно-амперометрическое определение висмута (III) //Science and Education. – 2022. – Т. 3. – №. 3. – С. 331-335.

17. Калонов Р.М., Яхшиева З.З. Результаты определения сурьмы и олова в одной аликвоте// Комплекс бирикмалар кимёси ва аналитик кимёнинг долзарб муаммолари –Термиз.19-21.05.2022

18. Kalonov R.M., Yaxshiyeva Z.Z., Bakaxonov A. Development of methods for amperometric determination in bismuth solutions// Нодир ва ноёб металллар кимёси ва технологияси-бугунги ҳолати, муаммолари ва истиқболлар мавзусидаги илмий амалий конференцияси 2-қисм. –Термиз.-2023.-р.332-333

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

Avtoreferat Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universitetining
“Ilmiy axborotnoma” jurnali tahririyatida tahrirdan o‘tkazildi (01.03.2025-yil).

Bosmaxona tasdiqnomasi:



4268

2025-yil 13-iyunda bosishga ruxsat etildi:
Ofset bosma qog‘ozi. Qog‘oz bichimi 60x84_{1/16}.
“Times new roman” garniturasini. Ofset bosma usuli.
Hisob-nashriyot t.: 2,8. Shartli b.t. 2,1.
Adadi 100 nusxa. Buyurtma № 13/06.

SamDCHTI tahrir-nashriyot bo‘limida chop etildi.
Manzil: 140104, Samarqand sh., Bo‘stonsaroy ko‘chasi, 93.